

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2018年5月17日(17.05.2018)

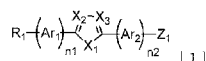
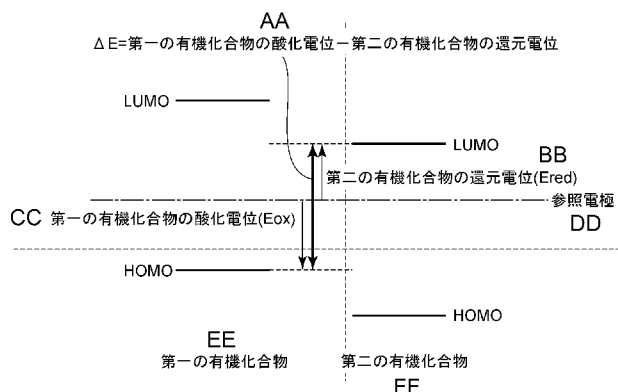


(10) 国際公開番号  
**WO 2018/088325 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 51/42* (2006.01)    *H01L 27/30* (2006.01)  
*H01L 27/146* (2006.01)    *H04N 5/361* (2011.01)
- (21) 国際出願番号:                    PCT/JP2017/039722
- (22) 国際出願日:                      2017年11月2日(02.11.2017)
- (25) 国際出願の言語:                    日本語
- (26) 国際公開の言語:                    日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願 2016-220717    2016年11月11日(11.11.2016) JP  
 特願 2017-177880    2017年9月15日(15.09.2017) JP
- (71) 出願人: キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 塩原 悟(SHIOBARA Satoru); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 山田 直樹(YAMADA Naoki); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 哲生(TAKAHASHI Tetsuo); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 鎌谷 淳(KAMATANI Jun); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 西出 洋祐(NISHIDE Yosuke); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株

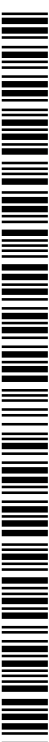
(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, IMAGING ELEMENT AND IMAGING DEVICE

(54) 発明の名称: 光電変換素子、撮像素子および撮像装置



- AA  $\Delta E$  = (oxidation potential of first organic compound) - (reduction potential of second organic compound)  
 BB Reduction potential (Ered) of second organic compound  
 CC Oxidation potential (Eox) of first organic compound  
 DD Reference electrode  
 EE First organic compound  
 FF Second organic compound

(57) Abstract: The present invention provides a photoelectric conversion element which comprises an anode, a cathode and a photoelectric conversion layer that is arranged between the anode and the cathode, and which is characterized in that: the photoelectric conversion layer contains a first organic compound and a second organic compound; the oxidation potential of the first organic compound is lower than the oxidation potential of the second organic compound;  $\Delta E$  expressed by formula (A) satisfies formula (B); and the first organic compound is a compound of



WO 2018/088325 A1

式会社内 Tokyo (JP). 宮下 広和(MIYASHITA Hirokazu); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP). 山口 智奈(YAMAGUCHI Tomona); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP). 岩脇 洋伸(IWAWAKI Hironobu); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP). 大類 博揮(OHRUI Hiroki); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP). 梶本 典史(KAJIMOTO Norifumi); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP). 板橋 真澄(ITABASHI Masumi); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 健太郎(ITO Kentaro); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 阿部 琢磨, 外 (ABE Takuma et al.); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

general formula (1), a fluoranthene derivative or a metal complex.  $\Delta E = (\text{oxidation potential of first organic compound}) - (\text{reduction potential of second organic compound})$  (A)  $\Delta E \geq 1.5$  [V] (B) In general formula (1),  $R_1$  represents a hydrogen atom or a substituent; each of  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  and  $Z_1$  represents a substituent; each of  $n_1$  and  $n_2$  represents an integer of from 0 to 4; and each of  $X_1$  to  $X_3$  represents a nitrogen atom, a sulfur atom, an oxygen atom or a carbon atom.

(57) 要約: アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されている光電変換層と、を有する光電変換素子であって、前記光電変換層は第一の有機化合物と第二の有機化合物とを有し、前記第一の有機化合物の酸化電位は、前記第二の有機化合物の酸化電位よりも小さく、下記式 (A) であらわされる  $\Delta E$  が、下記式 (B) を満たし、 $\Delta E = \text{第一の有機化合物の酸化電位} - \text{第二の有機化合物の還元電位}$  (A)  $\Delta E \geq 1.5$  [V] (B) 前記第一の有機化合物は、下記一般式 [1]、フルオランテン誘導体、金属錯体のいずれかであることを特徴とする光電変換素子を提供する。 $R_1$ は水素原子または置換基を表す。 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Z_1$ は置換基を表す。 $n_1$ 及び $n_2$ は0乃至4までの整数を表す。 $X_1$ 乃至 $X_3$ は窒素原子、硫黄原子、酸素原子または炭素原子を表す。

## 明 細 書

**発明の名称**：光電変換素子、撮像素子および撮像装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、撮像素子および撮像装置に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、有機化合物を光電変換層に用い、信号読み出し用基板上に形成した構造を有する固体撮像素子の開発が進んでいる。

[0003] 光電変換素子における暗電流を改善するために、様々な構成が知られている。特許文献1には、光電変換層とアノードとの間に電子ブロック層を設け、光電変換層と電子ブロック層とのエネルギー準位の関係および電子ブロック層の層厚を規定することで暗電流を低減する有機光電変換素子が記載されている。

[0004] 特許文献2には、光電変換層とカソードとの間に正孔ブロック層を設け、光電変換層と正孔ブロック層とのエネルギー準位の関係を規定することで暗電流を低減する有機光電変換素子が記載されている。

[0005] 光電変換素子における暗電流には、アノードやカソードから流れ込む電流のほかに、光電変換層内から発生する暗電流が存在する。

[0006] 特許文献1および2には、光電変換層内のp型有機半導体材料とn型有機半導体材料の間で発生する暗電流は記載も示唆もされておらず、光電変換素子の暗電流の低減が不十分であった。

[0007] そこで本発明は、光電変換素子における光電変換層内のp型有機半導体材料とn型有機半導体材料の間で発生する暗電流を低減した有機光電変換素子を提供することを目的とする。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2010-183060号公報

特許文献2：特開2007-088033号公報

## 発明の概要

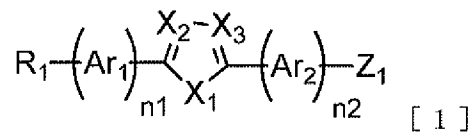
[0009] 本発明の一態様は、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されている光電変換層とを有する光電変換素子であって、前記光電変換層は第一の有機化合物と第二の有機化合物とを有し、前記第一の有機化合物の酸化電位は、前記第二の有機化合物の酸化電位よりも小さく、下記式 (A) であらわされる  $\Delta E$  が、下記式 (B) を満たし、

$$\Delta E = \text{第一の有機化合物の酸化電位} - \text{第二の有機化合物の還元電位} \quad (\text{A})$$

$$\Delta E \geq 1.5 \quad [\text{V}] \quad (\text{B})$$

前記第一の有機化合物が下記一般式 [1] 乃至 [5] のいずれかであることを特徴とする光電変換素子を提供する。

[0010] [化1]



[0011] 一般式 [1] において、 $\text{R}_1$  は水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換のビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基、シアノ基を表す。

[0012]  $n_1$  及び  $n_2$  は 0 乃至 4 までの整数を表す。 $\text{X}_1$  乃至  $\text{X}_3$  は窒素原子、硫黄原子、酸素原子または炭素原子を表わし、当該炭素原子は、置換基を有してもよい。

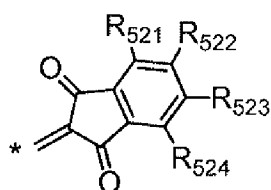
[0013]  $\text{Ar}_1$  及び  $\text{Ar}_2$  は置換あるいは無置換のアリール基、または置換あるいは無置換の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる。

[0014]  $\text{Ar}_1$  及び  $\text{Ar}_2$  が複数ある場合はそれぞれ同じでも異なってもよく、 $\text{Ar}_1$  及び  $\text{Ar}_2$  は  $\text{X}_2$  あるいは  $\text{X}_3$  が炭素原子の場合、互いに結合して環を形成してもよい。

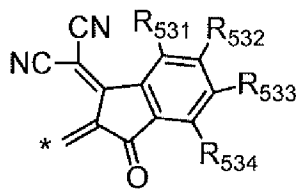
[0015]  $Z_1$ はハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のヘテロアリアル基または以下の一般式 [1-1] 乃至 [1-9] で表される置換基のいずれかを表す。

[0016] 一般式 [1-1] 乃至 [1-9] において、 $R_{521}$ 乃至 $R_{588}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリアル基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換のビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。

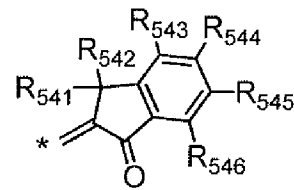
[0017] [化2]



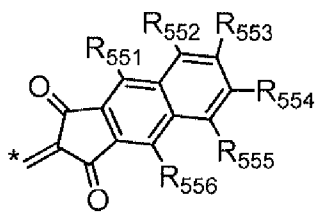
[1-1]



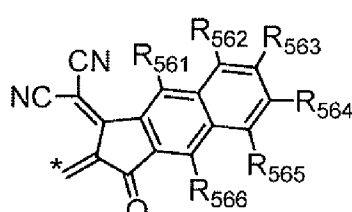
[1-2]



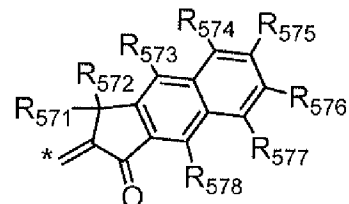
[1-3]



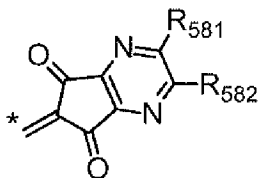
[1-4]



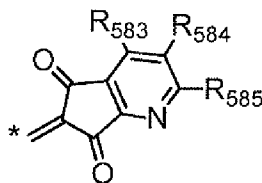
[1-5]



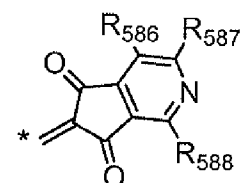
[1-6]



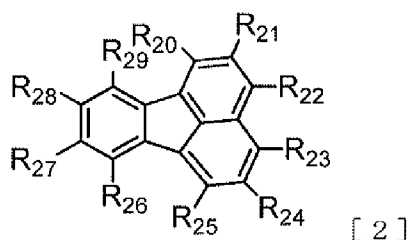
[1-7]



[1-8]



[1-9]

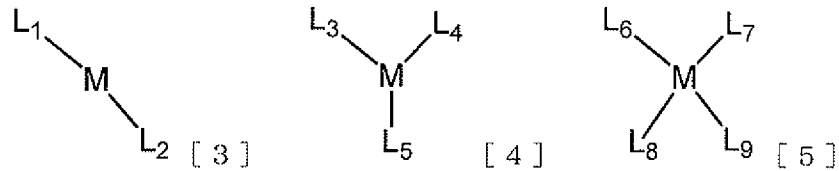


[2]

[0018] 一般式 [2] において  $R_{20}$ 乃至 $R_{29}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換ある

いは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換のビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。R<sub>20</sub>乃至R<sub>29</sub>のうちの隣り合う2つは互いに結合して環を形成してもよい。

[0019] [化3]



[0020] 一般式 [3] 乃至 [5] において、Mは金属原子を表す。当該金属原子は酸素原子またはハロゲン原子を置換基として有してもよい。

[0021] L<sub>1</sub>乃至L<sub>9</sub>は金属Mに配位する配位子を表す。当該配位子は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基からなり、それぞれL<sub>1</sub>乃至L<sub>9</sub>のうちの隣り合う2つは互いに結合して環を形成してもよい。

[0022] また、本発明の別の態様では、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されている光電変換層とを有する光電変換素子であって、暗電流の活性化エネルギーが0.70 eV以上であることを特徴とする光電変換素子を提供する。

[0023] 本発明によれば、暗電流が低減された光電変換素子を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明に係るΔEを表すエネルギー図である。

[図2]本発明に係る光電変換素子の一例を示す断面模式図である。

[図3]本発明に係る光電変換素子を有する画素を駆動する回路図の一例である。

[図4]本発明に係る光電変換素子を有する撮像素子の周辺回路模式図の一例である。

[図5]有機化合物の酸化電位および還元電位を決定するサイクリックボルタモグラムの一例である。

[図6]本発明に係る有機化合物を有する光電変換素子の暗電流値のアレニウスプロットを示した図である。

[図7]例示化合物を用いた光電変換素子の暗電流に対する活性化エネルギー ( $E_a$ ) と当該光電変換素子の  $\Delta E$  の関係を表す図である。

### 発明を実施するための形態

[0025] 本発明は、有機化合物からなる光電変換層を有する光電変換素子の暗電流の低減に関する。光電変換層が有する2種類の有機化合物のエネルギー差を一定以上とすることで暗電流を低減することができる。

[0026] また、光電変換素子の暗電流の活性化エネルギーを一定以上とすることで、暗電流を低減することができる。

[0027] 熱的な電荷分離による暗電流は、活性化エネルギーが高いほど発生しにくくなる。活性化エネルギーは、第一の有機化合物と、第二の有機化合物とが電荷分離した状態に励起されるためのエネルギーの大きさである。活性化エネルギー以上のエネルギーを熱エネルギーが与えた場合、暗電流の原因となる。

[0028] 本発明の一態様は、暗電流の活性化エネルギーを  $0.70 \text{ eV}$  以上とすることで、暗電流が低減された光電変換素子である。暗電流の活性化エネルギーは、 $0.75 \text{ eV}$  以上がより好ましく、 $0.80 \text{ eV}$  以上がさらに好ましい。

[0029] [光電変換素子の構成]

本実施形態においては、アノードとカソードとの間に有機化合物からなる光電変換層を有する光電変換素子を例に挙げて説明する。

[0030] 本発明に係る光電変換素子が有する光電変換層は、光を受け、その光量に応じた電荷を発生する層である。光電変換層の機能は、光を吸収することで正孔と電子に電荷分離を行い、光を電気信号に変換することである。光電変換層は、複数種類の有機化合物を有してもよい。光電変換層内に正の電荷を

運ぶドナー材料と負の電荷を運ぶアクセプター材料がランダムに混ざった層はバルクヘテロジャンクションと呼ばれる。

[0031] 光電変換層が複数種類の有機化合物を有する場合、複数種類の有機化合物が1つの層に混合されてもよいし、複数種類の有機化合物が、複数の層に含まれてもよい。

[0032] 光電変換層は、p型有機半導体又はn型有機半導体を含有した層であることが好ましく、有機p型化合物と、有機n型化合物とを混合したバルクヘテロ層を少なくとも一部に含むことがより好ましい。ヘテロ層は混合層と言い換えることもできる。

[0033] バルクヘテロ層を有する光電変換層は、光電変換効率が高い。さらに、混合比率が適切なバルクヘテロ層においては、光電変換層の電子移動度および正孔移動度が高いので、光電変換素子の光応答速度が高い。したがって、最適な混合比率のバルクヘテロ層を有することが好ましい。

[0034] [ΔEについて]

ΔEは下記式(A)にて定義されるエネルギーギャップである。

$$\Delta E = \text{第一の有機化合物の酸化電位} - \text{第二の有機化合物の還元電位} \quad (\text{A})$$

またΔEは、下記式(B)を満たす。

$$\Delta E \geq 1.5 \quad [\text{V}] \quad (\text{B})$$

[0035] 図1は、ΔEを表すエネルギー図である。第一の有機化合物の酸化電位は第一の有機化合物のHOMOに相当する。また第二の有機化合物の還元電位は第二の有機化合物のLUMOに相当する。酸化還元電位は溶液中の分子と電極間でのポテンシャルエネルギー差であり、分子単独の物性値である。

[0036] 暗電流は、p型有機半導体材料からn型有機半導体材料へ熱的な電荷分離により発生する場合がある。ΔEは、熱的な電荷分離による暗電流が発生するために必要なエネルギーという意味がある。

[0037] 式(B)を満たすことで、光励起ではなく、熱励起による電荷分離による、暗電流が発生することを抑制することができる。

[0038] それは、ΔEの大きさが、暗電流発生の活性化エネルギーに相関している

、より具体的には、 $\Delta E$ が大きいほど、暗電流の活性化エネルギーが大きくなる傾向があるからである。式（B）を満たすことで、暗電流発生の活性化エネルギーを大きくし、熱励起による暗電流発生を抑えることで暗電流が低減された光電変換素子を得ることができる。

[0039] また熱励起による暗電流においては、バルクヘテロジャンクションを形成するp型有機半導体とn型有機半導体の分子同士が接触していることが原因である。

[0040] 式（B）に加えて、光電変換層が他の分子との接触が抑制された有機化合物または熱電子の発生を抑制する有機化合物を有することで、活性化エネルギーを大きくし、暗電流を低減できる。

[0041] 本発明に係る光電変換素子は、光電変換層が第一の有機化合物と第二の有機化合物を有し、第一の有機化合物が他分子との接触を抑制する性質または熱電子の発生を抑制する性質を有するため、暗電流が低減された光電変換素子である。

[0042] 光電変換層は、第一の有機化合物と第二の有機化合物とを有し、第一の有機化合物は電子ドナー材料である。

[0043] 第一の有機化合物は、光電変換層が有するp型有機半導体である。第一の有機化合物は、ドナー性有機半導体であり、電子を供与しやすい性質がある。具体的には2つの有機化合物のうち酸化電位が小さい方が第一の有機化合物である。つまり第一の有機化合物は電子ドナー材料、第二の有機化合物は電子アクセプター材料である。

[0044] 第一の有機化合物は、例えば、トリアリールアミン化合物、ピラン化合物、キナクリドン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導

体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体)、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができる。中でも、トリアリールアミン化合物、ピラン化合物、キナクリドン化合物、ピロール化合物、フタロシアニン化合物、メロシアニン化合物、縮合芳香族炭素環化合物が好ましい。

[0045] フルオランテン誘導体とは、化学構造式中にフルオランテン骨格を有する化合物である。フルオランテン骨格に縮環が付加された化合物も含むものである。すなわち、化学構造式からフルオランテン骨格が見出される化合物を意味する。他のナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体についても同様である。

[0046] 第一の有機化合物は、吸収波長が450nm以上700nm以下の可視域にあることが好ましい。光電変換層がパンクロマティックな吸収帯を得るためには、吸収ピーク波長が、500nm以上であることが好ましい。特に530nm以上であることが好ましく、530nm以上650nm以下であることがさらに好ましい。当該領域に吸収ピーク波長を有することは、近接する領域である、450nm以上470nm以下の青領域や600nm以上630nm以下の赤領域にも吸収を有するので、パンクロマティック性が向上する。

[0047] 吸収ピーク波長は、クロロホルム溶液中の吸収スペクトルを測定する等得ることができる。

[0048] また、式(B)を満たすことや暗電流の活性化エネルギーが一定以上であることは、第一の有機化合物の吸収ピーク波長が530nm以上である場合に、特に好ましい。

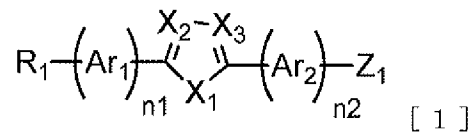
[0049] 吸収ピーク波長が530nm以上である有機化合物は、バンドギャップが比較的小さい有機化合物である。バンドギャップが小さい有機化合物は、そのHOMOが第二の有機化合物のLUMOと近くなってしまう傾向がある。すなわち、暗電流が発生しやすくなる。その場合に、式(B)を満たすこと

や暗電流の活性化エネルギーが一定以上であることを満たすことで特に大きな効果を奏するものである。

[0050] 光電変換層内における第一の有機化合物の濃度は、第一の有機化合物と第二の有機化合物との合計を100重量%とした場合に、35重量%未満であることが好ましい。より好ましくは27.5重量%以下であることが好ましい。第一の有機化合物の濃度が好ましい範囲にある場合、暗電流をさらに低減できるので好ましい。

[0051] 第一の有機化合物は、下記一般式[1]乃至[5]のいずれかである。第一の有機化合物は一般式[1]で表される有機化合物であることが特に好ましい。

[0052] [化4]



[0053] 一般式[1]において、 $R_1$ は水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換のビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基、シアノ基を表す。

[0054]  $n_1$ 及び $n_2$ は0乃至4までの整数を表す。

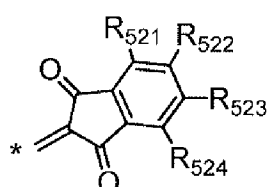
[0055]  $X_1$ 乃至 $X_3$ は窒素原子、硫黄原子、酸素原子または炭素原子を表し、当該炭素原子は、置換基を有してもよい。

[0056]  $Ar_1$ 及び $Ar_2$ は置換あるいは無置換のアリール基、または置換あるいは無置換の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる。 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ が複数ある場合はそれぞれ同じでも異なってもよく、 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ は $X_2$ あるいは $X_3$ が炭素原子の場合、互いに結合して環を形成してもよい。

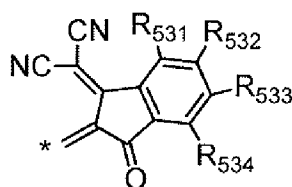
[0057]  $Z_1$ はハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のヘテロアリール基または以下の一般式[1-1]乃至[1-9]で表される置換基のいずれかを表す。

[0058] 一般式 [1-1] 乃至 [1-9] において、 $R_{521}$  乃至  $R_{588}$  は水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換のビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。

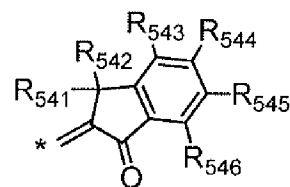
[0059] [化5]



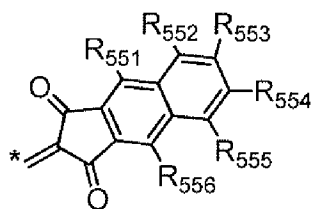
[1-1]



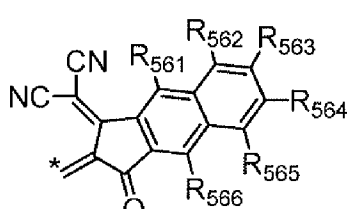
[1-2]



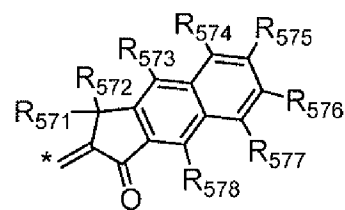
[1-3]



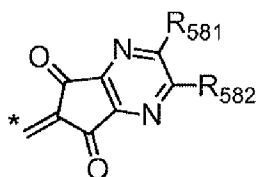
[1-4]



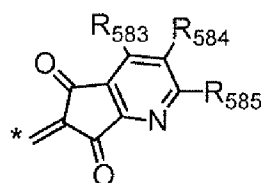
[1-5]



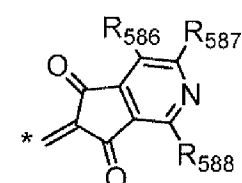
[1-6]



[1-7]



[1-8]



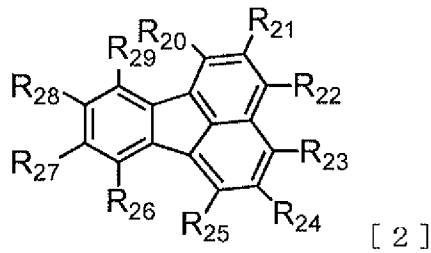
[1-9]

[0060] 一般式 [1] で表される有機化合物の中でも、 $Ar_1$  が置換あるいは無置換のアリール基、または置換あるいは無置換の複素環基であることが好ましい。当該複素環基の複素原子は窒素であることが好ましい。 $X_1$  が硫黄または酸素原子であることが好ましい。 $n_1$  は 1 であり、 $n_2$  は 0 であることが好ましい。 $Ar_2$  は  $n_2$  が 0 であるため、単結合を表す。

[0061] 第一の有機化合物は、下記一般式 [2] であってもよい。

[0062]

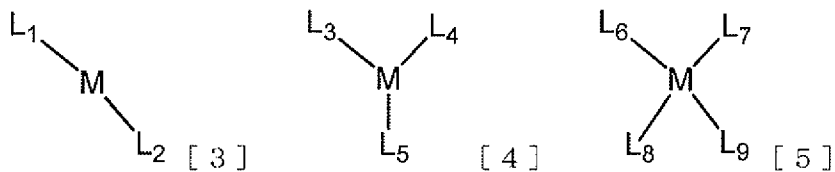
[化6]



[0063] 一般式 [ 2 ] において  $R_{20}$  乃至  $R_{29}$  は水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換のビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。 $R_{20}$  乃至  $R_{29}$  のうちの隣り合う2つは互いに結合して環を形成してもよい。

[0064] 第一の有機化合物は、下記一般式 [ 3 ] 乃至 [ 5 ] のいずれかであってもよい。

[0065] [化7]



[0066] 一般式 [ 3 ] 乃至 [ 5 ] において、Mは金属原子を表す。当該金属原子は酸素原子またはハロゲン原子を置換基として有してもよい。

[0067]  $L_1$  乃至  $L_9$  は金属Mに配位する配位子を表す。当該配位子は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基からなり、それぞれ  $L_1$  乃至  $L_9$  のうちの隣り合う2つは互いに結合して環を形成してもよい。

[0068] ここで環を形成するとは、形成する環構造を限定しない。例えば、5員環を縮環させても、6員環を縮環させても、7員環を縮環させてもよい。縮環する環構造は、芳香環であっても、脂環構造であってもよい。以下本明細書において、環を形成してよいとは、特に言及しない限り同じ意味で用いられ

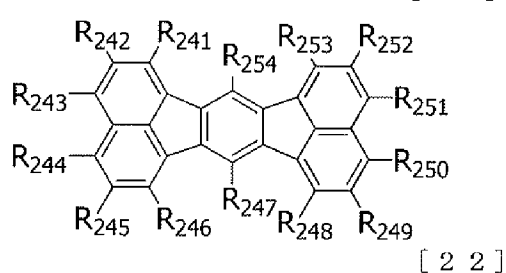
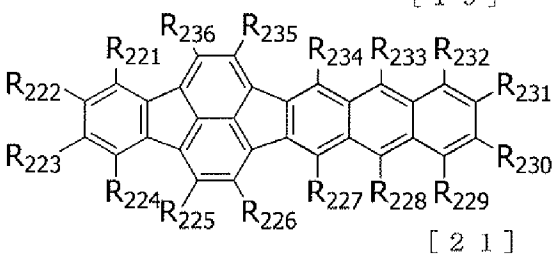
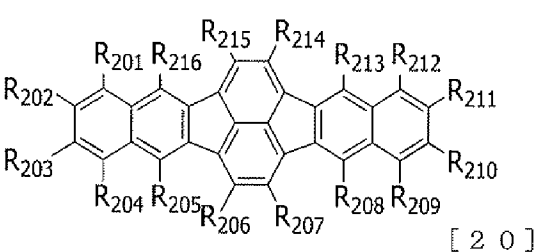
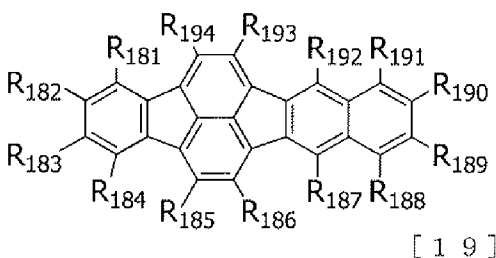
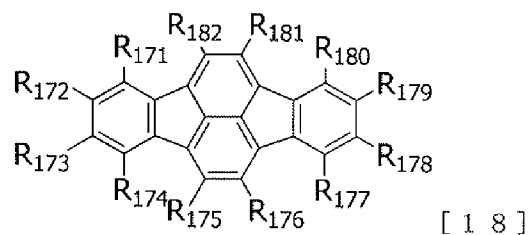
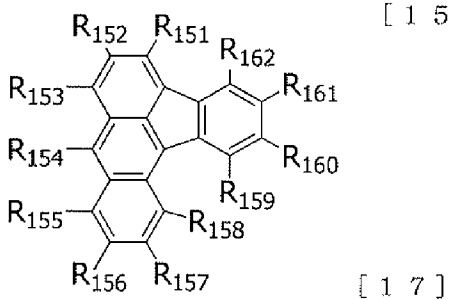
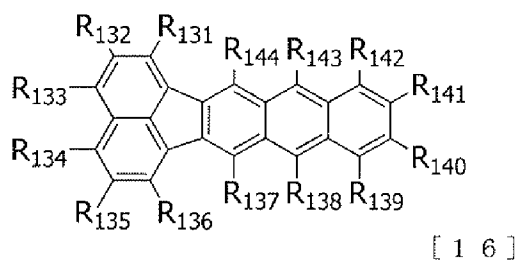
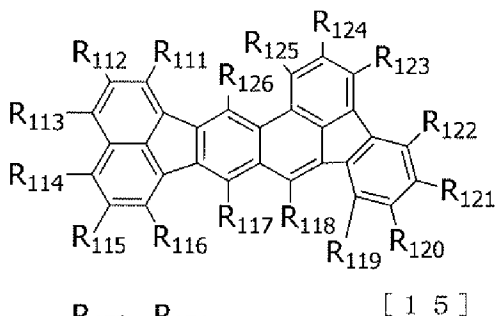
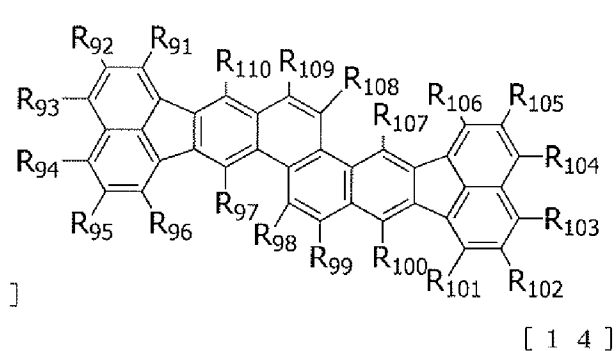
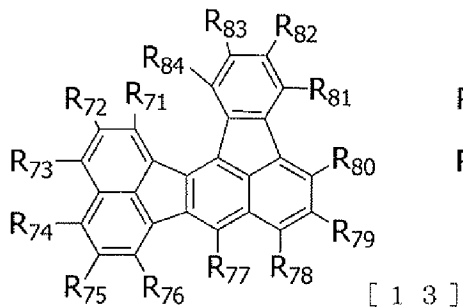
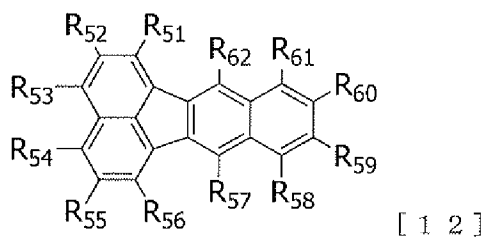
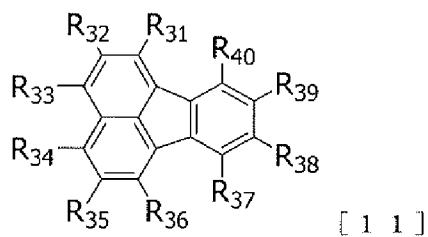
る。

[0069] 一般式 [3] 乃至 [5] において、Mがイリジウムである場合は、6配位錯体であることが好ましい。Mがプラチナ、バナジウム、コバルト、ガリウム、チタンである場合は、4配位錯体であることが好ましい。当該配位数とすることで錯体の安定性が高いためである。

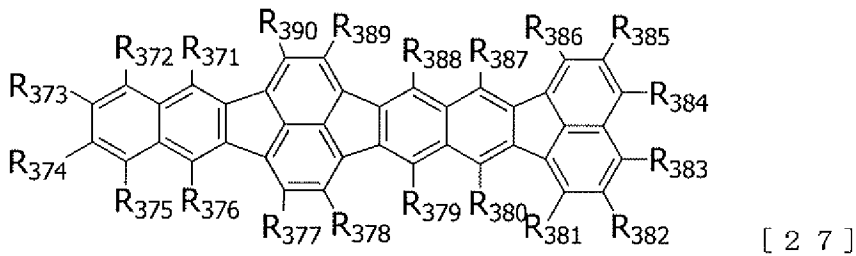
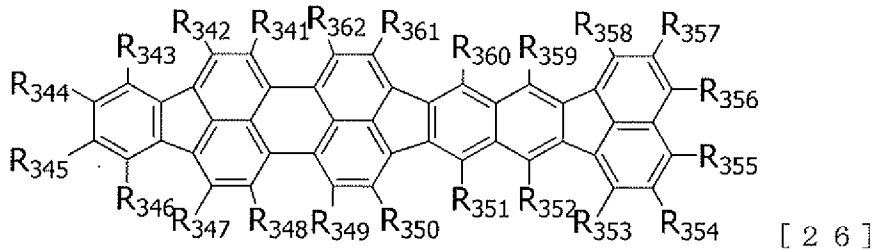
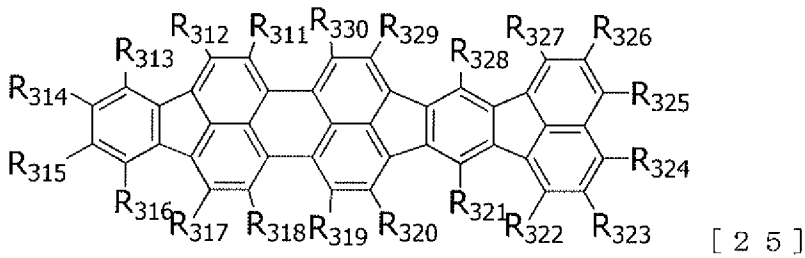
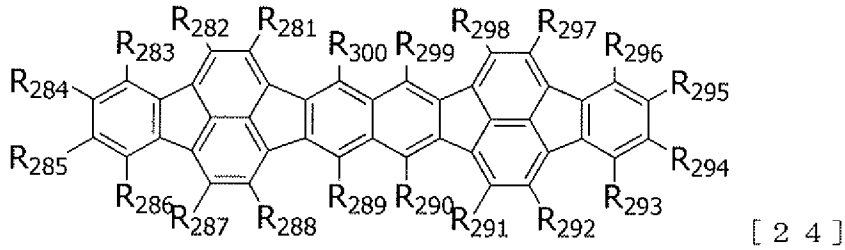
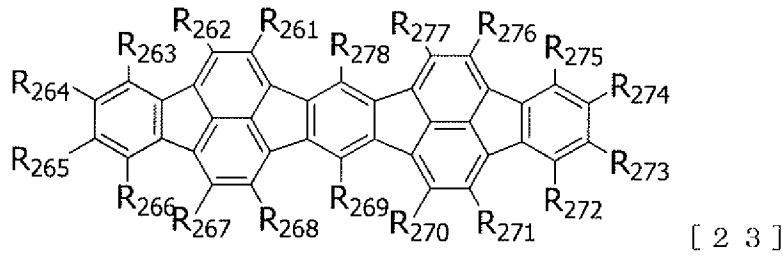
[0070] 一般式 [2] は、より具体的には以下の一般式 [11] 乃至 [27] のいずれかで表すことができる。

[0071]

[化8]



[0072] [化9]



[0073] 一般式 [ 1 1 ] 乃至 [ 2 7 ] において、 $R_{31}$  乃至  $R_{390}$  は水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換のビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基、シアノ基

からそれぞれ独立に選ばれる。

[0074] 上記一般式 [1] 及び [2]、一般式 [1-1] 乃至 [1-9]、一般式 [11] 乃至 [27] の置換基の具体例を以下に示す。

[0075] ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子であることが好ましい。

[0076] アルキル基は、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリブチル基、セカンダリブチル基、オクチル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基などが挙げられる。アルキル基は、炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基であってもよい。

[0077] アルコキシ基は、炭素原子数 1 乃至 10 のアルコキシ基が好ましい。例えば、メトキシ基、エトキシ基、ノルマルプロピオキシ基、イソプロピオキシ基、ノルマルブトキシ基、ターシャリブトキシ基、セカンダリブトキシ基、オクトキシ基などが挙げられる。アルコキシ基は炭素原子数 1 乃至 4 のアルコキシ基であってもよい。

[0078] アリール基は、炭素原子数 6 乃至 20 のアリール基が好ましい。例えば、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、アントラセニル基、ピレニル基、フルオランテニル基、ペリレニル基などが挙げられ。特に、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基が分子量は低く、化合物の昇華性を考慮すると好ましい。

[0079] 複素環基は、炭素原子数 3 乃至 15 の複素環基が好ましい。例えば、ピリジル基、ピラジル基、トリアジル基、チエニル基、フラニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナントロリル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾアゾリル基、ベンゾピロリル基などが挙げられる。複素環基が有する複素原子は、窒素が好ましい。

[0080] アミノ基は、アルキル基、アリール基を置換基として有するアミノ基が好ましい。例えば、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N-メチル-N-エチルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N-メチル-N-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基、アニリノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジナフチルアミノ基、N,N-ジフルオレニルアミノ基、N-フェニル-N-トリルアミノ基、N,N-ジトリルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジアニソリルアミノ基、N-メシチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジメシチルアミノ基、N-フェニル-N-(4-ターシャリブチルフェニル)アミノ基、N-フェニル-N-(4-トリフルオロメチルフェニル)アミノ基等が挙げられる。アミノ基が置換基として有するアルキル基やアリール基は、上記の置換基の例示で示された通りである。

[0081] 一般式 [1] 及び [2]、一般式 [1-1] 乃至 [1-9]、一般式 [11] 乃至 [27] におけるアルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、ビニル基、アリール基が有する置換基は以下の置換基が挙げられる。当該置換基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素原子数1乃至4のアルキル基、ベンジル基などのアラルキル基、フェニル基、ビフェニル基などのアリール基、ピリジル基、ピロリル基などの窒素原子を複素原子とする複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基などのアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基などのアルコキシ基、1,3-インダンジオニル基、5-フルオロ-1,3-インダンジオニル基、5,6-ジフルオロ-1,3-インダンジオニル基、5,6-ジシアノ-1,3-インダンジオニル基、5-シアノ-1,3-インダンジオニル基、シクロペンタ [b] ナフタレン-1,3(2H)-ジオニル基、フェナレン-1,3(2H)-ジオニル基、1,3-ジフェニル-2,4,6(1H,3H,5H)-ピリミジントリオニル基などの環状ケトン基、シアノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。ハロゲン原子はフッ素、塩素、臭素、ヨウ

素などであり、フッ素原子が好ましい。

[0082] 一般式 [3] 乃至 [5] について配位子 $L_1$ 乃至 $L_9$ の具体例を以下に示す。

[0083] 配位子 $L_1$ 乃至 $L_9$ は置換あるいは無置換のアリール基と置換あるいは無置換の複素環基から選ばれる置換基を複数結合させた配位子である。

[0084] 配位子を構成するアリール基として、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、アントラセニル基、ピレニル基、フルオランテニル基、ペリレニル基などが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0085] 配位子を構成する複素環基として、ピリジル基、ピラジル基、トリアジル基、チエニル基、フラニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナントロリル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾアゾリル基、ベンゾピロリル基などが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

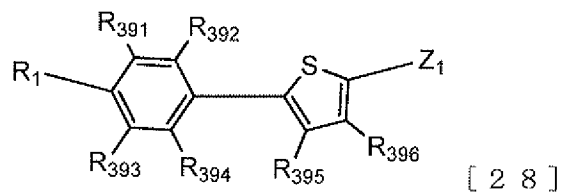
[0086] 一般式 [3] 乃至 [5] における配位子が有する置換基、即ちアリール基及び複素環基が有する置換基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素原子数1乃至4のアルキル基、ベンジル基などのアラルキル基、フェニル基、ビフェニル基などのアリール基、ピリジル基、ピロリル基などの窒素原子を複素原子とする複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基などのアミノ基、メトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基、フェノキシル基などのアルコキシル基、1,3-インダンジオニル基、5,7-フルオロ-1,3-インダンジオニル基、5,6-ジフルオロ-1,3-インダンジオニル基、5,6-ジシアノ-1,3-インダンジオニル基、5-シアノ-1,3-インダンジオニル基、シクロペンタ[b]ナフタレン-1,3(2H)-ジオニル基、フェナレン-1,3(2H)-ジオニル基、1,3-ジフェニル-2,4,6(1H,3H,5H)-ピリミジントリオニル基などの環

状ケトン基、シアノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。ハロゲン原子はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などであり、フッ素原子が好ましい。

[0087] 配位子は、ヒドロキシ基やカルボキシル基等を置換基として有し、ヒドロキシ基やカルボキシル基を介して金属原子結合してもよい。

[0088] 一般式 [1] は、下記の一般式 [28] で表される構造を有することが好ましい。

[0089] [化10]



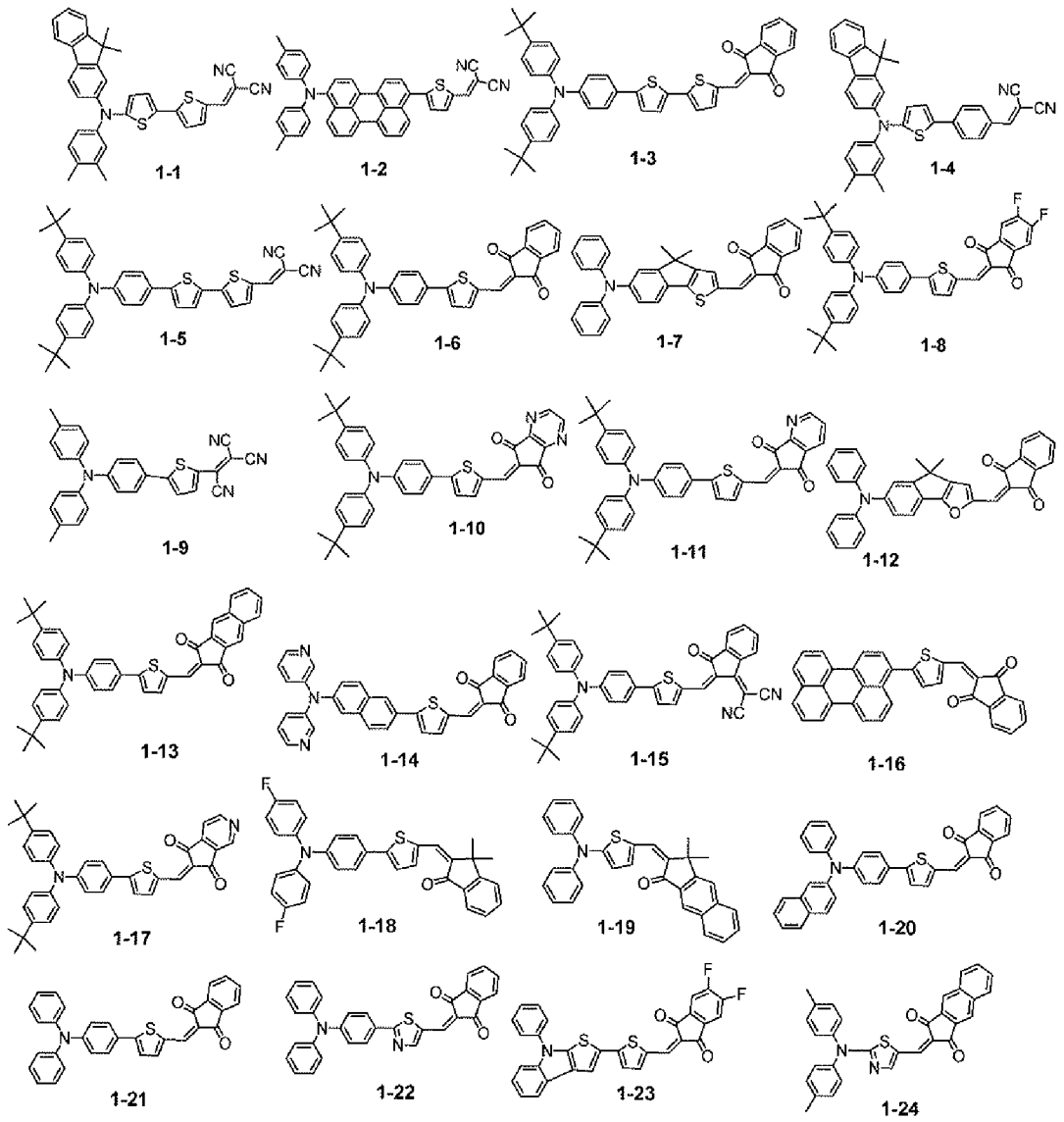
[0090]  $R_{391}$  乃至  $R_{396}$  は水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換のビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。 $R_{391}$  乃至  $R_{396}$  のうちの隣接する2つは、互いに結合して環を形成してもよい。特に  $R_{394}$  と  $R_{395}$  とが結合して環を形成するのが好ましい。

[0091] また一般式 [28] で表される有機化合物は、吸収ピーク波長が522 nm以上600 nm以下において強い吸収を持つ材料である。この波長領域に吸収ピークを有するとは、前述の通り、光電変換層がパシフィック性を有するために好ましい。

[0092] 以下に第一の有機化合物の具体例を示す。

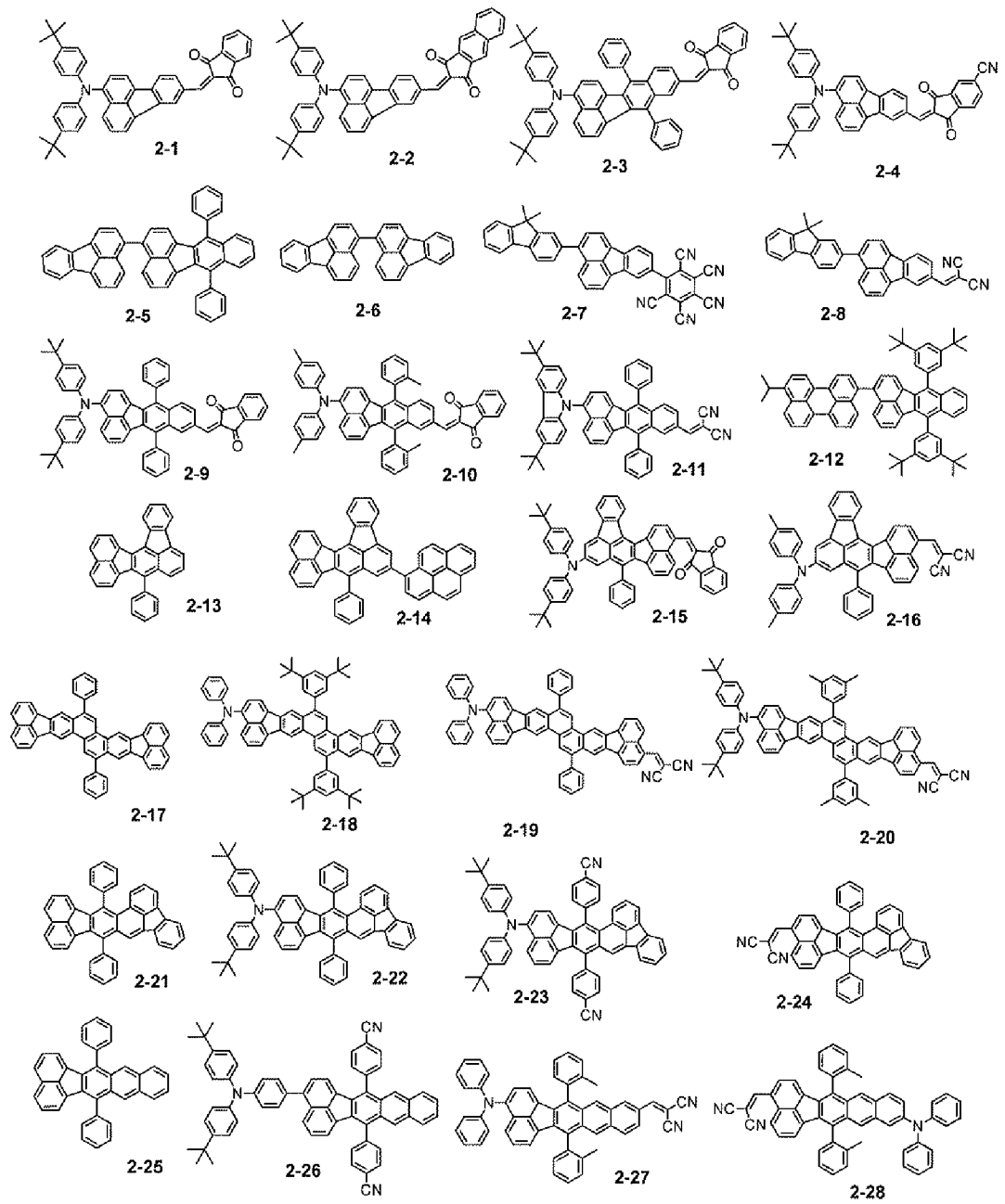
[0093]

[化11]



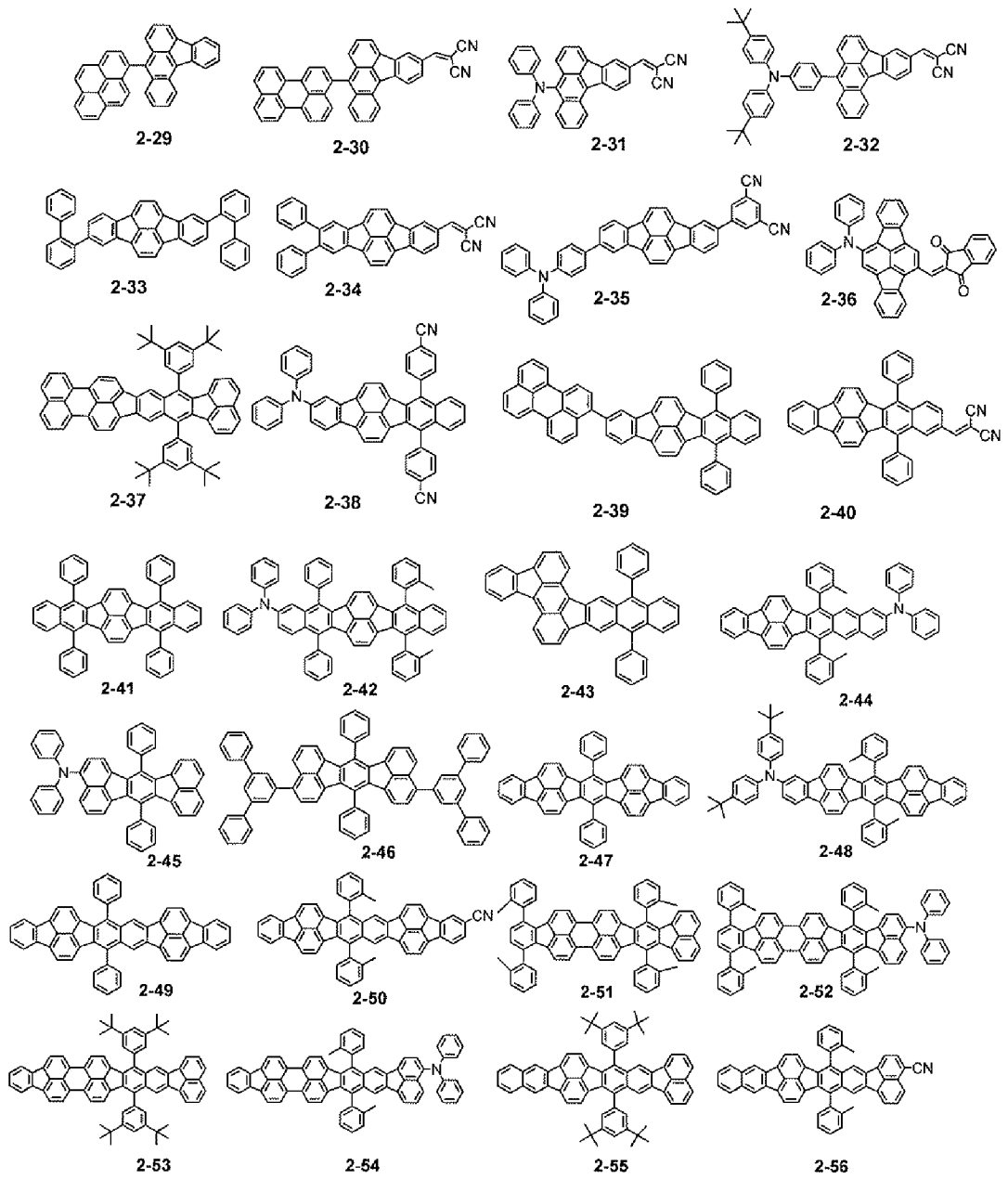
[0094]

[化12]



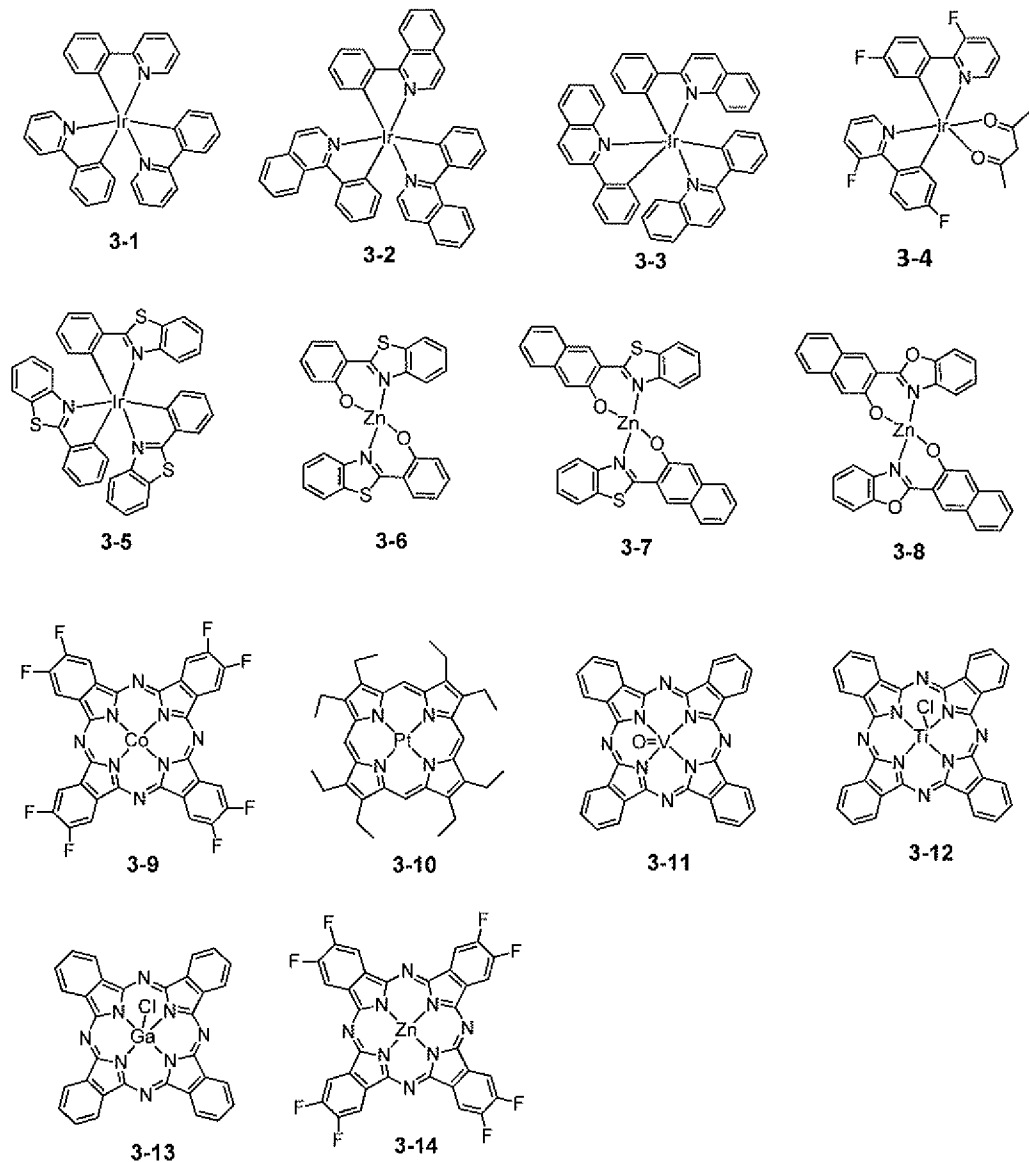
[0095]

[化13]



[0096]

## [化14]



[0097] 例示化合物 1-1 乃至 1-24 は、含硫黄原子を含む 5 員環複素環基を中心を持つ化合物群である。当該複素環基を有し、 $Z_1$  が電子吸引性の置換基である化合物は、化合物の HOMO 準位が低い化合物である。その結果、 $\Delta E$  を大きくすることができ、暗電流の原因となる熱電子の発生が抑制される。

[0098] 例示化合物 1-1 乃至 1-24 の中でも、Ar1 または Ar2 を有する有機化合物は、排除体積が大きくなるので、他の分子との接触の確率が低い。このためアクセプター材料が近づきづらくなり、熱励起による電子の受け渡しが発生しにくい。このため、暗電流を低減できる。

- [0099] 例示化合物 2-1 乃至 2-56 は、フルオランテン骨格を中心に持つ化合物群である。フルオランテン骨格は電子吸引力であるので暗電流の原因となる熱電子の発生が抑制されるため、第一の有機化合物として好ましい。
- [0100] 例示化合物 3-1 乃至 3-14 は、金属原子を中心とする錯体化合物群である。各配位子には電子吸引力を持つ部位として複素環化合物が含まれることで暗電流の原因となる熱電子の発生が抑制されるため、第一の有機化合物として好ましい。
- [0101] 第一の有機化合物は、酸化電位が 0.65 V 以上であることが好ましい。
- [0102] 光電変換層は、第二の有機化合物としてフラーレンまたはフラーレン誘導体を有してよい。フラーレンまたはフラーレン誘導体は n 型有機半導体として機能してよい。
- [0103] フラーレンまたはフラーレン誘導体分子が光電変換層において連なることで、電子の輸送経路が形成される。そのため、電子輸送性が向上し、光電変換素子の高速応答性が向上する。
- [0104] フラーレンまたはフラーレン誘導体の含有量は、第一の有機化合物と第二の有機化合物との合計を 100 重量%とした場合、光電変換効率を考慮すると、40 重量%以上 85 重量%以下であってよい。
- [0105] フラーレンまたはフラーレン誘導体は、例えば、フラーレン C60、フラーレン C70、フラーレン C76、フラーレン C78、フラーレン C80、フラーレン C82、フラーレン C84、フラーレン C90、フラーレン C96、フラーレン C240、フラーレン 540、ミックスドフラーレン、フラーレンナノチューブ等が挙げられる。
- [0106] フラーレン誘導体は、置換基を有してもよい。この置換基は、アルキル基、アリール基、複素環基があげられる。
- [0107] フラーレン誘導体は、フラーレン C60 が好ましい。
- [0108] 光電変換層は、非発光であることが好ましい。非発光とは、可視光領域（波長 400 nm ~ 730 nm）において発光量子効率が 1% 以下、好ましくは 0.5% 以下、より好ましくは 0.1% 以下である。光電変換層の発光量

子効率が1%以内であれば、センサや撮像素子に適用した場合であっても、センシング性能又は撮像性能に与える影響が小さいため、撮像素子として好ましい。

[0109] 本発明に係る光電変換素子は、アノード電極と光電変換層との間にさらに正孔ブロック層を有してもよい。正孔ブロック層は、アノード電極から光電変換層へ正孔が流れ込むことを抑制する層であり、イオン化ポテンシャルが高いことが好ましい。

[0110] 本発明に係る光電変換素子は、カソード電極と光電変換層との間にさらに電子ブロック層を有してもよい。電子ブロック層は、カソード電極から光電変換層へ電子が流れ込むことを抑制する層であり、電子親和力あるいはLUMO（最低非占有軌道エネルギー）が小さいことが好ましい。

[0111] 図2は、本実施形態に係る光電変換素子の一例を示す断面模式図である。光電変換素子には、光を電荷に変換する光電変換層1が、一对の電極である、アノード電極4とカソード電極5との間に配置されている。アノード電極の上には保護層7、波長選択部8、マイクロレンズ9が配置されている。カソード電極には、読み出し回路6が接続されている。

[0112] 一对の電極のうち基板に近い電極を下部電極と呼び、基板から遠い電極を上部電極と呼ぶことがある。下部電極はアノード電極であっても、カソード電極であってもよい。下部電極は、反射率が高い電極であってよい。電極が反射率の高い材料で構成されてもよいし、電極層に加えて反射層を有してもよい。

[0113] 本発明に係る光電変換素子は、基板を有してよい。基板は、例えば、シリコン基板、ガラス基板、フレキシブル基板等を用いることができる。

[0114] 本発明に係る光電変換素子が有するカソード電極は、光電変換層で発生した電荷のうちの正孔を捕集する電極である。一方、アノード電極は、光電変換層で発生した電荷のうち電子を捕集する電極である。カソード電極およびアノード電極を構成する材料は導電性が高く、透明性を有していれば制限されない。カソード電極とアノード電極とを構成する材料は同じであっても異

なってもよい。

[0115] 電極の材料は、具体的には、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物、有機導電性化合物、これらの混合物等が挙げられ、更に具体的には、アンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫（ATO、FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル、チタン、タングステン、アルミ等の金属及びこれらの金属の酸化物や窒化物などの導電性化合物（一例として窒化チタン（TiN）を挙げる）、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITO又は窒化チタンとの積層物などが挙げられる。電極として特に好ましい材料は、窒化チタン、窒化モリブデン、窒化タンタル、窒化タングステンが挙げられる。

[0116] 本発明に係る光電変換素子が有する正孔または電子の捕集電極は、光電変換層で発生した電荷のいずれかを捕集する電極である。下部にある捕集電極は、撮像素子の構成においては画素電極であってよい。画素電極がカソードまたはアノードであることは、素子構成や下地の回路構成によって決められる。例えば基板上に基板／アノード電極／光電変換層／カソード電極の順でもよいし、基板／カソード電極／光電変換層／アノード電極の順でもよい。

[0117] 電極を形成する方法は、電極材料との適正を考慮して適宜選択することができる。具体的には、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式等により形成することができる。

[0118] 電極がITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で形成することができる。更に、形成されたITOに、UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。電極がTiNの場合、反応性スパッタリング法をはじめとする各種の方法が用いられ、更にアニール処

理、UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。

- [0119] 薄膜封止層として特に限定されるものではないが、無機材料により構成される。具体的には、酸化シリコン、窒化シリコン、窒化酸化シリコン、アルミニウム酸化物などがあげられる。酸化シリコン、窒化シリコン、窒化酸化シリコンは、スパッタリング法、CVD法により形成することができ、アルミニウム酸化物は、ALD法（原子層堆積法）により形成することができる。
- [0120] 封止層の封止性能は、水透過率が、 $10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であればよい。封止層の層厚は特に限定されるものではないが、封止性能の観点から $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。一方で封止性能を保てるならば薄い方がよく、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。
- [0121] 薄膜封止層が薄い方が好ましい理由は、撮像素子として用いる場合に、光電変換層からのカラーフィルタまでの距離が短いほど混色を低減させる効果があるためである。
- [0122] 光電変換素子を作製する場合は、アニール工程を有することが好ましい。アニール温度は限定されないが、アニール温度の条件は $150^\circ\text{C}$ 以上 $190^\circ\text{C}$ 以下であってよい。アニール温度は、アニール時間との兼ね合いで適宜決定してされる。
- [0123] [実施形態に係る撮像素子]  
本実施形態に係る撮像素子は、複数の画素を有し、画素は、本発明に係る光電変換素子と、光電変換素子に接続されている読み出しトランジスタを有する。
- [0124] 複数の画素は、複数の行および複数の列を含む行列に配置されてよい。画素は、それぞれ信号処理回路に接続されてよい。信号処理回路は、各画素からの信号を受け取ることで、画像を得ることができる。
- [0125] 読み出しトランジスタは、光電変換素子において生じた電荷に基づく信号を転送するトランジスタである。
- [0126] 信号処理回路は、CMOSセンサやCCDセンサであってよい。

- [0127] 撮像素子は、光フィルタを、例えばカラーフィルタを有してもよい。光電変換素子が、特定の波長の光に対応している場合、光電変換素子に対応したカラーフィルタを有することが好ましい。カラーフィルタは、1つの受光画素に1つのカラーフィルタを設けても、複数の受光画素に1つのカラーフィルタを設けてもよい。
- [0128] 光フィルタは、カラーフィルタの他にも、赤外線以上の波長を透過するローパスフィルタ、紫外線以下の波長を透過するUVカットフィルタ等があげられる。
- [0129] 撮像素子は、マイクロレンズ等の光学部材を有してもよい。マイクロレンズは、外部からの光を光電変換部に集光するレンズである。マイクロレンズは、1つの受光画素に1つのマイクロレンズを設けてもよいし、複数の受光画素に対応する1つのマイクロレンズを設けてもよい。受光画素が複数設けられている場合は、複数の受光画素のそれぞれに1つずつマイクロレンズが設けられることが好ましい。
- [0130] 本発明に係る撮像素子は、撮像装置に用いることができる。撮像装置は、複数のレンズを有する撮像光学系と、撮像光学系を通過した光を受光する撮像素子と、を有する。また、撮像装置は、撮像素子と、撮像素子を収容する筐体と、を有し、筐体は撮像光学系と接合可能な接合部を有してよい。撮像装置はより具体的には、デジタルカメラまたはデジタルスチルカメラである。
- [0131] また、撮像装置は、外部からの信号をする受信部をさらに有してもよい。受信部が受信する信号は、撮像装置の撮像範囲、撮像の開始、撮像の終了の少なくともいずれかを制御する信号である。また、撮像装置は、取得した画像を外部に送信する送信部をさらに有してもよい。取得した画像は例えば、撮像した画像、他の機器から送信された画像が挙げられる。
- [0132] 受信部や送信部を有することで、ネットワークカメラとして用いることができる。
- [0133] 図3は、本発明に係る光電変換装置を含む画素の回路図である。光電変換

装置 10 は、node A で共通配線 19 に接続される。共通配線はグラウンドに接続されてよい。

[0134] 画素 18 は、光电変換素子 10 と、光电変換部で生じた信号を読み出すための読み出し回路を含んでよい。読み出し回路は、例えば光电変換素子と電氣的に接続した転送トランジスタ 11、光电変換素子 10 と電氣的に接続されたゲート電極を有する増幅トランジスタ 13、情報が読み出される画素を選択する選択トランジスタ 14、光电変換素子にリセット電圧を供給するリセットトランジスタ 12 を含んでよい。

[0135] 転送トランジスタ 11 は、pTX でその転送を制御されてよい。リセットトランジスタは、pRES で電圧の供給を制御されてよい。選択トランジスタは pSEL で選択または非選択の状態となる。

[0136] 転送トランジスタ 11、リセットトランジスタ 12、増幅トランジスタ 13 は、node B で接続されている。構成によっては転送トランジスタを有さなくてもよい。

[0137] リセットトランジスタは node B の電位をリセットする電圧を供給するトランジスタである。リセットトランジスタのゲートに pRES を印加することで電圧の供給を制御できる。構成によってはリセットトランジスタを有さなくてもよい。

[0138] 増幅トランジスタは、node B の電位に応じた電流を流すトランジスタである。増幅トランジスタは信号を出力する画素を選択する選択トランジスタ 14 に接続されている。選択トランジスタは、電流源 16、列出力部 15 に接続されており、列出力部 15 は信号処理部に接続されてよい。

[0139] 選択トランジスタ 14 は、垂直出力信号線 17 に接続されている。垂直出力信号線 17 は、電流源 16、列出力部 15 に接続されている。

[0140] 図 4 は、本発明に係る撮像素子を表わす図である。撮像素子 20 は、複数の画素が 2 次元に配置されている撮像領域 25 と、周辺領域 26 とを有する。撮像領域以外領域は周辺領域である。周辺領域には、垂直走査回路 21、読み出し回路 22、水平走査回路 23、出力アンプ 24 を有し、出力アンプ

は信号処理部 27 に接続されている。信号処理部は、読み出し回路に読みだされた情報により信号処理を行う信号処理部であり、CCD回路、CMOS回路等があげられる。

[0141] 読み出し回路 22 は、例えば、列アンプ、CDS回路、加算回路等を含み、垂直走査回路 21 によって選択された行の画素から垂直信号線を介して読み出された信号に対して増幅、加算等を行う。列アンプ、CDS回路、加算回路等は、例えば、画素列又は複数の画素列毎に配置される。水平走査回路 23 は、読み出し回路 22 の信号を順番に読み出すための信号を生成する。出力アンプ 24 は、水平走査回路 23 によって選択された列の信号を増幅して出力する。

[0142] 以上の構成は、光電変換装置の一つの構成例に過ぎず、本実施形態は、これに限定されるものではない。読み出し回路 22 と水平走査回路 23 と出力アンプ 24 とは、2 系統の出力経路を構成するため、撮像領域 25 を挟んで上下に 1 つずつ配置されている。しかし、出力経路は 3 つ以上設けられていてもよい。各出力アンプから出力された信号は信号処理部で画像信号として合成される。

## 実施例

[0143] [第一の有機化合物の酸化電位の測定]

酸化電位などの電気化学特性の評価は、サイクリックボルタンメトリー (CV) によって行うことができる。

[0144] CV測定サンプルは、0.1 Mテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩のオルトジクロロベンゼン溶液 10 mL に第一の有機化合物を 1 mg 程度溶解させ、窒素による脱気処理を行うことにより調製した。CV測定には三電極法を用い、各電極には、非水溶媒系 Ag / Ag<sup>+</sup>参照電極、直径 0.5 mm、長さ 5 cm の白金カウンター電極、内径 3 mm のガラス状カーボン作用電極 (いずれもビー・イー・エス株式会社製) を用いた。電気化学測定装置には ALS 社製のモデル 660C、電気化学アナライザーを用いた。測定の挿引速度は、0.1 V / s とした。図 5 は、化合物の酸化電位および還元電位を決

定するサイクリックボルタモグラムの一例である。サイクリックボルタモグラムのピーク値から酸化電位および還元電位を見積もることができる。本明細書においては、酸化電位は $E_{ox}$ 、還元電位は $E_{red}$ と記す。

[0145] 表1は、第一の有機化合物の例示化合物の酸化電位である。

[0146] [表1]

表1

第一の有機化合物	$E_{ox}$ [V]
1-1	0.58
1-3	0.59
1-5	0.63
1-6	0.67
1-7	0.67
1-8	0.67
1-9	1.12
1-13	0.69
1-16	0.73
1-21	0.75
1-22	0.84
1-24	1.03
2-1	0.70
2-2	0.71
2-14	1.09
3-1	0.54
3-2	0.67
3-4	0.90
2-37	0.66
2-43	0.84

[0147] [実施例1]

本実施例では、 $\Delta E \geq 1.5$  Vとなる第一の有機化合物と第二の有機化合物との組み合わせを用いて光電変換素子を作製した。作製した光電変換素子を用いて暗電流を測定した。

[0148] 本実施例において、Si基板の上に光電変換素子を形成した。光電変換素子は、カソード電極、電子ブロック層、光電変換層、正孔ブロック層、アノード電極が順次形成されている。

[0149] 本実施例において、光電変換素子は以下の工程により作製した。

[0150] まず、配線層、絶縁層、が積層されており各画素に対応する箇所に配線層

からコンタクトホールが絶縁層に開口を設けて導通可能なように形成されているSi基板を準備した。このコンタクトホールは、基板端のパッド部と配線によって接続されている。このコンタクトホール部に重なるようにIZO電極をスパッタリング法で形成した。パターニングを行い3mm<sup>2</sup>となるIZO電極（カソード電極）を形成した。このときIZO電極の膜厚を100nmとした。

[0151] 上記IZO電極上に、有機化合物層を真空蒸着法で形成した。層構成、層厚は下記表2の通りである。次にアノード電極として、IZOをスパッタリング法で形成した。アノード電極の厚さは30nmとした。

[0152] 光電変換素子の層構成を表2に示す。

[0153] [表2]

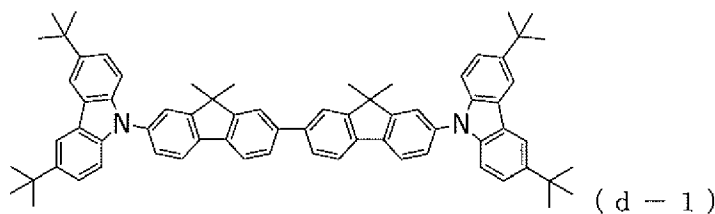
表 2

	構成材料	層厚
アノード電極	IZO	30 nm
正孔ブロック層	d-2(C60)	20 nm
光電変換層	例示化合物1-6 : d-2(C60) = 25 : 75	380 nm
電子ブロック層	d-1	80 nm
カソード電極	IZO	100 nm

[0154] なお、表2は、下部電極であるカソードが表の下側になるよう記載したものである。

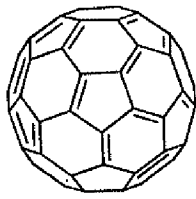
[0155] 電子ブロック層には以下の化合物（d-1）を用いた。

[0156] [化15]

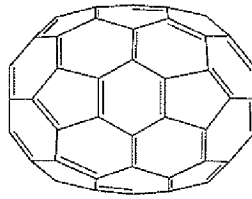


[0157] 光電変換層の第一の有機化合物には例示化合物1-1乃至3-14、正孔ブロック層にはフラーレンC60（d-2）、およびC70（d-3）と下記の有機化合物（d-4）のいずれかを用いた。

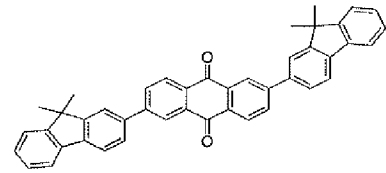
[0158] [化16]



(d-2)



(d-3)



(d-4)

[0159] なお、d-2、d-3、d-4の還元電位は表3の通りである。

[0160] [表3]

表 3

第二の有機化合物	E red (V)
d-2	-0.83
d-3	-0.79
d-4	-1.04

[0161] 上部電極を形成後、ガラスキャップと紫外線効果樹脂を使って中空封止を行った。このようにして得られた素子は170℃のホットプレート上で封止面を上向きとして1時間程度アニールした。

[0162] 得られた素子について、光電変換素子の特性を測定・評価した。素子に5V印加時の電流を確認したところ、いずれの素子でも明所での電流値が暗所での電流値の10倍以上の値であるため光電変換素子が機能していることを確認した。

[0163] 光電変換素子の暗電流の測定においては、60℃の恒温槽内に保持し半導体パラメータアナライザー (Agilent社4155C) に配線されたプローバーを電極にコンタクトさせて測定した。

[0164] 暗電流評価の基準は以下の通りとした。

A : 100 pA / cm<sup>2</sup> 未満

B : 100 pA / cm<sup>2</sup> 以上 1000 pA / cm<sup>2</sup> 未満

C : 1000 pA / cm<sup>2</sup> 以上 2000 pA / cm<sup>2</sup> 未満

D : 2 nA / cm<sup>2</sup> 以上 10 nA / cm<sup>2</sup> 未満

E : 10 nA / cm<sup>2</sup> 以上

A～Cは良好、D、Eは不良とした。

[0165] 実施例1の光電変換素子の暗電流評価はCであった。例えば、 $10\mu\text{m}$ 角の画素とした場合の面積は $1.0 \times 10^{-6}\text{cm}^2$ である。この光電変換素子を撮像素子に用いた場合、低暗電流の撮像素子を得ることができる。この低暗電流特性が撮像素子のノイズの低減につながる。

[0166] [実施例2乃至47]

第一の有機化合物及び第二の有機化合物の組み合わせを表4に示す組み合わせとする以外は、実施例1と同様に光電変換素子を作製した。実施例1乃至47の結果を下記表4に示す。

[0167]

[表4]

表 4

実施例	第一の有機化合物	第二の有機化合物	$\Delta E$	判定
1	1-6	d-2	1.50	C
2	1-7	d-2	1.50	C
3	1-8	d-2	1.50	C
4	3-2	d-2	1.50	C
5	2-2	d-3	1.50	C
6	1-13	d-2	1.52	C
7	1-16	d-3	1.52	C
8	2-1	d-2	1.53	C
9	2-2	d-2	1.54	C
10	1-21	d-3	1.54	C
11	1-16	d-2	1.56	C
12	1-21	d-2	1.58	C
13	3-1	d-4	1.58	C
14	1-1	d-4	1.62	C
15	1-22	d-3	1.63	C
16	2-43	d-3	1.63	C
17	1-3	d-4	1.63	B
18	1-22	d-2	1.67	C
19	2-43	d-2	1.67	B
20	1-5	d-4	1.67	C
21	3-4	d-3	1.69	C
22	2-37	d-4	1.70	B
23	1-6	d-4	1.71	C
24	1-7	d-4	1.71	C
25	1-8	d-4	1.71	C
26	3-2	d-4	1.71	B
27	3-4	d-2	1.73	B
28	1-13	d-4	1.73	B
29	2-1	d-4	1.74	B
30	2-2	d-4	1.75	B
31	1-23	d-3	1.75	B
32	1-16	d-4	1.77	B
33	1-21	d-4	1.79	A
34	1-23	d-2	1.79	A
35	1-24	d-3	1.82	A
36	1-24	d-2	1.86	A
37	1-22	d-4	1.88	A
38	2-43	d-4	1.88	A
39	2-14	d-3	1.88	A
40	1-9	d-3	1.91	A
41	2-14	d-2	1.92	A
42	3-4	d-4	1.94	A
43	1-9	d-2	1.95	A
44	1-23	d-4	2.00	A
45	1-24	d-4	2.07	A
46	2-14	d-4	2.13	A
47	1-9	d-4	2.16	A

[0168] [比較例 1 乃至 16]

第一の有機化合物と第二の有機化合物の組み合わせを表 5 の組み合わせとする以外は実施例 1 と同様に光電変換素子を作製した。表 5 の化合物の組み合わせは、 $\Delta E < 1.5$  V の組み合わせである。作製した光電変換素子を実施例 1 と同様の測定法で暗電流評価を行った。

[0169] [表5]

表 5

比較例	第一の有機化合物	第二の有機化合物	$\Delta E$	判定
1	3-1	d-3	1.33	E
2	3-1	d-2	1.37	E
3	1-1	d-3	1.37	E
4	1-3	d-3	1.38	E
5	1-1	d-2	1.41	E
6	1-3	d-2	1.42	E
7	1-5	d-3	1.42	E
8	2-37	d-3	1.45	D
9	1-5	d-2	1.46	D
10	1-6	d-3	1.46	D
11	1-7	d-3	1.46	D
12	1-8	d-3	1.46	D
13	3-2	d-3	1.46	D
14	1-13	d-3	1.48	D
15	2-37	d-2	1.49	D
16	2-1	d-3	1.49	D

[0170]  $\Delta E$  が 1.5 V 以上の光電変換素子はいずれの組み合わせの素子の暗電流でも評価 C 以上結果であり低い暗電流特性が得られた。

[0171] [実施例 48]

実施例 2 に用いた例示化合物 1-7 について、混合濃度を 20 重量%から 30 重量%まで 2.5 重量%ずつ変化させた際の暗電流の変化を表 6 に示す。

[0172]

[表6]

表 6

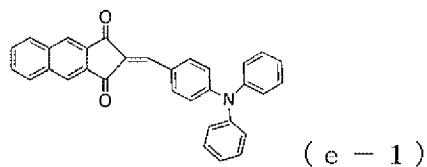
例示化合物	混合濃度 (重量%)	暗電流 (20重量%の値で規格化)
1-7	35	11.6
	27.5	4.2
	25	2.8
	22.5	1.1
	20	1

[0173] 表6より、第一の有機化合物の濃度は、35重量%未満が好ましく、27.5重量%以下であることより好ましい。下限濃度については、本発明において限定されるものではなく、たとえば必要な吸収率が得られる濃度であればよい。

[0174] [実施例49-52、比較例17]

構成材料および層厚を表7とした以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。第一の有機化合物は、表8に記載の例示化合物、下記の比較化合物(e-1)を用いた。表7では、第一の有機化合物と記載している。それぞれの素子の暗電流を測定し、相対評価を行った。比較化合物(e-1)の構造は下記の通りである。化合物e-1の酸化電位は0.92Vであった。

[0175] [化17]



[0176]

[表7]

表 7

	構成材料	層厚
アノード電極	IZO	30 nm
正孔ブロック層	d-2(C60)	10 nm
光電変換層	第一の有機化合物: d-2(C60) = 25 : 75	200 nm
電子ブロック層	d-1	50 nm
カソード電極	IZO	100 nm

[0177] [表8]

表 8

	第一の有機化合物	$\Delta E$ [V]	光電変換素子の 暗電流の相対値
実施例 5 0	1-9	1.95	0.5
実施例 5 1	1-24	1.86	0.6
実施例 5 2	2-14	1.92	0.4
比較例 1 7	e-1	1.75	1

[0178]  $\Delta E \geq 1.5$  Vとするのみならず、一般式 [1] で表される有機化合物を第一の有機化合物として用いることで暗電流を低減することができる。

[0179] [実施例 5 3、比較例 1 8]

一般式 [2 8] で記載の部分構造を有する第一の有機化合物について、下記例示化合物の最大吸収ピーク波長とモル吸光係数を示す。最大吸収ピーク波長は、吸収係数が最も大きいピークの波長を指す。測定は、第一の有機化合物が  $\text{mol/L}$  のクロロホルム溶液を作製し、分光光度計（日本分光 Ubest-550）にて吸収スペクトルを測定した。測定結果より、最大吸収ピーク波長と吸光度を求め、その吸光度からランベールト・ベール則に従ってモル吸光係数を求めた。

[0180]

[表9]

表 9

例示化合物	クロロホルム溶液中の 吸収ピーク波長 [nm]	モル吸光係数 [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
1-6	551	44000
1-7	569	65670
1-8	568	46127
1-13	584	51210
1-21	535	49880
1-22	532	42550
e-1	520	67610

[0181] 実施例53と比較例18より、一般式[28]で示される化合物は、可視域においてパクロマティックな吸収帯を得るのに適した吸収ピークと、モル吸光係数40000以上の強い吸収が得られることが分かる。強い吸収は、高い外部量子収率につながるため光電変換素子として重要な因子である。

[0182] [実施例54]

封止層にCVD法による窒化珪素層を用いた以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。窒化珪素層は1μmの層厚で形成した。この素子に365nmのLED光を1W/cm<sup>2</sup>の強度で24h照射して耐久性を評価した。

[0183] 形成したSiN(1μm)の365nmの吸収率は75%であった。この素子は24h後においても、暗電流の値は変化しなかった。

[0184] 一方、実施例1で作製した光電変換素子は、24時間の光照射後に約10%程度暗電流が上昇した。ガラスキャップは紫外線を吸収率がSiNよりも小さいためである。これを考慮すると、紫外線の吸収可能な材質により封止層を設けることが好ましい。

[0185] [実施例55]

実施例1において作製した光電変換素子を用いて、暗電流の温度依存性を測定した。図6は、実施例1の光電変換素子のアレニウスプロットである。縦軸は、60℃における暗電流値で規格化した暗電流値である。縦軸の目盛

は常用対数である。横軸は絶対温度の逆数である。60℃付近から高温側に向かって傾きの絶対値が大きくなる。この傾きから次式(5)に従い活性化エネルギーを求めた。

[0186] [数1]

$$\ln J(T) = -\frac{E_a}{k_B T} + \ln J_0 \quad (5)$$

[0187] ここで、T：絶対温度、 $k_B$ ：ボルツマン定数、 $E_a$ ：活性化エネルギー、J：温度Tでの電流値、 $J_0$ ：頻度因子である。この傾きから暗電流の活性化エネルギーは0.84 eVと求めた。

[0188] [実施例56]

実施例55の方法と同様にして、実施例2、6、12、34、比較例6において作製した光電変換素子について活性化エネルギーを求めて、対応する $\Delta E$ に対してプロットしたのが図7である。 $\Delta E$ が大きいほど、活性化エネルギーが大きくなる傾向がわかる。図7より、 $\Delta E$ が1.5V以上となることで、活性化エネルギーが大きいことがわかる。これは、 $\Delta E$ が1.5V以上である場合、熱励起による電荷発生確率が低下することを指す。ここで、活性化エネルギーと暗電流の評価との関係を表10に示す。表に示す通り、活性化エネルギーが、0.70 eV以上の場合、暗電流の評価がC以上となる。

[0189] すなわち、暗電流の活性化エネルギーが0.70 eV以上であることが暗電流を低減するために好ましい。

[0190] [表10]

表10

	活性化エネルギー [eV]	暗電流の判定
実施例1	0.84	C
実施例6	0.78	C
実施例12	0.83	C
実施例34	0.95	A
比較例1	0.68	E

[0191] 以上のことから本発明に係る光電変換素子は、暗電流が低減された光電変換素子である。これを有する撮像素子は、光電変換素子部に由来する暗電流

ノイズが少ないので好ましい。

[0192] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために以下の請求項を添付する。

[0193] 本願は、2016年11月11日提出の日本国特許出願特願2016-220717と2017年9月15日提出の日本国特許出願特願2017-177880を基礎として優先権を主張するものであり、その記載内容の全てをここに援用する。

## 請求の範囲

[請求項1] アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されている光電変換層と、を有する光電変換素子であって、

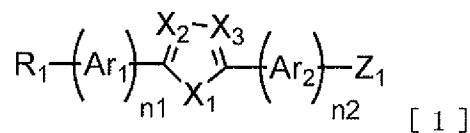
前記光電変換層は第一の有機化合物と第二の有機化合物とを有し、前記第一の有機化合物の酸化電位は、前記第二の有機化合物の酸化電位よりも小さく、下記式 (A) であらわされる  $\Delta E$  が、下記式 (B) を満たし、

$$\Delta E = \text{第一の有機化合物の酸化電位} - \text{第二の有機化合物の還元電位} \quad (\text{A})$$

$$\Delta E \geq 1.5 \quad [\text{V}] \quad (\text{B})$$

前記第一の有機化合物が下記一般式 [1] 乃至 [5] のいずれかであることを特徴とする光電変換素子。

[化1]



一般式 [1] において、 $R_1$  は水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換のビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基、シアノ基を表す。

$n_1$  及び  $n_2$  は 0 乃至 4 までの整数を表す。 $X_1$  乃至  $X_3$  は窒素原子、硫黄原子、酸素原子または炭素原子を表わし、当該炭素原子は、置換基を有してもよい。

$\text{Ar}_1$  及び  $\text{Ar}_2$  は置換あるいは無置換のアリール基、または置換あるいは無置換の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる。

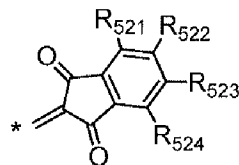
$\text{Ar}_1$  及び  $\text{Ar}_2$  が複数ある場合はそれぞれ同じでも異なってもよ

く、 $A r_1$ 及び $A r_2$ は $X_2$ あるいは $X_3$ が炭素原子の場合、互いに結合して環を形成してもよい。

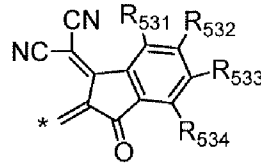
$Z_1$ はハロゲン原子、シアノ基、置換あるいは無置換のヘテロアリアル基または以下の一般式 [1-1] 乃至 [1-9] で表される置換基のいずれかを表す。

一般式 [1-1] 乃至 [1-9] において、 $R_{521}$ 乃至 $R_{588}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換のビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。

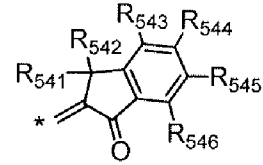
[化2]



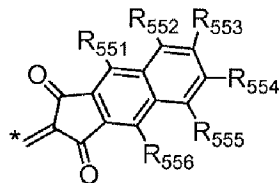
[1-1]



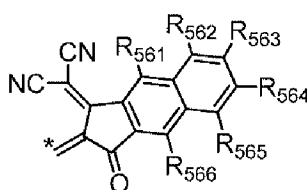
[1-2]



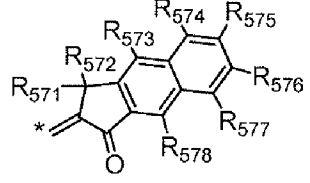
[1-3]



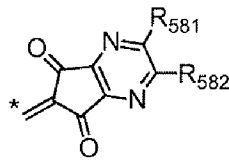
[1-4]



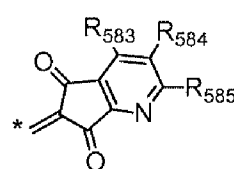
[1-5]



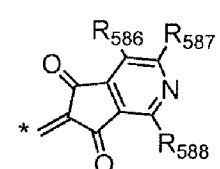
[1-6]



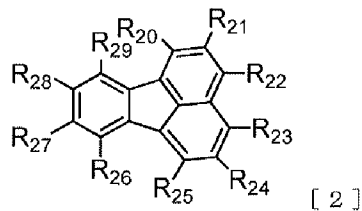
[1-7]



[1-8]



[1-9]

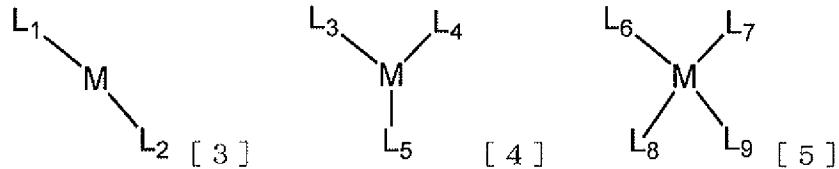


[2]

一般式 [2] において $R_{20}$ 乃至 $R_{29}$ は水素原子、ハロゲン原子、

置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換のビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。R<sub>20</sub>乃至R<sub>29</sub>のうちの隣り合う2つは互いに結合して環を形成してもよい。

[化3]



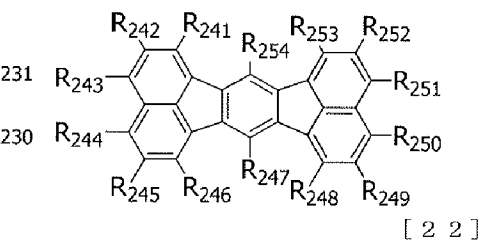
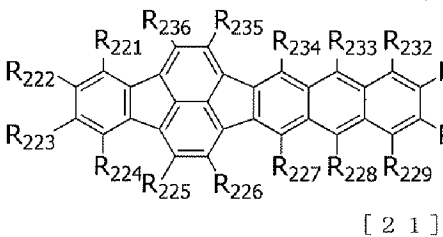
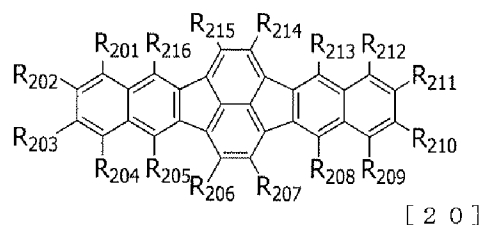
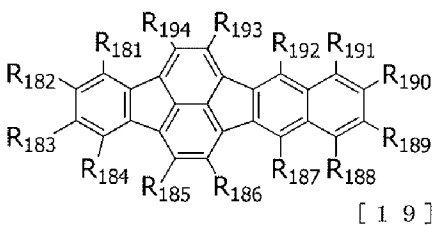
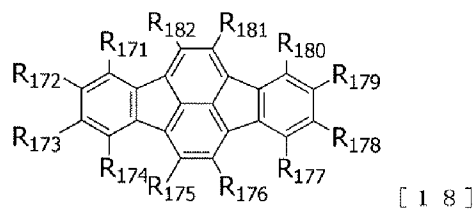
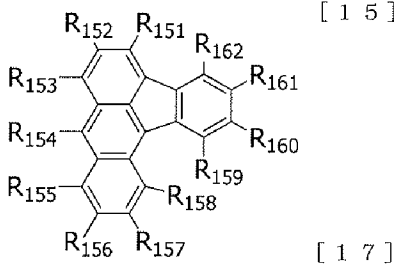
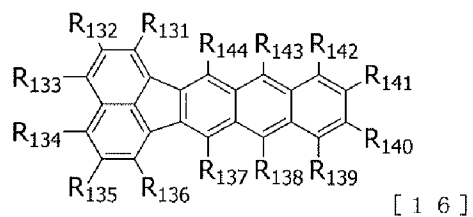
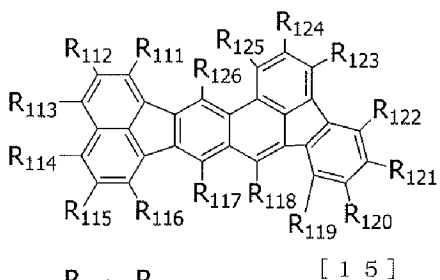
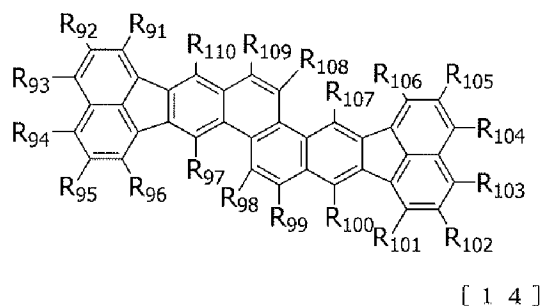
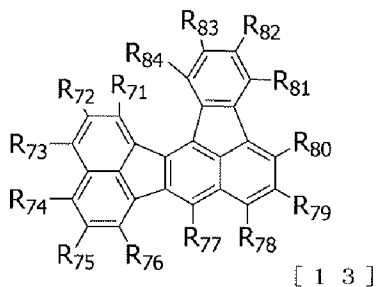
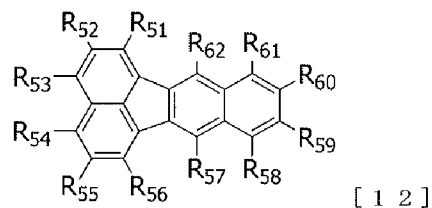
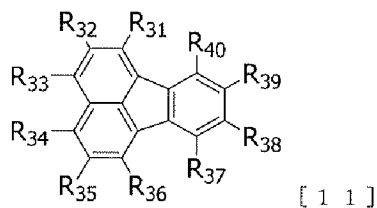
一般式 [3] 乃至 [5] において、Mは金属原子を表す。当該金属原子は酸素原子またはハロゲン原子を置換基として有してもよい。

L<sub>1</sub>乃至L<sub>9</sub>は金属Mに配位する配位子を表す。当該配位子は、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基からなり、それぞれL<sub>1</sub>乃至L<sub>9</sub>のうちの隣り合う2つは互いに結合して環を形成してもよい。

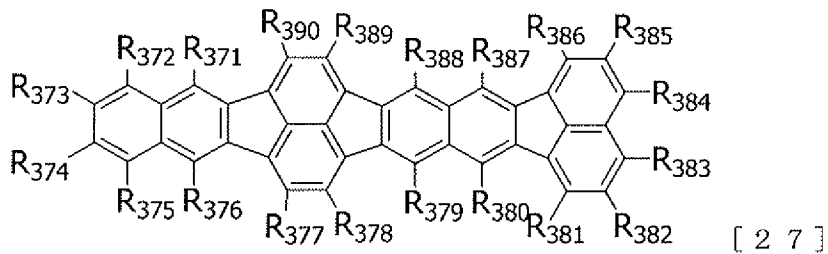
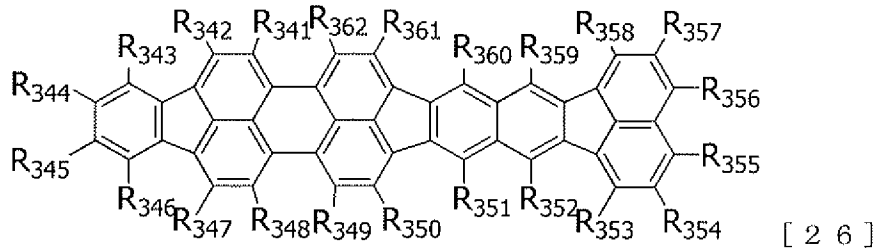
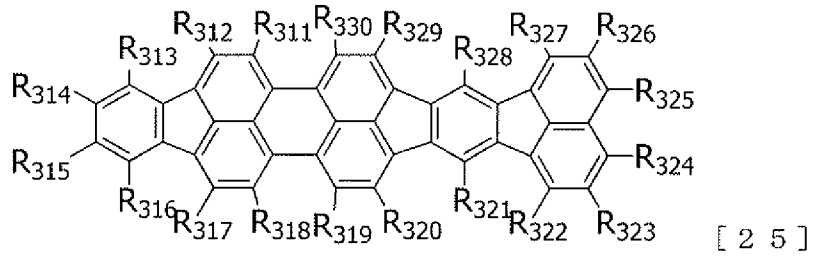
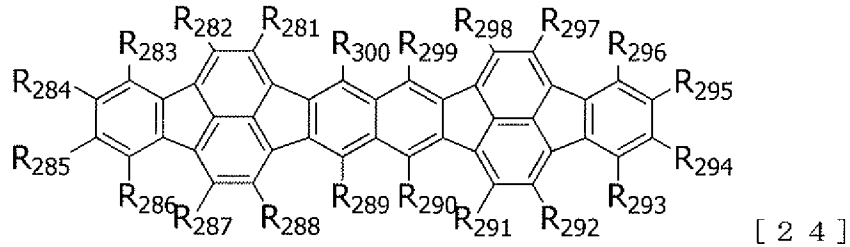
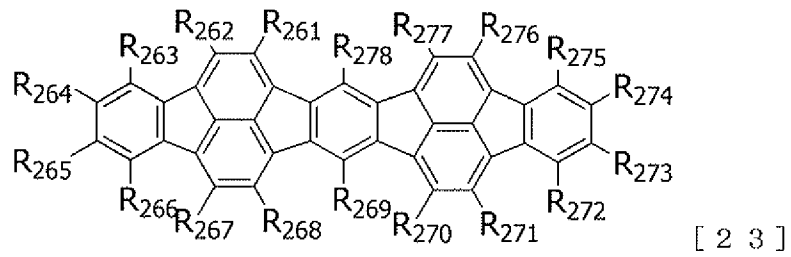
[請求項2] 前記一般式 [1] において、A r<sub>1</sub>が前記アリール基または前記複素環基であり、X<sub>1</sub>が硫黄原子または酸素原子であり、n<sub>1</sub>が1であり、n<sub>2</sub>が0であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

[請求項3] 前記一般式 [2] が以下に示す一般式 [11] 乃至 [27] であることを特徴とする請求項1または2に記載の光電変換素子。

[化4]



[化5]



式 [ 1 1 ] 乃至 [ 2 7 ] において、 $R_{31}$  乃至  $R_{390}$  は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアルコキシ基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換のビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。

- [請求項4] 前記一般式 [3] 乃至 [5] において、Mがイリジウム、プラチナ、バナジウム、コバルト、ガリウム、チタンのいずれかであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項5] アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置されている光電変換層と、を有する光電変換素子であって、  
暗電流の活性化エネルギーが、 $0.70\text{ eV}$ 以上であることを特徴とする光電変換素子。
- [請求項6] 前記光電変換層は、第一の有機化合物と、第二の有機化合物とを有し、  
前記第一の有機化合物の酸化電位は、前記第二の有機化合物の酸化電位よりも小さいことを特徴とする請求項5に記載の光電変換素子。
- [請求項7] 前記第一の有機化合物の吸収ピーク波長は、 $530\text{ nm}$ 以上であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項8] 前記第一の有機化合物の酸化電位が、 $0.65\text{ V}$ 以上であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項9] 前記第二の有機化合物がフラーレン誘導体であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項10] 前記フラーレン誘導体が、フラーレン $C_{60}$ であることを特徴とする請求項9に記載の光電変換素子。
- [請求項11] 前記上部電極の上に封止層を有することを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項12] 複数の画素と、前記画素に接続されている信号処理回路と、を有する撮像素子であって、  
前記画素は、請求項1乃至11のいずれか一項に記載の光電変換素子と、前記光電変換素子に接続されている読み出し回路とを有することを特徴とする撮像素子。
- [請求項13] 複数のレンズを有する光学部と、前記光学部を透過した光を受光す

る撮像素子とを有し、

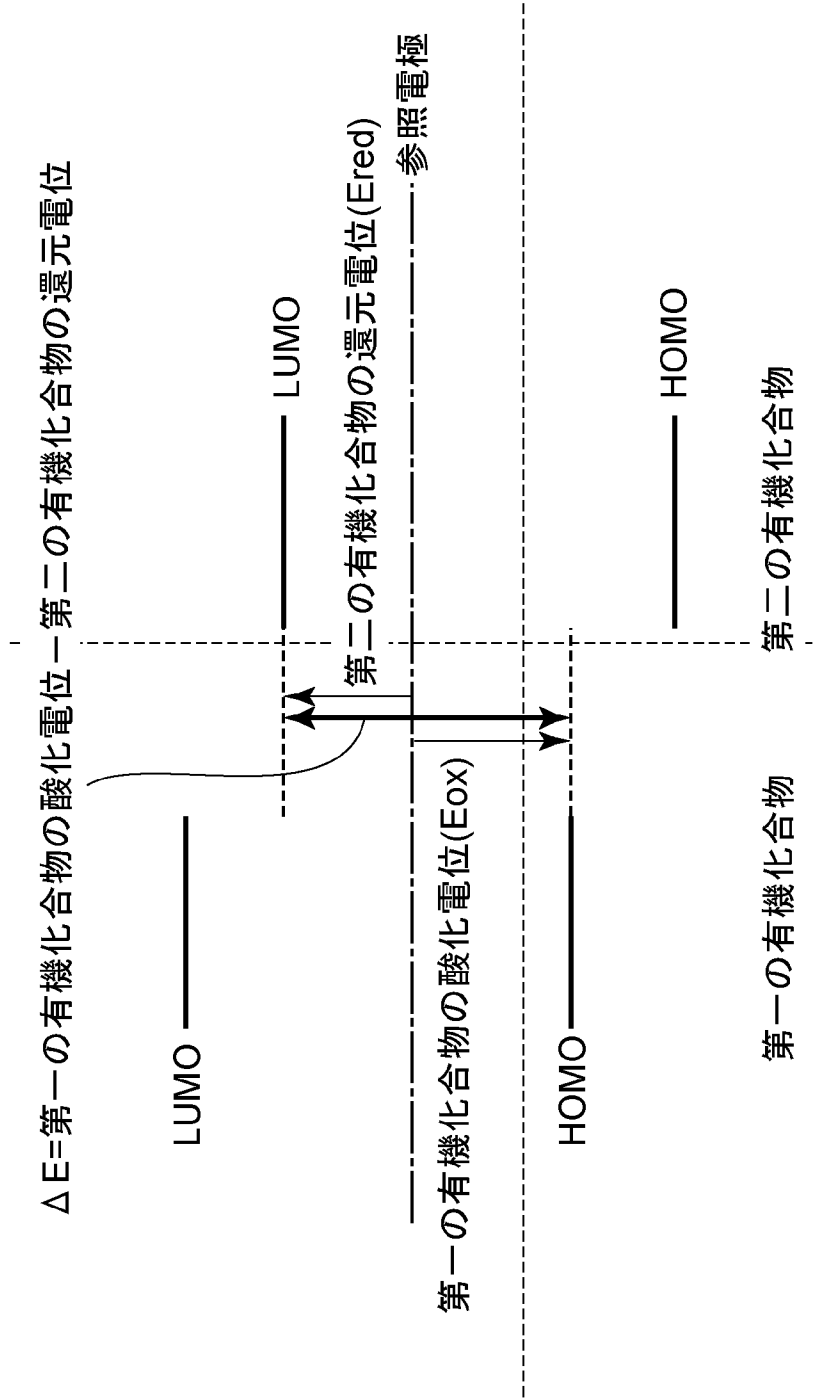
前記撮像素子は、請求項 1 2 に記載の撮像素子であることを特徴とする撮像装置。

[請求項14] 外部からの信号を受信する受信部をさらに有することを特徴とする請求項 1 3 に記載の撮像装置。

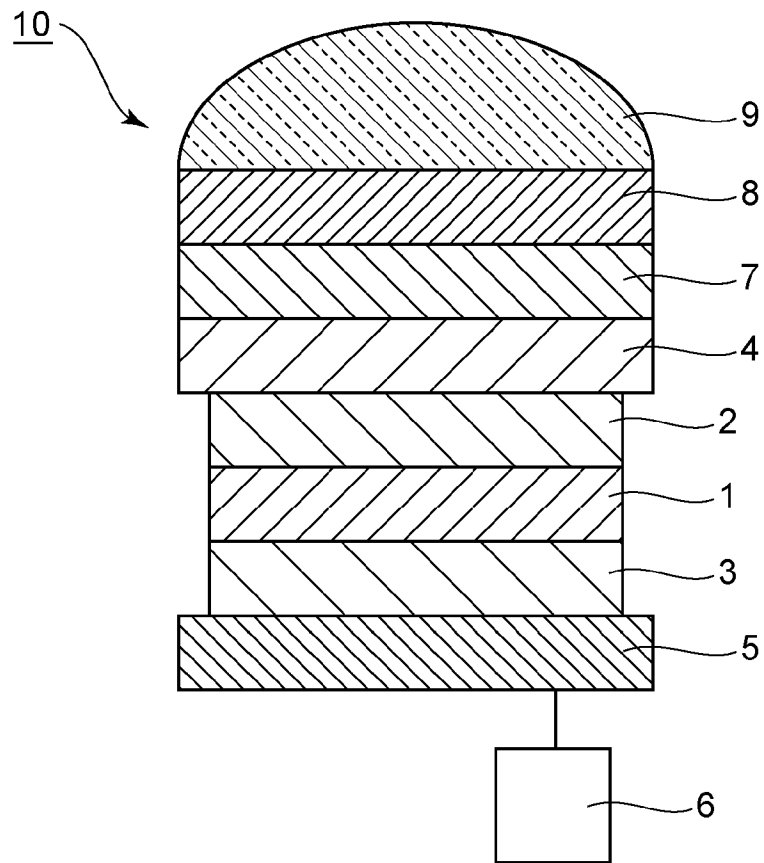
[請求項15] 前記信号は、前記撮像装置の撮像範囲、撮像の開始、撮像の終了の少なくともいずれかを制御する信号であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の撮像装置。

[請求項16] 取得した画像を外部に送信する送信部をさらに有することを特徴とする請求項 1 3 乃至 1 5 のいずれか一項に記載の撮像装置。

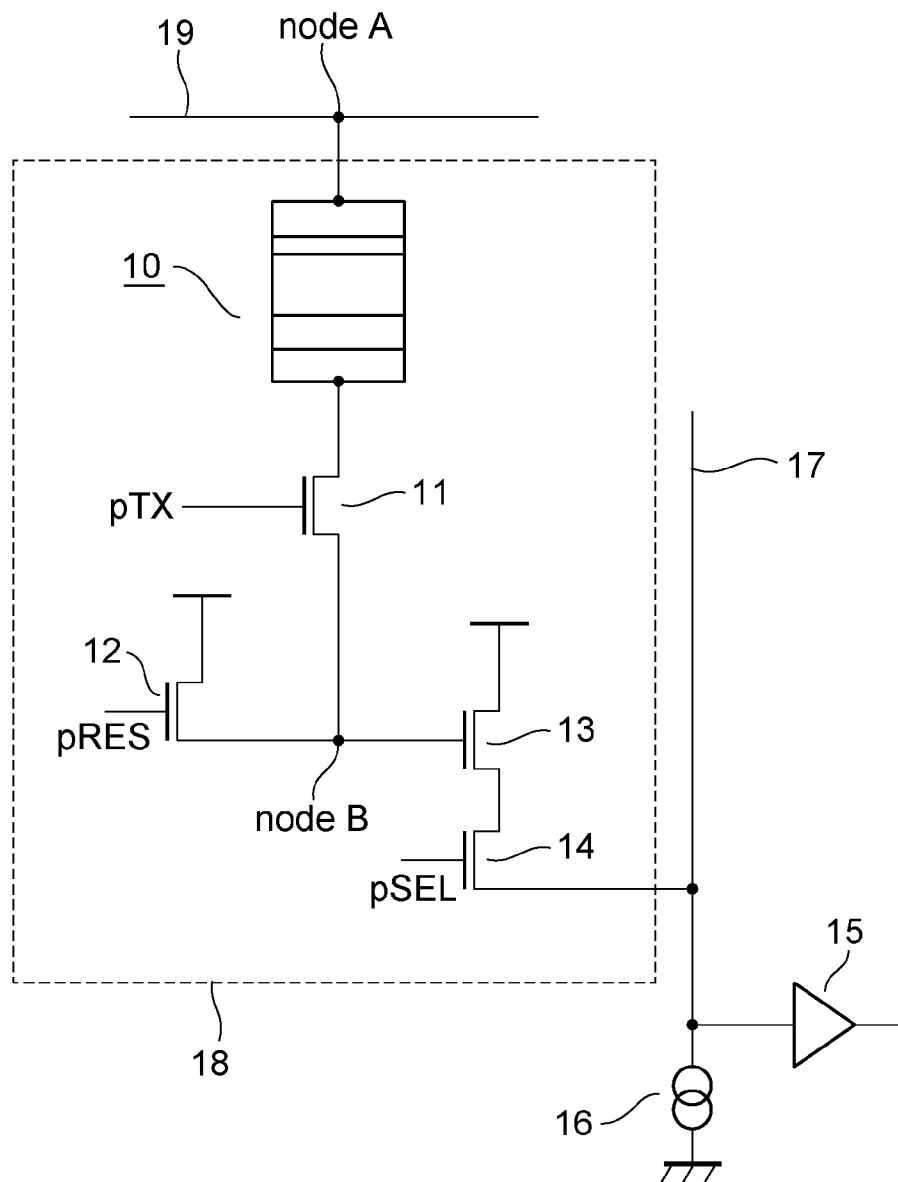
[図1]



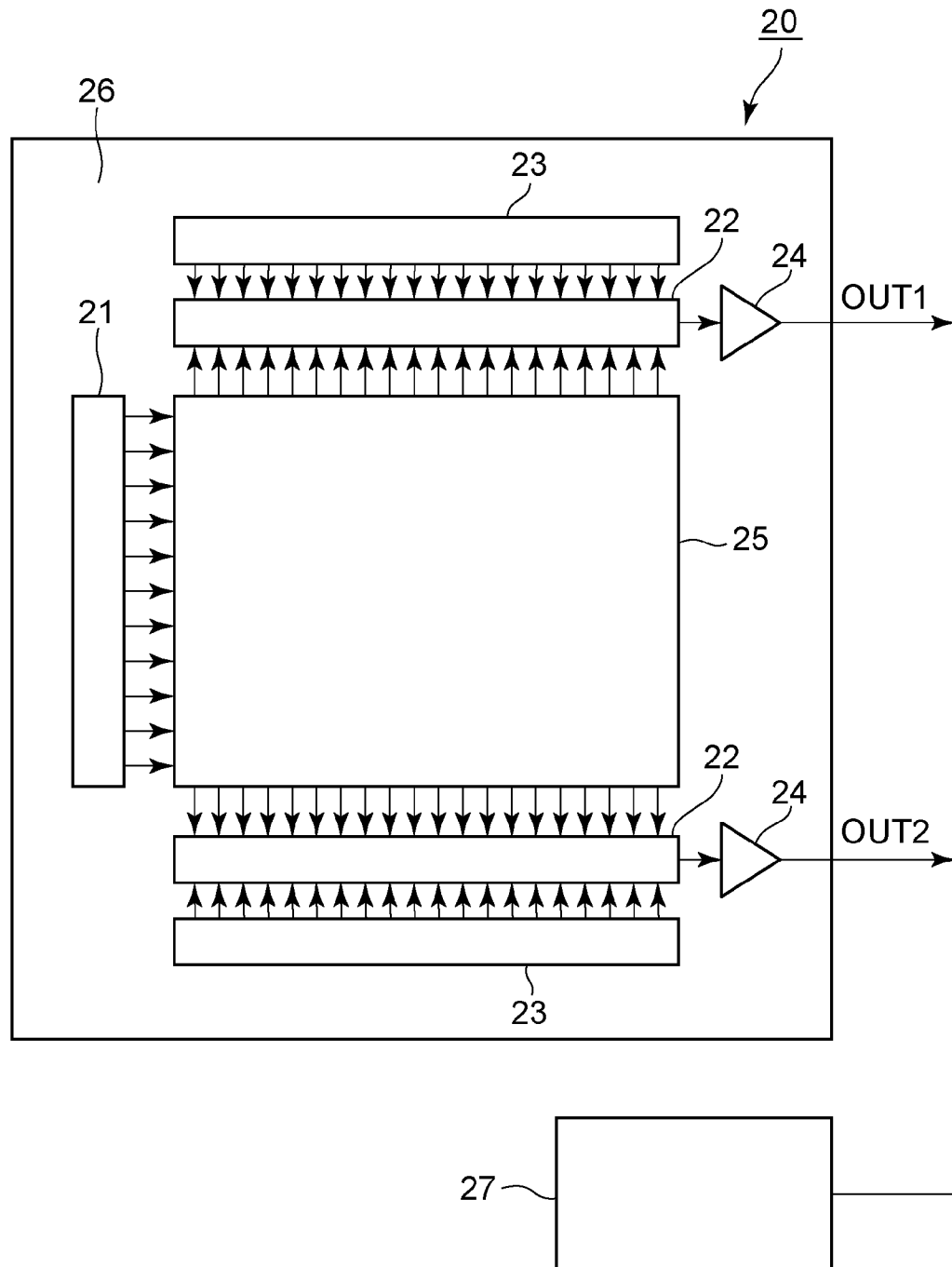
[図2]



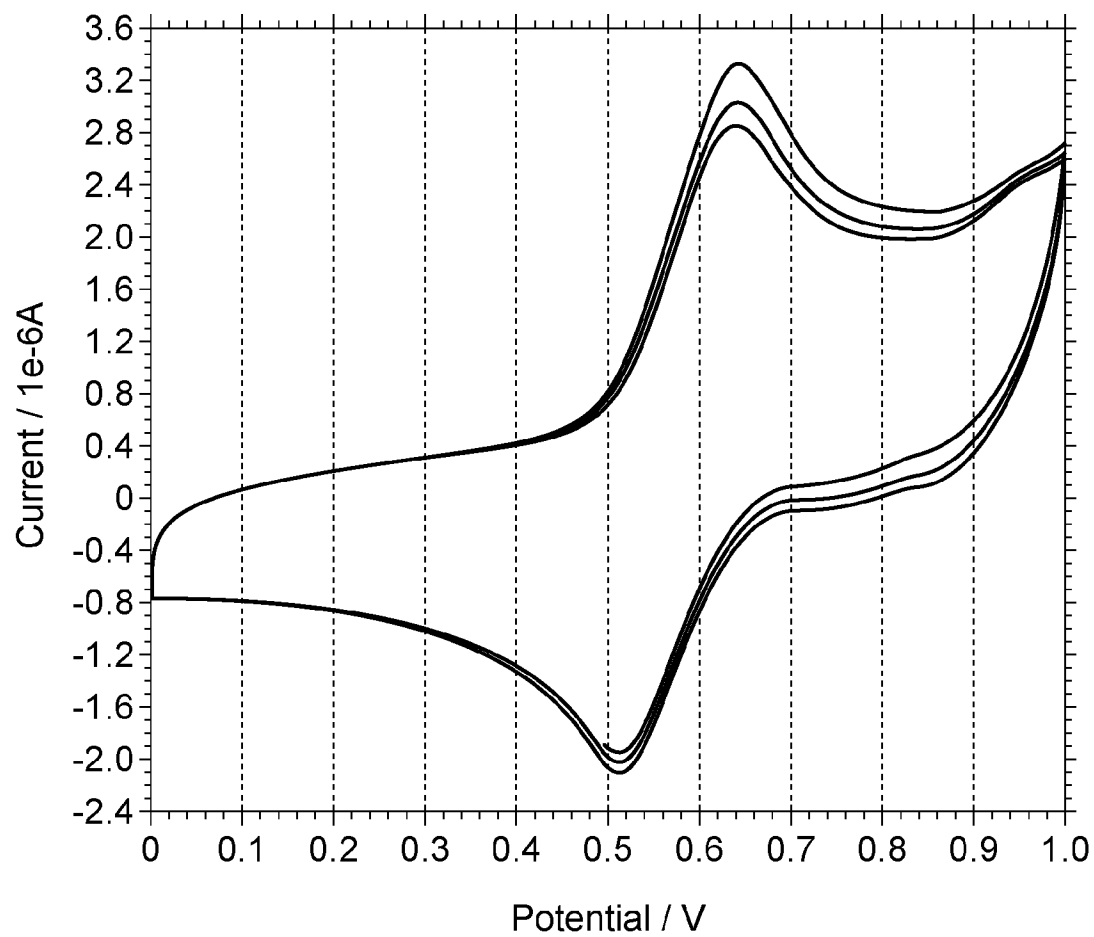
[図3]



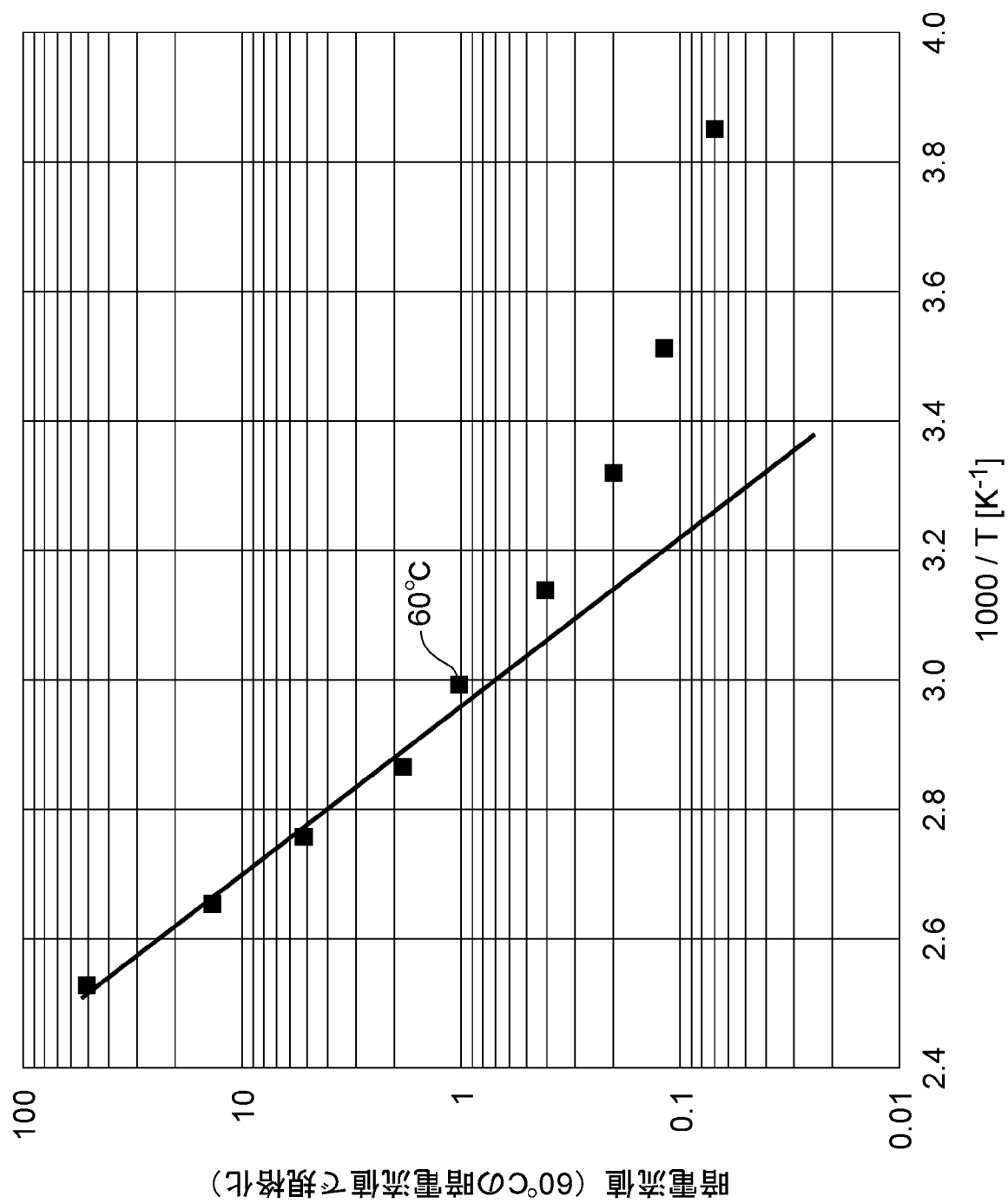
[図4]



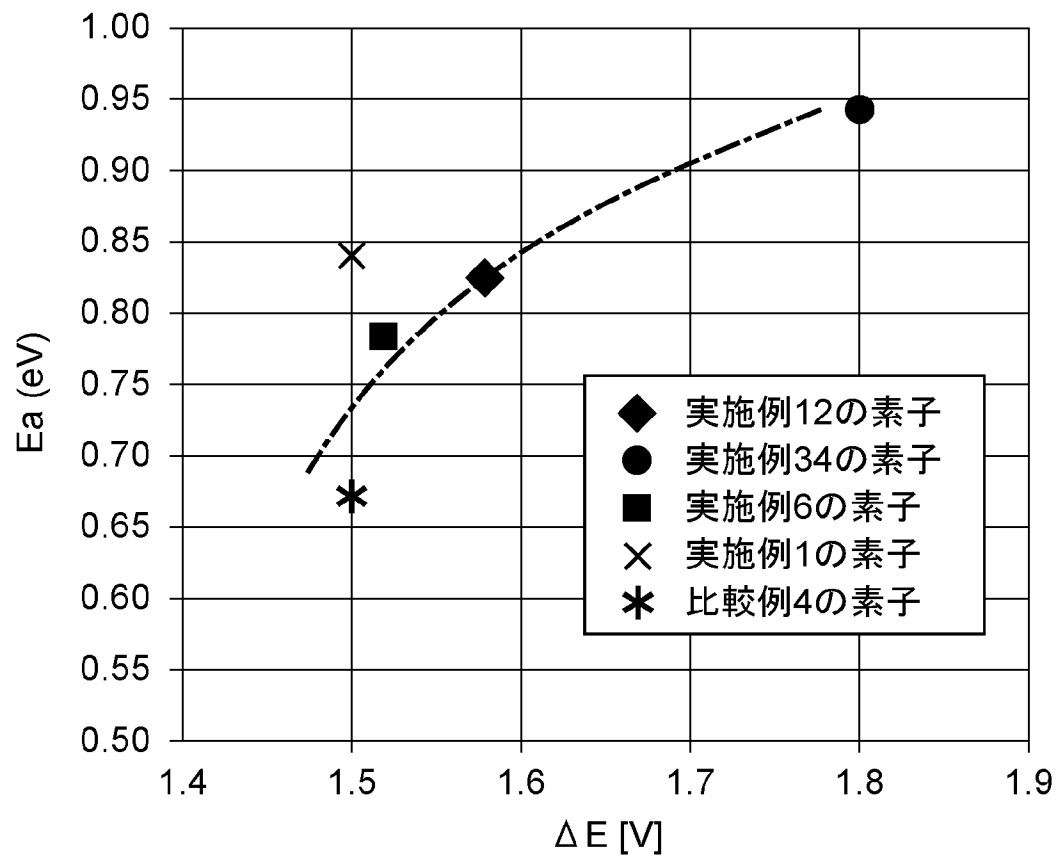
[圖5]



[図6]



[図7]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/039722

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. H01L51/42 (2006.01) i, H01L27/146 (2006.01) i, H01L27/30 (2006.01) i, H04N5/361 (2011.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01L51/42-51/48, H01L27/146, H01L27/30, H04N5/361

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-147158 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) 01 July 2010, paragraph [0019], fig. 9 & US 2010/0148216 A1, paragraph [0032], fig. 9	5, 11-20
A	JP 2011-77198 A (FUJIFILM CORPORATION) 14 April 2011, entire text, all drawings & US 2011/0074491 A1 & EP 2317582 A1 & CN 102034933 A & KR 10-2011-0035941 A & TW 201113265 A	1-4, 6-20
A	FR 3011548 A1 (ARKEMA FRANCE SOCIETE ANONYME) 10 April 2015, entire text, all drawings (Family: none)	1-4, 6-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 January 2018

Date of mailing of the international search report  
06 February 2018

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/039722

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-64640 A (TOYO INK CO., LTD.) 13 March 2001, entire text, all drawings (Family: none)	1-4, 6-20
A	JP 2010-183060 A (FUJIFILM CORPORATION) 19 August 2010, entire text, all drawings & US 2010/0089452 A1	1-4, 6-20
A	JP 2012-188355 A (CANON INC.) 04 October 2012, entire text, all drawings (Family: none)	1-4, 6-20
A	JP 2010-219212 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 30 September 2010, entire text, all drawings (Family: none)	1-4, 6-20
A	US 2005/0110007 A1 (FORREST, S. R. et al.) 26 May 2005, paragraph [0120], fig. 11 (Family: none)	1-20
P, X	JP 2017-143133 A (CANON INC.) 17 August 2017, entire text, all drawings & WO 2017/138363 A1	1-4, 7-20
E, X	JP 2017-214353 A (CANON INC.) 07 December 2017, entire text, all drawings & WO 2017/208965 A1	1-4, 7-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L51/42(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H01L27/30(2006.01)i, H04N5/361(2011.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L51/42-51/48, H01L27/146, H01L27/30, H04N5/361

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-147158 A (三菱電機株式会社) 2010.07.01, 段落 [0019], 第9図 & US 2010/0148216 A1, 段落 [0032], 第9図	5, 11-20
A	JP 2011-77198 A (富士フイルム株式会社) 2011.04.14, 全文, 全図 & US 2011/0074491 A1 & EP 2317582 A1 & CN 102034933 A & KR 10-2011-0035941 A & TW 201113265 A	1-4, 6-20
A	FR 3011548 A1 (ARKEMA FRANCE SOCIETE ANONYME) 2015.04.10, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4, 6-20

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.01.2018

国際調査報告の発送日

06.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 元彦

2K

3914

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-64640 A (東洋インキ製造株式会社) 2001.03.13, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4, 6-20
A	JP 2010-183060 A (富士フイルム株式会社) 2010.08.19, 全文, 全図 & US 2010/0089452 A1	1-4, 6-20
A	JP 2012-188355 A (キヤノン株式会社) 2012.10.04, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4, 6-20
A	JP 2010-219212 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.09.30, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4, 6-20
A	US 2005/0110007 A1 (FORREST, S. R. et al.) 2005.05.26, 段落 [0120], 第11図 (ファミリーなし)	1-20
P, X	JP 2017-143133 A (キヤノン株式会社) 2017.08.17, 全文, 全図 & WO 2017/138363 A1	1-4, 7-20
E, X	JP 2017-214353 A (キヤノン株式会社) 2017.12.07, 全文, 全図 & WO 2017/208965 A1	1-4, 7-20