

(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
2017 年 9 月 21 日(21.09.2017)



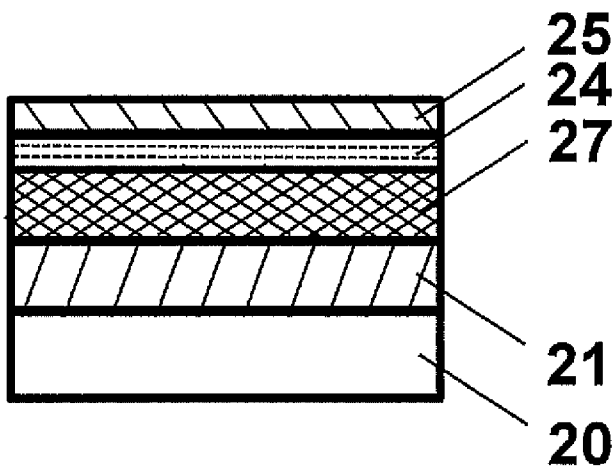
(10) 国際公開番号

WO 2017/159192 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01) C07D 519/00 (2006.01)
C07D 213/36 (2006.01) H01L 31/10 (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/005605
- (22) 国際出願日: 2017 年 2 月 16 日(16.02.2017)
- (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 2016-055157 2016 年 3 月 18 日(18.03.2016) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 隆嗣(SUZUKI, Takatugu). 中江 葉月(NAKAE, Hazuki).
- (74) 代理人: 鷲田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 1-23-7 新宿ファーストウェスト 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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))

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND OPTICAL SENSOR

(54) 発明の名称: 光電変換素子及び光センサ



(57) Abstract: The present invention relates to: a photoelectric conversion element which has high photoelectric conversion efficiency and low dark current at the same time, while exhibiting high durability; and an optical sensor. A photoelectric conversion element according to the present invention comprises: a base (20); a first transparent electrode (21) which is arranged on the base; a second transparent electrode (25) which forms a pair with the first transparent electrode (21); and a photoelectric conversion part which contains a photoelectric conversion layer (27) that is arranged between the first transparent electrode (21) and the second transparent electrode (25). At least one of the first transparent electrode (21) and the second transparent electrode (25) is a transparent silver electrode that is formed from silver or an alloy mainly composed of silver; and the photoelectric conversion element additionally comprises a nitrogen-containing layer (24) which is arranged on the base-side surface of the transparent silver electrode and contains a nitrogen-containing compound having a heterocyclic ring wherein a nitrogen atom is a heteroatom.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/159192 A1



本発明は、高い光電変換効率と低い暗電流を同時に満たす、耐久性の高い光電変換素子及び光センサに関する。本発明の光電変換素子は、基材（２０）と、前記基材上に配置された第１透明電極（２１）と、前記第１透明電極（２１）と対をなす第２透明電極（２５）と、前記第１透明電極（２１）と前記第２透明電極（２５）との間に配置された光電変換層（２７）を含む光電変換部とを有する光電変換素子であって、前記第１透明電極（２１）と前記第２透明電極（２５）の少なくとも一方は、銀又は銀を主成分とする合金からなる透明銀電極であり、前記透明銀電極の基材側の面に配置され、窒素原子をヘテロ原子とした複素環を有する窒素含有化合物を含む窒素含有層（２４）をさらに有する、光電変換素子である。

明 細 書

発明の名称：光電変換素子及び光センサ

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子及びそれを用いた光センサに関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子は、光を電気信号に変換させる素子であり、フォトダイオードやフォトトランジスタなどが挙げられる。光電変換素子は、光センサやイメージセンサ、或いは太陽電池などに適用される。

[0003] 近年、光センサは種々の分野で用いられており、例えば、デジタルカメラなどで用いられる被写体への測長手段や、車載カメラ・監視カメラなどにおいては、赤外線を検出するために光センサが利用されている。

[0004] 光センサのうち、赤外線センサは、一般に $0.7\mu\text{m}$ から約 $14\mu\text{m}$ までの赤外線放射を検出するため、多くの応用がある。例えば、物体の表面温度の非接触での検知、物体の存在検知、また、大気中のガス濃度の測定など各種の用途に使われている。

[0005] 一般に、赤外線センサには、大きく分けて熱型赤外線センサと量子型赤外線センサがある。熱型赤外線センサは、赤外線を受光して熱によってセンサ素子が温められ、そのセンサ素子の温度の上昇によって変化する電気的性質を検知するもので、熱起電力効果を原理としたサーモパイル、焦電センサのPZT、温度変化による電気抵抗の変化のサーミスタ、ボロメータなどが挙げられる。波長帯域が広く、常温で使用できるのが特徴であるが、感度や応答速度が低いのが課題である。

[0006] 一方、量子型赤外線センサは、半導体に赤外線が照射されると、その光量子によって発生する電子や正孔を利用するセンサであり、光導電型（HgCdTeなど）や光起電力型（InAsなど）が挙げられる。このような量子型赤外線センサは、感度の波長依存性があり、高感度で、応答速度が速いという特長があるが、一般的に冷却する必要がある、ペルチェ素子やスターリ

ングクーラーなどの冷却機構とともに用いられるため、装置が大型となり、また高コストであるため用途が限定されている。

[0007] また、室温で動作可能な量子型赤外線センサも提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。この特許文献 1 に記載の量子型赤外線センサは、基板上に設けられた化合物半導体層により赤外線を検知して電気信号を出力するセンサ部と、このセンサ部からの電気信号を演算する集積回路部とを備え、これにより、電磁ノイズや熱ゆらぎの影響を受けにくくするとともに、室温での検知を可能とし、モジュールの小型化を可能にしたものである。しかしながら、特許文献 1 に記載の量子型赤外線センサは、波長依存性が課題である。

[0008] これら赤外線センサの大部分は、無機半導体で構成されている。無機半導体は、一定の波長から短波をブロードに吸収する特性を持つため、赤外域から可視域の光まで全域の光を吸収するという特性を有する。従って、通常、赤外線センサには、赤外線の波長領域の光を透過するフィルタが受光素子上に形成されている。フィルタには、無機材料の多層薄膜からなる無機フィルタや、有機顔料を分散させた有機顔料フィルタ等がある。

[0009] しかしながら、フィルタを使用すると、デバイスや装置が大型になり、コストが増大するとともに、依然として赤外線、特に近赤外線領域、の透過が不十分であるため、特に、近赤外線領域を検出するのが課題である。また、近年、非常に薄い（例えば厚さが $1\ \mu\text{m}$ の）赤外線透過フィルタが求められているが、赤外線透過フィルタの厚みが薄くなるにつれて、赤外線透過フィルタの可視光に対する遮光性が低下しやすくなり（すなわち、可視光成分に由来のノイズが生じやすくなり）、その結果、赤外線センサとしての性能が低下するという問題があった。

[0010] 現在主に使用されている無機材料による光電変換素子の場合、受光部はその作製に大掛りな半導体プロセスが必要であることや、工数が非常に多いこと、さらには大面積化が難しいことなどから、低コスト化が困難であるという課題を有している。また、画素の大きさが小さくなりながら吸収面積が減

るため、感度の低下が発生することもある。

[0011] そこで、例えば、非特許文献 1 に記載されているように、受光部の無機材料の代替となる有機材料が研究されている。有機材料は吸光係数が大きく、分子構造によって特定の波長領域の光を選択的に吸収することができるため、フィルタを使用することなく、感度改善及び高集積とする上で極めて有利である。このような有機材料による光電変換素子を実現するにおいては、高い光電変換効率の確保が重要な課題である。

[0012] さらに、有機材料を用いた光電変換素子は、低暗電流化（暗時キャリア量低減）が課題である。暗電流が大きい場合は、光照射の有無の差である S/N 比が大きく低下し、場合によっては、光を検出することが困難になる。これらの課題に対して、高光電変換効率を達成するための方法として、 $p-n$ 接合の導入（非特許文献 2）、バルクヘテロ構造の導入（特許文献 2）、ブロッキング層の導入（特許文献 3）などが開示されている。

[0013] 有機材料による光電変換素子を図面を用いて説明する。

図 1 は、 $p-n$ 接合を導入した光電変換素子の代表的な断面図である。図 1 に示す光電変換素子は、ガラス等の光透過性の基板 10 上に、スパッタリング法や真空蒸着法等により形成された ITO (Indium-Tin Oxide) 等の透明な導電性膜からなる陽極 11 と、陽極 11 上に p 型半導体化合物層 12 と n 型半導体化合物層 13 をそれぞれ真空蒸着法やスピンコート法、印刷法等によって成膜した光電変換部 15、さらにその上部に同じく真空蒸着法等により形成された金属からなる陰極 14 とを備えている。上記構成を有する光電変換素子に光照射を行うと、光電変換部 15 にて光吸収が起こり、励起子が形成される。続いて、キャリアが分離されて電子は n 型半導体化合物層 13 を通って陰極 14 へ、正孔は p 型半導体化合物層 12 を通って陽極 11 へと移動する。これにより両電極間には起電力が発生し、外部回路をつなげることで、電気信号を取り出すことが可能となる。

[0014] 図 2 は、バルクヘテロ構造を導入した光電変換素子の代表的な断面図である。図 2 においては、 p 型半導体化合物と n 型半導体化合物の混合体からな

る光電変換層 16 を用いていることが特徴である。

[0015] 図3は、ブロッキング層を導入した光電変換素子の代表的な断面図である。図3において、p型半導体化合物とn型半導体化合物に対して、陽極側に電子ブロッキング層17、及び陰極側に正孔ブロッキング層18を配置して積層していることが特徴である。

[0016] ところで、このような光電変換素子は、前記で述べたように一对の電極間に光電変換部を挟持させた構成であり、通常一对の電極のうちの少なくとも一方は透明電極として構成される。

例えば、有機EL素子の透明電極として、ITO等の酸化物半導体系の材料が一般的に用いられており、ITOと銀とを積層して低抵抗化を狙った検討もなされている（例えば、特許文献4と5）。しかしながら、ITOはレアメタルのインジウムを使用しているため、材料コストが高く、またスパッタ法での成膜工程時や、抵抗を下げるための成膜後の300℃程度でのアニール処理といった、により光電変換層にダメージを与える工程による問題を有していた。

[0017] また、光が入射する側とは反対側の電極には、従来不透明な金属電極が用いられてきた。しかしながら、金属電極を用いる場合、光電変換部を通過した光が金属電極表面で鏡面反射する。この時、光電変換部において反射光による光干渉が起こりうるため、光電変換素子の効率を低下させることがあった。

[0018] これに対して、透明電極として、電気伝導率の高い銀等の金属材料を薄膜化した構成や、銀にアルミニウムやマグネシウムを混ぜることにより銀単独よりも薄い膜厚で導電性を確保した構成が提案されている（例えば、特許文献6）。しかしながら、電気伝導率の高い銀やアルミニウム、マグネシウムを用いて構成された透明電極であっても、十分な導電性と光透過性との両立を図ることは困難であった。

[0019] また、透明電極として、例えば特許文献7には、グラビア印刷法などにより格子状に設けられた金属グリッド電極や、金属メッシュ電極も開示されて

いる。特許文献7に記載の金属グリッド電極は約 $10\mu\text{m}$ ～約 $50\mu\text{m}$ の線を格子間の距離が約 $200\mu\text{m}$ ～約 $300\mu\text{m}$ で設置するものである。さらに、例えば特許文献8等には、金属ナノワイヤー電極が開示されている。

[0020] しかしながら、金属グリッド、金属メッシュ及び金属ナノワイヤーの各電極のいずれにおいても、十分な導電性を得るためにはこれら金属含有膜に加熱処理や加圧処理を施す必要があり、その場合、適応可能な基材やその形状が制限されてしまう問題点がある。例えば、プラスチック基材は高温では変形してしまうため、高温での加熱処理が行えず、十分な導電性が発現しないことがある。さらに、前記金属含有膜を他の機能層上に積層させた積層体においては、機能層の耐熱性が低い場合は加熱処理が行えず、十分な導電性が得られないことがある。このため、積層体の層構成や製造工程が制限されることがある。

[0021] 特許文献9では、光電変換素子の正極と陰極の両方を、ITOで作製した例が開示されている。しかしながら、前記に述べるように、光電変換層の上にITO層を形成すると、その作製時に可撓性の低下、膜応力の増大に起因する割れの発生等の物理的ダメージや、光電変換層に分解、変質等の化学的ダメージを与え、光電変換効率の低下や耐久性の問題を有していた。

先行技術文献

特許文献

[0022] 特許文献1：国際公開第2005/027228号

特許文献2：特開2002-076391号公報

特許文献3：特開平5-129576号公報

特許文献4：特開2002-15623号公報

特許文献5：特開2006-164961号公報

特許文献6：特開2009-151963号公報

特許文献7：特開2012-186310号公報

特許文献8：特開2012-216535号公報

特許文献9：特開2008-308602号公報

非特許文献

[0023] 非特許文献1: G. Yu, Y. Cao, J. Wang, J. McElvain and A. J. Heeger, Synth. Met. 102, 904 (1999)

非特許文献2: C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1986)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0024] ところで、可視光を透過すると共に、赤外光を吸収してセンシングを行うことができれば、波長選択性が高く、低ノイズな光センサを得ることができる。また、このような光センサを可視光を吸収してセンシングを行う光センサと組み合わせれば、一つのデバイスで、可視光から赤外光までの広い帯域のセンシングを、用途に応じて吸収波長を切り替えながら使い分けることができる多機能の光センサを実現することができる。

[0025] 現状、透明な光センサを実現する上で最も重要な課題は、透明電極である。特に光電変換素子の陰極を、光電変換部にダメージを与えずに作製し、得られた電極性能が高透過率且つ低抵抗であることが求められる。しかしながら、上述したITO、金属グリッド電極、金属メッシュ電極及び金属ナノワイヤー電極を陰極に用いる方法では、十分な導電性を得るためには、高温でアニール処理等が必要であり、光電変換部へのダメージなどの問題がある。

[0026] 一方、前記に示したように、陰極に金属を用いる場合、通常、電極は真空蒸着法により形成されるが、膜厚を薄くして透過率を向上させようとする、抵抗が急激に上昇し、導電性の維持が困難であったり、n型半導体化合物層から陰極への電子の移動性が低下するという問題があった。

[0027] 光電変換素子を光センサとして用いる場合、高い光電変換効率（高感度）と低い暗電流という条件を同時に満たし、かつ、高度な光選択性が求められるが、実用に供する為には、前記した既存の素子構成では、改良効果が不十分であった。従って、本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、高い

光電変換効率及び低い暗電流を同時に達成し、耐久性の高い透明な光電変換素子、及びこれを用いた光センサを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0028] 本発明は前記課題を解決するために以下の手段を講じる。

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、窒素原子を含む化合物を用いて構成された窒素含有層上に、銀または銀を主成分とした合金を透明性が確保できるほど薄膜に層形成して透明電極を形成すると、優れた光電変換素子が得られることを見いだした。具体的には、窒素含有層と、銀または銀を主成分とした合金からなる透明銀電極を組み合わせた層が光電変換層と隣接することにより、光照射時のキャリアの移動度向上による光電変換効率の向上と、光遮断時の低暗電流化と、を両立させるのに十分な光電流／暗電流比を得られることを見出した。従来、暗電流を低下させる目的で、正孔及び電子ブロッキング層を設ける場合があるが、窒素含有層と透明銀電極との組み合わせにより、暗電流を更にさらに低減できたのに加えて、光電変換効率を向上させることができた。これらの効果の発現は、透明銀電極の銀原子と、窒素含有層の窒素原子との相互作用により素子内のエネルギー障壁が変化し、キャリアの移動に影響したからであると考えられる。

[0029] また、窒素含有層の上に透明銀電極の形成を行うと、高温でのアニール処理等を行わなくても、高い導電性（低い抵抗値）と高い透過率とを有する透明電極が得られる。よって、高温処理等による光電変換層の劣化などの問題が発生しないため、光電変換素子の光吸収効率と、キャリアの取出し効率を高めることができる。

[0030] 尚、通常、光電変換層の層数を増やすと、層全体の見かけ上のキャリアの移動度が低下し、効率も低下してしまうと思われるが、光センサのように外部から電圧を印加する場合は、効率低下は見られず、効率はむしろ向上し、さらに暗電流が顕著に低下した。そのため、結果として光センサに十分な光電流／暗電流比を得ることができた。

[0031] さらに、光電変換部内の半導体化合物の分子内エネルギー準位のHOMO

—LUMOの位置とそのギャップに着目し、赤外光領域に光の吸収ピークを有する材料を光電変換素子に利用することを見出して、本発明の完成に至った。

[0032] 本発明の上記目的は、下記構成によって達成される。

[1] 基材と、

前記基材上に配置された第1透明電極と、

前記第1透明電極と対をなす第2透明電極と、

前記第1透明電極と前記第2透明電極との間に配置された光電変換層を含む光電変換部とを有する光電変換素子であって、

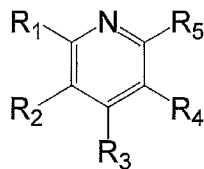
前記第1透明電極と前記第2透明電極の少なくとも一方は、銀又は銀を主成分とする合金からなる透明銀電極であり、

前記透明銀電極の基材側の面に配置され、窒素原子をヘテロ原子とした複素環を有する窒素含有化合物を含む窒素含有層をさらに有する、光電変換素子。

[2] 前記窒素含有化合物が、下記一般式(1)または(2)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする、[1]に記載の光電変換素子。

[化1]

一般式(1)



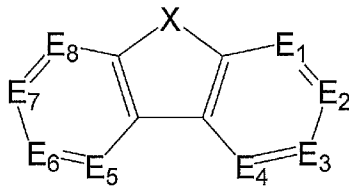
(一般式(1)中、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 の少なくとも一つはアリール基または芳香族複素環を表し、但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 または R_5 が置換基を表すとき、任意の隣同士の置換基が結合して環を形成することはない。)

[化2]

一般式 (2)



(一般式 (2) 中、

Xは、 $-\text{N}(\text{R}_{11})-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ を表し、

E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 、 E_5 、 E_6 、 E_7 及び E_8 は、それぞれ独立に、 $-\text{C}(\text{R}_{12})=$ または $-\text{N}=$ を表し、その少なくとも一つは $-\text{N}=$ を表し、

R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。)

[3] 前記透明銀電極の膜厚が4～15 nmであることを特徴とする、
[1]又は[2]に記載の光電変換素子。

[4] 前記 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ 及び $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{12}$ の少なくとも一つが、重合性の置換基であることを特徴とする、[1]～[3]のいずれか一項に記載の光電変換素子。

[5] 前記光電変換層が、少なくとも1種のp型半導体化合物と、少なくとも1種のn型半導体化合物との混合物であることを特徴とする、[1]～[4]のいずれかに記載の光電変換素子。

[6] 前記p型半導体化合物の、可視光領域から赤外光領域の範囲内の吸収極大波長が、溶液状態において700 nm以上であることを特徴とする、[5]に記載の光電変換素子。

[7] 前記n型半導体化合物が、フラーレン又はフラーレン誘導体であることを特徴とする、[5]又は[6]に記載の光電変換素子。

[8] 前記第1透明電極が陽極であり、前記第2透明電極が陰極である、[1]～[7]のいずれか一項に記載の光電変換素子。

[9] 前記光電変換部が、前記光電変換層と前記第1透明電極との間に配置された電子ブロッキング層と、前記光電変換層と前記第2透明電極との間に配置された正孔ブロッキング層の少なくとも一方をさらに有する、[8]

」に記載の光電変換素子。

〔１０〕 前記第２透明電極が、前記透明銀電極であり、
前記第２透明電極と前記正孔ブロッキング層との間に前記窒素含有層を有することを特徴とする、〔９〕に記載の光電変換素子。

〔１１〕 前記第１透明電極が、前記透明銀電極であり、
前記第１透明電極と前記基材との間に前記窒素含有層を有することを特徴とする、〔９〕又は〔１０〕に記載の光電変換素子。

〔１２〕 前記基材と前記窒素含有層との間、又は前記第２透明電極の前記窒素含有層とは反対側の面に、前記窒素含有層よりも波長５５０nmの光の屈折率が高い高屈折率層をさらに有することを特徴とする、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の光電変換素子。

〔１３〕 可視光領域の光に対して透明であることを特徴とする、〔１〕～〔１２〕のいずれか一項に記載の光電変換素子。

〔１４〕 〔１〕～〔１３〕のいずれか一項に記載の光電変換素子と、前記光電変換素子の電気特性の変化を検出する検出部とを備えることを特徴とする、光センサ。

発明の効果

[0033] 本発明によれば、高い光電変換効率と低い暗電流を同時に満たす、耐久性の高い光電変換素子及び光センサを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1] p n接合導入を導入した、従来の光電変換素子の代表的な断面図である。

[図2]バルクヘテロ構造を導入した、従来の光電変換素子の代表的な断面図である。

[図3]ブロッキング層を導入した、従来の光電変換素子の代表的な断面図である。

[図4]本発明の光電変換素子の一例を示す断面図である。

[図5]本発明の光電変換素子の他の例を示す断面図である。

[図6]本発明の光電変換素子の他の例を示す断面図である。

[図7]本発明の光電変換素子の他の例を示す断面図である。

[図8]本発明の光電変換素子の他の例を示す断面図である。

[図9]本発明の光電変換素子の他の例を示す断面図である。

[図10]本発明の光電変換素子の他の例を示す断面図である。

[図11]本発明の光電変換素子の他の例を示す断面図である。

[図12]本発明の光電変換素子の他の例を示す断面図である。

[図13]本発明の光電変換素子の他の例を示す断面図である。

[図14]本発明の光電変換素子の他の例を示す断面図である。

[図15]本発明の光電変換素子の他の例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0036] 1. 光電変換素子

本発明の光電変換素子は、基材と、当該基材上に配置された第1透明電極と、第2透明電極と、第1透明電極と第2透明電極との間に配置され、光電変換層を有する光電変換部とを有する。第1透明銀電極と第2透明電極の少なくとも一方は、銀または銀を主成分とする透明銀電極である。透明銀電極の基材側の面には、窒素含有化合物を主成分とする窒素含有層がさらに設けられている。第1透明電極と第2透明電極の一方は陽極、他方は陰極であり、好ましくは第1透明電極が陽極、第2透明電極が陰極である。下記で詳細に説明するように、本発明の光電変換素子は、必要な特性などに応じて、さらに電子ブロッキング層、正孔ブロッキング層、高屈折率層などを有していてもよい。

[0037] 図4～図15は、本発明の光電変換素子の層構成の一例を示す断面図である。但し、本発明の光電変換素子の層構成は、これらに限定されるものではない。

図4～6及び10～12は、陰極側に窒素含有層を設けた態様であり、図7～9及び13～15は、陰極側と陽極側の両方に窒素含有層を設けた態様

である。中でも、光照射時のキャリアの移動度向上による光電変換効率の向上と、光遮断時の低暗電流化を両立させるのに十分な光電流／暗電流比が得られやすい観点から、図 1 2 及び図 1 5 で示される層構成が好ましい。

[0038] 図 1 2 に示される光電変換素子は、基材 5 0 と、陽極 5 1（第 1 透明電極）と、電子ブロッキング層 5 9 と、光電変換層 5 8 と、正孔ブロッキング層 6 0 と、窒素含有層 5 4 と、陰極 5 5（透明銀電極、第 2 透明電極）と、高屈折率層 5 6 とがこの順に積層された構造を有する。

[0039] 図 1 5 に示される光電変換素子は、基材 7 0 と、高屈折率層 7 1 と、窒素含有層 7 2 と、陽極 7 3（第 1 透明電極）と、電子ブロッキング層 8 1 と、光電変換層 8 0 と、正孔ブロッキング層 8 2 と、窒素含有層 7 6 と、陰極 7 7（第 2 透明電極）と、高屈折率層 7 8 とがこの順に積層された構造を有する。

[0040] 以下、本発明の光電変換素子を構成する各層について説明する。

[0041] 1 - 1. 基材

本発明の光電変換素子を構成する基材に特に限定はなく、例えばガラス板、樹脂フィルム等を挙げられる。基材は、透明であることが好ましく、透明な基材としては、ガラス板、石英板、透明樹脂フィルムを挙げることができる。

[0042] ガラス板の材質としては、例えば、シリカガラス、ソーダ石灰シリカガラス、鉛ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。これらのガラス材料の表面には、後述する窒素含有層との密着性、耐久性、平滑性の観点から、必要に応じて、研磨等の物理的処理を施したり、無機物または有機物からなる被膜や、これらの被膜を組み合わせたハイブリッド被膜が形成される。

[0043] 樹脂フィルムの材質としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテート

プロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート（TAC）、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン（商品名、JSR社製）あるいはアペル（商品名、三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等が挙げられる。

[0044] 樹脂フィルムの表面には、無機物または有機物からなる被膜や、これらの被膜を組み合わせたハイブリッド被膜が形成されていてもよい。このような被膜及びハイブリッド被膜は、JIS-K-7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$ ）が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下のバリア性フィルム（バリア膜等ともいう）であることが好ましい。またさらには、JIS-K-7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

[0045] 以上のようなバリア性フィルムを形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに当該バリア性フィルムの脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層（有機層）の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0046] バリア性フィルムの形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法

、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載の大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

[0047] 1-2. 第1透明電極、第2透明電極

第1透明電極は、基材上に設けられている。第2透明電極は、第1透明電極と対をなしている。第1透明電極と第2透明電極の一方は陽極であり、他方は陰極である。

[0048] 本発明の光電変換素子においては、第1透明電極及び第2透明電極、すなわち陽極及び陰極の両方が、透明電極である。従来の光電変換素子においては、光が入射する側の電極として透明電極を使用しても、反対側の電極（裏面電極ということがある）には、不透明な金属電極が用いられてきた。しかしながら、裏面電極に金属を用いる場合、光電変換部を通過した光が裏面電極表面で鏡面反射する。光電変換部において反射光による光干渉が起こりうるため、このことは光電変換素子の効率を低下させることがあった。特に光電変換部が薄い光電変換素子においては、干渉による影響が大きくなるものと考えられる。一方、本発明においては、陽極及び陰極の両方を透明な電極とすることによって、上述した干渉による影響を防止し得る。

[0049] なお、本発明の透明電極の「透明」とは、可視光線透過率が50%以上であることを指す。ここで、可視光線透過率は、分光光度計で測定した550nmにおける透過率と定義する。可視光線透過率は、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上であり、上限に特段の制限はない。

[0050] 第1透明電極及び第2透明電極の少なくとも一方、即ち、陽極と陰極の少なくとも一方は、後述する銀または銀を主成分とする透明銀電極である。第1透明電極及び第2透明電極の一方が透明銀電極であるとき、他方は、透明銀電極であってもよいし、透明銀電極以外の他の透明電極であってもよい。中でも、光照射時のキャリアの移動度向上による光電変換効率の向上と、光遮断時の低暗電流化を両立させるのに十分な光電流／暗電流比が得られやす

い観点から、第1透明電極と第2透明電極の両方が、透明銀電極であることが好ましい。

[0051] (透明銀電極)

透明銀電極は、銀または銀を主成分とした合金からなる透明電極である。銀を主成分とする合金（以下、単に「合金」ともいう）としては、銀マグネシウム、銀銅、銀パラジウム、銀パラジウム銅、銀インジウムなどが挙げられる。銀を主成分とした合金とは、合金における銀の含有量が、合金の全質量に対して50質量%以上であることをいう。

[0052] 透明銀電極は、透明である限り、その膜厚に特に限定はないが、4 nm～15 nmの範囲内であることが好ましく、5 nm～12 nmの範囲にあることがさらに好ましい。膜厚が15 nmより厚いと、層の吸収成分または反射成分が多くなり、透明銀電極の透過率が下がり、透明でなくなる場合があるため好ましくない。また、膜厚が4 nmより薄いと、層の導電性が不足する場合があるため好ましくない。

[0053] 透明銀電極のシート抵抗値にも特に限定はないが、 $20 \Omega / \text{sq.}$ 以下が好ましく、さらに $10 \Omega / \text{sq.}$ 以下が好ましい。透明銀電極のシート抵抗値が $20 \Omega / \text{sq.}$ 以下であれば、光電変換効率が向上するため好ましい。

[0054] 電極を得るために銀または合金を成膜する方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、EB法など）等の基材やその他の機能層に対してダメージの少ないドライプロセスを用いる方法などが挙げられる。なかでも蒸着法が好ましく適用される。

尚、透明銀電極は、銀または合金の層が、必要に応じて複数の層に分けて積層された構成であっても良い。

[0055] ここで一般的に銀を主成分とした電極層の成膜においては、核成長型（Volumer-Weber：VW型）で薄膜が成長するため、銀粒子が島状に孤立し易い。特に膜厚が薄いときは、導電性を得ることが困難であり、シート抵抗値が高くなる。したがって、導電性を確保するには膜厚を厚くする

必要があるが、膜厚を厚くすると、光透過率が下がるため、透明電極としては不適であるといった問題があった。

[0056] 上記問題に鑑みて、本発明においては、透明銀電極を、膜厚を厚くすることなく均一に形成するために、窒素含有化合物を含む窒素含有層を予め形成し、当該窒素含有層上に銀または合金からなる透明銀電極を形成する。つまり、後述するように、窒素含有化合物を主成分とする窒素含有層が透明銀電極と基材との間に設けられることを特徴とする。

[0057] 透明銀電極を後述する窒素含有層の上に成膜すると、銀または銀を主成分とした電極層は、単層成長型（Frank-van der Merwe：FW型）で薄膜成長するようになると考えられる。具体的には、透明銀電極層を構成する銀原子が、窒素含有層を構成する窒素原子を含む化合物と相互作用するため、銀原子の窒素含有層表面における拡散距離が減少し、窒素含有層表面における銀の凝集を抑制することが可能となる。その結果、膜厚が薄くとも、銀粒子が均一に分散して島状にならないため、より薄い膜厚で導電性が確保されたものとなり、透明電極の導電性の向上と光透過性の向上との両立を図ることが可能になる。

[0058] さらに上記の方法では、製膜のみで十分な導電性が得られるため、成膜後の高温アニール処理等を行う必要がない。高温アニール処理等を省くことによって、光電変換層などが高温にさらされるのを防止することができるため、光電変換素子の耐久性の向上にもつながる。

[0059] 本発明の光電変換素子の製造工程において、光電変換部を設けた後に製造する透明電極が透明銀電極であれば、他の透明電極（例えば、ITO）を製造する際に必要な厳しい製造条件、例えばアニール処理等を行わなくても導電性が高い電極を形成できる。従って、光電変換部を厳しい製造条件下に曝すことなく透明銀電極を形成できるので、光電変換素子の耐久性向上につながると考えられる。例えば、図4～6や図10～12に示されるように少なくとも光電変換部よりも後に形成される透明電極（図では陰極）を透明銀電極とすることが好ましく、基材が厳しい製造条件下でダメージを受けにくく

する観点から、図7～9や図13～15に示されるように、光電変換部よりも後に形成される透明電極だけでなく、先に形成される透明電極も透明銀電極であることがより好ましい。

[0060] (透明銀電極以外の他の透明電極)

第1透明電極と第2透明電極のうち一方が透明銀電極であるとき、他方は透明銀電極以外の他の透明電極であり得る。他の透明電極としては、上述した可視光線透過率の要件を満たすものである限り特に限定はなく例えば、タングステン酸化物、亜鉛酸化物、インジウム酸化物、スズ酸化物、インジウムスズ酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)、アルミニウム酸化物、アルミニウムスズ酸化物(ATO)、フッ素ドーピングされたスズ酸化物(FTO)、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、レニウム酸化物、ニオブ酸化物、タンタル酸化物、チタン酸化物、ニッケル酸化物、銅酸化物、コバルト酸化物、マンガン酸化物、クロム酸化物等の金属酸化物や、これらの組み合わせを含む電極が挙げられる。

[0061] 他の透明電極は、上記の金属酸化物やそれらの混合物を、蒸着やスパッタリング等の方法により基材上に薄膜を形成させることで、作製することができる。

[0062] 他の透明電極の膜厚は、通常、5nm～5μm、好ましくは5nm～200nmの範囲である。

他の透明電極としてのシート抵抗値は、数百Ω/sq.以下が好ましく、百Ω/sq.以下がより好ましい。

[0063] 1-3. 窒素含有層

本発明における窒素含有層とは、窒素原子をヘテロ原子とした複素環を有する化合物(以下、屢々、「窒素原子を含む化合物」という)を含む層である。窒素含有層は、上述したように、可視光透過率が高く、且つ低抵抗の透明銀電極の形成を可能にするだけでなく、窒素含有層と透明銀電極とを組み合わせた層が、さらに光電変換層と隣接することによって、光照射時のキャリアの移動度向上による光電変換効率の向上と、光遮断時の低暗電流化を両

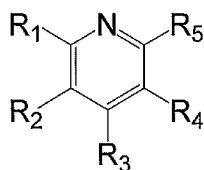
立させるのに十分な光電流／暗電流比を得ることが可能となる。

[0064] 窒素原子を含む化合物は、窒素原子をヘテロ原子とした複素環を有する化合物であるが、芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子を有する芳香族複素環化合物であることが好ましい。なお、本発明において「芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子」とは、非共有電子対を持つ窒素原子であって、当該非共有電子対が不飽和環状化合物の芳香族性に関与しておらず、且つ金属に配位していない窒素原子のことをいう。このような芳香族複素環としては、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環等を挙げることができる。

[0065] 前記窒素原子をヘテロ原子とした複素環は、下記一般式（１）または一般式（２）で表される化合物であることがさらに好ましい。

[化3]

一般式（１）



[0066] 一般式（１）中、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は水素原子または置換基を表す。R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅で表される置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、アリル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロパルギル基等）、アリール基（芳香族炭化水素基ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、イ

ンデニル基、ピレニル基、ビフェニリル基)、芳香族複素環基(但し、一般式(2)で表される構造を有する芳香族複素環基は除く。例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブ

チルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基、ピペリジル基(ピペリジニル基ともいう)、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル基等)、ハ

ロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、フッ化炭化水素基（例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基（例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等）、リン酸エステル基（例えば、ジヘキシルホスホリル基等）、亜リン酸エステル基（例えばジフェニルホスフィニル基等）、ホスホノ基、重合性の置換基（例えば、ビニル基等のラジカル重合性反応基、ビニルエーテル基、エポキシ基等のカチオン重合性反応基、又はアニオン重合性反応基）等が挙げられる。

[0067] これらの置換基の一部は、上記の置換基や一般式（1）で表される基によってさらに置換されていてもよい。ただし、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成することはない。

[0068] 上記置換基自体が重合性の置換基であってもよいし、上記置換基が重合性の置換基でさらに置換されたものであってもよい。即ち、窒素原子を含む化合物は、重合性の置換基を有する化合物であってもよい。窒素含有層が重合性の置換基を有する化合物によって構成されたものであると、窒素含有層の耐久性が向上し、光電変換素子の耐久性向上にもつながると考えられる。また、光電変換効率も向上する。

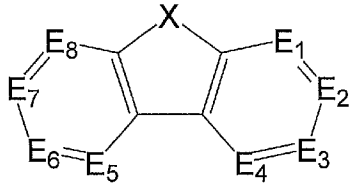
[0069] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 で表される置換基の炭素数は、1～60であることが好ましい。

[0070] 但し、一般式（1）において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 の少なくとも一つは、アリール基または芳香族複素環基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 のうち一つ又は二つがアリール基または芳香族複素環基であり、且つ残りが水素原子であることが好ましい。

[0071]

[化4]

一般式 (2)



[0072] 一般式 (2) 中、Xは、 $-N(R_{11})-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を表す。E₁、E₂、E₃、E₄、E₅、E₆、E₇及びE₈は、 $-C(R_{12})=$ または $-N=$ を表し、E₁、E₂、E₃、E₄、E₅、E₆、E₇またはE₈の少なくとも一つは、 $-N=$ を表す。R₁₁及びR₁₂は、水素原子または置換基を表す。

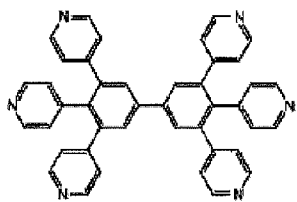
[0073] ここで、R₁₁及びR₁₂で表される置換基は、芳香族複素環基として一般式 (2) で表される基が含まれる以外は、一般式 (1) のR₁、R₂、R₃、R₄及びR₅で表される置換基と同義である。

[0074] 以下に、本発明に係る窒素原子を含む化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

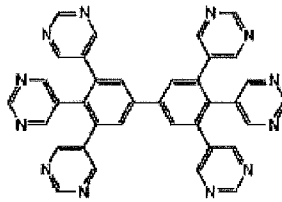
[0075]

[化5]

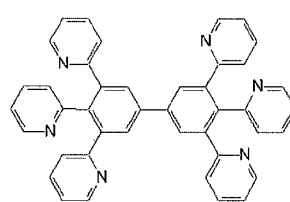
例示化合物 1-1



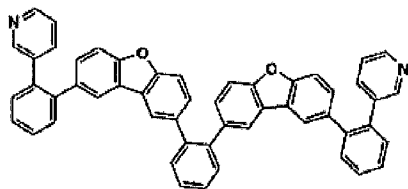
例示化合物 1-2



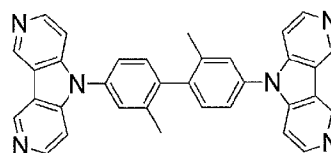
例示化合物 1-3



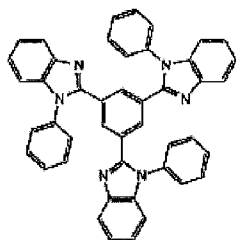
例示化合物 1-4



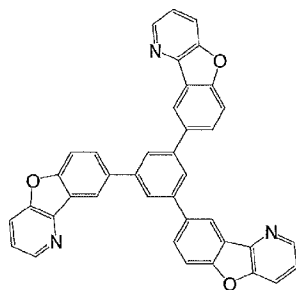
例示化合物 1-5



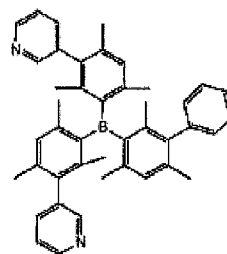
例示化合物 1-6



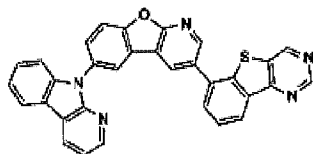
例示化合物 1-7



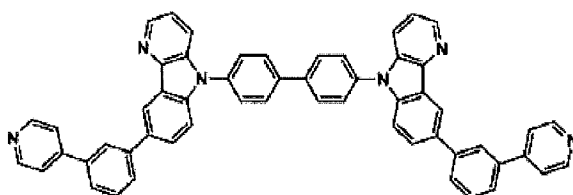
例示化合物 1-8



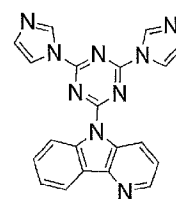
例示化合物 1-9



例示化合物 1-10



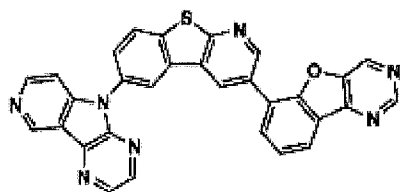
例示化合物 1-11



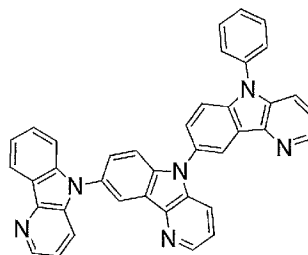
[0076]

[化6]

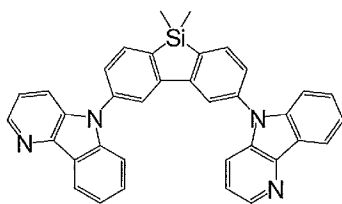
例示化合物 1-12



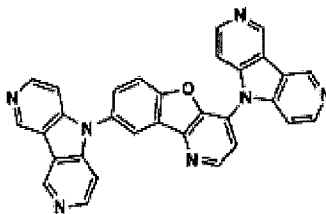
例示化合物 1-13



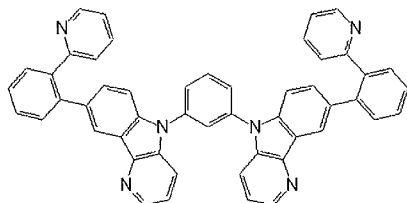
例示化合物 1-14



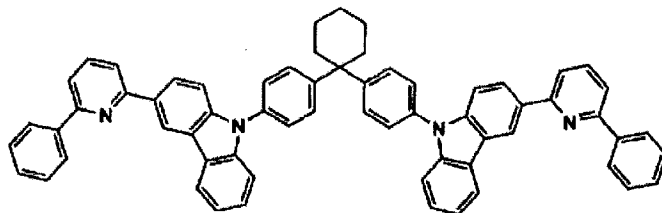
例示化合物 1-15



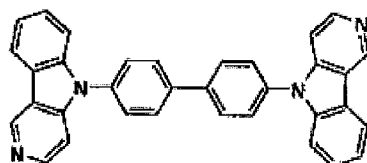
例示化合物 1-16



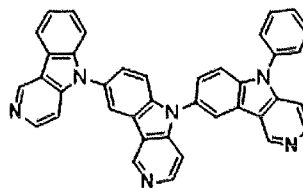
例示化合物 1-17



例示化合物 1-18



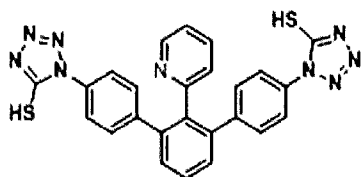
例示化合物 1-19



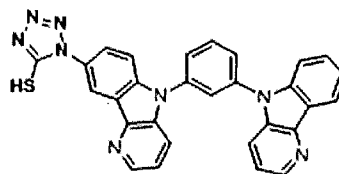
[0077]

[化7]

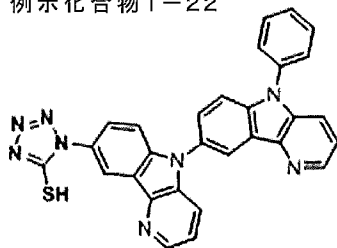
例示化合物 1-20



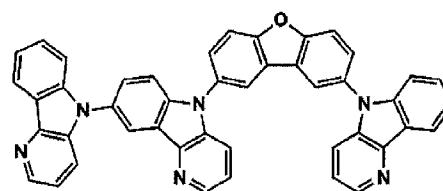
例示化合物 1-21



例示化合物 1-22



例示化合物 1-23

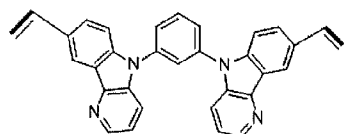


[0078] 以下に、重合性の置換基を有する窒素原子を含む化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

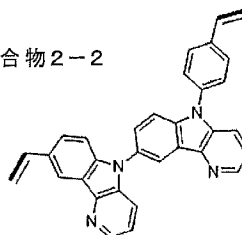
[0079]

[化8]

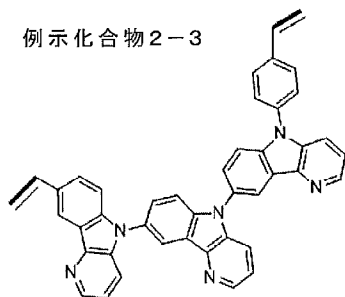
例示化合物 2-1



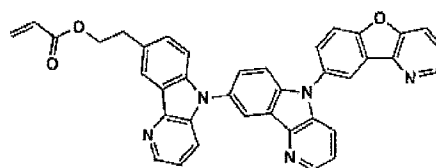
例示化合物 2-2



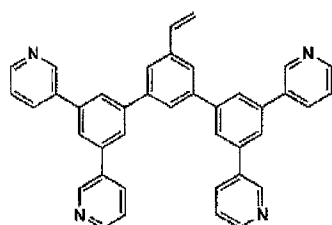
例示化合物 2-3



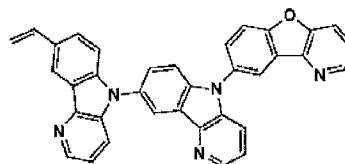
例示化合物 2-4



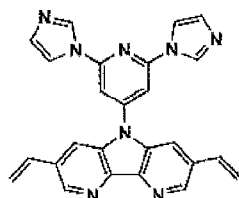
例示化合物 2-5



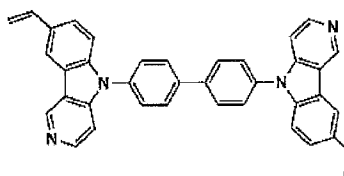
例示化合物 2-6



例示化合物 2-7



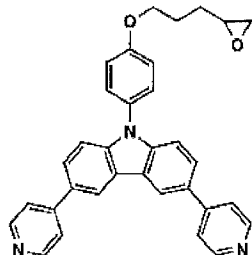
例示化合物 2-8



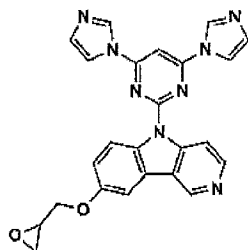
[0080]

[化9]

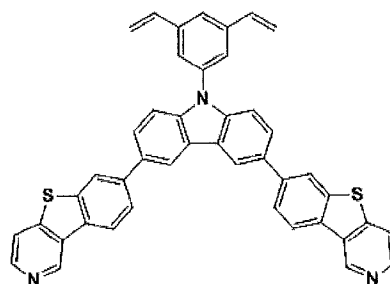
例示化合物 2-9



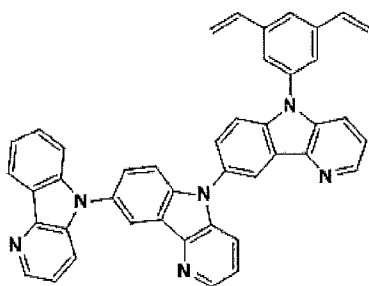
例示化合物 2-10



例示化合物 2-11



例示化合物 2-12

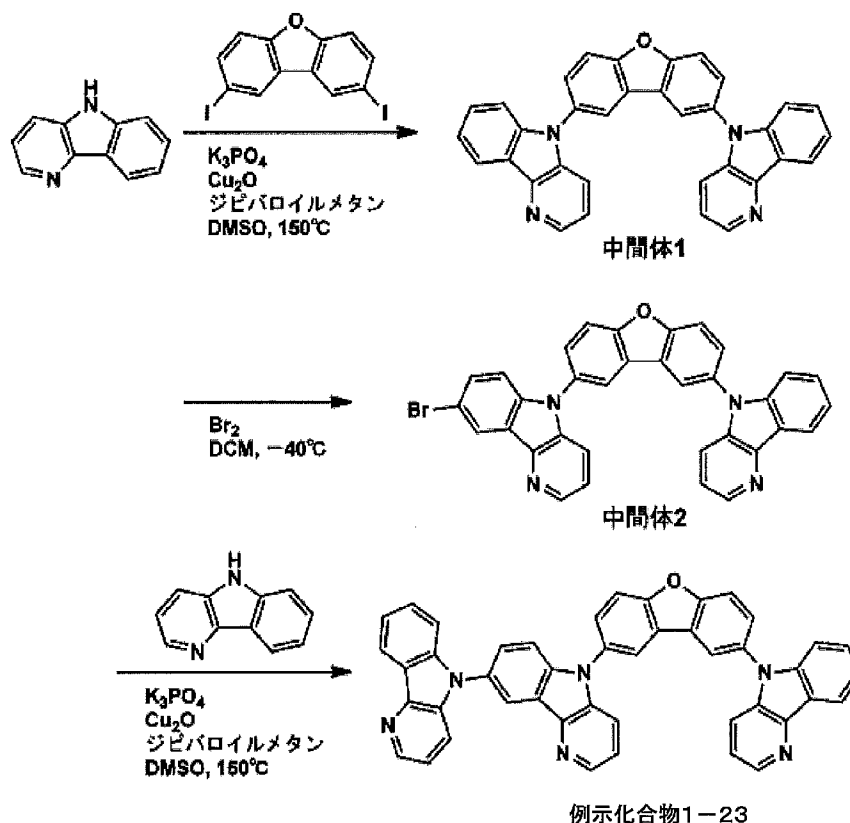


[0081] 窒素原子を含む化合物は、従来公知の合成方法に準じて合成することができる。

以下に、窒素原子を含む化合物の合成例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0082] (合成例：例示化合物 1-23 の合成)

[化10]



[0083] (1) 中間体1の合成

300mlのナスフラスコに、2,8-ジヨードジベンゾフラン(10g、0.024mol)、 δ -カルボリン(2.2等量)、 K_3PO_4 (6等量)、 Cu_2O (0.4等量)及びジビバロイルメタン(1等量)を含むDMSO(ジメチルスロホキシド)(50ml)溶液を加えて、窒素雰囲気下、150°Cで16時間還流する。

その後、室温(25°C)まで戻し、溶液を分液ロートに移して抽出する。酢酸エチルと飽和食塩水を加えて有機相と水相とに分離した後、有機相を取り出し、減圧留去する。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、中間体1の白色固体(6.5g、収率55%)を得る。

[0084] (2) 中間体2の合成

300mlのナスフラスコに、中間体1(6.5g、0.013mol)のDCM(ジクロロメタン)(200ml)溶液を加えて、窒素雰囲気下、-40°Cまで冷却した。このフラスコに Br_2 (1.1等量)を滴下しながら加

え、徐々に室温（25℃）まで戻しながら16時間撹拌する。

その後、溶液を分液ロートに移して抽出を行う。酢酸エチルと飽和食塩水を加えて有機相と水相とに分離した後、有機相を取り出し、減圧留去する。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、中間体2の白色固体（2.0g、収率27%）を得る。

[0085] （3）例示化合物1-23の合成

100mlのナスフラスコに、中間体2（2.0g、0.0035モル）、 δ -カルボリン（1.1等量）、 K_3PO_4 （3等量）、 Cu_2O （0.2等量）及びジビバロイルメタン（0.5等量）を含むDMSO（25ml）溶液を加えて、窒素雰囲気下、150℃で16時間還流する。

その後、室温（25℃）まで戻し、溶液を分液ロートに移して抽出する。酢酸エチルと飽和食塩水を加えて有機相と水相とに分離した後、有機相を取り出し、減圧留去する。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、例示化合物1-23の白色固体（3.0g、76%）を得る。

[0086] また、窒素原子を含み、且つ重合性の置換基を有する化合物を含む窒素含有層は、加熱工程または光照射工程、あるいはその両方の工程を経ることによって、層を硬化させることが好ましい。また、窒素含有層は、2種類以上のモノマーからなる共重合性組成物によって構成されていてもよく、さらに、モノマーがラジカル重合性を有する場合は、重合開始剤を含有していてもよい。

[0087] 窒素原子を含む化合物の含有量は、窒素含有層の全質量に対して70～100質量%であることが好ましく、90～100質量%であることがより好ましい。窒素原子を含む化合物の含有量が70質量%以上あると、透明銀電極を均一な連続膜として形成することが容易になる。

[0088] 窒素含有層の膜厚は、5nm以上100nm以下が好ましく、さらに好ましくは10nm以上50nm以下、特に好ましくは20nm以上30nm以下である。窒素含有層の膜厚が5nm以上であれば、透明銀電極中の銀原子

との相互作用が十分に発揮される。また、窒素含有層の膜厚が100nm以下であれば、窒素含有層と、透明銀電極と、光電変換層との相乗効果によって、高い光電流／暗電流比を得ることが可能となる。

[0089] 窒素含有層の形成方法は、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、EB法など）等の基材やその他の機能層に対してダメージの少ないドライプロセスを用いる方法などである。中でも、蒸着法が好ましく適用される。

[0090] 1-4. 光電変換部

光電変換素部は、第1透明電極と第2透明電極との間に配置されている。光電変換部は、光電変換層を有し、ブロッキング層をさらに有することが好ましい。

[0091] 1-4-1. 光電変換層

光電変換層の層構成としては、p型半導体化合物を含む層とn型半導体化合物を含む層とが積層された積層型（例えば、図4の26、図7の37、図10の57、及び図13の79）、p型半導体化合物とn型半導体化合物とが同一層中で混合されているバルクヘテロ接合型（例えば、図5と6の27、図8と9の38、図11と12の58、図14と15の80）、積層型の中間層にp型半導体化合物とn型半導体化合物が混合した層（i層）を有する構造等が挙げられる。中でも、p型半導体化合物が高分子有機半導体化合物の場合には、p型半導体化合物とn型半導体化合物とが混合しているバルクヘテロ接合型が好ましい。

[0092] バルクヘテロ接合型の光電変換素子は、p型とn型の半導体化合物を適当な比率で混合したものである。したがって、p型とn型の半導体化合物が同一層中で混合されているバルクヘテロ接合型は、p型半導体化合物の層とn型半導体化合物の層とが積層されたヘテロ接合型とは構造が異なる。

[0093] バルクヘテロ接合型の光電変換素子では、p型半導体化合物とn型半導体化合物の接合が混合層のバルク中に一様に存在し、入射光を有効に活用することができる。このバルクヘテロ接合型素子を作製する方法として、真空蒸

着により p 型半導体化合物と n 型半導体化合物を共蒸着して混合層を形成するものと、両者の混合溶液からスピンコートや印刷法により塗布して形成するものがある。

[0094] 光電変換層が p 型半導体化合物を含む層と n 型半導体化合物を含む層の積層体、または p 型半導体化合物と n 型半導体化合物の混合層のいずれの場合も、各層の膜厚に特に限定はない。光電変換層の膜厚は通常 10 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上であり、その下限は、通常、1 μ m 以下、好ましくは 0.5 μ m 以下、より好ましくは 0.2 μ m 以下である。光電変換層の膜厚が 10 nm 以上であることで、均一性が保たれ、短絡を起こしにくくなるため、好ましい。また、光電変換層の厚さが 1 μ m 以下であることで、内部抵抗が小さくなり、かつ電極間の距離が近くなってキャリアの拡散が良好となるため、好ましい。

[0095] (p 型半導体化合物)

光電変換層に用いる p 型半導体化合物に特に限定はないが、低分子有機半導体化合物と高分子有機半導体化合物が挙げられる。

[0096] (低分子有機半導体化合物)

低分子有機半導体化合物の分子量は、上限、下限ともに特に制限されないが、通常 5000 以下、好ましくは 2000 以下であり、一方、通常 100 以上、好ましくは 200 以上である。

[0097] 低分子有機半導体化合物は、p 型半導体化合物としての性能を満たせば特段の制限はないが、具体的には、ナфтаセン、ペンタセン又はピレン等の縮合芳香族炭化水素； α -セキシチオフェン等のチオフェン環を 4 個以上含むオリゴチオフェン類；チオフェン環、ベンゼン環、フルオレン環、ナフタレン環、アントラセン環、チアゾール環、チアジアゾール環及びベンゾチアゾール環のうち少なくとも一つ以上を含み、かつ合計 4 個以上連結したもの；フタロシアニン化合物及びその金属錯体、又はテトラベンゾポルフィリン等のポルフィリン化合物及びその金属錯体、等の大環状化合物等が挙げられる。好ましくは、フタロシアニン化合物及びその金属錯体又はポルフィリン化

合物及びその金属錯体である。

[0098] また、シアニン化合物、スチリル化合物、ヘミシアニン化合物、メロシアニン化合物（ゼロメチンメロシアニン（シンプルメロシアニン）を含む）、3核メロシアニン化合物、4核メロシアニン化合物、ロダシアニン化合物、コンプレックスシアニン化合物、コンプレックスメロシアニン化合物、アロポーラー化合物、オキソノール化合物、ヘミオキソノール化合物、スクアリウム化合物、クロコニウム化合物、アザメチン化合物、クマリン化合物、アリーリデン化合物、アントラキノン化合物、トリフェニルメタン化合物、アゾ化合物、アゾメチン化合物、スピロ化合物、メタロセン化合物、フルオレノン化合物、フルギド化合物、ペリレン化合物、フェナジン化合物、フェノチアジン化合物、キノン化合物、インジゴ化合物、ジフェニルメタン化合物、ポリエン化合物、アクリジン化合物、アクリジノン化合物、ジフェニルアミン化合物、キナクリドン化合物、キノフタロン化合物、フェノキサジン化合物、フタロペリレン化合物、クロロフィル化合物が挙げられる。

なお、低分子有機半導体化合物としては、一種の化合物を用いてもよいし、複数種の化合物の混合物を用いてもよい。

[0099] フタロシアニン化合物及びその金属錯体又はポルフィリン化合物及びその金属錯体の合成方法には、特段の制限はなく、公知の方法に従って合成することができる。例えば、公知文献（The Porphyrin Handbook（2003）, Volume 15, edited by Karl M. Kadish, Kevin M. Smith, Roger Guillard）に記載の方法が挙げられる。

[0100] 低分子有機半導体化合物を含む層の成膜方法としては、蒸着法及び塗布法などがあげられる。また、低分子有機半導体化合物前駆体を塗布し、低分子有機半導体化合物前駆体を低分子有機半導体化合物に変換することにより成膜を行う方法もある。塗布成膜できるというプロセス上の利点からは後者が好ましい。後者の方法は、リバースロールコート法、グラビアコート法、キスコート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法

、ワイヤーバーバーコート法、パイプドクター法、含浸・コート法、カーテンコート法等が挙げられ、例えば、国際公開第2007/126102号に記載されている方法に従って行うことができる。

[0101] (高分子有機半導体化合物)

高分子有機半導体化合物に特に限定はない。例えば、ポリチオフェン、ポリフルオレン、ポリフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリアセチレン又はポリアニリン等の共役ポリマー半導体；アルキル基やその他の置換基が置換されたオリゴチオフェン等のポリマー半導体などが挙げられる。また、二種以上のモノマー単位を共重合させた半導体ポリマーを用いることもできる。

[0102] 高分子有機半導体化合物としては、種々の公知の化合物を用いることができる。高分子有機半導体化合物の例としては、Handbook of Conducting Polymers, 3rd Ed. (全2巻), 2007、Materials Science and Engineering, 2001, 32, 1-40、Pure Appl. Chem. 2002, 74, 2031-3044、Handbook of THIOPHENE-BASED MATERIALS (全2巻), 2009などの公知文献に記載されたポリマーが挙げられる。また、これら公知のポリマーの誘導体、又はこれら公知のポリマーを構成するモノマーを組み合わせることにより合成し得るポリマーを用いることもできる。なお、高分子有機半導体化合物としては一種の化合物を用いてもよいし、複数種の化合物の混合物を用いてもよい。

[0103] さらに、高分子有機半導体化合物を構成するモノマーの骨格及びモノマーの置換基は、高分子有機半導体化合物の溶解性、結晶性、成膜性、HOMOレベル及びLUMOレベル等を制御するために、適宜選択することができる。また、高分子有機半導体化合物を含む層を塗布法により形成できるという観点からは、高分子有機半導体化合物は有機溶媒に可溶なものであることが好ましい。

[0104] p型半導体化合物は、可視光領域から赤外光領域の範囲内における溶液状態での吸収極大波長が700nm以上であることが好ましい。また、赤外光領域に光の吸収ピークを有する化合物は可視光の透過率が高いため、光電変換部を透明に形成することが可能となる。

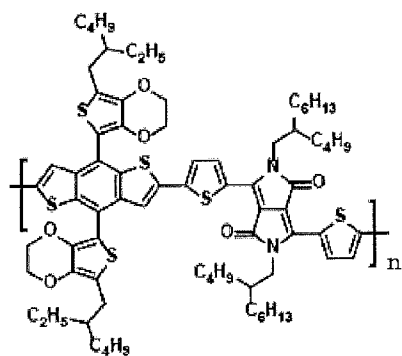
[0105] p型半導体化合物の吸収特性は以下のように測定することができる。市販のジクロロメタンを用いて $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ (mol/L)の溶液を調製し、1cmの角型セルを用いて日立製作所製U-3300の分光光度計を用いて吸収スペクトルを測定する。

[0106] 以下に、p型半導体化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されることはない。

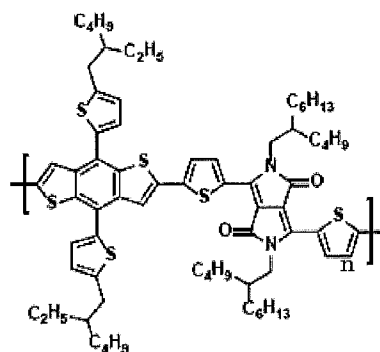
[0107]

[化11]

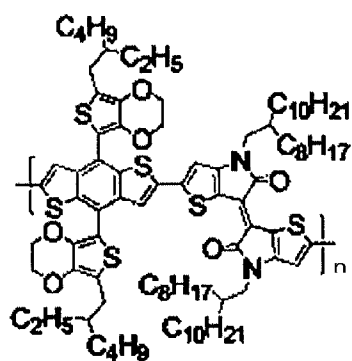
例示化合物3-1



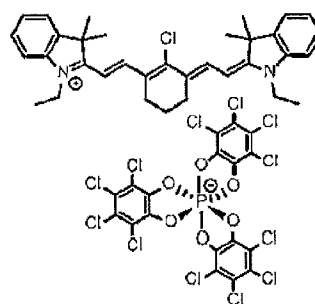
例示化合物3-2



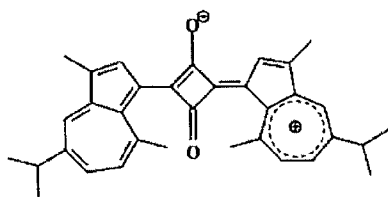
例示化合物3-3



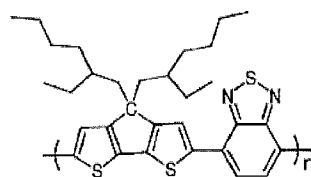
例示化合物3-4



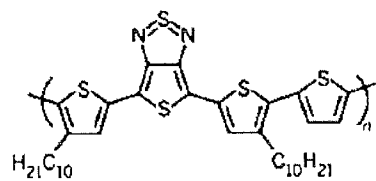
例示化合物3-5



例示化合物3-6



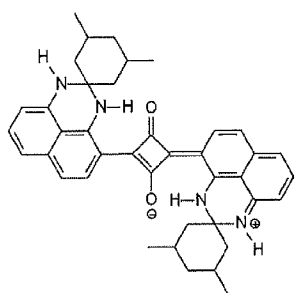
例示化合物3-7



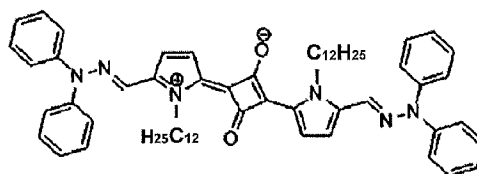
[0108]

[化12]

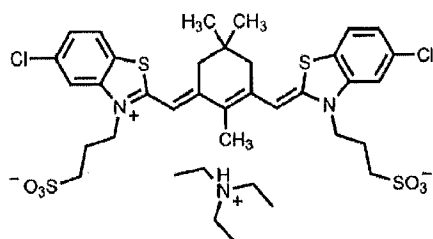
例示化合物 3-8



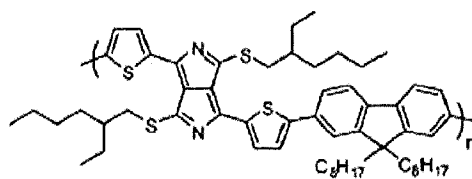
例示化合物 3-9



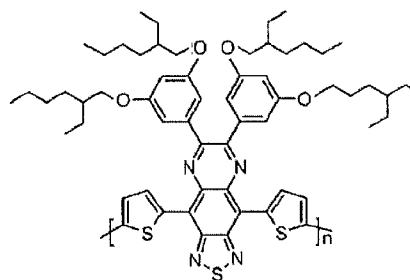
例示化合物 3-10



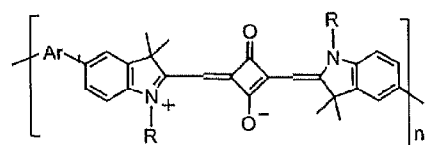
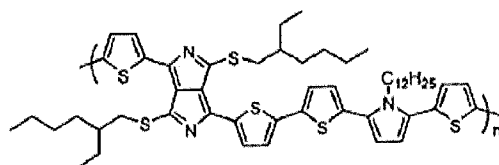
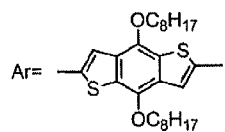
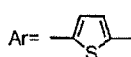
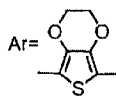
例示化合物 3-11



例示化合物 3-13



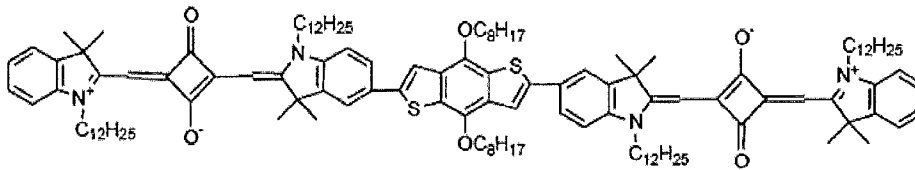
例示化合物 3-12

例示化合物
3-14例示化合物
3-15例示化合物
3-16

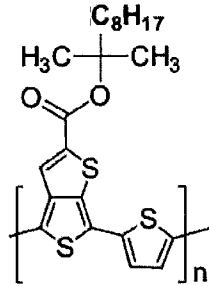
[0109]

[化13]

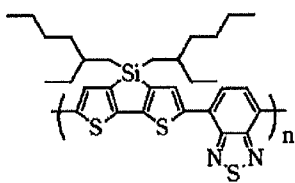
例示化合物 3-17



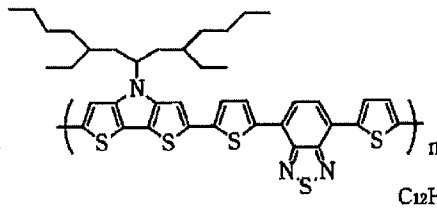
例示化合物 3-18



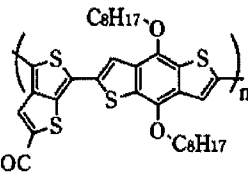
例示化合物 3-19



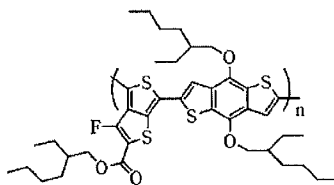
例示化合物 3-20



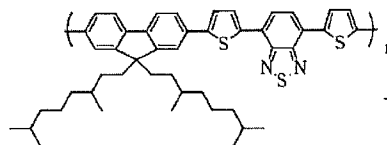
例示化合物 3-21



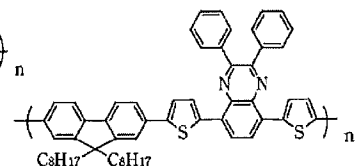
例示化合物 3-22



例示化合物 3-23



例示化合物 3-24



[0110] なお、前記例示化合物 3-1 ~ 3-24 は、いずれも可視光領域から赤外光領域の範囲内における溶液状態での吸収極大波長が700 nm以上の化合物である。

[0111] (n型半導体化合物)

光電変換層に含まれる n 型半導体化合物に特に限定はないが、フラーレン (C60、C70、C76等) 化合物；オクタアザポルフィリン；前述した p 型半導体化合物のパーフルオロ体；ナフタレンテトラカルボン酸無水物、

ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、ペリレンテトラカルボン酸無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド等の芳香族カルボン酸無水物やそのイミド化物；及び、これらの化合物を骨格として含む誘導体などが好ましい。

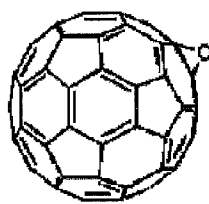
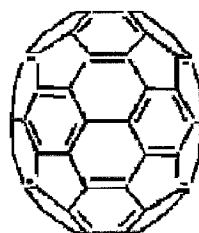
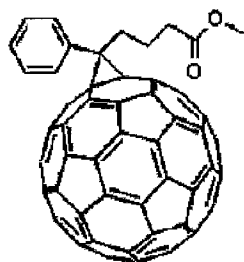
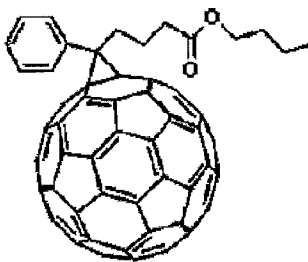
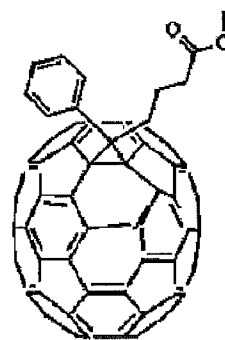
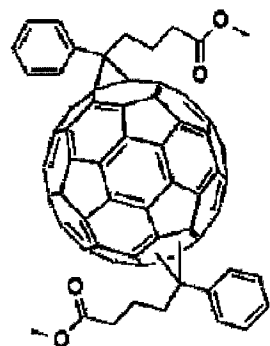
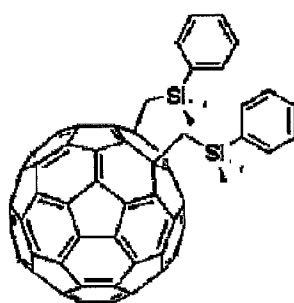
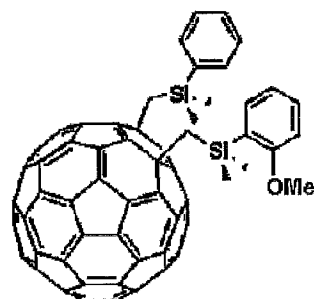
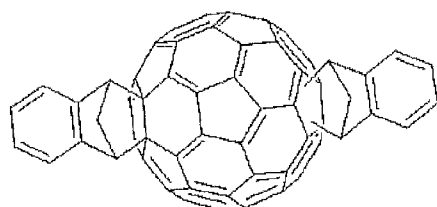
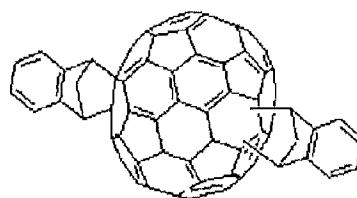
[0112] 上記化合物の中でも、フラーレン (C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 等) 化合物が好ましい。より好ましくは、 C_{60} フラーレン化合物、 C_{70} フラーレン化合物である。特に好ましくは、それぞれ独立して炭素数1～50の有機基を2～4個有する C_{60} フラーレン化合物又は C_{70} フラーレン化合物である。ここで、有機基同士は連結して環を形成していても良い。

[0113] それぞれ独立して炭素数1～50の有機基を2個有するフラーレン化合物の具体例としては、下式に示すS I M E F若しくはS I M E F 2のように、ケイ素原子上に芳香環基が結合しているシリルアルキル基を2個有するフラーレン化合物が挙げられる。また、有機基同士が連結して環を形成しているものの具体例としては、下式に示す $C_{60}(Ind)_2$ 若しくは $C_{70}(Ind)_2$ 等の環がインダン構造を有するフラーレン； $C_{60}(QM)_2$ 若しくは $C_{70}(QM)_2$ 等の環がキノジメタン構造を有するフラーレン；並びにPCBM、 C_{70} PCBM、及びbis-PCBM等のメタノフラーレン等が挙げられる。

[0114] なお、n型半導体化合物は、一種の化合物で構成されていてもよいし、複数種の化合物の混合物であってもよい。

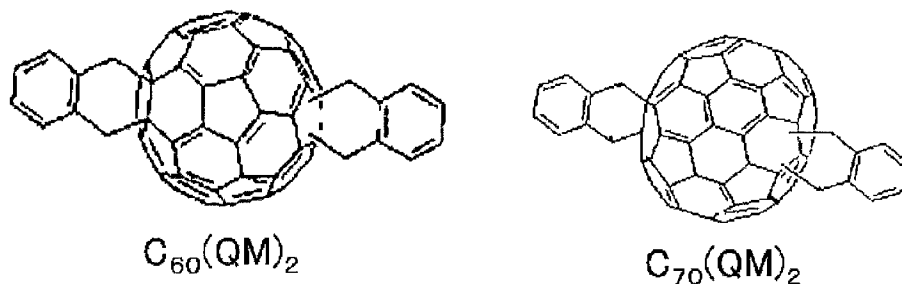
[0115] 以下にフラーレン化合物の具体例を挙げるが、例示のものには限定されない。

[化14]

**C₆₀****C₆₀O****C₇₀****PCBM****PCBNB****C₇₀PCBM****bisPCBM****SIMEF****SIMEF2****C₆₀(Ind)₂****C₇₀(Ind)₂**

[0116]

[化15]



- [0117] フラーレン化合物を含むn型半導体層を塗布法によって成膜するためには、フラーレン化合物自体が液状であるか、又はフラーレン化合物が何らかの溶媒に対して溶解性が高いことが好ましい。
- [0118] フラーレン化合物の合成方法に特に制限はなく、公知の方法に従って合成することができる。例えば、S I M E F若しくはS I M E F 2のような、ケイ素原子上に芳香環基が結合しているシリルアルキル基を有するフラーレンは、国際公開第2008/059771号やJ. Am. Chem. Soc., 2008, 130(46), 15429-15436などの公知文献に従って合成可能である。
- [0119] $C_{60}(Ind)_2$ 若しくは $C_{70}(Ind)_2$ 等の環がインダン構造を有するフラーレン、並びに $C_{60}(QM)_2$ 若しくは $C_{70}(QM)_2$ 等の環がキノジメタン構造を有するフラーレンは、Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993, 32, 78-80、Tetrahedron Lett. 1997, 38, 285-288、国際公開第2008/018931号、及び国際公開第2009/086210号などの公知文献に従って合成可能である。
- [0120] PCBM、 C_{70} PCBM若しくはbis-PCBM等のメタノフラーレンは、J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1997 1595、Thin Solid Films 489 (2005) 251-256、Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 1979-1987、及びJ. Org. Chem. 1995, 60, 532-538などの公知文献に従って合成可能である。

[0121] 本発明において、p型半導体から効率良くn型半導体へと電子を移動させるためには、p型半導体化合物のLUMO準位に合わせて、n型半導体化合物を選択することが好ましい。具体的には、p型半導体化合物のLUMO準位が、n型半導体化合物のLUMO準位より浅い位置にあることが好ましい。

[0122] 1-4-2. ブロッキング層

本発明の光電変換素子の光電変換部は、電子ブロッキング層（例えば、図6の28、図9の39、図12の59、図15の81）及び正孔ブロッキング層（例えば、図6の29、図9の40、図12の60、図15の82）から選ばれる少なくとも1種をさらに含むことが好ましい。

[0123] （電子ブロッキング層）

電子ブロッキング層は、陽極と陰極の間に逆バイアス電圧を印加したときに、陽極側から光電変換部に電子が注入されてしまうことで暗電流が増加してしまうのを抑制するために設けられている。

[0124] 電子ブロッキング層には、電子供与性の有機化合物を用いることができる（以下、電子ブロッキング化合物と称する）。具体的には、低分子化合物では、N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-（1, 1'-ビフェニル）-4, 4'-ジアミン（TPD）や4, 4'-ビス[N-（ナフチル）-N-フェニル-アミノ]ビフェニル（ α -NPD）等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリーールアルカン、ブタジエン、4, 4', 4''-トリス（N-（3-メチルフェニル）N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（m-MTDATA）、ポルフィン、テトラフェニルポルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポリフィリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジザゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アニールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体

、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体などを用いることができ、高分子材料では、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、ジアセチレン等の重合体や、その誘導体を用いることができる。

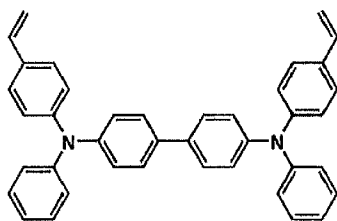
[0125] 本発明において、前記電子ブロッキング化合物が、重合性の置換基を有する化合物であってもよい。

前記重合性の置換基としては、前述と同様に、例えば、ラジカル重合性、カチオン重合性、またはアニオン重合性を有する置換基が挙げられる。重合性の置換基としては、ビニル基が好ましい。

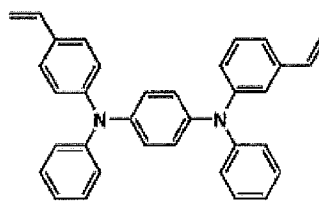
[0126] 以下に、重合性の置換基を有する電子ブロッキング化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

[化16]

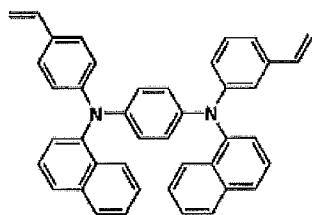
例示化合物4-1



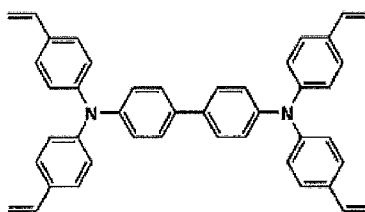
例示化合物4-2



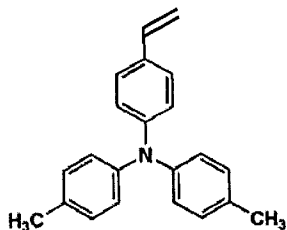
例示化合物4-3



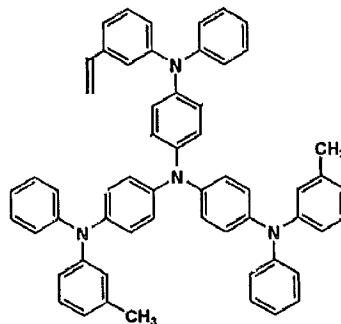
例示化合物4-4



例示化合物4-5



例示化合物4-6



[0127] 重合性の置換基を有する電子ブロッキング化合物を用いて構成された電子ブロッキング層は、加熱工程または光照射工程、あるいはその両方の工程を経ることによって、層を硬化させることが好ましい。また、電子ブロッキング層は、2種類以上のモノマーからなる共重合性組成物によって構成されていてもよく、さらに、モノマーがラジカル重合性の場合は、重合開始剤を含有していてもよい。

[0128] 電子ブロッキング層の膜厚は、10 nm以上200 nm以下が好ましく、さらに好ましくは20 nm以上100 nm以下、特に好ましくは30 nm以上80 nm以下である。この膜厚が薄すぎると、暗電流抑制効果が低下して

しまい、厚すぎると光電変換効率が低下してしまうためである。

[0129] (正孔ブロッキング層)

正孔ブロッキング層は、陽極と陰極間に逆バイアス電圧を印加したときに、陰極側から光電変換部に正孔が注入されてしまうことで暗電流が増加してしまうのを抑制するために設けられている。

[0130] 正孔ブロッキング層には、電子受容性の有機材料を用いることができる（以下、正孔ブロッキング化合物と称する）。正孔ブロッキング化合物としてはC60、C70をはじめとするフラーレンやカーボンナノチューブ、及びそれらの誘導体や、1,3-ビス(4-tert-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジアゾリル)フェニレン(OXD-7)等のオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、バソクプロイン、バソフェナントロリン、及びこれらの誘導体、トリアゾール化合物、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体、ビス(4-メチル-8-キノリナート)アルミニウム錯体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール化合物などを用いることができる。

[0131] 正孔ブロッキング層の膜厚は、10nm以上200nm以下が好ましく、さらに好ましくは20nm以上100nm以下である。この膜厚が薄すぎると、暗電流抑制効果が低下してしまい、厚すぎると光電変換効率が低下してしまうためである。

[0132] このように、電子ブロッキング層と正孔ブロッキング層の少なくとも一方を設けることによって、暗電流抑制効果を得ることができる。また、電子ブロッキング層と正孔ブロッキング層の両方を設けることによって、より高い暗電流抑制効果が期待できるためより好ましい。

[0133] 1-5. 高屈折率層

本発明の光電変換素子は、さらに高屈折率層を有してもよい。光電変換素子は、基材と窒素含有層との間（例えば、図13～15の72のように、基材と窒素含有層の間）、又は第2透明電極の窒素含有層とは反対側の面（例えば、図10～12の56や、図13～15の78のように、透明銀電極の

上)の少なくとも一方として、前記窒素含有層よりも屈折率の高い高屈折率層を有することが好ましい。高屈折率層は、隣接する窒素含有層、もしくは前記透明電極を挟持して隣接する窒素含有層よりも高い屈折率を有する層である。高屈折率層を設けることによって、光電変換素子の可視光透過率を向上させ、光電変換効率を高めることが可能となる。

[0134] 高屈折率層の波長550nmにおける屈折率は、窒素含有層の屈折率($n = 1.7 \sim 1.8$)より0.1以上高いことが好ましく、0.3以上高いことがさらに好ましい。このような高屈折率層は、高い屈折率と、光透過性とを有する材料で構成されるものである。高屈折率層を構成する化合物としては、例えば、酸化チタン(TiO_2 : $n = 2.3 \sim 2.5$)、酸化ジルコニウム(ZrO : $n = 2.4$)、酸化カドミウム(CdO : $n = 2.49$)、酸化インジウムスズ(ITO : $n = 2.1 \sim 2.2$)、酸化ハフニウム(HfO_2 : $n = 1.9 \sim 2.1$)、五酸化タンタル(Ta_2O_5 : $n = 2.16$)、酸化ニオブ(Nb_2O_5 : $n = 2.2 \sim 2.4$)等を挙げることができる。

[0135] これらの高屈折率層は、真空蒸着法等の基材やその他の機能層に対して、ダメージの少ないドライプロセスを用いて成膜する方法が好ましく適用される。

[0136] 高屈折率層の膜厚に特に限定はないが、5nm以上100nm以下が好ましく、さらに好ましくは10nm以上50nm以下、特に好ましくは20nm以上30nm以下である。高屈折率層の膜厚が5nm以上100nm以下であれば、光電変換部の不要な光の吸収や反射を抑制する効果が高いため好ましい。

[0137] 1-6. その他の層

本発明の光電変換素子は、上述した基材、第1透明電極及び第2透明電極、窒素含有層、光電変換部(光電変換層、ブロッキング層)、高屈折率層の他に、その他の層(保護層あるいは封止層)をさらに有してもよい。

[0138] 保護層あるいは封止層は、酸素や水分等との接触を防止する目的で設けることができる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化

物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリパラキシレン、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜、さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性プラスチック、金属などで素子部分をカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。この場合、吸水性の高い物質をパッケージング内に存在させることも可能である。

[0139] また、透明銀電極を陰極として用いる場合、電極層の上部が保護膜で覆われていたり、別の導電性層が積層されていても良い。この場合、光電変換素子の光透過性を損なうことのないように、保護膜及び導電性層も光透過性を有することが好ましい。また、透明銀電極を陽極として用いる場合、窒素含有層と基材との間にも、必要に応じた層を設けた構成としても良い。

[0140] 2. 光センサ

本発明の光センサは、本発明の光電変換素子と、光電変換素子の電気特性の変化を検出する検出部とを備える。

[0141] 光電変換素子は、光電池と、光センサとに大別できる。光電池は発電装置であるため、光エネルギーを電気エネルギーに変換する効率が重要な性能となるが、暗所での電流である暗電流は機能上問題にならない。さらに、発電に必要な光をカットするフィルタは通常不要である為、フィルタ由来の課題も発生しない。一方、光センサは、明・暗信号を高い精度で電気信号に変換することが重要な性能となるため、光量を電流に変換する効率も重要な性能であるが、暗所で信号を出力するとノイズとなるため、低い暗電流が要求される。さらに、検出不要な光をカットする為のフィルタを具備する場合もある。

[0142] 本発明の光電変換素子を光センサとして用いる場合、入射した光量に応じた電気特性の変化を検出する検出部を設けることで、光センサを構成することができる。検出部としては、光電変換部に検出対象の光が照射された場合に生じる起電力を測定するものや、光電変換部に検出対象の光が照射された場合における光電変換部の電流－電圧特性を測定するもの等を挙げることが

できる。具体的には、例えば赤外線センサとして用いる場合、四個の光電変換部をブリッジ接続にして、互いに向かい合う二つの光電変換部に光遮断構造を設けると共に、向かい合う他の二つの光電変換部に外部からの光が入射されるような構造を設け、中間点の電位差を検出できるような回路を構成する。この場合、赤外光が入射しない場合は中間点の電位差は0だが、赤外光が入射すると、遮光していない光電変換部だけ抵抗値が変化して中間点に電位差が生じ、この電位差に基づいて赤外光を検出可能になる。このような光センサは、例えば赤外光を用いた光通信の受光器や赤外光透明光センサとして用いることができる。

[0143] また、光センサとしては、光電変換素子を直線状に配したラインセンサや、平面上に配した2次元センサの形態とすることができる。ラインセンサでは、スキャナー等の様に光学系及び駆動部を用いて光画像情報を電気信号に変換し、2次元センサでは、撮像モジュールのように光画像情報を光学系でセンサ上に結像させ電気信号に変換することで撮像素子として機能させることができる。

更に、本発明に係る光センサは、発光素子、例えば、LED、或いは有機EL素子と組み合わせて、受発光一体型のデバイスとして使用することもできる。

[0144] 本発明に係わる光電変換素子を光センサとして使用する場合には、陽極と陰極間に逆のバイアス電圧を印加し、例えば、一对の電極間に、好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ V/cm}$ 以上、 $1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ 以下の範囲内で任意の所定電場を印加することができる。印加電場は $1 \times 10^2 \text{ V/cm}$ 以上、 $1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ 以下がより好ましい。

[0145] さらに、マイクロレンズアレイを受光素子の上部に形成することにより、集光効率を向上させてもよい。

実施例

[0146] 以下に、本発明の実施例を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0147] (本発明：光電変換素子 1-1 の作製)

本発明の光電変換素子 1-1 の作製手順を、図 12 を参照し、説明する。

まず、透明な無アルカリガラス製の基材 50 上に、ITO からなる陽極 51 を、スパッタ法により形成した。この際、透明基板 50 を、電極材料として ITO のターゲットが取り付けられたスパッタ装置の基板ホルダーに固定した。次いで、スパッタ装置の処理室内において、成膜速度 0.3 nm/秒 ~ 0.5 nm/秒で、膜厚 150 nm の ITO からなる透明な陽極 51 を成膜した。

[0148] ITO 電極が形成された基板をスパッタ装置から取出した。メチルエチルケトン を溶媒とし、電子ブロッキング化合物として例示化合物 4-1 を 1 質量%溶解した溶液を、窒素雰囲気下にて該電極 51 上に 500 rpm でスピコートした。その後、ホットプレート上に移動させて 110℃ で 10 分間加熱することで乾燥及び重合反応を行い、膜厚 30 nm の電子ブロッキング層 59 を成膜した。

[0149] 次に、p 型半導体化合物として例示化合物 3-6 と、n 型半導体化合物として PCBM とを質量比が 1 : 4 となるように混合し、混合物の濃度が 5 質量%となるようにトルエンに溶解させた。この溶液を、窒素雰囲気下にて前記電子ブロッキング層 59 上に 300 rpm でスピコートした。その後、ホットプレート上に移動させて 120℃ で 30 分間加熱することで乾燥を行い、膜厚 120 nm の p 型半導体化合物と n 型半導体化合物が混合された光電変換層 58 を成膜した。

[0150] 前記光電変換層 58 まで成膜された基板を真空蒸着装置に移動し、蒸着室内を真空度 4×10^{-4} Pa まで減圧した。その後、正孔ブロッキング化合物として C60 フラーレン化合物を、蒸着速度 0.1 nm/秒 ~ 0.2 nm/秒で膜厚が 20 nm となるように蒸着して、正孔ブロッキング層 60 を成膜した。

[0151] 次に、窒素原子を含んだ化合物として例示化合物 1-3 を、蒸着速度 0.1 nm/秒 ~ 0.2 nm/秒で膜厚が 30 nm となるように蒸着して、窒素

含有層 54 を成膜した。

[0152] さらに、銀を蒸着速度 0.1 nm/秒～0.2 nm/秒で膜厚が 7 nm となるように蒸着して、陰極 55 となる透明銀電極を成膜した。

[0153] 最後に酸化チタン (TiO_2 、屈折率 2.4) を、蒸着速度 0.1 nm/秒～0.2 nm/秒で蒸着し、陰極 55 の上に膜厚 30 nm の酸化チタン (TiO_2) からなる高屈折率層 56 を成膜した。

[0154] 本発明の光電変換素子 1-1 の作製は以上であるが、前記真空蒸着法による成膜のうち、正孔ブロッキング層 60、窒素含有層 54 及び陰極 55 の成膜は抵抗加熱蒸着法で実施し、高屈折率層 56 の成膜は電子線蒸着法で実施した。

[0155] その他、下記に説明するように本発明の光電変換素子 1-2～1-19、及び比較の光電変換素子 1-20～1-22 を作製した。

[0156] (本発明：光電変換素子 1-2 の作製)

前記光電変換素子 1-1 の作製において、陰極 55 の銀の膜厚を 10 nm にした以外は光電変換素子 1-1 と全く同様にして、光電変換素子 1-2 を作製した。

[0157] (本発明：光電変換素子 1-3 の作製)

前記光電変換素子 1-1 の作製において、銀に対する銅の比率が 3 質量% となるように蒸着速度を調整して、膜厚 5 nm の銀と銅の合金からなる陰極 55 を成膜した以外は光電変換素子 1-1 と全く同様にして、光電変換素子 1-3 を作製した。

[0158] (本発明：光電変換素子 1-4 の作製)

前記光電変換素子 1-1 の作製において、基材 50 を PET (帝人デュポンフィルム (株) 社製、テイジン (登録商標) テترون (登録商標) フィルム K) に変更した以外は光電変換素子 1-1 と全く同様にして、光電変換素子 1-4 を作製した。

[0159] (本発明：光電変換素子 1-5～1-8 の作製)

前記光電変換素子 1-1 の作製において、窒素含有層 54 にそれぞれ例示

化合物 1-5、1-11、1-13、1-23 を用いた以外は光電変換素子 1-1 と全く同様にして、光電変換素子 1-5 ~ 1-8 を作製した。

[0160] (本発明：光電変換素子 1-9 ~ 1-11 の作製)

前記光電変換素子 1-1 の作製において、光電変換層 58 の p 型半導体化合物として、それぞれ例示化合物 3-2、3-5、3-12 を用いた以外は光電変換素子 1-1 と全く同様にして、光電変換素子 1-9 ~ 1-11 を作製した。

[0161] (本発明：光電変換素子 1-12 の作製)

本発明の光電変換素子 1-12 の作製手順を、図 15 を参照し、説明する。

先ず、真空蒸着装置内を真空度 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、酸化チタン (TiO_2) を、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で透明な無アルカリガラス製の基材 70 上に蒸着し、膜厚 30 nm の酸化チタン (TiO_2) からなる高屈折率層 71 を成膜した。

[0162] 次に、窒素原子を含んだ化合物として例示化合物 1-3 を、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で膜厚が 30 nm となるように蒸着して、窒素含有層 72 を成膜した。

[0163] 銀を、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で膜厚が 12 nm となるように蒸着して、透明銀電極を陽極 73 として成膜した。

[0164] 陽極 73 までが形成された基板を真空蒸着装置から取出した。メチルエチルケトンを経済とし、電子ブロッキング化合物として例示化合物 4-1 を 1 質量%溶解した溶液を、窒素雰囲気下にて該電極 73 上に 500 rpm でスピンコートした。その後、ホットプレート上に移動させて 110°C で 10 分間加熱することで乾燥及び重合反応を行い、膜厚 30 nm の電子ブロッキング層 81 を成膜した。

[0165] 次に、p 型半導体化合物として例示化合物 3-6 と、n 型半導体化合物とし PCBM とを、質量比が 1 : 4 となるように混合し、混合物の濃度が 5 質量%となるようにトルエンに溶解させた。この溶液を、窒素雰囲気下にて前

記電子ブロッキング層59上に300rpmでスピコートした。その後、ホットプレート上に移動させて120℃で30分間加熱することで乾燥を行い、膜厚120nmの、p型半導体化合物とn型半導体化合物が混合された光電変換層80を成膜した。

[0166] 前記光電変換層80まで成膜された基板を真空蒸着装置に移動し、蒸着室内を真空度 4×10^{-4} Paまで減圧した後、正孔ブロッキング化合物としてC60を、蒸着速度0.1nm/秒~0.2nm/秒で膜厚が20nmとなるように蒸着して、正孔ブロッキング層82を成膜した。

[0167] 次に、窒素原子を含む化合物として例示化合物1-3を、蒸着速度0.1nm/秒~0.2nm/秒で膜厚が30nmとなるように蒸着して、窒素含有層76を成膜した。

[0168] 銀を、蒸着速度0.1nm/秒~0.2nm/秒で膜厚が7nmとなるように蒸着して、透明銀電極である陰極77を成膜した。

[0169] 最後に酸化チタン(TiO_2 、屈折率2.4)を、蒸着速度0.1nm/秒~0.2nm/秒で陰極77の上に蒸着し、膜厚30nmの酸化チタン(TiO_2)からなる高屈折率層78を成膜した。

[0170] 本発明の光電変換素子1-12の作製は以上であるが、前記真空蒸着法による成膜のうち、正孔ブロッキング層82、窒素含有層72、76、陽極73、及び陰極77の成膜は抵抗加熱蒸着法で実施し、高屈折率層71、78の成膜は電子線蒸着法で実施した。

[0171] (本発明：光電変換素子1-13の作製)

前記光電変換素子1-12の作製において、陽極73の銀の膜厚を9nmにした以外は光電変換素子1-12と全く同様にして、光電変換素子1-13を作製した。

[0172] (本発明：光電変換素子1-14の作製)

前記光電変換素子1-12の作製において、基材70をPET(帝人デュポンフィルム(株)社製、テイジン(登録商標)テترون(登録商標)フィルムK)とし、さらに、窒素含有層72の成膜を下記のようにした以外は

光電変換素子 1-12 と全く同様にして、光電変換素子 1-14 を作製した。

窒素含有層 72 の成膜： 酢酸メチルを溶媒とし、窒素原子を含んだ化合物として例示化合物 2-12 を 1 質量%溶解した溶液を、窒素雰囲気下にて前記高屈折率層 71 上に 500 rpm でスピコートした。その後、ホットプレート上に移動させて 100℃ で 30 分間加熱することで乾燥及び重合反応を行い、膜厚 30 nm の窒素含有層 72 を成膜した。

[0173] (本発明：光電変換素子 1-15 の作製)

前記光電変換素子 1-1 の作製において、高屈折率層を成膜しないこと以外は光電変換素子 1-1 と全く同様にして、光電変換素子 1-15 を作製した。

[0174] (本発明：光電変換素子 1-16 の作製)

前記光電変換素子 1-1 の作製において、光電変換層 58 の n 型半導体化合物として、bisPCBM を用いた以外は光電変換素子 1-1 と全く同様にして、光電変換素子 1-16 を作製した。

[0175] (本発明：光電変換素子 1-17 の作製)

前記光電変換素子 1-1 の作製において、正孔ブロッキング層 60 の正孔ブロッキング化合物として、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体を用いた以外は光電変換素子 1-1 と全く同様にして、光電変換素子 1-17 を作製した。

[0176] (本発明：光電変換素子 1-18 の作製)

前記光電変換素子 1-1 の作製において、電子ブロッキング層 59 の電子ブロッキング化合物として、例示化合物 4-6 を用いた以外は光電変換素子 1-1 と全く同様にして、光電変換素子 1-18 を作製した。

[0177] (本発明：光電変換素子 1-19 の作製)

前記光電変換素子 1-1 の作製において、高屈折率層 78 として、酸化ニオブ (Nb_2O_5) を用いた以外は光電変換素子 1-1 と全く同様にして、光電変換素子 1-19 を作製した。

[0178] (比較：光電変換素子 1-20 の作製)

光電変換素子 1-16 の作製手順を、図 3 を参照し、説明する。

まず、透明な無アルカリガラス製の基材 10 上に、ITO からなる透明電極を陽極 11 として、スパッタ法により形成した。この際、透明基板 10 を、電極材料として ITO のターゲットが取り付けられたスパッタ装置の基板ホルダーに固定した。次いで、スパッタ装置の処理室内において、成膜速度 $0.3 \text{ nm/秒} \sim 0.5 \text{ nm/秒}$ で、膜厚 150 nm の ITO からなる透明電極を陽極 11 として成膜した。

[0179] ITO からなる電極 11 が形成された基板をスパッタ装置から取出し、メチルエチルケトンを溶媒とし、電子ブロッキング化合物として例示化合物 4-1 を 1 質量%溶解した溶液を、窒素雰囲気下にて電極 11 上に 500 rpm でスピコートした。その後、ホットプレート上に移動させて 110°C で 10 分間加熱することで乾燥及び重合反応を行い、膜厚 30 nm の電子ブロッキング層 17 を成膜した。

[0180] p 型半導体化合物として例示化合物 3-6 と、n 型半導体化合物とし PCBM のとを、質量比が 1 : 4 となるように混合し、混合物の濃度が 5 質量%となるようにトルエンに溶解させた。この溶液を、窒素雰囲気下にて前記電子ブロッキング層 17 上に 300 rpm でスピコートした。その後、ホットプレート上に移動させて 120°C で 30 分間加熱することで乾燥を行い、膜厚 120 nm の p 型半導体化合物と n 型半導体化合物が混合された光電変換層 16 を成膜した。

[0181] 前記光電変換層 16 まで成膜された基板を真空蒸着装置に移動した。蒸着室内を真空度 $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した後、正孔ブロッキング化合物として C60 を、抵抗加熱蒸着法にて蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で膜厚が 20 nm となるように蒸着して正孔ブロッキング層 18 を成膜した。

[0182] 正孔ブロッキング層 18 まで成膜された基板をスパッタ装置に移動し、電極材料として ITO のターゲットが取り付けられたスパッタ装置の基板ホル

ダーに固定した。次いで、スパッタ装置の処理室内において、成膜速度 0.3 nm/秒～0.5 nm/秒で、膜厚 50 nm の ITO からなる透明電極を陰極 14 として成膜した。

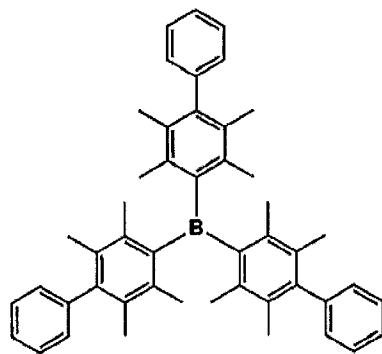
[0183] (比較：光電変換素子 1-21 の作製)

前記光電変換素子 1-1 の作製において、窒素含有層 54 を成膜せず、正孔ブロッキング層 60 の直上に膜厚 7 nm の銀を成膜し、透明銀電極を陰極 55 として作製した以外は光電変換素子 1-1 と全く同様にして、光電変換素子 1-21 を作製した。

[0184] (比較：光電変換素子 1-22 の作製)

前記光電変換素子 1-1 の作製において、窒素含有層 54 の例示化合物 1-3 に代えて、下記の窒素原子非含有化合物 1 を用いた以外は光電変換素子 1-1 と全く同様にして、光電変換素子 1-22 を作製した。

[0185] [化17]



窒素原子非含有化合物 1

[0186] 上記光電変換素子 1-1～1-22 のそれぞれの構成を、下記表 1 にまとめた。

[0187]

[表1]

試料 No.	陰極		陽極		電子プロセッ ング層	光電変換層	正孔プロセッ ング層	窒素含有層	膜厚	窒素含有層	高屈折 率層	基材	備考
	高屈折 率層	材料	膜厚	材料									
1-1	TiO ₂	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	化合物1-3	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-2	TiO ₂	銀	10nm	ITO	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	化合物1-3	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-3	TiO ₂	銀銅	5nm	ITO	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	化合物1-3	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-4	TiO ₂	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	化合物1-3	150nm	-	-	PET	本発明
1-5	TiO ₂	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	化合物1-5	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-6	TiO ₂	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	化合物1-11	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-7	TiO ₂	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	化合物1-13	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-8	TiO ₂	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	化合物1-23	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-9	TiO ₂	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-2/PCBM	C ₆₀	化合物1-3	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-10	TiO ₂	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-5/PCBM	C ₆₀	化合物1-3	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-11	TiO ₂	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-12/PCBM	C ₆₀	化合物1-3	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-12	TiO ₂	銀	7nm	銀	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	化合物1-3	12nm	化合物1-3	TiO ₂	ガラス	本発明
1-13	TiO ₂	銀	7nm	銀	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	化合物1-3	9nm	化合物1-3	TiO ₂	ガラス	本発明
1-14	TiO ₂	銀	7nm	銀	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	化合物1-3	12nm	化合物2-12	TiO ₂	PET	本発明
1-15	-	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	化合物1-3	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-16	TiO ₂	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-6/bisPCBM	C ₆₀	化合物1-3	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-17	TiO ₂	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-2/PCBM	トリス(8-ヒドロキシ キノリナート)アルミニ ウム錯体	化合物1-3	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-18	TiO ₂	銀	7nm	ITO	化合物4-6	化合物3-5/PCBM	C ₆₀	化合物1-3	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-19	Nb ₂ O ₅	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-12/PCBM	C ₆₀	化合物1-3	150nm	-	-	ガラス	本発明
1-20	-	ITO	50nm	ITO	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	-	150nm	-	-	ガラス	比較
1-21	TiO ₂	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	-	150nm	-	-	ガラス	比較
1-22	TiO ₂	銀	7nm	ITO	化合物4-1	化合物3-6/PCBM	C ₆₀	窒素原子 非含有化合物1	150nm	-	-	ガラス	比較

[0188] 光電変換素子1-1～1-22の光電変換領域の面積を2mm×2mmとし、周縁に端子部分が引き出された形状で、水分、酸素をそれぞれ1ppm

以下に保った状態で、UV硬化性樹脂（ナガセケムテックス株式会社製、UV RESIN XNR5570-B1）を用いて封止し、光電変換素子の封止体を得た。得られた封止体を以下の評価に使用した。

[0189]（光電変換効率、暗電流の評価）

作製した各光電変換素子の封止体に対して、 $1.0 \times 10^6 \text{ V/cm}^2$ の外部電界を与え、ピーク波長が800 nmで放射照度 $50 \mu\text{W/cm}^2$ の赤外光を照射したときに流れる電流値と、光を遮断した暗状態で流れる電流値をそれぞれ測定し、外部量子効率と暗電流を算出した。光電変換領域の面積は2 mm×2 mmであるが、光照射は、そのうちの1.5 mmφの領域に対して行った。得られた結果を表2に示す。

[0190]（耐久性の評価）

恒温恒湿槽を用い、光電変換素子の封止体を85℃、相対湿度85%の条件下で光照射を行わずに100時間保持した。その後、前記と同様に外部量子効率を算出した。得られた結果を表2に示す。

[0191]

[表2]

試料 No.	光電変換効率		耐久性		備考
	外部量子 効率 (%)	暗電流 (A/cm ²)	外部量子 効率 (%)	外部量子 効率の比 (試験前／試験後)	
1-1	31	6.3×10^{-9}	30	0.968	本発明
1-2	34	7.0×10^{-9}	34	1.000	本発明
1-3	30	7.2×10^{-9}	28	0.933	本発明
1-4	31	6.1×10^{-9}	30	0.968	本発明
1-5	40	5.2×10^{-9}	39	0.975	本発明
1-6	43	4.8×10^{-9}	41	0.953	本発明
1-7	38	5.7×10^{-9}	37	0.974	本発明
1-8	35	6.0×10^{-9}	34	0.971	本発明
1-9	33	5.6×10^{-9}	32	0.970	本発明
1-10	26	7.5×10^{-9}	25	0.962	本発明
1-11	30	5.8×10^{-9}	29	0.967	本発明
1-12	40	2.0×10^{-9}	40	1.000	本発明
1-13	38	1.5×10^{-9}	37	0.974	本発明
1-14	41	1.2×10^{-9}	41	1.000	本発明
1-15	29	6.3×10^{-9}	27	0.931	本発明
1-16	29	5.9×10^{-9}	27	0.931	本発明
1-17	25	7.7×10^{-9}	24	0.960	本発明
1-18	30	6.0×10^{-9}	29	0.967	本発明
1-19	33	6.1×10^{-9}	31	0.939	本発明
1-20	15	8.5×10^{-9}	12	0.800	比較
1-21	5	7.3×10^{-10}	5	1.000	比較
1-22	7	5.8×10^{-10}	2	0.286	比較

[0192] 上記実施例から明らかなように、少なくとも1つの透明銀電極と、それに隣接する窒素含有層とを有する光電変換素子1-1～1-19は、いずれも外部量子効率が25%以上と高く、光電変換効率に優れており、また、暗電流が 7.5×10^{-9} 以下と小さい結果であった。さらに、本発明の光電変換素子1-1～1-19は、耐久試験前後で外部量子効率の変動が小さく（耐久試験後の量子効率は試験前の0.93以上）、耐久性に優れる結果であった。

[0193] 特に陰極と陽極の両方が透明銀電極であり、それぞれに隣接する窒素含有層を有し、さらに2層の高屈折率層を有する光電変換素子1-12～1-14は、いずれも外部量子効率が38%以上と非常に高く、且つ暗電流が 2.0×10^{-9} 以下と非常に小さく、さらに耐久性にも非常に優れていた（耐久試験後の量子効率は試験前の0.97以上）。また、これらの中でも、窒素

含有層として重合性の置換基を有する化合物 2-12 を用いた光電変換素子 1-14 は、外部量子効率が 41%、且つ暗電流が 1.2×10^{-9} 以下、さらに耐久試験前後で外部量子効率の変動も見られないという極めて優れた結果を示した。光電変換素子 1-14 は同様の層構成からなる（但し、基材は異なる）光電変換素子 1-12 と比べて、暗電流が低下していた。尚、光電変換素子 1-12 と光電変換素子 1-14 の基材の違い（ガラスと PET の違い）は、光電変換効率にはほとんど影響しない。データは示さないが、重合性の置換基を有する化合物の方が、同様の構造で重合性の置換基を有していない化合物よりも（例えば、例示化合物 1-13 と例示化合物 2-12 の比較では）、基材との密着性が高かった。

[0194] また、陰極の上にのみ高屈折率層を有する光電変換素子 1-1 と、高屈折率層を 1 つも有していない光電変換素子 1-15 との比較によると、高屈折率層の存在によって、外部量子効率（即ち、光電変換効率）と耐久性が向上した。

[0195] 一方、透明銀電極を 1 つも有していない光電変換素子 1-20 は、外部量子効率が 15% と低い上に、暗電流が 8.5×10^{-9} と大きかった。また、耐久試験後の量子効率は試験前の 0.80 に低下し、耐久性が劣っていた。

[0196] 透明銀電極を有するものの、窒素含有層を有していない光電変換素子 1-21 や、窒素原子非含有化合物からなる層を有する光電変換素子 1-22 では、外部量子効率が非常に低く、7% 以下であった。これは、窒素含有層と透明銀電極との相互作用による、銀のマイグレーション防止や、さらに光電変換層を隣接させることによる、光照射時のキャリアの移動度向上による光電変換効率の向上や、光遮断時の低暗電流化を両立させるのに十分な光電流／暗電流比を得ることができなかつたためであると考えられる。

[0197] また、透明銀電極を使用した光電変換素子 1-1 ～ 1-19 は、いずれも分光光度計で測定した 550 nm における透過率は 50% 以上であり、可視光領域の光に対して透明であった。特に高屈折率層を設けた光電変換素子 1-1 ～ 1-14 および 1-16 ～ 1-19 の可視光透過率は、80% 以上と

高いが、高屈折率層を有していない光電変換素子 1 - 15 の可視光透過率は、60～70%であった。

[0198] 以上、本実施例で説明したように、少なくとも1つの透明銀電極と、それに隣接する窒素含有層とを有する本発明の光電変換素子は高い光電変換効率、低い暗電流、及び高い耐久性を満足することができた。

[0199] 本出願は、2016年3月18日出願の特願2016-055157に基づく優先権を主張する。当該出願明細書に記載された内容は、全て本願明細書に援用される。

産業上の利用可能性

[0200] 本発明の光電変換素子は、高い光電変換効率と低い暗電流を同時に満たす、耐久性の高い光電変換素子及びそれを用いた光センサを提供することができる。

符号の説明

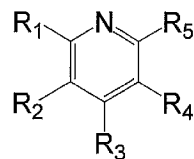
- [0201] 10、20、30、50、70 基材
11、21、32、51、73 陽極
12、22、33、52、74 p型半導体化合物
13、23、34、53、75 n型半導体化合物
24、31、35、54、72、76 窒素原子を含んだ化合物を用いて構成された窒素含有層
14、25、36、55、77 陰極
15、26、37、57、79 p型半導体化合物とn型半導体化合物とが積層された光電変換層
16、27、38、58、80 p型半導体化合物とn型半導体化合物が混合された光電変換層
17、28、39、59、81 電子ブロッキング層
18、29、40、60、82 正孔ブロッキング層
56、71、78 高屈折率層

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、
 前記基材上に配置された第1透明電極と、
 前記第1透明電極と対をなす第2透明電極と、
 前記第1透明電極と前記第2透明電極との間に配置された光電変換層を含む光電変換部とを有する光電変換素子であって、
 前記第1透明電極と前記第2透明電極の少なくとも一方は、銀又は銀を主成分とする合金からなる透明銀電極であり、
 前記透明銀電極の基材側の面に配置され、窒素原子をヘテロ原子とした複素環を有する窒素含有化合物を含む窒素含有層をさらに有する、光電変換素子。
- [請求項2] 前記窒素含有化合物が、下記一般式（1）または（2）で表される構造を有する化合物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。

[化1]

一般式（1）



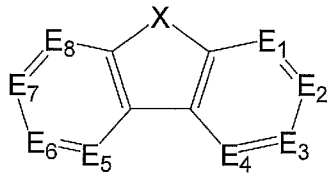
（一般式（1）中、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 の少なくとも一つはアリール基または芳香族複素環を表し、但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 または R_5 が置換基を表すとき、任意の隣同士の置換基が結合して環を形成することはない。）

[化2]

一般式 (2)



(一般式 (2) 中、

Xは、 $-N(R_{11})-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を表し、

E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 、 E_5 、 E_6 、 E_7 及び E_8 は、それぞれ独立に、 $-C(R_{12})=$ または $-N=$ を表し、その少なくとも一つは $-N=$ を表し、

R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。
。)

[請求項3] 前記透明銀電極の膜厚が4～15 nm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。

[請求項4] 前記 $R_1 \sim R_5$ 及び $R_{11} \sim R_{12}$ の少なくとも一つが、重合性の置換基であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の光電変換素子。

[請求項5] 前記光電変換層が、少なくとも1種のp型半導体化合物と、少なくとも1種のn型半導体化合物との混合物であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の光電変換素子。

[請求項6] 前記p型半導体化合物の、可視光領域から赤外光領域の範囲内の吸収極大波長が、溶液状態において700 nm以上であることを特徴とする、請求項5に記載の光電変換素子。

[請求項7] 前記n型半導体化合物が、フラーレン又はフラーレン誘導体であることを特徴とする、請求項5又は6に記載の光電変換素子。

[請求項8] 前記第1透明電極が陽極であり、前記第2透明電極が陰極である、請求項1～7のいずれか一項に記載の光電変換素子。

[請求項9] 前記光電変換部が、前記光電変換層と前記第1透明電極との間に配

置された電子ブロッキング層と、前記光電変換層と前記第 2 透明電極との間に配置された正孔ブロッキング層の少なくとも一方をさらに有する、請求項 8 に記載の光電変換素子。

[請求項10] 前記第 2 透明電極が、前記透明銀電極であり、
前記第 2 透明電極と前記正孔ブロッキング層との間に前記窒素含有層を有することを特徴とする、請求項 9 に記載の光電変換素子。

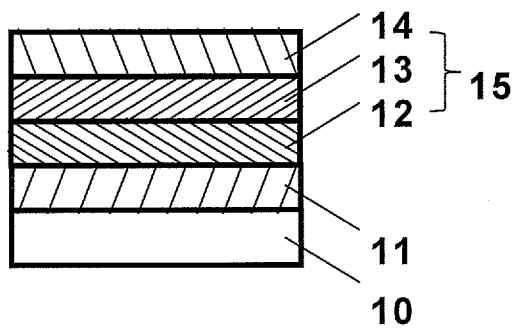
[請求項11] 前記第 1 透明電極が、前記透明銀電極であり、
前記第 1 透明電極と前記基材との間に前記窒素含有層を有することを特徴とする、請求項 9 又は 10 に記載の光電変換素子。

[請求項12] 前記基材と前記窒素含有層との間、又は前記第 2 透明電極の前記窒素含有層とは反対側の面に、前記窒素含有層よりも波長 550 nm の光の屈折率が高い高屈折率層をさらに有することを特徴とする、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

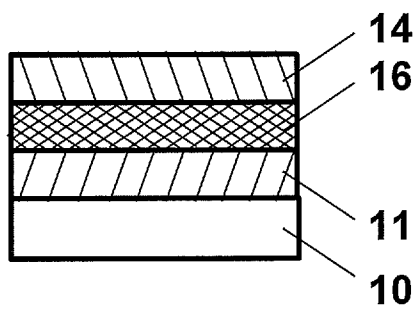
[請求項13] 可視光領域の光に対して透明であることを特徴とする、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

[請求項14] 請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の光電変換素子と、前記光電変換素子の電気特性の変化を検出する検出部とを備えることを特徴とする、光センサ。

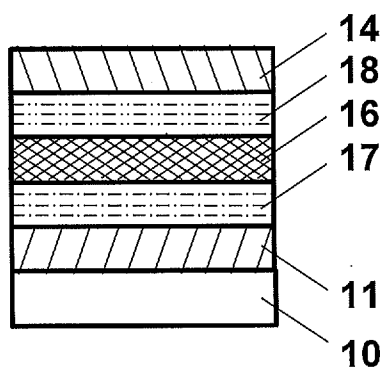
[図1]



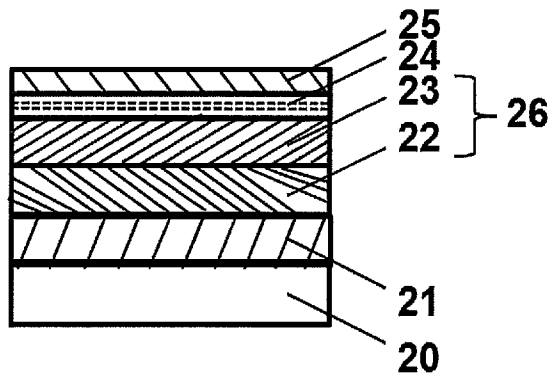
[図2]



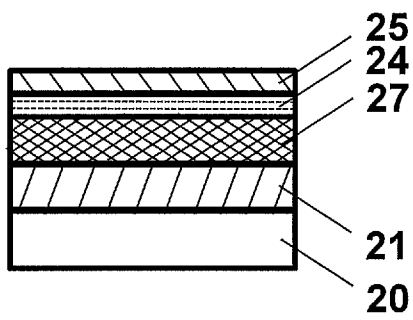
[図3]



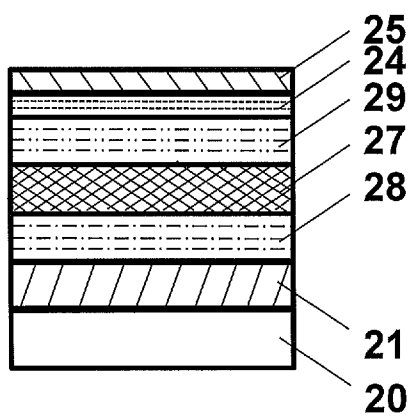
[図4]



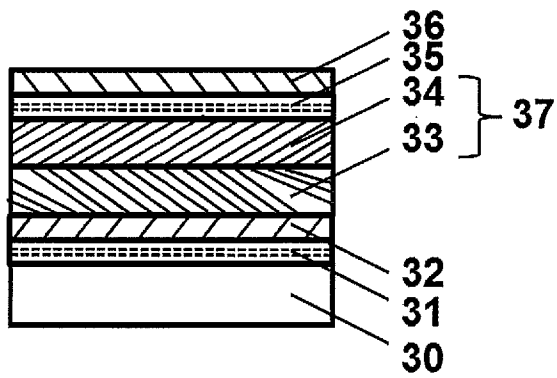
[図5]



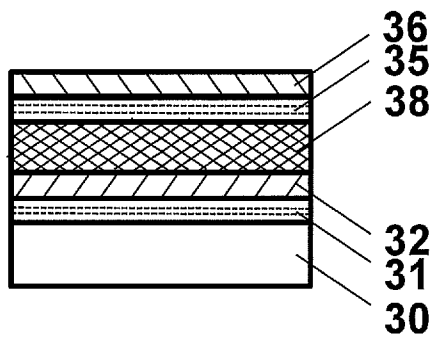
[図6]



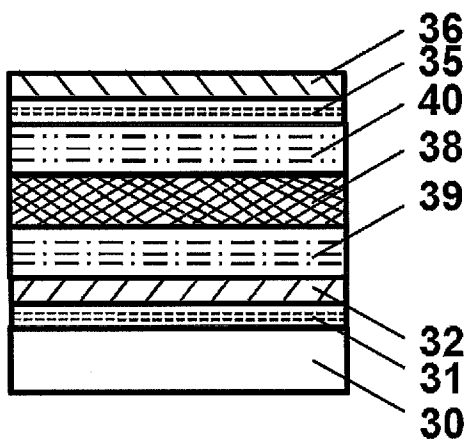
[図7]



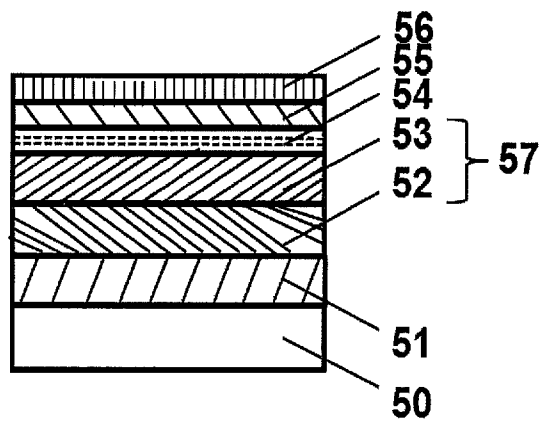
[図8]



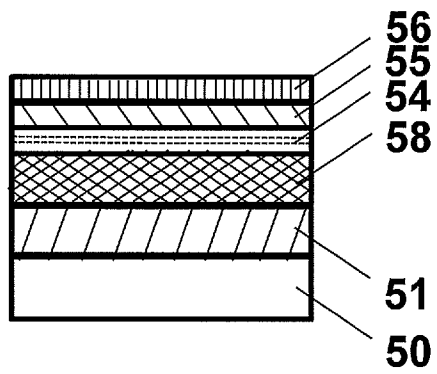
[図9]



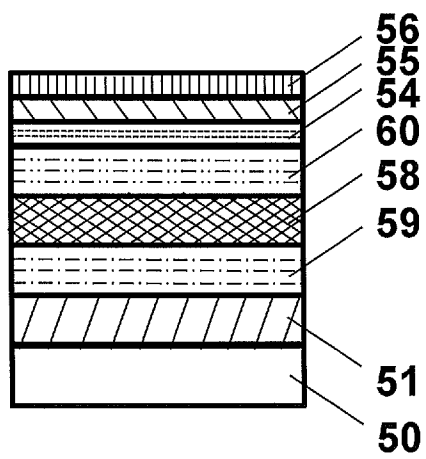
[図10]



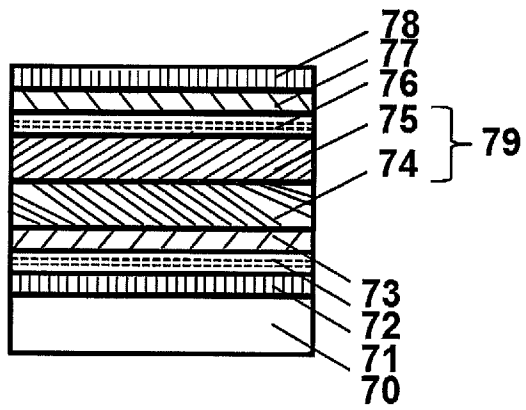
[図11]



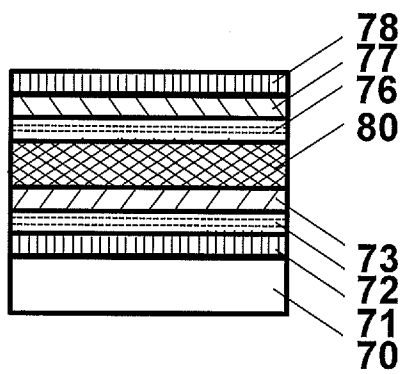
[図12]



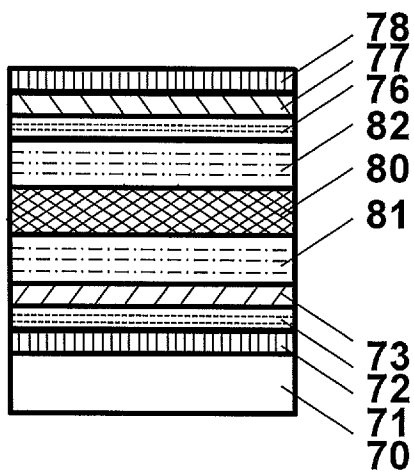
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42(2006.01)i, C07D213/36(2006.01)i, C07D471/04(2006.01)i,
C07D519/00(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)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)

H01L51/42-51/48, C07D213/36, C07D471/04, C07D519/00, H01L31/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

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	WO 2013/151141 A1 (Konica Minolta, Inc.), 10 October 2013 (10.10.2013), paragraphs [0051] to [0210], [0227] to [0245], [0257], [0273], [0296], [0363] to [0394]; fig. 1 to 3 & US 2015/0096610 A1 paragraphs [0061] to [0209], [0228] to [0248], [0263], [0279], [0310], [0377] to [0428]; fig. 1 to 3	1-14
A	WO 2013/073356 A1 (Konica Minolta, Inc.), 23 May 2013 (23.05.2013), paragraphs [0029] to [0148]; fig. 1 & US 2014/0272398 A1 paragraphs [0037] to [0121]; fig. 1 & EP 2781347 A1 & CN 103946020 A	1-14

☒ 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
20 April 2017 (20.04.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

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/JP2017/005605

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 2015-153911 A (Fujifilm Corp.), 24 August 2015 (24.08.2015), paragraphs [0014] to [0123]; fig. 1 (Family: none)	1-14

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, C07D213/36(2006.01)i, C07D471/04(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)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, C07D213/36, C07D471/04, C07D519/00, H01L31/10

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

JSTPlus (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	WO 2013/151141 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2013.10.10, 段落 [0051] - [0210], [0227] - [0245], [0257], [0273], [0296], [0363] - [0394], 第 1-3 図 & US 2015/0096610 A1, 段落 [0061] - [0209], [0228] - [0248], [0263], [0279], [0310], [0377] - [0428], 第 1-3 図	1-14
A	WO 2013/073356 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2013.05.23, 段落 [0029] - [0148], 第 1 図 & US 2014/0272398 A1, [0037] - [0121], 第 1 図 & EP 2781347 A1 & CN 103946020 A	1-14

☑ 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

20.04.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

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

2 K

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 2015-153911 A (富士フイルム株式会社) 2015. 08. 24, 段落 [0014] - [0123], 第 1 図 (ファミリーなし)	1-14