(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
2022年6月16日(16.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/124222 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01)　*H01L 27/32* (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01)　*H01L 31/10* (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01)　*H01L 51/50* (2006.01)
C08L 101/12 (2006.01)　*H05B 33/02* (2006.01)
H01L 27/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/044424

(22) 国際出願日：　2021年12月3日(03.12.2021)

(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 2020-203170　2020年12月8日(08.12.2020)　JP

(71) 出願人：住友化学株式会社 (**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED**) [JP/JP]；〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：申 暁暁(**SHEN, Xiaoxiao**)；〒3003294 茨城県つくば市北原６番住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 六原 行一(**ROKUHARA, Kouichi**)；〒3003294 茨城県つくば市北原６番住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 大関 美保(**OZEKI, Miho**)；〒3003294 茨城県つくば市北原６番住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).

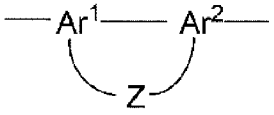
(74) 代理人：中山 亨，外(**NAKAYAMA, Tohru** et al.)；〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号住友化学株式会社内 Osaka (JP).

(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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

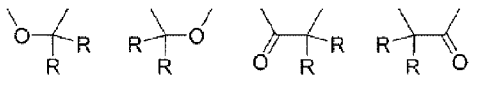
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

(54) **Title:** COMPOSITION, FILM, ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, AND PHOTODETECTION ELEMENT

(54) 発明の名称： 組成物、膜、有機光電変換素子、及び光検出素子



(I)



(Z-1)　(Z-2)　(Z-3)　(Z-4)

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a composition with which it is possible to produce an organic photoelectric conversion element having little variation in characteristics. The present invention is a composition including a p-type semiconductor material, an n-type semiconductor material, an insulating material, and a solvent, wherein the p-type semiconductor material includes a polymer including a structural unit represented by formula (I). (In formula (I), Ar^1 and Ar^2 each independently represent a trivalent aromatic heterocyclic group that may have a substituent. Z represents a group represented by formulas (Z-1) to (Z-4). (In formulas (Z-1) to (Z-4), R represents a hydrogen atom or the like, and the two Rs in each of formulas (Z-1) to (Z-4) may be the same or different.))

WO 2022/124222 A1

[続葉有]

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：課題は特性のばらつきの小さい有機光電変換素子を製造しうる、組成物を提供することである。 本発明はｐ型半導体材料と、ｎ型半導体材料と、絶縁材料と、溶媒とを含み、前記ｐ型半導体材料が、下記式（Ｉ）で表される構成単位を含む重合体を含む、組成物である。（式（Ｉ）中、Ａｒ^{1}及びＡｒ^{2}は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい３価の芳香族複素環基を表す。Ｚは、下記式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）で表される基を表す。（式（Ｚ－１）～（Ｚ－４）中、Ｒは、水素原子などを表し、式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）中、２つあるＲは同一であっても異なっていてもよい。））

明　細　書

発明の名称 ： 組成物、膜、有機光電変換素子、及び光検出素子

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、膜、有機光電変換素子、及び光検出素子に関する。

背景技術

[0002] 有機膜を含む光電変換素子は、例えば、省エネルギー、二酸化炭素の排出量の低減の観点から極めて有用な発電デバイスとして、あるいは近赤外線に対する高感度な光センサーの光検出素子として、注目されている。

[0003] 有機光電変換素子の活性層を形成するための組成物として、ｐ型半導体材料と、ｎ型半導体材料であるフラーレン化合物と、所定の添加剤とを含有する組成物が知られている（特許文献１）。有機電子デバイスの製造における、活性層の塗布製膜工程に適した粘度物性の組成物を得る手段として、組成物に半導体材料以外のポリマーを添加することが有効であると開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表２０１８－５２５４８７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方、光電変換素子を含む光センサーの製造においては、通常、一枚の基板上に、パターン状の電極、活性層等が積層されて、一枚の基板上に複数の光電変換素子が配置された構造を有するデバイスが使われる。ここで活性層には、センサー性能においてノイズとなる暗電流を抑制するために、ある程度の厚さと、素子ごとの特性にバラつきが生じないように、膜厚の均一性とが求められる。膜厚の均一な活性層を簡便に製造する方法として、スピンコート法が用いられることが多い。

発明者らは、特許文献１を参考に添加剤を含む組成物を用い、スピンコー

ト法により活性層の製膜を試みた。その結果、所望とする均一で厚い活性層が得られたが、デバイスに暗電流が異常に高い不良素子が多く含まれ、デバイスに含まれる素子間で、暗電流特性に大きなばらつきが生じていることが分かった。

[0006] したがって、暗電流特性のばらつきの小さい有機光電変換素子を製造しうる、組成物；当該組成物から製造されうる膜；当該膜を含む有機光電変換素子；当該有機光電変換素子を含む光検出素子が求められる。

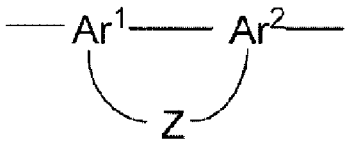
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のｐ型半導体材料と、絶縁材料とを組み合わせて含む組成物を用いて活性層を形成することで、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、以下を提供する。

[0008] ［１］ ｐ型半導体材料と、ｎ型半導体材料と、絶縁材料と、溶媒とを含む組成物であって、

前記ｐ型半導体材料が、下記式（Ｉ）で表される構成単位を含む重合体を含む、組成物。

[0009] [化1]



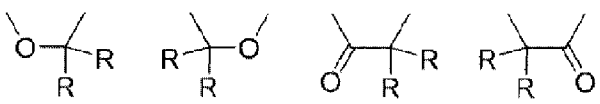
（Ｉ）

（式（Ｉ）中、

Ａｒ^{1}及びＡｒ^{2}は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい３価の芳香族複素環基を表す。

Ｚは、下記式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）で表される基を表す。

[0010] [化2]



(Z-1) (Z-2) (Z-3) (Z-4)

（式（Ｚ－１）～（Ｚ－４）中、

Ｒは、

水素原子、

ハロゲン原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

置換基を有していてもよいアルケニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

置換基を有していてもよいアルキニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキニル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、

置換基を有していてもよいアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいアリールチオ基、

置換基を有していてもよい１価の複素環基、

置換基を有していてもよい置換アミノ基、

置換基を有していてもよいイミン残基、

置換基を有していてもよいアミド基、

置換基を有していてもよい酸イミド基、

置換基を有していてもよい置換オキシカルボニル基、

シアノ基、

ニトロ基、

－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{a}で表される基、又は

－ＳＯ$_{2}$－Ｒ^{b}で表される基を表し、

Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、それぞれ独立して、

水素原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、又は

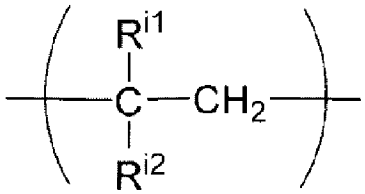
置換基を有していてもよい１価の複素環基を表す。

式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）中、２つあるＲは同一であっても異なっていてもよい。））

［２］　前記絶縁材料が、前記溶媒に２５℃で０．１重量％以上溶解する材料である、［１］に記載の組成物。

［３］　前記絶縁材料が、下記式（ＩＩ）で表される構成単位を含む重合体を含む、［１］又は［２］に記載の組成物。

[0011] [化3]



（ＩＩ）

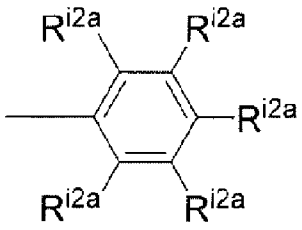
（式（ＩＩ）中、

Ｒ^{i1}は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～２０のアルキル基を表し、

Ｒ^{i2}は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、下記式（ＩＩＩ－１）で表される基、式（ＩＩＩ－２）で表される基、又は式（ＩＩＩ－３）で表される基を表す。

[0012]

[化4]

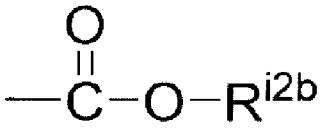


（ＩＩＩ－１）

（式（ＩＩＩ－１）中、

複数あるＲ^{i2a}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～２０のアルキル基を表す。）

[0013] [化5]

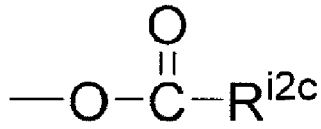


（ＩＩＩ－２）

（式（ＩＩＩ－２）中、

Ｒ^{i2b}は、水素原子又は炭素原子数１～２０のアルキル基を表す。）

[0014] [化6]



（ＩＩＩ－３）

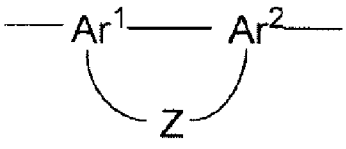
（式（ＩＩＩ－３）中、

Ｒ^{i2c}は、炭素原子数１～２０のアルキル基を表す。））

［４］　ｐ型半導体材料と、ｎ型半導体材料と、絶縁材料とを含み、

前記ｐ型半導体材料が、下記式（Ｉ）で表される構成単位を含む重合体を含む、膜。

[0015] [化7]



（Ｉ）

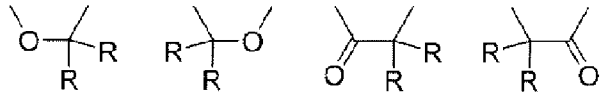
（式（Ｉ）中、

Ａｒ^{1}及びＡｒ^{2}は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい３価の

芳香族複素環基を表す。

Ｚは、下記式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）で表される基を表す。

[0016] [化8]



(Z-1) (Z-2) (Z-3) (Z-4)

（式（Ｚ－１）～（Ｚ－４）中、

Ｒは、

水素原子、

ハロゲン原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

置換基を有していてもよいアルケニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

置換基を有していてもよいアルキニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキニル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、

置換基を有していてもよいアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいアリールチオ基、

置換基を有していてもよい１価の複素環基、

置換基を有していてもよい置換アミノ基、

置換基を有していてもよいイミン残基、

置換基を有していてもよいアミド基、

置換基を有していてもよい酸イミド基、

置換基を有していてもよい置換オキシカルボニル基、

シアノ基、

ニトロ基、

－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{a}で表される基、又は

－ＳＯ$_{2}$－Ｒ^{b}で表される基を表し、

Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、それぞれ独立して、

水素原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、又は

置換基を有していてもよい１価の複素環基を表す。

式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）中、２つあるＲは同一であっても異なっていてもよい。））

［５］　第一の電極と、［４］に記載の膜と、第二の電極とをこの順で含む、有機光電変換素子。

［６］　［５］に記載の有機光電変換素子を含む、光検出素子。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、暗電流特性のばらつきの小さい有機光電変換素子を製造しうる、組成物；当該組成物から製造されうる膜；当該膜を含む有機光電変換素子；当該有機光電変換素子を含む光検出素子が提供される。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図１は、光電変換素子の構成例を模式的に示す図である。

[図2]図２は、イメージ検出部の構成例を模式的に示す図である。

[図3]図３は、指紋検出部の構成例を模式的に示す図である。

[図4]図４は、Ｘ線撮像装置用のイメージ検出部の構成例を模式的に示す図で

ある。

[図5]図５は、静脈認証装置用の静脈検出部の構成例を模式的に示す図である。

[図6]図６は、間接方式のＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部の構成例を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] ［共通する用語の説明］

以下の説明において共通して用いられる用語等についてまず説明する。

「高分子化合物」とは、分子量分布を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が、１×１０^{3}以上１×１０^{8}以下である重合体を意味する。なお、重合体に含まれる構成単位は、合計１００モル％である。

[0020] 「構成単位」とは、重合体が有する構造の単位を意味する。

[0021] 「水素原子」は、軽水素原子であっても、重水素原子であってもよい。

[0022] 「ハロゲン原子」の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0023] 「置換基を有していてもよい」態様には、化合物又は基を構成するすべての水素原子が無置換の場合、及び１個以上の水素原子の一部又は全部が置換基によって置換されている場合の両方の態様が含まれる。

[0024] 置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、シクロアルキニル基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、１価の複素環基、置換アミノ基、アシル基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、置換オキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、及びニトロ基が挙げられる。

[0025] 「アルキル基」は、直鎖状でもあってもよく、分岐状であってもよい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常１～５０、好ましくは１～３０、より好

ましくは１～２０である。

[0026] アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、３－メチルブチル基、２－エチルブチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、２－エチルヘキシル基、３－プロピルヘプチル基、ｎ－デシル基、３，７－ジメチルオクチル基、３－ヘプチルドデシル基、２－エチルオクチル基、２－ヘキシルデシル基、ドデシル基、ｎ－テトラデシル基、ヘキサデシル墓、オクタデシル基、エイコシル基などの、置換基を有さないアルキル基、及びこれらの基における水素原子が、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子などの置換基で置換された基が挙げられる。

[0027] 置換基を有するアルキルの具体例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、３－フェニルプロピル基、３－（４－メチルフェニル）プロピル基、３－（３，５－ジヘキシルフェニル）プロピル基、６－エチルオキシヘキシル基が挙げられる。

[0028] 「シクロアルキル基」は、単環の基であってもよく、多環の基であってもよい。シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。シクロアルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常３～３０であり、好ましくは３～２０である。

[0029] シクロアルキル基の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、アダマンチル基などの、置換基を有さないアルキル基、及びこれらの基における水素原子が、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子などの置換基で置換された基が挙げられる。

[0030] 置換基を有するシクロアルキル基の具体例としては、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基が挙げられる。

[0031] 「アルケニル基」は、直鎖状でもあってもよく、分岐状であってもよい。アルケニル基は、置換基を有していてもよい。アルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常２～３０であり、好ましくは２～

２０である。

[0032] アルケニル基の例としては、ビニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、３－ペンテニル基、４－ペンテニル基、１－ヘキセニル基、５－ヘキセニル基、７－オクテニル基などの、置換基を有さないアルケニル基、及びこれらの基における水素原子が、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子などの置換基で置換された基が挙げられる。

[0033] 「シクロアルケニル基」は、単環の基であってもよく、多環の基であってもよい。シクロアルケニル基は、置換基を有していてもよい。シクロアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常３～３０であり、好ましくは３～２０である。

[0034] シクロアルケニル基の例としては、シクロヘキセニル基などの、置換基を有さないシクロアルケニル基、及びこれらの基における水素原子が、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子などの置換基で置換された基が挙げられる。

[0035] 置換基を有するシクロアルケニル基の例としては、メチルシクロヘキセニル基、及びエチルシクロヘキセニル基が挙げられる。

[0036] 「アルキニル基」は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。アルキニル基は、置換基を有していてもよい。アルキニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常２～３０であり、好ましくは２～２０である。

[0037] アルキニル基の例としては、エチニル基、１－プロピニル基、２－プロピニル基、２－ブチニル基、３－ブチニル基、３－ペンチニル基、４－ペンチニル基、１－ヘキシニル基、５－ヘキシニル基などの、置換基を有さないアルキニル基、及びこれらの基における水素原子が、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子などの置換基で置換された基が挙げられる。

[0038] 「シクロアルキニル基」は、単環の基であってもよく、多環の基であってもよい。シクロアルキニル基は、置換基を有していてもよい。シクロアルキ

ニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常４～３０であり、好ましくは４～２０である。

[0039] シクロアルキニル基の例としては、シクロヘキシニル基などの置換基を有さないシクロアルキニル基、及びこれらの基における水素原子が、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子などの置換基で置換された基が挙げられる。

[0040] 置換基を有するシクロアルキニル基の例としては、メチルシクロヘキシニル基、及びエチルシクロヘキシニル基が挙げられる。

[0041] 「アルキルオキシ基」は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。アルキルオキシ基は、置換基を有していてもよい。アルキルオキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常１～３０であり、好ましくは１～２０である。

[0042] アルキルオキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ｎ－ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、ｔｅｒｔ－ブチルオキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基、ｎ－ヘプチルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基、２－エチルヘキシルオキシ基、ｎ－ノニルオキシ基、ｎ－デシルオキシ基、３，７－ジメチルオクチルオキシ基、３－ヘプチルドデシルオキシ基、ラウリルオキシ基などの、置換基を有さないアルキルオキシ基、及びこれらの基における水素原子が、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子等の置換基で置換された基が挙げられる。

[0043] 「シクロアルキルオキシ基」が有するシクロアルキル基は、単環の基であってもよく、多環の基であってもよい。シクロアルキルオキシ基は、置換基を有していてもよい。シクロアルキルオキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常３～３０であり、好ましくは３～２０である。

[0044] シクロアルキルオキシ基の例としては、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基などの、置換基を有さないシクロアルキルオキシ基、及びこれらの基における水素原子が、フッ素原子、ア

ルキル基などの置換基で置換された基が挙げられる。

[0045] 「アルキルチオ基」は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。アルキルチオ基は、置換基を有していてもよい。アルキルチオ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常１～３０であり、好ましくは１～２０である。

[0046] 置換基を有していてもよいアルキルチオ基の例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、ｎ－プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ｎ－ブチルチオ基、イソブチルチオ基、ｔｅｒｔ－ブチルチオ基、ｎ－ペンチルチオ基、ｎ－ヘキシルチオ基、ｎ－ヘプチルチオ基、ｎ－オクチルチオ基、２－エチルヘキシルチオ基、ｎ－ノニルチオ基、ｎ－デシルチオ基、３，７－ジメチルオクチルチオ基、３－ヘプチルドデシルチオ基、ラウリルチオ基、及びトリフルオロメチルチオ基が挙げられる。

[0047] 「シクロアルキルチオ基」が有するシクロアルキル基は、単環の基であってもよく、多環の基であってもよい。シクロアルキルチオ基は、置換基を有していてもよい。シクロアルキルチオ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常３～３０であり、好ましくは３～２０である。

[0048] 置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基の例としては、シクロヘキシルチオ基が挙げられる。

[0049] 「ｐ価の芳香族炭素環基」とは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素から環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子ｐ個を除いた残りの原子団を意味する。ｐ価の芳香族炭素環基は、置換基を更に有していてもよい。

[0050] 「アリール基」は、１価の芳香族炭素環基を意味する。アリール基は置換基を有していてもよい。アリール基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常６～６０であり、好ましくは６～４８である。

[0051] アリール基の例としては、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントラセニル基、２－アントラセニル基、９－アントラセニル基、１－ピレニル基、２－ピレニル基、４－ピレニル基、２－フルオレニル基、

３－フルオレニル基、４－フルオレニル基、２－フェニルフェニル基、３－フェニルフェニル基、４－フェニルフェニル基などの、置換基を有さないアリール基、及びこれらの基における水素原子が、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、フッ素原子などの置換基で置換された基が挙げられる。

[0052] 「アリールオキシ基」は、置換基を有していてもよい。アリールオキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常６～６０であり、好ましくは６～４８である。

[0053] アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、１－ナフチルオキシ基、２－ナフチルオキシ基、１－アントラセニルオキシ基、９－アントラセニルオキシ基、１－ピレニルオキシ基などの、置換基を有さないアリールオキシ基、及びこれらの基における水素原子が、アルキル基、アルキルオキシ基、フッ素原子などの置換基で置換された基が挙げられる。

[0054] 「アリールチオ基」は、置換基を有していてもよい。アリールチオ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常６～６０であり、好ましくは６～４８である。

[0055] 置換基を有していてもよいアリールチオ基の例としては、フェニルチオ基、Ｃ１～Ｃ１２アルキルオキシフェニルチオ基、Ｃ１～Ｃ１２アルキルフェニルチオ基、１－ナフチルチオ基、２－ナフチルチオ基、及びペンタフルオロフェニルチオ基が挙げられる。「Ｃ１～Ｃ１２」は、その直後に記載された基の炭素原子数が１～１２であることを示す。さらに、「Ｃｍ～Ｃｎ」は、その直後に記載された基の炭素原子数がｍ～ｎであることを示す。以下も同様である。

[0056] 「ｐ価の複素環基」（ｐは、１以上の整数を表す。）は、置換基を有していてもよい複素環式化合物から環を構成する炭素原子又はヘテロ原子に直接結合する水素原子のうちのｐ個の水素原子を除いた残りの原子団を意味する。「ｐ価の複素環基」には、「ｐ価の芳香族複素環基」が含まれる。「ｐ価の芳香族複素環基」は、置換基を有していてもよい芳香族複素環式化合物から、環を構成する炭素原子又はヘテロ原子に直接結合している水素原子のう

ちのｐ個の水素原子を除いた残りの原子団を意味する。

[0057] 芳香族複素環式化合物には、複素環自体が芳香族性を示す化合物に加えて、複素環自体は芳香族性を示さなくとも、複素環に芳香環が縮環している化合物が包含される。

[0058] 芳香族複素環式化合物のうち、複素環自体が芳香族性を示す化合物の具体例としては、オキサジアゾール、チアジアゾール、チアゾール、オキサゾール、チオフェン、ピロール、ホスホール、フラン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、及びジベンゾホスホールが挙げられる。

[0059] 芳香族複素環式化合物のうち、複素環自体が芳香族性を示さず、複素環に芳香環が縮環している化合物の具体例としては、フェノキサジン、フェノチアジン、ジベンゾボロール、ジベンゾシロール、及びベンゾピランが挙げられる。

[0060] ｐ価の複素環基は、置換基を有していてもよい。ｐ価の複素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常２～６０であり、好ましくは２～２０である。

[0061] １価の複素環基の例としては、１価の芳香族複素環基（例、チエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ピリミジニル基、トリアジニル基）、１価の非芳香族複素環基（例、ピペリジル基、ピペラジル基）、及びこれらの基における水素原子が、アルキル基、アルキルオキシ基、フッ素原子などの置換基で置換された基が挙げられる。

[0062] 「置換アミノ基」は、置換基を有するアミノ基を意味する。アミノ基が有する置換基としては、アルキル基、アリール基、及び１価の複素環基が好ましい。置換アミノ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常２～３０である。

[0063] 置換アミノ基の例としては、ジアルキルアミノ基（例、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基）、ジアリールアミノ基（例、ジフェニルアミノ基、ビス（４－メチルフェニル）アミノ基、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル

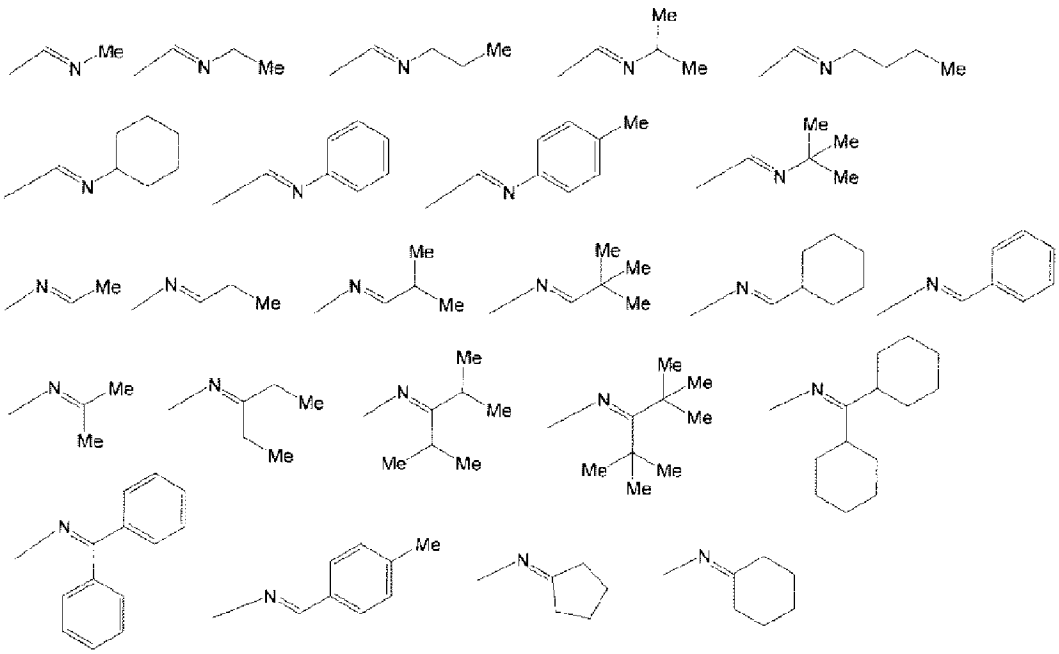
）アミノ基、ビス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）アミノ基）が挙げられる。

[0064] 「アシル基」は、置換基を有していてもよい。アシル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常２～２０であり、好ましくは２～１８である。アシル基の具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、及びペンタフルオロベンゾイル基が挙げられる。

[0065] 「イミン残基」とは、イミン化合物から、炭素原子－窒素原子二重結合を構成する炭素原子又は窒素原子に直接結合する水素原子を１個除いた残りの原子団を意味する。「イミン化合物」とは、分子内に、炭素原子－窒素原子二重結合を有する有機化合物を意味する。イミン化合物の例としては、アルジミン、ケチミン、及びアルジミン中の炭素原子－窒素原子二重結合を構成する窒素原子に結合している水素原子が、アルキル基などで置換された化合物が挙げられる。

[0066] イミン残基の炭素原子数は、通常２～２０であり、好ましくは２～１８である。イミン残基の例としては、下記の構造式で表される基が挙げられる。

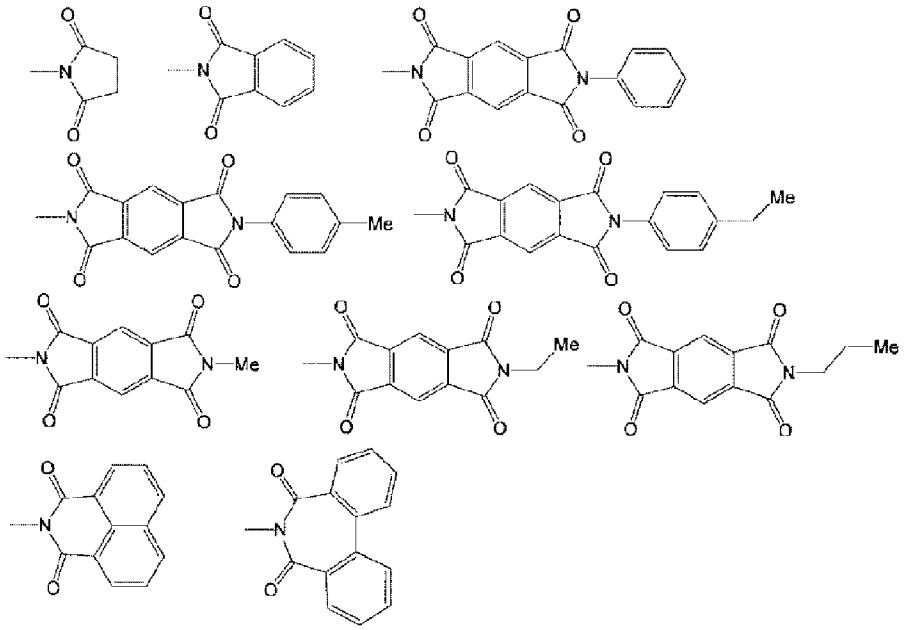
[0067] [化9]



[0068] 「アミド基」とは、アミドから窒素原子に結合した水素原子を１個除いた残りの原子団を意味する。アミド基の炭素原子数は、通常１～２０であり、好ましくは１～１８である。アミド基の具体例としては、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、及びジペンタフルオロベンズアミド基が挙げられる。

[0069] 「酸イミド基」とは、酸イミドから窒素原子に結合した水素原子を１個除いた残りの原子団を意味する。酸イミド基の炭素原子数は、通常４～２０である。酸イミド基の具体例としては、下記の構造式で表される基が挙げられる。

[0070] [化10]



[0071] 「置換オキシカルボニル基」とは、Ｒ’－Ｏ－（Ｃ＝Ｏ）－で表される基を意味する。

ここで、Ｒ’は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、又は１価の複素環基を表し、これらは置換基を有していてもよい。

[0072] 置換オキシカルボニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常２～６０であり、好ましくは２～４８である。

[0073] 置換オキシカルボニル基の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、２－エチルヘキシルオキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、３，７－ジメチル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、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、及びピリジルオキシカルボニル基が挙げられる。

[0074] 「アルキルスルホニル基」は、直鎖状でもあってもよく、分岐状であってもよい。アルキルスルホニル基は、置換基を有していてもよい。アルキルスルホニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常１～３０である。アルキルスルホニル基の具体例としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、及びドデシルスルホニル基が挙げられる。

[0075] 化学式に付される「＊」は、結合手を表す。

[0076] 「π共役系」とは、π電子が複数の結合に非局在化している系を意味する。

[0077] 用語「（メタ）アクリル」は、アクリル、メタクリル、及びその組み合わせを包含する。

[0078] ［１．組成物］

本発明の一実施形態に係る組成物は、ｐ型半導体材料と、ｎ型半導体材料と、絶縁材料と、溶媒とを含み、前記ｐ型半導体材料が、式（Ｉ）で表される構成単位を含む重合体を含む。かかる組成物を用いることによって、暗電

流特性のばらつきの小さい有機光電変換素子を製造することができる。

[0079] 本発明の組成物で暗電流特性のばらつきが抑制される機構について、詳細は不明であるものの、次のような機構が考えられるが、本発明を限定するものではない。本発明の組成物では、光電変換効果には直接関与しない絶縁材料を添加剤として含むことで、組成物の濃度及び粘度物性を適正に調製することができ、塗布の際に均一な厚さの塗布膜を製造することができる。その反面、絶縁材料を加えることで組成物の固形分濃度及び粘度が高くなるため、組成物を塗布及び乾燥させる過程において、ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料の凝集が進行し易くなると考えらえる。とりわけ、ｐ型半導体材料として用いられるポリマーは、光吸収性及び電荷輸送性の観点から、π共役が連続した平面的な且つ対称な分子構造を有する化合物が多い。そのため、塗布及び乾燥の過程において、結晶化および結晶成長が進行し易いと考えられる。そのような分子構造を持つｐ型半導体材料であるポリマーを含む活性層では、ｐ型半導体材料の大きな結晶が含まれ、それを起点としたピンホールや局所的な薄膜化が生じていると推測される。

一方、本発明の組成物に含まれる、ｐ型半導体材料である式（Ｉ）で表される構成単位を含む重合体は、非対称な分子構造を持つ。そのため、塗布及び乾燥工程において、当該重合体は結晶化が進行しにくく、微細粒子として活性層中に存在すると考えられる。その結果、組成物中の大きな粒子に起因した微小なピンホールや薄膜化などの欠陥は、本発明の組成物から得られる活性層では生じにくいと考えられ、本発明の組成物から得られる素子は、暗電流特性の均一性が優れていると推察される。

[0080] 組成物中、ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料は溶解していても分散していてもよい。

ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料は、好ましくは少なくとも一部が溶解しているか、より好ましくは全部が溶解している。

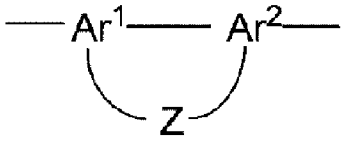
[0081] [１．１．ｐ型半導体材料]

本実施形態に係るｐ型半導体材料は、下記式（Ｉ）で表される構成単位を

含む重合体を含む。以下、式（ｌ）で表される構成単位を含む重合体を、重合体（１）ともいう。ｐ型半導体材料は、重合体（１）を一種のみ含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

また、重合体（１）は、式（ｌ）で表される構成単位を、一種のみ含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

[0082] [化11]

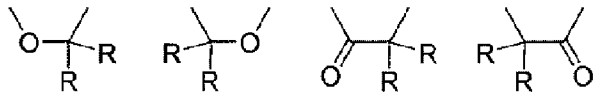


（ｌ）

[0083] 式（ｌ）中、Ａｒ[1]及びＡｒ[2]は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい３価の芳香族複素環基を表す。

Ｚは、下記式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）で表される基を表す。

[0084] [化12]



(Z-1) (Z-2) (Z-3) (Z-4)

[0085] 式（Ｚ－１）～（Ｚ－４）中、Ｒは、

水素原子、

ハロゲン原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

置換基を有していてもよいアルケニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

置換基を有していてもよいアルキニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキニル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、

置換基を有していてもよいアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいアリールチオ基、

置換基を有していてもよい１価の複素環基、

置換基を有していてもよい置換アミノ基、

置換基を有していてもよいイミン残基、

置換基を有していてもよいアミド基、

置換基を有していてもよい酸イミド基、

置換基を有していてもよい置換オキシカルボニル基、

シアノ基、

ニトロ基、

－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{a}で表される基、又は

－ＳＯ$_{2}$－Ｒ^{b}で表される基を表し、

Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、それぞれ独立して、

水素原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、又は

置換基を有していてもよい１価の複素環基を表す。

式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）中、２つあるＲは同一であっても異なっていてもよい。

[0086] Ａｒ^{1}又はＡｒ^{2}により表される３価の芳香族複素環基を構成する芳香族複素環の例としては、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、チオフェン環、ピロール環、ホスホール環、フラン環、

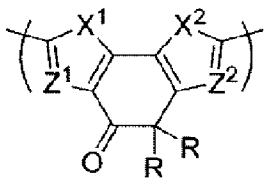
ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、及びジベンゾホスホール環、並びに、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ジベンゾボロール環、ジベンゾシロール環、及びベンゾピラン環が挙げられる。これらの環は、置換基を有していてもよい。

[0087] Ｚは、好ましくは、式（Ｚ－１）又は（Ｚ－２）で表される基である。

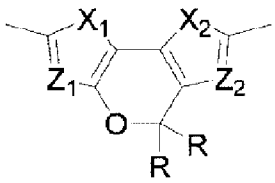
[0088] 式（Ｚ－１）～（Ｚ－４）中のＲは、好ましくは水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、より好ましくは水素原子又はアルキル基であり、更に好ましくは、水素原子又は炭素原子数１～４０のアルキル基であり、更に好ましくは水素原子又は炭素原子数１～３０のアルキル基であり、更に好ましくは水素原子又は炭素原子数１～２０のアルキル基である。これらの基は、置換基を有していてもよい。複数存在するＲは、互いに同一でも、異なっていてもよい。

[0089] 一実施形態において、式（Ｉ）で表される構成単位としては、下記式（Ｉ－１）又は（Ｉ－２）で表される構成単位が好ましい。

[0090] [化13]



（Ｉ－１）



（Ｉ－２）

[0091] 式（Ｉ－１）及び式（Ｉ－２）中、X^1及びX^2は、それぞれ独立して、硫黄原子又は酸素原子であり、Z^1及びZ^2は、それぞれ独立して、＝Ｃ（Ｒ）－で表される基又は窒素原子であり、Ｒは、式（Ｚ－１）～（Ｚ－４）における定義と同じである。複数存在するＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0092] 式（Ｉ－１）で表される構成単位としては、X^1及びX^2が硫黄原子であり、Z^1及びZ^2が＝Ｃ（Ｒ）－で表される基である構成単位が好ましい。Z^1及びZ^2としての＝Ｃ（Ｒ）－で表される基におけるＲは、好ましくは水素原子

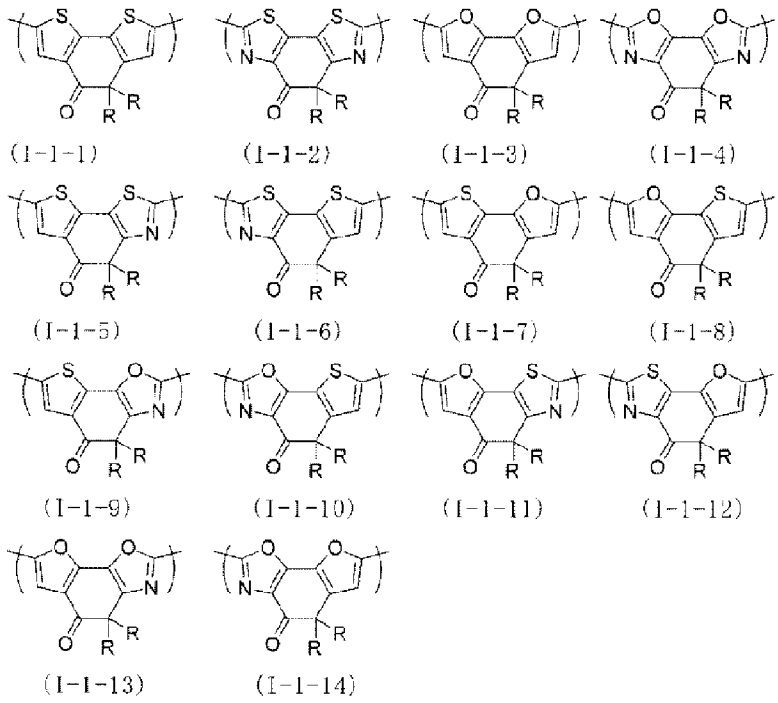
である。

式（Ｉ－２）で表される構成単位としては、Ｘ[1]及びＸ[2]が硫黄原子であり、Ｚ[1]及びＺ[2]が＝Ｃ（Ｒ）－で表される基である構成単位が好ましい。Ｚ[1]及びＺ[2]としての＝Ｃ（Ｒ）－で表される基におけるＲは、好ましくは水素原子である。

[0093] 構成単位（Ｉ－１）の例として、下記式（Ｉ－１－１）～（Ｉ－１－１４）で表される構成単位が挙げられる。下記式（Ｉ－１－１）～（Ｉ－１－１４）中、Ｒは、式（Ｚ－１）～（Ｚ－４）における定義と同じである。複数存在するＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

中でも、式（Ｉ－１－１）で表される構成単位が好ましい。

[0094] [化14]

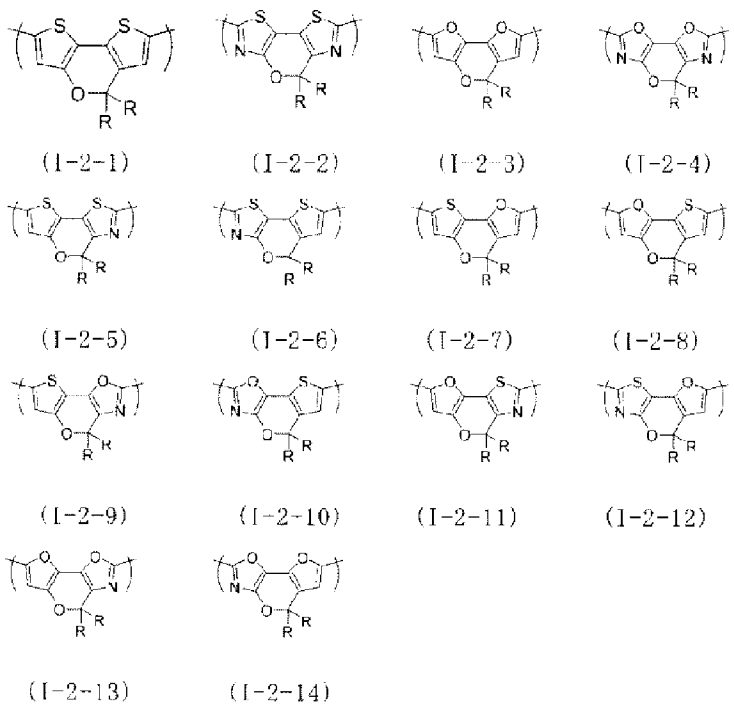


[0095] 構成単位（Ｉ－２）の例として、下記式（Ｉ－２－１）～（Ｉ－２－１４）で表される構成単位が挙げられる。下記式（Ｉ－２－１）～（Ｉ－２－１４）中、Ｒは、式（Ｚ－１）～（Ｚ－４）における定義と同じである。複数存在するＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

中でも、式（Ｉ－２－１）で表される構成単位が好ましい。

[0096]

[化15]



[0097] 重合体（１）は、好ましくは、式（Ｉ）で表される構成単位に加えて、更に式（ＩＶ）で表される構成単位を含む。重合体（１）は、式（ＩＶ）で表される構成単位を一種のみ含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

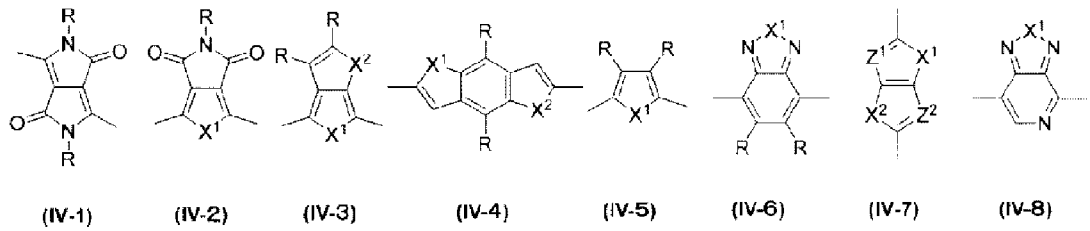
[0098] －Ａｒ^{3}－ （ＩＶ）

[0099] 式（ＩＶ）中、Ａｒ^{3}は２価の芳香族複素環基を表す。

[0100] Ａｒ^{3}で表される２価の芳香族複素環基の炭素原子数は、通常２～６０であり、好ましくは４～６０であり、より好ましくは４～２０である。Ａｒ^{3}で表される２価の芳香族複素環基は置換基を有していてもよい。

式（ＩＶ）で表される構成単位としては、下記式（ＩＶ－１）～（ＩＶ－８）のいずれかで表される構成単位が好ましい。

[0101] [化16]



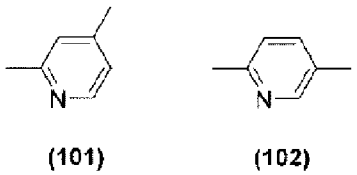
[0102] 式（ＩＶ－１）～式（ＩＶ－８）中、X^1、X^2、Z^1、Z^2及びＲは、式（Ｉ－１）及び式（Ｉ－２）における定義と同じである。Ｒが２つある場合、２つあるＲは、同一であっても異なっていてもよい。

式（ＩＶ－６）中、２つのＲは、好ましくは、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、又はハロゲン原子であり、より好ましくは、同時に水素原子又はハロゲン原子であり、更に好ましくは、同時にハロゲン原子である。

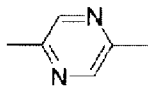
[0103] 原料化合物の入手性の観点から、式（ＩＶ－１）～式（ＩＶ－８）中のX^1及びX^2は、いずれも硫黄原子であることが好ましい。

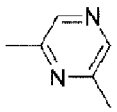
[0104] Ar^3で表される２価の芳香族複素環基の具体例としては、下記式（１０１）～式（１９０）で表される基及びこれらの基が置換基により置換された基が挙げられる。置換基としては、ハロゲン原子及びアルキル基が好ましい。中でも、式（１４８）又は式（１９０）で表される基が好ましい。

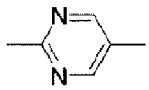
[0105] [化17]

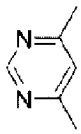

(101)

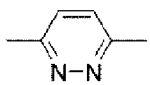
(102)

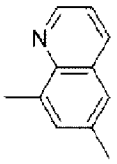

(103)

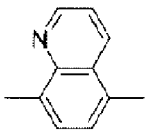

(104)

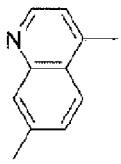

(105)

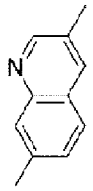

(106)

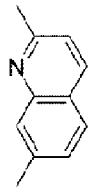

(107)

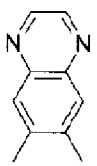

(108)

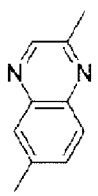

(109)

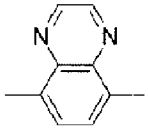

(110)


(111)

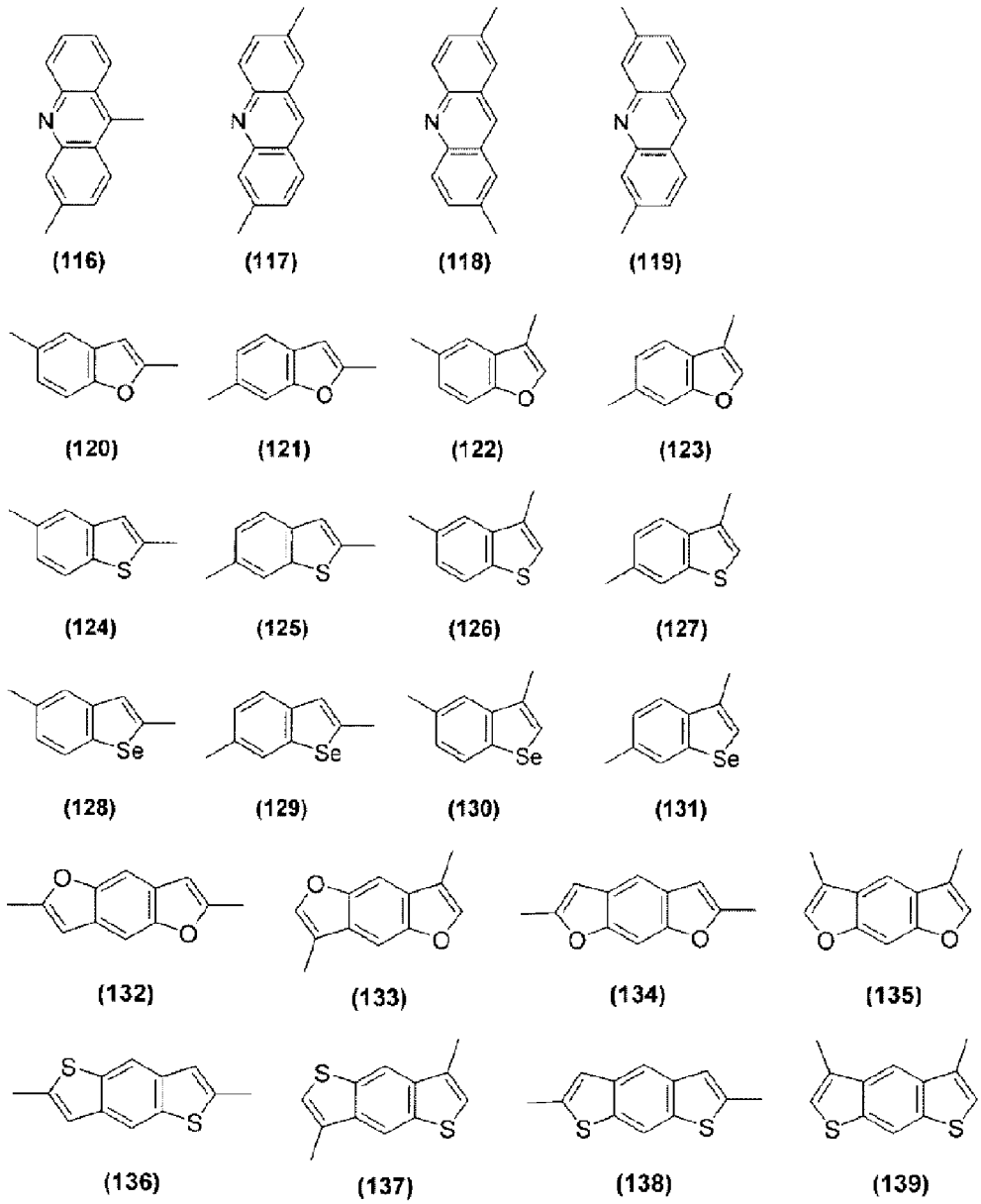

(112)


(113)


(114)

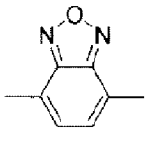

(115)

[0106] [化18]

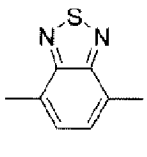


[0107]

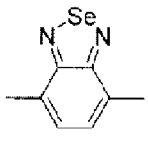
[化19]


(140)

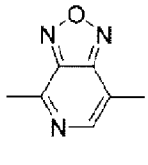

(141)

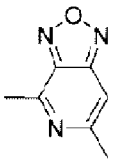

(142)

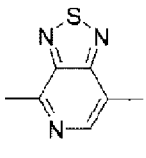

(143)

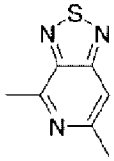

(144)

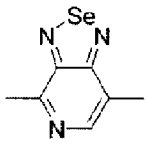

(145)

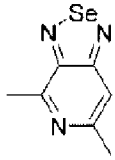

(146)

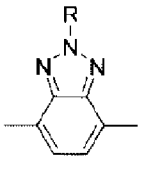

(147)


(148)

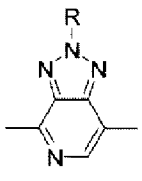

(149)

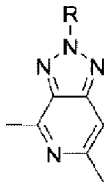

(150)

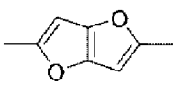

(151)

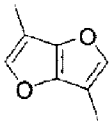

(152)

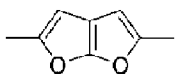

(153)

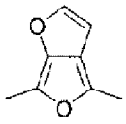

(154)

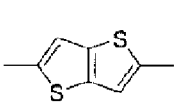

(155)

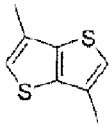

(156)

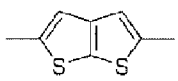

(157)

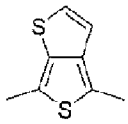

(158)

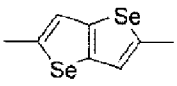

(159)

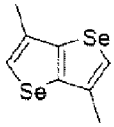

(160)

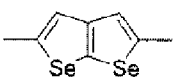

(161)

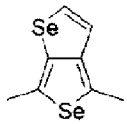

(162)


(163)


(164)

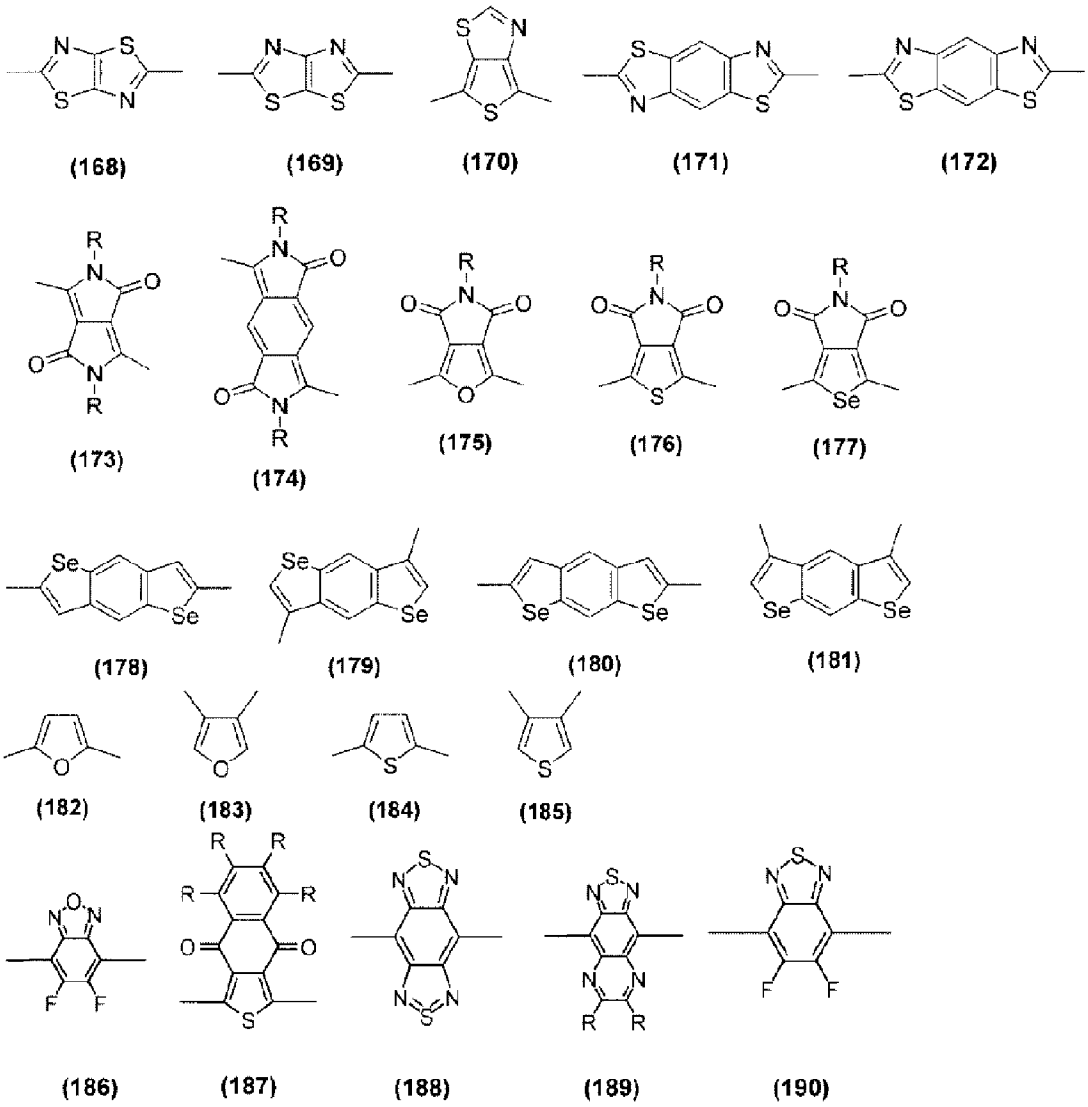

(165)


(166)


(167)

[0108]

[化20]



[0109] 式（１０１）～式（１９０）中、Ｒは前記と同義である。Ｒが複数ある場合、複数あるＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0110] 重合体（１）における、式（Ｉ）で表される構成単位及び式（ＩＶ）で表される構成単位の合計量は、重合体（１）が含むすべての構成単位の量を１００モル％とすると、好ましくは２０モル％～１００モル％であり、ｐ型半導体材料としての電荷輸送性を向上させることができるので、より好ましくは４０モル％～１００モル％であり、更に好ましくは５０モル％～１００モル％である。ここで、重合体（１）が、式（ＩＶ）で表される構成単位を含まない場合は、式（Ｉ）で表される構成単位及び式（ＩＶ）で表される構成

単位の合計量は、式（Ｉ）で表される構成単位の量とする。

[0111] 好ましくは、重合体（１）は、下記構成単位の組み合わせのいずれかを含む。

・式（Ｉ－２）で表される構成単位及び式（ＩＶ－６）で表される構成単位の組み合わせ・式（Ｉ－２）で表される構成単位及び式（ＩＶ－８）で表される構成単位の組み合わせ

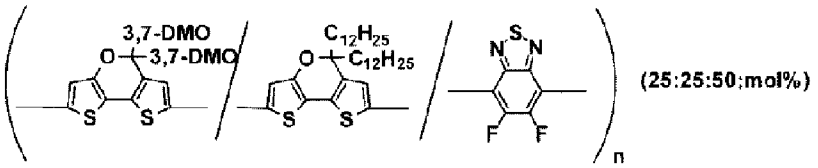
[0112] より好ましくは、重合体（１）は、下記構成単位の組み合わせのいずれかを含む。

・式（Ｉ－２－１）で表される構成単位及び式（１４８）で表される構成単位の組み合わせ

・式（Ｉ－２－１）で表される構成単位及び式（１９０）で表される構成単位の組み合わせ

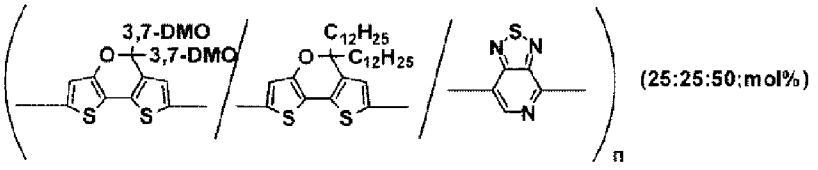
[0113] 本実施形態におけるｐ型半導体材料である重合体（１）の具体例としては、下記式（Ｐ－１）～（Ｐ－２）で表される重合体が挙げられる。

[0114] [化21]





（P-1）





（P-2）

[0115] ｐ型半導体材料における重合体（１）の重量割合は、好ましくは２０重量％以上、より好ましくは４０重量％以上、更に好ましくは５０重量％以上であり、通常１００重量％以下であり、１００重量％であってもよい。

[0116] 本実施形態の組成物は、ｐ型半導体材料として、前記の重合体（１）に加

えて、任意で他の化合物を含んでいてもよい。

ｐ型半導体材料である他の化合物の例としては、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミン構造を含むポリシロキサン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体が挙げられる。本実施形態に係る組成物は、ｐ型半導体材料として、重合体（１）に加えて、任意に、他の化合物を一種のみ含んでいても、複数種含んでいてもよい。

[0117] ［１．２．ｎ型半導体材料］

本実施形態に係る組成物は、ｎ型半導体材料を含む。本実施形態に係る組成物は、ｎ型半導体材料として、一種の化合物のみを含んでいても、複数種の化合物を含んでいてもよい。ｎ型半導体材料として、多種の化合物が公知であり、それらを本実施形態に係るｎ型半導体材料として用いることができる。

[0118] 組成物に含まれる半導体材料が、ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料のうちのいずれとして機能するかは、選択された化合物のＨＯＭＯエネルギーレベルの値又はＬＵＭＯエネルギーの値から相対的に決定し得る。ｐ型半導体材料のＨＯＭＯ及びＬＵＭＯのエネルギーレベルの値と、ｎ型半導体材料のＨＯＭＯ及びＬＵＭＯのエネルギーレベルの値との関係は、組成物から製造される膜が、所望の機能（例えば、光電変換機能、光検出機能）を発揮する範囲に適宜設定することができる。

[0119] 本実施形態に係るｎ型半導体材料は、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。ｎ型半導体材料（電子受容性化合物）の例としては、C_{60}フラーレン等のフラーレン及びその誘導体、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノ

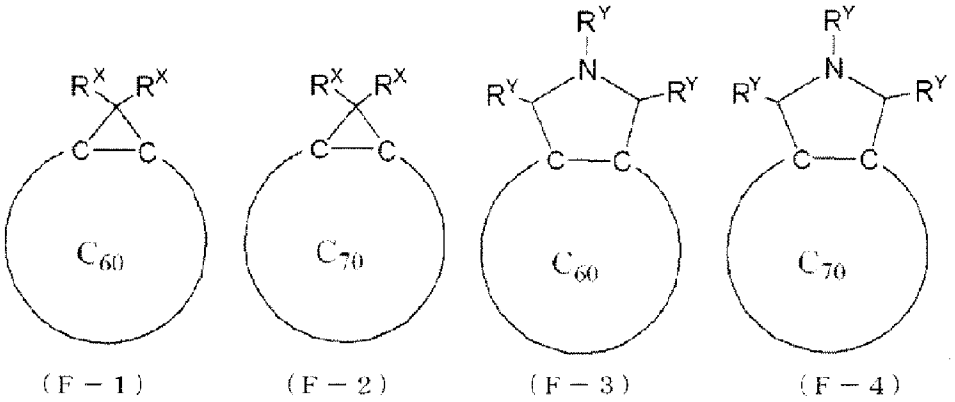
エチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、８－ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、並びに、バソクプロイン等のフェナントレン誘導体が挙げられる。

[0120] 一実施形態において、組成物は、ｎ型半導体材料としてフラーレン又はフラーレン誘導体を含んでいてもよい。

フラーレンの例としては、C_{60}フラーレン、C_{70}フラーレン、C_{76}フラーレン、C_{78}フラーレン、及びC_{84}フラーレンが挙げられる。

[0121] フラーレン誘導体の例としては、下記式（Ｆ－１）～式（Ｆ－４）で表される化合物が挙げられる。

[0122] [化22]



[0123] 式（Ｆ－１）～式（Ｆ－４）中、

R^Xは、アルキル基、アリール基、１価の複素環基、又はエステル構造を有する基を表す。複数あるR^Xは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

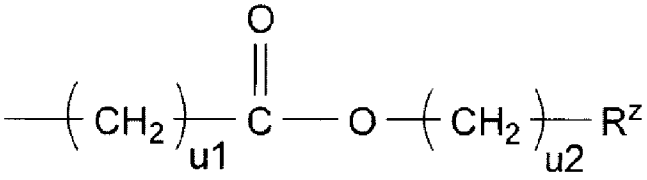
R^Yは、アルキル基、又はアリール基を表す。複数あるR^Yは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0124] R^Xで表される１価の複素環基の例としては、チエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、キノリル基、及びイソキノリル基が挙げられる。

[0125] R^Xで表されるエステル構造を有する基の例としては、式（Ｅ－１）で表される基が挙げられる。

[0126]

[化23]

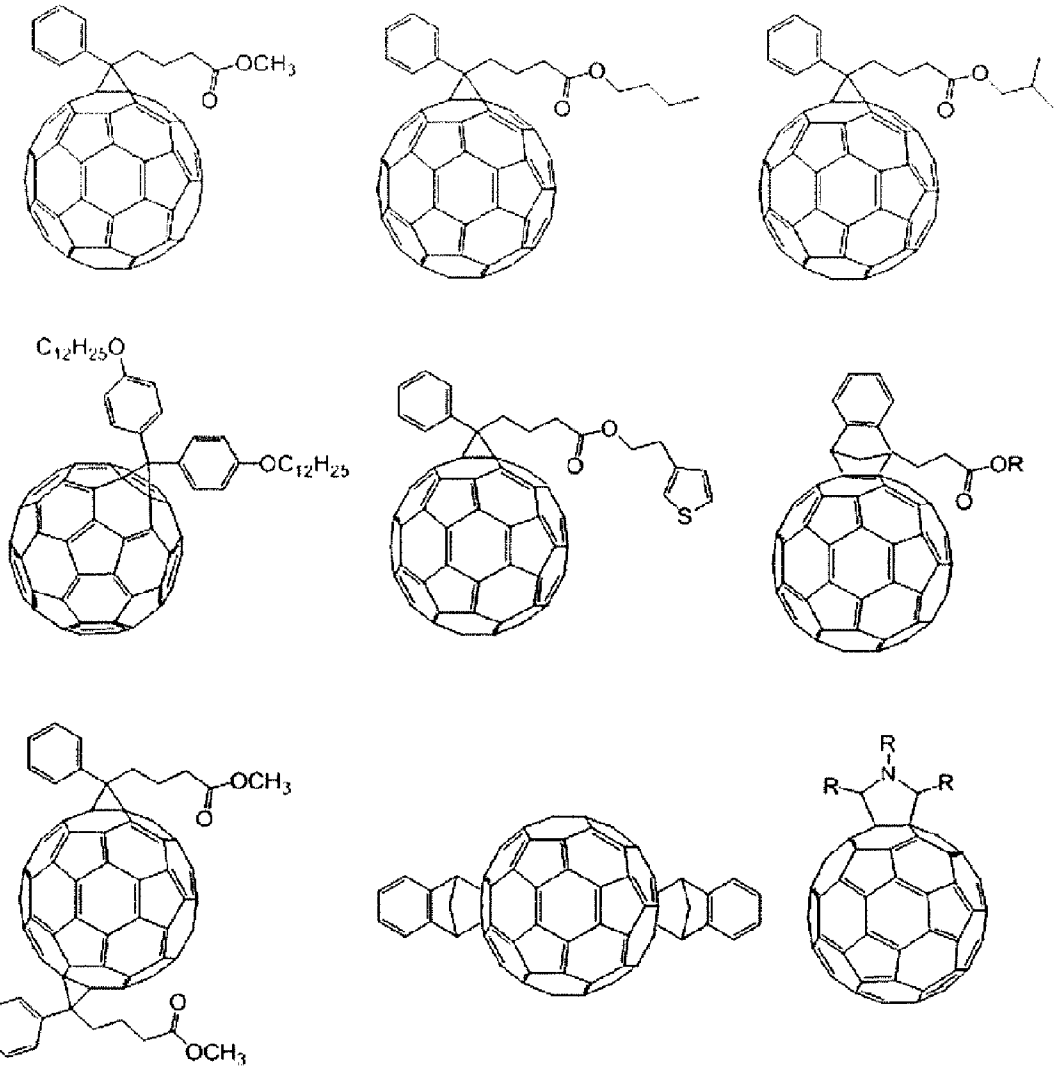


（Ｅ－１）

[0127] （式中、ｕ１は、１～６の整数を表し、ｕ２は、０～６の整数を表し、Ｒ^{z}は、アルキル基、アリール基又は１価の複素環基を表す。）

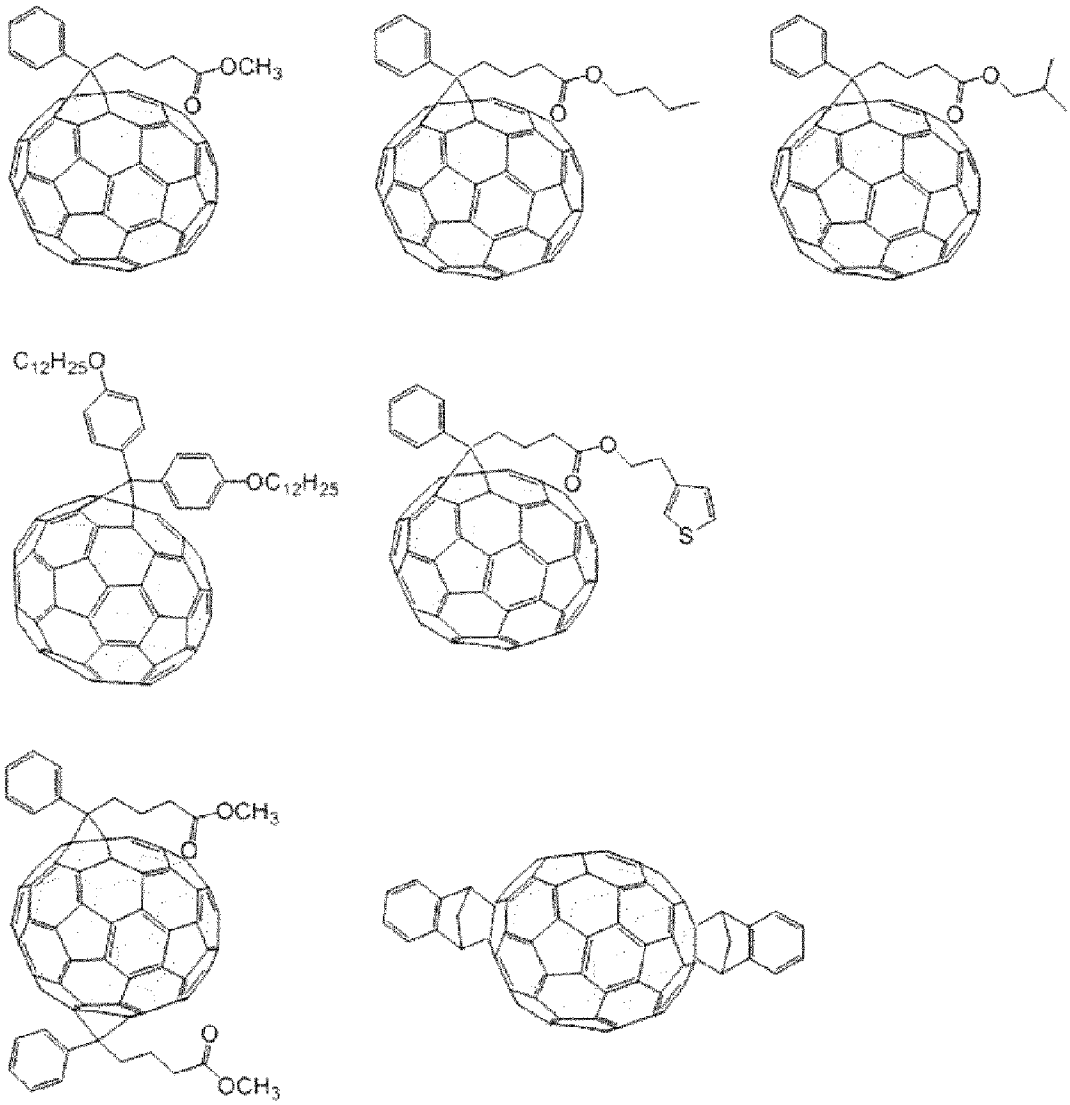
[0128] Ｃ$_{60}$フラーレン誘導体の例としては、下記の化合物が挙げられる。式中、Ｒは前記と同義である。

[0129] [化24]



[0130] Ｃ$_{70}$フラーレン誘導体の例としては、下記の化合物が挙げられる。

[0131] [化25]



[0132] フラーレン誘導体の具体例としては、［６，６］－フェニル－Ｃ６１酪酸メチルエステル（Ｃ６０ＰＣＢＭ、［６，６］－Ｐｈｅｎｙｌ Ｃ６１ ｂｕｔｙｒｉｃ ａｃｉｄ ｍｅｔｈｙｌ ｅｓｔｅｒ）、［６，６］－フェニル－Ｃ７１酪酸メチルエステル（Ｃ７０ＰＣＢＭ、［６，６］－Ｐｈｅｎｙｌ Ｃ７１ ｂｕｔｙｒｉｃ ａｃｉｄ ｍｅｔｈｙｌ ｅｓｔｅｒ）、［６，６」－フェニル－Ｃ８５酪酸メチルエステル（Ｃ８４ＰＣＢＭ、［６，６］－Ｐｈｅｎｙｌ Ｃ８５ ｂｕｔｙｒｉｃ ａｃｉｄ ｍｅｔｈｙｌ ｅｓｔｅｒ）、及び［６，６］－チエニル－Ｃ６１酪酸メチルエステル（［６，６］－Ｔｈｉｅｎｙｌ Ｃ６１ ｂｕｔｙｒｉｃ ａｃｉｄ ｍｅｔ

ｈｙｌ　ｅｓｔｅｒ）が挙げられる。

[0133] 本実施形態に係るｎ型半導体材料は、フラーレン及びフラーレンの誘導体のいずれでもない化合物を含んでいてもよい。以下、フラーレン及びフラーレンの誘導体のいずれでもない化合物を非フラーレン化合物ともいう。

[0134] 一実施形態において、ｎ型半導体材料は、下記式（Ｖ）で表される化合物を含むことが好ましい。

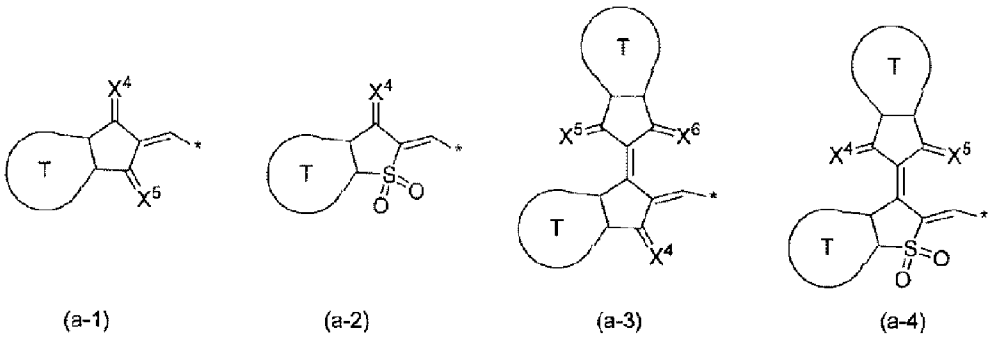
$$A^1-B^{10}-A^2 \qquad (V)$$

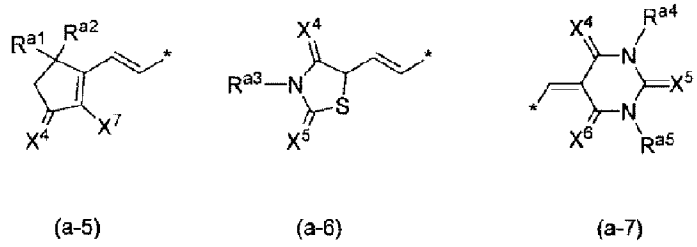
[0135] 式（Ｖ）中、

A^1及びA^2は、それぞれ独立して、電子求引性の基を表し、B^{10}は、π共役系を含む基を表す。

[0136] A^1及びA^2である電子求引性の基の例としては、－ＣＨ＝Ｃ（－ＣＮ）$_2$で表される基、及び下記式（ａ－１）～式（ａ－９）で表される基が挙げられる。

[0137] [化26]





[0138] 式（ａ－１）～式（ａ－７）中、

Ｔは、置換基を有していてもよい炭素環、又は置換基を有していてもよい複素環を表す。炭素環及び複素環は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。これらの環が置換基を複数有する場合、複数ある置換基は、同一であっても異なっていてもよい。

[0139] Ｔである置換基を有していてもよい炭素環の例としては、芳香族炭素環が挙げられ、好ましくは芳香族炭素環である。Ｔである置換基を有していてもよい炭素環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、及びフェナントレン環が挙げられ、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、及びフェナントレン環であり、より好ましくはベンゼン環及びナフタレン環であり、さらに好ましくはベンゼン環である。これらの環は、置換基を有していてもよい。

[0140] Ｔである置換基を有していてもよい複素環の例としては、芳香族複素環が挙げられ、好ましくは芳香族複素環である。Ｔである置換基を有していてもよい複素環の具体例としては、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、及びチエノチオフェン環が挙げられ、好ましくはチオフェン環、ピリジン環、ピラジン環、チアゾール環、及びチエノチオフェン環であり、より好ましくはチオフェン環である。これらの環は、置換基を有していてもよい。

[0141] Ｔである炭素環又は複素環が有し得る置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、及び１価の複素環基が挙げられ、好ましくはフッ素原子、及び／又は炭素原子数１～６のアルキル基である。

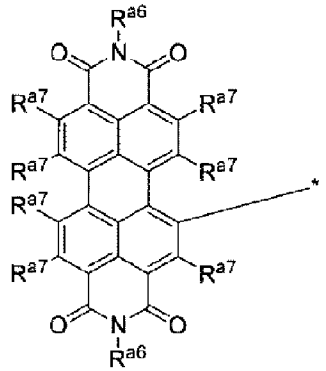
[0142] X^4、X^5、及びX^6は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、アルキリデン基、又は＝Ｃ（－ＣＮ）$_2$で表される基を表し、好ましくは、酸素原子、硫黄原子、又は＝Ｃ（－ＣＮ）$_2$で表される基である。

[0143] X^7は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、置換基を有してい

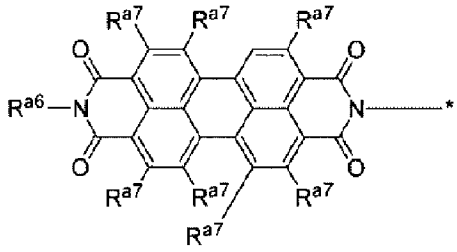
てもよいアリール基又は１価の複素環基を表す。

[0144] R^{a1}、R^{a2}、R^{a3}、R^{a4}、及びR^{a5}は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアリール基又は１価の複素環基を表し、好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基である。

[0145] [化27]



(a-8)



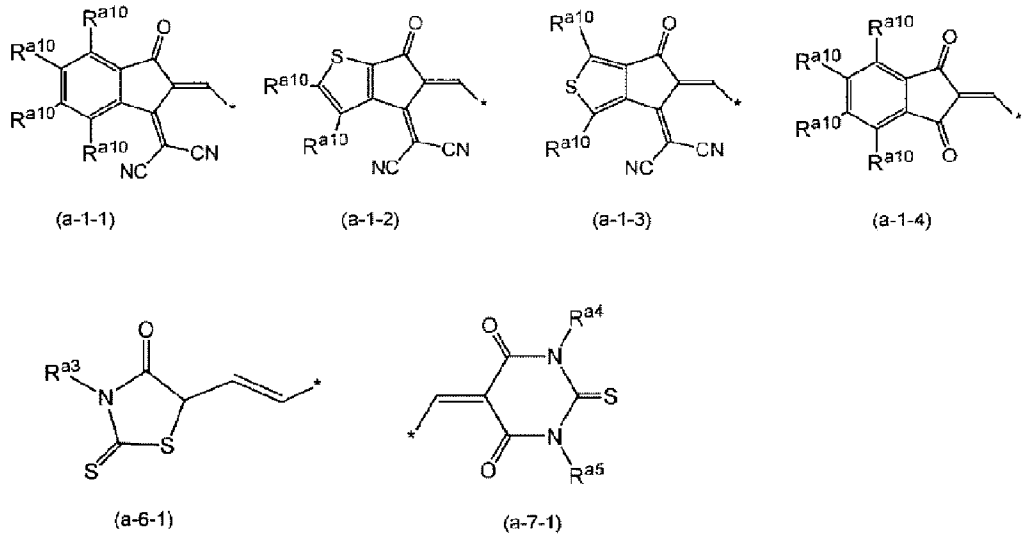
(a-9)

[0146] 式（ａ－８）及び式（ａ－９）中、R^{a6}及びR^{a7}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい１価の芳香族炭素環基、又は置換基を有していてもよい１価の芳香族複素環基を表し、複数あるR^{a6}及びR^{a7}は、同一であっても異なっていてもよい。

[0147] A^1及びA^2である電子求引性の基としては、下記の式（ａ－１－１）～式（ａ－１－４）並びに式（ａ－６－１）及び式（ａ－７－１）のいずれかで表される基が好ましく、式（ａ－１－１）で表される基がより好ましい。ここで、複数あるR^{a10}は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を表し、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。R^{a3}、R^{a4}、及びR^{a5}は、それぞれ独立して、前記と同義であり、好ましくはそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアルキ

ル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

[0148] [化28]



[0149] Ｂ１０であるπ共役系を含む基の例としては、後述する式（ＶＩ）で表される化合物における、－（Ｓ１）ｎ１－Ｂ１１－（Ｓ２）ｎ２－で表される基が挙げられる。

[0150] 一実施形態において、ｎ型半導体材料は、下記式（ＶＩ）で表される化合物であることが好ましい。

Ａ１－（Ｓ１）ｎ１－Ｂ１１－（Ｓ２）ｎ２－Ａ２　（ＶＩ）

[0151] 式（ＶＩ）中、Ａ１及びＡ２は、それぞれ独立して、電子求引性の基を表す。Ａ１及びＡ２の例及び好ましい例は、前記式（Ｖ）におけるＡ１及びＡ２について説明した例及び好ましい例と同様である。

[0152] Ｓ１及びＳ２は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい２価の炭素環基、置換基を有していてもよい２価の複素環基、－Ｃ（Ｒｓ１）＝Ｃ（Ｒｓ２）－で表される基（ここで、Ｒｓ１及びＲｓ２は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基（好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよい１価の複素環基を表す。）、又は－Ｃ≡Ｃ－で表される基を表す。

[0153] S^1及びS^2により表される、置換基を有していてもよい２価の炭素環基及び置換基を有していてもよい２価の複素環基は、縮合環であってもよい。２価の炭素環基又は２価の複素環基が、複数の置換基を有する場合、複数ある置換基は、同一であっても異なっていてもよい。

[0154] 式（ＶＩ）中、ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０以上の整数を表し、好ましくはそれぞれ独立して、０又は１を表し、より好ましくは、同時に０又は１を表す。

[0155] ２価の炭素環基の例としては、２価の芳香族炭素環基が挙げられる。

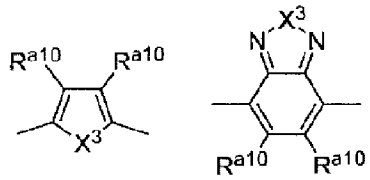
２価の複素環基の例としては、２価の芳香族複素環基が挙げられる。

２価の芳香族炭素環基又は２価の芳香族複素環基が縮合環である場合、縮合環を構成する環の全部が芳香族性を有する縮合環であってもよく、一部のみが芳香族性を有する縮合環であってもよい。

[0156] S^1及びS^2の例としては、既に説明したAr^3で表される２価の芳香族複素環基の例として挙げられた式（１０１）～（１９０）のいずれかで表される基、及びこれらの基における水素原子が置換基で置換された基が挙げられる。

[0157] S^1及びS^2は、好ましくは、それぞれ独立して、下記式（ｓ－１）又は（ｓ－２）で表される基を表す。

[0158] [化29]



(s-1) (s-2)

[0159] 式（ｓ－１）及び（ｓ－２）中、

X^3は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

R^{a10}は、前記定義のとおりである。

[0160] S^1及びS^2は、好ましくは、それぞれ独立して、式（１４２）、式（１４８）、若しくは式（１８４）で表される基、又はこれらの基における水素原

子が置換基で置換された基であり、より好ましくは、前記式（１４２）若しくは式（１８４）で表される基、又は式（１８４）で表される基における１つの水素原子が、アルキルオキシ基で置換された基である。

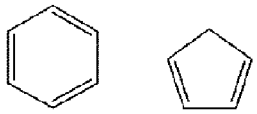
[0161] Ｂ[11]は、炭素環構造及び複素環構造からなる群から選択された２以上の構造の縮合環基であり、かつオルトーペリ縮合構造を含まない縮合環基であり、かつ置換基を有していてもよい縮合環基を表す。

[0162] Ｂ[11]で表される縮合環基は、互いに同一である２以上の構造を縮合した構造を含んでいてもよい。

[0163] Ｂ[11]で表される縮合環基が複数の置換基を有する場合、複数ある置換基は、同一であっても異なっていてもよい。

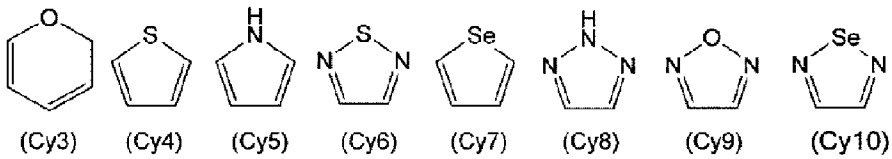
[0164] Ｂ[11]で表される縮合環基を構成し得る炭素環構造の例としては、下記式（Ｃｙ１）又は式（Ｃｙ２）で表される環構造が挙げられる。

[0165] [化30]



[0166] Ｂ[11]で表される縮合環基を構成し得る複素環構造の例としては、下記式（Ｃｙ３）～式（Ｃｙ１０）のいずれかで表される環構造が挙げられる。

[0167] [化31]



[0168] 式（ＶＩ）中、Ｂ[11]は、好ましくは、前記式（Ｃｙ１）～式（Ｃｙ１０）で表される構造からなる群から選択された２以上の構造の縮合環基であって、オルトーペリ縮合構造を含まない縮合環基であり、かつ置換基を有していてもよい縮合環基である。Ｂ[11]は、式（Ｃｙ１）～式（Ｃｙ１０）で表される構造のうち、２以上の同一の構造が縮合した構造を含んでいてもよい。

[0169] Ｂ[11]は、より好ましくは、式（Ｃｙ１）～式（Ｃｙ６）及び式（Ｃｙ８）

で表される構造からなる群から選択された２以上の構造の縮合環基であって、オルト－ペリ縮合構造を含まない縮合環基であり、かつ置換基を有していてもよい縮合環基である。

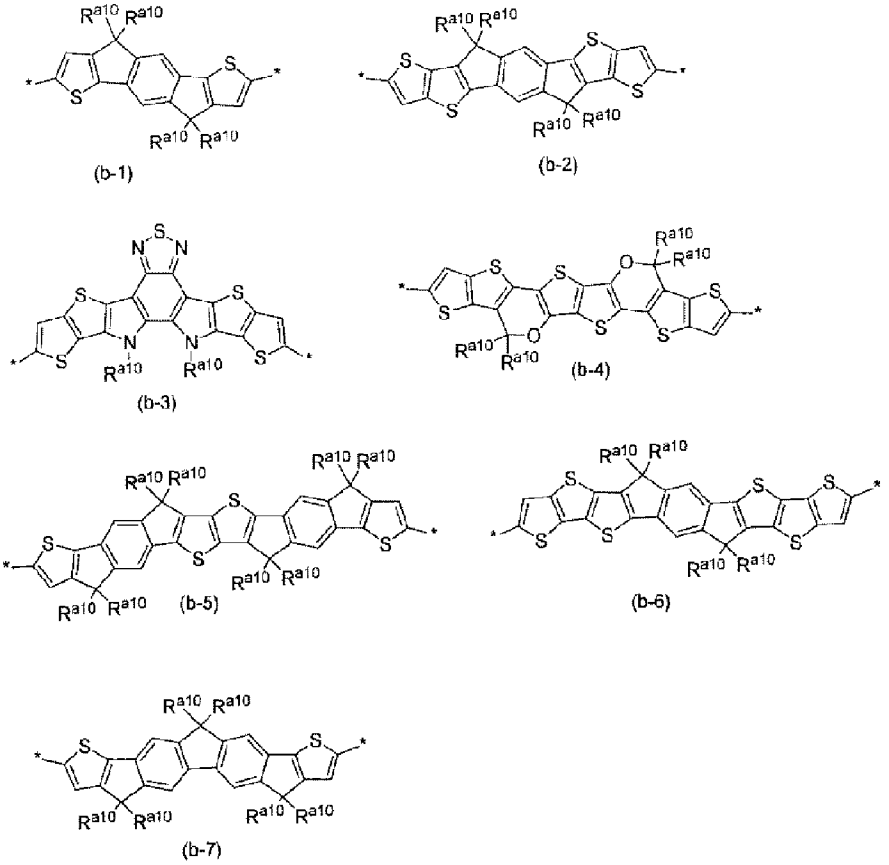
[0170] B^{11}である縮合環基が有していてもよい置換基は、好ましくは置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、及び置換基を有していてもよい１価の複素環基である。B^{11}で表される縮合環基が有していてもよいアリール基は、例えば、アルキル基により置換されていてもよい。

[0171] B^{11}である縮合環基の例としては、下記式（ｂ－１）～式（ｂ－１４）で表される基、及びこれらの基における水素原子が、置換基（好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、又は置換基を有していてもよい１価の複素環基）で置換された基が挙げられる。

B^{11}である縮合環基としては、下記式（ｂ－４）で表される基、又はこれらの基における水素原子が、置換基（好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、又は置換基を有していてもよい１価の複素環基）で置換された基が好ましく、下記式（ｂ－４）で表される基がより好ましい。

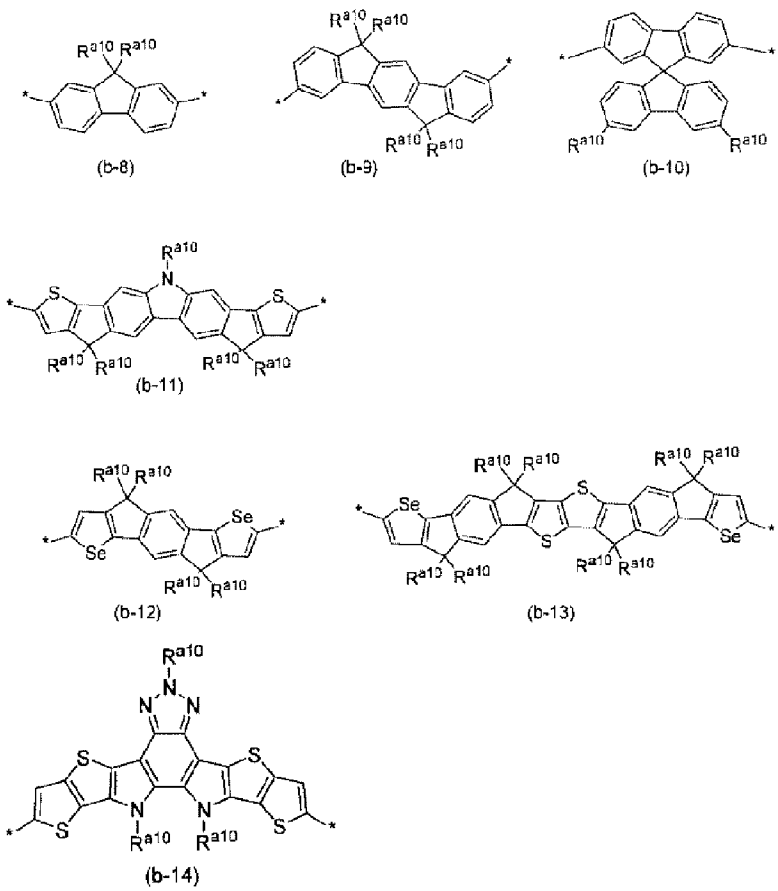
[0172]

[化32]



[0173]

[化33]



[0174] 式（ｂ－１）～式（ｂ－１４）中、

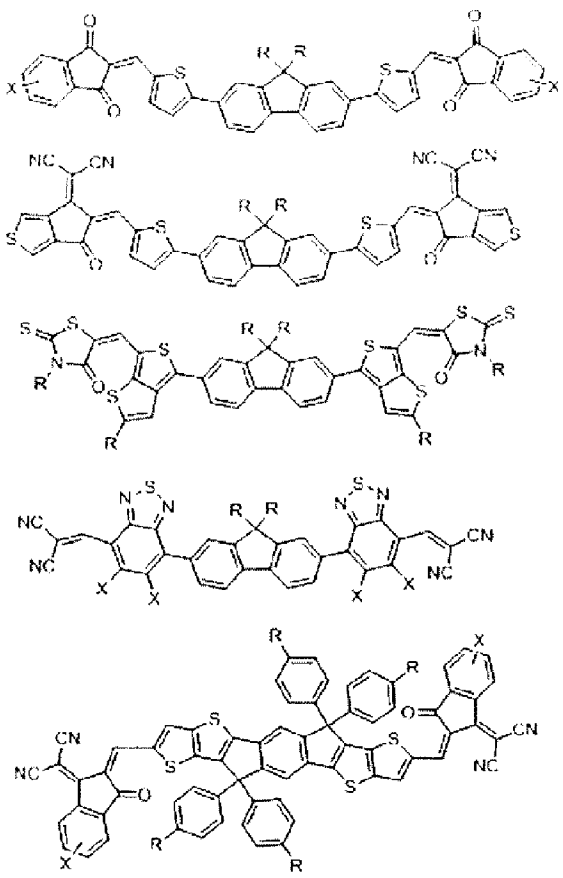
R^{a10}は、前記定義のとおりである。

式（ｂ－１）～式（ｂ－１４）中、複数あるR^{a10}は、それぞれ独立して、好ましくは置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基である。

[0175] 式（Ｖ）又は式（ＶＩ）で表される化合物の例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

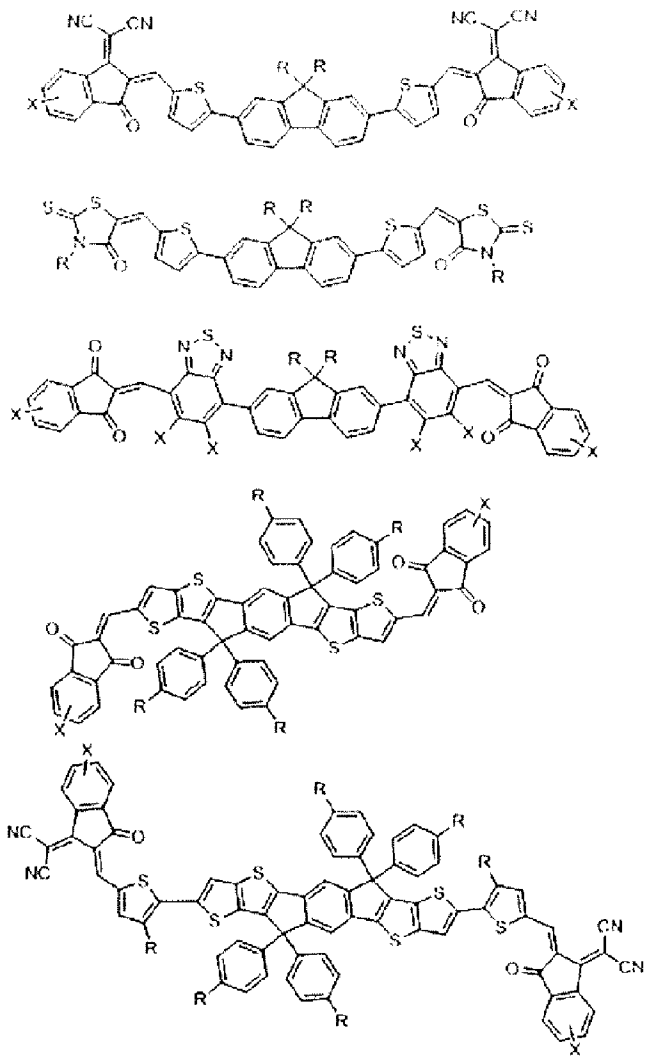
[0176]

[化34]



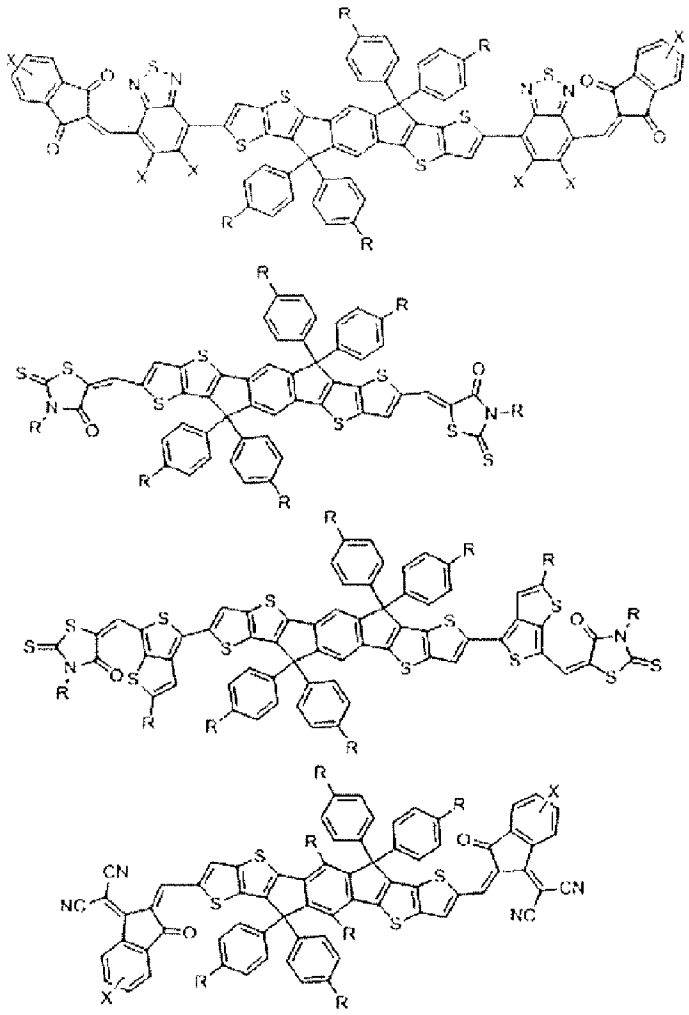
[0177]

[化35]



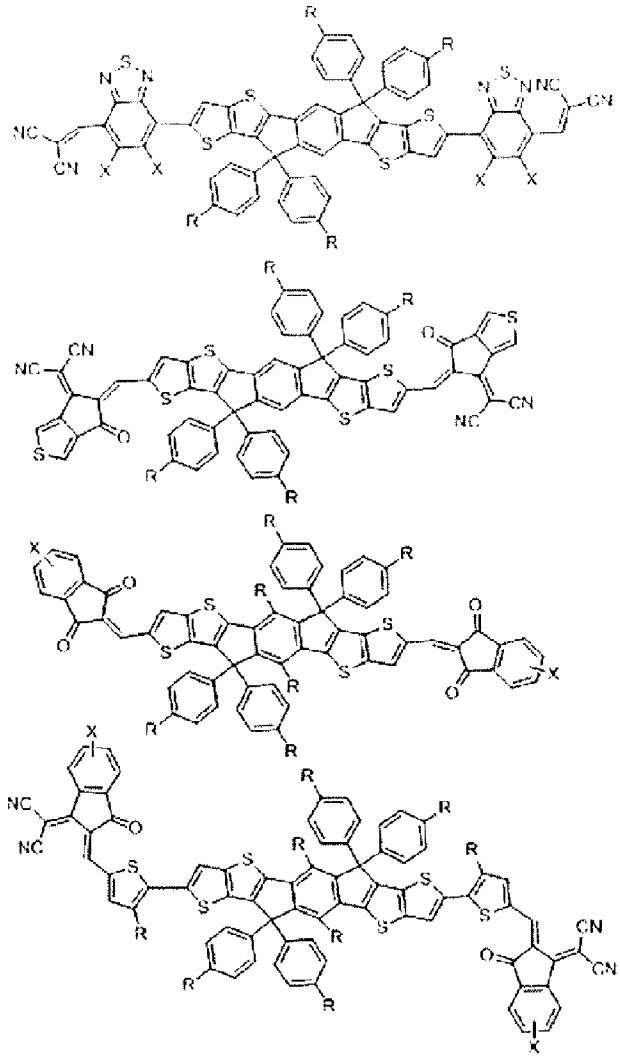
[0178]

[化36]



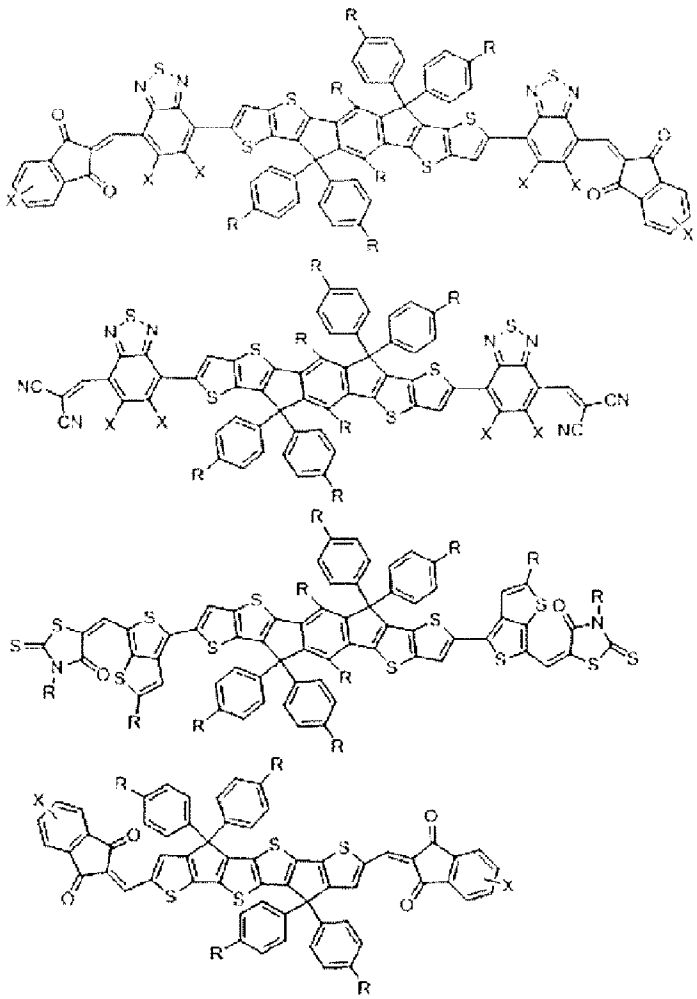
[0179]

[化37]



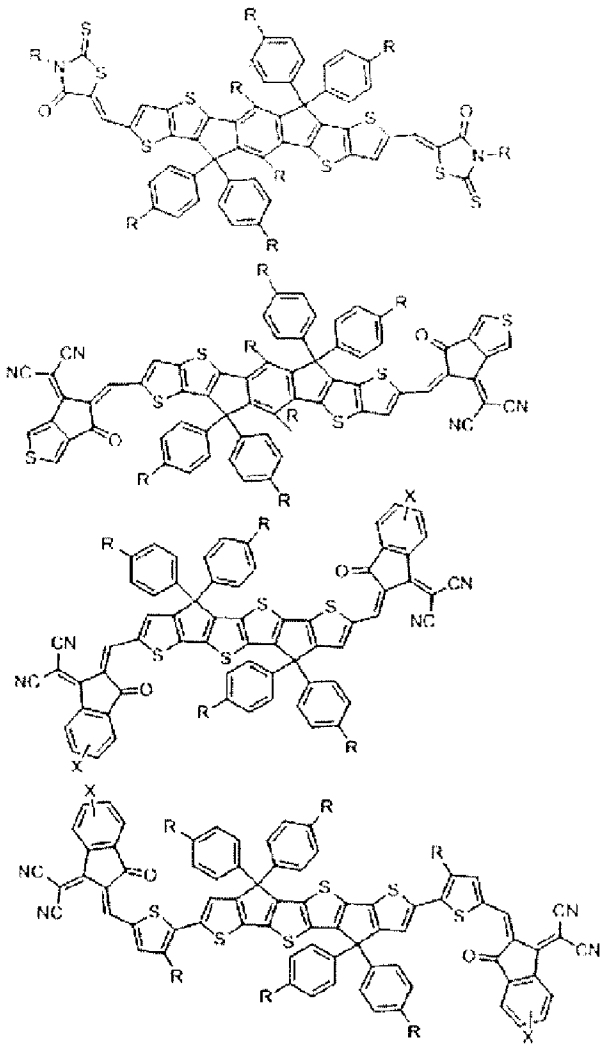
[0180]

[化38]



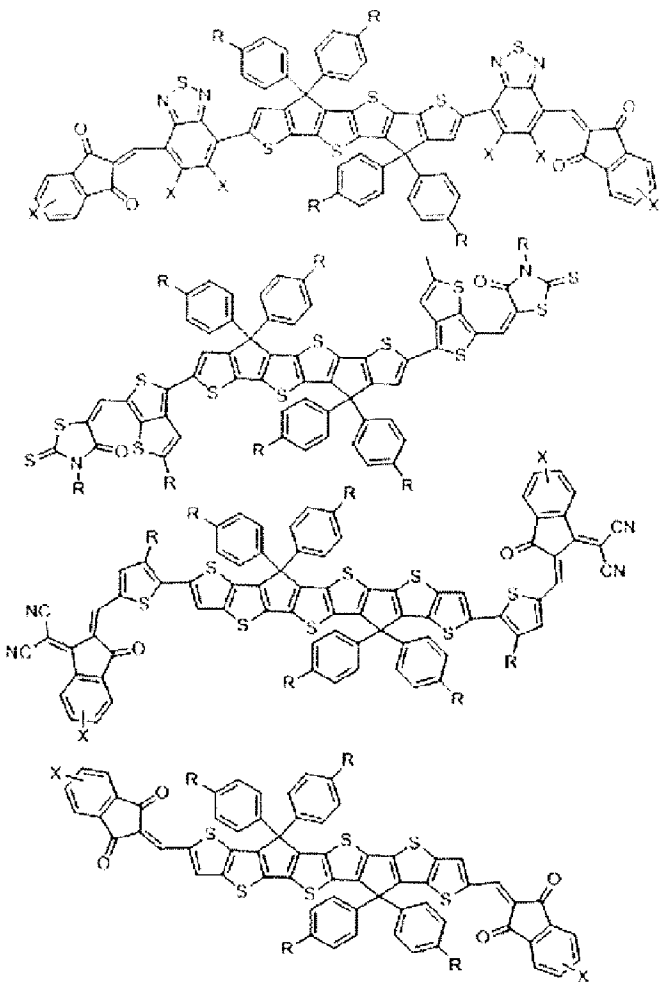
[0181]

[化39]



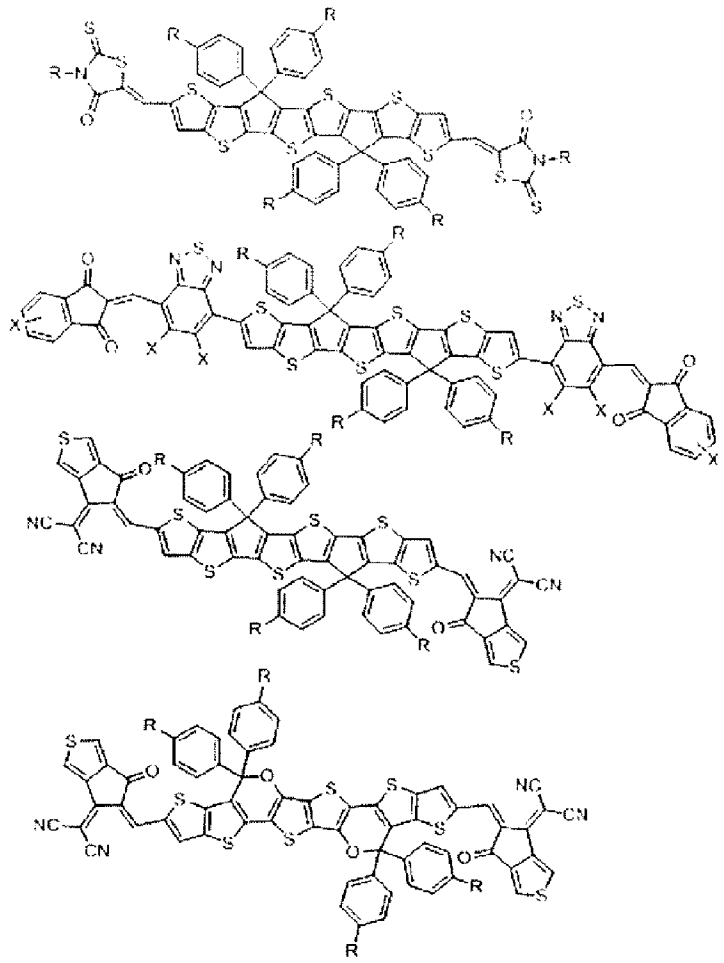
[0182]

[化40]



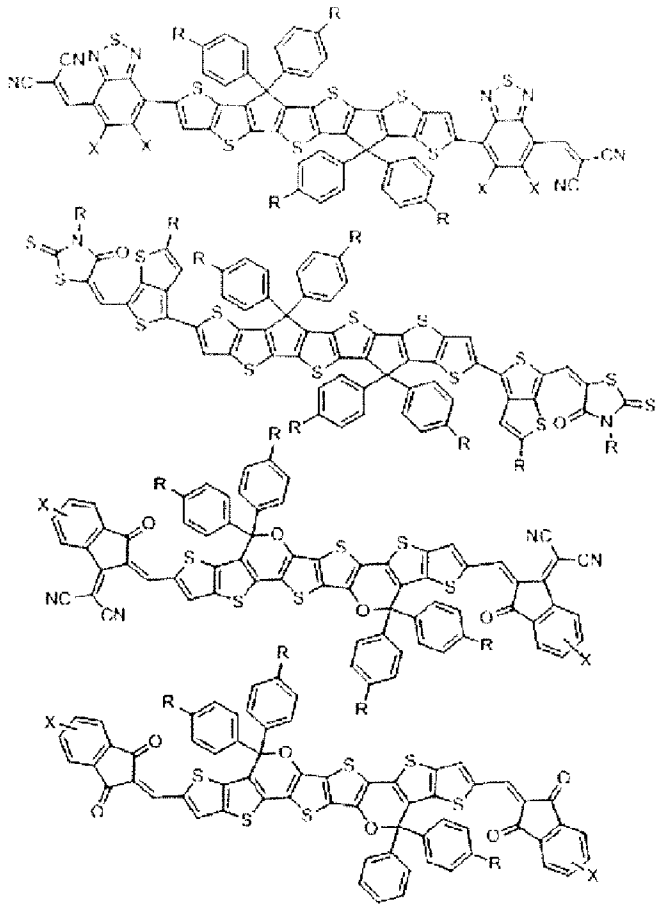
[0183]

[化41]

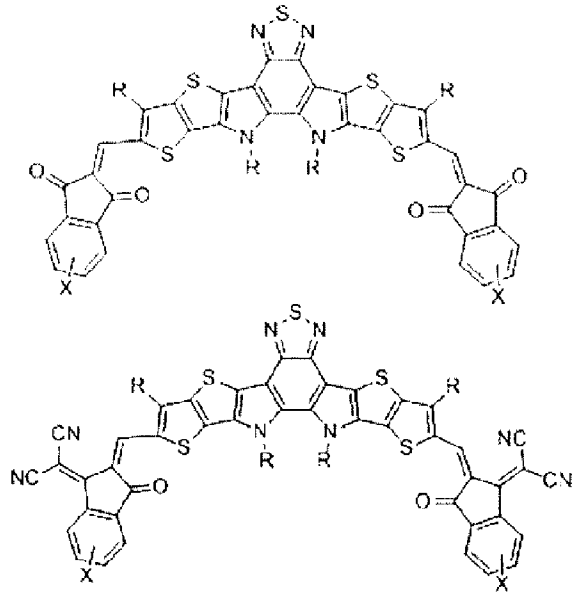


[0184]

[化42]

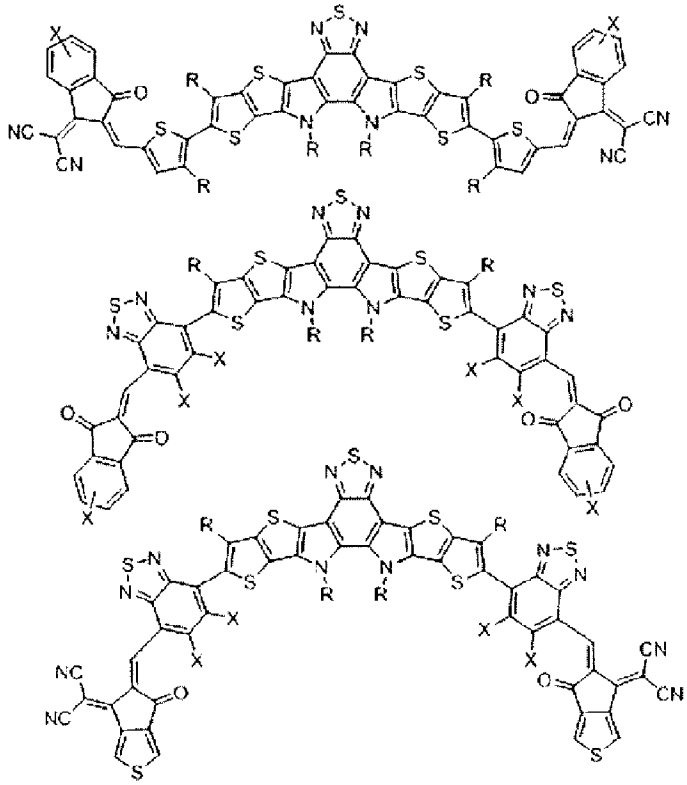


[0185] [化43]

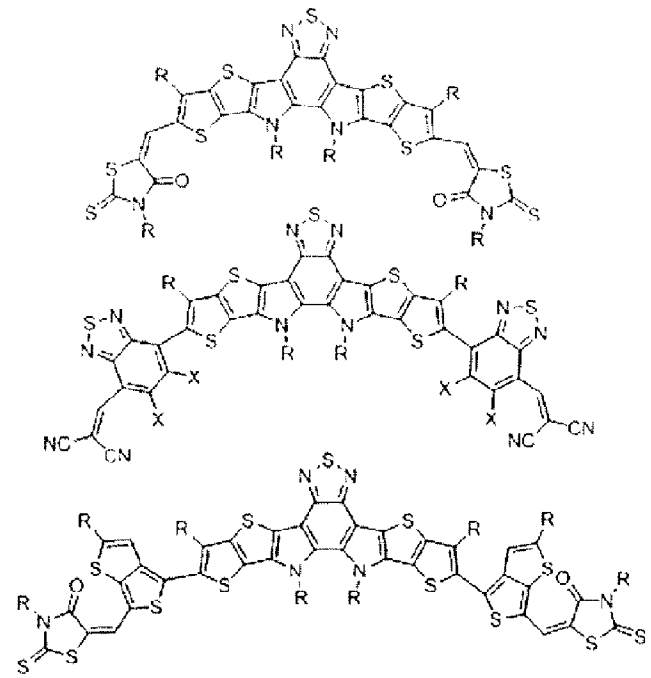


[0186]

[化44]

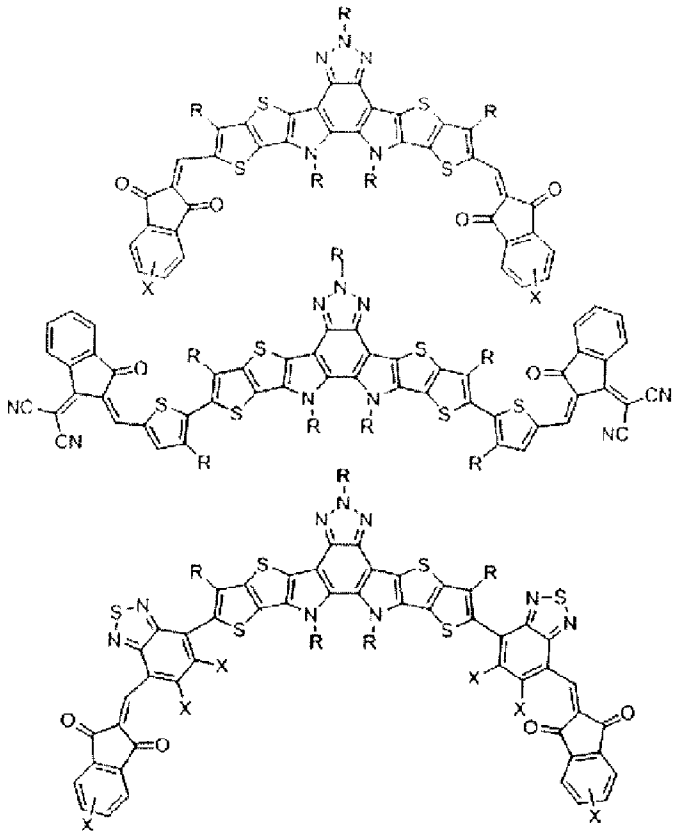


[0187] [化45]

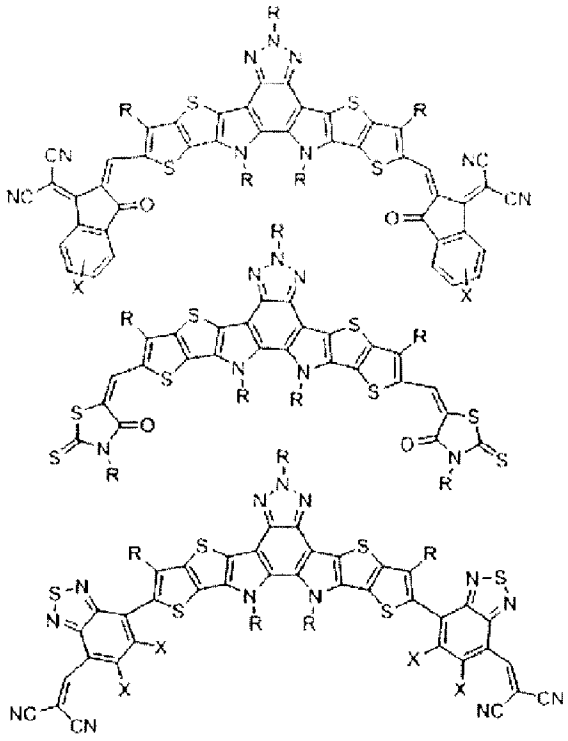


[0188]

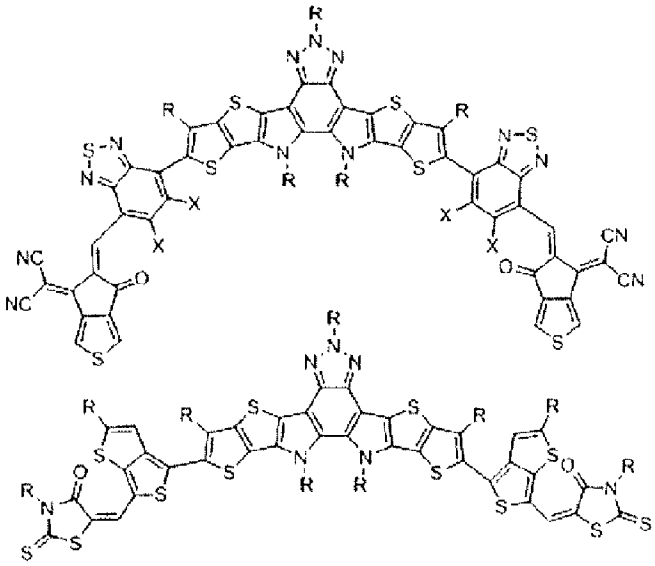
[化46]



[0189] [化47]



[0190] [化48]

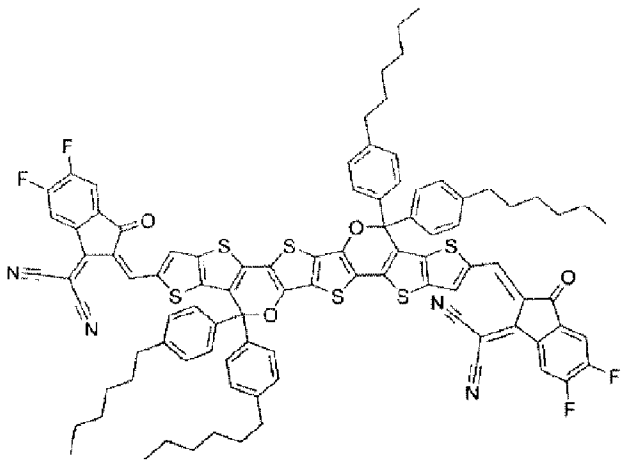


[0191] 上記式中、Ｒは、前記定義のとおりであり、Ｘは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

上記式中、Ｒは、好ましくは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアルキルオキシ基である。

[0192] 式（Ｖ）又は（ＶＩ）で表される化合物としては、下記の式Ｎ－１で表される化合物が挙げられる。

[0193] [化49]

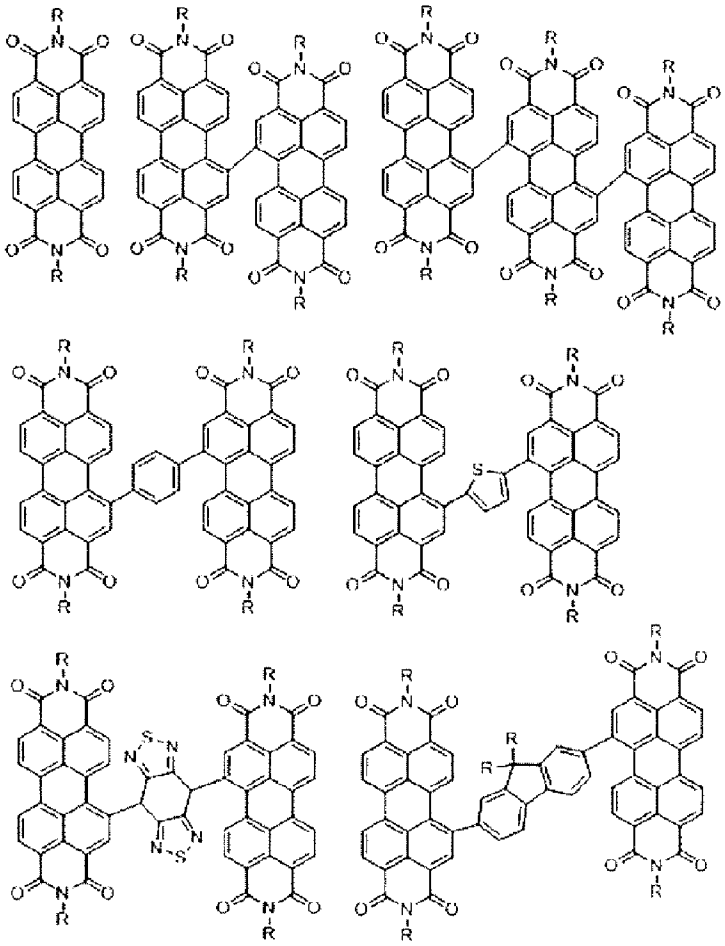


Ｎ－１

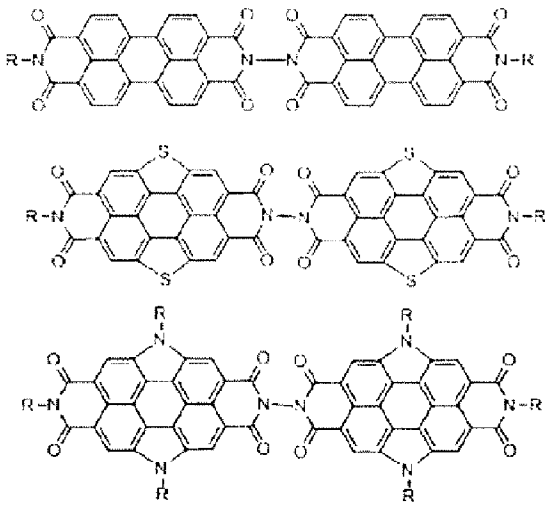
[0194] 一実施形態において、ｎ型半導体材料は、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド構造を含む化合物であることが好ましい。非フラーレン化合物としての

ペリレンテトラカルボン酸ジイミド構造を含む化合物の例としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

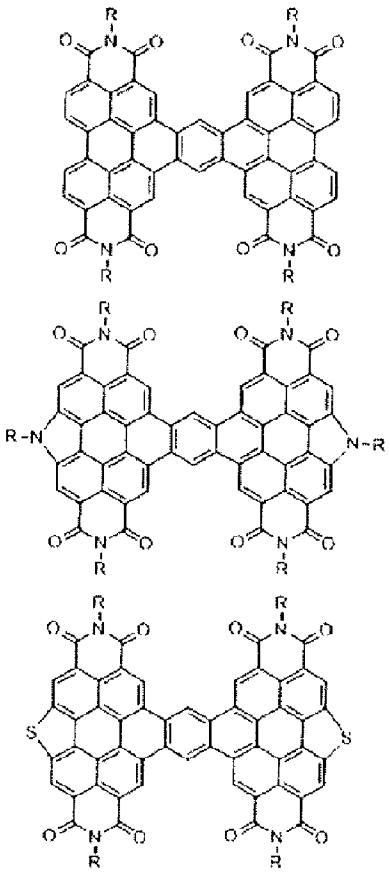
[0195] [化50]



[0196] [化51]



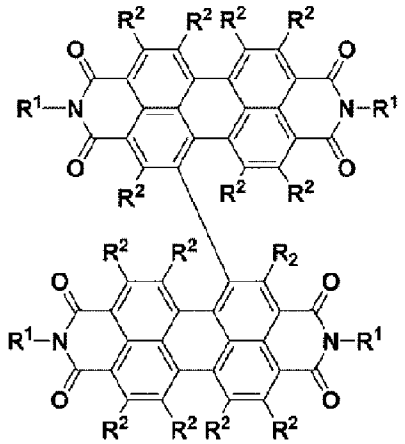
[0197] [化52]



[0198] 式中、Ｒは、前記定義のとおりである。複数あるＲは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0199] 一実施形態において、ｎ型半導体材料は、好ましくは、下記式（ＶＩＩ）で表される化合物を含む。下記式（ＶＩＩ）で表される化合物は、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド構造を含む非フラーレン化合物である。

[0200] [化53]



（ＶＩＩ）

[0201] 前記式（ＶＩＩ）中、R^1は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよい１価の芳香族複素環基を表す。複数あるR^1は互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0202] 好ましくは、複数あるR^1は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基である。

[0203] R^2は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよい１価の芳香族複素環基を表す。複数あるR^2は同一であっても異なっていてもよい。

[0204] ［１．３．絶縁材料］

本実施形態の組成物は、絶縁材料を含む。ここで、絶縁材料とは、導電体及び半導体のいずれでもない材料を意味する。通常、絶縁材料は、２０℃における電気抵抗率が$1\times10^7\ \Omega\cdot m$以上である。絶縁材料は、通常光電変換過程に関与しない。

[0205] 絶縁材料は、好ましくは有機化合物であり、より好ましくは有機重合体である。絶縁材料は、有機化合物を一種のみ含んでいてもよく、二種以上の組み合わせで含んでいてもよい。

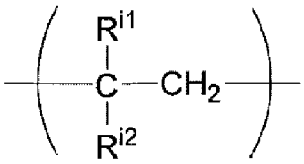
[0206] 絶縁材料として、各種有機化合物が公知であり、本実施形態の組成物に用い得る。

絶縁材料である有機重合体の例としては、ポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（１－ブテン）、ポリイソブチレン）、ポリ（芳香族ビニル）（例、ポリスチレン及びその誘導体）、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリエステル、ポリカルボン酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアリレート、ポリアミド、ポリイ

ミド、セルロース及びその誘導体、ポリシロキサン、ゴム、並びに熱可塑性エラストマーが挙げられる。絶縁材料に含まれ得る有機重合体は、単独重合体であってもよく共重合体であってもよい。

[0207] 絶縁材料は、好ましくは、下記式（ＩＩ）で表される構成単位を含む重合体を含む。以下、式（ＩＩ）で表される構成単位を含む重合体を、重合体（２）ともいう。重合体（２）は、式（ＩＩ）で表される構成単位を、一種のみ含んでいてもよく、二種以上の組み合わせで含んでいてもよい。

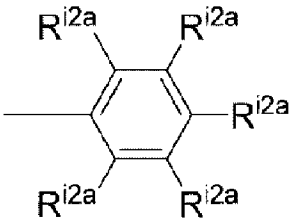
[0208] [化54]



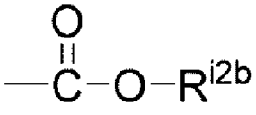
（ＩＩ）

[0209] 式（ＩＩ）中、R^{i1}は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～２０のアルキル基を表し、R^{i2}は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、下記式（ＩＩＩ－１）で表される基、式（ＩＩＩ－２）で表される基、又は式（ＩＩＩ－３）で表される基を表す。

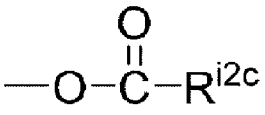
[0210] [化55]



（ＩＩＩ－１）



（ＩＩＩ－２）



（ＩＩＩ－３）

[0211] 前記式（ＩＩＩ－１）中、R^{i2a}は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～２０のアルキル基を表す。

前記式（ＩＩＩ－２）中、R^{i2b}は、水素原子又は炭素原子数１～２０のアルキル基を表す。

前記式（ＩＩＩ－３）中、R^{i2c}は、炭素原子数１～２０のアルキル基を表す。

[0212] R^{i1}は、好ましくは水素原子又は炭素原子数１～１０のアルキル基であり、より好ましくは水素原子又は炭素原子数１～５のアルキル基であり、更に好ましくは、水素原子である。

[0213] R^{i2a}は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～１０のアルキル基であり、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～５のアルキル基であり、更に好ましくは水素原子である。

[0214] R^{i2b}は、好ましくは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。

[0215] R^{i2c}は、好ましくは炭素原子数１～１０のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。

[0216] R^{i2}は、好ましくは、水素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、又は式（ＩＩＩ－１）～式（ＩＩＩ－３）で表される基であり、より好ましくは、水素原子、炭素原子数１～１０のアルキル基、又は式（ＩＩＩ－１）～式（ＩＩＩ－３）で表される基であり、更に好ましくは、炭素原子数１～５のアルキル基、又は式（ＩＩＩ－１）～式（ＩＩＩ－３）で表される基である。

[0217] 一実施形態において、重合体（２）は、式（ＩＩ）において、R^{i2}が炭素原子数１～２０のアルキル基である構成単位及び式（ＩＩ）においてR^{i2}が式（ＩＩＩ－１）で表される構成単位からなる群より選択される一種以上の構成単位を含むことが好ましく、ポリスチレン、又はスチレン単位及び式（ＩＩ）においてR^{i2}が式（ＩＩＩ－１）で表される構成単位を含む重合体であることがより好ましい。

別の実施形態において、重合体（２）は、式（ＩＩ）においてＲ^{i2}が式（ＩＩＩ－２）で表される構成単位を含むことが好ましく、メチルメタクリレート単位を含むことがより好ましい。

[0218] 絶縁材料中の重合体（２）の含有率は、好ましくは７０重量％以上、より好ましくは８０重量％以上、更に好ましくは９０重量％以上、特に好ましくは９５重量％以上であり、通常１００重量％以下であり、１００重量％であってもよい。絶縁材料は、重合体（２）を一種のみ含んでいてもよく、二種以上の組み合わせで含んでいてもよい。

[0219] 重合体（２）は、式（ＩＩ）で表される構成単位に加えて、任意の構成単位を含んでいてもよい。任意の構成単位の例としては、アルカジエン単位（例、１，３－ブタジエン単位、イソプレン単位）が挙げられる。

[0220] 重合体（２）は、従前公知の製造方法により製造できる。また、重合体（２）として、市販品を使用することもできる。

[0221] 好ましくは、絶縁材料は、本発明の組成物に用いられる溶媒に対して２５℃において０．１重量％以上溶解する材料である。

より好ましくは、絶縁材料は、重合体（２）であって、本発明の組成物に用いられる溶媒に対して２５℃において０．１重量％以上溶解する重合体である。

[0222] 絶縁材料に含まれ得る有機重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、特に限定されないが、溶媒への溶解性の観点から、好ましくは１，０００，０００以下、より好ましくは５００，０００以下、更に好ましくは２００，０００以下である。

[0223] 本実施形態に係る絶縁材料の具体例として、ポリスチレン－ｂｌｏｃｋ－ポリ（エチレン－ｒａｎ－ブチレン）－ｂｌｏｃｋ－ポリスチレン（重量平均分子量：１１８０００以下）、ポリスチレン（重量平均分子量：３５０００）、ポリスチレン－ｂｌｏｃｋ－ポリイソプレン－ｂｌｏｃｋ－ポリスチレン（数平均分子量　１９００）、及びポリ（メチルメタクリレート）が挙げられる。

[0224] 組成物中の絶縁材料の含有量は、例えば０．５重量％以上又は０．１重量％以上であり、例えば５重量％以下又は１重量％以下である。ここで、組成物における、ｐ型半導体材料、ｎ型半導体材料、絶縁材料、及び溶媒の総重量を１００重量％とする。

[0225] 絶縁材料は、組成物中において、少なくとも一部が溶解していることが好ましく、全部が溶解していることがより好ましい。

[0226] 組成物における、絶縁材料のｐ型半導体材料に対する重量比（絶縁材料／ｐ型半導体材料）は、例えば１／１０以上又は１／５以上であり、例えば１／３以下又は１／２以下である。

[0227] ［１．４．溶媒］

本実施形態に係る組成物は、溶媒を含む。組成物は、溶媒を一種のみ含んでいてもよく、二種以上の組み合わせで含んでいてもよい。

本実施形態に係る組成物は、好ましくは下記に述べる第１溶媒を含み、任意で更に第２溶媒を含み得る。

[0228] （第１溶媒）

溶媒は、選択されたｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料に対する溶解性、膜を形成する際の乾燥条件に対応するための特性（沸点など）を考慮して選択してよい。

[0229] 第１溶媒は、置換基（例えば、アルキル基、ハロゲン原子）を有していてもよい芳香族炭化水素（以下、単に芳香族炭化水素という。）又はハロゲン化アルキル溶媒であることが好ましい。第１溶媒は、選択されたｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料の溶解性を考慮して選択することが好ましい。

[0230] 第１溶媒である芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン（例、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン）、トリメチルベンゼン（例、メシチレン、１，２，４－トリメチルベンゼン（プソイドクメン））、ブチルベンゼン（例、ｎ－ブチルベンゼン、ｓｅｃ－ブチルベンゼン、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン）、メチルナフタレン（例、１－メチルナフタレン）、テトラリン、インダン、クロロベンゼン及びジクロロベンゼン（１，２－

ジクロロベンゼン）が挙げられる。

[0231] 第１溶媒であるハロゲン化アルキル溶媒としては、例えば、クロロホルムが挙げられる。

[0232] 第１溶媒は１種のみの芳香族炭化水素から構成されていても、２種以上の芳香族炭化水素から構成されていてもよい。第１溶媒は、１種のみの芳香族炭化水素から構成されることが好ましい。

[0233] 第１溶媒は、好ましくは、トルエン、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、ｐ－キシレン、メシチレン、プソイドクメン、ｎ－ブチルベンゼン、ｓｅｃ－ブチルベンゼン、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、メチルナフタレン、テトラリン、インダン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン及びクロロホルムからなる群から選択される１種以上を含む。

[0234]（第２溶媒）

第２溶媒は、特にｎ型半導体材料の溶解性を高める観点から選択される溶媒であることが好ましい。第２溶媒の例としては、ケトン溶媒（例、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、プロピオフェノン）、エステル溶媒（例、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸フェニル、エチルセルソルブアセテート、安息香酸メチル、安息香酸ブチル、安息香酸ベンジル）が挙げられる。

[0235]（第１溶媒及び第２溶媒の重量比）

組成物が、第１溶媒及び第２溶媒を含む場合、第１溶媒の第２溶媒に対する重量比（第１溶媒／第２溶媒）は、ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料の溶解性をより向上させる観点から、８５／１５～９９／１の範囲とすることが好ましい。

[0236]（組成物における溶媒の重量百分率）

組成物に含まれる溶媒の総重量は、組成物の全重量を１００重量％としたときに、ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料の溶解性をより向上させる観点から、好ましくは９０重量％以上、より好ましくは９２重量％以上、更に好ましくは９５重量％以上であり、塗布液中のｐ型半導体材料及びｎ型半導体

材料の濃度を高くして一定の厚さ以上の層を形成し易くする観点から、好ましくは９９．９重量％以下である。

[0237] 組成物は、前記の第１溶媒及び任意の第２溶媒に加えて、更に任意の第３溶媒を含んでいてもよい。塗布液に含まれる全溶媒の合計重量を１００重量％とした場合に、任意の第３溶媒の含有率は、好ましくは５重量％以下であり、より好ましくは３重量％以下であり、更に好ましくは１重量％以下である。任意の第３溶媒としては、第２溶媒より沸点が高い溶媒が好ましい。

[0238] ［１．５．任意の成分］

本実施形態に係る組成物は、前記のｐ型半導体材料、ｎ型半導体材料、絶縁材料、及び溶媒に加えて、本発明の目的及び効果を損なわない限度において、任意の成分を含んでいてもよい。任意の成分の例としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、吸収した光により電荷を発生させる機能を増感するためのため増感剤、及び紫外線からの安定性を増すための光安定剤が挙げられる。

組成物における任意成分の合計の含有量は、好ましくは１０重量％以下、より好ましくは５重量％以下であり、通常０重量％以上である。

[0239] ［１．６．ｐ型半導体材料、ｎ型半導体材料、及び絶縁材料の含有割合］

（組成物におけるｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料の濃度）

組成物における、ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料の合計の濃度は、必要とされる活性層の厚さに応じて、任意好適な濃度とすることができる。ｐ型半導体材料及びｎ型半導体材料の合計の濃度は、好ましくは０．０１重量％以上、より好ましくは０．１重量％以上であり、好ましくは１０重量％以下であり、より好ましくは５重量％以下であり、更に好ましくは０．０１重量％以上２０重量％以下、更に好ましくは０．０１重量％以上１０重量％以下、更に好ましくは０．０１重量％以上５重量％以下、特に好ましくは０．１重量％以上５重量％以下である。

[0240] （ｐ型半導体材料のｎ型半導体材料に対する重量比（ｐ／ｎ比））

組成物中のｐ型半導体材料のｎ型半導体材料に対する重量比（ｐ型半導体材料／ｎ型半導体材料）は、好ましくは１／９以上、より好ましくは１／５

以上、更に好ましくは１／３以上であり、好ましくは９／１以下、より好ましくは５／１以下、更に好ましくは３／１以下である。

[0241]（ｐ型半導体材料、ｎ型半導体材料、及び絶縁材料の合計の含有割合）

組成物中の、ｐ型半導体材料、ｎ型半導体材料、及び絶縁材料の合計の含有割合は、例えば、塗布法の種類、用いる成分の粘度などに応じて適宜設定しうる。組成物中の、ｐ型半導体材料、ｎ型半導体材料、及び絶縁材料の合計の含有割合は、組成物においてこれらを溶解できる範囲では特に限定しないが、好ましくは１重量％以上、より好ましくは２重量％以上、更に好ましくは３重量％以上であり、好ましくは２０重量％以下、より好ましくは１０重量％以下、更に好ましくは７重量％以下である。

[0242]［１．７．組成物の製造方法］

組成物は、従来公知の方法により製造することができる。例えば、溶媒として、前記第１溶媒及び第２溶媒を用いる場合には、第１溶媒及び第２溶媒を混合して混合溶媒を調製し、混合溶媒にｐ型半導体材料、ｎ型半導体材料、及び絶縁材料を添加する方法、第１溶媒にｐ型半導体材料及び絶縁材料を添加し、第２溶媒にｎ型半導体材料を添加してから、各材料が添加された第１溶媒及び第２溶媒を混合する方法などにより、製造することができる。

[0243] 溶媒と、ｐ型半導体材料、ｎ型半導体材料、及び絶縁材料とを、溶媒の沸点以下の温度まで加温して混合してもよい。

[0244] 溶媒と、ｐ型半導体材料、ｎ型半導体材料、及び絶縁材料とを混合した後、得られた混合物をフィルターを用いて濾過し、得られた濾液を組成物としてよい。フィルターとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）等のフッ素樹脂で形成されたフィルターを用いることができる。

[0245]［１．８．組成物の用途］

組成物は、塗布法によりｐ型半導体材料、ｎ型半導体材料、及び絶縁材料を含む膜を形成するためのインクとして好適に用いられ得る。本明細書において、「インク」は、塗布法に用いられる液状物を意味しており、着色した液に限定されない。また、「塗布法」は、液状物を用いて膜（層）を形成す

る方法を包含し、例えば、スロットダイコート法、スリットコート法、ナイフコート法、スピンコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットコート法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、及びキャピラリーコート法が挙げられる。

[0246] ［２．膜］

本発明の一実施形態に係る膜は、ｐ型半導体材料としての重合体（１）、ｎ型半導体材料、及び絶縁材料を含む。以下、ｐ型半導体材料としての重合体（１）、ｎ型半導体材料、及び絶縁材料を含む膜を、「膜Ａ」ともいう。

ｐ型半導体材料としての重合体（１）の例及び好ましい例、ｎ型半導体材料の例及び好ましい例、並びに絶縁材料の例及び好ましい例は、項目［１．組成物］において述べた例と同様である。

[0247] 本実施形態に係る膜におけるｐ型半導体材料のｎ型半導体材料に対する重量比（ｐ型半導体材料／ｎ型半導体材料）の好ましい範囲は、組成物における当該重量比の好ましい範囲と同様とすることができる。

[0248] 本実施形態に係る膜における、絶縁材料のｐ型半導体材料に対する重量比（絶縁材料／ｐ型半導体材料）の好ましい範囲は、組成物における当該重量比の好ましい範囲と同様とすることができる。

[0249] 本実施形態に係る膜の厚さは、目的とする膜の機能に応じて適宜設定し得る。本実施形態に係る膜の厚さは、好ましくは１００ｎｍ以上、より好ましくは１５０ｎｍ以上、更に好ましくは２００ｎｍ以上であり、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは５μｍ以下、更に好ましくは１μｍ以下である。

[0250] 本実施形態に係る膜は、任意の方法により製造し得る。例えば、本実施形態に係る膜は、下記工程を含む方法により製造し得る。

[0251] 工程（１）：組成物を、塗布対象に塗布して塗膜を形成する工程。

工程（２）：前記塗膜を乾燥させる工程。

前記工程（１）及び工程（２）は、通常この順で行われる。

[0252]（工程（１））

組成物は、ｐ型半導体材料としての重合体（１）と、ｎ型半導体材料と、絶縁材料と、溶媒とを含む組成物である。組成物として、既に例示した好ましい組成物が用いられ得る。

[0253] 本実施形態に係る膜を光電変換素子の活性層として機能させる場合、組成物を塗布する対象の例としては、電極、電子輸送層、及び正孔輸送層が挙げられる。

[0254] 組成物を塗布対象に塗布する方法としては、任意の塗布法を用いることができる。工程（１）において組成物を塗布対象に塗布する方法の例としては、前記例示の塗布法が挙げられ、中でも均一な厚さの塗膜を得やすいことから、スピンコート法が好ましい。

[0255]（工程（２））

塗膜を乾燥させることにより、通常塗膜に含まれる溶媒が除去される。塗膜を乾燥させる方法の例としては、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でホットプレートを用いて直接的に加熱する方法、熱風乾燥法、赤外線加熱乾燥法、フラッシュランプアニール乾燥法、減圧乾燥法などの乾燥法、これらの組み合わせが挙げられる。

乾燥温度、乾燥処理時間などの乾燥条件は、組成物に含まれる溶媒の沸点、塗膜の厚さなどを考慮して、任意好適な条件とすることができる。

[0256] 本実施形態に係る膜の製造方法は、前記工程（１）及び工程（２）に加えて、任意の工程を含むものであってもよい。

[0257]［３．光電変換素子］

［３．１．光電変換素子の構成］

本発明の一実施形態に係る光電変換素子は、第一の電極と、前記膜Ａと、第二の電極とをこの順で含む。光電変換素子において、通常前記膜Ａは、活性層として機能し得る。光電変換素子に光を照射した場合において、第一の

電極は、外部回路へ正の電荷を流出させる電極であり、第二の電極は、外部回路から正の電荷が流入する電極である。

以下、図面を用いて本実施形態の光電変換素子を説明する。

[0258] 図１は、光電変換素子の構成例を模式的に示す図である。

[0259] 図１に示されるように、光電変換素子１０は、支持基板１１に設けられている。光電変換素子１０は、支持基板１１に接するように設けられている第一の電極１２と、第一の電極１２に接するように設けられている正孔輸送層１３と、正孔輸送層１３に接するように設けられている活性層１４と、活性層１４に接するように設けられている電子輸送層１５と、電子輸送層１５に接するように設けられている第二の電極１６とを備えている。この構成例では、第二の電極１６に接するように封止部材１７がさらに設けられている。

以下、本実施形態の光電変換素子に含まれ得る構成要素について具体的に説明する。

[0260] （基板）

光電変換素子は、通常、基板（支持基板）上に形成される。また、さらに基板（封止基板）により封止される場合もある。基板には、通常、第一の電極及び第二の電極からなる一対の電極のうちの一方が形成される。基板の材料は、特に有機化合物を含む層を形成する際に化学的に変化しない材料であれば特に限定されない。

[0261] 基板の材料としては、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコンが挙げられる。不透明な基板が用いられる場合には、不透明な基板側に設けられる電極とは反対側の電極（換言すると、不透明な基板から遠い側の電極）が透明又は半透明の電極とされることが好ましい。

[0262] （電極）

光電変換素子は、一対の電極である第一の電極及び第二の電極を含んでいる。第一の電極及び第二の電極のうち、少なくとも一方の電極は、光を入射させるために、透明又は半透明の電極とすることが好ましい。

[0263] 透明又は半透明の電極の材料の例としては、導電性の金属酸化物膜、半透

明の金属薄膜が挙げられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）、インジウム亜鉛酸化物（ＩＺＯ）、ＮＥＳＡ等の導電性材料、金、白金、銀、銅が挙げられる。透明又は半透明である電極の材料としては、ＩＴＯ、ＩＺＯ、酸化スズが好ましい。また、電極として、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体などの有機化合物が材料として用いられる透明導電膜を用いてもよい。透明又は半透明の電極は、第一の電極であっても第二の電極であってもよい。

[0264] 一対の電極のうちの一方の電極が透明又は半透明であれば、他方の電極は光透過性の低い電極であってもよい。光透過性の低い電極の材料の例としては、金属、及び導電性高分子が挙げられる。光透過性の低い電極の材料の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム等の金属、及びこれらのうちの２種以上の合金、又は、これらのうちの１種以上の金属と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン及び錫からなる群から選ばれる１種以上の金属との合金、グラファイト、グラファイト層間化合物、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体が挙げられる。合金としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、及びカルシウム－アルミニウム合金が挙げられる。

[0265] （活性層）

本実施形態の光電変換素子は、活性層として、前記膜Ａを有する。本実施形態に係る、膜Ａである活性層は、バルクヘテロジャンクション型の構造を有しており、ｐ型半導体材料としての重合体（１）、ｎ型半導体材料、及び絶縁材料を含む。ｐ型半導体材料としての重合体（１）の例及び好ましい例

、ｎ型半導体材料の例及び好ましい例、並びに絶縁材料の例及び好ましい例は、項目［１．組成物］において述べた例と同様である。

[0266] 活性層におけるｐ型半導体材料のｎ型半導体材料に対する重量比（ｐ型半導体材料／ｎ型半導体材料）の好ましい範囲は、組成物における当該重量比の好ましい範囲と同様とすることができる。

[0267] 活性層における、絶縁材料のｐ型半導体材料に対する重量比（絶縁材料／ｐ型半導体材料）の好ましい範囲は、組成物における当該重量比の好ましい範囲と同様とすることができる。

[0268] 本実施形態において、活性層の厚さは、特に限定されない。活性層の厚さは、暗電流の抑制と生じた光電流の取り出しとのバランスを考慮して、任意好適な厚さとすることができる。活性層の厚さは、特に暗電流をより低減する観点から、好ましくは１００ｎｍ以上であり、より好ましくは１５０ｎｍ以上であり、更に好ましくは２００ｎｍ以上である。

また、活性層の厚さは、好ましくは１０μｍ以下であり、より好ましくは５μｍ以下であり、更に好ましくは１μｍ以下である。

[0269] （中間層）

図１に示されるとおり、本実施形態の光電変換素子は、光電変換効率などの特性を向上させるための構成要素として、例えば、電荷輸送層（電子輸送層、正孔輸送層、電子注入層、正孔注入層）などの中間層（バッファー層）を備えていることが好ましい。

[0270] また、中間層に用いられる材料の例としては、カルシウムなどの金属、酸化モリブデン、酸化亜鉛などの無機酸化物半導体、及びＰＥＤＯＴ（ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン））とＰＳＳ（ポリ（４－スチレンスルホネート））との混合物（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）が挙げられる。

[0271] 一実施形態では、図１に示されるように、光電変換素子は、第一の電極と活性層との間に、正孔輸送層を備えることが好ましい。正孔輸送層は、活性層から電極へと正孔を輸送する機能を有する。

別の実施形態では、光電変換素子は、正孔輸送層を備えていなくてもよい

。

[0272] 第一の電極に接して設けられる正孔輸送層を、特に正孔注入層という場合がある。第一の電極に接して設けられる正孔輸送層（正孔注入層）は、第一の電極への正孔の注入を促進する機能を有する。正孔輸送層（正孔注入層）は、活性層に接していてもよい。

[0273] 正孔輸送層は、正孔輸送性材料を含む。正孔輸送性材料の例としては、ポリチオフェン及びその誘導体、芳香族アミン化合物、芳香族アミン残基を有する構成単位を含む高分子化合物、ＣｕＳＣＮ、ＣｕＩ、ＮｉＯ、酸化タングステン（WO_3）及び酸化モリブデン（MoO_3）が挙げられる。

[0274] 中間層は、従来公知の任意好適な形成方法により形成することができる。中間層は、真空蒸着法や活性層の形成方法と同様の塗布法により形成することができる。

[0275] 本実施形態にかかる光電変換素子は、中間層が正孔輸送層及び電子輸送層であって、基板（支持基板）、第一の電極、正孔輸送層、活性層、電子輸送層、第二の電極がこの順に互いに接するように積層された構成を有することが好ましい。

[0276] 図１に示されるように、本実施形態の光電変換素子は、第二の電極と活性層との間に、中間層として電子輸送層を備えていることが好ましい。電子輸送層は、活性層から第二の電極へと電子を輸送する機能を有する。電子輸送層は、第二の電極に接していてもよい。

電子輸送層は活性層に接していてもよい。

[0277] 第二の電極に接して設けられる電子輸送層を、特に電子注入層という場合がある。第二の電極に接して設けられる電子輸送層（電子注入層）は、活性層で発生した電子の第二の電極への注入を促進する機能を有する。

[0278] 電子輸送層は、電子輸送性材料を含む。電子輸送性材料の例としては、ポリアルキレンイミン及びその誘導体、フルオレン構造を含む高分子化合物、カルシウムなどの金属、金属酸化物が挙げられる。

[0279] ポリアルキレンイミン及びその誘導体の例としては、エチレンイミン、プ

ロピレンイミン、ブチレンイミン、ジメチルエチレンイミン、ペンチレンイミン、ヘキシレンイミン、ヘプチレンイミン、オクチレンイミンといった炭素原子数２～８のアルキレンイミン、特に炭素原子数２～４のアルキレンイミンの１種又は２種以上を常法により重合して得られるポリマー、並びにそれらを種々の化合物と反応させて化学的に変性させたポリマーが挙げられる。ポリアルキレンイミン及びその誘導体としては、ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）及びエトキシ化ポリエチレンイミン（ＰＥＩＥ）が好ましい。

[0280] フルオレン構造を含む高分子化合物の例としては、ポリ［（９，９－ビス（３’－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）プロピル）－２，７－フルオレン）－オルト－２，７－（９，９’－ジオクチルフルオレン）］（ＰＦＮ）及びＰＦＮ－Ｐ２が挙げられる。

[0281] 金属酸化物の例としては、酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛、アルミニウムドープ酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化ニオブが挙げられる。金属酸化物としては、亜鉛を含む金属酸化物が好ましく、中でも酸化亜鉛が好ましい。

[0282] その他の電子輸送性材料の例としては、ポリ（４－ビニルフェノール）、ペリレンジイミドが挙げられる。

[0283] （封止部材）

本実施形態の光電変換素子は、封止部材をさらに含み、かかる封止部材により封止された封止体とすることが好ましい。

封止部材は任意好適な従来公知の部材を用いることができる。封止部材の例としては、基板（封止基板）であるガラス基板とＵＶ硬化性樹脂などの封止材（接着剤）との組合せが挙げられる。

[0284] 封止部材は、１層以上の層構造である封止層であってもよい。封止層を構成する層の例としては、ガスバリア層、ガスバリア性フィルムが挙げられる。

[0285] 封止層は、水分を遮断する性質（水蒸気バリア性）又は酸素を遮断する性質（酸素バリア性）を有する材料により形成することが好ましい。封止層の材料として好適な材料の例としては、三フッ化ポリエチレン、ポリ三フッ化

塩化エチレン（ＰＣＴＦＥ）、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、脂環式ポリオレフィン、エチレン－ビニルアルコール共重合体などの有機材料、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、ダイヤモンドライクカーボンなどの無機材料などが挙げられる。

[0286] 封止部材は、通常、光電変換素子が適用される、例えば後述する適用例のデバイスに組み込まれる際において実施され得る加熱処理に耐え得る材料により構成される。

[0287] ［３．２．光電変換素子の製造方法］

本実施形態の光電変換素子は、任意の方法で製造しうる。本実施形態の光電変換素子は、構成要素を形成するにあたり選択された材料に好適な形成方法を組み合わせることにより製造することができる。

[0288] 以下、本発明の実施形態として、基板（支持基板）、第一の電極、正孔輸送層、活性層としての膜Ａ、電子輸送層、第二の電極がこの順に互いに接する構成を有する光電変換素子の製造方法について説明する。

[0289] （基板を用意する工程）

本工程では、例えば第一の電極が設けられた支持基板を用意する。また、既に説明した電極の材料により形成された導電性の薄膜が設けられた基板を市場より入手し、必要に応じて、導電性の薄膜をパターニングして第一の電極を形成することにより、第一の電極が設けられた支持基板を用意することができる。

[0290] 本実施形態にかかる光電変換素子の製造方法において、支持基板上に第一の電極を形成する場合の第一の電極の形成方法は特に限定されない。第一の電極は、既に説明した材料を、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、めっき法、塗布法などの従来公知の任意好適な方法によって、第一の電極を形成すべき構成（例、支持基板、活性層、正孔輸送層）上に形成することができる。

[0291] （正孔輸送層の形成工程）

光電変換素子の製造方法は、活性層と第一の電極との間に設けられる正孔

輸送層（正孔注入層）を形成する工程を含んでいてもよい。

[0292] 正孔輸送層の形成方法は特に限定されない。正孔輸送層の形成工程をより簡便にする観点からは、従来公知の任意好適な塗布法によって正孔輸送層を形成することが好ましい。

正孔輸送層は、例えば、既に説明した正孔輸送層の材料と溶媒とを含む塗布液を用いる塗布法や真空蒸着法により形成することができる。

[0293] （活性層の形成工程）

本実施形態の光電変換素子の製造方法においては、正孔輸送層上に活性層としての膜Ａが形成される。膜Ａは、任意好適な従来公知の形成工程により形成することができる。本実施形態において、活性層としての膜Ａは、前記組成物を用いる塗布法により製造されうる。

[0294] 活性層としての膜Ａは、［２．膜］において説明した膜の製造方法と同様の方法により形成されうる。本実施形態では、ｐ型半導体材料として重合体（１）と、ｎ型半導体材料と、絶縁材料と、溶媒とを含む前記の組成物を、正孔輸送層上に塗布して塗膜を形成する工程、次いで、前記塗膜を乾燥させる工程を含む工程により、活性層としての膜Ａが形成されうる。

[0295] （電子輸送層の形成工程）

本実施形態の光電変換素子の製造方法は、活性層上に設けられた電子輸送層（電子注入層）を形成する工程を含んでいる。

[0296] 電子輸送層の形成方法は特に限定されない。電子輸送層の形成工程をより簡便にする観点からは、従来公知の任意好適な真空蒸着法によって電子輸送層を形成することが好ましい。

[0297] （第二の電極の形成工程）

第二の電極の形成方法は特に限定されない。第二の電極は、例えば、上記例示の電極の材料を、塗布法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、めっき法など従来公知の任意好適な方法によって、電子輸送層上に形成することができる。以上の工程により、本実施形態の光電変換素子が製造される。

[0298] （封止体の形成工程）

封止体の形成にあたり、本実施形態では、従来公知の任意好適な封止材（接着剤）及び基板（封止基板）を用いる。具体的には、製造された光電変換素子の周辺を囲むように、支持基板上に、例えばＵＶ硬化性樹脂などの封止材を塗布した後、封止材により隙間なく貼り合わせた後、選択された封止材に好適な、ＵＶ光の照射などの方法を用いて支持基板と封止基板との間隙に光電変換素子を封止することにより、光電変換素子の封止体を得ることができる。

[0299] ［３．３．光電変換素子の用途］

本実施形態の光電変換素子の用途としては、光検出素子、太陽電池が挙げられる。

より具体的には、本実施形態の光電変換素子は、電極間に電圧（逆バイアス電圧）を印加した状態で、透明又は半透明の電極側から光を照射することにより、光電流を流すことができ、光検出素子（光センサー）として動作させることができる。また、光検出素子を複数集積することによりイメージセンサーとして用いることもできる。このように本実施形態の光電変換素子は、特に光検出素子として好適に用いることができる。

[0300] また、本実施形態の光電変換素子は、光が照射されることにより、電極間に光起電力を発生させることができ、太陽電池として動作させることができる。光電変換素子を複数集積することにより太陽電池モジュールとすることもできる。

[0301] （光電変換素子の適用例）

本実施形態にかかる光電変換素子は、光検出素子として、ワークステーション、パーソナルコンピュータ、携帯情報端末、入退室管理システム、デジタルカメラ、及び医療機器などの種々の電子装置が備える検出部に好適に適用することができる。

[0302] 本実施形態の光電変換素子は、上記例示の電子装置が備える、例えば、Ｘ線撮像装置及びＣＭＯＳイメージセンサーなどの固体撮像装置用のイメージ

検出部（例えば、Ｘ線センサーなどのイメージセンサー）、指紋検出部、顔検出部、静脈検出部及び虹彩検出部などの生体の一部分の所定の特徴を検出する生体情報認証装置の検出部（例えば、近赤外線センサー）、パルスオキシメータなどの光学バイオセンサーの検出部などに好適に適用することができる。

[0303] 本実施形態の光電変換素子は、固体撮像装置用のイメージ検出部として、さらにはＴｉｍｅ－ｏｆ－ｆｌｉｇｈｔ（ＴＯＦ）型距離測定装置（ＴＯＦ型測距装置）に好適に適用することもできる。

[0304] ＴＯＦ型測距装置では、光源からの放射光が測定対象物において反射された反射光を光電変換素子で受光させることにより距離を測定する。具体的には、光源から放射された照射光が測定対象物で反射して反射光として戻るまでの飛行時間を検出して測定対象物までの距離を求める。ＴＯＦ型には、直接ＴＯＦ方式と間接ＴＯＦ方式とが存在する。直接ＴＯＦ方式では光源から光を照射した時刻と反射光を光電変換素子で受光した時刻との差を直接計測し、間接ＴＯＦ方式では飛行時間に依存した電荷蓄積量の変化を時間変化に換算することで距離を計測する。間接ＴＯＦ方式で用いられる電荷蓄積により飛行時間を得る測距原理には、光源からの放射光と測定対象で反射される反射光との位相から飛行時間を求める連続波（特に正弦波）変調方式とパルス変調方式とがある。

[0305] 以下、本実施形態にかかる光電変換素子が好適に適用され得る検出部のうち、固体撮像装置用のイメージ検出部及びＸ線撮像装置用のイメージ検出部、生体認証装置（例えば指紋認証装置や静脈認証装置など）のための指紋検出部及び静脈検出部、並びにＴＯＦ型測距装置（間接ＴＯＦ方式）のイメージ検出部の構成例について、図面を参照して説明する。

[0306] （固体撮像装置用のイメージ検出部）

図２は、固体撮像装置用のイメージ検出部の構成例を模式的に示す図である。

[0307] イメージ検出部１は、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０と、ＣＭＯＳトラン

ジスタ基板２０を覆うように設けられている層間絶縁膜３０と、層間絶縁膜３０上に設けられている、本発明の実施形態にかかる光電変換素子１０と、層間絶縁膜３０を貫通するように設けられており、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０と光電変換素子１０とを電気的に接続する層間配線部３２と、光電変換素子１０を覆うように設けられている封止層４０と、封止層４０上に設けられているカラーフィルター５０とを備えている。

[0308] ＣＭＯＳトランジスタ基板２０は、従来公知の任意好適な構成を設計に応じた態様で備えている。

[0309] ＣＭＯＳトランジスタ基板２０は、基板の厚さ内に形成されたトランジスタ、コンデンサなどを含み、種々の機能を実現するためのＣＭＯＳトランジスタ回路（ＭＯＳトランジスタ回路）などの機能素子を備えている。

[0310] 機能素子としては、例えば、フローティングディフュージョン、リセットトランジスタ、出力トランジスタ、選択トランジスタが挙げられる。

[0311] このような機能素子、配線などにより、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０には、信号読み出し回路などが作り込まれている。

[0312] 層間絶縁膜３０は、例えば酸化シリコン、絶縁性樹脂などの従来公知の任意好適な絶縁性材料により構成することができる。層間配線部３２は、例えば、銅、タングステンなどの従来公知の任意好適な導電性材料（配線材料）により構成することができる。層間配線部３２は、例えば、配線層の形成と同時に形成されるホール内配線であっても、配線層とは別途形成される埋込みプラグであってもよい。

[0313] 封止層４０は、光電変換素子１０を機能的に劣化させてしまうおそれのある酸素、水などの有害物質の浸透を防止又は抑制できることを条件として、従来公知の任意好適な材料により構成することができる。封止層４０は、既に説明した封止部材１７と同様の構成とすることができる。

[0314] カラーフィルター５０としては、従来公知の任意好適な材料により構成され、かつイメージ検出部１の設計に対応した例えば原色カラーフィルターを用いることができる。また、カラーフィルター５０としては、原色カラーフ

ィルターと比較して、厚さを薄くすることができる補色カラーフィルターを用いることもできる。補色カラーフィルターとしては、例えば（イエロー、シアン、マゼンタ）の３種類、（イエロー、シアン、透明）の３種類、（イエロー、透明、マゼンタ）の３種類、及び（透明、シアン、マゼンタ）の３種類が組み合わされたカラーフィルターを用いることができる。これらは、カラー画像データを生成できることを条件として、光電変換素子１０及びＣＭＯＳトランジスタ基板２０の設計に対応した任意好適な配置とすることができる。

[0315] カラーフィルター５０を介して光電変換素子１０が受光した光は、光電変換素子１０によって、受光量に応じた電気信号に変換され、電極を介して、光電変換素子１０外に受光信号、すなわち撮像対象に対応する電気信号として出力される。

[0316] 次いで、光電変換素子１０から出力された受光信号は、層間配線部３２を介して、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０に入力され、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０に作り込まれた信号読み出し回路により読み出され、図示しないさらなる任意好適な従来公知の機能部によって信号処理されることにより、撮像対象に基づく画像情報が生成される。

[0317] （指紋検出部）

図３は、表示装置に一体的に構成される指紋検出部の構成例を模式的に示す図である。

[0318] 携帯情報端末の表示装置２は、本発明の実施形態にかかる光電変換素子１０を主たる構成要素として含む指紋検出部１００と、当該指紋検出部１００上に設けられ、所定の画像を表示する表示パネル部２００とを備えている。

[0319] この構成例では、表示パネル部２００の表示領域２００ａと一致する領域に指紋検出部１００が設けられている。換言すると、指紋検出部１００の上方に、表示パネル部２００が一体的に積層されている。

[0320] 表示領域２００ａのうちの一部の領域においてのみ指紋検出を行う場合には、当該一部の領域のみに対応させて指紋検出部１００を設ければよい。

[0321] 指紋検出部１００は、本発明の実施形態にかかる光電変換素子１０を本質的な機能を奏する機能部として含む。指紋検出部１００は、図示されていない保護フィルム（ｐｒｏｔｅｃｔｉｏｎ　ｆｉｌｍ）、支持基板、封止基板、封止部材、バリアフィルム、バンドパスフィルター、赤外線カットフィルムなどの任意好適な従来公知の部材を所望の特性が得られるような設計に対応した態様で備え得る。指紋検出部１００には、既に説明したイメージ検出部の構成を採用することもできる。

[0322] 光電変換素子１０は、表示領域２００ａ内において、任意の態様で含まれ得る。例えば、複数の光電変換素子１０が、マトリクス状に配置されていてもよい。

[0323] 光電変換素子１０は、既に説明したとおり、支持基板１１に設けられており、支持基板１１には、例えばマトリクス状に電極（第一の電極又は第二の電極）が設けられている。

[0324] 光電変換素子１０が受光した光は、光電変換素子１０によって、受光量に応じた電気信号に変換され、電極を介して、光電変換素子１０外に受光信号、すなわち撮像された指紋に対応する電気信号として出力される。

[0325] 表示パネル部２００は、この構成例では、タッチセンサーパネルを含む有機エレクトロルミネッセンス表示パネル（有機ＥＬ表示パネル）として構成されている。表示パネル部２００は、例えば有機ＥＬ表示パネルの代わりに、バックライトなどの光源を含む液晶表示パネルなどの任意好適な従来公知の構成を有する表示パネルにより構成されていてもよい。

[0326] 表示パネル部２００は、既に説明した指紋検出部１００上に設けられている。表示パネル部２００は、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機ＥＬ素子）２２０を本質的な機能を奏する機能部として含む。表示パネル部２００は、さらに任意好適な従来公知のガラス基板といった基板（支持基板２１０又は封止基板２４０）、封止部材、バリアフィルム、円偏光板などの偏光板、タッチセンサーパネル２３０などの任意好適な従来公知の部材を所望の特性に対応した態様で備え得る。

[0327] 以上説明した構成例において、有機ＥＬ素子２２０は、表示領域２００ａにおける画素の光源として用いられるとともに、指紋検出部１００における指紋の撮像のための光源としても用いられる。

[0328] ここで、指紋検出部１００の動作について簡単に説明する。

指紋認証の実行時には、表示パネル部２００の有機ＥＬ素子２２０から放射される光を用いて指紋検出部１００が指紋を検出する。具体的には、有機ＥＬ素子２２０から放射された光は、有機ＥＬ素子２２０と指紋検出部１００の光電変換素子１０との間に存在する構成要素を透過して、表示領域２００ａ内である表示パネル部２００の表面に接するように載置された手指の指先の皮膚（指表面）によって反射される。指表面によって反射された光のうちの少なくとも一部は、間に存在する構成要素を透過して光電変換素子１０によって受光され、光電変換素子１０の受光量に応じた電気信号に変換される。そして、変換された電気信号から、指表面の指紋についての画像情報が構成される。

[0329] 表示装置２を備える携帯情報端末は、従来公知の任意好適なステップにより、得られた画像情報と、予め記録されていた指紋認証用の指紋データとを比較して、指紋認証を行う。

[0330] （Ｘ線撮像装置用のイメージ検出部）

図４は、Ｘ線撮像装置用のイメージ検出部の構成例を模式的に示す図である。

[0331] Ｘ線撮像装置用のイメージ検出部１は、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０と、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０を覆うように設けられている層間絶縁膜３０と、層間絶縁膜３０上に設けられている、本発明の実施形態にかかる光電変換素子１０と、層間絶縁膜３０を貫通するように設けられており、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０と光電変換素子１０とを電気的に接続する層間配線部３２と、光電変換素子１０を覆うように設けられている封止層４０と、封止層４０上に設けられているシンチレータ４２とシンチレータ４２を覆うように設けられている反射層４４と、反射層４４を覆うように設けられている

保護層４６とを備えている。

[0332] ＣＭＯＳトランジスタ基板２０は、従来公知の任意好適な構成を設計に応じた態様で備えている。

[0333] ＣＭＯＳトランジスタ基板２０は、基板の厚さ内に形成されたトランジスタ、コンデンサなどを含み、種々の機能を実現するためのＣＭＯＳトランジスタ回路（ＭＯＳトランジスタ回路）などの機能素子を備えている。

[0334] 機能素子としては、例えば、フローティングディフュージョン、リセットトランジスタ、出力トランジスタ、選択トランジスタが挙げられる。

[0335] このような機能素子、配線などにより、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０には、信号読み出し回路などが作り込まれている。

[0336] 層間絶縁膜３０は、例えば酸化シリコン、絶縁性樹脂などの従来公知の任意好適な絶縁性材料により構成することができる。層間配線部３２は、例えば、銅、タングステンなどの従来公知の任意好適な導電性材料（配線材料）により構成することができる。層間配線部３２は、例えば、配線層の形成と同時に形成されるホール内配線であっても、配線層とは別途形成される埋込みプラグであってもよい。

[0337] 封止層４０は、光電変換素子１０を機能的に劣化させてしまうおそれのある酸素、水などの有害物質の浸透を防止又は抑制できることを条件として、従来公知の任意好適な材料により構成することができる。封止層４０は、既に説明した封止部材１７と同様の構成とすることができる。

[0338] シンチレータ４２は、Ｘ線撮像装置用のイメージ検出部１の設計に対応した従来公知の任意好適な材料により構成することができる。シンチレータ４２の好適な材料の例としては、ＣｓＩ（ヨウ化セシウム）やＮａＩ（ヨウ化ナトリウム）、ＺｎＳ（硫化亜鉛）、ＧＯＳ（酸硫化ガドリニウム）、ＧＳＯ（ケイ酸ガドリニウム）といった無機材料の無機結晶や、アントラセン、ナフタレン、スチルベンといった有機材料の有機結晶や、トルエン、キシレン、ジオキサンといった有機溶媒にジフェニルオキサゾール（ＰＰＯ）やテルフェニル（ＴＰ）などの有機材料を溶解させた有機液体、キセノンやヘリ

ウムといった気体、プラスチックなどを用いることができる。

[0339] 上記の構成要素は、シンチレータ４２が入射したＸ線を可視領域を中心とした波長を有する光に変換して画像データを生成できることを条件として、光電変換素子１０及びＣＭＯＳトランジスタ基板２０の設計に対応した任意好適な配置とすることができる。

[0340] 反射層４４は、シンチレータ４２で変換された光を反射する。反射層４４は、変換された光の損失を低減し、検出感度を増大させることができる。また、反射層４４は、外部から直接的に入射する光を遮断することもできる。

[0341] 保護層４６は、シンチレータ４２を機能的に劣化させてしまうおそれのある酸素、水などの有害物質の浸透を防止又は抑制できることを条件として、従来公知の任意好適な材料により構成することができる。

[0342] ここで、上記の構成を有するＸ線撮像装置用のイメージ検出部１の動作について簡単に説明する。

[0343] Ｘ線やγ線といった放射線エネルギーがシンチレータ４２に入射すると、シンチレータ４２は放射線エネルギーを吸収し、可視領域を中心とした紫外から赤外領域の波長の光（蛍光）に変換する。そして、シンチレータ４２によって変換された光は、光電変換素子１０によって受光される。

[0344] このように、シンチレータ４２を介して光電変換素子１０が受光した光は、光電変換素子１０によって、受光量に応じた電気信号に変換され、電極を介して、光電変換素子１０外に受光信号、すなわち撮像対象に対応する電気信号として出力される。検出対象である放射線エネルギー（Ｘ線）は、シンチレータ４２側、光電変換素子１０側のいずれから入射させてもよい。

[0345] 次いで、光電変換素子１０から出力された受光信号は、層間配線部３２を介して、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０に入力され、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０に作り込まれた信号読み出し回路により読み出され、図示しないさらなる任意好適な従来公知の機能部によって信号処理されることにより、撮像対象に基づく画像情報が生成される。

[0346] （静脈検出部）

図５は、静脈認証装置用の静脈検出部の構成例を模式的に示す図である。

静脈認証装置用の静脈検出部３００は、測定時において測定対象である手指（例、１以上の手指の指先、手指及び掌）が挿入される挿入部３１０を画成するカバー部３０６と、カバー部３０６に設けられており、測定対象に光を照射する光源部３０４と、光源部３０４から照射された光を測定対象を介して受光する光電変換素子１０と、光電変換素子１０を支持する支持基板１１と、支持基板１１と光電変換素子１０を挟んで対向するように配置されており、所定の距離でカバー部３０６から離間して、カバー部３０６とともに挿入部３０６を画成するガラス基板３０２から構成されている。

[0347] この構成例では、光源部３０４は、光電変換素子１０とは、使用時において測定対象を挟んで離間するように、カバー部３０６と一体的に構成されている透過型撮影方式を示しているが、光源部３０４は必ずしもカバー部３０６側に位置させる必要はない。

[0348] 光源部３０４からの光を、測定対象に効率的に照射できることを条件として、例えば、光電変換素子１０側から測定対象を照射する反射型撮影方式としてもよい。

[0349] 静脈検出部３００は、本発明の実施形態にかかる光電変換素子１０を本質的な機能を奏する機能部として含む。静脈検出部３００は、図示されていない保護フィルム（ｐｒｏｔｅｃｔｉｏｎ　ｆｉｌｍ）、封止部材、バリアフィルム、バンドパスフィルター、近赤外線透過フィルター、可視光カットフィルム、指置きガイドなどの任意好適な従来公知の部材を所望の特性が得られるような設計に対応した態様で備え得る。静脈検出部３００には、既に説明したイメージ検出部１の構成を採用することもできる。

[0350] 光電変換素子１０は、任意の態様で含まれ得る。例えば、複数の光電変換素子１０が、マトリクス状に配置されていてもよい。

[0351] 光電変換素子１０は、既に説明したとおり、支持基板１１に設けられており、支持基板１１には、例えばマトリクス状に電極（第一の電極又は第二の電極）が設けられている。

[0352] 光電変換素子１０が受光した光は、光電変換素子１０によって、受光量に応じた電気信号に変換され、電極を介して、光電変換素子１０外に受光信号、すなわち撮像された静脈に対応する電気信号として出力される。

[0353] 静脈検出時（使用時）において、測定対象は、光電変換素子１０側のガラス基板３０２に接触していても、接触していなくてもよい。

[0354] ここで、静脈検出部３００の動作について簡単に説明する。

静脈検出時には、光源部３０４から放射される光を用いて静脈検出部３００が測定対象の静脈パターンを検出する。具体的には、光源部３０４から放射された光は、測定対象を透過して光電変換素子１０の受光量に応じた電気信号に変換される。そして、変換された電気信号から、測定対象の静脈パターンの画像情報が構成される。

[0355] 静脈認証装置では、従来公知の任意好適なステップにより、得られた画像情報と、予め記録されていた静脈認証用の静脈データとを比較して、静脈認証が行われる。

[0356] （ＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部）

図６は、間接方式のＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部の構成例を模式的に示す図である。

[0357] ＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部４００は、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０と、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０を覆うように設けられている層間絶縁膜３０と、層間絶縁膜３０上に設けられている、本発明の実施形態にかかる光電変換素子１０と、光電変換素子１０を挟むように離間して配置されている２つの浮遊拡散層４０２と、光電変換素子１０と浮遊拡散層４０２を覆うように設けられている絶縁層４０と、絶縁層４０上に設けられており、互いに離間して配置されている２つのフォトゲート４０４とを備えている。

[0358] 離間した２つのフォトゲート４０４の間隙からは絶縁層４０の一部分が露出しており、残余の領域は遮光部４０６により遮光されている。ＣＭＯＳトランジスタ基板２０と浮遊拡散層４０２とは層間絶縁膜３０を貫通するように設けられている層間配線部３２によって電気的に接続されている。

[0359] 層間絶縁膜３０は、例えば酸化シリコン、絶縁性樹脂などの従来公知の任意好適な絶縁性材料により構成することができる。層間配線部３２は、例えば、銅、タングステンなどの従来公知の任意好適な導電性材料（配線材料）により構成することができる。層間配線部３２は、例えば、配線層の形成と同時に形成されるホール内配線であっても、配線層とは別途形成される埋込みプラグであってもよい。

[0360] 絶縁層４０は、この構成例では、酸化シリコンにより構成されるフィールド酸化膜などの従来公知の任意好適な構成とすることができる。

[0361] フォトゲート４０４は、例えばポリシリコンなどの従来公知の任意好適な材料により構成することができる。

[0362] ＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部４００は、本発明の実施形態にかかる光電変換素子１０を本質的な機能を奏する機能部として含む。ＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部４００は、図示されていない保護フィルム（ｐｒｏｔｅｃｔｉｏｎ　ｆｉｌｍ）、支持基板、封止基板、封止部材、バリアフィルム、バンドパスフィルター、赤外線カットフィルムなどの任意好適な従来公知の部材を所望の特性が得られるような設計に対応した態様で備え得る。

[0363] ここで、ＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部４００の動作について簡単に説明する。

[0364] 光源から光が照射され、光源からの光が測定対象より反射され、反射光を光電変換素子１０で受光する。光電変換素子１０と浮遊拡散層４０２との間には２つのフォトゲート４０４が設けられており、交互にパルスを加えることによって、光電変換素子１０によって発生した信号電荷を２つの浮遊拡散層４０２のいずれかに転送し、浮遊拡散層４０２に電荷が蓄積される。２つのフォトゲート４０４を開くタイミングに対して、光パルスが等分にまたがるように到来すると、２つの浮遊拡散層４０２に蓄積される電荷量は等量になる。一方のフォトゲート４０４に光パルスが到達するタイミングに対して、他方のフォトゲート４０４に光パルスが遅れて到来すると、２つの浮遊拡散層４０２に蓄積される電荷量に差が生じる。

[0365] 浮遊拡散層４０２に蓄積された電荷量の差は、光パルスの遅延時間に依存する。測定対象までの距離Ｌは、光の往復時間ｔｄと光の速度ｃを用いてＬ＝（１／２）ｃｔｄの関係にあるので、遅延時間が２つの浮遊拡散層４０２の電荷量の差から推定できれば、測定対象までの距離を求めることができる。

[0366] 光電変換素子１０が受光した光の受光量は、２つの浮遊拡散層４０２に蓄積される電荷量の差として電気信号に変換され、光電変換素子１０外に受光信号、すなわち測定対象に対応する電気信号として出力される。

[0367] 次いで、浮遊拡散層４０２から出力された受光信号は、層間配線部３２を介して、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０に入力され、ＣＭＯＳトランジスタ基板２０に作り込まれた信号読み出し回路により読み出され、図示しないさらなる任意好適な従来公知の機能部によって信号処理されることにより、測定対象に基づく距離情報が生成される。

[0368] ［４．光検出素子］

前記のとおり、本実施形態の有機光電変換素子は、照射された光を、受光量に応じた電気信号に変換し、電極を介して外部回路に出力しうる光検出機能を有しうる。

したがって、本発明の一実施形態に係る光検出素子は、前記有機光電変換素子を含むことにより、光検出機能を有しうる。本実施形態の光検出素子は、前記有機光電変換素子そのものであってもよく、前記有機光電変換素子に加えて、電圧制御のためなどの機能素子を含むものであってもよい。

実施例

[0369] 以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示す。本発明は以下に説明する実施例に限定されるものではない。以下の実施例は、特に断りのない限り、常温常圧の条件下で行った。また、「％」及び「部」は、特に断りのない限り、それぞれ「重量％」及び「重量部」を表す。

[0370] ＜使用した材料＞

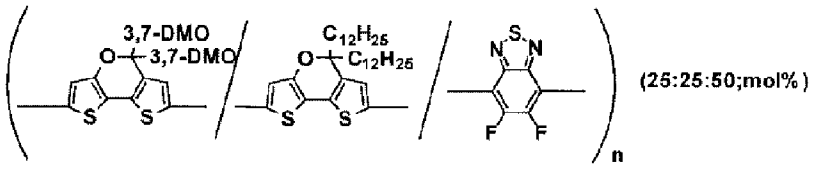
下記実施例において使用された、ｐ型半導体材料（電子供与性化合物）、

ｎ型半導体材料（電子受容性化合物）、及び絶縁材料（光電変換過程に関与しない化合物）は、下記のとおりである。

[0371]（ｐ型半導体材料）

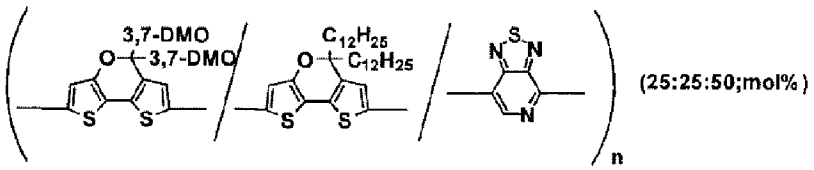
ｐ型半導体材料として、高分子化合物である下記の重合体Ｐ－１～Ｐ－４を用いた。

[0372] [化56]



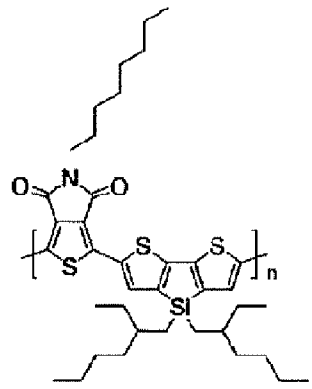


Ｐ－１

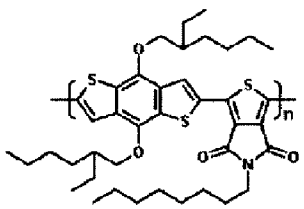




Ｐ－２



Ｐ－３



Ｐ－４

[0373] ｐ型半導体材料である高分子化合物（重合体）Ｐ－１は、国際公開第２０１３／０５１６７６号に記載の方法を参考にして合成し、使用した。

ｐ型半導体材料である高分子化合物（重合体）Ｐ－２は、国際公開第２０１１／０５２７０９号に記載の方法を参考にして合成し、使用した。

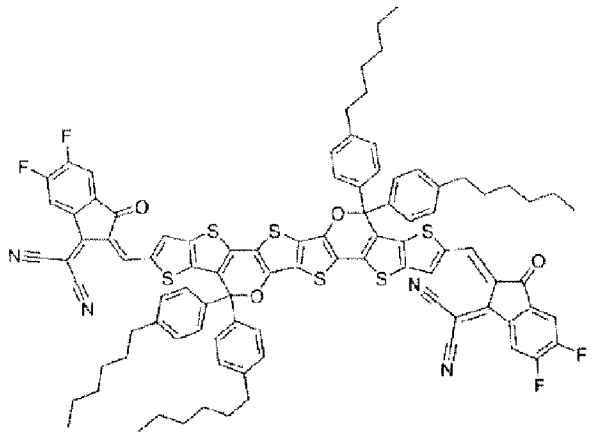
ｐ型半導体材料である高分子化合物（重合体）Ｐ－３は、ＰＤＴＳＴＰＤ（商品名、１－ｍａｔｅｒｉａｌ社製）を市場より入手して使用した。

ｐ型半導体材料である高分子化合物(重合体）Ｐ－４は、ＰＢＤＴＴＰＤ（商品名、１－ｍａｔｅｒｉａｌ社製）を市場より入手して使用した。

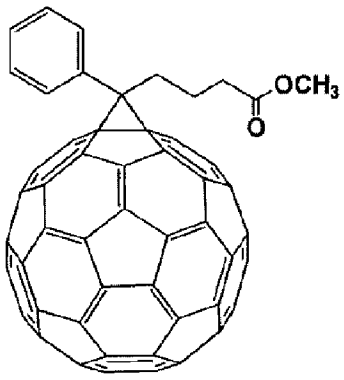
[0374]（ｎ型半導体材料）

ｎ型半導体材料として、下記の化合物Ｎ－１～Ｎ－２を用いた。

[0375] [化57]



Ｎ－１



Ｎ－２

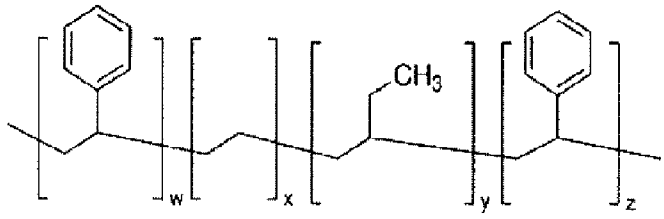
[0376] ｎ型半導体材料である化合物Ｎ－１は、Ｃｏｉ８ＤＦＩＣ（商品名、１－ｍａｔｅｒｉａｌ社製）を市場より入手して使用した。

ｎ型半導体材料である化合物Ｎ－２は、Ｅ１００（商品名、フロンティアカーボン社製）を市場より入手して使用した。

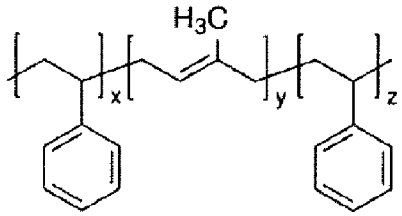
[0377]（絶縁材料）

絶縁材料として、下記の重合体Ｚ－１～Ｚ－２を用いた。

[0378] [化58]



Ｚ－１



Ｚ－２

[0379] 絶縁材料である化合物Ｚ－１は、Ｐｏｌｙｓｔｙｒｅｎｅ－ｂｌｏｃｋ－ｐｏｌｙ（ｅｔｈｙｌｅｎｅ－ｒａｎ－ｂｕｔｙｌｅｎｅ）－ｂｌｏｃｋ－ｐｏｌｙｓｔｙｒｅｎｅ（重量平均分子量Ｍｗ　１１８０００以下、Ａｌｄｒｉｃｈ社製）を市場より入手して使用した。

絶縁材料である化合物Ｚ－２は、Ｐｏｌｙｓｔｙｒｅｎｅ－ｂｌｏｃｋ－ｐｏｌｙｉｓｏｐｒｅｎｅ－ｂｌｏｃｋ－ｐｏｌｙｓｔｙｒｅｎｅ（数平均分子量Ｍｎ　１９００、Ａｌｄｒｉｃｈ社製）を市場より入手して使用した。

[0380] ［絶縁材料の溶媒への溶解性］

絶縁材料の溶媒への溶解性を、下記のとおり評価した。

第１溶媒としてテトラリン、第２溶媒として安息香酸ブチルを用い、第１溶媒と第２溶媒との重量比を９７：３として混合溶媒を調製した。

前記混合溶媒が９９重量部に、絶縁材料である化合物Ｚ－１又はＺ－２を１重量部添加し、６０℃で１時間撹拌した。２５℃に冷却後、撹拌後の混合物を目視で観察し、絶縁材料が溶け残っているか否かを確認した。絶縁材料の溶け残りがない場合を、混合溶媒への溶解性が「良」とした。

またテトラリンへの溶解性についても、前記混合溶媒をテトラリン単独溶媒へ変更した以外は混合溶媒への溶解性の評価と同様に評価した。

評価結果を下表に示す。絶縁材料Ｚ－１～Ｚ－２は、前記混合溶媒又はテトラリンに２５℃で０．１重量％以上溶解する材料であることが分かった。

[0381] [表1]

表1

絶縁材料	テトラリンへの溶解性／混合溶媒への溶解性
Z-1	良／良
Z-2	良／良

[0382] 絶縁材料として、化合物Ｚ－１又はＺ－２を用いて、インクである組成物を調製した。

[0383] ［インク（組成物）の調製］

［調製例１］インクＩ－１の調製

第１溶媒としてテトラリン、第２溶媒として安息香酸ブチルを用い、第１溶媒と第２溶媒との重量比を９７：３として混合溶媒を調製した。

[0384] 得られた混合溶媒に、ｐ型半導体材料である高分子化合物（重合体）Ｐ－１をインクの全重量に対し１重量％の濃度となるように、ｎ型半導体材料である化合物Ｎ－１をインクの全重量に対して１重量％の濃度となるように、絶縁材料である化合物Ｚ－１をインクの全重量に対して０．５重量％の濃度となるように、それぞれ添加し、６０℃で８時間撹拌し、混合液を得た。得られた混合液をフィルターを用いてろ過し、インクＩ－１を得た。

[0385] ［調製例２］インクＩ－２の調製

・混合溶媒の代わりに、テトラリン溶媒を用いた。

・化合物Ｎ－１の代わりにｎ型半導体材料である化合物Ｎ－２を用い、テトラリン溶媒に、化合物Ｎ－２をインクの全重量に対して２重量％の濃度となるように添加した。

・化合物Ｚ－１の代わりに絶縁材料である化合物Ｚ－２を用い、テトラリン溶媒に、化合物Ｚ－２をインクの全重量に対して１重量％の濃度となるように添加した。

以上の事項以外は、調製例１と同様に操作して、インクＩ－２を得た。

[0386] ［調製例３］インクＩ－３の調製

・混合溶媒の代わりに、テトラリン溶媒を用いた。

・重合体Ｐ－１の代わりにｐ型半導体材料である高分子化合物（重合体）Ｐ－２を用いた。

・化合物Ｎ－１の代わりにｎ型半導体材料である化合物Ｎ－２を用い、テトラリン溶媒に、化合物Ｎ－２をインクの全重量に対して２重量％の濃度となるように添加した。

・テトラリン溶媒に、化合物Ｚ－２をインクの全重量に対して１重量％の濃度となるように添加した。

以上の事項以外は、調製例１と同様に操作して、インクＩ－３を得た。

[0387] ［比較調製例１］インクＣ－１の調製

・混合溶媒の代わりに、テトラリン溶媒を用いた。

・重合体Ｐ－１の代わりにｐ型半導体材料である高分子化合物（重合体）Ｐ－３を用いた。

・化合物Ｎ－１の代わりにｎ型半導体材料である化合物Ｎ－２を用い、テトラリン溶媒に、化合物Ｎ－２をインクの全重量に対して２重量％の濃度となるように添加した。

・テトラリン溶媒に、化合物Ｚ－２をインクの全重量に対して１重量％の濃度となるように添加した。

以上の事項以外は、調製例１と同様に操作して、インクＣ－１を得た。

[0388] ［比較調製例２］インクＣ－２の調製

・混合溶媒の代わりに、テトラリン溶媒を用いた。

・重合体Ｐ－１の代わりにｐ型半導体材料である高分子化合物（重合体）Ｐ－４を用いた。

・化合物Ｎ－１の代わりにｎ型半導体材料である化合物Ｎ－２を用い、テトラリン溶媒に、化合物Ｎ－２をインクの全重量に対して２重量％の濃度となるように添加した。

・テトラリン溶媒に、化合物Ｚ－２をインクの全重量に対して１重量％の濃度となるように添加した。

以上の事項以外は、調製例１と同様に操作して、インクＣ－２を得た。

[0389] 各調製例の配合を下表に示す。

[0390] [表2]

表2

		溶媒	P型半導体材料		n型半導体材料		絶縁材料	
			種類	濃度 (wt%)	種類	濃度 (wt%)	種類	濃度 (wt%)
調製例1	I-1	テトラリン/安息香酸ブチル	P-1	1	N-1	1	Z-1	0.5
調製例2	I-2	テトラリン	P-1	1	N-2	2	Z-2	1
調製例3	I-3	テトラリン	P-2	1	N-2	2	Z-2	1
比較調製例1	C-1	テトラリン	P-3	1	N-2	2	Z-2	1
比較調製例2	C-2	テトラリン	P-4	1	N-2	2	Z-2	1

[0391] ＜光電変換素子の製造及び評価＞

［実施例１］

（１）光電変換素子及びその封止体の製造

以下のとおり、光電変換素子及びその封止体を製造した。

[0392] スパッタ法により５０ｎｍの厚さでＩＴＯの薄膜（第一の電極）が、互いに平行に離間するように配置された複数の線状（以下、ストライプ状）に形成されたガラス基板を用意し、このガラス基板に対し、表面処理としてオゾンＵＶ処理を行った。

[0393] 次に、ＩＴＯの薄膜上にスピンコート法によりインクＩ－１の塗膜を形成した後、窒素ガス雰囲気下で１００℃に加熱したホットプレートを用いて１０分間加熱処理して乾燥させ、活性層１を形成した。形成された活性層の厚さは約５００ｎｍであった。

[0394] 次に、抵抗加熱蒸着装置内にて、形成された活性層１の上にカルシウム（Ｃａ）層を約５ｎｍの厚さで形成し、電子輸送層とした。ストライプ状に形成されたＩＴＯの薄膜と、Ｃａ層とが交差するように、Ｃａ層の形成時は金属マスクを使用した。

[0395] 次いで、形成された電子輸送層上に、銀（Ａｇ）層を約６０ｎｍの厚さで形成し、第二の電極とした。ストライプ状に形成されたＩＴＯの薄膜と、Ａ

ｇ層とが交差するように、Ａｇ層の形成時は金属マスクを使用した。ＩＴＯの薄膜とＣａ層及びＡｇ層とが厚さ方向から見て重なる部分の単位がピクセルであり、一枚の基板上に６ピクセルが形成された。

ピクセルの有効面積は、ＩＴＯの薄膜とＣａ層及びＡｇ層とが厚さ方向から見て重なる部分の面積である。

[0396] 以上の工程により光電変換素子が、ガラス基板上に製造された。得られた構造体をサンプル１とした。

[0397] 次に、製造された光電変換素子の周辺を囲むように、支持基板であるガラス基板上に封止材であるＵＶ硬化性封止剤を塗布し、封止基板であるガラス基板を貼り合わせた。次いで、これにＵＶ光を照射して、光電変換素子を、支持基板と封止基板との間隙に封止した。これにより、光電変換素子の封止体を得た。支持基板と封止基板との間隙に封止された光電変換素子を厚さ方向から見たときの平面的な形状は２ｍｍ×２ｍｍの正方形であった。

[0398] （２）光電変換素子の暗電流の評価

光が照射されない暗状態において、製造された光電変換素子の封止体に対し、－８Ｖから２Ｖの電圧を印加して評価した。その暗電流をソースメータ（ＫＥＩＴＨＬＥＹ ２４５０ Ｓｏｕｒｃｅ Ｍｅｔｅｒ、ケースレーインスツルメンツ社製）を用いて測定して評価した。公知の手法を用いて測定された－８Ｖの電圧印加時の電流値を暗電流の値として得て、一枚の基板内の６ピクセルの暗電流のばらつきを評価した。

[0399] 一枚の基板内の６ピクセルの内、－８Ｖの電圧における暗電流の一番低い値を基準として、他の５ピクセルの暗電流の値がすべてその１０倍以内に収まれば、暗電流のばらつき度合いが「良好（Ｇｏｏｄ）」であると評価した。その反面、他の５ピクセルの内に、暗電流の値が一番低い値の１０倍を超える場合があれば暗電流のばらつき度合いは「不良（Ｂａｄ）」であると評価した。

[0400] 実施例１の暗電流のばらつきの評価結果を表３に示す。

[0401] ［実施例２］

（１）光電変換素子及びその封止体の製造

以下のとおり、光電変換素子及びその封止体を製造した。

[0402] スパッタ法により５０ｎｍの厚さでＩＴＯの薄膜（第二の電極）がストライプ状に形成されたガラス基板を用意し、このガラス基板に対し、表面処理としてオゾンＵＶ処理を行った。

[0403] 次に、ポリエチレンイミンエトキシレート（ＰＥＩＥ）水溶液（アルドリッチ社製、商品名ポリエチレンイミン、８０％エトキシ化溶液、重量平均分子量１１００００）を超純水で１０００倍に希釈した溶液を電子輸送層形成用塗布液として用い、スピンコート法により、オゾンＵＶ処理を行ったガラス基板のＩＴＯ薄膜上に塗布し、塗布膜を形成した。

塗布膜が形成されたガラス基板を、ホットプレートを用いて、１００℃で１０分間加熱処理して、形成された塗布膜を硬化することにより、第二の電極であるＩＴＯ薄膜上に電子輸送層を形成した。

[0404] 次に、インク（Ｉ－２）を、ＩＴＯの薄膜上にスピンコート法により塗膜を形成した後、窒素ガス雰囲気下で１００℃に加熱したホットプレートを用いて１０分間加熱処理して乾燥させ、活性層２を形成した。形成された活性層の厚さは約５００ｎｍであった。

[0405] 次に、抵抗加熱蒸着装置内にて、形成された活性層２の上に酸化モリブデン（MoO_3）を約１５ｎｍの厚さで蒸着することにより、MoO_3層である正孔輸送層を形成した。

ストライプ状に形成されたＩＴＯの薄膜と、MoO_3層とが交差するように、MoO_3層の形成時は金属マスクを使用した。

[0406] 次いで、形成された正孔輸送層上に、銀（Ａｇ）層を約６０ｎｍの厚さで形成し、第一の電極とした。ストライプ状に形成されたＩＴＯの薄膜と、Ａｇ層とが交差するように、Ａｇ層の形成時は金属マスクを使用した。

[0407] ＩＴＯの薄膜とMoO_3層及びＡｇ層とが厚さ方向から見て重なる部分の単位がピクセルであり、一枚の基板上に６ピクセルが形成された。ピクセルの有効面積は、ＩＴＯの薄膜とMoO_3層及びＡｇ層とが厚さ方向から見て重な

る部分の面積である。

[0408] 以上の工程により光電変換素子が、ガラス基板上に製造された。得られた構造体をサンプル２とした。

[0409] 次に、製造された光電変換素子の周辺を囲むように、支持基板であるガラス基板上に封止材であるＵＶ硬化性封止剤を塗布し、封止基板であるガラス基板を貼り合わせた。次いで、これにＵＶ光を照射して、光電変換素子を、支持基板と封止基板との間隙に封止した。これにより、光電変換素子の封止体を得た。支持基板と封止基板との間隙に封止された光電変換素子を厚さ方向から見たときの平面的な形状は２ｍｍ×２ｍｍの正方形であった。

[0410] （２）光電変換素子の暗電流の評価

実施例１と同様の方法で、一枚の基板内の６ピクセルについて暗電流のばらつきを評価した。

評価結果を表３に示す。

[0411] ［実施例３］

インク（Ｉ－２）の代わりにインク（Ｉ－３）を用いて、５００ｎｍの膜厚が得られるようにスピンコート法における回転数を調整して活性層３を得た。それ以外は、既に説明した実施例２と同様にして、光電変換素子の封止体を製造し、暗電流のばらつきを評価した。評価結果を表３に示す。

[0412] ［比較例１、２］

インク（Ｉ－２）の代わりにインク（Ｃ－１）、（Ｃ－２）を用いて、５００ｎｍの膜厚が得られるようにスピンコート法における回転数を調整して活性層４、活性層５をそれぞれ得た。それ以外は、既に説明した実施例２と同様にして、光電変換素子の封止体を製造し、暗電流のばらつきを評価した。評価結果を表３に示す。

[0413]

[表3]

表3

	インク	活性層	素子	暗電流のばらつき
実施例1	I-1	活性層1	ｻﾝﾌﾟﾙ1	良好
実施例2	I-2	活性層2	ｻﾝﾌﾟﾙ2	良好
実施例3	I-3	活性層3	ｻﾝﾌﾟﾙ3	良好
比較例1	C-1	活性層4	ｻﾝﾌﾟﾙ4	不良
比較例2	C-2	活性層5	ｻﾝﾌﾟﾙ5	不良

[0414] 表３から明らかなとおり、ｐ型半導体材料として式（Ｉ）で表される重合体と、ｎ型半導体材料と、絶縁材料と、溶媒とを含む組成物（インク（Ｉ－１）～（Ｉ－３））から活性層が形成された、実施例１～３に係る素子（サンプル１～３）は、暗電流のばらつきの評価結果が良好である。

他方、ｐ型半導体材料として式（Ｉ）で表される重合体を含まない組成物（インク（Ｃ－１）～（Ｃ－２））から活性層が形成された、比較例１、２にかかる素子（サンプル４～５）は、暗電流のばらつきの評価結果が不良であった。

比較例１、２に係るインク（Ｃ－１）及び（Ｃ－２）は、実施例２、３に係るインク（Ｉ－２）、及び（Ｉ－３）と同様に、絶縁材料Ｚ－２を含む。しかし、比較例１、２は、暗電流のばらつきの評価結果が不良であることから、ｐ型半導体材料としての式（Ｉ）で表される重合体と、絶縁材料との間に、何らかの相互作用が生じていることが推察される。かかる相互作用が、各成分の溶解状態、活性層乾燥の過程などに影響を与え、ひいては活性層の膜厚分布に影響を与えていることが推察される。しかし、以上の推察は、本発明を限定するものではない。

符号の説明

[0415] １　イメージ検出部

２　表示装置

１０　光電変換素子

１１、２１０　支持基板

１２　第一の電極

１３　正孔輸送層

１４　活性層

１５　電子輸送層

１６　第二の電極

１７　封止部材

２０　ＣＭＯＳトランジスタ基板

３０　層間絶縁膜

３２　層間配線部

４０　封止層

４２　シンチレータ

４４　反射層

４６　保護層

５０　カラーフィルター

１００　指紋検出部

２００　表示パネル部

２００ａ　表示領域

２２０　有機ＥＬ素子

２３０　タッチセンサーパネル

２４０　封止基板

３００　静脈検出部

３０２　ガラス基板

３０４　光源部

３０６　カバー部

３１０　挿入部

４００　ＴＯＦ型測距装置用イメージ検出部

４０２　浮遊拡散層

４０４　フォトゲート

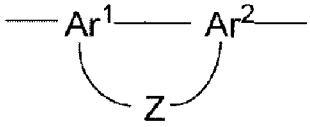
４０６　遮光部

請求の範囲

[請求項1] ｐ型半導体材料と、ｎ型半導体材料と、絶縁材料と、溶媒とを含む組成物であって、

前記ｐ型半導体材料が、下記式（Ｉ）で表される構成単位を含む重合体を含む、組成物。

[化1]



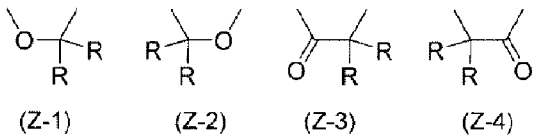
（Ｉ）

（式（Ｉ）中、

Ａｒ^{1}及びＡｒ^{2}は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい３価の芳香族複素環基を表す。

Ｚは、下記式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）で表される基を表す。

[化2]



(Z-1) (Z-2) (Z-3) (Z-4)

（式（Ｚ－１）～（Ｚ－４）中、

Ｒは、

水素原子、

ハロゲン原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

置換基を有していてもよいアルケニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

置換基を有していてもよいアルキニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキニル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

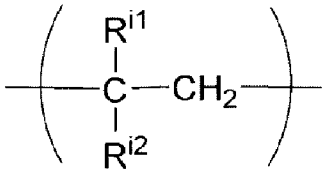
置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、
置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、
置換基を有していてもよいアリールオキシ基、
置換基を有していてもよいアルキルチオ基、
置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基、
置換基を有していてもよいアリールチオ基、
置換基を有していてもよい１価の複素環基、
置換基を有していてもよい置換アミノ基、
置換基を有していてもよいイミン残基、
置換基を有していてもよいアミド基、
置換基を有していてもよい酸イミド基、
置換基を有していてもよい置換オキシカルボニル基、
シアノ基、
ニトロ基、
－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{a}で表される基、又は
－ＳＯ$_{2}$－Ｒ^{b}で表される基を表し、
Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、それぞれ独立して、
水素原子、
置換基を有していてもよいアルキル基、
置換基を有していてもよいシクロアルキル基、
置換基を有していてもよいアリール基、
置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、
置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、
置換基を有していてもよいアリールオキシ基、又は
置換基を有していてもよい１価の複素環基を表す。
式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）中、２つあるＲは同一であっても異なっていてもよい。））

[請求項2] 前記絶縁材料が、前記溶媒に２５℃で０．１重量％以上溶解する材

料である、請求項１に記載の組成物。

[請求項3] 前記絶縁材料が、下記式（ＩＩ）で表される構成単位を含む重合体を含む、請求項１又は２に記載の組成物。

[化3]



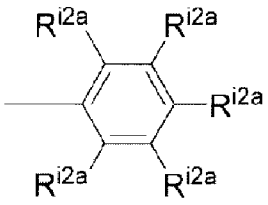
（ＩＩ）

（式（ＩＩ）中、

Ｒｉ１は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～２０のアルキル基を表し、

Ｒｉ２は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、下記式（ＩＩＩ－１）で表される基、式（ＩＩＩ－２）で表される基、又は式（ＩＩＩ－３）で表される基を表す。

[化4]

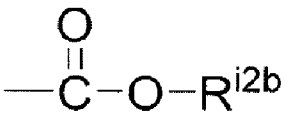


（ＩＩＩ－１）

（式（ＩＩＩ－１）中、

複数あるＲｉ２ａは、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～２０のアルキル基を表す。）

[化5]

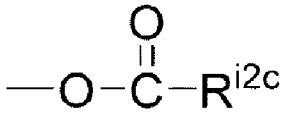


（ＩＩＩ－２）

（式（ＩＩＩ－２）中、

Ｒｉ２ｂは、水素原子又は炭素原子数１～２０のアルキル基を表す。）

[化6]



（ＩＩＩ－３）

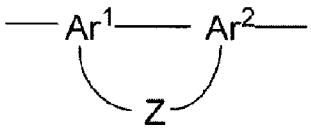
（式（ＩＩＩ－３）中、

Ｒｉ２ｃは、炭素原子数１～２０のアルキル基を表す。））

[請求項4] ｐ型半導体材料と、ｎ型半導体材料と、絶縁材料とを含み、

前記ｐ型半導体材料が、下記式（Ｉ）で表される構成単位を含む重合体を含む、膜。

[化7]



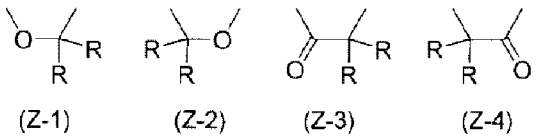
（Ｉ）

（式（Ｉ）中、

Ａｒ１及びＡｒ２は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい３価の芳香族複素環基を表す。

Ｚは、下記式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）で表される基を表す。

[化8]



(Z-1) (Z-2) (Z-3) (Z-4)

（式（Ｚ－１）～（Ｚ－４）中、

Ｒは、

水素原子、

ハロゲン原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

置換基を有していてもよいアルケニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

置換基を有していてもよいアルキニル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキニル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、

置換基を有していてもよいアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルチオ基、

置換基を有していてもよいアリールチオ基、

置換基を有していてもよい１価の複素環基、

置換基を有していてもよい置換アミノ基、

置換基を有していてもよいイミン残基、

置換基を有していてもよいアミド基、

置換基を有していてもよい酸イミド基、

置換基を有していてもよい置換オキシカルボニル基、

シアノ基、

ニトロ基、

－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{a}で表される基、又は

－ＳＯ$_{2}$－Ｒ^{b}で表される基を表し、

Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、それぞれ独立して、

水素原子、

置換基を有していてもよいアルキル基、

置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

置換基を有していてもよいアリール基、

置換基を有していてもよいアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基、又は

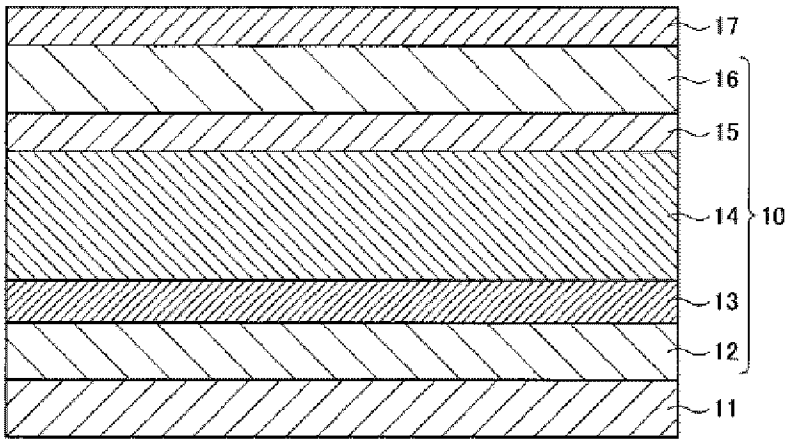
置換基を有していてもよい１価の複素環基を表す。

式（Ｚ－１）～式（Ｚ－４）中、２つあるＲは同一であっても異なっていてもよい。））

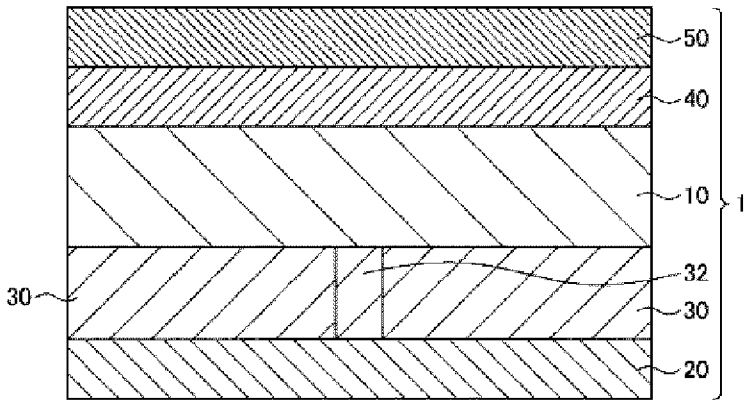
[請求項5] 第一の電極と、請求項４に記載の膜と、第二の電極とをこの順で含む、有機光電変換素子。

[請求項6] 請求項５に記載の有機光電変換素子を含む、光検出素子。

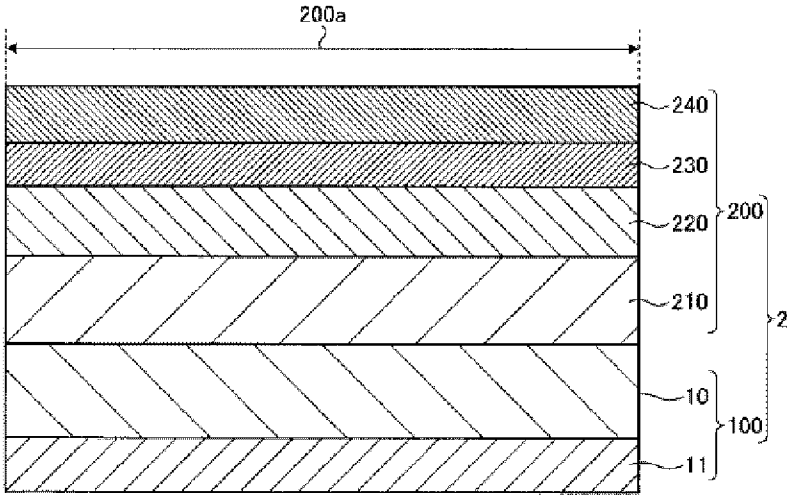
[図1]


17
16
15
14
10
13
12
11

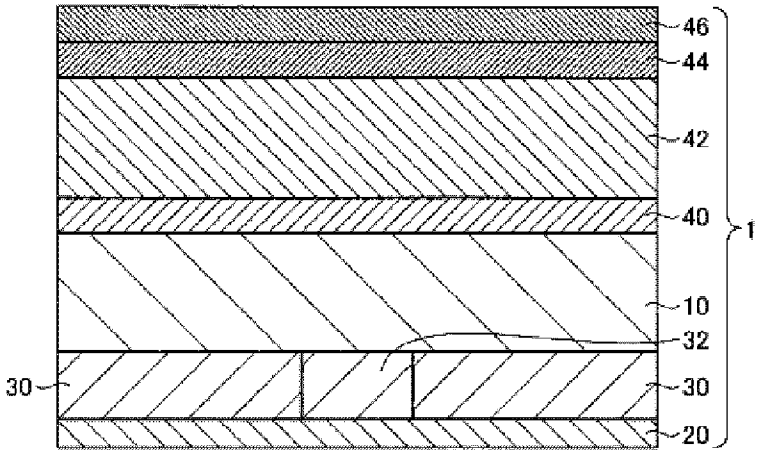
[図2]


50
40
10
1
32
30
30
20

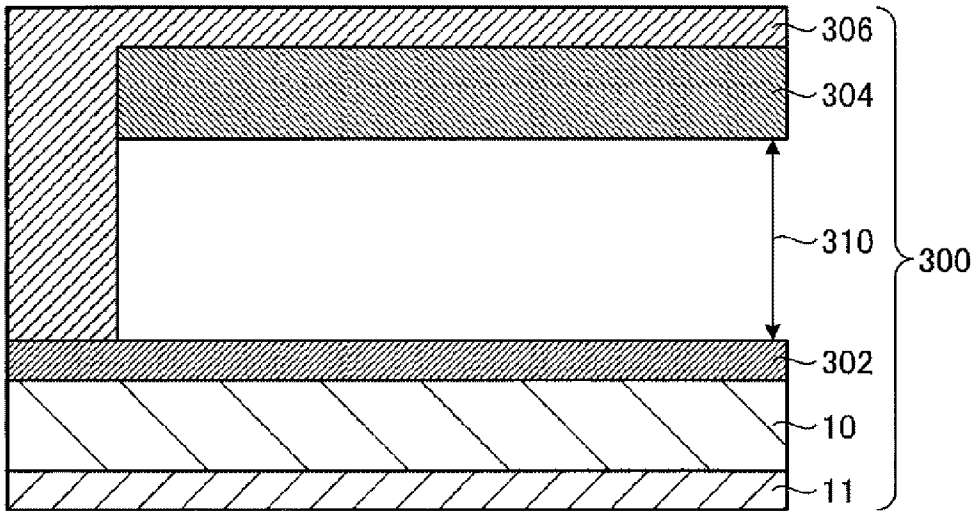
[図3]


200a
240
230
220
200
210
2
10
100
11

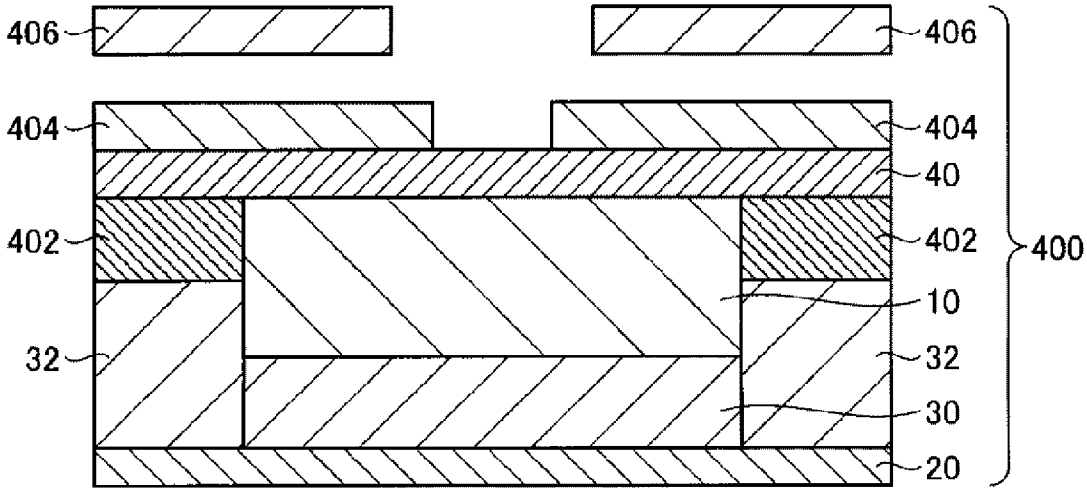
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/044424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/42(2006.01)i; ***C08L 25/04***(2006.01)i; ***C08L 65/00***(2006.01)i; ***C08L 101/12***(2006.01)i; ***H01L 27/30***(2006.01)i; ***H01L 27/32***(2006.01)i; ***H01L 31/10***(2006.01)i; ***H01L 51/50***(2006.01)i; ***H05B 33/02***(2006.01)i
FI: H01L31/08 T; H01L31/10 A; C08L25/04; C08L65/00; C08L101/12; H05B33/02; H05B33/14 A; H01L27/30; H01L27/32

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)

H01L51/42-51/56; C08L25/04; C08L65/00; C08L101/12; H01L27/30-27/32; H01L31/10; H05B33/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/193331 A2 (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED) 10 October 2019 (2019-10-10) specification, p. 1, lines 1-11, p. 9, line 29 to p. 10, line 29, p. 29, line 16 to p. 30, line 14, p. 30, line 26 to p. 33, line 2, fig. 1	1-6
Y	JP 2018-525487 A (MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRAENKTER HAFTUNG) 06 September 2018 (2018-09-06) paragraphs [0004]-[0006], [0031]-[0033], [0037], [0049]-[0056], [0093]-[0101], [0111]-[0114]	1-6
A	WO 2017/126401 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO) 27 July 2017 (2017-07-27) entire text	1-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
27 January 2022	**08 February 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/044424

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/193331 A2	10 October 2019	GB 2572573 A	
		GB 2572659 A	
		CN 112243538 A	
JP 2018-525487 A	06 September 2018	US 2018/0261768 A1 paragraphs [0005]-[0007], [0051]-[0053], [0058], [0076]-[0083], [0133]-[0139], [0153]-[0159]	
		WO 2017/020988 A1	
		EP 3332432 A1	
		TW 201717443 A	
		CN 107925000 A	
		KR 10-2018-0030224 A	
WO 2017/126401 A1	27 July 2017	US 2021/0139643 A1 entire text	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/044424

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 51/42(2006.01)i; C08L 25/04(2006.01)i; C08L 65/00(2006.01)i; C08L 101/12(2006.01)i; H01L 27/30(2006.01)i; H01L 27/32(2006.01)i; H01L 31/10(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H05B 33/02(2006.01)i
FI: H01L31/08 T; H01L31/10 A; C08L25/04; C08L65/00; C08L101/12; H05B33/02; H05B33/14 A; H01L27/30; H01L27/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L51/42-51/56; C08L25/04; C08L65/00; C08L101/12; H01L27/30-27/32; H01L31/10; H05B33/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

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

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
Y	WO 2019/193331 A2 (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED) 10.10.2019 (2019-10-10) 明細書第1頁第1-11行，第9頁第29行-第10頁第29行，第29頁第16行-第30頁第14行，第30頁第26行-第33頁第2行，図1	1-6
Y	JP 2018-525487 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 06.09.2018 (2018-09-06) 段落[0004]-[0006]，[0031]-[0033]，[0037]，[0049]-[0056]，[0093]-[0101]，[0111]-[0114]	1-6
A	WO 2017/126401 A1 (住友化学株式会社) 27.07.2017 (2017-07-27) 全文	1-6

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
27.01.2022	08.02.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
原　俊文 2K 4078
電話番号 03-3581-1101 内線 3255

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/044424

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/193331 A2	10.10.2019	GB 2572573 A GB 2572659 A CN 112243538 A	
JP 2018-525487 A	06.09.2018	US 2018/0261768 A1 段落[0005]-[0007], [0051]-[0053], [0058], [0076]-[0083], [0133]-[0139], [0153]-[0159] WO 2017/020988 A1 EP 3332432 A1 TW 201717443 A CN 107925000 A KR 10-2018-0030224 A	
WO 2017/126401 A1	27.07.2017	US 2021/0139643 A1 全文	