(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/018351 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01) *C07F 5/02* (2006.01)
H01L 27/146 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071590

(22) 国際出願日: 2016 年 7 月 22 日(22.07.2016)

(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 2015-151022 2015 年 7 月 30 日(30.07.2015) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉岡　知昭(YOSHIOKA Tomoaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 花木直幸(HANAKI Naoyuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 渡辺　望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号　友泉岩本町ビル６階 Tokyo (JP).

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

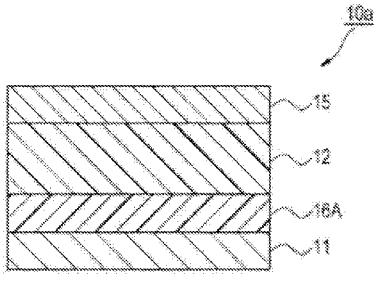
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

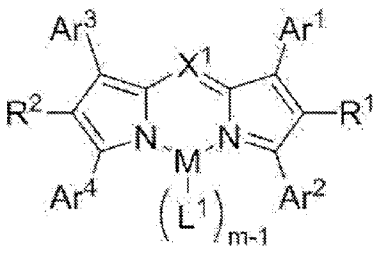
添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）
— 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）

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

(54) 発明の名称 : 光電変換素子、撮像素子、光センサ、化合物

[図1A]





(1)

(57) **Abstract**: The present invention provides a photoelectric conversion element which exhibits excellent low dark current and excellent heat resistance, an imaging element and light sensor including the photoelectric conversion element, and a compound. This photoelectric conversion element has, sequentially, a conductive film (11), a photoelectric conversion film (12), and a transparent conductive film (15), the photoelectric conversion film (12) including a compound represented by general formula (1) and an organic n-type compound.

(57) 要約: 本発明は、優れた低暗電流性、および、優れた耐熱性を示す光電変換素子、光電変換素子を含む撮像素子および光センサ、並びに、化合物を提供する。本発明の光電変換素子は、導電性膜（１１）、光電変換膜（１２）、および透明導電性膜（１５）をこの順で有する光電変換素子であって、光電変換膜（１２）が、一般式（１）で表される化合物、および、有機ｎ型化合物を含む。

WO 2017/018351 A1

明　細　書

発明の名称 ： 光電変換素子、撮像素子、光センサ、化合物

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、撮像素子、光センサ、および、化合物に関する。

背景技術

[0002] 従来の光センサは、シリコン（Ｓｉ）などの半導体基板中にフォトダイオード（ＰＤ）を形成した素子であり、固体撮像素子としては、ＰＤを２次元的に配列し、各ＰＤで発生した信号電荷を回路で読み出す平面型固体撮像素子が広く用いられている。

カラー固体撮像素子を実現するには、平面型固体撮像素子の光入射面側に、特定の波長の光を透過するカラーフィルタを配した構造が一般的である。現在、デジタルカメラなどに広く用いられている２次元的に配列した各ＰＤ上に、青色（Ｂ）光、緑色（Ｇ）光、および、赤色（Ｒ）光を透過するカラーフィルタを規則的に配した単板式固体撮像素子がよく知られている。しかし、この単板式固体撮像素子においては、カラーフィルタを透過しなかった光が利用されず光利用効率が悪い。

これらの欠点を解決するため、近年、有機光電変換膜を信号読み出し用基板上に形成した構造を有する素子の開発が進んでいる。このような有機光電変換膜を使用した光電変換素子に関しては、例えば、暗電流の抑制などを目的として、種々の検討が行われている（例えば、非特許文献１）。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：Applied Physics Letters 2013, 103, 043305

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、撮像素子および光センサなどの性能向上の要求に伴い、これらに使

用される光電変換素子に求められる諸特性に関してもさらなる向上が求められている。

例えば、暗電流のより一層の低減が求められている。

また、光電変換素子においては、所定の加熱処理が施された後でも、加熱処理前と同様に優れた特性を維持することが求められており、特に、加熱処理後においても暗電流が増加しないことが求められている。つまり、光電変換素子の耐熱性の向上が求められている。

本発明者らは、非特許文献１に開示されている光電変換素子を作製し、その特性について検討したところ、得られた光電変換素子の暗電流特性、および、耐熱性（加熱処理後の暗電流特性）は、必ずしも昨今求められるレベルに達しておらず、さらなる向上が必要であることを見出した。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みて、優れた低暗電流性、および、優れた耐熱性を示す光電変換素子を提供することを目的とする。

また、本発明は、光電変換素子を含む撮像素子および光センサを提供することも目的とする。更に、本発明は、上記光電変換素子に適用される化合物を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、所定の構造を有するピロメテン化合物、および、有機ｎ型化合物を含む光電変換膜を使用することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、以下に示す手段により上記課題を解決し得る。

[0007] （１） 導電性膜、光電変換膜、および、透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、

光電変換膜が、後述する一般式（１）で表される化合物、および、有機ｎ型化合物を含む、光電変換素子。

（２） 一般式（１）で表される化合物が、後述する一般式（２）で表される化合物である、（１）に記載の光電変換素子。

（３） 一般式（２）中、R^4がヘテロアリール基である、（２）に記載の光

電変換素子。

（４） ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子が、硫黄原子である、（３）に記載の光電変換素子。

（５） 一般式（２）中、L^2およびL^3がいずれもフッ素原子である、（２）～（４）のいずれかに記載の光電変換素子。

（６） 一般式（２）中、Ar^1～Ar^4がいずれもアリール基である、（２）～（５）のいずれかに記載の光電変換素子。

（７） 有機ｎ型化合物の分子量が３００～９００である、（１）～（６）のいずれかに記載の光電変換素子。

（８） 光電変換膜は、一般式（１）で表される化合物と有機ｎ型化合物とで形成されるバルクヘテロ構造を有する、（１）～（７）のいずれかに記載の光電変換素子。

（９） （１）～（８）のいずれかに記載の光電変換素子を含む光センサ。

（１０） （１）～（８）のいずれかに記載の光電変換素子を含む撮像素子。

（１１） 後述する一般式（３）で表される化合物。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、優れた低暗電流性、および、優れた耐熱性を示す光電変換素子を提供することができる。

また、本発明によれば、光電変換素子を含む撮像素子および光センサを提供することもできる。更に、本発明によれば、上記光電変換素子に適用される化合物を提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1A]光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

[図1B]光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

[図2]ハイブリッド型光電変換素子の１画素分の断面模式図である。

[図3]撮像素子の１画素分の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明の光電変換素子の好適実施態様について説明する。

なお、本明細書において置換または無置換を明記していない置換基等については、目的とする効果を損なわない範囲で、その基に更に後述する置換基Wを有していてもよい意味である。例えば、「アルキル基」という表記は、置換基Wを有していてもよいアルキル基に該当する。

また、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0011] 本発明の従来技術と比較した特徴点の一つとしては、所定の構造を有する一般式（１）で表される化合物（以後、単に「特定ピロメテン化合物」とも称する）を使用している点が挙げられる。この特定ピロメテン化合物を用いることにより、所望の効果が得られる詳細な理由は不明だが、以下のように推測される。まず、本発明者らは検討を行った結果、光電変換膜（特に、バルクヘテロ構造を有する光電変換膜）において、化合物の結晶化が進行すると、暗電流が増加する傾向があることが知見された。そのような知見をもとに更なる検討を重ねたところ、特定ピロメテン化合物はその３次元的な構造のため、結晶化しづらく、結果として暗電流が低下することが確認された。また、光電変換素子に加熱処理が施された際にも、特定ピロメテン化合物の結晶化しづらさのために、暗電流の増加が抑制されていると考えられる。

[0012] 以下に、本発明の光電変換素子の好適実施態様について図面を参照して説明する。図１Ａおよび図１Ｂに、本発明の光電変換素子の一実施形態の断面模式図を示す。

図１Ａに示す光電変換素子１０ａは、下部電極として機能する導電性膜（以下、下部電極とも記す）１１と、下部電極１１上に形成された電子ブロッキング膜１６Ａと、電子ブロッキング膜１６Ａ上に形成された、後述する一般式（１）で表される化合物および有機ｎ型化合物を含む光電変換膜１２と、上部電極として機能する透明導電性膜（以下、上部電極とも記す）１５とがこの順に積層された構成を有する。

図１Ｂに別の光電変換素子の構成例を示す。図１Ｂに示す光電変換素子１

０ｂは、下部電極１１上に、電子ブロッキング膜１６Ａと、光電変換膜１２と、正孔ブロッキング膜１６Ｂと、上部電極１５とがこの順に積層された構成を有する。なお、図１Ａ、図１Ｂ中の電子ブロッキング膜１６Ａ、光電変換膜１２、正孔ブロッキング膜１６Ｂの積層順は、用途、特性に応じて逆にしても構わない。例えば、電子ブロッキング膜１６Ａと光電変換膜１２との位置を逆にしてもよい。

[0013] 光電変換素子１０ａ（１０ｂ）の構成では、透明導電性膜１５を介して光電変換膜１２に光が入射されることが好ましい。

また、光電変換素子１０ａ（１０ｂ）を使用する場合には、電圧を印加することができる。この場合、導電性膜１１と透明導電性膜１５とが一対の電極をなし、この一対の電極間に、1×10^{-5}～1×10^{7}Ｖ／ｃｍの電圧を印加することが好ましい。性能および消費電力の観点から、1×10^{-4}～1×10^{7}Ｖ／ｃｍの電圧が好ましく、1×10^{-3}～5×10^{6}Ｖ／ｃｍの電圧がより好ましい。

なお、電圧印加方法については、図１Ａおよび図１Ｂにおいて、電子ブロッキング膜１６Ａ側が陰極であり、光電変換膜１２側が陽極となるように印加することが好ましい。光電変換素子１０ａ（１０ｂ）を光センサとして使用した場合、また、撮像素子に組み込んだ場合も、同様の方法により電圧の印加を行うことができる。

後段で、詳述するように、光電変換素子１０ａ（１０ｂ）は撮像素子用途、および、光センサ用途に好適に適用できる。

[0014] また、図２に、本発明の光電変換素子の別の実施形態の断面模式図を示す。

図２に示される光電変換素子２００は、有機光電変換膜２０９と無機光電変換膜２０１とを備えるハイブリッド型の光電変換素子を表す。なお、有機光電変換膜２０９には、後述する一般式（１）で表される化合物、および、有機ｎ型化合物が含まれる。

無機光電変換膜２０１は，ｐ型シリコン基板２０５上に、ｎ型ウェル２０

２、ｐ型ウェル２０３、および、ｎ型ウェル２０４を有する。

ｐ型ウェル２０３とｎ型ウェル２０４との間に形成されるｐｎ接合にて青色光が光電変換され（Ｂ画素）、ｐ型ウェル２０３とｎ型ウェル２０２との間に形成されるｐｎ接合にて赤色光が光電変換される（Ｒ画素）。なお、ｎ型ウェル２０２、ｐ型ウェル２０３、および、ｎ型ウェル２０４の導電型は、これらに限るものではなく、反対導電型でもよい。

[0015] 更に、無機光電変換膜２０１の上には透明な絶縁層２０７が形成されている。

絶縁層２０７の上には、画素毎に区分けした透明な画素電極２０８が形成され、その上に、緑色光を吸収して光電変換する有機光電変換膜２０９が各画素共通に一枚構成で形成され、その上に、電子ブロッキング膜２１２が各画素共有に一枚構成で形成され、その上に、これも一枚構成の透明な共通電極２１０が形成され、最上層に、透明な保護膜２１１が形成されている。電子ブロッキング膜２１２と有機光電変換膜２０９の積層順は図２と逆であってもよく、共通電極２１０は、画素毎に区分けして形成されてもよい。

有機光電変換膜２０９が緑色光を検出するＧ画素を構成する。

[0016] 画素電極２０８は、図１Ａに示した光電変換素子１０ａの下部電極１１と同じである。共通電極２１０は、図１Ａに示した光電変換素子１０ａの上部電極１５と同じである。

[0017] この光電変換素子２００に被写体からの光が入射すると、入射光の内の緑色光が有機光電変換膜２０９に吸収されて光電荷が発生し、この光電荷は、画素電極２０８から図示しない緑色信号電荷蓄積領域に流れ蓄積される。

[0018] 有機光電変換膜２０９を透過した青色光と赤色光との混合光が無機光電変換膜２０１内に侵入する。波長の短い青色光は主として半導体基板（無機光電変換膜）２０１の浅部（ｐ型ウェル２０３とｎ型ウェル２０４との間に形成されるｐｎ接合付近）にて光電変換されて光電荷が発生し、青の信号が外部に出力される。波長の長い赤色光は主として半導体基板（無機光電変換膜）２０１の深部（ｐ型ウェル２０３とｎ型ウェル２０２との間に形成される

ｐｎ接合付近）で光電変換されて光電荷が発生し、赤の信号が外部に出力される。

[0019] なお、光電変換素子２００を撮像素子に使用する場合、ｐ型シリコン基板２０５の表面部には信号読出回路（ＣＣＤ（Charge Coupled Device）型であれば電荷転送路、ＣＭＯＳ（Complementary Metal Oxide Semiconductor）型であればＭＯＳ（Metal-Oxide-Semiconductor）トランジスタ回路）や緑色信号電荷蓄積領域が形成される。また、画素電極２０８は縦配線により対応の緑色信号電荷蓄積領域に接続される。

[0020] 以下に、本発明の光電変換素子を構成する各層の態様について詳述する。

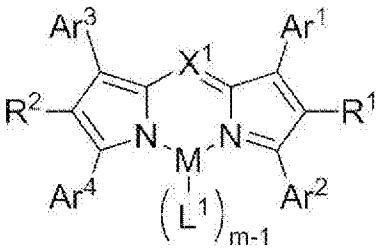
[0021] ［光電変換膜］

（一般式（１）で表される化合物）

光電変換膜１２（または、有機光電変換膜２０９）は、光電変換材料として一般式（１）で表される化合物を含む膜である。この化合物を使用することにより、優れた低暗電流性および耐熱性を示す、光電変換膜を有する光電変換素子が得られる。

以下、一般式（１）で表される化合物について詳述する。

[0022] [化1]



一般式（１）

[0023] 一般式（１）中、Ａｒ[1]～Ａｒ[4]は、それぞれ独立に、アリール基またはヘテロアリール基を表す。なかでも、暗電流がより低減される点、および、耐熱性がより向上する点、の少なくともいずれか一方が得られる点（以後、単に「本発明の効果がより優れる点」とも称する）で、アリール基が好ましい。

[0024] アリール基中の炭素数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、６～３０が好ましく、６～１８がより好ましい。アリール基は、単環構造でも、２つ以上の環が縮環した縮環構造（縮合環構造）でもよく、後述

する置換基Wを有していてもよい。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントレニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ビフェニル基、および、フルオレニル基などが挙げられ、フェニル基、ナフチル基、または、アントリル基が好ましい。

[0025] ヘテロアリール基（１価の芳香族複素環基）中の炭素数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、３～３０が好ましく、３～１８がより好ましい。ヘテロアリール基は、後述する置換基Wを有していてもよい。

ヘテロアリール基には炭素原子および水素原子以外にヘテロ原子が含まれ、ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、および、ホウ素原子が挙げられ、窒素原子、硫黄原子、または、酸素原子が好ましく、硫黄原子がより好ましい。

ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子の数は特に制限されず、通常、１～１０個程度であり、１～４個が好ましい。

ヘテロアリール基の環員数は特に制限されないが、好ましくは３～８員環であり、より好ましくは５～７員環であり、更に好ましくは５～６員環である。なお、ヘテロアリール基は、単環構造でも、２つ以上の環が縮環した縮環構造でもよく、後述する置換基Wを有していてもよい。縮環構造の場合、ヘテロ原子を含まない芳香族炭化水素環（例えば、ベンゼン環構造）が含まれていてもよい。

ヘテロアリール基としては、例えば、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、プテリジニル基、ピラジニル基、キノキサリニル基、ピリミジニル基、キナゾリル基、ピリダジニル基、シンノリニル基、フタラジニル基、トリアジニル基、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、インダゾリル基、イソオキサゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、ベンゾイソチアゾ

リル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、ピロリル基、インドリル基、イミダゾピリジニル基、および、カルバゾリル基などが挙げられる。

[0026] R^1およびR^2は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、R^1およびR^2は共に水素原子であることが好ましい。

上記置換基の定義は、後述する置換基Wと同義である。なかでも、置換基としては、アルキル基、アリール基、および、ヘテロアリール基などが好適に挙げられる。

[0027] X^1は、窒素原子（＝Ｎ－）またはCR^3（＝CR^3－）を表し、R^3はアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、X^1はCR^3であることが好ましい。また、R^3としては、本発明の効果がより優れる点で、アリール基、または、ヘテロアリール基であることが好ましく、ヘテロアリール基であることがより好ましい。

アリール基およびヘテロアリール基の定義は、上述の通りである。

なお、R^3がヘテロアリール基であり、かつ、そのヘテロアリール基がヘテロ原子を含まない芳香族炭化水素環（例えば、ベンゼン環構造）を含む縮環構造である場合、CR^3で表される基中において、R^3中のヘテロ原子を含む環構造部とＣ（炭素原子）とが結合していることが好ましい。また、R^3がヘテロアリール基である場合、本発明の効果がより優れる点で、ヘテロアリール基中にはヘテロ原子を含まない芳香族炭化水素環が含まれないことが好ましい。つまり、ヘテロアリール基が、ヘテロ原子を含む環構造のみで構成された基であることが好ましい。その場合、ヘテロアリール基は、単環構造であっても、ヘテロ原子を含む環構造が２つ以上縮環した基であってもよい。

[0028] アルキル基中の炭素数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、１～１０が好ましく、１～６がより好ましい。アルキル基としては、直鎖状、分岐状、および、環状のいずれの構造であってもよい。

アルキル基として好ましいものは、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、および、シクロヘキシル基などが挙げられる。

[0029] Ｍは、ホウ素（ホウ素原子）、ベリリウム（ベリリウム原子）、マグネシウム（マグネシウム原子）、クロム（クロム原子）、鉄（鉄原子）、ニッケル（ニッケル原子）、銅（銅原子）、亜鉛（亜鉛原子）、および、白金（白金原子）からなる群から選ばれる１種の原子を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、ホウ素、または、亜鉛が好ましく、ホウ素がより好ましい。

[0030] Ｌ[1]は、Ｍに結合可能な基を表す。Ｍに結合可能な基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基、および、ニトロ基などが挙げられる。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基、または、アルキル基が好ましく、ハロゲン原子がより好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、および、ヨウ素原子が挙げられ、本発明の効果がより優れる点で、フッ素原子が好ましい。

なお、Ｌ[1]が複数ある場合、複数のＬ[1]は、同一であっても異なっていてもよい。

[0031] ｍは、Ｍで表される原子の原子価を表す。例えば、Ｍがホウ素原子の場合、ｍは３を表す。

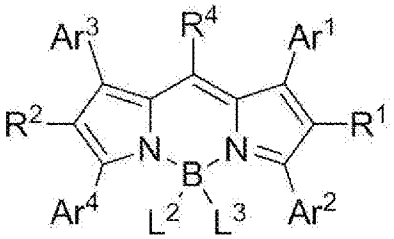
ｍの具体的な数値としては、１～４が通常選択されることが好ましく、３～４がより好ましい。

[0032] （好適態様）

一般式（１）で表される化合物の好適態様としては、本発明の効果がより優れる点で、一般式（２）で表される化合物が挙げられる。

[0033]

[化2]



一般式(2)

[0034] 一般式（２）中、Ａｒ[1]～Ａｒ[4]は、それぞれ独立に、アリール基またはヘテロアリール基を表す。Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

Ａｒ[1]～Ａｒ[4]、および、Ｒ[1]～Ｒ[2]の定義および好適範囲は、上記一般式（１）中の定義および好適範囲と同義である。

Ｒ[4]は、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、ヘテロアリール基が好ましい。

なお、アルキル基、アリール基、および、ヘテロアリール基の定義は、上述の通りである。

また、Ｒ[4]がヘテロアリール基であり、かつ、そのヘテロアリール基がヘテロ原子を含まない芳香族炭化水素環（例えば、ベンゼン環構造）を含む縮環構造である場合、Ｒ[4]中のヘテロ原子を含む環構造部と、一般式（２）中の結合手とが結合していることが好ましい。また、Ｒ[4]がヘテロアリール基である場合、本発明の効果がより優れる点で、ヘテロアリール基中にはヘテロ原子を含まない芳香族炭化水素環が含まれないことが好ましい。つまり、ヘテロアリール基が、ヘテロ原子を含む環構造のみで構成された基であることが好ましい。その場合、ヘテロアリール基は、単環構造であっても、ヘテロ原子を含む環構造が２つ以上縮環した基であってもよい。

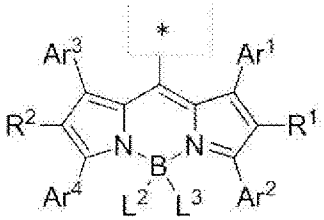
Ｌ[2]およびＬ[3]は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基、および、ニトロ基からなる群から選ばれる１種を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、Ｌ[2]およびＬ[3]はともに、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基、または、アルキル基が好ましく

、ハロゲン原子がより好ましい。

[0035] また、一般式（１）で表される化合物の最好適態様としては、本発明の効果がより優れる点で、一般式（３）で表される化合物が挙げられる。

一般式（３）：Ｙ－Ｈｅｔ[1]

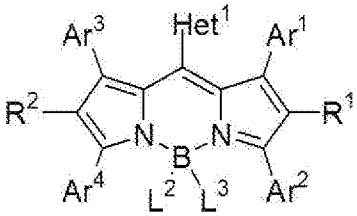
[化3]



一般式(４)

[0036] なお、上記一般式（３）は、以下の構造式としても表される。

[0037] [化4]



[0038] 一般式（３）中、Ｙは一般式（４）で表される母核を表す。＊は、Ｈｅｔ[1]との結合位置を表す。

一般式（４）中、Ａｒ[1]～Ａｒ[4]、Ｒ[1]～Ｒ[2]、および、Ｌ[2]～Ｌ[3]の定義および好適範囲は、上記一般式（２）中の定義および好適範囲と同義である。

Ｈｅｔ[1]は、ヘテロ原子を含む環で母核に結合したヘテロアリール基を表す。ヘテロアリール基の定義は、上述の通りである。

なお、上記Ｈｅｔ[1]で表されるヘテロアリール基の定義としては、ヘテロアリール基がヘテロ原子を含む環とヘテロ原子を含まない芳香族炭化水素環（例えば、ベンゼン環構造）とを含む縮環構造である場合、ヘテロ原子を含む環部分で、上記母核と結合することを意図する。また、本発明の効果がより優れる点で、ヘテロアリール基中にはヘテロ原子を含まない芳香族炭化水素環が含まれないことが好ましい。つまり、ヘテロアリール基が、ヘテロ原子を含む環構造のみで構成された基であることが好ましい。その場合、ヘテロアリール基は、単環構造であっても、ヘテロ原子を含む環構造が２つ以上縮

環した基であってもよい。

[0039] 本明細書における置換基Wについて記載する。

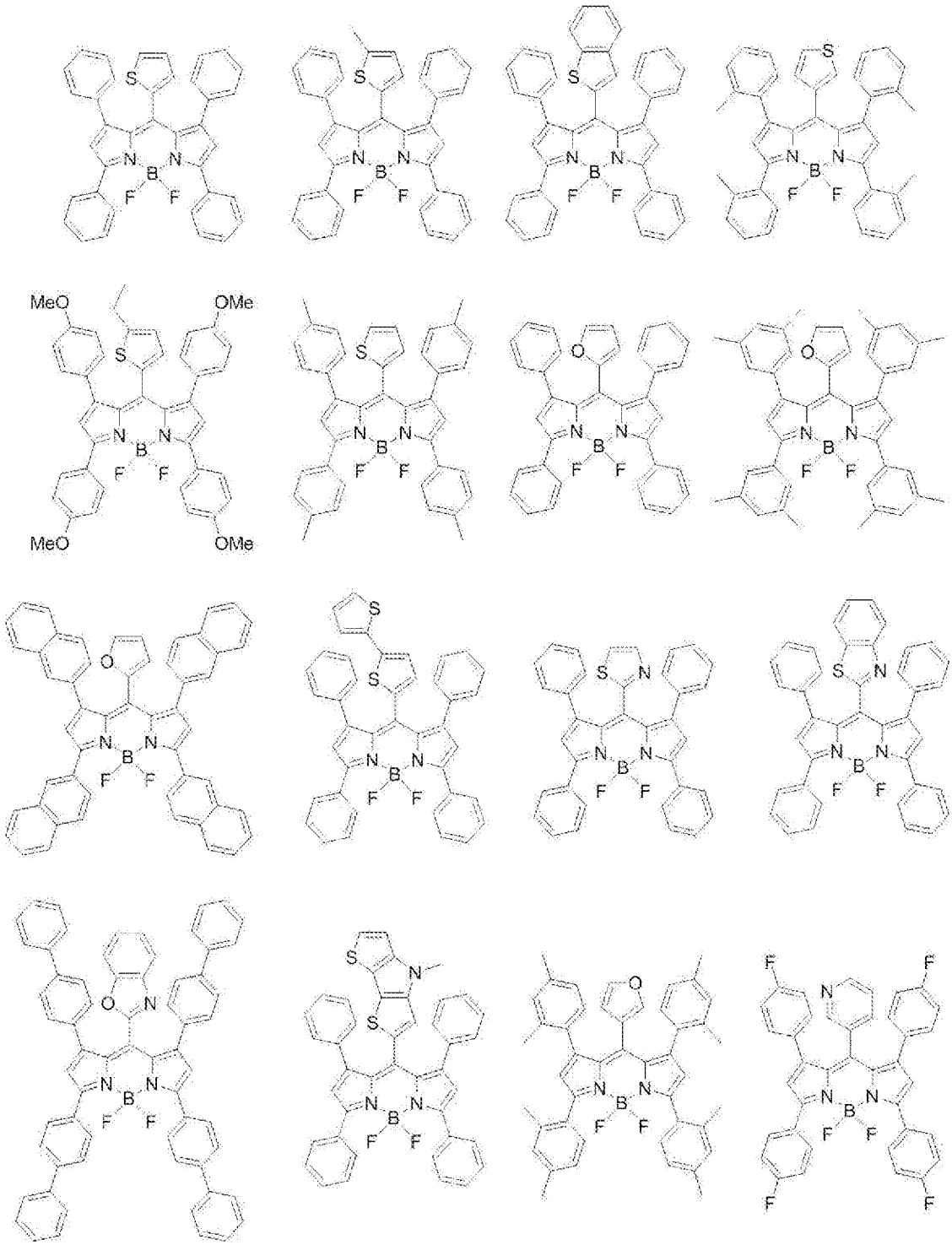
置換基Wとしては、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、および、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、および、ビシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基といってもよい）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールまたはヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（－Ｂ(ＯＨ)$_2$）、ホスファト基（－ＯＰＯ(ＯＨ)$_2$）、スルファト基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）、および、その他の公知の置換基が挙げられる。

なお、置換基Wの詳細については、特開２００７-２３４６５１号公報の段落［００２３］に記載される。

[0040] 以下に、一般式（１）で表される化合物を例示する。

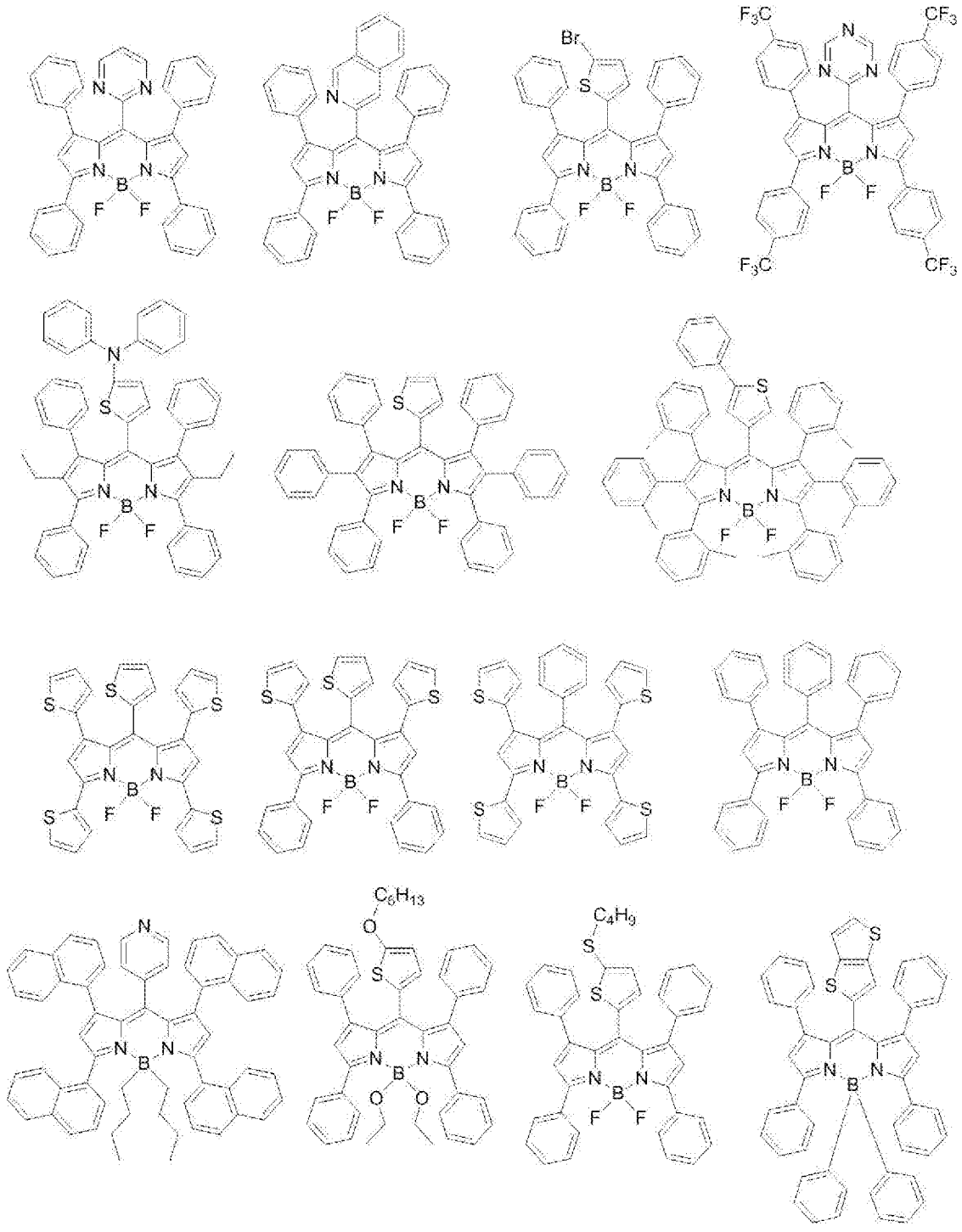
[0041]

[化5]



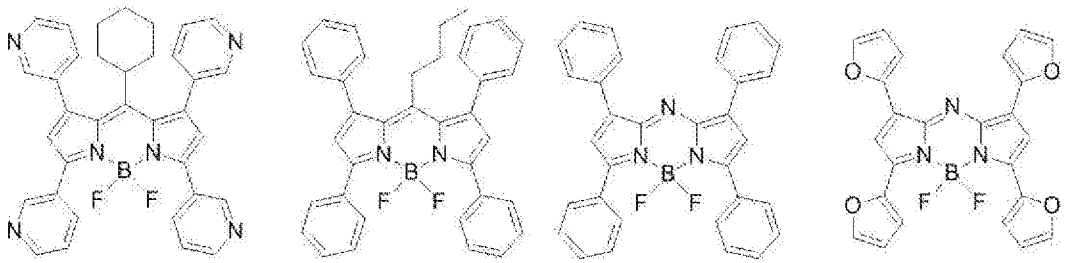
[0042]

[化6]



[0043]

[化7]



[0044] 一般式（１）で表される化合物の分子量は、２００～１５００が好ましく、３００～９００がより好ましい。化合物の分子量が１５００以下であれば、蒸着温度が高くならず、化合物の分解が起こりにくい。化合物の分子量が２００以上であれば蒸着膜のガラス転移点が低くならず、光電変換素子の耐熱性が低下しにくい。

[0045] 一般式（１）で表される化合物は、撮像素子、光センサ、または光電池に用いる光電変換膜の材料として特に有用である。なお、通常、一般式（１）で表される化合物は、光電変換膜内で有機ｐ型化合物（有機ｐ型半導体）として機能する。また、他の用途として、着色材料、液晶材料、有機半導体材料、有機発光素子材料、電荷輸送材料、医薬材料、蛍光診断薬材料、等としても用いることもできる。

[0046] （有機ｎ型化合物）

有機ｎ型化合物（有機ｎ型半導体）とは、アクセプター性有機半導体であり、主に電子輸送性有機化合物に代表され、電子を受容しやすい性質がある有機化合物をいう。更に詳しくは、２つの有機化合物を接触させて用いたときに電子親和力の大きい方の有機化合物をいう。したがって、有機ｎ型化合物は、使用される一般式（１）で表される化合物よりも電子受容性があり、ｎ型の半導体特性を示す有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。

好ましくは、フラーレンまたはフラーレン誘導体、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、および、フルオランテン誘導体）、窒素原子、酸素原子、または、硫黄原子を含有する５～７員のヘテ

ロ環化合物（例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピロリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンゾアゼピン、トリベンゾアゼピン、および、オリゴチオフェン（トリチオフェン）等）、ポリアリーレン化合物、フルオレン化合物、シクロペンタジエン化合物、シリル化合物、および、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体などが挙げられる。

[0047] 有機ｎ型化合物の分子量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、２００～１５００が好ましく、３００～９００が好ましい。

[0048] 後述する図３に示すような態様の場合には、上記有機ｎ型化合物として、フラーレンおよびフラーレン誘導体からなる群から選択されるフラーレン類が好ましい。フラーレンとは、フラーレンC_{60}、フラーレンC_{70}、フラーレンC_{76}、フラーレンC_{78}、フラーレンC_{80}、フラーレンC_{82}、フラーレンC_{84}、フラーレンC_{90}、フラーレンC_{96}、フラーレンC_{240}、フラーレンC_{540}、および、ミックスドフラーレンを表し、フラーレン誘導体とはこれらに置換基が付加された化合物のことを表す。置換基としては、アルキル基、アリール基、または複素環基が好ましい。フラーレン誘導体としては、特開２００７－１２３７０７号公報に記載の化合物が好ましい。

[0049] 一方で、図２に示したような態様の場合には有機ｎ型化合物は無色、または、一般式（１）で表される化合物に近い吸収極大波長および／または吸収波形を持つことが望ましく、具体的な数値としては吸収極大波長が４００ｎｍ以下、または、５００ｎｍ以上６００ｎｍ以下であることが望ましい。前述の有機ｎ型化合物の特徴を持ち、吸収が適した化合物であればどのような

化合物でも用いることができ、例えば、ＵＳ２０１３－０１１２９４７号の［００１６］～［００１９］に記載の化合物などがある。

[0050] 光電変換膜は、上記一般式（１）で表される化合物と、有機ｎ型化合物とが混合された状態で形成されるバルクヘテロ構造をなしていることが好ましい。バルクヘテロ構造は光電変換膜内で、有機ｐ型化合物と有機ｎ型化合物が混合、分散している層であり、湿式法および乾式法のいずれでも形成できるが、共蒸着法で形成するものが好ましい。ヘテロ接合構造を含有させることにより、光電変換膜のキャリア拡散長が短いという欠点を補い、光電変換膜の光電変換効率を向上させることができる。なお、バルクヘテロ構造については、特開２００５－３０３２６６号公報の［００１３］～［００１４］等において詳細に説明されている。

[0051] 光電変換素子の応答性の観点から、一般式（１）で表される化合物と有機ｎ型化合物との合計の含有量に対する有機ｎ型化合物の含有量（＝有機ｎ型化合物の単層換算での膜厚／（一般式（１）で表される化合物の単層換算での膜厚＋有機ｎ型化合物の単層換算での膜厚）×１００）は、有機ｎ型化合物がフラーレン類である場合、５０体積％以上であることが好ましく、５５体積％以上であることがより好ましく、６５体積％以上であることが更に好ましい。上限は特に制限されないが、９５体積％以下であることが好ましく、９０体積％以下であることがより好ましい。有機ｎ型化合物がフラーレン類以外の化合物である場合には、上記含有量は、２０体積％以上８０体積％以下であることが好ましく、３０体積％以上７０体積％以下であることがより好ましく、４０体積％以上６０体積％以下であることが更に好ましい。

[0052] 本発明の一般式（１）で表される化合物および有機ｎ型化合物が含まれる光電変換膜は非発光性膜であり、有機電界発光素子（ＯＬＥＤ）とは異なる特徴を有する。非発光性膜とは発光量子効率が１％以下の膜の場合であり、０．５％以下であることがより好ましく、０．１％以下であることが更に好ましい。

[0053] （成膜方法）

光電変換膜は、主に、乾式成膜法により成膜することができる。乾式成膜法の具体例としては、蒸着法（特に、真空蒸着法）、スパッタリング法、イオンプレーティング法、および、ＭＢＥ（Molecular Beam Epitaxy）法等の物理気相成長法、または、プラズマ重合等のＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition）法が挙げられる。好ましくは、真空蒸着法が好ましい。真空蒸着法により成膜する場合、真空度および蒸着温度等の製造条件は常法に従って設定することができる。

[0054] 光電変換膜の厚みは、１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下が好ましく、５０ｎｍ以上８００ｎｍ以下がより好ましく、１００ｎｍ以上５００ｎｍ以下が更に好ましい。１０ｎｍ以上とすることにより、好適な暗電流抑制効果が得られ、１０００ｎｍ以下とすることにより、好適な光電変換効率が得られる。

[0055] ［電極］

電極（上部電極（透明導電性膜）１５と下部電極（導電性膜）１１）は、導電性材料から構成される。導電性材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができる。

上部電極１５から光が入射されるため、上部電極１５は検知したい光に対し十分透明であることが好ましい。具体的には、アンチモンやフッ素等をドープした酸化錫（ＡＴＯ、ＦＴＯ）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ＩＴＯ）、および、酸化亜鉛インジウム（ＩＺＯ）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、および、ニッケル等の金属薄膜、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅および硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、およびポリピロールなどの有機導電性材料、並びに、これらとＩＴＯとの積層物などが挙げられる。この中で好ましいのは、高導電性および透明性等の点から、透明導電性金属酸化物である。

[0056] 通常、導電性膜をある範囲より薄くすると、急激な抵抗値の増加をもたらすが、本実施形態に係る光電変換素子を組み込んだ固体撮像素子では、シート抵抗は、好ましくは１００～１００００Ω／□でよく、薄膜化できる膜厚

の範囲の自由度は大きい。また、上部電極（透明導電性膜）１５は厚みが薄いほど吸収する光の量は少なくなり、一般に光透過率が増す。光透過率の増加は、光電変換膜での光吸収を増大させ、光電変換能を増大させるため、非常に好ましい。薄膜化に伴う、リーク電流の抑制、薄膜の抵抗値の増大、透過率の増加を考慮すると、上部電極１５の膜厚は、５～１００ｎｍであることが好ましく、５～２０ｎｍであることがより好ましい。

[0057] 下部電極１１は、用途に応じて、透明性を持たせる場合と、逆に透明を持たせず光を反射させるような材料を用いる場合等がある。具体的には、アンチモンやフッ素等をドープした酸化錫（ＡＴＯ、ＦＴＯ）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ＩＴＯ）、および、酸化亜鉛インジウム（ＩＺＯ）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル、チタン、タングステン、および、アルミ等の金属、これらの金属の酸化物または窒化物などの導電性化合物（一例として窒化チタン（ＴｉＮ）を挙げる）、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅および硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、および、ポリピロールなどの有機導電性材料、並びに、これらとＩＴＯまたは窒化チタンとの積層物などが挙げられる。

[0058] 電極を形成する方法は特に限定されず、電極材料に応じて適宜選択することができる。具体的には、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、および、イオンプレーティング法等の物理的方式、並びに、ＣＶＤ、および、プラズマＣＶＤ法等の化学的方式等により形成することができる。

電極の材料がＩＴＯの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾル－ゲル法など）、および、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で形成することができる。更に、ＩＴＯを用いて作製された膜に、ＵＶ（紫外線）－オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。電極の材料がＴｉＮの場合、反応性スパッタリング法をはじめとする各種の方法が用いられ、更にＵＶ－オゾン処理、プラズマ処理などを施

すことができる。

[0059] ［電荷ブロッキング膜：電子ブロッキング膜、正孔ブロッキング膜］

本発明の光電変換素子は、電荷ブロッキング膜を有していてもよい。この膜を有することにより、得られる光電変換素子の特性（光電変換効率、応答速度など）がより優れる。電荷ブロッキング膜としては、電子ブロッキング膜と正孔ブロッキング膜とが挙げられる。以下に、それぞれの膜について詳述する。

[0060] （電子ブロッキング膜）

電子ブロッキング膜には、電子供与性有機材料を用いることができる。具体的には、低分子材料では、Ｎ，Ｎ’－ビス(３－メチルフェニル)－(１，１’－ビフェニル)－４，４’－ジアミン（ＴＰＤ）、および、４，４’－ビス［Ｎ－(ナフチル)－Ｎ－フェニル－アミノ］ビフェニル（α－ＮＰＤ）等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリールアルカン、ブタジエン、４，４’，４”トリス(Ｎ－(３－メチルフェニル)Ｎ－フェニルアミノ)トリフェニルアミン（ｍ－ＭＴＤＡＴＡ）、ポルフィリン、テトラフェニルポルフィリン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、および、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポルフィリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジザゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、並びに、シラザン誘導体などを用いることができ、高分子材料では、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、および、ジアセチレン等の重合体、または、その誘導体を用いることができる。電子供与性化合物でなくとも、十分なホール輸送性を有する化合物であれば用いることは可能である。具体的には特開２００８－

７２０９０号公報の［００８３］～［００８９］、特開２０１１－１７６２５９号公報の［００４３］～［００６３］、特開２０１１－２２８６１４号公報の［０１２１］～［０１４８］、特開２０１１－２２８６１５号公報の［０１０８］～［０１５６］に記載の化合物が好ましい。

[0061] なお、電子ブロッキング膜は、複数膜で構成してもよい。

電子ブロッキング膜としては無機材料を用いることもできる。一般的に、無機材料は有機材料よりも誘電率が大きいため、電子ブロッキング膜に用いた場合に、光電変換膜に電圧が多くかかるようになり、光電変換効率を高くすることができる。電子ブロッキング膜となりうる材料としては、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化クロム銅、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化ガリウム銅、酸化ストロンチウム銅、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化インジウム銅、酸化インジウム銀、および、酸化イリジウム等がある。電子ブロッキング膜が単層の場合にはその層を無機材料からなる層とすることができ、または、複数層の場合には１つまたは２以上の層を無機材料からなる層とすることができる。

[0062] （正孔ブロッキング膜）

正孔ブロッキング膜には、電子受容性有機材料を用いることができる。

電子受容性有機材料としては、１，３－ビス(４－tert－ブチルフェニル－１，３，４－オキサジアゾリル)フェニレン（ＯＸＤ－７）等のオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、バソクプロイン、バソフェナントロリン、およびこれらの誘導体、トリアゾール化合物、トリス（８－ヒドロキシキノリナート）アルミニウム錯体、ビス（４－メチル－８－キノリナート）アルミニウム錯体、ジスチリルアリーレン誘導体、および、シロール化合物などを用いることができる。また、電子受容性有機材料でなくとも、十分な電子輸送性を有する材料ならば使用することは可能である。ポルフィリン系化合物、ＤＣＭ（４－ジシアノメチレン－２－メチル－６－(４－(ジメチルアミノスチリル)) －４Ｈピラン）等のスチリル系化合物、および、４Ｈピラン系化合物を用いることができる。具体的

には特開２００８－７２０９０号公報の［００７３］～［００７８］に記載の化合物が好ましい。

[0063] 電荷ブロッキング膜の製造方法は特に制限されず、乾式成膜法または湿式成膜法により成膜できる。乾式成膜法としては、蒸着法、および、スパッタ法等が使用できる。蒸着は、物理蒸着（ＰＶＤ）、および、化学蒸着（ＣＶＤ）のいずれでもよいが、真空蒸着等の物理蒸着が好ましい。湿式成膜法としては、インクジェット法、スプレー法、ノズルプリント法、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、および、グラビアコート法等が使用可能であるが、高精度パターニングの観点からはインクジェット法が好ましい。

[0064] 電荷ブロッキング膜（電子ブロッキング膜および正孔ブロッキング膜）の厚みは、それぞれ、１０～２００ｎｍが好ましく、３０～１５０ｎｍがより好ましく、５０～１００ｎｍが更に好ましい。この厚みが薄すぎると、暗電流抑制効果が低下してしまい、厚すぎると光電変換効率が低下してしまうためである。

[0065] ［基板］

光電変換素子は、更に基板を含んでいてもよい。使用される基板の種類は特に制限されず、半導体基板、ガラス基板、および、プラスチック基板を用いることができる。

なお、基板の位置は特に制限されないが、通常、基板上に導電性膜、光電変換膜、および透明導電性膜をこの順で積層する。

[0066] ［封止層］

光電変換素子は、更に封止層を含んでいてもよい。光電変換材料は水分子などの劣化因子の存在で顕著にその性能が劣化してしまうことがあり、水分子を浸透させない緻密な金属酸化物、金属窒化物、および、金属窒化酸化物などセラミクス、並びに、ダイヤモンド状炭素（ＤＬＣ）などの封止層で光電変換膜全体を被覆して封止することが上記劣化を防止することができる。

なお、封止層としては、特開２０１１－０８２５０８号公報の段落［０２

１０］～［０２１５］に記載に従って、材料の選択および製造を行ってもよい。

[0067] ［光センサ］

光電変換素子の用途として、例えば、光電池と光センサが挙げられるが、本発明の光電変換素子は光センサとして用いることが好ましい。光センサとしては、上記光電変換素子単独で用いたものでもよいし、上記光電変換素子を直線状に配したラインセンサ、または、平面上に配した２次元センサの形態とするものが好ましい。本発明の光電変換素子は、ラインセンサでは、スキャナー等の様に光学系および駆動部を用いて光画像情報を電気信号に変換し、２次元センサでは、撮像モジュールのように光画像情報を光学系でセンサ上に結像させ電気信号に変換することで撮像素子として機能する。

光電池は発電装置であるため、光エネルギーを電気エネルギーに変換する効率が重要な性能となるが、暗所での電流である暗電流は機能上問題にならない。更にカラーフィルタ設置等の後段の加熱工程が必要ない。光センサは明暗信号を高い精度で電気信号に変換することが重要な性能となるため、光量を電流に変換する効率も重要な性能であるが、暗所で信号を出力するとノイズとなるため、低い暗電流が要求される。

[0068] ［撮像素子］

次に、光電変換素子１０ａを備えた撮像素子の構成例を説明する。

なお、以下に説明する構成例において、すでに説明した部材などと同等な構成・作用を有する部材等については、図中に同一符号または相当符号を付すことにより、説明を簡略化或いは省略する。

撮像素子とは画像の光情報を電気信号に変換する素子であり、複数の光電変換素子が同一平面状でマトリクス上に配置されており、各々の光電変換素子（画素）において光信号を電気信号に変換し、その電気信号を画素ごとに逐次撮像素子外に出力できるものをいう。そのために、画素ひとつあたり、一つの光電変換素子、一つ以上のトランジスタから構成される。

図３は、本発明の一実施形態を説明するための撮像素子の概略構成を示す

断面模式図である。この撮像素子は、デジタルカメラ、および、デジタルビデオカメラ等の撮像装置、並びに、電子内視鏡、および、携帯電話機等の撮像モジュール等に搭載して用いられる。

この撮像素子は、図１Ａおよび図１Ｂに示したような構成の複数の光電変換素子と、各光電変換素子の光電変換膜で発生した電荷に応じた信号を読み出す読み出し回路が形成された回路基板とを有し、該回路基板上方の同一面上に、複数の光電変換素子が１次元状または二次元状に配列された構成となっている。

[0069] 図３に示す撮像素子１００は、基板１０１と、絶縁層１０２と、接続電極１０３と、画素電極（下部電極）１０４と、接続部１０５と、接続部１０６と、光電変換膜１０７と、対向電極（上部電極）１０８と、緩衝層１０９と、封止層１１０と、カラーフィルタ（ＣＦ）１１１と、隔壁１１２と、遮光層１１３と、保護層１１４と、対向電極電圧供給部１１５と、読み出し回路１１６とを備える。

[0070] 画素電極１０４は、図１Ａに示した光電変換素子１０ａの下部電極１１と同じ機能を有する。対向電極１０８は、図１Ａに示した光電変換素子１０ａの上部電極１５と同じ機能を有する。光電変換膜１０７は、図１Ａに示した光電変換素子１０ａの下部電極１１および上部電極１５間に設けられる層と同じ構成である。

[0071] 基板１０１は、ガラス基板またはＳｉ等の半導体基板である。基板１０１上には絶縁層１０２が形成されている。絶縁層１０２の表面には複数の画素電極１０４と複数の接続電極１０３が形成されている。

[0072] 光電変換膜１０７は、複数の画素電極１０４の上にこれらを覆って設けられた全ての光電変換素子で共通の層である。

[0073] 対向電極１０８は、光電変換膜１０７上に設けられた、全ての光電変換素子で共通の１つの電極である。対向電極１０８は、光電変換膜１０７よりも外側に配置された接続電極１０３の上にまで形成されており、接続電極１０３と電気的に接続されている。

[0074] 接続部１０６は、絶縁層１０２に埋設されており、接続電極１０３と対向電極電圧供給部１１５とを電気的に接続するためのプラグ等である。対向電極電圧供給部１１５は、基板１０１に形成され、接続部１０６および接続電極１０３を介して対向電極１０８に所定の電圧を印加する。対向電極１０８に印加すべき電圧が撮像素子の電源電圧よりも高い場合は、チャージポンプ等の昇圧回路によって電源電圧を昇圧して上記所定の電圧を供給する。

[0075] 読み出し回路１１６は、複数の画素電極１０４の各々に対応して基板１０１に設けられており、対応する画素電極１０４で捕集された電荷に応じた信号を読出すものである。読み出し回路１１６は、例えばＣＣＤ、ＣＭＯＳ回路、またはＴＦＴ（Thin Film Transistor）回路等で構成されており、絶縁層１０２内に配置された図示しない遮光層によって遮光されている。読み出し回路１１６は、それに対応する画素電極１０４と接続部１０５を介して電気的に接続されている。

[0076] 緩衝層１０９は、対向電極１０８上に、対向電極１０８を覆って形成されている。封止層１１０は、緩衝層１０９上に、緩衝層１０９を覆って形成されている。カラーフィルタ１１１は、封止層１１０上の各画素電極１０４と対向する位置に形成されている。隔壁１１２は、カラーフィルタ１１１同士の間に設けられており、カラーフィルタ１１１の光透過効率を向上させるためのものである。

[0077] 遮光層１１３は、封止層１１０上のカラーフィルタ１１１および隔壁１１２を設けた領域以外に形成されており、有効画素領域以外に形成された光電変換膜１０７に光が入射する事を防止する。保護層１１４は、カラーフィルタ１１１、隔壁１１２、および遮光層１１３上に形成されており、撮像素子１００全体を保護する。

[0078] このように構成された撮像素子１００では、光が入射すると、この光が光電変換膜１０７に入射し、ここで電荷が発生する。発生した電荷のうちの正孔は、画素電極１０４で捕集され、その量に応じた電圧信号が読み出し回路１１６によって撮像素子１００外部に出力される。

[0079] 撮像素子１００の製造方法は、次の通りである。

対向電極電圧供給部１１５と読み出し回路１１６が形成された回路基板上に、接続部１０５、１０６、複数の接続電極１０３、複数の画素電極１０４、および絶縁層１０２を形成する。複数の画素電極１０４は、絶縁層１０２の表面に例えば正方格子状に配置する。

[0080] 次に、複数の画素電極１０４上に、光電変換膜１０７を例えば真空加熱蒸着法によって形成する。次に、光電変換膜１０７上に例えばスパッタ法により対向電極１０８を真空下で形成する。次に、対向電極１０８上に緩衝層１０９、封止層１１０を順次、例えば真空加熱蒸着法によって形成する。次に、カラーフィルタ１１１、隔壁１１２、遮光層１１３を形成後、保護層１１４を形成して、撮像素子１００を完成する。

[0081] 撮像素子１００の製造方法においても、光電変換膜１０７の形成工程と封止層１１０の形成工程との間に、作製途中の撮像素子１００を非真空下に置く工程を追加しても、複数の光電変換素子の性能劣化を防ぐことができる。この工程を追加することで、撮像素子１００の性能劣化を防ぎながら、製造コストを抑えることができる。

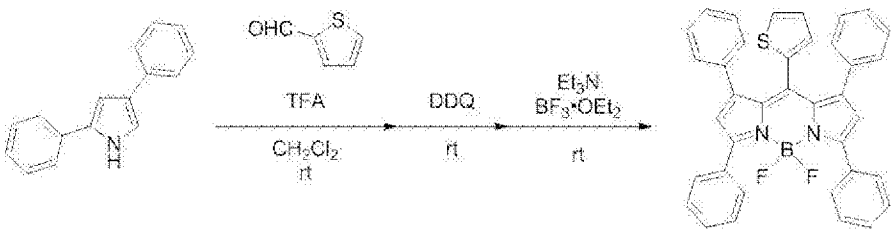
実施例

[0082] 以下に実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0083] （化合物Ｄ－１の合成）

化合物Ｄ－１は、以下のスキームに従って、合成した。

[0084] [化8]



[0085] ２，４－ジフェニルピロールは、Chemistry A European Journal 2006, 12, 7254-7263に記載の方法を用いて合成した。塩化メチレン（２００ｍＬ）に２，４－ジフェニルピロール（２．１９ｇ、１０ｍｍｏｌ）、２－チオフェ

ンアルデヒド（５６０ｍｇ、５．０ｍｍｏｌ）を添加して、得られた反応液に窒素バブリングを行い脱気した。得られた反応液に、トリフルオロ酢酸（ＴＦＡ）２滴を添加して、室温で２０時間撹拌した。得られた反応液に、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－ｐ－ベンゾキノン（ＤＤＱ）（１．２０ｇ、５．３ｍｍｏｌ）を添加して室温で５時間撹拌した後、トリエチルアミン（５．０６ｇ、５０ｍｍｏｌ）を更に添加して５分撹拌し、その後、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（８．６３ｇ、６０ｍｍｏｌ）を添加して更に１５時間撹拌した。次に、得られた反応液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、抽出を行い、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過、濃縮して粗体を得た。得られた粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、メタノールから再結晶することで化合物（Ｄ－１）を４９２ｍｇ（収率１７％）得た。得られた化合物（Ｄ－１）はＮＭＲ（Nuclear Magnetic Resonance）、ＭＳ（Mass Spectrometry）により同定した。

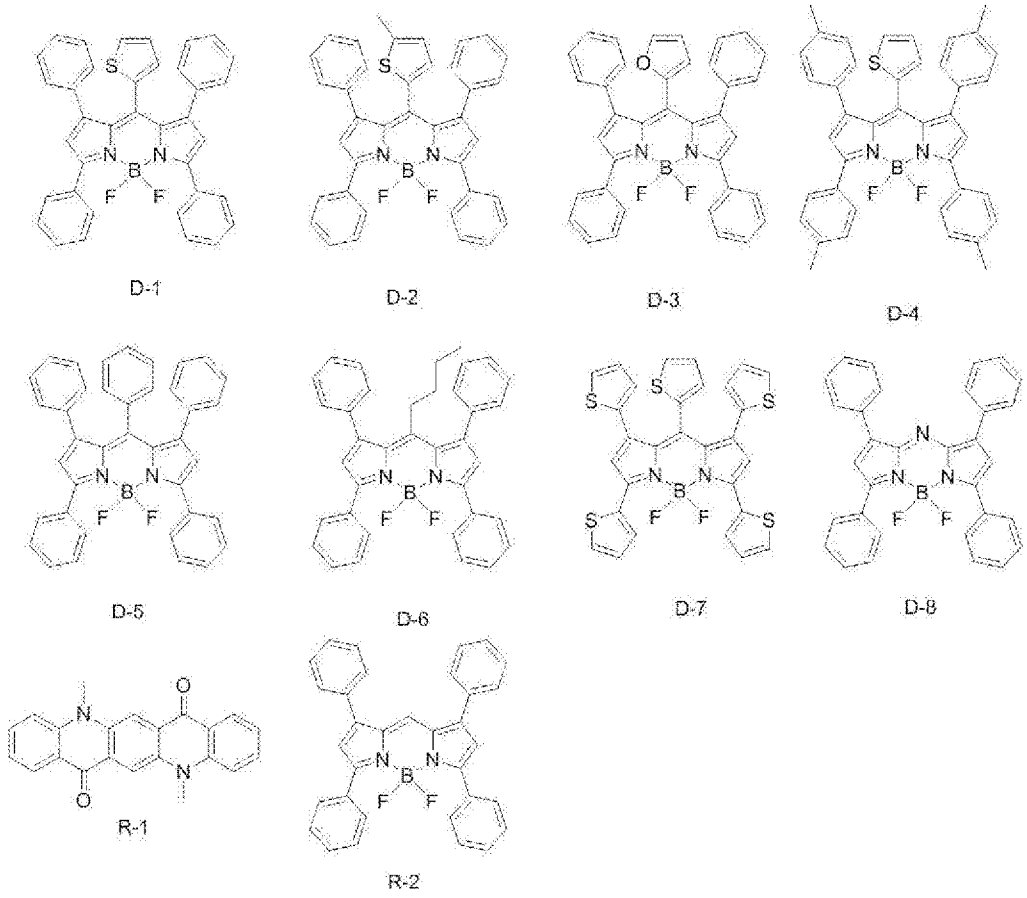
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（４００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝６．１０（ｔ，１Ｈ），６．５５（ｓ，２Ｈ），６．５６（ｄ，１Ｈ），６．７２（ｄ，１Ｈ），６．９－７．１（ｍ，１０Ｈ），７．４－７．５（ｍ，６Ｈ），７．８－７．９（ｍ，４Ｈ）．ＭＳ（ＥＳＩ$^{+}$）ｍ／ｚ：５７９．２（[Ｍ＋Ｈ]$^{+}$）

[0086] 以下、化合物（Ｄ－２）～（Ｄ－８）も同様の反応を用いて合成を行った。

なお、比較化合物に該当する化合物（Ｒ－１）は、Luminescence Technology社製のものを使用した。化合物（Ｒ－２）は、Chemistry Letters 2008, 37, 1094-1095に記載の方法に従って合成した。

[0087]

[化9]



[0088] ＜光電変換素子の作製＞

得られた化合物を用いて図１Ａの形態の光電変換素子を作製した。ここで、光電変換素子は、下部電極１１、電子ブロッキング膜１６Ａ、光電変換膜１２および上部電極１５からなる。

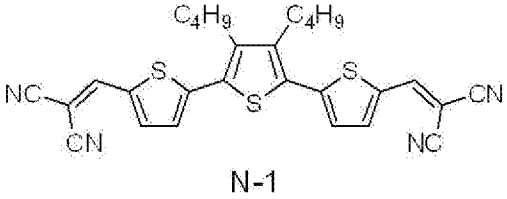
具体的には、ガラス基板上に、アモルファス性ＩＴＯをスパッタ法により成膜して、下部電極１１（厚み：３０ｎｍ）を形成し、更に下部電極１１上に酸化モリブデン（MoO_X）を真空加熱蒸着法により成膜して、電子ブロッキング膜１６Ａとして酸化モリブデン層（厚み：６０ｎｍ）を形成した。

更に、基板の温度を２５℃に制御した状態で、酸化モリブデン層上に化合物（Ｄ－１）と下記化合物（Ｎ－１）とをそれぞれ単層換算で５０ｎｍ、５０ｎｍとなるように真空加熱蒸着により共蒸着して成膜し、１００ｎｍのバルクヘテロ構造を有する光電変換膜１２を形成した。

更に、光電変換膜１２上に、アモルファス性ＩＴＯをスパッタ法により成

膜して、上部電極１５（透明導電性膜）（厚み：１０ｎｍ）を形成した。上部電極１５上に、加熱蒸着により封止層としてＳｉＯ膜を形成した後、その上にＡＬＣＶＤ（Atomic Layer Chemical Vapor Deposition）法により酸化アルミニウム（Al_2O_3）層を形成し、光電変換素子を作製した。

[0089] [化10]



N-1

[0090] ＜評価＞

（暗電流の評価）

得られた光電変換素子を用いて、以下の暗電流の評価を実施した。

実施例１の光電変換素子において、はじめに、明所で５５０ｎｍにおける光電変換の外部量子効率（入射光子が出力電子に変換された効率）が３０％となる印加電圧を確認した。次に暗所で同様の電圧をかけ、その時の暗電流値の測定を行った。このときの電界強度は1×10^5Ｖ／ｃｍ以上1×10^6Ｖ／ｃｍ以下であった。

各実施例および各比較例の光電変換素子の評価は、実施例１の暗電流値を１として相対値で評価を行った。結果を表１に示す。

なお、上記暗電流が、１．５未満のものを「Ａ」、１．５以上３未満のものを「Ｂ」、３以上のものを「Ｃ」とした。実用上、「Ａ」または「Ｂ」であることが好ましく、「Ａ」であることがより好ましい。

[0091] （耐熱性の評価）

得られた光電変換素子を用いて、以下の耐熱性の評価を実施した。

窒素雰囲気下、暗所にて作製した各光電変換素子を８０℃で１時間加熱して、加熱処理後の暗電流を測定した。なお、暗電流の測定に際しては、各光電変換素子の上記（暗電流の評価）の際に印加した値と同じ値の電圧を印加して試験を行った。このときの電界強度は1×10^5Ｖ／ｃｍ以上1×10^6Ｖ／ｃｍ以下であった。

各実施例および各比較例の光電変換素子の評価は、それぞれの光電変換素子の加熱前の暗電流値を１として加熱後の暗電流の相対値で評価を行った。結果を表１に示す。なお、加熱後の暗電流相対値が、１．１未満のものを「Ａ」、１．１以上１．５未満のものを「Ｂ」、１．５以上３未満のものを「Ｃ」、３以上のものを「Ｄ」とした。実用上、「Ａ」または「Ｂ」であることが好ましく、「Ａ」であることがより好ましい。

[0092] [表1]

表1	一般式(1)で表される化合物				その他化合物	評価	
	種類	X^1	R^3	Ar^1～Ar^4		暗電流	耐熱性
実施例1	D-1	CR^3	チエニル基	アリール基	—	A	A
実施例2	D-2	CR^3	チエニル基	アリール基	—	A	A
実施例3	D-3	CR^3	フリル基	アリール基	—	B	A
実施例4	D-4	CR^3	チエニル基	アリール基	—	A	A
実施例5	D-5	CR^3	フェニル基	アリール基	—	B	B
実施例6	D-6	CR^3	ブチル基	アリール基	—	B	B
実施例7	D-7	CR^3	チエニル基	ヘテロアリール基	—	A	B
実施例8	D-8	窒素原子	—	アリール基	—	B	B
比較例1	—	—	—	—	R-1	C	D
比較例2	—	—	—	—	R-2	C	C

[0093] 上記表１に示すように、本発明の光電変換素子においては、優れた低暗電流性および耐熱性を示すことが確認された。特に、特定の変換効率での暗電流が小さいということはＳ／Ｎ比が大きくなることと同義であり、撮像素子用の光電変換素子として好ましい。

なかでも、実施例１と３との比較より、R^3中に硫黄原子が含まれる場合、より優れた効果が得られることが確認された。

また、実施例１、５、６、８の比較より、X^1として、R^3がヘテロアリール基であるCR^3の場合、より優れた効果が得られることが確認された。

また、実施例１と７との比較より、Ar^1～Ar^4がアリール基である場合、より優れた効果が得られることが確認された。

一方、非特許文献１の態様に該当する比較例１、および、所定の一般式（

１）で表される化合物に該当しない化合物を用いた比較例２においては、所望の効果が得られないことが確認された。

[0094] ＜撮像素子の作製＞

図３に示す形態と同様の撮像素子を作製した。すなわち、ＣＭＯＳ基板上に、アモルファス性ＴｉＮ　３０ｎｍをスパッタ法により成膜後、フォトリソグラフィーによりＣＭＯＳ基板上のフォトダイオード（ＰＤ）の上にそれぞれ１つずつ画素が存在するようにパターニングして下部電極とし、電子ブロッキング材料の成膜以降は実施例１～８、比較例１～２と同様に作製した。その評価も同様に行い、表１と同様な結果が得られ、撮像素子においても製造に適していることと、優れた性能を示すことが分かった。

符号の説明

[0095] １０ａ、１０ｂ　光電変換素子

１１　下部電極（導電性膜）

１２　光電変換膜

１５　上部電極（透明導電性膜）

１６Ａ　電子ブロッキング膜

１６Ｂ　正孔ブロッキング膜

１００　画素分離型撮像素子

１０１　基板

１０２　絶縁層

１０３　接続電極

１０４　画素電極（下部電極）

１０５　接続部

１０６　接続部

１０７　光電変換膜

１０８　対向電極（上部電極）

１０９　緩衝層

１１０　封止層

１１１　カラーフィルタ（ＣＦ）

１１２　隔壁

１１３　遮光層

１１４　保護層

１１５　対向電極電圧供給部

１１６　読み出し回路

２００　光電変換素子（ハイブリッド型の光電変換素子）

２０１　無機光電変換膜

２０２　ｎ型ウェル

２０３　ｐ型ウェル

２０４　ｎ型ウェル

２０５　ｐ型シリコン基板

２０７　絶縁層

２０８　画素電極

２０９　有機光電変換膜

２１０　共通電極

２１１　保護膜

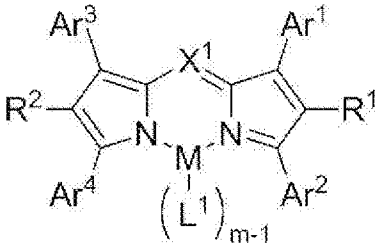
２１２　電子ブロッキング膜

請求の範囲

[請求項1] 導電性膜、光電変換膜、および、透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、

前記光電変換膜が、一般式（１）で表される化合物、および、有機ｎ型化合物を含む、光電変換素子。

[化1]

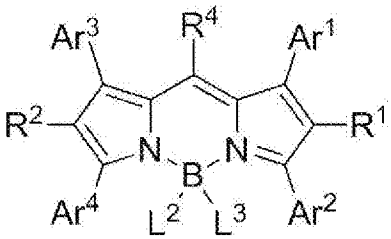


一般式（１）

一般式（１）中、Ａｒ[1]～Ａｒ[4]は、それぞれ独立に、アリール基またはヘテロアリール基を表す。Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。Ｘ[1]は、窒素原子またはＣＲ[3]を表し、Ｒ[3]はアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。Ｍは、ホウ素、ベリリウム、マグネシウム、クロム、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、および、白金からなる群から選ばれる１種の原子を表す。Ｌ[1]は、Ｍに結合可能な基を表す。ｍは、Ｍで表される原子の原子価を表す。

[請求項2] 前記一般式（１）で表される化合物が、一般式（２）で表される化合物である、請求項１に記載の光電変換素子。

[化2]



一般式（２）

一般式（２）中、Ａｒ[1]～Ａｒ[4]は、それぞれ独立に、アリール基またはヘテロアリール基を表す。Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。Ｒ[4]は、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。Ｌ[2]およびＬ[3]は、それぞれ独立に、ハロゲ

ン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基、およびニトロ基からなる群から選ばれる１種を表す。

[請求項3] 一般式（２）中、R^4がヘテロアリール基である、請求項２に記載の光電変換素子。

[請求項4] 前記ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子が、硫黄原子である、請求項３に記載の光電変換素子。

[請求項5] 一般式（２）中、L^2およびL^3がいずれもフッ素原子である、請求項２～４のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[請求項6] 一般式（２）中、Ar^1～Ar^4がいずれもアリール基である、請求項２～５のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[請求項7] 前記有機ｎ型化合物の分子量が３００～９００である、請求項１～６のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[請求項8] 前記光電変換膜は、前記一般式（１）で表される化合物と前記有機ｎ型化合物とで形成されるバルクヘテロ構造を有する、請求項１～７のいずれか１項に記載の光電変換素子。

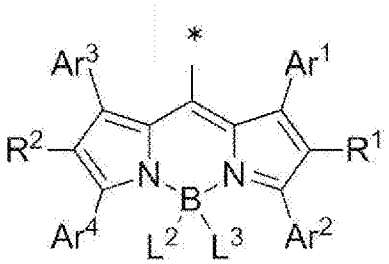
[請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載の光電変換素子を含む光センサ。

[請求項10] 請求項１～８のいずれか１項に記載の光電変換素子を含む撮像素子。

[請求項11] 一般式（３）で表される化合物。

一般式（３）：Ｙ－Ｈｅｔ^1

[化3]



一般式(4)

一般式（３）中、Ｙは一般式（４）で表される母核を表す。Ｈｅｔ

[1]は、ヘテロ原子を含む環で前記母核に結合したヘテロアリール基を表す。

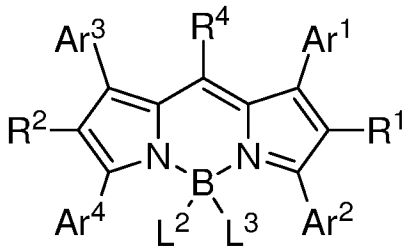
一般式（４）中、Ａｒ[1]～Ａｒ[4]は、それぞれ独立に、アリール基またはヘテロアリール基を表す。Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。Ｌ[2]およびＬ[3]は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基、およびニトロ基からなる群から選ばれる１種を表す。＊は、Ｈｅｔ[1]との結合位置を表す。

補正された請求の範囲
[2016年11月29日(29.11.2016) 国際事務局受理]

［請求項１］　(補正後) 導電性膜、光電変換膜、および、透明導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、

前記光電変換膜が、一般式（２）で表される化合物、および、有機ｎ型化合物を含む、光電変換素子。

［化１］



一般式（２）

一般式（２）中、Ａｒ[1]～Ａｒ[4]は、それぞれ独立に、アリール基またはヘテロアリール基を表す。Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。Ｒ[4]は、ヘテロアリール基を表す。Ｌ[2]およびＬ[3]は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基、およびニトロ基からなる群から選ばれる１種を表す。

［請求項２］　(削除)

［請求項３］　(削除)

［請求項４］　(補正後) 前記Ｒ[4]で表されるヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子が、硫黄原子である、請求項１に記載の光電変換素子。

［請求項５］　(補正後) 一般式（２）中、Ｌ[2]およびＬ[3]がいずれもフッ素原子である、請求項１又は２に記載の光電変換素子。

［請求項６］　(補正後) 一般式（２）中、Ａｒ[1]～Ａｒ[4]がいずれもアリール基である、請求項１～３のいずれか１項に記載の光電変換素子。

［請求項７］　(補正後) 前記有機ｎ型化合物の分子量が３００～９００である、請求項１～４のいずれか１項に記載の光電変換素子。

［請求項８］　(補正後) 前記光電変換膜は、前記一般式（１）で表される化合物と前記有機ｎ型化合物とで形成されるバルクヘテロ構造を有する、請求項１～５のいずれか１項に記載の光電変換素子。

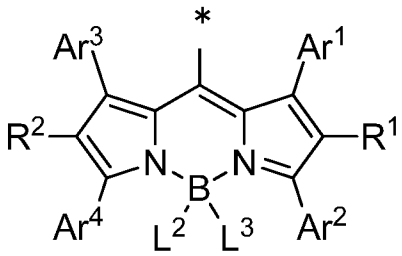
［請求項９］　(補正後) 請求項１～６のいずれか１項に記載の光電変換素子を含む光センサ。

［請求項１０］(補正後) 請求項１～６のいずれか１項に記載の光電変換素子を含む撮像素子。

［請求項１１］（補正後）一般式（３）で表される化合物。

一般式（３）：Ｙ－Ｈｅｔ^{1}

［化２］

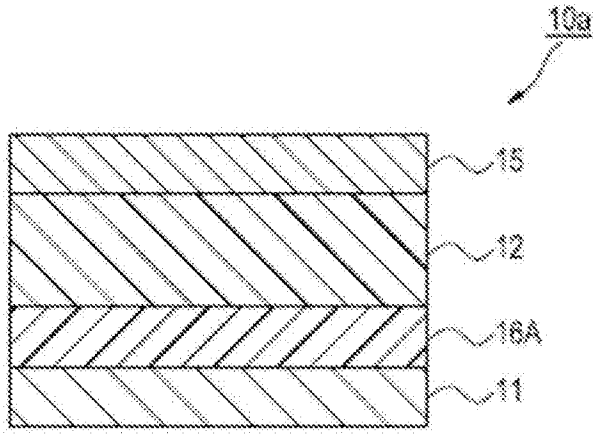


一般式(4)

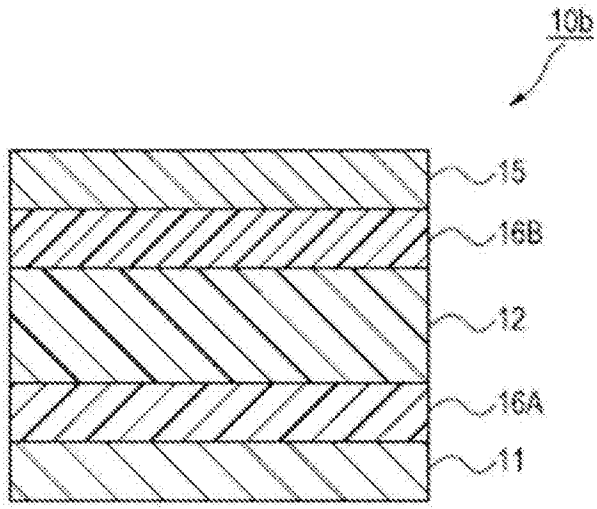
一般式（３）中、Ｙは一般式（４）で表される母核を表す。Ｈｅｔ^{1}は、ヘテロ原子を含む環構造のみで構成されたヘテロアリール基を表し、前記ヘテロアリール基はヘテロ原子として酸素原子または硫黄原子を含む。

一般式（４）中、Ａｒ^{1}～Ａｒ^{4}は、それぞれ独立に、アリール基を表す。Ｒ^{1}およびＲ^{2}は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。Ｌ^{2}およびＬ^{3}は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基、およびニトロ基からなる群から選ばれる１種を表す。＊は、Ｈｅｔ^{1}との結合位置を表す。

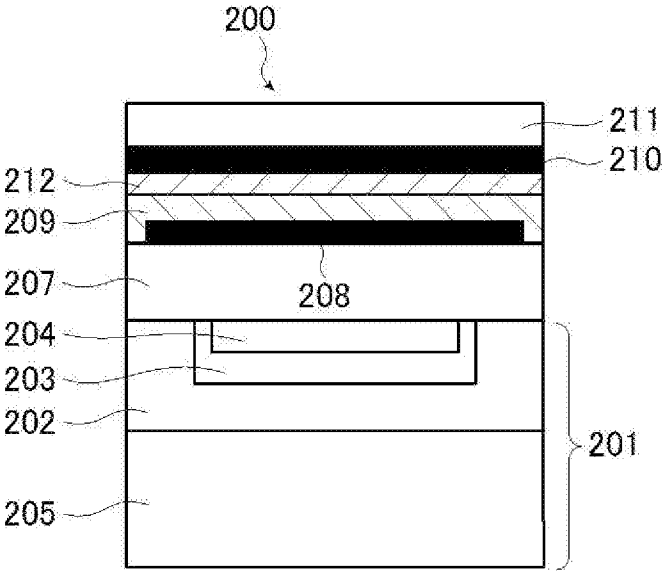
[図1A]


10a
15
12
16A
11

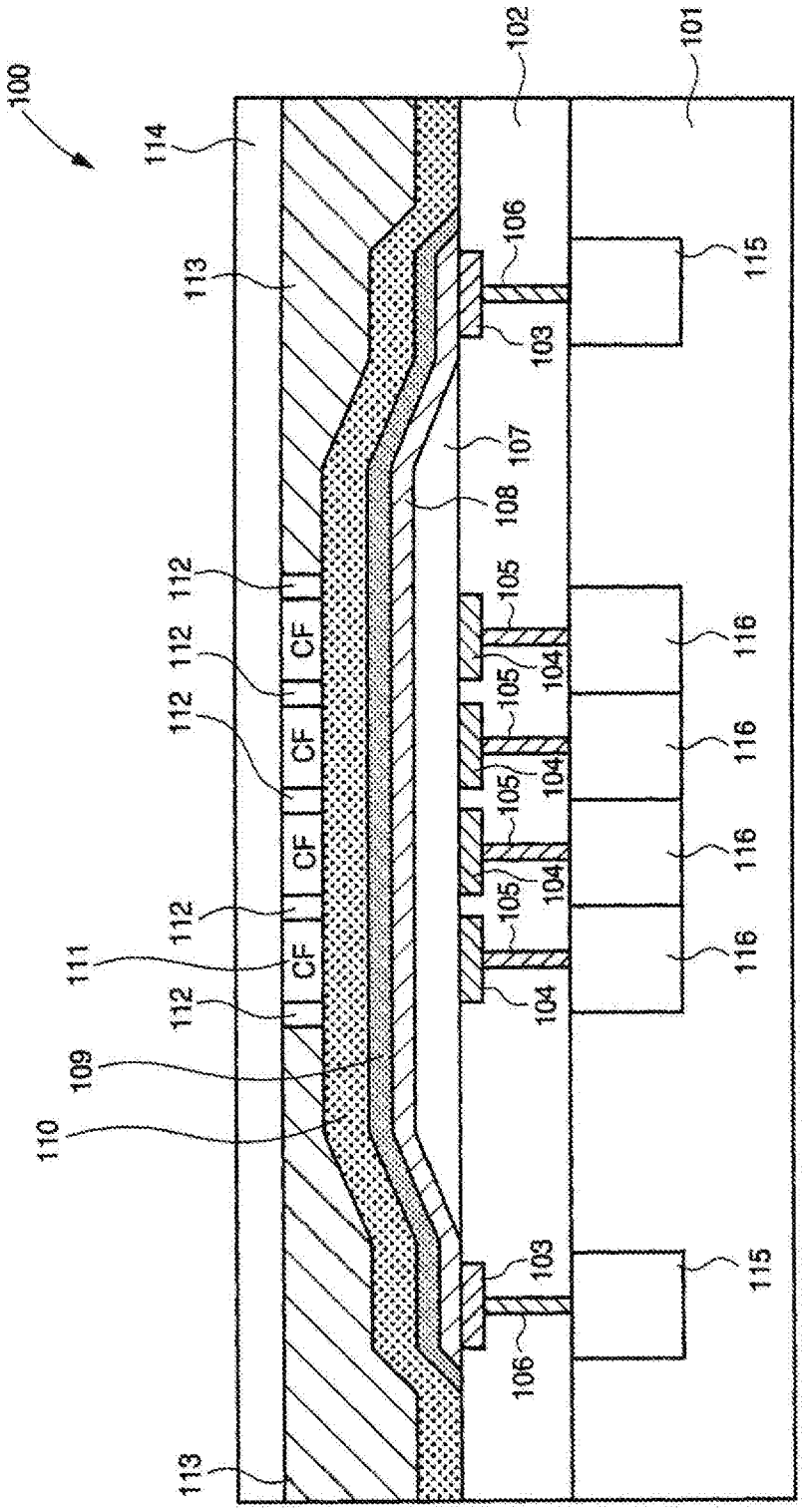
[図1B]


10b
15
16B
12
16A
11

[図2]


200
211
210
212
209
207
208
204
203
202
205
201

[図3]


100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
CF

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/071590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/42(2006.01)i, *H01L27/146*(2006.01)i, *C07F5/02*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L51/42, H01L27/146, C07F5/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-109097 A (Toray Industries, Inc.), 08 May 2008 (08.05.2008), paragraphs [0006], [0019] to [0032], [0040] to [0046], [0053]; fig. 1 (Family: none)	1-11
X Y A	LEBLEBICI, S. Y. et al., Near-Infrared Azadipyrromethenes as Electron Donor for Efficient Planar Hetero junction Organic Solar Cells, ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, Vol.3, p.4469-4474, DOI:10.1021/am201157d particularly, Experimental Section, Figure 1, Figure 5	1,7-8 9-10 2-6,11

☒ 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
23 August 2016 (23.08.16)	06 September 2016 (06.09.16)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/071590

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	MUELLER, Toni et al., Organic solar cells based on a novel infrared absorbing aza-bodipy dye, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2012, Vol.99, p.176-181, DOI:10.1016/j.solmat.2011.11.006 particularly, 1.Introduction, 3.Results and discussion, Fig. 1, Fig. 3	1,7-8 9-10 2-6,11
Y	JP 2013-118365 A (Fujifilm Corp.), 13 June 2013 (13.06.2013), paragraphs [0018], [0052], [0082] to [0088], [0107] & WO 2013/065685 A1 & KR 10-2014-0090611 A & US 2014/0231781 A1 paragraphs [0035], [0102] to [0105], [0156] to [0163], [0189]	9-10
X	CN 102993763 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 27 March 2013 (27.03.2013), paragraphs [0040] to [0042], [0066] to [0074] (Family: none)	11
X	JIANG, Na et al., A near-infrared dye based on BODIPY for tracking morphology changes in mitochondria, Chemical Communications, 2013, Vol.49, p.10620-10622, DOI:10.1039/c3cc46143b particularly, Scheme 1	11
X	JP 2010-40735 A (Sony Corp.), 18 February 2010 (18.02.2010), paragraphs [0069] to [0083] & US 2011/0303903 A1 paragraphs [0077] to [0080] & WO 2010/016454 A1 & KR 10-2011-0044213 A & CN 102113146 A	11
P,X	JP 5907289 B1 (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 26 April 2016 (26.04.2016), paragraph [0158] (Family: none)	11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７１５９０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L51/42(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L51/42, H01L27/146, C07F5/02

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2008-109097 A (東レ株式会社) 2008.05.08, [0006], [0019]-[0032], [0040]-[0046], [0053], 図１ (ファミリーなし)	1-11
X Y A	LEBLEBICI, S. Y. et al., Near-Infrared Azadipyrromethenes as Electron Donor for Efficient Planar Heterojunction Organic Solar Cells, ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, Vol.3, p.4469-4474, DOI:10.1021/am201157d 特に, Experimental Section, Figure 1, Figure 5	1, 7-8 9-10 2-6, 11

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２３．０８．２０１６	０６．０９．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｋ　５５５５
佐竹　政彦
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y A	MUELLER, Toni et al., Organic solar cells based on a novel infrared absorbing aza-bodipy dye, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2012, Vol.99, p.176-181, DOI:10.1016/j.solmat.2011.11.006 特に, 1.Introduction, 3.Results and discussion, Fig.1, Fig.3	1, 7-8 9-10 2-6, 11
Y	JP 2013-118365 A (富士フイルム株式会社) 2013.06.13, [0018], [0052], [0082]-[0088], [0107] & WO 2013/065685 A1 & KR 10-2014-0090611 A & US 2014/0231781 A1 [0035], [0102]-[0105], [0156]-[0163], [0189]	9-10
X	CN 102993763 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 2013.03.27, [0040]-[0042], [0066]-[0074] (ファミリーなし)	11
X	JIANG, Na et al., A near-infrared dye based on BODIPY for tracking morphology changes in mitochondria, Chemical Communications, 2013, Vol.49, p.10620-10622, DOI:10.1039/c3cc46143b 特に, Scheme 1	11
X	JP 2010-40735 A (ソニー株式会社) 2010.02.18, [0069]-[0083] & US 2011/0303903 A1 [0077]-[0080] & WO 2010/016454 A1 & KR 10-2011-0044213 A & CN 102113146 A	11
P, X	JP 5907289 B1 (東洋インキＳＣホールディングス株式会社) 2016.04.26, [0158] (ファミリーなし)	11