(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
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/050046 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) *H01L 27/146* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/005558

(22) 国際出願日: 2013 年 9 月 20 日(20.09.2013)

(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 2012-216558 2012 年 9 月 28 日(28.09.2012) 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: 鈴木　秀幸(SUZUKI, Hideyuki); 〒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: 柳田　征史, 外(YANAGIDA, Masashi et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜３－１８－３　新横浜ＫＳビル　７階　柳田国際特許事務所 Kanagawa (JP).

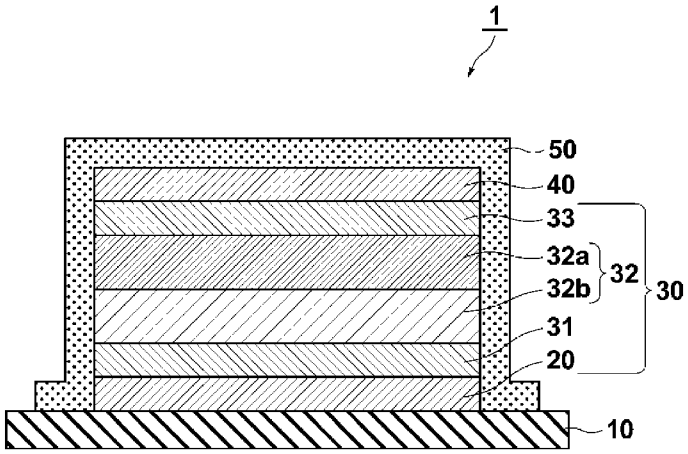
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND IMAGING ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称 : 光電変換素子及びそれを用いた撮像素子



(57) **Abstract**: [Problem] To provide: a photoelectric conversion element which has good photoelectric conversion efficiency, sensitivity and response speed, while exhibiting heat resistance during the production procedure; and a sensor and an imaging element, each of which is provided with this photoelectric conversion element. [Solution] A photoelectric conversion element (1) comprises an electron blocking layer (31) that is provided between a photoelectric conversion layer (32) and a hole collecting electrode (20). The photoelectric conversion layer (32) is composed of a plurality of bulk hetero layers (32) which are obtained by mixing a fullerene with a p-type organic semiconductor. The plurality of bulk hetero layers (32) are laminated such that a layer closer to the electron blocking layer (31) has a higher fullerene content. A first bulk hetero layer (32a) that is adjacent to the electron blocking layer (31) has a fullerene content of 70% by volume or more, and the difference of the fullerene contents between bulk hetero layers adjacent to each other is 15% by volume or less.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/050046 A1

【課題】製造工程中における耐熱性を有し、且つ、光電変換効率、感度及び応答速度が良好な光電変換素子及びそれを備えたセンサ及び撮像素子を提供する。 【解決手段】光電変換素子（１）は、光電変換層（３２）と正孔捕集電極（２０）との間に備えられた電子ブロッキング層（３１）を有し、光電変換層（３２）が、フラーレンとｐ型有機半導体とが混合されてなる複数層のバルクヘテロ層（３２）からなり、複数層のバルクヘテロ層（３２）は、電子ブロッキング層（３１）側の層ほどフラーレンの含有率が高くなるように積層されてなり、電子ブロッキング層（３１）に隣接する第１のバルクヘテロ層（３２ａ）のフラーレンの含有率が７０体積%以上、且つ、隣接するバルクヘテロ層同士のフラーレンの含有率の差が１５体積%以下となっている。

明　細　書

発明の名称 ： 光電変換素子及びそれを用いた撮像素子

技術分野

[0001] 本発明は有機層からなる光電変換層を有する有機光電変換素子及びそれを備えてなる撮像素子に関するものである。

背景技術

[0002] デジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラ、携帯電話用カメラ、内視鏡用カメラ等に利用されているイメージセンサとして、ＣＣＤセンサやＣＭＯＳセンサなどの撮像素子が広く知られている。これらの素子には、光電変換層を含む受光層を備えた光電変換素子が備えられている。

[0003] 有機化合物を用いた光電変換素子及びそれを用いた撮像素子の開発が本出願人らによって進められている。上記センサや撮像素子等の用途で用いられる光電変換素子には、光電流／暗電流のＳ／Ｎ比、及び、応答速度がその性能において重要である。

[0004] 本出願人らは、外部電圧印加時に感度を低下させることなく光電変換効率（感度）や応答速度を向上させる有機受光素子として、外部電界により電極からのキャリア（電荷）注入を防ぐ電荷ブロッキング層を、電極と有機光電変換層との間に設けた有機光電変換素子を出願している（特許文献１）。

[0005] また、本出願人らは、光電変換効率（感度）の向上を目的として、受光層の一部に、ｐ型有機半導体とフラーレン又はフラーレン誘導体等のｎ型半導体との混合層（バルクヘテロ層）を用いた有機光電変換素子を出願している（特許文献２）。

[0006] 本出願人らは、受光層の一部にバルクヘテロ層を備えた構成において、光電変換層を２層構造のバルクヘテロ層とし、正孔捕集電極側と電子捕集電極側とでフラーレン含有量やフェルミ準位を異ならせて、より高い光電変換効率を実現できることを開示している（特許文献３、特許文献４）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００７－８８０３３号公報

特許文献2：特開２００７－１２３７０７号公報

特許文献3：特開２００９－９９８６６号公報

特許文献4：特開２０１１－２０４８０２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 既に述べたように、センサや撮像素子等の用途で用いられる光電変換素子は、光電変換効率やＳ／Ｎ比に加えて、残像の原因となる応答速度がその性能において重要である。また、かかる用途の光電変換素子は、デバイス化する際に、カラーフィルタの形成や、ワイヤーボンディング工程等の加熱工程が必須であるため、有機層には、製造工程中の加熱に対する耐熱性も要求される。

[0009] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、有機層からなる光電変換層を有する光電変換素子において、製造工程中における耐熱性を有し、且つ、光電変換効率及び応答速度が良好である光電変換素子を提供することを目的とするものである。

[0010] 本発明はまた、製造工程中における耐熱性を有し、且つ、光電変換効率及び応答速度が良好であるセンサ及び撮像素子を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の光電変換素子は、一対の電極と、前記一対の電極に挟持された少なくとも光電変換層を含む受光層を有する有機光電変換素子であって、

光電変換層と一方の電極との間に備えられた電子ブロッキング層を有し、

光電変換層が、フラーレンとｐ型有機半導体とが混合されてなる複数層のバルクヘテロ層からなり、

複数層のバルクヘテロ層は、電子ブロッキング層側の層ほどフラーレンの

含有率が高くなるように積層されてなり、

電子ブロッキング層に隣接するバルクヘテロ層のフラーレンの含有率が７０体積％以上であり、且つ、隣接するバルクヘテロ層同士のフラーレンの含有率の差が１５体積％以下であることを特徴とするものである。

[0012] 本明細書において、「フラーレン」とは、フラーレン及びフラーレン誘導体を意味するモノとする。フラーレンの含有率とは、１層のバルクヘテロ層中におけるフラーレン及びフラーレン誘導体の総量の体積％を意味する。

[0013] 本発明の光電変換素子において、複数層のバルクヘテロ層は２層からなることが好ましく、フラーレンの混合比率が最も低い層のバルクヘテロ層のフラーレンの含有率は５０体積％以上であることが好ましい。

[0014] また、電子ブロッキング層と隣接するバルクヘテロ層の膜厚は５０ｎｍ以下であることが好ましい。

[0015] 本発明の光電変換素子において、他方の電極は、受光側に配された透明電極であることが好ましく、一対の電極に外部から印加される電圧を電極間距離で割った値が１×１０^{5}Ｖ／ｃｍ～１×１０^{7}Ｖ／ｃｍであることが好ましい。ここで他方の電極とは、一対の電極のうち、光電変換層との間に電子ブロッキング層を備えた電極と対を為している電極を意味する。

[0016] 本発明の光センサは、撮像素子の態様が好適であり、複数の上記本発明の光電変換素子と、この光電変換素子の光電変換層で発生した電荷に応じた信号を読み出す信号読出し回路が形成された回路基板とを備えてなるものである。

発明の効果

[0017] 本発明の光電変換素子は、光電変換層と一方の電極との間に電子ブロッキング層を有し、光電変換層が、フラーレンとｐ型有機半導体とが混合されてなる複数層のバルクヘテロ層からなり、複数層のバルクヘテロ層は、電子ブロッキング層側の層ほどフラーレンの含有率が高くなるように積層されてなり、電子ブロッキング層に隣接するバルクヘテロ層のフラーレンの含有率が７０体積％以上、且つ、隣接するバルクヘテロ層同士のフラーレンの含有率

の差が１５体積%以下としている。かかる構成によれば、製造工程中における耐熱性を有し、且つ、光電変換効率及び応答速度が良好な光電変換素子及びそれを備えたセンサ及び撮像素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の一実施形態の光電変換素子の概略構成を示す断面模式図

[図2]本発明の一実施形態の撮像素子の概略構成を示す断面模式図

[図3]バルクヘテロ層のフラーレン含有率の差と残像との関係を示す図（実施例１～５及び比較例１～９）

[図4]バルクヘテロ層のフラーレン含有率の差と残像との関係を示す図（実施例６～１０及び比較例１０～１６）

発明を実施するための形態

[0019] 「光電変換素子」

図面を参照して、本発明にかかる一実施形態の光電変換素子について説明する。図１は、本実施形態の光電変換素子の構成を示す概略断面図である。本明細書の図面において、視認しやすくするため、各部の縮尺は適宜変更して示してある。

[0020] 図１に示されるように、有機光電変換素子１（光電変換素子１）は、基板１０と、基板１０上に形成された正孔捕集電極２０と、正孔捕集電極２０上に形成された電子ブロッキング層３１と、電子ブロッキング層３１上に形成された光電変換層３２と、光電変換層３２上に形成された正孔ブロッキング層３３と、正孔ブロッキング層３３上に形成された電子捕集電極４０と、電子捕集電極４０の表面及び、正孔捕集電極２０から電子捕集電極４０まで積層された積層体の側面を被覆してなる封止層５０とを備える。

[0021] 光電変換素子１において、電子捕集電極４０は透明電極であり、電子捕集電極４０上方から光が入射すると、この光が電子捕集電極４０を透過して光電変換層３２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正孔捕集電極２０に移動し、電子は電子捕集電極４０に移動する。

[0022] 電子捕集電極４０及び正孔捕集電極２０間にバイアス電圧（外部電場）を

印加することで、光電変換層３２で発生した電荷のうち、正孔を正孔捕集電極２０に、電子を電子捕集電極４０に移動させることができる。

[0023] 光電変換素子１において、光電変換効率（感度）、暗電流、光応答速度において、優れた特性を得るために、正孔捕集電極２０と電子捕集電極４０との間に印加する外部電場としては、１Ｖ／ｃｍ以上１×１０^{7}Ｖ／ｃｍ以下が好ましい。外部電場は、一対の電極に外部から印加される電圧を電極間距離で割った値である。

[0024] 光電変換素子１は、電子ブロッキング層３１と光電変換層３２と正孔ブロッキング層３３とによって受光層３０が形成されている。本実施形態においては正孔ブロッキング層３３を備えた態様について示しているが、正孔ブロッキング層３３は正孔の流れには寄与しないことから、正孔ブロッキング層３３の有無にかかわらず本発明の効果を得ることができる。

[0025] バルクヘテロ層からなる光電変換層は、バルクヘテロ層におけるフラーレンとｐ型有機半導体の混合比率によって、（１）バルクヘテロ層中のキャリア輸送性、（２）可視光吸収率、（３）電子ブロッキング層との間のキャリア輸送性、（４）耐熱性について最適化することができる。これらの特性を良好にすることで、製造工程中における耐熱性を有し、且つ、光電変換効率、感度及び応答速度が良好な光電変換素子１とすることができる。

[0026] （１）バルクヘテロ層中のキャリア輸送性の観点では、
バルクヘテロ層中のフラーレンの含有率は、４０％～８０％が好ましい。

[0027] （２）光電変換層３２の可視光吸収率の観点では、
可視領域に吸収ピーク波長を有するp型有機半導体の量が少ないと、入射光の吸収量が低下する。従って、充分な入射光吸収量を得るためにはｐ型有機半導体をバルクヘテロ層中に充分混入する必要がある。

[0028] バルクヘテロ層中のフラーレンの含有率が多い場合、p型有機半導体を充分混入させると、光電変換層の膜厚が厚くなる。光電変換素子１は、一対の電極間に外部電場を印加して駆動することが出来るが、光電変換層の膜厚が厚くなると、光電変換素子を駆動するために必要な電圧が高くなってしまうこ

とから、光電変換層の膜厚はできるだけ薄い方が好ましい。光電変換層３２の膜厚は、１０００ｎｍ以下が好ましく、さらに好ましくは７００ｎｍ以下、特に好ましくは５００ｎｍ以下である。従って、可視光吸収性を高くするためにｐ型有機半導体を充分混入させるためには、光電変換層３２中のフラーレンの含有率はできるだけ低くすることが好ましい。

[0029] （３）電子ブロッキング層へのキャリア輸送性（正孔輸送性）の観点では、

光電変換層３２で発生した光キャリアのうち正孔は、電子ブロッキング層３１を経由して正孔捕集電極２０で捕集される。本発明者は、電子ブロッキング層と隣接する光電変換層のフラーレンの含有率が高い程、界面の正孔輸送速度が速くなり、高速応答速度を実現しうることを見出した。

[0030] 電子ブロッキング層３１と、光電変換層３２の接触界面において、電子ブロッキング層３１を構成する有機半導体と、光電変換層中のｐ型有機半導体とが混合した領域が形成されると、その混合領域にトラップが形成され、応答速度の低下を引き起こす。

[0031] 本発明者は、電子ブロッキング層３１と隣接する光電変換層のフラーレン含有率が７０％以上であれば、電子ブロッキング層３１を構成する有機半導体と、光電変換層中のｐ型有機半導体が混合した領域の形成を抑制可能であることを見出した（後記実施例及び比較例を参照）。また、バルクヘテロ層中のキャリア輸送の観点から、バルクヘテロ層中のフラーレンの含有量は８０％以下が好ましい。

[0032] （４）耐熱性の観点では、

光電変換素子１を撮像素子等の光センサに用いる場合、デバイス化するために、カラーフィルターの形成や、ワイヤーボンディング工程等を行う必要がある。これらの工程で、撮像デバイスは２００℃以上に加熱されるため、撮像デバイスに用いる有機光電変換膜には２００℃以上の耐熱性が必要となる。

[0033] バルクヘテロ層は、フラーレンの含有率が高い程、膜が安定となり、耐熱

性が向上する。従って、充分高い耐熱性を実現するためには、バルクヘテロ層３２においてフラーレンの含有率は５０％以上であることが好ましい。

[0034] 上記（１）～（４）の観点による検討によれば、応答速度、キャリア輸送性、耐熱性の観点では、バルクヘテロ層中のフラーレン含有率はより高い方がよいが、可視光吸収性の観点ではフラーレン含有率を下げてバルクヘテロ層の膜厚増加を抑制する方がよい。とりわけ電子ブロッキング層３１に隣接するバルクヘテロ層のフラーレン含有率は７０％以上である必要がある。

[0035] 上記検討結果から、本発明者は、製造工程中における耐熱性を有し、且つ、光電変換効率、感度及び応答速度が良好な光電変換素子１として、フラーレン含有率が７０％以上である第１のバルクヘテロ層３２ａと、キャリア輸送性と耐熱性を極端に損なわない範囲でフラーレン含有率が低い第２のバルクヘテロ層３２ｂとを少なくとも備えた複数層のバルクヘテロ層３２を備えた構成を見出した。

[0036] すなわち、光電変換素子１において、光電変換層（バルクヘテロ層）３２は、フラーレンとｐ型有機半導体とが混合されてなる複数層のバルクヘテロ層（３２ａ，３２ｂ）からなり、電子ブロッキング層３１の層ほどフラーレンの含有率が高くなるように積層されてなる。図１において、第１のバルクヘテロ層３２ａのフラーレン含有率が７０％以上であり、第２のバルクヘテロ層３２ｂのフラーレンの含有率は第１のバルクヘテロ層３２ａよりも少なくなっている。

[0037] 隣接するバルクヘテロ層同士のフラーレン含有率の差は、大きすぎると層間のキャリア輸送速度が低下してしまい、光電変換素子の応答速度低下を引き起こす。本発明者は、２層構造のバルクヘテロ層を有する光電変換素子において、隣接するバルクヘテロ層同士のフラーレン含有率の差を変化させた時の残像割合の変化について検討を行った（後記実施例及び比較例を参照）。残像の割合は応答速度が速いほど少なくなる。

[0038] 図３及び図４に示されるように、隣接するバルクヘテロ層の、フラーレン含有率の差Δが１５％以下であれば残像が０．０５％以下とほぼ一定であり

応答速度の低下は観られないが、１５％超において急激に応答速度の低下を生じる。この結果より隣接するバルクヘテロ層（例えば第１のバルクヘテロ層３２ａと第２のバルクヘテロ層３２ｂ）のフラーレン含有率の差を１５体積％以下とすることにより、速い応答速度を維持しつつ、可視光吸収率を高めることができることが見出された。

[0039] 図１において、光電変換層３２は２層のバルクヘテロ層からなる態様について示してあるが、３層以上の場合においても、隣接するバルクヘテロ層同士はそれぞれ、１５％以下のフラーレン含有率差を有し、電子ブロッキング層３１から遠くなるほどその含有率は小さくなるように積層される。実施例１０は、３層構造のバルクヘテロ層を有する態様の実施例であり、隣接する層同士のフラーレンの含有率の差はいずれも１０体積％である。実施例１０においても、２層構造と同様の効果が確認される。

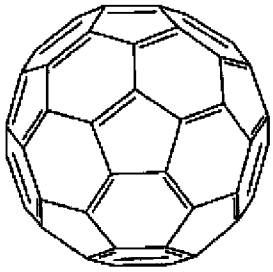
[0040] バルクヘテロ層の層数にかかわらず、耐熱性の観点から、フラーレンの混合比率が最も低い層のバルクヘテロ層３２ｂのフラーレンの含有率は５０体積％以上であることが好ましい。耐熱性が充分でないと、デバイス化の製造工程中に光電変換層が劣化し、特性の悪化を引き起こす可能性が高くなる。

[0041] また、電子ブロッキング層３１と隣接するバルクヘテロ層３２ａは、相対的にｐ型有機半導体の含有量が少ないため、光吸収率が低くなってしまう。光電変換層３２が、できるだけ薄い膜厚で十分な光吸収を得るためには、バルクヘテロ層３２ａの膜厚はできるだけ薄くすることが好ましい。電子ブロッキング層３１と隣接するバルクヘテロ層３２ａの膜厚は５０ｎｍ以下であることが好ましい。バルクヘテロ層３２ａが、界面の正孔輸送速度向上の効果を十分発揮するために、バルクヘテロ層３２ａの膜厚は５ｎｍ以上であることが好ましい。

[0042] 光電変換層（バルクヘテロ層）３２におけるフラーレンとしては特に制限なく、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$_{540}$、ミックスドフラーレン、

フラーレンナノチューブ等が挙げられる。以下に代表的なフラーレンの骨格を示す。

[化1]



また、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。フラーレン誘導体の置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、又は複素環基である。アルキル基として更に好ましくは、炭素数１～１２までのアルキル基であり、アリール基、及び複素環基として好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、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、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、ベンズイミダゾール環、イミダゾピリジン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、またはフェナジン環であり、さらに好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピリジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、またはチアゾール環であり、特に好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、またはピリジン環である。これらはさらに置換基を有していてもよく、その置換基は可能な限り結合して環を形成してもよい。なお、複数の置換基を有しても良く、それらは同一であっても異なっていてもよい。また、複数の置換基は可能な限り結合して環を形成

してもよい。

[0043] バルクヘテロ層３２において、フラーレンと混合する有機p型半導体は特に制限されないが、吸収スペクトルのピーク波長は、可視領域の光を幅広く吸収するという観点から４５０ｎｍ以上７００ｎｍ以下であることが好ましく、４８０ｎｍ以上７００ｎｍ以下がより好ましく、５１０ｎｍ以上６８０ｎｍ以下であることが更に好ましい。光を効率よく利用する観点から、モル吸光係数は高ければ高いほどよい。吸収スペクトル（クロロホルム溶液）が、波長４００ｎｍから７００ｎｍまでの可視領域において、モル吸光係数は２００００$M^{-1}cm^{-1}$以上が好ましく、３００００$M^{-1}cm^{-1}$以上がより好ましく、４００００$M^{-1}cm^{-1}$以上が更に好ましい。

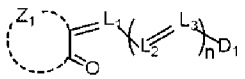
[0044] ｐ型有機半導体は、ドナー性有機半導体（化合物）であり、主に正孔輸送性有機化合物に代表され、電子を供与しやすい性質がある有機化合物あり、さらに詳しくは２つの有機材料を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物である。従って、ドナー性有機化合物は、電子供与性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。

[0045] ｐ型有機半導体としては、例えば、トリアリールアミン化合物、ピラン化合物、キナクリドン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができ、トリアリールアミン化合物、ピラン化合物、キナクリドン化合物、ピロール化合物、フタロシアニン化合物、メロシアニン化合物、縮合芳香族炭素環化合物が好ましい。

[0046] ｐ型有機半導体の好適な材料として例えば、下記一般式（１）で表される

化合物が挙げられる。

[化2]



・・・ (1)

（一般式（１）中、Z_1は５又は６員環を形成するのに必要な原子群を表す。L_1、L_2、及びL_3はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。D_1は原子群を表す。ｎは０以上の整数を表す。）

一般式（１）中、Z_1は、少なくとも２つの炭素原子を含む環であって、５員環、６員環、又は、５員環及び６員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。５員環、６員環、又は、５員環及び６員環の少なくともいずれかを含む縮合環としては、通常メロシアニン色素で酸性核として用いられるものが好ましく、その具体例としては例えば以下のものが挙げられる。

[0047] （ａ）１，３－ジカルボニル核：例えば１，３－インダンジオン核、１，３－シクロヘキサンジオン、５，５－ジメチル－１，３－シクロヘキサンジオン、１，３－ジオキサン－４，６－ジオン等。

（ｂ）ピラゾリノン核：例えば１－フェニル－２－ピラゾリン－５－オン、３－メチル－１－フェニル－２－ピラゾリン－５－オン、１－（２－ベンゾチアゾイル）－３－メチル－２－ピラゾリン－５－オン等。

（ｃ）イソオキサゾリノン核：例えば３－フェニル－２－イソオキサゾリン－５－オン、３－メチル－２－イソオキサゾリン－５－オン等。

（ｄ）オキシインドール核：例えば１－アルキル－２，３－ジヒドロ－２－オキシインドール等。

（ｅ）２，４，６－トリケトヘキサヒドロピリミジン核：例えばバルビツール酸又は２－チオバルビツール酸及びその誘導体等。誘導体としては例えば１－メチル、１－エチル等の１－アルキル体、１，３－ジメチル、１，３－ジエチル、１，３－ジブチル等の１，３－ジアルキル体、１，３－ジフェニル、１，３－ジ（ｐ－クロロフェニル）、１，３－ジ（ｐ－エトキシカルボニルフェニル）等の１，３－ジアリール体、１－エチル－３－フェニル等

の１－アルキル－１－アリール体、１，３－ジ（２－ピリジル）等の１，３位ジヘテロ環置換体等が挙げられる。

（ｆ）２－チオ－２，４－チアゾリジンジオン核：例えばローダニン及びその誘導体等。誘導体としては例えば３－メチルローダニン、３－エチルローダニン、３－アリルローダニン等の３－アルキルローダニン、３－フェニルローダニン等の３－アリールローダニン、３－（２－ピリジル）ローダニン等の３位ヘテロ環置換ローダニン等が挙げられる。

[0048] （ｇ）２－チオ－２，４－オキサゾリジンジオン（２－チオ－２，４－（３Ｈ，５Ｈ）－オキサゾールジオン核：例えば３－エチル－２－チオ－２，４－オキサゾリジンジオン等。

（ｈ）チアナフテノン核：例えば３（２Ｈ）－チアナフテノン－１，１－ジオキサイド等。

（ｉ）２－チオ－２，５－チアゾリジンジオン核：例えば３－エチル－２－チオ－２，５－チアゾリジンジオン等。

（ｊ）２，４－チアゾリジンジオン核：例えば２，４－チアゾリジンジオン、３－エチル－２，４－チアゾリジンジオン、３－フェニル－２，４－チアゾリジンジオン等。

（ｋ）チアゾリン－４－オン核：例えば４－チアゾリノン、２－エチル－４－チアゾリノン等。

（ｌ）２，４－イミダゾリジンジオン（ヒダントイン）核：例えば２，４－イミダゾリジンジオン、３－エチル－２，４－イミダゾリジンジオン等。

（ｍ）２－チオ－２，４－イミダゾリジンジオン（２－チオヒダントイン）核：例えば２－チオ－２，４－イミダゾリジンジオン、３－エチル－２－チオ－２，４－イミダゾリジンジオン等。

（ｎ）イミダゾリン－５－オン核：例えば２－プロピルメルカプト－２－イミダゾリン－５－オン等。

（ｏ）３，５－ピラゾリジンジオン核：例えば１，２－ジフェニル－３，５－ピラゾリジンジオン、１，２－ジメチル－３，５－ピラゾリジンジオン

等。

（ｐ）ベンゾチオフェン－３－オン核：例えばベンゾチオフェン－３－オン、オキソベンゾチオフェン－３－オン、ジオキソベンゾチオフェン－３－オン等。

（ｑ）インダノン核：例えば１－インダノン、３－フェニル－１－インダノン、３－メチル－１－インダノン、３，３－ジフェニル－１－インダノン、３，３－ジメチル－１－インダノン等。

[0049] Z_1で表される環として好ましくは、１，３－ジカルボニル核、ピラゾリノン核、２，４，６－トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含み、例えばバルビツール酸核、２－チオバルビツール酸核）、２－チオ－２，４－チアゾリジンジオン核、２－チオ－２，４－オキサゾリジンジオン核、２－チオ－２，５－チアゾリジンジオン核、２，４－チアゾリジンジオン核、２，４－イミダゾリジンジオン核、２－チオ－２，４－イミダゾリジンジオン核、２－イミダゾリン－５－オン核、３，５－ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフェン－３－オン核、インダノン核であり、より好ましくは１，３－ジカルボニル核、２，４，６－トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含み、例えばバルビツール酸核、２－チオバルビツール酸核）、３，５－ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフェン－３－オン核、インダノン核であり、更に好ましくは１，３－ジカルボニル核、２，４，６－トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含み、例えばバルビツール酸核、２－チオバルビツール酸核）であり、特に好ましくは１，３－インダンジオン核、バルビツール酸核、２－チオバルビツール酸核及びそれらの誘導体である。

[0050] 一般式（１）において、L_1、L_2、及びL_3はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。置換メチン基同士が結合して環を形成してもよい。環としては６員環（例えば、ベンゼン環等）が挙げられる。置換メチン基の置換基としては後述の置換基Ｗが挙げられるが、L_1、L_2及びL_3は全てが無置換メチン基である場合が好ましい。

[0051] 一般式（１）において、ｎは０以上の整数を表し、好ましくは０以上３以下の整数を表し、より好ましくは０である。ｎを増大させた場合、吸収波長域が長波長にすることができるが、熱による分解温度が低くなる。可視域に適切な吸収を有し、かつ蒸着成膜時の熱分解を抑制する点でｎ＝０が好ましい。

[0052] 一般式（１）において、D_1は原子群を表す。D_1は－ＮＲ^a（Ｒ^b）を含む基であることが好ましく、更に、前記D_1が－ＮＲ^a（Ｒ^b）が置換したアリール基（好ましくは、置換基を有してもよい、フェニル基又はナフチル基）を表す場合が好ましい。Ｒ^a、及びＲ^{b}はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、該置換基としては後述する置換基Ｗが挙げられるが、好ましくは、脂肪族炭化水素基（好ましくは置換基を有してもよいアルキル基又はアルケニル基）、アリール基、又はヘテロ環基である。

[0053] D_1が表すアリーレン基としては、好ましくは炭素数６～３０のアリーレン基であり、より好ましくは炭素数６～１８のアリーレン基である。該アリーレン基は、後述の置換基Ｗを有していてもよく、好ましくは炭素数１～４のアルキル基を有していてもよい炭素数６～１８のアリーレン基である。例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基、フェナントレニレン基、メチルフェニレン基、ジメチルフェニレン基等が挙げられ、フェニレン基又はナフチレン基が好ましい。

[0054] Ｒａ、Ｒｂで表される置換基としては後述の置換基Ｗが挙げられ、好ましくは、脂肪族炭化水素基（好ましくは置換されてよいアルキル基、アルケニル基）、アリール基（好ましくは置換されてよいフェニル基）、又はヘテロ環基である。

[0055] Ｒａ、Ｒｂが表すアリール基としては、それぞれ独立に、好ましくは炭素数６～３０のアリール基であり、より好ましくは炭素数６～１８のアリール基である。該アリール基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数１～４のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基を有していてもよい炭素数６～１８のアリール基である。例えば、フェニル基、ナフチル基、アン

トラセニル基、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、ビフェニル基等が挙げられ、フェニル基又はナフチル基が好ましい。

[0056] Ｒａ、Ｒｂが表すヘテロ環基としては、それぞれ独立に、好ましくは炭素数３～３０のヘテロ環基であり、より好ましくは炭素数３～１８のヘテロ環基である。該ヘテロ環基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数１～４のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基を有していてもよい炭素数３～１８のヘテロ環基である。また、Ｒａ、Ｒｂが表すヘテロ環基は縮環構造であることが好ましく、フラン環、チオフェン環、セレノフェン環、シロール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環からから選ばれる環の組み合わせ（同一でも良い）の縮環構造が好ましく、キノリン環、イソキノリン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、チエノチオフェン環、ビチエノベンゼン環、ビチエノチオフェン環が好ましい。

[0057] D_1、Ｒａ、及びＲｂが表すアリーレン基及びアリール基はベンゼン環又は縮環構造であることが好ましく、ベンゼン環を含む縮環構造であることがより好ましく、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環を挙げることができ、ベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環がより好ましくは、ベンゼン環又はナフタレン環が更に好ましい。

[0058] 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、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、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良い）、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基、アリールオキシカルボニル基、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、アルキル及び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、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及び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、アリール及びヘテロ環アゾ基、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（ＯＰＯ（ＯＨ）$_2$）、スルファト基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）、その他の公知の置換基が挙げられる。

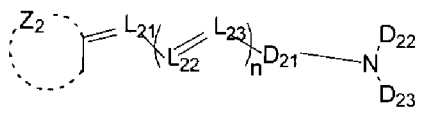
[0059] Ｒａ、Ｒｂが置換基（好ましくはアルキル基、アルケニル基）を表す場合、それらの置換基は、－ＮＲａ（Ｒｂ）が置換したアリール基の芳香環（好ましくはベンゼン環）骨格の水素原子、又は置換基と結合して環（好ましくは６員環）を形成してもよい。

[0060] Ｒａ、Ｒｂは互いに置換基同士が結合して環（好ましくは５員又は６員環、より好ましくは６員環）を形成してもよく、また、Ｒａ、ＲｂはそれぞれがＬ（Ｌ$_1$、Ｌ$_2$、Ｌ$_3$のいずれかを表す）中の置換基と結合して環（好ましくは５員又は６員環、より好ましくは６員環）を形成してもよい。

[0061] 一般式（１）で表される化合物は、特開２０００－２９７０６８号公報に記載の化合物であり、前記公報に記載のない化合物も、前記公報に記載の合成方法に準じて製造することができる。

[0062] 一般式（１）で表される化合物は下記一般式（２）で表される化合物であることが好ましい。

[化3]



・・・ (2)

（式中、Ｚ$_2$、Ｌ$_{21}$、Ｌ$_{22}$、Ｌ$_{23}$、及びｎは一般式（１）におけるＺ$_1$、Ｌ$_1$

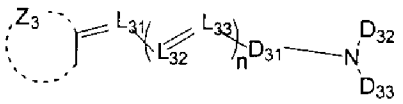
、L_2、L_3、及びｎと同義であり、その好ましい例も同様である。D_{21}は置換又は無置換のアリーレン基を表す。D_{22}、及びD_{23}はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。）

D_{21}が表すアリーレン基としては、D_1が表すアリーレン環基と同義であり、その好ましい例も同様である。

[0063] D_{22}、及びD_{23}が表すアリール基としては、それぞれ独立に、Ｒａ、及びＲｂが表すヘテロ環基と同義であり、その好ましい例も同様である。

[0064] 以下に一般式（１）で表される化合物の好ましい具体例を、一般式（３）を用いて示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化4]



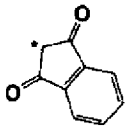
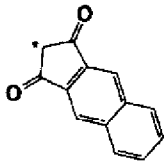
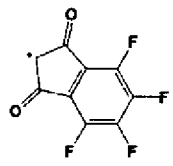
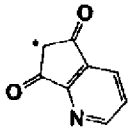
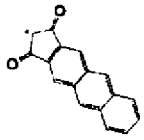
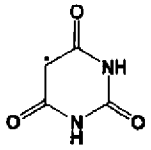
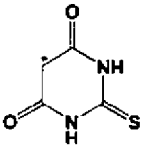
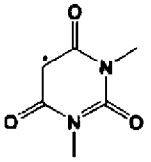
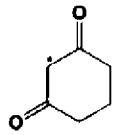
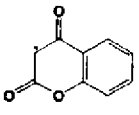
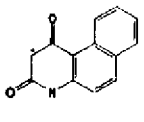
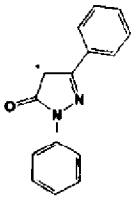
・・・ (3)

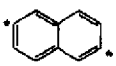
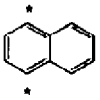
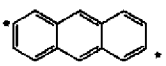
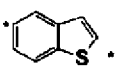
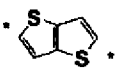
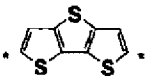
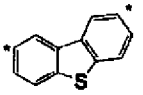
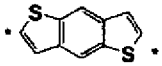
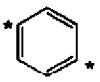
（式（３）中、Z_3は下記Ａ－１～Ａ－１２のいずれかを表す。L_{31}がメチレンを表し、ｎが０を表す。D_{31}がＢ－１～Ｂ－９のいずれかであり、D_{32}、及びD_{33}がＣ－１～Ｃ－１６のいずれかを表す。）

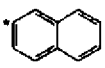
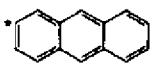
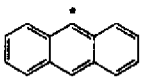
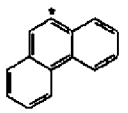
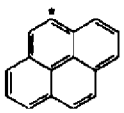
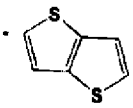
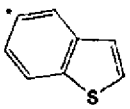
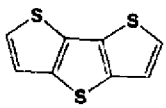
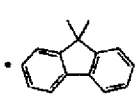
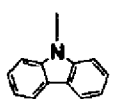
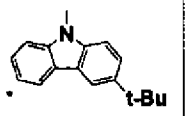
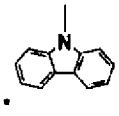
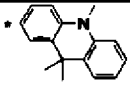
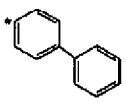
Z_3としては、Ａ－２が好ましく、D_{32}、及びD_{33}はＣ－１、Ｃ－２、Ｃ－１５、Ｃ－１６から選択されることが好ましく、D_{31}はＢ－１又はＢ－９であることが好ましい。

[化5]

（表中「＊」は結合位置を表す）

A－1	A－2	A－3	A－4	A－5	A－6
					
A－7	A－8	A－9	A－10	A－11	A－12
					

B－1	B－2	B－3	B－4	B－5	B－6
					
B－7	B－8	B－9	／	／	／
			／	／	／

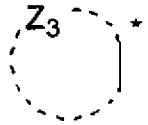
C－1	C－2	C－3	C－4	C－5	C－6
					
C－7	C－8	C－9	C－10	C－11	C－12
					
C－13	C－14	C－15	C－16	／	／
					

特に好ましいｐ型有機材料としては、染料若しくは５個以上の縮環構造を持たない材料（縮環構造を０～４個、好ましは１～３個有する材料）が挙げられる。有機薄膜太陽電池で一般的に使用されている顔料系ｐ型材料を用いると、ｐｎ界面での暗時電流が増大しやすい傾向になること、結晶性の粒界

でのトラップにより光応答が遅くなりがちであることから、撮像素子用として用いることが難しい。このため、結晶化しにくい染料系のｐ型材料、若しくは５個以上の縮環構造を持たない材料が撮像素子用に好ましく用いることができる。

[0065] 一般式（１）で表される化合物の更に好ましい具体例は、一般式（３）における以下の置換基、連結基及び部分構造の組み合わせであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

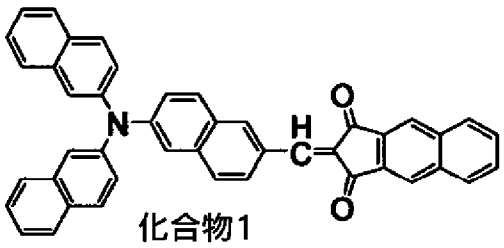
[化6]

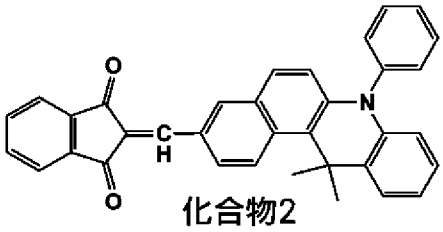
化合物		L_{31}	n	D_{31}	D_{32}	D_{33}
1	A-1	CH	0	B-9	C-1	C-1
2	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-1
3	A-3	CH	0	B-9	C-15	C-15
4	A-4	CH	0	B-9	C-15	C-15
5	A-5	CH	0	B-9	C-15	C-15
6	A-10	CH	0	B-9	C-15	C-15
7	A-11	CH	0	B-9	C-15	C-15
8	A-6	CH	0	B-1	C-15	C-15
9	A-7	CH	0	B-1	C-15	C-15
10	A-8	CH	0	B-1	C-15	C-15
11	A-9	CH	0	B-1	C-15	C-15
12	A-12	CH	0	B-1	C-15	C-15
13	A-2	CH	0	B-2	C-15	C-15
14	A-2	CH	0	B-3	C-15	C-15
15	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-15
16	A-2	CH	0	B-9	C-16	C-16
17	A-1	CH	0	B-9	C-16	C-16
18	A-2	CH	0	B-9	C-1	C-1
19	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-2
20	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-15
22	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-3
23	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-4
24	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-5
25	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-6
26	A-2	CH	0	B-9	C-7	C-7
27	A-2	CH	0	B-9	C-8	C-8
28	A-2	CH	0	B-1	C-10	C-10
29	A-2	CH	0	B-9	C-11	C-11
30	A-2	CH	0	B-9	C-12	C-12
31	A-2	CH	0	B-4	C-15	C-15
32	A-2	CH	0	B-5	C-15	C-15
33	A-2	CH	0	B-6	C-15	C-15
34	A-2	CH	0	B-7	C-15	C-15
35	A-2	CH	0	B-8	C-15	C-15

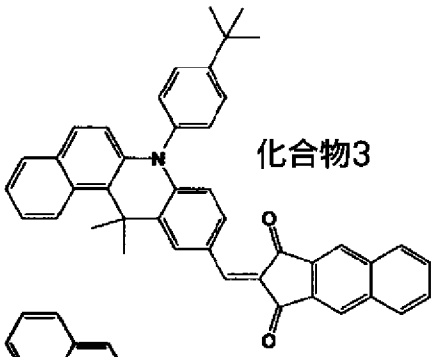
ここで、Ａ－１～Ａ－１２、Ｂ－１～Ｂ－９、及びＣ－１～Ｃ－１６は既に示したものと同義である。

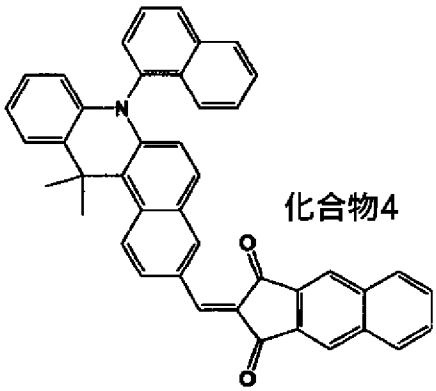
[0066] 以下に一般式（１）で表される化合物の特に好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

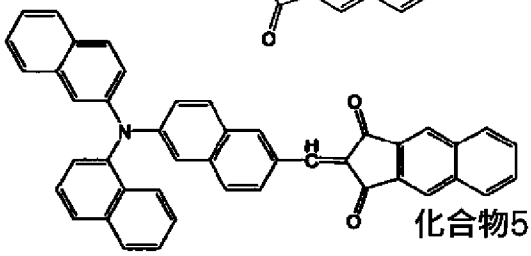
[化7]

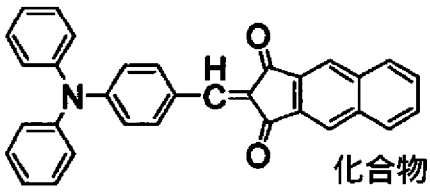

化合物1

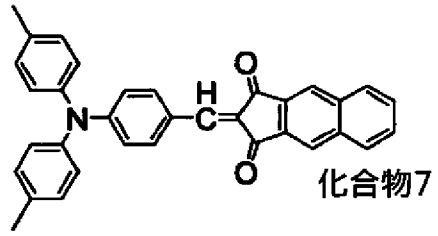

化合物2

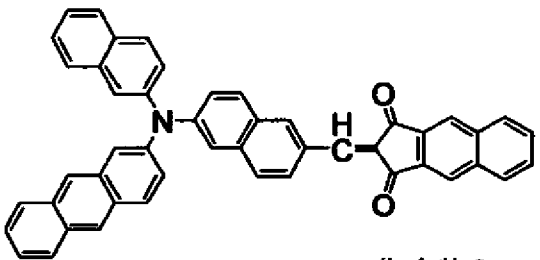

化合物3

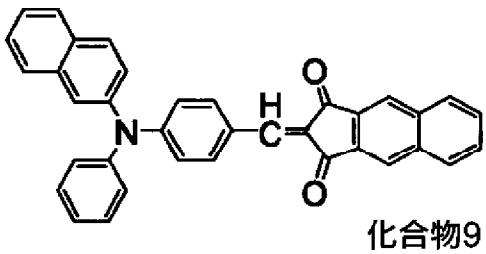

化合物4


化合物5


化合物6


化合物7


化合物8


化合物9

光電変換層３２は、有機ＥＬの発光層（電気信号を光に変換する層）とは異なり非発光性の層である。非発光性層とは、可視光領域（波長４００ｎｍ～７３０ｎｍ）において発光量子効率が１％以下、好ましくは０．５％以下、より好ましくは０．１％以下の層であることを意味する。光電変換層３２において、発光量子効率が１％を超えると、センサや撮像素子に適用した場合にセンシング性能又は撮像性能に影響を与えるため、好ましくない。

[0067] 以上述べたように、光電変換素子１は、光電変換層３２と正孔捕集電極２０との間に備えられた電子ブロッキング層３１を有し、光電変換層３２が、フラーレンとｐ型有機半導体とが混合されてなる複数層のバルクヘテロ層３２からなり、複数層のバルクヘテロ層３２は、電子ブロッキング層３１側の層ほどフラーレンの含有率が高くなるように積層されてなり、電子ブロッキング層３１に隣接する第１のバルクヘテロ層３２ａのフラーレンの含有率が７０体積％以上、且つ、隣接するバルクヘテロ層同士のフラーレンの含有率の差が１５体積％以下となっている。かかる構成の光電変換素子は、製造工程中における耐熱性を有し、且つ、光電変換効率及び応答速度が良好なものとなる。

[0068] 以下に、光電変換素子１における光電変換層３２以外の構成について説明する。

＜基板及び電極＞

基板１０としては特に制限なく、シリコン基板、ガラス基板等を用いることができる。

[0069] 正孔捕集電極２０は、光電変換層３２で発生した電荷のうちの正孔を捕集するための電極であり、後記する撮像素子の構成においては画素電極に相当する。正孔捕集電極２０としては、導電性が良好であれば特に制限されないが、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。

[0070] 具体的には、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物、有機導電性化合物、これらの混合物等が挙げられ、更に具体的には、アンチモンやフッ素

等をドープした酸化錫（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）、酸化亜鉛インジウム（ＩＺＯ）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル、チタン、タングステン、アルミ等の金属及びこれらの金属の酸化物や窒化物などの導電性化合物（一例として窒化チタン（ＴｉＮ）を挙げる）、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとＩＴＯ又は窒化チタンとの積層物などが挙げられる。正孔捕集電極２０として特に好ましいのは、窒化チタン、窒化モリブデン、窒化タンタル、窒化タングステンのいずれかの材料である。

[0071] 電子捕集電極４０は、光電変換層３２で発生した電荷のうちの電子を捕集する電極であり、本実施形態では受光側に配された透明電極である。電子捕集電極４０としては、光電変換層３２に光を入射させるために、光電変換層３２が感度を持つ波長の光に対して十分に透明な導電性材料であれば特に制限されないいが、光電変換層３２に入射する光の絶対量が大きく、外部量子効率を高くするために、透明導電性酸化物（ＴＣＯ）を用いることが好ましい。電子捕集電極４０は、後記する撮像素子の構成においては画素電極に相当する。

[0072] 電子捕集電極４０としては、具体的には、ＩＴＯ、ＩＺＯ、SnO_2、ＡＴＯ（アンチモンドープ酸化スズ）、ＺｎＯ、ＡＺＯ（Ａｌドープ酸化亜鉛）、ＧＺＯ（ガリウムドープ酸化亜鉛）、TiO_2、ＦＴＯ（フッ素ドープ酸化スズ）のいずれかの材料が挙げられる。

[0073] 電子捕集電極４０の光透過率は、可視光波長において、６０％以上が好ましく、より好ましくは８０％以上で、より好ましくは９０％以上、より好ましくは９５％以上である。

[0074] 電極（２０，４０）を形成する方法は特に限定されず、電極材料との適正を考慮して適宜選択することができる。具体的には、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティン

グ法等の物理的方式、ＣＶＤ、プラズマＣＶＤ法等の化学的方式等により形成することができる。

[0075] 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（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で形成することができる。更に、ＩＴＯを用いて作製された膜に、ＵＶーオゾン処理、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、更にアニール処理、ＵＶーオゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。

[0076] ＴＣＯなどの透明導電膜を電子捕集電極４０とした場合、ＤＣショート、あるいはリーク電流増大が生じる場合がある。この原因の一つは、光電変換層３２に導入される微細なクラックがＴＣＯなどの緻密な膜によってカバレッジされ、反対側の下部電極２０との間の導通が増すためと考えられる。そのため、ＡＩなど膜質が比較的劣る電極の場合、リーク電流の増大は生じにくい。電子捕集電極４０の膜厚を、光電変換層３２の膜厚（すなわち、クラックの深さ）に対して制御する事により、リーク電流の増大を大きく抑制できる。電子捕集電極４０の厚みは、光電変換層３２厚みの１／５以下、好ましくは１／１０以下であるようにする事が望ましい。

[0077] 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４０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、光電変換層３２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、電子捕集電極４０の膜厚は、５～１００ｎｍであることが好ましく、５～２０ｎｍである事がより好ましい。

[0078] ＜受光層＞

受光層３０は、少なくとも電子ブロッキング層３１と既に述べた光電変換層３２を含む層である。

[0079] 受光層３０の成膜方法は特に制限されず、それぞれの乾式成膜法又は湿式成膜法により形成することができるが、成膜時のすべての工程は真空中で行われることが好ましく、基本的には化合物が直接、外気の酸素、水分と接触しないようにすることが好ましい。かかる成膜方法としては真空蒸着法が挙げられる。真空蒸着法においては、水晶振動子、干渉計等の膜厚モニターを用いて蒸着速度をＰＩもしくはＰＩＤ制御することが好ましい。また、２種以上の化合物を同時に蒸着する場合には共蒸着法を用いることができ、共蒸着法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、フラッシュ蒸着等を用いて実施することが好ましい。

[0080] 受光層３０を乾式成膜法により形成する場合、形成時の真空度は、受光層形成時の素子特性の劣化を防止することを考慮すると、1×10^{-3}Ｐａ以下が好ましく、4×10^{-4}Ｐａ以下がさらに好ましく、1×10^{-4}Ｐａ以下が特に好ましい。

[0081] 受光層３０の厚みは、１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下が好ましく、さらに好ましくは５０ｎｍ以上８００ｎｍ以下、特に好ましくは１００ｎｍ以上６００ｎｍ以下である。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（感度）が得られる。

[0082] ＜＜電子ブロッキング層＞＞

電子ブロッキング層３１は、正孔捕集電極２０から光電変換層３２に電子が注入されるのを抑制するための層である。有機材料単独膜で構成されてもよいし、複数の異なる有機材料あるいは無機材料の混合膜で構成されていてもよい。

[0083] 電子ブロッキング層３１は、複数層で構成してあってもよい。このようにすることで、電子ブロッキング層３１を構成する各層の間に界面ができ、各層に存在する中間準位に不連続性が生じる。この結果、中間準位等を介した

電荷の移動がしにくくなるため電子ブロッキング効果を高めることができる。但し、電子ブロッキング層３１を構成する各層が同一材料であると、各層に存在する中間準位が全く同じとなる場合も有り得るため、電子ブロッキング効果を更に高めるために、各層を構成する材料を異なるものにすることが好ましい。

[0084] 電子ブロッキング層３１は、正孔捕集電極２０からの電子注入障壁が高くかつ正孔輸送性が高い材料で構成することが好ましい。電子注入障壁としては、隣接する電極の仕事関数よりも、電子ブロッキング層の電子親和力が１ｅＶ以上小さいことが好ましい、より好ましくは１．３ｅＶ以上、特に好ましいのは１．５ｅＶ以上である。

[0085] 電子ブロッキング層３１は、正孔捕集電極２０と光電変換層３２との接触を充分に抑制し、また正孔捕集電極２０表面に存在する欠陥やゴミの影響を避けるために、２０ｎｍ以上であることが好ましく、４０ｎｍ以上であることがより好ましい。

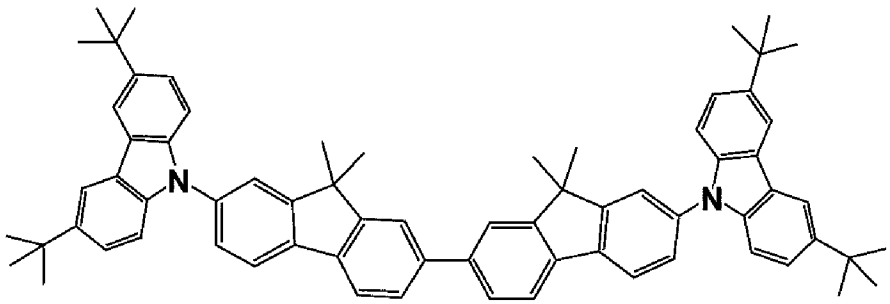
[0086] 電子ブロッキング層３１には、電子供与性有機材料を用いることができる。具体的には、低分子材料では、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－メチルフェニル）－（１，１’－ビフェニル）－４，４’－ジアミン（ＴＰＤ）や４，４’－ビス［Ｎ－（ナフチル）－Ｎ－フェニル－アミノ］ビフェニル（α－ＮＰＤ）等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリールアルカン、ブタジエン、４，４’，４”－トリス（Ｎ－（３－メチルフェニル）Ｎ－フェニルアミノ）トリフェニルアミン（ｍ－ＭＴＤＡＴＡ）、ポルフィン、テトラフェニルポルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポリフィリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジザゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、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、フルオレン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、ス

チリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体などを用いることができ、高分子材料では、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、ジアセチレン等の重合体や、その誘導体を用いることができる。電子供与性化合物でなくとも、充分な正孔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、例えば、特開２００８－７２０９０号公報に記載された化合物等を好ましく用いることができる。

[0087] 電子ブロッキング層３１として好適な化合物の一例を以下に示す。

[化8]

化合物10



電子ブロッキング層３１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、電子ブロッキング層３１に用いた場合に、光電変換層３２に電圧が多くかかるようになり、光電変換効率（感度）を高くすることができる。電子ブロッキング層３１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、酸化イリジウム等がある。

[0088] 電子ブロッキング層３１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つ又は２以上の層を無機材料からなる層とすることができる。

＜＜光電変換層＞＞

複数層のバルクヘテロ層からなる光電変換層３２については既に述べたとおりであるのでここでは説明を省略する。

＜＜正孔ブロッキング層＞＞

光電変換素子１において、正孔ブロッキング層３３は、外部電圧印加時に電子捕集電極４０からの正孔注入を抑制する層であり、上に形成する層（本実施形態では電子捕集電極４０）の形成時、光電変換層３２を保護して成膜ダメージを抑制する機能を有する。

[0089] 正孔ブロッキング層には、電子受容性有機材料を用いることができる。電子受容性材料は特に制限されないが、１，３－ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル－１，３，４－オキサジアゾリル）フェニレン（ＯＸＤ－７）等のオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、バソクプロイン、バソフェナントロリン、及びこれらの誘導体、トリアゾール化合物、トリス（８－ヒドロキシキノリナート）アルミニウム錯体、ビス（４－メチル－８－キノリナート）アルミニウム錯体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール化合物などを用いることができる。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や、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、４Ｈピラン系化合物を用いることができる。

[0090] 正孔ブロッキング層３３及び電子ブロッキング層３１より構成される電荷ブロッキング層は、厚くしすぎると、光電変換層に適切な電界強度を印加するために必要な、供給電圧が高くなってしまう問題や、電荷ブロッキング層中のキャリア輸送過程が、光電変換素子の性能に悪影響を与えてしまう問題を生じる可能性がある。従って、正孔ブロッキング層３３及び電子ブロッキング層３１の合計膜厚は、３００ｎｍ以下となるように設計されることが好ましい。該合計膜厚は、２００ｎｍ以下がより好ましく、１００ｎｍ以下が更に好ましい。

[0091] ＜封止層＞

封止層５０は、光電変換素子１、もしくは後記する撮像素子１００の作製後に、水分子や酸素分子などの光電変換材料を劣化させる因子の侵入を阻止して、長期間の保存/使用にわたって、光電変換層の劣化を防止するための層である。また、封止層５０は、封止層成膜後の撮像素子１００の作製工程において溶液、プラズマなどに含まれる光電変換層を劣化させる因子の侵入を阻止して光電変換層を保護するための層でもある。

[0092] 封止層５０は、正孔捕集電極２０、電子ブロッキング層３１、光電変換層３２、正孔ブロッキング層３３及び電子捕集電極４０を覆って形成されている。

[0093] 光電変換素子１では、入射光は封止層５０を通じて光電変換層３２に到達するので、光光電変換層３２に光を効率よく入射させるために、封止層５０は、光電変換層３２が感度を持つ波長の光に対して十分に透明である必要がある。かかる封止層５０としては、水分子を浸透させない緻密な金属酸化物・金属窒化物・金属窒化酸化物などセラミクスやダイヤモンド状炭素（ＤＬＣ）などがあげられ、従来から、酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素やそれらの積層膜、それらと有機高分子の積層膜などが用いられている。

[0094] 封止層５０は、単一材料からなる薄膜で構成することもできるが、多層構成にして各層に別々の機能を付与することで、封止層５０全体の応力緩和、製造工程中の発塵等によるクラック、ピンホールなどの欠陥発生の抑制、材料開発の最適化が容易になることなどの効果が期待できる。例えば、封止層５０は、水分子などの劣化因子の浸透を阻止する本来の目的を果たす層の上に、その層で達成することが難しい機能を持たせた「封止補助層」を積層した２層構成を形成することができる。３層以上の構成も可能だが、製造コストを勘案するとなるべく層数は少ない方が好ましい。

[0095] 封止層５０の形成方法は、特に制限されず、既に成膜された光電変換層３２等の性能、膜質をなるべく劣化させない方法で成膜されることが好ましい。

[0096] 有機光電変換材料は、水分子、酸素分子などの劣化因子の存在で顕著に性能が劣化してしまう。そのために劣化因子を浸透させない緻密な金属酸化物、金属窒化酸化物などで光電変換層全体を被覆して封止することが必要である。従来から、酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素やそれらの積層構成、それらと有機高分子の積層構成などを封止層として、各種真空成膜技術で形成されている。

[0097] しかしながら、従来の封止層は、基板表面の構造物、基板表面の微小欠陥、基板表面に付着したパーティクルなどによる段差において、薄膜の成長が困難なので（段差が影になるので）平坦部と比べて膜厚が顕著に薄くなる。このために段差部分が劣化因子の浸透する経路になってしまう。この段差を封止層で完全に被覆するには、平坦部において１μｍ以上の膜厚になるように成膜して、封止層全体を厚くする必要がある。封止層形成時の真空度は、１×１０^{3}Ｐａ以下が好ましく、５×１０^{2}Ｐａ以下がさらに好ましい。

[0098] 画素寸法が２μｍ未満、特に１μｍ程度の撮像素子とした場合、封止層５０の膜厚が大きいと、カラーフィルタと光電変換層との距離が大きくなり、封止層内で入射光が回折／発散し、混色が発生する恐れがある。従って、画素寸法が１μｍ程度の撮像素子への適用を考えた場合、封止層５０の膜厚を減少させても素子性能が劣化しないような封止層材料／製造方法が必要になる。

[0099] 原子層堆積（ＡＬＤ）法は、ＣＶＤ法の一種で、薄膜材料となる有機金属化合物分子、金属ハロゲン化物分子、金属水素化物分子の基板表面への吸着／反応と、それらに含まれる未反応基の分解を、交互に繰返して薄膜を形成する技術である。基板表面へ薄膜材料が到達する際は上記低分子の状態なので、低分子が入り込めるごくわずかな空間さえあれば薄膜が成長可能である。そのために、従来の薄膜形成法では困難であった段差部分を完全に被覆し（段差部分に成長した薄膜の厚さが平坦部分に成長した薄膜の厚さと同じ）、すなわち段差被覆性が非常に優れる。そのため、基板表面の構造物、基板表面の微小欠陥、基板表面に付着したパーティクルなどによる段差を完全に

被覆できるので、そのような段差部分が光電変換材料の劣化因子の浸入経路にならない。封止層５０の形成を原子層堆積法で行なった場合は従来技術よりも効果的に必要な封止層膜厚を薄くすることが可能になる。

[0100] 原子層堆積法で封止層５０を形成する場合は、先述した封止層５０に好ましいセラミクスに対応した材料を適宜選択できる。もっとも、本発明の光電変換層は有機光電変換材料を使用するために、有機光電変換材料が劣化しないような、比較的に低温で薄膜成長が可能な材料に制限される。アルキルアルミニウムやハロゲン化アルミニウムを材料とした原子層堆積法によると、有機光電変換材料が劣化しない２００℃未満で緻密な酸化アルミニウム薄膜を形成することができる。特にトリメチルアルミニウムを使用した場合は１００℃程度でも酸化アルミニウム薄膜を形成でき好ましい。酸化珪素や酸化チタンも材料を適切に選択することで酸化アルミニウムと同様に２００℃未満で緻密な薄膜を形成することができ好ましい。

[0101] 封止層は、水分子などの光電変換材料を劣化させる因子の侵入を十分阻止するために、１０ｎｍ以上の膜厚であることが好ましい。撮像素子において、封止層の膜厚が大きいと、封止層内で入射光が回折または発散してしまい、混色が発生する。封止層の膜厚としては、２００ｎｍ以下であることが好ましい。

[0102] なお、原子層堆積法により形成した薄膜は、段差被覆性、緻密性という観点からは比類なく良質な薄膜形成を低温で達成できる。もっとも、薄膜材料の物性が、フォトリソグラフィ工程で使用する薬品で劣化してしまうことがある。例えば、原子層堆積法で成膜した酸化アルミニウム薄膜は非晶質なので、現像液や剥離液のようなアルカリ溶液で表面が侵食されてしまう。

[0103] また、原子層堆積法のようなＣＶＤ法で形成した薄膜は内部応力が非常に大きな引張応力を持つ例が多く、半導体製造工程のように、断続的な加熱、冷却が繰返される工程や、長期間の高温／高湿度雰囲気下での保存／使用により、薄膜自体に亀裂の入る劣化が発生することがある。

[0104] 従って、原子層堆積法により成膜した封止層５０を用いる場合は、耐薬品

性に優れ、且つ、封止層５０の内部応力を相殺可能な封止補助層を形成することが好ましい。

[0105] かかる補助封止層としては、例えば、スパッタ法などの物理的気相成膜（ＰＶＤ）法で成膜した耐薬品性に優れる金属酸化物、金属窒化物、金属窒化酸化物などのセラミクスのいずれか１つを含む層が挙げられる。スパッタ法などのＰＶＤ法で成膜したセラミクスは大きな圧縮応力を持つことが多く、原子層堆積法で形成した封止層５０の引張応力を相殺することができる。

[0106] 「撮像素子」

次に、光電変換素子１を備えた撮像素子１００の構成について、図２を参照して説明する。図２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、デジタルビデオカメラ等の撮像装置、電子内視鏡、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。

[0107] 撮像素子１００は、図１に示したような構成の複数の有機光電変換素子１と、各有機光電変換素子の光電変換層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、複数の有機光電変換素子が１次元状又は二次元状に配列された構成となっている。

[0108] 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１０４と、接続部１０５と、接続部１０６と、受光層１０７と、対向電極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、読出し回路１１６とを備える。

[0109] 画素電極１０４は、図１に示した有機光電変換素子１の正孔捕集電極２０と同じ機能を有する。対向電極１０８は、図１に示した有機光電変換素子１の電子捕集電極４０と同じ機能を有する。受光層１０７は、図１に示した有機光電変換素子１の正孔捕集電極２０と電子捕集電極４０との間に設けられる受光層３０と同じ構成である。封止層１１０は、図１に示した有機光電変

換素子１の封止層５０と同じ機能を有する。画素電極１０４と、これに対向する対向電極１０８の一部と、これら電極で挟まれる受光層１０７と、画素電極１０４に対向する緩衝層１０９及び封止層１１０の一部とが、有機光電変換素子を構成している。

[0110] 基板１０１は、ガラス基板又は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。

[0111] 受光層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有機光電変換素子で共通の層である。

[0112] 対向電極１０８は、受光層１０７上に設けられた、全ての有機光電変換素子で共通の１つの電極である。対向電極１０８は、受光層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。

[0113] 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及び接続電極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。

[0114] 読出し回路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。読出し回路１１６は、例えばＣＣＤ、ＭＯＳ回路、又はＴＦＴ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。

[0115] 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。

[0116] 遮光層１１３は、封止層１１０上のカラーフィルタ１１１及び隔壁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受光層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、及び遮光層１１３上に形成されており、撮像素子１００全体を保護する。

[0117] このように構成された撮像素子１００では、光が入射すると、この光が受光層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。

[0118] 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、及び絶縁層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。

[0119] 次に、複数の画素電極１０４上に、受光層１０７、対向電極１０８、緩衝層１０９、封止層１１０を順次形成する。受光層１０７、対向電極１０８、封止層１１０の形成方法は、上記光電変換素子１の説明において記したとおりである。緩衝層１０９については、例えば真空抵抗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。

実施例 1

[0120] （実施例１）

基板として、ガラス基板を用意し、基板上に、ＴｉＮ正孔捕集電極（１５ｎｍ厚）をスパッタ法により成膜し、次いで、真空蒸着法により電子ブロッキング層（上記化合物１０）を成膜した（５０ｎｍ厚）。

[0121] 次に、第１のバルクヘテロ層（光電変換層）として、上記化合物１とC_{60}の混合層を共蒸着により成膜し（２０ｎｍ厚，C_{60}含有率７５体積％）、次いでその上に第２のバルクヘテロ層（光電変換層）として、上記化合物１とC_{60}の混合層（３８０ｎｍ厚，C_{60}含有率６５体積％）を同様に共蒸着により成膜した。電子ブロッキング層、バルクヘテロ層の蒸着は、いずれも真空蒸着装置を用いて、５．０×１０$^{-4}$Ｐａ以下真空度で、蒸着速度３Å/sで成膜を行った。

[0122] 更に、複数のバルクヘテロ層からなる光電変換層上に、電子捕集電極としてＩＴＯ（酸化インジウム錫）をＤＣスパッタ法により、１０ｎｍの膜厚で形成し、更に、正孔捕集電極、電子ブロッキング層、光電変換層、電子捕集電極を被覆する封止層として、１００ｎｍ厚の酸化アルミニウム層を原子層堆積法により形成して本発明の光電変換素子を得た。

[0123] 作製した光電変換素子の電子捕集電極に正のバイアスを１０Ｖ印加した状態での光電変換効率及び光応答速度を測定した。光電変換効率の測定は、封止層側から、波長５５０ｎｍ、５０μＷ／ｃｍ^{2}の単色光を入射した時の光電流をソースメーターで検出して算出した。光応答速度は、素子に中心波長５２５ｎｍのＬＥＤ光を入射し、入射した光をオフにした時間から１００μs後における残像電流の割合にて評価した（100μｓ後の電流値／光入射時の電流値）。

[0124] （実施例２～５，比較例１～９）

バルクヘテロ層のフラーレン（C_{60}）含有率又は第１のバルクヘテロ層の膜厚を変化させた以外は実施例１と同様にして、各例の光電変換素子を作製し、実施例１と同様にして光電変換効率及び光応答速度を評価した。評価結果は、各例の電子ブロッキング層及びバルクヘテロ層（光電変換層）の条件と共に表１に示した。表１において、光電変換効率は実施例１の光電変換効率を１とした場合の相対感度にて示してある。

[0125] 表１に示されるように、比較例１に対して、実施例１～５は、光電変換効率が低下することなく、光応答速度が改善する効果が得られた。比較例２は

、光応答速度は、実施例同等だが、光電変換層中の化合物１の含有量が少ないために光吸収率が小さく、光電変換効率が低下している。比較例３は、光電変換層中の膜厚を増加させることで光吸収量が増えたが、１０Ｖ印加時の光電変換層に印加される電界強度が低下するために、光電変換効率と光応答速度が低下している。比較例９はフラーレン（C_{60}）含有率の異なる光電変換層を積層しているが、電子ブロッキング層に隣接する層のフラーレン（C_{60}）含有率が７０％以下のため、応答速度が低下している。

[0126] 比較例４～８は、フラーレン（C_{60}）含有率の異なる光電変換層を積層し、電子ブロッキング層に隣接する層のフラーレン（C_{60}）含有率が７０％以上としているが、隣接する層間のフラーレン（C_{60}）含有率の差が１５％以上であるため、光応答速度が低下している。

[0127] 表２及び図３に、電子ブロッキング層に隣接する層のフラーレン（C_{60}）含有率が７０％以上である実施例及び比較例について、バルクヘテロ層間のフラーレン（C_{60}）含有率の差（Δ）と、残像（％）の関係を示す。図３には、Δ＝１５％超において、急激な応答速度が低下（残像の増加）が示されている。

[0128] （実施例６～１０、比較例１０～１６）

バルクヘテロ層（光電変換層）のｐ型有機半導体を化合物２に変更し、種々のフラーレン（C_{60}）含有率又は第１のバルクヘテロ層の膜厚にて各例の光電変換素子を作製し、実施例１と同様にして光電変換効率及び光応答速度を評価した。評価結果は、各例の電子ブロッキング層及びバルクヘテロ層（光電変換層）の条件と共に表３に示した。表３において、光電変換効率は実施例１０の光電変換効率を１とした場合の相対感度にて示してある。

[0129] 比較例１０に対して、実施例６～１０は、光電変換効率が低下することなく、光応答速度が改善する効果が得られた。実施例１０は、フラーレン（C_{60}）含有率の異なるバルクヘテロ層を３層積層しているが、光電変換層中の化合物３の含有量を、より増やすことができるため、光吸収率が増加し光電変換効率が向上している。

[0130] 比較例１１は、光応答速度は、実施例同等だが、光電変換層中の化合物３の含有量が少ないために光吸収率が小さく、光電変換効率が低下している。比較例１２は、光電変換層中の膜厚を増加させることで光吸収量が増えたが、１０Ｖ印加時の光電変換層に印加される電界強度が低下するために、光電変換効率と光応答速度が低下している。

[0131] 比較例１６はフラーレン（C_{60}）含有率の異なる光電変換層を積層しているが、電子ブロッキング層に隣接する層のフラーレン（C_{60}）含有率が７０％以下のため、応答速度が低下している。比較例１３～１５は、フラーレン（C_{60}）含有率の異なる光電変換層を積層し、電子ブロッキング層に隣接する層のフラーレン比率が７０％以上としているが、隣接する層間のフラーレン（C_{60}）含有率の差が１５％以上であるため、光応答速度が低下している。

[0132] 表４、図４に、電子ブロッキング層に隣接する層のフラーレン（C_{60}）含有率が７０％以上の実施例及び比較例について、バルクヘテロ層間のフラーレン（C_{60}）含有率の差（Δ）と、残像（％）の関係を示す。

[0133] 図４においても、Δ＝１５％超において、急激な応答速度が低下（残像の増加）が示されている。

[表1]

	電子ブロッキング層		第1のバルクヘテロ層			第2のバルクヘテロ層			相対感度	残像(%)
	材料	膜厚(nm)	P型材料	C_{60}比率(%)	膜厚(nm)	P型材料	C_{60}比率(%)	膜厚(nm)		
実施例1	化合物10	50	化合物1	75	20	化合物1	67	380	1	0.04
実施例2	化合物10	50	化合物1	75	20	化合物1	60	380	1	0.04
実施例3	化合物10	50	化合物1	72	20	化合物1	65	380	1	0.05
実施例4	化合物10	50	化合物1	71	20	化合物1	60	380	1	0.05
実施例5	化合物10	50	化合物1	70	20	化合物1	65	380	1	0.05
比較例1	化合物10	50	化合物1	65	400				1	0.16
比較例2	化合物10	50	化合物1	75	400				0.9	0.04
比較例3	化合物10	50	化合物1	75	660				0.93	0.09
比較例4	化合物10	50	化合物1	75	20	化合物1	55	380	1	0.19
比較例5	化合物10	50	化合物1	75	20	化合物1	45	380	1	0.35
比較例6	化合物10	50	化合物1	75	20	化合物1	40	380	1	0.42
比較例7	化合物10	50	化合物1	75	20	化合物1	58	380	1	0.16
比較例8	化合物10	50	化合物1	75	20	化合物1	50	380	1	0.32
比較例9	化合物10	50	化合物1	65	20	化合物1	55	380	1	0.17

[表2]

	Δ(%)	残像(%)
実施例1	8	0.04
実施例2	15	0.04
実施例3	7	0.05
実施例4	11	0.05
実施例5	5	0.05
比較例2	0	0.04
比較例4	20	0.19
比較例5	30	0.35
比較例6	35	0.42
比較例7	17	0.16
比較例8	25	0.32

※Δ：光電変換層1と光電変換層2の比率の差

[表3]

	電子ブロッキング層		第1のバルクヘテロ層			第2のバルクヘテロ層			第3のバルクヘテロ層			相対感度	残像(%)
	材料	膜厚(nm)	P型材料	C_{60}比率(%)	膜厚(nm)	P型材料	C_{60}比率(%)	膜厚(nm)	P型材料	C_{60}比率(%)	膜厚(nm)		
実施例6	化合物10	50	化合物2	75	20	化合物2	67	380				1	0.02
実施例7	化合物10	50	化合物2	70	20	化合物2	60	380				1	0.03
実施例8	化合物10	50	化合物2	75	20	化合物2	65	380				1	0.02
実施例9	化合物10	50	化合物2	70	20	化合物2	60	380				1	0.03
実施例10	化合物10	50	化合物2	75	20	化合物2	65	20	化合物2	65	380	1.1	0.02
比較例10	化合物10	50	化合物2	65	400							1	0.23
比較例11	化合物10	50	化合物2	75	400							0.8	0.02
比較例12	化合物10	50	化合物2	75	660							0.85	0.15
比較例13	化合物10	50	化合物2	75	20	化合物2	55	380				1	0.24
比較例14	化合物10	50	化合物2	75	20	化合物2	45	380				1	0.42
比較例15	化合物10	50	化合物2	75	20	化合物2	40	380				1	0.53
比較例16	化合物10	50	化合物2	65	20	化合物2	55	380				1	0.25

[表4]

	Δ(%)	残像(%)
実施例6	8	0.04
実施例7	15	0.04
実施例8	7	0.05
実施例9	11	0.05
実施例10	5	0.05
比較例13	0	0.04
比較例14	20	0.19
比較例15	30	0.35

Δ：光電変換層1と光電変換層2の比率の差

※実施例10は、光電変換層1と光電変換層2との比率の差、
光電変換層2と光電変換層3との比率の差

請求の範囲

[請求項1] 一対の電極と、前記一対の電極に挟持された少なくとも光電変換層を含む受光層を有する有機光電変換素子であって、

前記光電変換層と一方の前記電極との間に備えられた電子ブロッキング層を有し、

前記光電変換層が、フラーレンとｐ型有機半導体とが混合されてなる複数層のバルクヘテロ層からなり、

前記複数層のバルクヘテロ層は、前記電子ブロッキング層側の層ほど前記フラーレンの含有率が高くなるように積層されてなり、

前記電子ブロッキング層に隣接する前記バルクヘテロ層の前記フラーレンの含有率が７０体積％以上であり、且つ、隣接するバルクヘテロ層同士の前記フラーレンの含有率の差が１５体積％以下であることを特徴とする光電変換素子。

[請求項2] 前記バルクヘテロ層のフラーレンの混合比率が最も低い層の前記フラーレンの含有率が５０体積％以上であることを特徴とする請求項１に記載の光電変換素子。

[請求項3] 前記電子ブロッキング層と隣接する層の膜厚が５０ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１又は２に記載の光電変換素子。

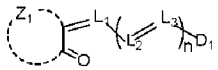
[請求項4] 前記複数層のバルクヘテロ層が２層からなることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の光電変換素子。

[請求項5] 他方の電極が、受光側に配された透明電極であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の光電変換素子。

[請求項6] 前記一対の電極に外部から印加される電圧を前記一対の電極間の距離で割った値が１×１０^{5}Ｖ／ｃｍ～１×１０^{7}Ｖ／ｃｍであることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の光電変換素子。

[請求項7] 前記ｐ型有機半導体材料は、下記一般式（１）で表される化合物を含む請求項１～６のいずれか１項に記載の光電変換素子の製造方法。

[化1]



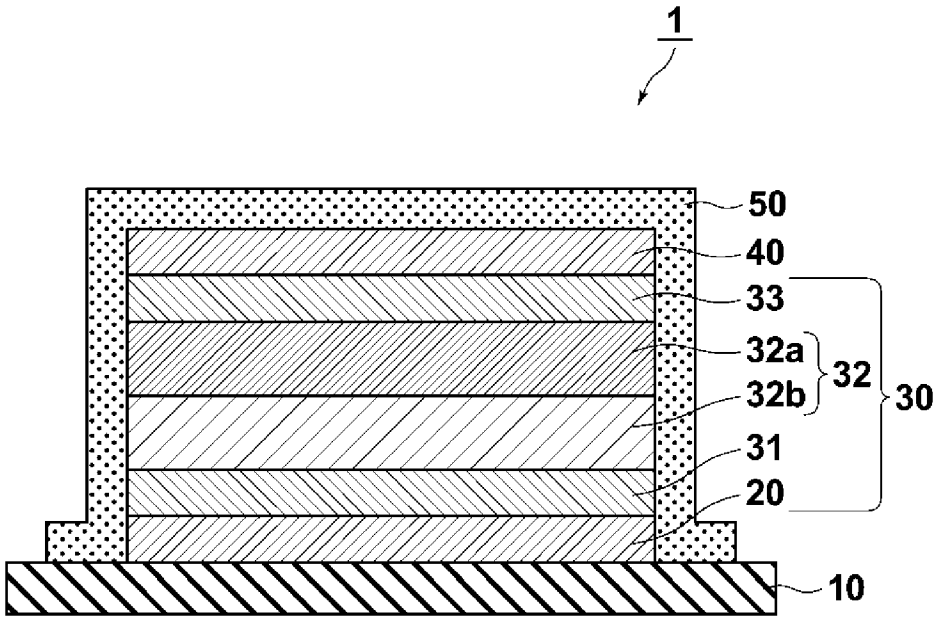
・・・（1）

（一般式（１）中、Z_1は少なくとも２つの炭素原子を含む環であって、５員環、６員環、または５員環および６員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。L_1、L_2、およびL_3はそれぞれ独立に無置換メチン基、または置換メチン基を表す。D_1は原子群を表す。ｎは０以上の整数を表す。）

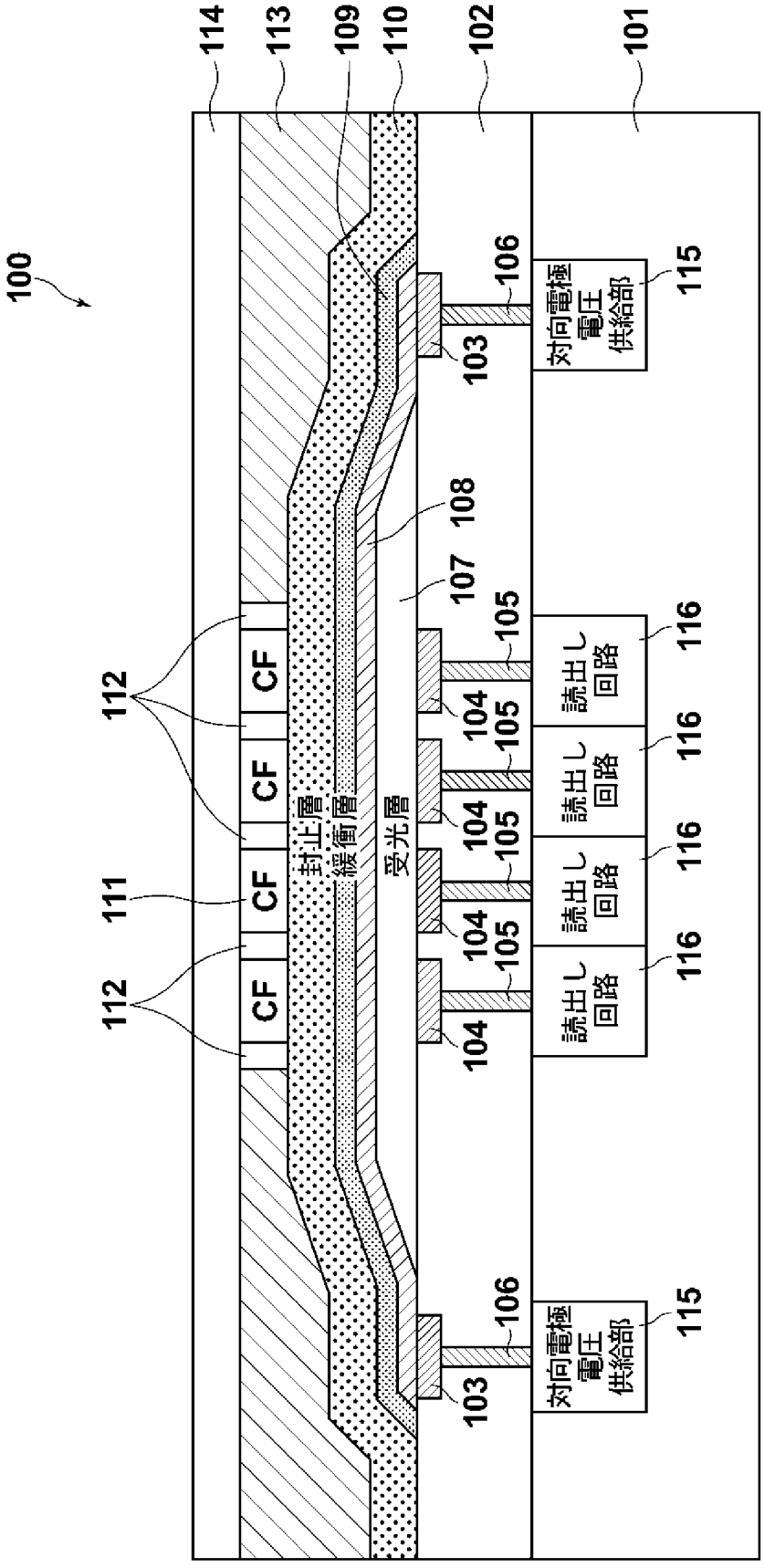
[請求項8] 複数の、請求項１～７のいずれかに記載の光電変換素子と、
前記光電変換素子の前記光電変換層で発生した電荷に応じた信号を読み出す信号読出し回路が形成された回路基板とを備えてなることを特徴とする光センサ。

[請求項9] 撮像素子であることを特徴とする請求項８に記載の光センサ。

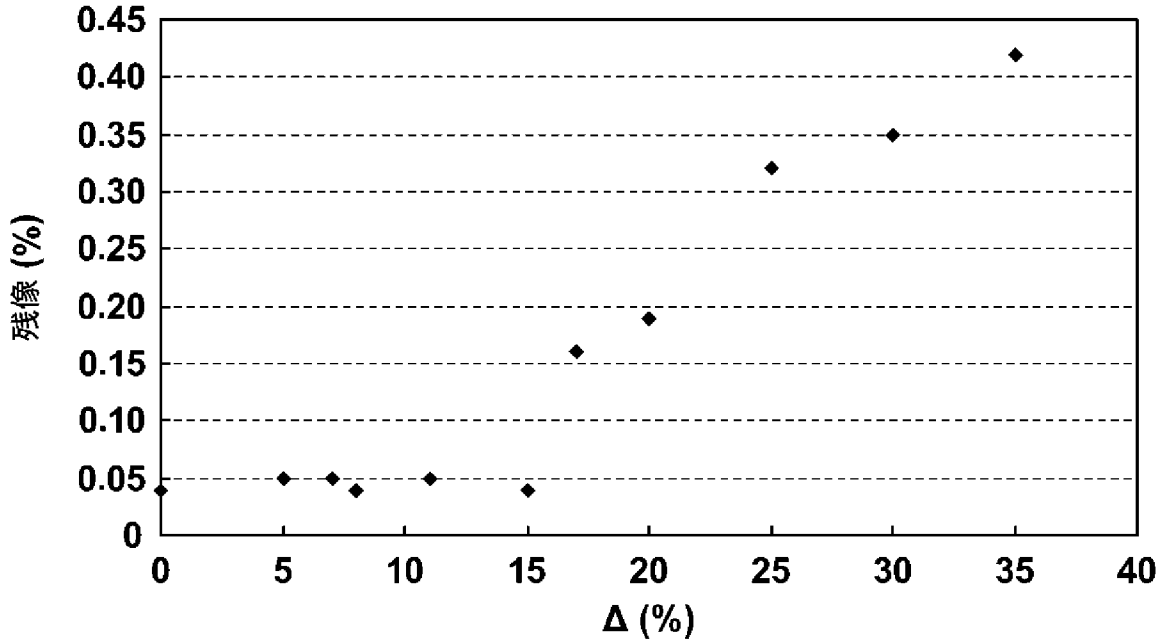
[図1]



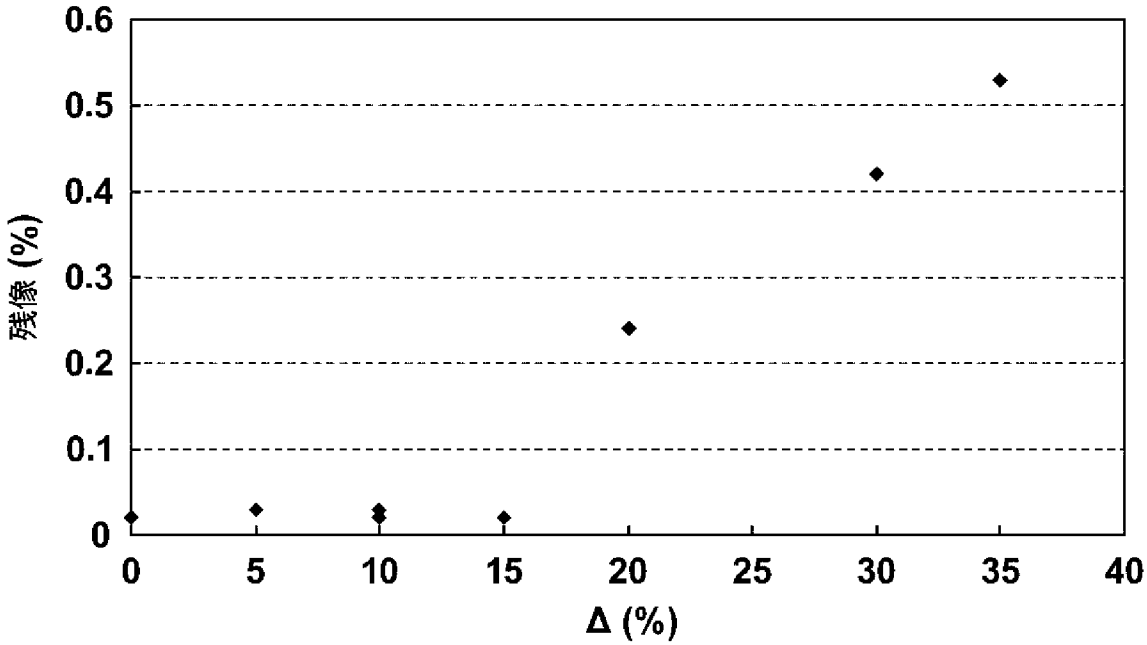
[図2]


100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
CF
封止層
緩衝層
受光層
対向電極
電圧
供給部
読出し
回路

[図3]


0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0
残像 (%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
Δ (%)

[図4]


0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
残像 (%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
Δ (%)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/005558

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L31/10(2006.01)i, *H01L27/146*(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)
H01L31/10, H01L27/146

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X Y	JP 2011-204802 A (Fujifilm Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), paragraphs [0040] to [0050], [0082] to [0109], [0113]; fig. 5 (Family: none)	1,2,5,7-9 3,4,6
Y	JP 2009-99866 A (Fujifilm Corp.), 07 May 2009 (07.05.2009), paragraphs [0009], [0025], [0034], [0057], [0116] to [0120] & US 2009/0101953 A1	3,4,6

☐ 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
06 December, 2013 (06.12.13)	17 December, 2013 (17.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／００５５５８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/10(2006.01)i, H01L27/146(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.　H01L31/10, H01L27/146

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
X Y	JP 2011-204802 A（富士フイルム株式会社）2011.10.13,　【００４０】～【００５０】、【００８２】～【０１０９】、【０１１３】、図５（ファミリーなし）	1,2,5,7-9 3,4,6
Y	JP 2009-99866 A（富士フイルム株式会社）2009.05.07,　【０００９】、【００２５】、【００３４】、【００５７】、【０１１６】～【０１２０】& US 2009/0101953 A1	3,4,6

☐　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
０６．１２．２０１３	１７．１２．２０１３

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　９７１２
金高　敏康
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５