

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7086573号

(P7086573)

(45)発行日 令和4年6月20日(2022.6.20)

(24)登録日 令和4年6月10日(2022.6.10)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 L 51/42 (2006.01)

H 0 1 L 31/08

T

H 0 1 L 27/146 (2006.01)

H 0 1 L 27/146

E

C 0 7 D 209/86 (2006.01)

C 0 7 D 209/86

C 0 7 D 333/78 (2006.01)

C 0 7 D 333/78

C 0 7 D 333/20 (2006.01)

C 0 7 D 333/20

請求項の数 15 (全45頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-221684(P2017-221684)
 (22)出願日 平成29年11月17日(2017.11.17)
 (65)公開番号 特開2019-96632(P2019-96632A)
 (43)公開日 令和1年6月20日(2019.6.20)
 審査請求日 令和2年10月30日(2020.10.30)

(73)特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74)代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (74)代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (72)発明者 塩原 悟
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 キヤノン株式会社内
 (72)発明者 野口 萌恵
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 キヤノン株式会社内
 (72)発明者 山口 智奈
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電変換素子、及びこれを用いた光エリアセンサ、撮像素子、撮像装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、アノードと、光電変換層と、カソードと、をこの順で有し、前記光電変換層が少なくとも第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体とからなる光電変換素子において、

前記第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体はいずれも低分子有機半導体であり、

前記第一の有機半導体がn型半導体であり、前記第二の有機半導体がp型半導体であり、前記第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体の質量比が、

第一の有機半導体 第二の有機半導体 第三の有機半導体

であり、

前記第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体の合計を100質量%とした時、前記第二の有機半導体の含有量が6質量%以上であり、前記第三の有機半導体の含有量が3質量%以上であって、

前記第二の有機半導体及び前記第三の有機半導体は、それぞれ、下記一般式[2]乃至[5]で示される化合物、下記一般式[28]で示される化合物から選ばれ、前記第二の有機半導体と前記第三の有機半導体の少なくともいずれかが、下記一般式[28]で示される化合物であり、

前記第一の有機半導体と前記第二の有機半導体とを有する光電変換層を備えた光電変換素子と、前記第一の有機半導体と前記第三の有機半導体とを有する光電変換層を備えた光電

変換素子と、の2つの光電変換素子を構成した場合に、前記2つの光電変換素子の入射光に対する外部量子効率の分光感度スペクトルにおけるピークの波長が等しい、または下記式(1)(2)を満たすことを特徴とする光電変換素子。

$$1 > 2 \quad \dots (1)$$

$$|E_g| = 0.052 \text{ eV} \quad \dots (2)$$

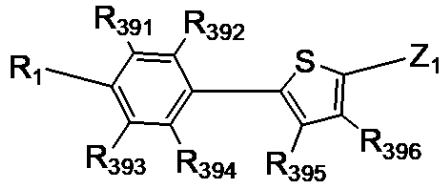
(1: 前記2つの光電変換素子のうち短波長側に前記ピークを有する光電変換素子の、外部量子効率/光電変換層の吸収率で示される変換効率)

2: 前記2つの光電変換素子のうち長波長側に前記ピークを有する光電変換素子の前記変換効率

E_g : 前記2つの光電変換素子の前記ピークの波長の差から決まるエネルギー差)

10

【化1】



[28]

(一般式[28]において、

R₁は水素原子、ハロゲン原子、置換或いは無置換のアルキル基、置換或いは無置換のアルコキシ基、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基、置換或いは無置換のビニル基、置換或いは無置換のアミノ基、シアノ基を表す。

20

R₃₉₁乃至R₃₉₆は水素原子、ハロゲン原子、置換或いは無置換のアルキル基、置換或いは無置換のアルコキシ基、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基、置換或いは無置換のビニル基、置換或いは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。R₃₉₁乃至R₃₉₆のうちの隣接する2つは、互いに結合して環を形成してもよい。

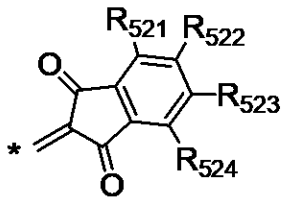
Z₁はハロゲン原子、シアノ基、置換或いは無置換のヘテロアリール基又は以下の一般式[1-1]乃至[1-9]で表される置換基のいずれかを表す。

30

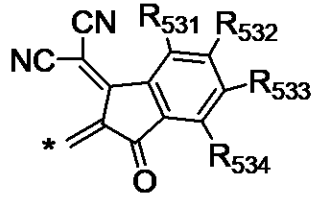
40

50

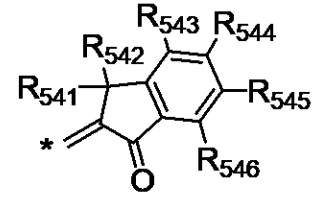
【化 2】



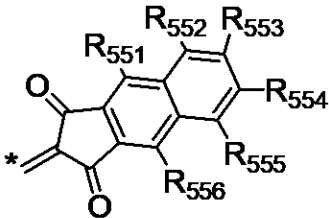
[1-1]



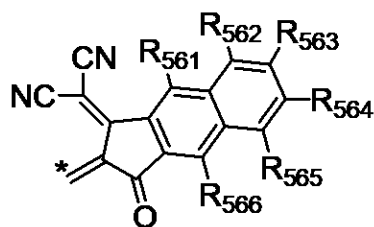
[1-2]



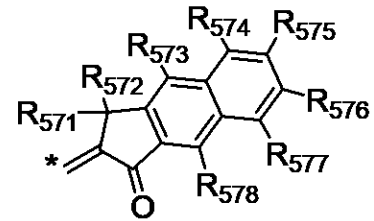
[1-3]



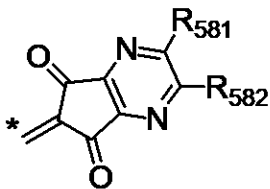
[1-4]



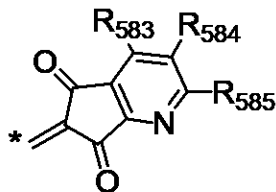
[1-5]



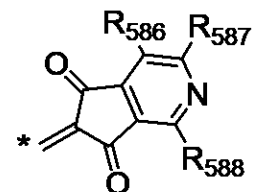
[1-6]



[1-7]



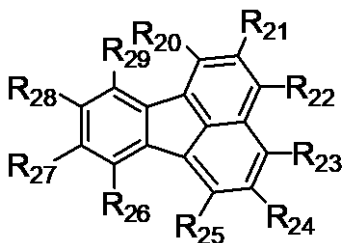
[1-8]



[1-9]

(一般式 [1 - 1] 乃至 [1 - 9] において、R 5 2 1 乃至 R 5 8 8 は水素原子、ハロゲン原子、置換或いは無置換のアルキル基、置換或いは無置換のアルコキシ基、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基、置換或いは無置換のビニル基、置換或いは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。* は炭素原子との結合位置を表す。)

【化 3】



[2]

(一般式 [2] において、R 2 0 乃至 R 2 9 は水素原子、ハロゲン原子、置換或いは無置換のアルキル基、置換或いは無置換のアルコキシ基、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基、置換或いは無置換のビニル基、置換或いは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。R 2 0 乃至 R 2 9 のうちの隣り合う 2 つは互いに結合して環を形成してもよい。)

10

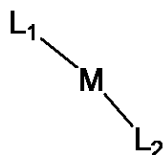
20

30

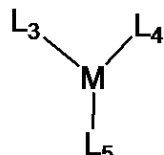
40

50

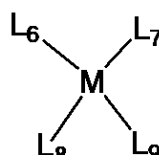
【化 4】



[3]



[4]



[5]

(一般式 [3] 乃至 [5] において、
Mは金属原子であり、前記金属原子は酸素原子又はハロゲン原子を置換基として有してもよい。

L₁乃至L₉は金属Mに配位する配位子であって、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基からなり、それぞれL₁乃至L₉のうちの隣り合う2つは互いに結合して環を形成してもよい配位子を表す。)

【請求項 2】

前記第二の有機半導体及び前記第三の有機半導体は、それぞれ、前記一般式 [2] で示される化合物、前記一般式 [2 8] で示される化合物から選ばれ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】

前記第二の有機半導体と前記第三の有機半導体のいずれもが、前記一般式 [2 8] で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換素子。

【請求項 4】

前記一般式 [2 8] において、前記 R₃₉₄と前記 R₃₉₅とが結合して環を形成していることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 5】

前記短波長側に前記ピークを有する光電変換素子の光電変換層は前記第一の有機半導体と前記第二の有機半導体からなることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 6】

前記第二の有機半導体に対する、前記第三の有機半導体の質量比が、0.12以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 7】

前記第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体の合計を100質量%とした時、前記第二の有機半導体の含有量が10質量%以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 8】

前記第三の有機半導体がp型半導体であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 9】

前記第一の有機半導体は、フラレン又はフラレン誘導体であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 10】

前記フラレン又はフラレン誘導体は、フラレン C₆₀であることを特徴とする請求項 9 に記載の光電変換素子。

【請求項 11】

光電変換素子を備えた複数の画素を有し、前記複数の画素が二次元に配置されている光エリارسンサであって、
前記光電変換素子は請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の光電変換素子であることを特徴とする光エリارسンサ。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

光電変換素子と前記光電変換素子に接続されている読み出し回路とを備えた複数の画素、及び、前記画素に接続されている信号処理回路、を有する撮像素子であって、前記光電変換素子は請求項 1 乃至 1 0 のいずれか一項に記載の光電変換素子であることを特徴とする撮像素子。

【請求項 1 3】

複数のレンズを有する撮像光学部と、前記撮像光学部を通過した光を受光する撮像素子とを有し、前記撮像素子が請求項 1 2 に記載の撮像素子であることを特徴とする撮像装置。

【請求項 1 4】

前記撮像装置は、外部からの信号を受信する受信部をさらに有し、前記信号は、前記撮像装置の撮像範囲、撮像の開始、撮像の終了の少なくともいずれかを制御する信号であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の撮像装置。

10

【請求項 1 5】

前記撮像装置は、取得した画像を外部に送信する送信部をさらに有することを特徴とする請求項 1 3 又は 1 4 に記載の撮像装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、有機半導体で構成される光電変換層を備えた光電変換素子に関する。

【背景技術】

20

【0 0 0 2】

近年、有機化合物からなる光電変換層を備え、信号読み出し用基板上に形成された構造を有する固体撮像素子の開発が進んでいる。

上記有機光電変換層の一般的な構造としては、p型有機半導体とn型有機半導体の二つの有機化合物を混合する事で形成されるバルクヘテロ構造が挙げられ、そこに第三の有機半導体を加える事で、より高い性能を発現する光電変換素子の開発が行われている。

特許文献 1 には、温度上昇に伴う暗電流の上昇を抑制した耐熱性に優れた光電変換層として、p型有機半導体とn型有機半導体のバルクヘテロ構造に加えて、少量の低分子有機化合物を含有する構造が開示されている。また、特許文献 2 には、電子受容性材料に加えて、2種以上の電子供与性の高分子有機材料を含有する構造とすることで、入射光の吸収効率を向上した光電変換層が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 3】

【文献】特開 2 0 1 5 - 9 2 5 4 6 号公報

特開 2 0 0 5 - 3 2 7 9 3 号公報

国際公開第 2 0 1 4 / 1 0 4 3 1 5 号パンフレット

【非特許文献】

【0 0 0 4】

【文献】Advanced Functional Materials, 2011, Volume 21, 4, p. 699 - 707

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

特許文献 1 及び 2 には、有機化合物からなる光電変換層として、p型有機半導体とn型有機半導体に加えて第三の化合物を添加することにより、温度上昇に伴う暗電流上昇を抑制する、或いは、入射光の吸収効率を上昇させることが開示されている。しかしながら、光電変換素子の常温における暗電流を低減する構成については開示がない。

本発明の課題は、p型有機半導体とn型有機半導体のバルクヘテロ構造からなる光電変換層を有する光電変換素子において、暗電流の低減と感度向上を図り、該光電変換素子を用

50

いて、低ノイズの光エリアセンサ、撮像素子、撮像装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の第一は、少なくとも、アノードと、光電変換層と、カソードと、をこの順で有し、前記光電変換層が少なくとも第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体とからなる光電変換素子において、

前記第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体はいずれも低分子有機半導体であり、

前記第一の有機半導体がn型半導体であり、前記第二の有機半導体がp型半導体であり、

前記第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体の質量比が、

第一の有機半導体 第二の有機半導体 第三の有機半導体

であり、

前記第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体の合計を100質量%とした時、前記第二の有機半導体の含有量が6質量%以上であり、前記第三の有機半導体の含有量が3質量%以上であって、

前記第二の有機半導体及び前記第三の有機半導体は、それぞれ、下記一般式[2]乃至[5]で示される化合物、下記一般式[28]で示される化合物から選ばれ、前記第二の有機半導体と前記第三の有機半導体の少なくともいずれかが、下記一般式[28]で示される化合物であり、

前記第一の有機半導体と前記第二の有機半導体とを有する光電変換層を備えた光電変換素子と、前記第一の有機半導体と前記第三の有機半導体とを有する光電変換層を備えた光電変換素子と、の2つの光電変換素子を構成した場合に、前記2つの光電変換素子の入射光に対する外部量子効率の分光感度スペクトルにおけるピークの波長が等しい、または下記式(1)(2)を満たすことを特徴とする光電変換素子である。

$$1 > 2 \dots (1)$$

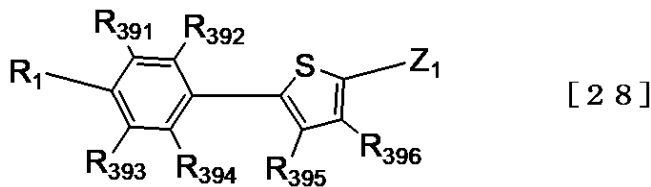
$$|E_g| = 0.052 \text{ eV} \dots (2)$$

(1)：前記2つの光電変換素子のうち短波長側に前記ピークを有する光電変換素子の、外部量子効率/光電変換層の吸収率で示される変換効率

2：前記2つの光電変換素子のうち長波長側に前記ピークを有する光電変換素子の前記変換効率

E_g：前記2つの光電変換素子の前記ピークの波長の差から決まるエネルギー差)

【化1-1】



(一般式[28]において、

R₁は水素原子、ハロゲン原子、置換或いは無置換のアルキル基、置換或いは無置換のアルコキシ基、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基、置換或いは無置換のビニル基、置換或いは無置換のアミノ基、シアノ基を表す。

R₃₉₁乃至R₃₉₆は水素原子、ハロゲン原子、置換或いは無置換のアルキル基、置換或いは無置換のアルコキシ基、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基、置換或いは無置換のビニル基、置換或いは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。R₃₉₁乃至R₃₉₆のうちの隣接する2つは、互いに結合して環を形成してもよい。

Z₁はハロゲン原子、シアノ基、置換或いは無置換のヘテロアリール基又は以下の一般式[1-1]乃至[1-9]で表される置換基のいずれかを表す。

10

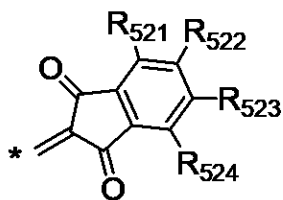
20

30

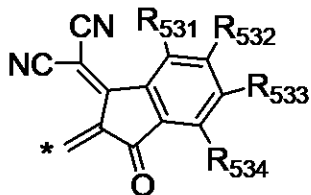
40

50

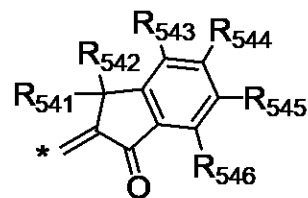
【化1-2】



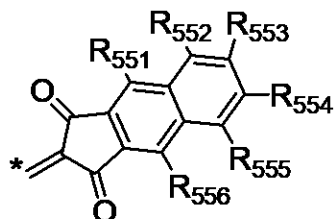
[1-1]



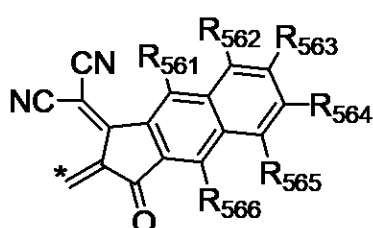
[1-2]



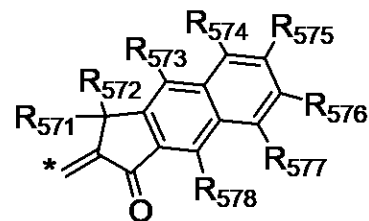
[1-3]



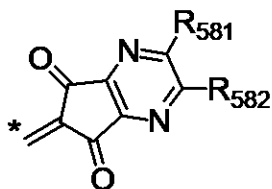
[1-4]



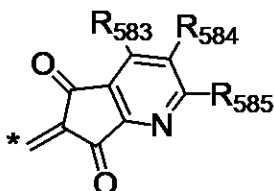
[1-5]



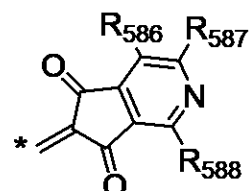
[1-6]



[1-7]



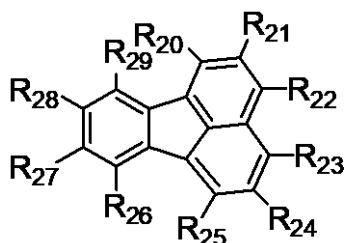
[1-8]



[1-9]

(一般式 [1-1] 乃至 [1-9] において、R₅₂₁ 乃至 R₅₈₈ は水素原子、ハロゲン原子、置換或いは無置換のアルキル基、置換或いは無置換のアルコキシ基、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基、置換或いは無置換のビニル基、置換或いは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。* は炭素原子との結合位置を表す。)

【化1-3】



[2]

(一般式 [2] において、

R₂₀ 乃至 R₂₉ は水素原子、ハロゲン原子、置換或いは無置換のアルキル基、置換或いは無置換のアルコキシ基、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基、置換或いは無置換のビニル基、置換或いは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。R₂₀ 乃至 R₂₉ のうちの隣り合う2つは互いに結合して環を形成してもよい。)

10

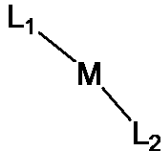
20

30

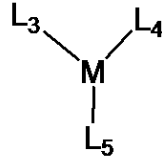
40

50

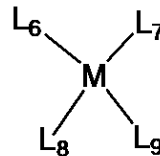
【化 1 - 4】



[3]



[4]



[5]

(一般式 [3] 乃至 [5] において、

Mは金属原子であり、前記金属原子は酸素原子又はハロゲン原子を置換基として有してもよい。

L₁乃至L₉は金属Mに配位する配位子であって、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基からなり、それぞれL₁乃至L₉のうちの隣り合う2つは互いに結合して環を形成してもよい配位子を表す。)

本発明の第二は、光電変換素子を備えた複数の画素を有し、前記複数の画素が二次元に配置されている光エリアセンサであって、

前記光電変換素子は本発明第一の光電変換素子であることを特徴とする。

本発明の第三は、光電変換素子と前記光電変換素子に接続されている読み出し回路とを備えた複数の画素、及び、前記画素に接続されている信号処理回路、を有する撮像素子であって、

前記光電変換素子は本発明第一の光電変換素子であることを特徴とする。

本発明の第四は、複数のレンズを有する撮像光学部と、前記撮像光学部を通過した光を受光する撮像素子とを有し、前記撮像素子が本発明第三の撮像素子であることを特徴とする撮像装置である。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明によれば、光電変換層を3種類の低分子有機半導体で構成することによって、低暗電流でかつ感度の高い光電変換が可能な光電変換素子が提供される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 8 】

【図 1】光電変換層における暗電流の生成メカニズムを示す模式図である。

【図 2】本発明に係る第三の有機半導体の効果について説明するための模式図である。

【図 3】直方体に近似した第一の有機半導体と第二の有機半導体の混合膜の模式図である。

【図 4】三元素子と、構成可能な二元素子との関係を表す概念図である。

【図 5】本発明の光電変換素子の一実施形態の断面模式図である。

【図 6】図 5 に記載の光電変換素子を含む画素の一例の等価回路図である。

【図 7】本発明の光電変換素子を用いた光電変換装置の構成を模式的に示す平面図である。

【図 8】実施例の光電変換素子の変換効率の上昇率を E_g に対してプロットした図である。

【図 9】本発明の実施例の光電変換素子の暗電流値のアレニウスプロットを示した図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

本発明について、適宜図面を参照しながら実施形態について詳細に説明するが、本発明は以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

【 0 0 1 0 】

本発明の光電変換素子は、アノードとカソードとの間に、有機化合物からなる光電変換層を備えた光電変換素子の暗電流低減に関するものである。本発明においては、係る光電変換層を構成する有機化合物として、p型有機半導体とn型有機半導体とを併用し、さらに

10

20

30

40

50

、第三の有機半導体を添加することによって、暗電流を低減し、感度を向上することを特徴としている。本発明において、光電変換層を構成するp型有機半導体とn型有機半導体及び第三の有機半導体はいずれも低分子有機半導体である。

【0011】

本明細書においては、「二元素子」と「三元素子」という言葉を用いる場合がある。「二元素子」とは、第一の有機半導体、第二の有機半導体及び第三の有機半導体から選択される、一種のp型半導体と一種のn型半導体の二元構成の混合膜を光電変換層とする光電変換素子のことである。また、「三元素子」とは、第一の有機半導体、第二の有機半導体及び第三の有機化合物の三元構成の混合膜を光電変換層とする光電変換素子のことである。

【0012】

(光電変換層)

先ず、本発明の特徴である光電変換層について説明する。

光電変換層は、光を吸収することでその光量に応じた電荷を発生する。本発明に係る光電変換層は、少なくとも、第一の有機半導体と、第二の有機半導体と、第三の有機半導体と、を含有し、これらの有機半導体はいずれも低分子有機半導体である。また、第一の有機半導体と第二の有機半導体とは、一方がp型有機半導体(以下、「p型半導体」と記す)であり、他方がn型有機半導体(以下、「n型半導体」と記す)である。具体的には、第一の有機半導体と第二の有機半導体のうち酸化電位が小さい方がp型半導体である。光電変換層中に、p型半導体とn型半導体を混合することにより、外部量子効率(感度)を向上させることができる。

【0013】

本発明において、第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体の質量比は、第一の有機半導体 第二の有機半導体 第三の有機半導体である。

尚、第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体において、光電変換層における含有量(質量%)が等しい場合には、分子量が大きい有機半導体から順に第一、第二、第三とする。即ち、3種類の有機半導体が等しく質量で含有されている場合には、最も分子量が大きい有機半導体が第一の有機半導体であり、最も分子量が小さい有機半導体が第三の有機半導体である。また、3種類の有機半導体のうち、2種類の含有量が等しく、残りの1種類の含有量が先の2種類よりも多い場合、上記2種類の有機半導体のうち、分子量が大きい方が第二の有機半導体で、小さい方が第三の有機半導体である。また、3種類の有機半導体のうち、2種類の含有量が等しく、残りの1種類の含有量が先の2種類よりも少ない場合、上記2種類の有機半導体のうち、分子量が大きい方が第一の有機半導体で、小さい方が第二の有機半導体である。

【0014】

また、本発明の光電変換層は、少なくとも第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体により構成されていればよいが、光電変換機能や本発明の効果である暗電流低減効果を損ねない範囲で、これら以外の材料を含んでいても構わない。他の材料の含有量は、第三の有機半導体の含有量以下であってよい。他の材料の含有量と第三の有機半導体の含有量とが等しい場合、分子量が大きい方が第三の有機半導体である。

【0015】

本発明の第三の有機半導体は、第一の有機半導体と第二の有機半導体のみで光電変換層を構成した際に生じる暗電流を抑制するために添加される。第二の有機半導体がp型半導体である場合、第三の有機半導体もp型半導体であることが好ましく、同様に、第二の有機半導体がn型半導体である場合、第三の有機半導体もn型半導体であることが好ましい。第一の有機半導体と第二の有機半導体のうち、酸化電位の小さい方がp型半導体であり、酸化電位の大きい方がn型半導体である。第三の有機半導体の酸化電位が、第一の有機半導体と第二の有機半導体のうちp型半導体である化合物の酸化電位に近い場合は、第三の有機半導体はp型半導体である。同様に、第三の有機半導体の酸化電位が、第一の有機半導体と第二の有機半導体のうちn型半導体である化合物の酸化電位に近い場合は、第三の有機半導体はn型半導体である。これによって、第一の有機半導体よりも光電変換層中の

10

20

30

40

50

含有量が少ない第二の有機半導体の光電変換機能（第二の有機半導体が p 型半導体ならば電子ドナー機能、n 型半導体ならば電子アクセプタ機能）を、第三の有機半導体によって補うことができる。

【0016】

第三の有機半導体の薄膜の可視光領域（波長 400 nm 乃至 730 nm）での吸収率が最大となる波長は、第一の有機半導体及び第二の有機半導体のそれぞれの可視光領域での吸収率が最大となる二つの波長の間の波長であることが好ましい。これによって、第一の有機半導体と第二の有機半導体の吸収帯の間の波長領域の吸収を第三の有機半導体で効率的に補うことができる。

【0017】

また、第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体の合計量を 100 質量%とした時、第二の有機半導体の含有量が 6 質量%以上であり、第三の有機半導体の含有量が 3 質量%以上である。本発明者等は、有機半導体の組成をこのような関係とすることで良好な特性を示す光電変換素子を作製できることを見出した。以下に詳細を説明する。

【0018】

従来の p 型半導体と n 型半導体とを混合して形成したバルクヘテロ構造の光電変換層は、光電変換層中の含有量（質量%）がより多い第一の有機半導体とより少ない第二の有機半導体の 2 種類を併用する二元構成である。係る光電変換層では、第一の有機半導体と第二の有機半導体が、互いの吸収波長領域を補い合うことによって、パンクロマティックな吸収を得ることができる。そして係る構成では、第二の有機半導体の光電変換層中における含有量がより多い方が、十分なパンクロマティックな吸収を実現することができる。

【0019】

しかしながら、本発明者等は、第二の有機半導体の含有量が多くなるに従い、光電変換素子に電圧印加した際の暗電流が増大することを知見した。以下にその理由を図面を用いて説明する。

図 1 は光電変換層における、基本的な暗電流の生成メカニズムを示す模式図であり、p 型半導体と n 型半導体の単分子における、HOMO（最高被占軌道）準位、LUMO（最低空軌道）準位の関係を図示している。図 1 に示す p 型半導体の HOMO 準位に存在する電子が、熱エネルギーによって n 型半導体の LUMO 準位へ移動することにより、電荷分離を起こして暗電流が発生すると考えられる。その際の電子移動のエネルギー障壁が E_1 である。

ところが、第一の有機半導体と第二の有機半導体の混合膜中では、それぞれが同一化合物同士で会合し、例えば二量体を形成するなどによって、同一分子間のスタッキングによる相互作用が強まる。その結果、HOMO 準位、LUMO 準位の状態密度がエネルギー的な広がり形成する。

【0020】

図 2 は本発明に係る第三の有機半導体の効果を説明するための模式図である。図 2 中の実線は、第一の有機半導体が n 型半導体、第二の有機半導体が p 型半導体である場合の、第一の有機半導体と第二の有機半導体の二元構成の混合膜における、HOMO 準位、LUMO 準位の状態密度のエネルギー分布を模式的に表したものである。この場合の、状態密度のエネルギー的な広がりを考慮した電子移動のエネルギー障壁 E_2 は、単分子のエネルギー準位で考える際の E_1 よりも小さくなる。また、状態密度のエネルギー的な広がりが広いほど、 E_2 が小さくなり、暗電流が発生し易くなる。光電変換層中での第二の有機半導体の含有量が多くなるほど、第二の有機半導体同士で会合しやすくなると考えられ、HOMO 準位、LUMO 準位の状態密度のエネルギー的な広がりも広がり易いと考えられる。そのため、第二の有機半導体の含有量が多くなるに従い暗電流が増大すると考えられる。また、第一の有機半導体よりも光電変換層中の含有量が少ない第二の有機半導体は、特にその含有量に依存して、HOMO 準位、LUMO 準位の状態密度のエネルギー的な広がりが変化すると考えられる。

【0021】

10

20

30

40

50

上述の第二の有機半導体同士の会合による、HOMO準位、LUMO準位の状態密度のエネルギー的な広がりを形成する現象は、第二の有機半導体の含有量が、第一と第二の有機半導体の合計中、6質量%以上の場合に起こることが知られている。非特許文献1には、2種類の有機化合物の混合膜では、低濃度の有機化合物が6質量%以上で分子同士が会合することにより、該有機化合物の発光が長波長化して濃度消光する傾向が見え始めることが記載されている。発光が長波長化するということは、HOMO準位、LUMO準位の状態密度のエネルギー的な広がりが大きくなり、実効的なバンドギャップが小さくなっているためと考えられる。

【0022】

第二の有機半導体の含有量が多くなるに従い暗電流が増大することの対策として、本発明者等は、鋭意検討の結果、以下のことを発見した。それは、第二の有機半導体の含有量が6質量%以上の場合でも、第三の有機半導体を3質量%以上となるように混合することによって、第一の有機半導体と第二の有機半導体のみを混合した場合に比べて、暗電流を低減させることができるということである。尚、本発明において、第二の有機半導体の含有量が6質量%以上である、及び、第三の有機半導体の含有量が3質量%以上である、とは、いずれも第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体の合計量を100質量%とした時の含有量である。

【0023】

以下に、本発明者等が考察した第三の有機半導体を混合する事による暗電流低減効果の機構について、図2を用いて説明する。

図2中の破線は、第一の有機半導体がn型半導体、第二の有機半導体がp型半導体であり、それに加えて、第三の有機半導体を混合した三元構成の混合膜中における、HOMO準位、LUMO準位の状態密度のエネルギー分布を模式的に表したものである。第一の有機半導体と第二の有機半導体のみでの二元構成の混合膜の状態密度の分布を表した実線に比べて、状態密度のエネルギー的な広がりが抑えられていることが分かる。具体的に説明すると、第一の有機半導体と第二の有機半導体に加えて第三の有機半導体を混合すると、第二の有機半導体同士が会合し、スタッキングによる相互作用が強まることを抑制することができる。その結果、各準位の状態密度のエネルギー的な広がりを抑える事ができる。有機化合物の会合、二量体の形成や、スタッキングによる相互作用は、特に同一の化合物同士で起こり易いため、異なる化合物が混在する場合はそれが阻害されるのである。また、第三の有機半導体の混合による状態密度のエネルギー的な広がりを抑える効果は、第一の有機半導体に対しても供与される。しかしながら、第一の有機半導体よりも含有量の少ない第二の有機半導体の方が、第三の有機半導体を混合する事により、分子同士が会合せずに、分散性の高い状態を実現し易いので、各準位の状態密度のエネルギー的な広がりを大きく抑制しやすいと考えられる。

【0024】

図2では、第一の有機半導体がn型半導体、第二の有機半導体がp型半導体の場合を例として説明したが、第一の有機半導体がp型半導体、第二の有機半導体がn型半導体の場合においても、同様に第三の有機半導体を混合する効果は発現すると考えられる。尚、第三の有機半導体を加えたことによる効果は、第一の有機半導体と第二の有機半導体の含有量が等しい場合でも得られることがわかった。

【0025】

本発明では、第一、第二、第三の有機半導体の合計量を100質量%として、第三の有機半導体の含有量が3質量%以上で、第三の有機半導体の添加による暗電流低減効果を発現するが、好ましくは6質量%以上であり、特に好ましくは10質量%以上である。また、第二の有機半導体に対する、第三の有機半導体の質量比は0.12以上で、第二の有機半導体の会合を、第三の有機半導体によって効果的に抑制する事ができ、好ましい。係る質量比は、より好ましくは、0.24以上であり、特に好ましくは0.4以上である。

【0026】

本発明において、第一、第二、第三の有機半導体の合計量を100質量%として、第二の

10

20

30

40

50

有機半導体の含有量が6質量%以上の場合に、第三の有機半導体の添加による暗電流の低減効果を発現するが、10質量%以上でその効果が顕著となり、好ましい。特許文献3には、二つの化合物を混合した場合、混合濃度の低い方の化合物を10質量%以上とする場合に、顕著に発光の濃度消光が起こることが記載されている。よって、本発明においても、第一、第二、第三の有機半導体の合計量を100質量%とした時、第二の有機半導体が10質量%以上の場合に、第二の有機半導体同士が顕著な会合をすると考えられ、第三の有機半導体の添加効果がより顕著になると考えられる。また、第二の有機半導体を10質量%以上とすることで、第二の有機半導体の吸収帯の光の吸収率を高くすることができる。

【0027】

さらに本発明において、第一、第二、第三の有機半導体の合計量を100質量%とした時、第二の有機半導体が17質量%以上であることが好ましい。第二の有機半導体の含有量が17質量%以上の場合には、第二の有機半導体同士が面で接する確率が特に高くなる。そのため、より顕著なスタッキングによる相互作用を起こしやすく、その分、第三の有機半導体を混合した際の暗電流低減効果が顕著となるためである。その理由を、図3を用いて説明する。

10

【0028】

図3は、直方体に近似した第一の有機半導体と第二の有機半導体の二元構成の混合膜の模式図である。

低分子有機化合物の三次元的な形状は、有機化合物を形成する各原子の位置を三次元座標にプロットした際に、X、Y、Zの各座標軸の最大値と最小値の差が長さとなる辺を一边とする直方体に近似することができる。同じ大きさの直方体を三次元空間に充填した場合、図3に示すように、ある直方体Aの各面に対して、X軸方向に2個、Y軸方向に2個、Z軸方向に2個、合計6個の直方体Bが面で隣接する。図3には、直方体Aとその重心に加え、直方体Aに対して面で隣接する6個の直方体Bとその重心が示されている。ここで、混合膜中の含有量(質量%)が少ない第二の有機半導体を直方体Aにあてはめる。6個の直方体Bが全て第一の有機半導体である場合、第二の有機半導体同士が面で接することはない。一方、直方体Aが第二の有機半導体であり、6個の直方体Bのうち、少なくとも一つが第二の有機半導体である場合、第二の有機半導体同士が面で接することになる。つまり、第一の有機半導体と第二の有機半導体の混合膜において、第二の有機半導体の含有量が1/6、即ちおよそ17質量%以上の場合、該混合膜中で第二の有機半導体同士が面で接触し、強いスタッキングによる相互作用を起こし得ることが分かる。

20

30

【0029】

低分子有機化合物を直方体に近似した場合、面で接する場合に顕著なスタッキングによる相互作用が起こり易いが、辺で接する場合も程度は小さいがスタッキングによる相互作用が引き起こされることが考えられる。ここで、直方体Aに面で接する6個の直方体に加えて、辺で接する直方体の数は12個であり、合計18個である。つまり、第二の有機半導体同士が面もしくは辺で接するためには、混合膜中の含有量が1/18、即ちおよそ6質量%以上必要であり、最低でも、6質量%以上であれば、第三の有機半導体を混合することによる暗電流低減効果を発現することが分かった。これにより前述の、第二の有機半導体同士の会合によるHOMO準位、LUMO準位の状態密度のエネルギー的広がりを形成する現象は、第二の有機半導体の含有量6質量%以上で起こることが、非特許文献1の記載からのみならず、幾何学的な考察からも裏付けられた。

40

【0030】

以上の事から、本発明において、第一、第二、第三の有機半導体の合計量を100質量%とした時、第二の有機半導体が6質量%以上、好ましくは17質量%以上で、第三の有機半導体を混合することによる暗電流低減効果が幾何学的な考察から裏付けられた。

【0031】

尚、上記のように、本発明においては、第一の有機半導体と第二の有機半導体の混合膜に第三の有機半導体を添加したことによる暗電流低減効果は、第一、第二、第三の有機半導体の合計量を100質量%とした時、第二の有機半導体が6質量%以上で得られる。また

50

、暗電流低減効果は第三の有機半導体が3質量%以上で発現されるが、係る効果は、第二の有機半導体が第一の有機半導体と同量となるまで得られ、さらに、第三の有機半導体を第二の有機半導体と同量となるまで添加することができる。よって、本発明において、第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体の質量比は、
 第一の有機半導体 第二の有機半導体 第三の有機半導体
 となる。

【0032】

本発明において、暗電流を低減することでS/NのNを下げつつ、Sを向上させることも可能である。そのためには、第一の有機半導体、第二の有機半導体及び第三の有機半導体から選択される一種のp型半導体と一種のn型半導体から構成され、互いに異なる光電変換層を備えた2つの光電変換素子を構成した場合に、2つの光電変換素子の入射光に対する外部量子効率(EQE)の分光感度スペクトルにおけるピーク(EQEピーク)の波長が等しい、または下記式(1)(2)を満たすことが効果的であることを見出した。

10

【0033】

$$1 > 2 \cdot \dots (1)$$

$$|Eg| \leq 0.052 \text{ eV} \cdot \dots (2)$$

(1) : 2つの光電変換素子のうち短波長側にEQEピークを有する光電変換素子の変換効率

2 : 2つの光電変換素子のうち長波長側にEQEピークを有する光電変換素子の変換効率
 Eg : 2つの光電変換素子のEQEピークの波長の差から決まるエネルギー差

20

【0034】

入射光に対する吸収特性が優れていても、電荷分離する能力が低い場合には、感度の良い光電変換素子は得られない。吸収特性に並んで、光子から電子への変換効率もまた光電変換素子の感度を定める重要因子である。ここで、光電変換素子において、吸収した光子を電子に変換する確率として変換効率()を下記の関係とする。

$$\text{変換効率} () = EQE / \text{光電変換層の吸収率} \cdot \dots (3)$$

【0035】

ここで、EQE(External Quantum Efficiency)とは、量子効率(Quantum Efficiency)とも呼ばれ、光電変換素子に入射した全光子数が電気信号に変わる効率のことである。このEQEが高いことが、光電変換素子としての感度が高いことを意味する。EQEは所定の電圧で印加された光電変換素子に、例えばA光源やXe光源からの光を分光してもしくは分光せずに入射させ、電流値を測定して算出された電子数を、素子に入射させた全ての光子数で除して得られる値のことである。この時、入射光を分光して各波長のEQEを測定することで、EQEの分光感度スペクトルが得られ、ピーク(EQEピーク)が観察される。

30

【0036】

また、光電変換層の吸収率とは、光電変換素子に入射された全ての光子数のうち、光電変換層で光吸収される割合のことである。よって、変換効率()とは、光電変換層において吸収された光子より電子に変換される割合である。

変換効率()は、例えば次のようにして求めることができる。透明基板上の有機光電変換素子であってアノード、カソードとも例えばIZOのような透明電極を用いることにより透過する画素部を形成することで、吸収率測定が可能になる。測定装置としては(株)島津製作所製「Solid spec 3700」などを用いて可能である。また、別の方法としては、分光エリプソ等で光学特性を解析して得られる消衰係数(k)と、作成した光電変換層の膜厚から求めてもよい。この光電変換素子の光照射時に流れる光電流から暗電流を差し引くことで、光電変換電流を求められ、ここから電子数に換算し、照射光子数で除することでEQEを求めることができる。そして、このEQEと光電変換層の吸収率から前述の通り、変換効率()を求めることができる。

40

【0037】

本発明における光電変換層は第一、第二、第三の有機半導体を有し、これら有機半導体と

50

しての組合せは、二種の p 型半導体と一種の n 型半導体とを用いた場合と、二種の n 型半導体と一種の p 型半導体とを用いた場合である。よって、p 型半導体、n 型半導体より一種ずつ選択した組み合わせは二通りである。即ち、第一、第二、第三の有機半導体として、二種の p 型半導体と一種の n 型半導体とを用いた場合には、p 型が互いに異なる二種の光電変換層が、二種の n 型半導体と一種の p 型半導体とを用いた場合には、n 型が互いに異なる二種の光電変換層が考えられる。第一、第二、第三の有機半導体より選択される二通りの組み合わせで構成可能な光電変換層を具備した光電変換素子は、それぞれの吸収波長帯と変換効率からなる分光感度特性を有することになる。

【0038】

ここで各構成とそのパラメータを以下のように定義し、図4を用いて、三元素子と、構成可能な二元素子との関係について説明する。

10

二元素子1：EQEピーク波長を短波長側に有し、第一、第二、第三の有機半導体から選択されるp型半導体、n型半導体の各1つを組み合わせた二元構成の光電変換層を有する光電変換素子

二元素子2：EQEピーク波長を長波長側に有し、第一、第二、第三の有機半導体から選択されるp型半導体、n型半導体の各1つを組み合わせた二元構成の光電変換層を有する光電変換素子

三元素子：第一、第二、第三の有機半導体を組み合わせた三元構成の光電変換層を有する光電変換素子

【0039】

20

EQEピーク波長とは可視域にあって、p型およびn型の各1つの有機半導体で構成できる光電変換層を具備した光電変換素子の最も長波長側の感度ピーク波長のことである。本質的にはこのEQEピーク波長は吸収を起こす有機半導体の吸収ピーク波長に対応する。つまり最も長波長側にEQEピーク波長を有した際、それに対応する吸収ピーク波長を第一、第二、第三のいずれかの有機半導体が有することになる。図4(A)に示すように、二元素子1のEQEピーク波長を λ_1 (nm)としその素子の変換効率を η_1 とする。また、二元素子2のEQEピーク波長を λ_2 (nm)としその素子の変換効率を η_2 とする。同様に三元素子の変換効率は η_3 とする。

ここで E_g を下記のように定義する。

$$E_g = 1.24 \times 10^{-4} (10^7 / \lambda_1 - 10^7 / \lambda_2) \text{ [単位: eV]} \cdots (4)$$

30

【0040】

EQEと吸収特性の分光特性は対応するので、バンドギャップが小さい有機半導体からなる光電変換素子ほど、吸収ピーク波長も長波長側にあり、それに対応するEQEピーク波長も長波長側にある。EQEピーク波長が不明瞭な場合は、吸収率が高くなるように有機半導体の含有量を調節した光電変換素子を作製すれば判定は可能である。仮に、いかなる含有量でもEQEピーク波長を確認できない場合には、EQEの分光特性として長波長側から短波長側に見た時にEQE値が上昇傾向に転ずる屈曲点を指標とし、該屈曲点をEQEピーク波長に代わるものとして考えることができる。これは構成する有機半導体のいずれかの化合物のバンドギャップに対応する。その場合は屈曲点同士で二元素子1、二元素子2とも算出する必要がある。EQEの分光特性からピーク波長・屈曲点とも判別が困難な場合は、それに準ずるものとして有機半導体の100%膜での吸収ピーク波長、もしくはバンドギャップを適用してもよい。

40

【0041】

有機半導体の吸収帯を表す指標として、有機半導体の吸収ピーク波長とバンドギャップを用いることができる。真空蒸着により成膜やスピンコート法などで100nm以下程度の単一材料からなる薄膜を作製し、その薄膜の吸収スペクトルを測定することで吸収ピーク波長や光学吸収端を求めることが可能である。ここでいう吸収ピーク波長は吸収帯として最も長波長側にあるピークを指し、第一吸収帯のピーク波長のことである。その吸収帯における吸収ピーク波長は、例えば一重ピークのものはそのピークを、多重ピーク(振動構造ともいう)のものはそのうちで最も強度の高いピークを指す。一方で光学吸収端はバン

50

ドギャップに相当する。

【0042】

光電変換層における第一、第二、第三の有機半導体の間では、光を吸収し励起状態となった有機半導体から電荷分離が起こるまでの間にエネルギー移動過程が発生する。励起エネルギー移動は主にフェルスター型（蛍光共鳴）エネルギー移動と呼ばれる高速現象である。基本的には光吸収した有機半導体の発光スペクトルとそのエネルギーを受け取る別の有機半導体の吸収スペクトルに重なりがあると発生し、重なりが大きいほどエネルギーは移動しやすくなる。つまり励起エネルギーは光吸収した有機半導体からより長波長側に吸収帯を持つ有機半導体に向かって移動する。特に、そのエネルギー受容体となる有機半導体は吸収確率が高いことが好ましく、つまりはモル吸光係数が大きいことが重要である。このエネルギー移動過程は電子移動過程とならび非常に高速の現象である。

10

【0043】

光励起された有機半導体の持つ励起エネルギーはバンドギャップの小さい有機半導体に向けて移動する。このため二元素子2の E_g2 が低い場合は、その三元素子の E_g3 も低くなってしまふ。これは $E_g2 = E_g3$ の結果といえる。しかしながら本発明者らは、EQEピーク波長が特定の関係を満たす場合においては、 $E_g3 > E_g2$ となることを見出した。以下そのメカニズムについて説明する。

【0044】

図4(A)のように相対的に短波長側にEQEピーク波長を持つp-nの組み合わせの二元素子1の変換効率($\eta1$)が相対的に長波長側にEQEピーク波長を有する組み合わせの二元素子2の変換効率($\eta2$)として、次の関係を満たすとよい。

20

$\eta1 > \eta2 \dots \dots (1)$

$E_g = 0.052 \text{ eV} \dots \dots (2)$

E_g は第一、第二、第三の有機半導体のうちp型およびn型の各一つの有機半導体で構成できうる光電変換層を具備した二元素子のEQEピーク波長差から求まるエネルギー差である。上記の関係を満たすことで、変換効率の異なるp-nの組み合わせ間でのエネルギーの往来が可能になる。具体的には、二元素子2のp-nの組み合わせから二元素子1のp-nの組み合わせへエネルギーを一部受け渡し可能になることで、変換効率の高い二元素子1の電荷分離能を活用できるのである。これにより一定の変換効率向上が期待でき、図4(B)のように $\eta1 > \eta3 > \eta2$ の関係を作り出すことが可能になるのである。

30

【0045】

エネルギーが往来可能なのは分子振動のカップリングの要因で熱的にエネルギーの行き来が起こり得るためと考えられる。膜の中で分子は振動しており、それが有機材料特有のブロードな吸収帯の要因にもなっている。吸収帯が重なった分子間では振動のカップリングが起こり易くなる。ただし吸収帯の重なりは大きいほどよく、それはピーク波長が近いことにもつながり、その結果として前記式(2)のような関係が重要になるのである。この振動を介してフェルスター型のエネルギー移動が促進される考えられる。

E_g が 0.052 eV より大きい場合、エネルギーは二元素子2の組み合わせのpもしくはn型半導体に移動して局在しやすくなると考えられる。これは分子振動のカップリングが弱くなるためである。

40

【0046】

光電変換層を構成する組み合わせとしては

- a) 第一の有機半導体がn型、第二と第三の有機半導体がp型、
- b) 第一の有機半導体がp型、第二と第三の有機半導体がn型、

の場合が主に考えられる。その際、特に重要になるのはa)においてはp型半導体同士の吸収特性、b)においてはn型半導体同士の吸収特性となる。以上を考慮することで三元構成の光電変換素子の感度は吸収を持つ全波長域にわたって向上し、S/N比がさらに向上するのである。式(2)の E_g の下限値は、二元素子1と二元素子2のEQEピークが同一となる場合となる 0 eV となる。

【0047】

50

一方で、エネルギーが双方向である時間は有機半導体の励起子寿命に依存する。その際、バンドギャップが小さい、つまり長波長側に感度ピークを有する有機半導体の励起状態寿命が長いことが好ましい。これにより光励起状態のエネルギー準位の低い方にたまった励起子を、やや高いエネルギー準位の変換効率の高い有機半導体にそのエネルギーを吸い上げて電荷分離させる確率がより高まり、変換効率が高まるためである。具体的には励起子寿命は1 ns以上が好ましく、特に好ましくは3 ns以上である。

1は2より少なくとも1%以上は高いことが好ましく、より好ましくは5%以上であると効果が顕著になりやすい。

【0048】

一方で、変換効率の高いp型-n型の有機半導体の各含有量はエネルギー受容体として機能する必要があるため、第二の有機半導体の含有量は好ましくは6質量%以上である。よって好ましくは変換効率の高い方の組み合わせが第一、第二の有機半導体であることが好ましい。

10

エネルギー移動における受容体として、有機半導体の第一吸収帯のモル吸光係数は少なくとも1000 mol L⁻¹ cm⁻¹であり、より好ましくは10000 mol L⁻¹ cm⁻¹以上である。例えば、p型有機半導体材料として例示されている有機半導体群の第一吸収帯は可視光域にあり、そのモル吸光係数は少なくとも1000 mol L⁻¹ cm⁻¹以上である。一方で、フラーレンC60などは可視域に吸収帯を持つものの、モル吸光係数が1000 mol L⁻¹ cm⁻¹未満でありエネルギー受容体として有効に機能しない。

【0049】

20

本発明における第一、第二、第三の有機半導体はいずれも、低分子有機化合物である。有機化合物は分子によって低分子、オリゴマー分子、高分子に大別されるが、高分子とオリゴマー分子は国際純正応用化学連合(IUPAC)高分子命名法委員会が以下の様に定義している。

高分子、ポリマー分子(macromolecule, polymer molecule)：分子質量の大きい分子で、相対分子質量の小さい分子から実質的又は概念的に得られる単位の多数回の繰返しで構成された構造をもつものをいう。

オリゴマー分子(oligomer molecule)：中程度の大きさの相対分子質量をもつ分子で、相対分子質量の小さい分子から実質的或いは概念的に得られる単位の少数回の繰返しで構成された構造を持つものをいう。

30

【0050】

本発明における第一、第二、第三の有機半導体は、上記高分子、ポリマー分子、オリゴマー分子の定義にあてはまらない分子である。即ち、繰返し単位の繰返し数が少数回以下である3以下、好ましくは1である分子である。

例えば、後述するフラーレンは閉殻空洞状の化合物であるが、1つの閉殻構造を1つの繰返し単位と見なし、例えばフラーレンC60は、繰返し数が1であるため、低分子である。

また、高分子には主に化学合成して得られる合成高分子と、自然界に存在する天然高分子とがある。天然高分子には分子量が単分散の高分子が存在するが、合成高分子は、一般的に繰返し単位の違いによる分子量の分散性を有する。一方、本発明に用いられる有機半導体は天然に存在せず、合成して得られる分子であるが、繰返し単位の違いによる分子量の分散性は有さない。

40

【0051】

このような分散性の有無は、光電変換素子における光電変換層に用いた場合に、重要な違いを生じる。分散性を有する高分子化合物を光電変換層に用いると、光電変換層に含まれる化合物のHOMO準位、LUMO準位の状態密度のエネルギー的な広がりが大きくなり、p型半導体のHOMO準位とn型半導体のLUMO準位間のエネルギー障壁が制御できなくなる。その結果、電界を印加した際に暗電流を発生させる準位が形成されてしまう。よって、本発明において、光電変換層には、繰返し単位の違いによる分散性を有さない、繰返し単位が3以下、好ましくは1である低分子有機半導体、より好ましくは昇華性

50

を有する分子量 1500 以下の低分子有機半導体を用いる。

【0052】

本発明において、第一の有機半導体は、n型半導体でもp型半導体でも良いが、第一の有機半導体としてn型半導体であるフラーレンやその誘導体を用いた場合、耐熱性が安定しやすく、取り扱いが容易であることから好ましい。

【0053】

(p型半導体)

本発明において用いられるp型半導体とは、電子ドナー性有機半導体であり、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である。p型半導体は、パングロマトミック吸収帯を得るために吸収波長が450nm乃至700nmの可視域にあることが好ましい。特にパングロマトミックな吸収帯を得るためには500nm乃至650nmにあることが好ましい。これにより、緑色領域以外にも450nm乃至470nm付近の青領域や600nm乃至630nm付近の赤領域の感度も一緒に向上させることができ、パングロマトミック性が向上する。

10

【0054】

p型半導体は、下記一般式[1]乃至[5]で示される化合物、キナクリドン誘導体、3H-フェノキサジン-3-オン誘導体のいずれかであることが好ましい。尚、本明細書において、「環を形成する」とは、特に断らない限り、形成する環構造を限定しない。例えば、5員環を縮環させても、6員環を縮環させても、7員環を縮環させてもよい。縮環する環構造は、芳香環であっても、脂環構造であってもよい。

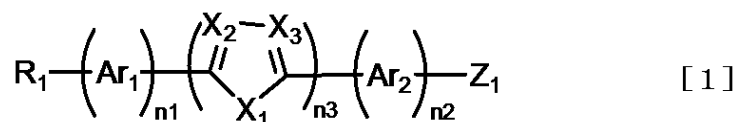
20

【0055】

一般式[1]

【0056】

【化1】



【0057】

一般式[1]において、R₁は水素原子、ハロゲン原子、置換或いは無置換のアルキル基、置換或いは無置換のアルコキシ基、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基、置換或いは無置換のビニル基、置換或いは無置換のアミノ基、シアノ基を表す。

30

n₁、n₂、n₃はそれぞれ独立に0乃至4、好ましくは0乃至3までの整数を表す。

X₁乃至X₃は窒素原子、硫黄原子、酸素原子、置換基を有してもよい炭素原子のいずれかを表す。

Ar₁及びAr₂は置換或いは無置換のアリーレン基、又は置換或いは無置換の二価の複素環基からそれぞれ独立に選ばれる。Ar₁及びAr₂が複数ある場合はそれぞれ同じでも異なってもよく、Ar₁及びAr₂はX₂或いはX₃が炭素原子の場合、互いに結合して環を形成してもよい。

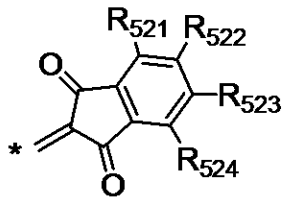
40

Z₁はハロゲン原子、シアノ基、置換或いは無置換のヘテロアリール基又は以下の一般式[1-1]乃至[1-9]で表される置換基のいずれかを表す。

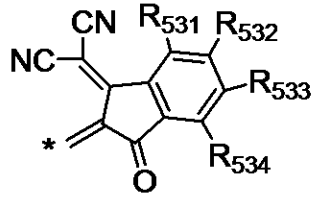
【0058】

50

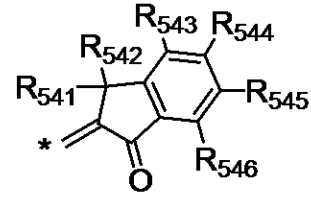
【化 2】



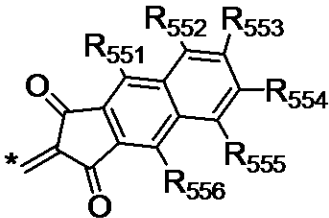
[1-1]



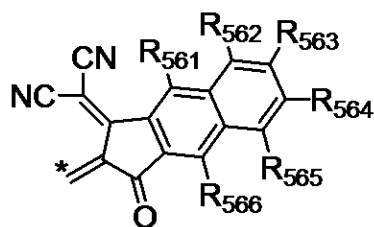
[1-2]



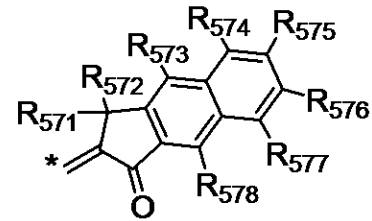
[1-3]



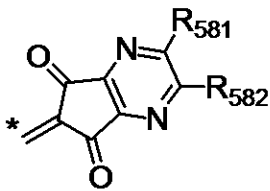
[1-4]



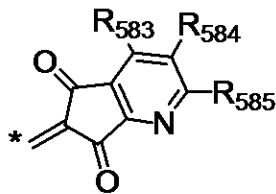
[1-5]



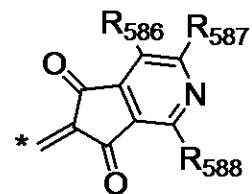
[1-6]



[1-7]



[1-8]



[1-9]

【0059】

一般式 [1-1] 乃至 [1-9] において、R521 乃至 R588 は水素原子、ハロゲン原子、置換或いは無置換のアルキル基、置換或いは無置換のアルコキシ基、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基、置換或いは無置換のビニル基、置換或いは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。* は炭素原子との結合位置を表す。

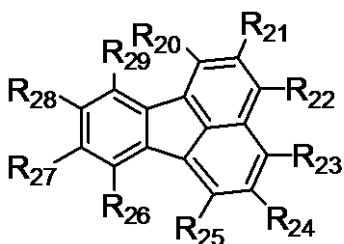
30

【0060】

一般式 [2]

【0061】

【化 3】



[2]

40

【0062】

一般式 [2] において、R20 乃至 R29 は水素原子、ハロゲン原子、置換或いは無置換のアルキル基、置換或いは無置換のアルコキシ基、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基、置換或いは無置換のビニル基、置換或いは無置換のアミノ基、シ

50

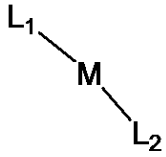
アノ基からそれぞれ独立に選ばれる。R₂₀乃至R₂₉のうちの隣り合う2つは互いに結合して環を形成してもよい。

【0063】

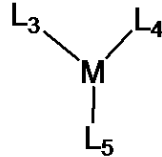
一般式[3]乃至[5]

【0064】

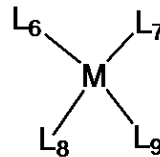
【化4】



[3]



[4]



[5]

10

【0065】

一般式[3]乃至[5]において、Mは金属原子であり、該金属原子は酸素原子又はハロゲン原子を置換基として有してもよい。

【0066】

L₁乃至L₉は金属Mに配位する配位子であって、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基からなり、それぞれL₁乃至L₉のうちの隣り合う2つは互いに結合して環を形成してもよい配位子を表す。

20

【0067】

上記一般式[1]で表される有機化合物の中でも、Ar₁は置換或いは無置換のアリール基、又は置換或いは無置換の複素環基であることが好ましい。当該複素環基の複素原子は窒素であることが好ましい。X₁は硫黄又は酸素原子であることが好ましい。n₁は1であり、n₂は0であり、Ar₂はn₂が0で単結合を表すことが好ましい。

【0068】

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

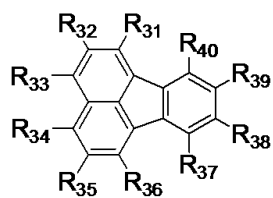
【0069】

30

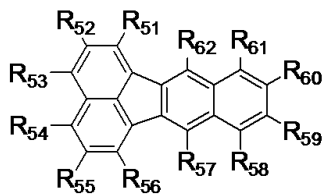
40

50

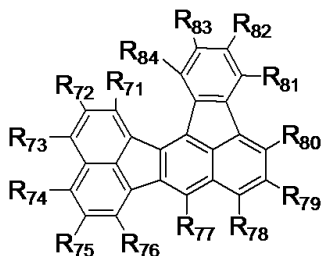
【化 5】



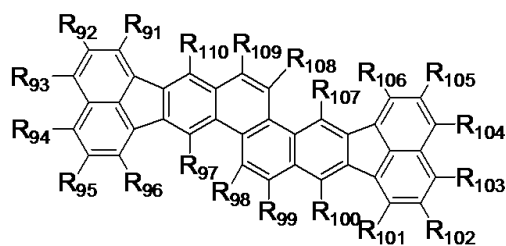
[1 1]



[1 2]

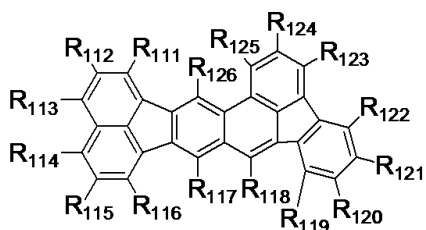


[1 3]

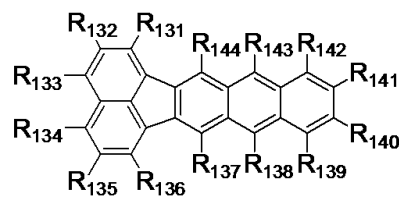


[1 4]

10

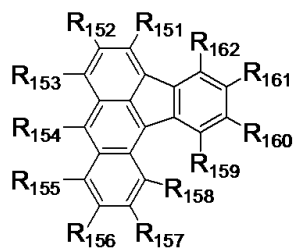


[1 5]

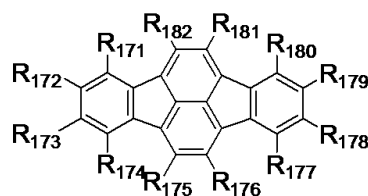


[1 6]

20

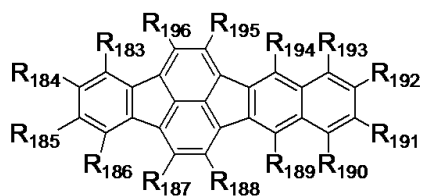


[1 7]



[1 8]

30



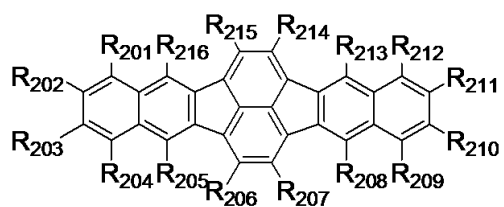
[1 9]

40

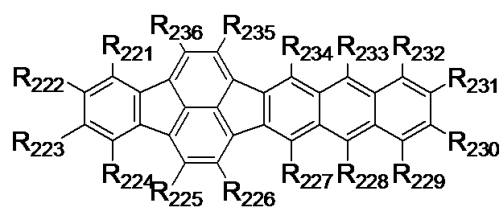
【 0 0 7 0 】

50

【化 6】

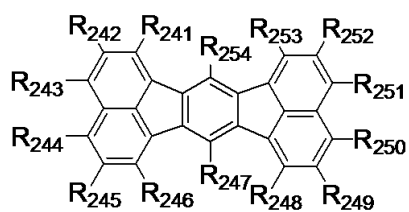


[2 0]



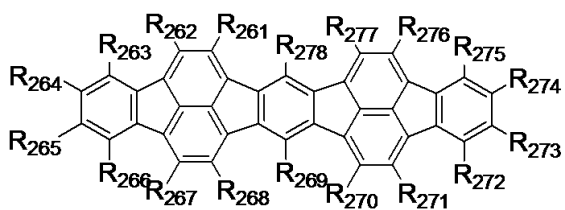
[2 1]

10

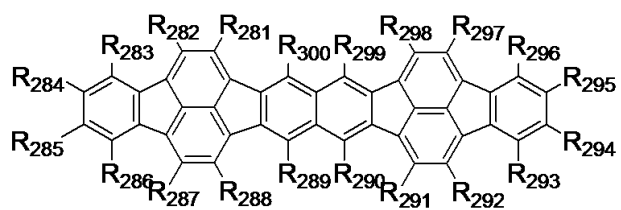


[2 2]

20

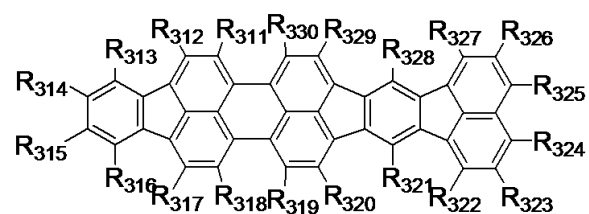


[2 3]



[2 4]

30

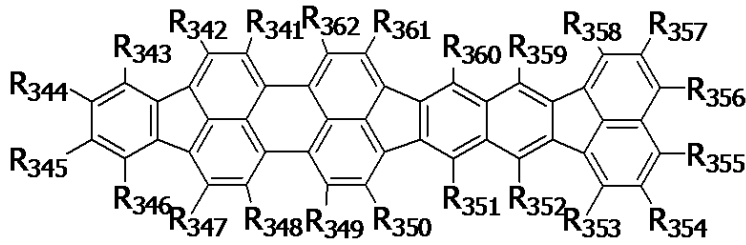


[2 5]

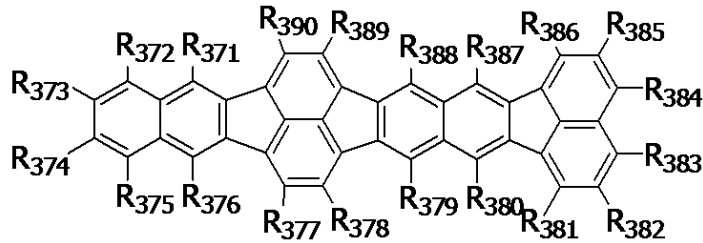
40

【 0 0 7 1 】

【化 7】



[2 6]



[2 7]

【 0 0 7 2 】

一般式 [1 1] 乃至 [2 7] において、R₃₁ 乃至 R₃₉₀ は水素原子、ハロゲン原子、置換
 或いは無置換のアルキル基、置換或いは無置換のアルコキシ基、置換或いは無置換のアリ
 ール基、置換或いは無置換の複素環基、置換或いは無置換のビニル基、置換或いは無置換
 のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。

【 0 0 7 3 】

上記一般式 [1] 及び [2]、一般式 [1 - 1] 乃至 [1 - 9]、一般式 [1 1] 乃至 [2 7] の置換基の具体例を以下に示す。

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

【 0 0 7 4 】

アルキル基は、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチ
 ル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-
 ブチル基、オクチル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基などが挙げられる。アル
 キル基は、炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基であってもよい。

【 0 0 7 5 】

アルコキシ基は、炭素原子数 1 乃至 10 のアルコキシ基が好ましい。例えば、メトキシ基
 、エトキシ基、*n*-プロピオキシ基、イソプロピオキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-
 ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、オクトキシ基などが挙げられる。アルコキシ基は炭素
 原子数 1 乃至 4 のアルコキシ基であってもよい。

【 0 0 7 6 】

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

【 0 0 7 7 】

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

10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

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

10

【 0 0 7 9 】

一般式 [1] 及び [2]、一般式 [1 - 1] 乃至 [1 - 9]、一般式 [1 1] 乃至 [2 7] におけるアルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、ビニル基、アリール基が有する置換基は次の置換基が挙げられる。当該置換基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基、ベンジル基などのアラルキル基、フェニル基、ピフェニル基などのアリール基、ピリジル基、ピロリル基などの窒素原子を複素原子とする複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基などのアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基などのアルコキシ基、1, 3 - インダンジオニル基、5 - フルオロ - 1, 3 - インダンジオニル基、5, 6 - ジフルオロ - 1, 3 - インダンジオニル基、5, 6 - ジシアノ - 1, 3 - インダンジオニル基、5 - シアノ - 1, 3 - インダンジオニル基、シクロペンタ [b] ナフタレン - 1, 3 (2 H) - ジオニル基、フェナレン - 1, 3 (2 H) - ジオニル基、1, 3 - ジフェニル - 2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H) - ピリミジントリオニル基などの環状ケトン基、シアノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。ハロゲン原子はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などであり、フッ素原子が好ましい。

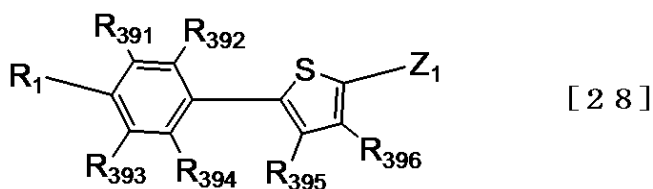
20

【 0 0 8 0 】

一般式 [1] は、下記的一般式 [2 8] で表される構造を有することが好ましい。

【 0 0 8 1 】

【 化 8 】



【 0 0 8 2 】

上記一般式 [2 8] において、R₃₉₁ 乃至 R₃₉₆ は水素原子、ハロゲン原子、置換或いは無置換のアルキル基、置換或いは無置換のアルコキシ基、置換或いは無置換のアリール基、置換或いは無置換の複素環基、置換或いは無置換のビニル基、置換或いは無置換のアミノ基、シアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。R₃₉₁ 乃至 R₃₉₆ のうちの隣接する 2 つは、互いに結合して環を形成してもよい。特に R₃₉₄ と R₃₉₅ とが結合して環を形成するのが好ましい。

40

【 0 0 8 3 】

また一般式 [2 8] で表される有機化合物は、吸収ピーク波長が 5 2 2 n m 以上 6 0 0 n m 以下において強い吸収を持つ材料である。この波長領域に吸収ピークを有するとは、前述の通り、光電変換層がパングロマトニック性を有するために好ましい。

【 0 0 8 4 】

上記一般式 [3] 乃至 [5] において、M がイリジウムである場合は、6 配位錯体である

50

ことが好ましい。Mがプラチナ、バナジウム、コバルト、ガリウム、チタンである場合は、4配位錯体であることが好ましい。当該配位数とすることで錯体の安定性が高いためである。

【0085】

上記一般式[3]乃至[5]について配位子L₁乃至L_gの具体例を以下に示す。

配位子L₁乃至L_gは置換或いは無置換のアリール基と置換或いは無置換の複素環基から選ばれた置換基を複数結合させた配位子である。

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

10

【0086】

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

【0087】

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

20

30

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

【0088】

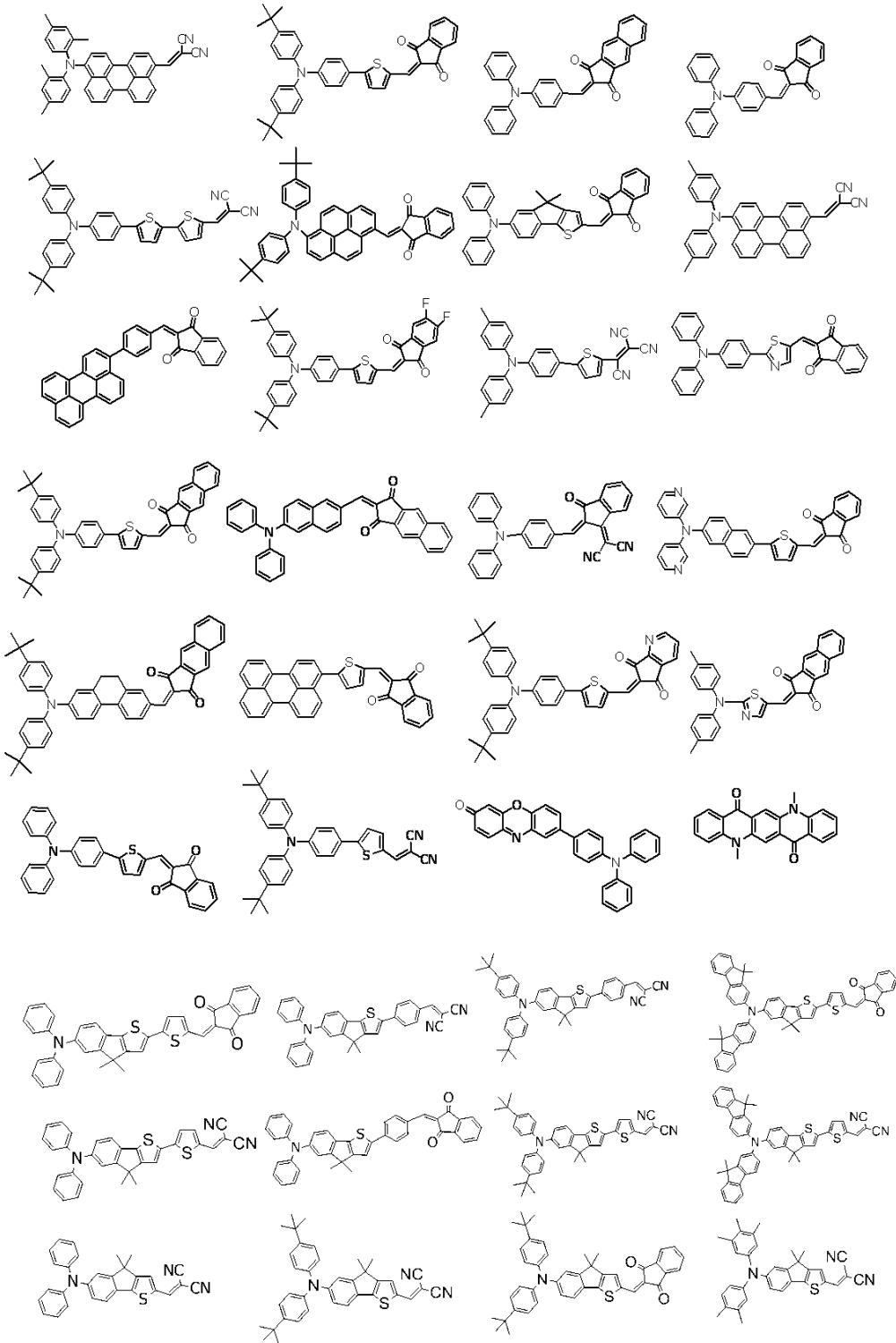
以下に、上記一般式[1]乃至[5]で示されるp型半導体のうち、好ましい化合物を例示する。

【0089】

40

50

【化 9】



【 0 0 9 0 】

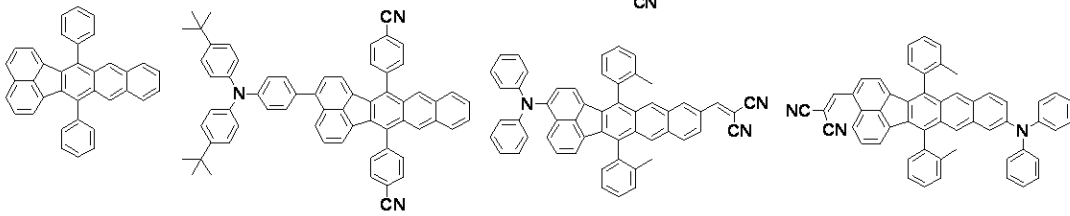
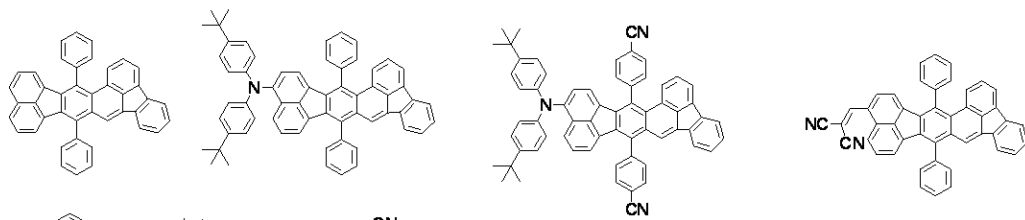
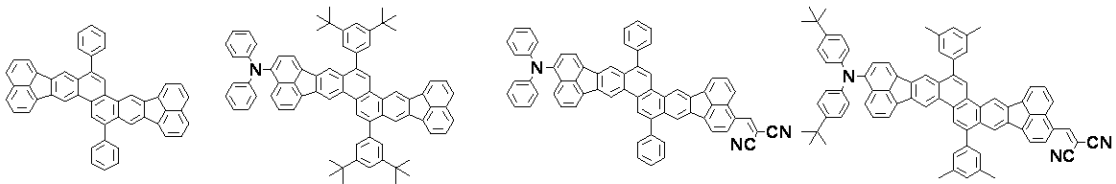
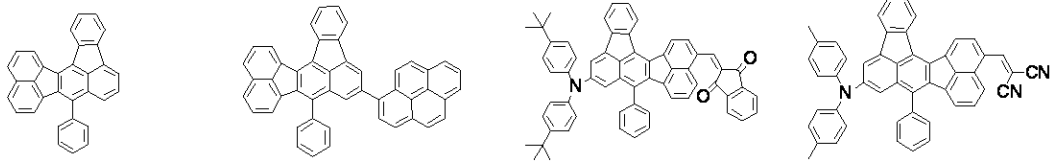
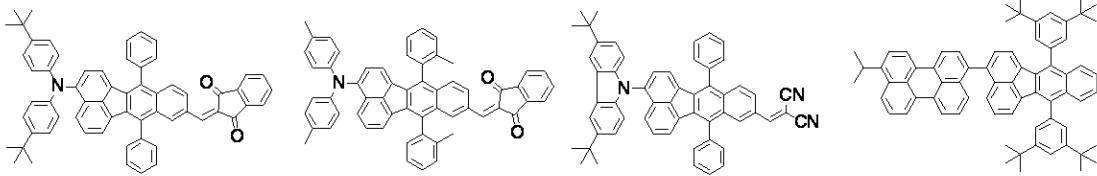
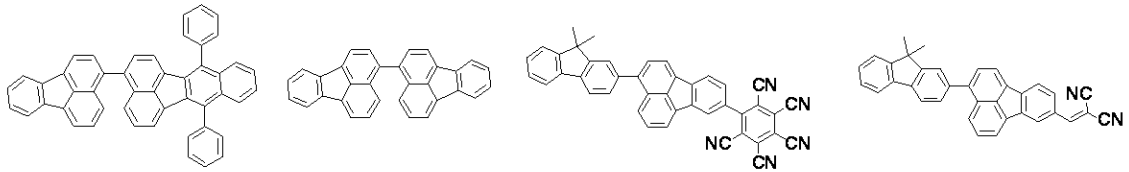
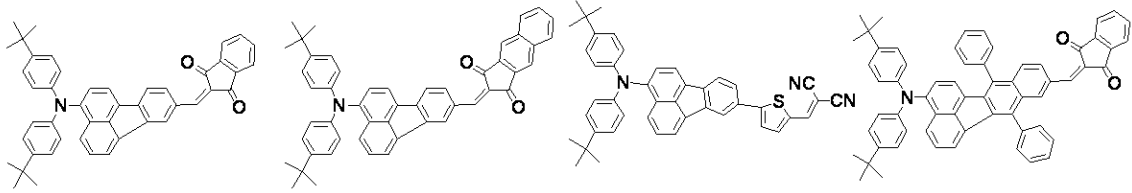
10

20

30

40

【化 1 0】



【 0 0 9 1】

10

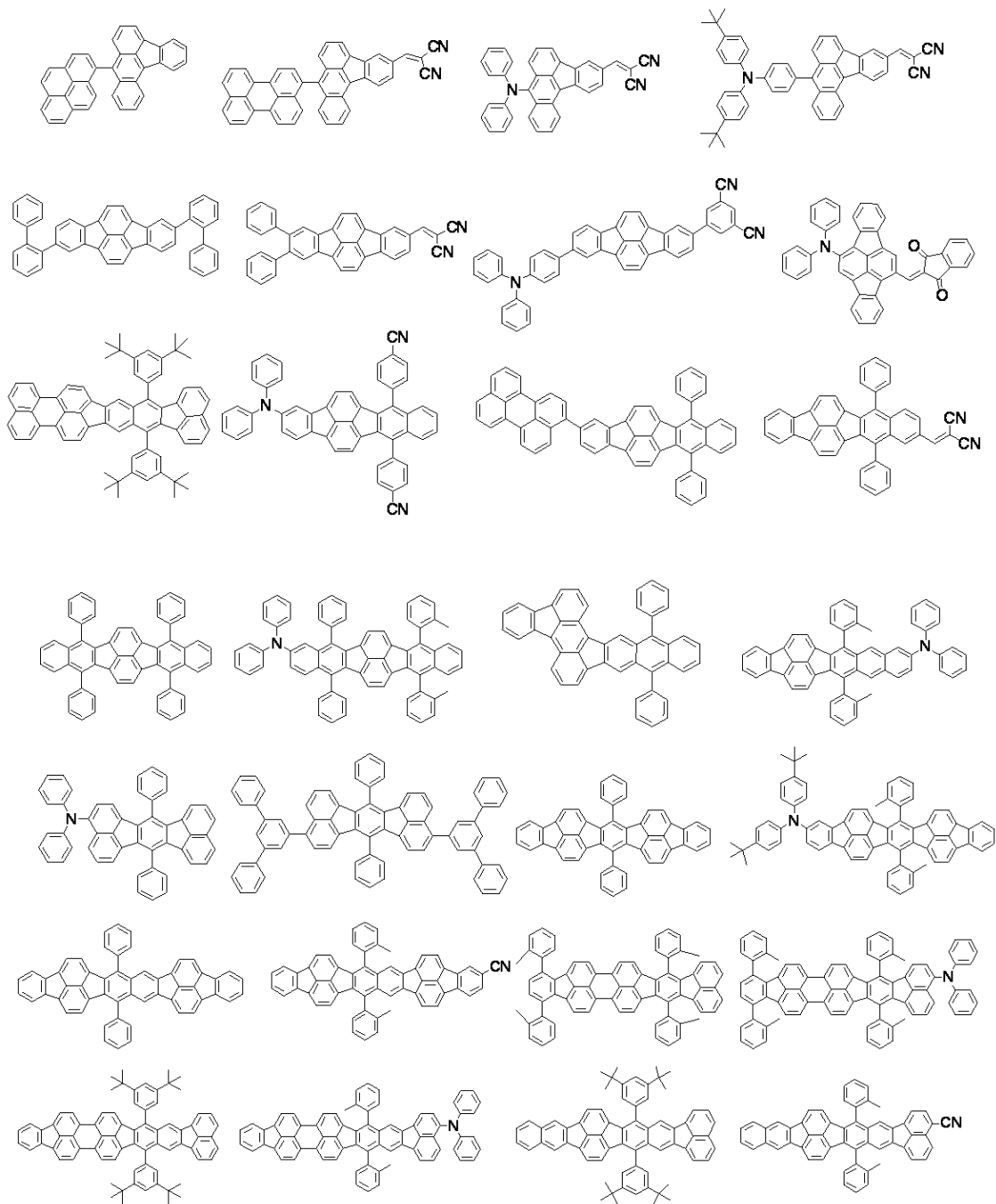
20

30

40

50

【化 1 1】



10

20

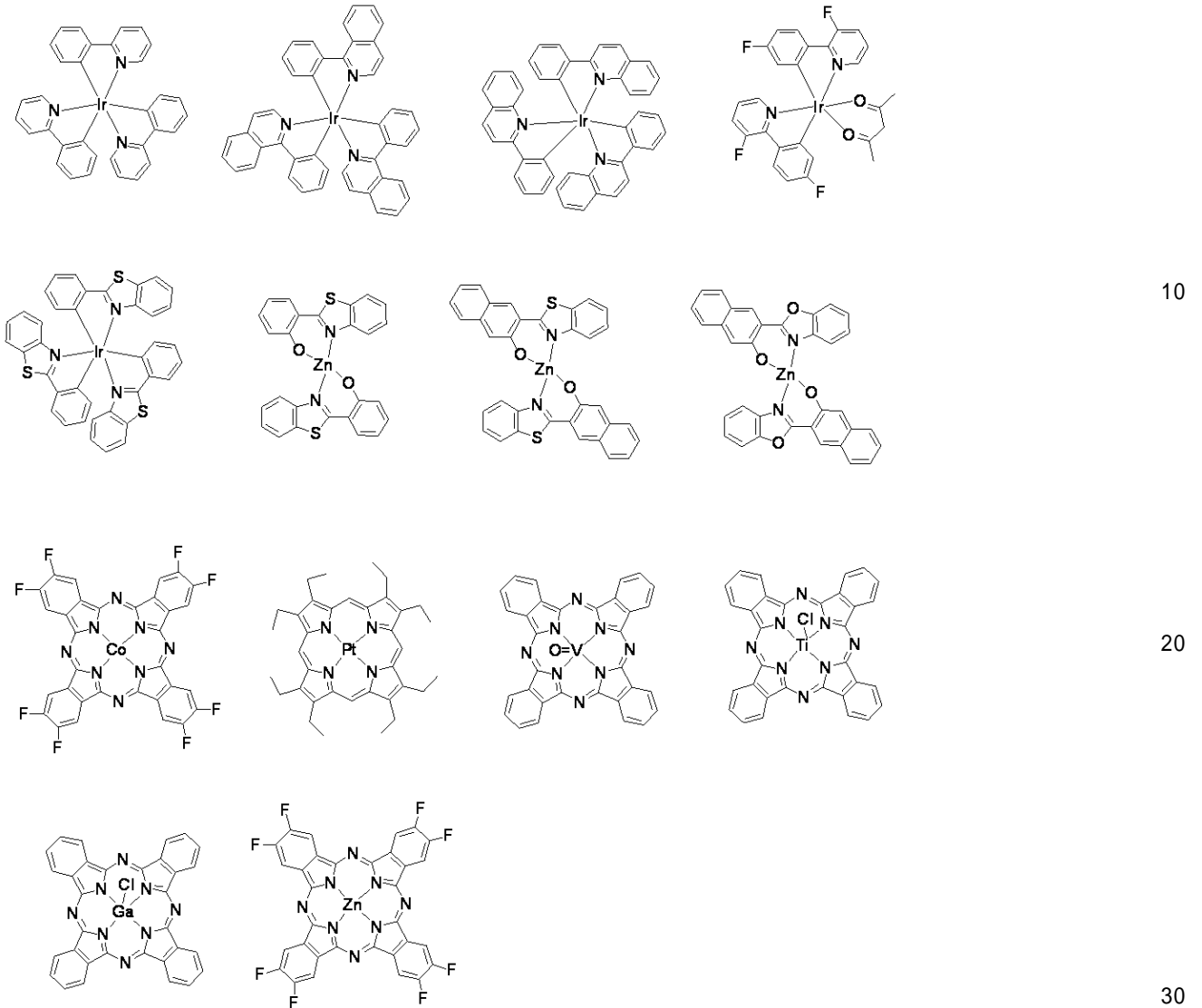
30

【 0 0 9 2】

40

50

【化 1 2】



【 0 0 9 3】

(n 型半 導 体)

本発明において用いられる n 型半 導 体 と は、電 子 ア ク セ プ タ 性 有 機 半 導 体 材 料 で あり、電 子 を 供 与 し や す い 性 質 が あ る 有 機 化 合 物 で あ る。n 型 半 導 体 と し て は、フ ラ ー レ ン 系 化 合 物、金 属 錯 体 系 化 合 物、フ タ ロ シ ア ニ ン 系 化 合 物、カ ル ボ ン 酸 ジ イ ミ ド 系 化 合 物 等 が 挙 げ ら れ る が、フ ラ ー レ ン 又 は フ ラ ー レ ン 誘 導 体 を n 型 半 導 体、特 に 第 一 の 有 機 半 導 体 と し て の n 型 半 導 体 と し て 含 む こ と が 好 ま し い。フ ラ ー レ ン 分 子 又 は フ ラ ー レ ン 誘 導 体 分 子 が 光 電 変 換 層 に お い て 連 な る こ と で、電 子 の 輸 送 経 路 が 形 成 さ れ る た め、電 子 輸 送 性 が 向 上 し、光 電 変 換 素 子 の 高 速 応 答 性 が 向 上 す る。フ ラ ー レ ン 分 子 又 は フ ラ ー レ ン 誘 導 体 分 子 の 中

【 0 0 9 4】

フ ラ ー レ ン 又 は フ ラ ー レ ン 誘 導 体 は、例 え ば、フ ラ ー レ ン C 6 0、フ ラ ー レ ン C 7 0、フ ラ ー レ ン C 7 6、フ ラ ー レ ン C 7 8、フ ラ ー レ ン C 8 0、フ ラ ー レ ン C 8 2、フ ラ ー レ ン C 8 4、フ ラ ー レ ン C 9 0、フ ラ ー レ ン C 9 6、フ ラ ー レ ン C 2 4 0、フ ラ ー レ ン 5 4 0、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。

フ ラ ー レ ン 誘 導 体 は、フ ラ ー レ ン に 置 換 基 を 有 す る も の で あ る。こ の 置 換 基 は、ア ル キ ル 基、ア リ ー ル 基、複 素 環 基 等 が 挙 げ ら れ る。

【 0 0 9 5 】

本発明に係る光電変換層は、非発光であることが好ましい。非発光とは、可視光領域（波長 400 nm 乃至 730 nm）において発光量子収率が 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。光電変換層において、発光量子収率が 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。発光量子収率とは、吸収されるフォトンに対して、ルミネッセンスによって放出されるフォトンの比である。発光量子収率は、石英ガラスなどの基板上に光電変換層と同様の材料組成の薄膜をサンプルとして作製し、そのサンプルを、薄膜の値を求めるために設計された絶対 PL 量子収率測定装置を使用して測定することができる。例えば、絶対量子収率測定装置としては、浜松ホトニクス社製「C9920-02」を用いる事ができる。

10

【 0 0 9 6 】

（光電変換素子）

図 5 は、本発明の光電変換素子の一実施形態の構成を模式的に示す断面図である。本発明の光電変換素子は、少なくともアノード 5 と、カソード 4 と、アノード 5 とカソード 4 との間に配置される第 1 の有機化合物層としての光電変換層 1 を有し、該光電変換層 1 が、上記した特定の有機半導体組成を有している。本実施形態の光電変換素子 10 は、光電変換層 1 を挟んで、第 2 の有機化合物層 2 と第 3 の有機化合物層 3 とを備えた例である。

【 0 0 9 7 】

本実施形態の光電変換素子 10 を構成するカソード 4 は、アノード 5 とカソード 4 との間に配置されている光電変換層 1 で発生した正孔を捕集する電極である。また、アノード 5 は、アノード 5 とカソード 4 との間に配置されている光電変換層 1 で発生した電子を捕集する電極である。カソードは正孔捕集電極とも呼ばれ、アノードは電子捕集電極とも呼ばれる。カソード及びアノードのいずれが基板側に配置されていてもよい。基板側に配置された電極は下部電極とも呼ばれる。

20

本実施形態の光電変換素子は、カソードとアノードとの間に電圧を印加して用いる素子であってよい。

【 0 0 9 8 】

カソード 4 の構成材料としては、導電性が高く、透明性を有する材料であれば特に制限されない。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、これらを複数種組み合わせ合わせた混合物等が挙げられる。さらに具体的には、アンチモンやフッ素等をドーブした酸化錫（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、アルミ等の金属材料及びこれら金属材料の酸化物や窒化物等の導電性化合物（例えば、窒化チタン（TiN）等）、さら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、硫化銅等の無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、及びこれらと ITO 又は窒化チタンとの積層物等が挙げられる。カソード 4 の構成材料として、特に好ましくは、窒化チタン、窒化モリブデン、窒化タンタル及び窒化タングステンから選択される材料である。アノード 5 の構成材料として、具体的には、ITO、インジウム亜鉛酸化物、SnO₂、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）、TiO₂、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）等が挙げられる。

30

40

【 0 0 9 9 】

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

電極が ITO の場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、ITO 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、

50

形成されたITOに、UV - オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。電極がTiNの場合、反応性スパッタリング法をはじめとする各種の方法が用いられ、更にアニール処理、UV - オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。

【0100】

本実施形態において、第2の有機化合物層2は、一層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよく、複数種の方法を有する混合層であってもよい。図5の光電変換素子10において、第2の有機化合物層2は、光電変換層1から移動した正孔をカソード4へ輸送する役割を有する。また第2の有機化合物層2は、カソード4から光電変換層1へ電子が移動するのを抑制する。つまり、第2の有機化合物層2は、正孔輸送層又は電子ブロッキング層として機能し、暗電流の発生を阻止する上で好ましい構成部材である。よって、第2の有機化合物層2は、電子親和力或いはLUMOエネルギーが小さいことが好ましい。

10

【0101】

また、本実施形態において、第3の有機化合物層3は、光電変換層1から移動した電子をアノード5へ輸送する役割を有する。また第3の有機化合物層3は、アノード5から光電変換層1へ正孔が流れ込むのを抑制する正孔ブロッキング層であるため、イオン化ポテンシャルが高い層であることが好ましい。第3の有機化合物層3は、一層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよく、複数種の方法を有する混合層であってもよい。

【0102】

本発明において、アノード5とカソード4との間に配置される層は、上述した三種類の層（光電変換層1、第2の有機化合物層2、第3の有機化合物層3）に限定されるものではない。第2の有機化合物層2とカソード4との間、及び第3の有機化合物層3とアノード5との間の少なくとも一方に介在層をさらに設けることができる。この介在層は、発生した電荷を電極にて注入する際の電荷の注入効率を向上させる、もしくは電荷を印加した際に電荷が有機化合物層に注入するのを阻止する目的で設けられる。この介在層を設ける場合、この介在層は有機化合物層であっても、無機化合物層であっても、また、有機化合物と無機化合物とが混在する混合層であってもよい。

20

【0103】

図5の光電変換素子10のアノード5は、読み出し回路6と接続されているが、読み出し回路6は、カソード4と接続されていてもよい。読み出し回路6には、光電変換層1において発生した電荷に基づく情報を読み出し、例えば、後段に配された信号処理回路（不図示）に当該情報を伝える役割を果たす。読み出し回路6は、例えば、光電変換素子10において生じた電荷に基づく信号を出力するトランジスタが含まれている。

30

【0104】

図5の光電変換素子10において、カソード4の上には無機保護層7が配置されている。無機保護層7は、アノード5と、第3の有機化合物層3と、光電変換層1と、第2の有機化合物層2と、カソード4と、がこの順で積層されてなる部材を保護するための層である。無機保護層7の構成材料としては、酸化シリコン、窒化シリコン、窒化酸化シリコン、アルミニウム酸化物などが挙げられる。酸化シリコン、窒化シリコン、窒化酸化シリコンは、スパッタリング法、CVD法により形成することができ、アルミニウム酸化物は、ALD法（原子層堆積法）により形成することができる。無機保護層7の封止性能は、水透過率が、 $10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であればよい。また、無機保護層7の膜厚は特に限定されるものではないが、封止性能の観点から $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。一方で封止性能を保てるならば薄い方がよく、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。無機保護層7が薄い方が好ましい理由は、二次元に素子を並べエリアセンサとして用いる際に、光電変換層からカラーフィルタまでの距離が短くできるほど混色を低減させる効果があるためである。

40

【0105】

図5の光電変換素子10において、無機保護層7の上には、カラーフィルタ8が配置され

50

ている。カラーフィルタ 8 は、例えば、可視光のうち赤色の光を透過するカラーフィルタ等が挙げられる。また本発明において、カラーフィルタ 8 の設け方としては、光電変換素子一個あたり一つであってもよいし、光電変換素子複数個あたり一つであってもよい。さらにカラーフィルタ 8 を配列する際には、例えば、隣接する光電変換素子とで、ベイヤー配列を形成してよい。

【 0 1 0 6 】

図 5 の光電変換素子 1 0 において、カラーフィルタ 8 の上に光学部材を配置しても良く、図 6 においては、光学部材としてマイクロレンズ 9 が配置されている。マイクロレンズ 9 は、入射した光を光電変換部である光電変換層 1 に集光する役割を果たす。また本発明において、マイクロレンズ 9 の設け方としては、光電変換素子一個あたり一つであってもよいし、光電変換素子複数個あたり一つであってもよい。本発明においては、光電変換素子一個あたり一つのマイクロレンズ 9 を設けるのが好ましい。

10

【 0 1 0 7 】

尚、図 5 においては、カソード 4 側にマイクロレンズ 9 を配置して光入射側としたが、本発明はこれに限定されるものではなく、アノード 5 側に無機保護層 7、カラーフィルタ 8、マイクロレンズ 9 を設けても良い。その場合、先に示したカソード 4 及びアノード 5 のそれぞれに好ましい電極材料は逆になる。

また、図 5 においては図示されていないが、本発明の光電変換素子は、基板を有していてもよい。基板として、例えば、シリコン基板、ガラス基板、フレキシブル基板等が挙げられる。基板側にアノード 5 及びカソード 4 のいずれを配置するかは限定されず、基板上にアノード 5 / 光電変換層 1 / カソード 4 の順でもよいし、カソード 4 / 光電変換層 1 / アノード 5 でもよい。

20

以上が光電変換素子における主な構成である。実際には該光電変換素子は作製後にアニールされることが好ましいが、そのアニール条件によって本発明は特に限定されるものではない。

【 0 1 0 8 】

本発明に係る光電変換素子は、光電変換層 1 に用いる有機半導体を選択することで、異なる色の光に対応する光電変換素子とすることができる。異なる色に対応するとは、光電変換層 1 が光電変換する光の波長領域が変化することを意味する。

また、それぞれ異なる色に対応する複数の光電変換素子を積層することで、カラーフィルタが必要ない光電変換装置とすることもできる。

30

【 0 1 0 9 】

図 6 は図 5 の光電変換素子 1 0 を用いた一画素 2 0 の等価回路図である。光電変換素子 1 0 のアノード 5 の下層は、半導体基板内に形成された電荷蓄積部 1 5 に電氣的に接続され、更に増幅トランジスタ 2 3 に接続される。画素回路は、光電変換素子 1 0 からの信号を増幅する増幅トランジスタ (S F M O S) 2 3、画素を選択する選択トランジスタ (S E L M O S) 2 4、ノード B をリセットするリセットトランジスタ (R E S M O S) 2 2 を含む。

【 0 1 1 0 】

このような構成により、増幅トランジスタ 2 3 が光電変換素子 1 0 で生じた信号を出力することができる。光電変換素子 1 0 と増幅トランジスタ 2 3 とは短絡されてもよい。或いは、図 6 に示すように光電変換素子 1 0 と増幅トランジスタ 2 3 との間の電気経路に、スイッチとして転送トランジスタ 2 5 が配されてもよい。転送トランジスタ 2 5 は、切り替え制御パルス p T X によりオンとオフとが切り替えられるように制御される。図 6 の画素構成では、光電変換素子 1 0 と増幅トランジスタ 2 3 との電氣的な接続を表すノード B が示されている。ノード B は、電氣的にフローティングとすることが可能となるように構成される。ノード B が電氣的にフローティングになることにより、ノード B の電圧が光電変換素子 1 0 で生じた電荷に応じて変化しうる。従って、増幅トランジスタ 2 3 に光電変換素子 1 0 で生じた電荷に応じた信号を入力することができる。

40

【 0 1 1 1 】

50

図 6 の画素構成では、半導体基板内のノード B の電圧をリセットするリセットトランジスタ 2 2 を有する。リセットトランジスタ 2 2 は、リセット電圧（不図示）をノード B に供給する。リセットトランジスタ 2 2 は、リセット制御パルス p R E S によりオンとオフとが切り替えられるように制御される。リセットトランジスタ 2 2 がオンすることで、ノード B にリセット電圧が供給される。電荷蓄積部 1 5 は、光電変換素子 1 0 で発生した電荷を蓄積する領域であり、半導体基板内に P 型領域及び N 型領域を形成して構成される。

【 0 1 1 2 】

増幅トランジスタ 2 3 のドレイン電極には、電源電圧が供給される。増幅トランジスタ 2 3 のソース電極は、選択トランジスタ 2 4 を介して、出力線 2 8 に接続される。出力線 2 8 には、電流源 2 6 が接続される。増幅トランジスタ 2 3 及び電流源 2 6 は画素ソースフォロワ回路を構成し、光電変換素子 1 0 からの信号電荷が蓄積された電荷蓄積部 1 5 の信号電圧を出力線 2 8 に出力する。出力線 2 8 には、さらに列回路 2 7 が接続される。出力線 2 8 に出力された画素 2 0 からの信号は、列回路 2 7 に入力される。尚、図 6 中、2 9 は配線である。

10

【 0 1 1 3 】

（光電変換装置）

図 7 は、本発明の光電変換素子を用いた光電変換装置の一実施形態の構成を模式的に示す平面図である。本実施形態の光電変換装置は、撮像領域 3 1 と、垂直走査回路 3 2 と、2 つの読み出し回路 3 3 と、2 つの水平走査回路 3 4 と、2 つの出力アンプ 3 5 を備えている。撮像領域 3 1 以外の領域が回路領域 3 6 である。

20

【 0 1 1 4 】

撮像領域 3 1 は、複数の画素が 2 次元状に配列されて構成される。画素の構造は図 6 に示された画素 2 0 の構造を適宜用いることができる。また、上記した、本発明の光電変換素子 1 0 を積層して画素 2 0 を構成しても良い。読み出し回路 3 3 は、例えば、列アンプ、C D S 回路、加算回路等を含み、垂直走査回路 3 2 によって選択された行の画素から垂直信号線（図 2 の 2 8 ）を介して読み出された信号に対して増幅、加算等を行う。列アンプ、C D S 回路、加算回路等は、例えば、画素列又は複数の画素列毎に配置される。水平走査回路 3 4 は、読み出し回路 3 3 の信号を順番に読み出すための信号を生成する。出力アンプ 3 5 は、水平走査回路 3 4 によって選択された列の信号を増幅して出力する。

【 0 1 1 5 】

以上の構成は、光電変換装置の一つの構成例に過ぎず、本実施形態は、これに限定されるものではない。読み出し回路 3 3 と水平走査回路 3 4 と出力アンプ 3 5 とは、2 系統の出力経路を構成するため、撮像領域 3 1 を挟んで上下に 1 つずつ配置されている。しかし、出力経路は 3 つ以上設けられていてもよい。各出力アンプから出力された信号は信号処理部で画像信号として合成される。

30

【 0 1 1 6 】

（光エリアセンサ）

本発明の光電変換素子を、面内方向に二次元に配置させることで光エリアセンサの構成部材として用いることができる。光エリアセンサは、面内方向に二次元に配置された複数の光電変換素子を有している。このような構成において、複数の光電変換素子で生じた電荷に基づく信号を個別に出力することで、所定の受光エリアにおける光強度の分布を表わす情報を得ることができる。尚、この光エリアセンサに含まれる光電変換素子を、上述した光電変換装置に換えてもよい。

40

【 0 1 1 7 】

（撮像素子）

さらに、本発明の光電変換素子は、撮像素子の構成部材として用いることができる。撮像素子は、複数の画素（受光画素）を含む。複数の画素は、複数の行及び複数の列を含む行列に配置されている。このような構成において、各画素からの信号を 1 つの画素信号として出力することで、画像信号を得ることができる。撮像素子において、複数の受光画素はそれぞれ少なくとも 1 つの光電変換素子と、該光電変換素子に接続されている読み出し回

50

路を有している。読み出し回路は、例えば、光電変換素子において生じた電荷に基づく信号を出力するトランジスタを含む。読み出された電荷に基づく情報が撮像素子に接続されているセンサ部に伝えられる。センサ部としては、CMOSセンサやCCDセンサが挙げられる。撮像素子では、それぞれの画素で取得した情報が、センサ部に集められることで画像を得ることができる。

【0118】

撮像素子は、例えば、カラーフィルタ等の光学フィルタを、各受光画素にそれぞれ対応するように有してもよい。光電変換素子が、特定の波長の光に対応している場合、この光電変換素子が対応可能な波長領域を透過するカラーフィルタを有することが好ましい。カラーフィルタは、受光画素1つにつき1つ設けてもよいし、複数の受光画素につき1つのカラーフィルタを設けてもよい。尚、撮像素子が有する光フィルタは、カラーフィルタに限定されず、他にも、赤外線以上の波長を透過するローパスフィルタ、紫外線以下の波長を透過するUVカットフィルタ、ロングパスフィルタ等が使用できる。

10

【0119】

撮像素子は、マイクロレンズ等の光学部材を、例えば、各受光画素にそれぞれ対応するように有してもよい。撮像素子が有するマイクロレンズは、外部からの光を撮像素子が有する光電変換素子を構成する光電変換層に集光するレンズである。マイクロレンズは、受光画素1つにつき1つ設けてもよいし、複数の受光画素につき1つ設けてもよい。受光画素が複数設けられている場合は、複数(2以上の所定数)の受光画素につき1つのマイクロレンズが設けられるのが好ましい。

20

【0120】

(撮像装置)

本発明に係る光電変換素子は、撮像装置に用いることができる。撮像装置は、複数のレンズを有する撮像光学部と、該撮像光学部を通過した光を受光する撮像素子と、を有し、該撮像素子として本発明の光電変換素子を用いる。また、撮像装置は、撮像光学部と接合可能な接合部と、撮像素子とを有する撮像装置であってもよい。ここでいう撮像装置とは、より具体的には、デジタルカメラやデジタルスチルカメラをいう。

【0121】

また撮像装置は、外部からの信号を受信する受信部をさらに有してもよい。受信部が受信する信号は、撮像装置の撮像範囲、撮像の開始及び撮像の終了の少なくともいずれかを制御する信号である。また撮像装置は、撮像により取得した画像を外部に送信する送信部をさらに有してもよい。このように、受信部や送信部を有することで、撮像装置をネットワークカメラとして用いることができる。

30

【0122】

また、撮像装置は、外部からの信号を受信する受信部をさらに有してもよい。受信部が受信する信号は、撮像装置の撮像範囲、撮像の開始、撮像の終了の少なくともいずれかを制御する信号である。また、撮像装置は、撮像した画像を外部に送信する送信部をさらに有してもよい。このように、受信部や送信部を有することで、ネットワークカメラとして用いることができる。

【実施例】

40

【0123】

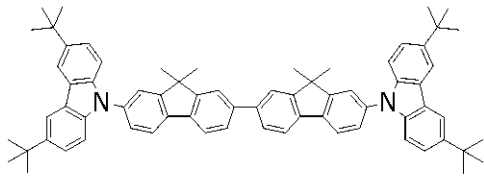
以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に記載の範囲内に限定されるものではない。

以下に、実施例で用いた化合物を示す。

【0124】

50

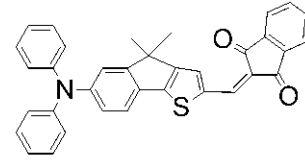
【化 1 3】



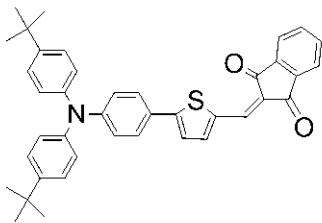
化合物1



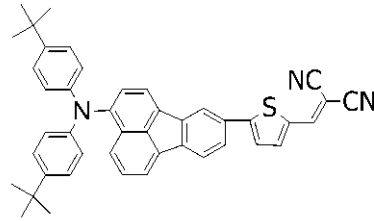
化合物2 (n型)



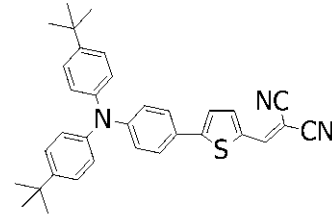
化合物3 (p型)



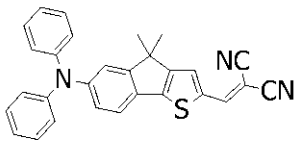
化合物4 (p型)



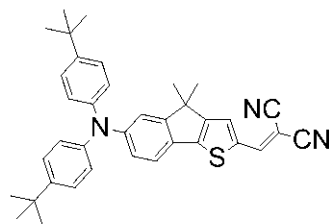
化合物5 (p型)



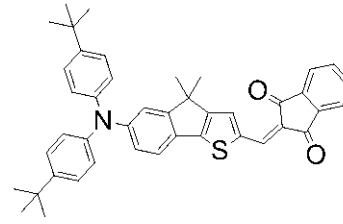
化合物6 (p型)



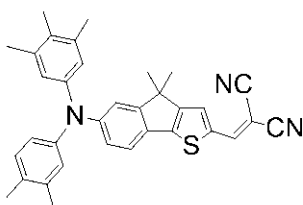
化合物7 (p型)



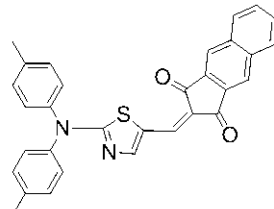
化合物8 (p型)



化合物9 (p型)



化合物10 (p型)



化合物11 (p型)

【0125】

(デバイス作製)

Si基板の上に、カソード、電子ブロッキング層 (EBL)、光電変換層、正孔ブロッキング層 (HBL)、アノードを順次形成して光電変換素子を作製した。電子ブロッキング層、光電変換層、正孔ブロッキング層には、上記した化合物1乃至10を下記素子構成のように用いた。以下、特に素子構成についての表記が無い場合は光電変換層のみが異なっていることを示す。作製手順は以下の通りである。

素子構成：Si基板 / カソード / 電子ブロッキング層 (EBL) として化合物1 / 光電変換層として表1乃至表7に示す化合物 / 正孔ブロッキング層 (HBL) として化合物2 / アノード

【0126】

まず、配線層、絶縁層が順次積層され、各画素に対応する箇所に配線層からコンタクトホールが絶縁層に開口を設けて導通可能なように形成されているSi基板を準備した。上記コンタクトホールは配線によって基板端まで引き出されパッド部が形成されている。このコンタクトホール部に重なるようにIZO電極を成膜し所望のパターニングを行い 3mm^2 となるIZO電極 (カソード) を形成した。この時、IZO電極の膜厚を 100nm とした。このIZO基板の上に、電子ブロッキング層、光電変換層、正孔ブロッキング層を順次真空蒸着し、さらにカソードと同様のIZO層をスパッタにより成膜してアノードを形成

10

20

30

40

50

した。

【0127】

アノードを形成後、ガラスキャップと紫外線効果樹脂を使って中空封止を行い、光電変換素子を得た。このようにして得られた光電変換素子は素子特性を安定させるために、170のホットプレート上で封止面を上向きとして1時間ほどアニールした。

【0128】

得られた光電変換素子に5Vの電圧を印加して流れる電流値を確認した所、いずれの素子でも(明所での電流)/(暗所での電流)=10倍以上の比であるため光電変換素子として機能していることを確認した。次いで、光電変換素子を60の恒温槽内に保持し、半導体パラメータアナライザー(Agilent社「4155C」)に配線されたプローブを電極に接触させて暗電流を測定した。

【0129】

以下の表において、「質量%」は、三元構成では第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体の合計、二元構成では第一の有機半導体と第二の有機半導体の合計、を100質量%とした時の、各有機半導体の含有量を示す。また、以下の表の説明においても、「含有量」とは、上記三元構成又は二元構成を100質量%とした時の各有機半導体の含有量を意味する。また、表中の「質量比」は、第二の有機半導体の含有量に対する第三の有機半導体の含有量である。

【0130】

【表1】

	第一の有機半導体		第二の有機半導体		第三の有機半導体		質量比 (第三/第二)	相対暗電流 (三元/二元)
	化合物	質量%	化合物	質量%	化合物	質量%		
比較例1	化合物2	75	化合物3	25	—	—	—	—
比較例2	化合物2	74	化合物3	25	化合物4	1	0.04	1
比較例3	化合物2	73	化合物3	25	化合物4	2	0.08	1
実施例1	化合物2	72	化合物3	25	化合物4	3	0.12	0.7
実施例2	化合物2	69	化合物3	25	化合物4	6	0.24	0.6
実施例3	化合物2	65	化合物3	25	化合物4	10	0.4	0.4
実施例4	化合物2	55	化合物3	25	化合物4	20	0.8	0.3

【0131】

表1に示す比較例1は、光電変換層が第一の有機半導体としての化合物2と、第二の有機半導体としての化合物3の2材料によって構成されている。比較例2、3、実施例1乃至実施例4は、光電変換層が、第一の有機半導体としての化合物2と、第二の有機半導体としての含有量が比較例1と同じ25質量%である化合物3に加え、第三の有機半導体としての化合物4を含有することによって構成されている。後述する表4に示すように、比較例2、3、実施例1乃至実施例4は、上記式(1)(2)を満たしている。ここで、比較例2、3、実施例1乃至4における相対暗電流は、比較例1に対する暗電流の比である。表1から、第三の有機半導体の含有量が3質量%以上となる実施例1乃至4は、第三の有機半導体を有さない比較例1に対して、優位に暗電流が低下することが分かる。一方、第三の有機半導体の含有量が3質量%未満である比較例2、3は、第三の有機半導体を有さない比較例1に対して、暗電流の低下は確認できなかった。また、第二の有機半導体に対する第三の有機半導体の質量比では、該質量比が0.12以上となる実施例1乃至4は、第三の有機半導体を有さない比較例1に対して、暗電流が低下した。

【0132】

10

20

30

40

50

【表 2】

	第一の有機半導体		第二の有機半導体		第三の有機半導体		濃度比 (第三/第二)	相対暗電流 (三元/二元)
	化合物	質量%	化合物	質量%	化合物	質量%		
比較例1	化合物2	75	化合物3	25	—	—	—	—
実施例1	化合物2	72	化合物3	25	化合物4	3	0.12	0.7
比較例4	化合物2	83	化合物3	17	—	—	—	—
実施例5	化合物2	80	化合物3	17	化合物4	3	0.18	0.7
比較例5	化合物2	90	化合物3	10	—	—	—	—
実施例6	化合物2	87	化合物3	10	化合物4	3	0.3	0.8
比較例6	化合物2	94	化合物3	6	—	—	—	—
実施例7	化合物2	91	化合物3	6	化合物4	3	0.4	0.85
比較例7	化合物2	96	化合物3	4	—	—	—	—
比較例8	化合物2	93	化合物3	4	化合物4	3	0.8	1

10

【0133】

表 2 に示す、比較例 1、4、5、6、7 は光電変換層が第一の有機半導体としての化合物 2 と、第二の有機半導体としての化合物 3 の 2 材料によって構成されている。実施例 1、5、6、7、比較例 8 は、光電変換層が、第一の有機半導体としての化合物 2 と、第二の有機半導体としての、比較例 1、4、5、6、7 と同じである化合物 3 に加え、第三の有機半導体としての化合物 4 を 3 質量% 含有することによって構成されている。後述する表 4 に示すように、実施例 1、5、6、7、比較例 8 は、上記式 (1) (2) を満たしている。ここで、実施例 1、5、6、7、比較例 8 における相対暗電流は、それぞれ比較例 1、4、5、6、7 に対する暗電流の比である。表 2 から、第二の有機半導体の含有量が 6 質量% よりも大きくなる実施例 1、5、6、7 は、第三の有機半導体を有さない比較例 1、4、5、6 に対して、優位に暗電流が低下することが分かる。一方、第二の有機半導体の含有量が 6 質量% 未満である比較例 8 は、第三の有機半導体を有さない比較例 7 に対して、暗電流の低下は確認できなかった。また、実施例 1、5、6 の相対暗電流より、第二の有機半導体の含有量が 10 質量% 以上の場合、第三の有機半導体を混合する事による暗電流低減効果が大きく、好ましいことが分かる。また、実施例 1、5 の相対暗電流より、第二の有機半導体の含有量が 17 質量% 以上の場合、第三の有機半導体を混合する事による暗電流低減効果が大きく、より好ましいことが分かる。

20

30

【0134】

【表 3】

	第一の有機半導体		第二の有機半導体		第三の有機半導体		濃度比 (第三/第二)	相対暗電流 (三元/二元)
	化合物	質量%	化合物	質量%	化合物	質量%		
比較例9	化合物2	60	化合物3	40	—	—	—	—
実施例8	化合物2	50	化合物3	40	化合物4	10	0.25	0.6
実施例9	化合物2	40	化合物3	40	化合物4	20	0.50	0.5
比較例10	化合物2	70	化合物3	30	—	—	—	—
実施例10	化合物2	60	化合物3	30	化合物4	10	0.33	0.5
実施例11	化合物2	45	化合物3	35	化合物4	20	0.57	0.5

40

【0135】

表 3 に示す、比較例 9、10 は光電変換層が第一の有機半導体としての化合物 2 と、第二の有機半導体としての化合物 3 の 2 材料によって構成されている。実施例 8、9 と実施例 10、11 は、光電変換層が、第一の有機半導体としての化合物 2 と、第二の有機半導体

50

としての、比較例 9, 10 と同じである化合物 3 に加え、第三の有機半導体としての化合物 4 を含有することによって構成されている。後述する表 4 に示すように、実施例 8 乃至実施例 11 は、上記式 (1) (2) を満たしている。表 3 は、表 2 に比べて第二の有機半導体の含有量が高い場合について示してある。

【0136】

(変換効率の評価結果)

高 S/N 比を得るためには、光電変換の効率が高いことが好ましい、光電変換の効率の測定と評価結果について以下に説明する。まず、一对の p 型 - n 型の組み合わせごとの変換効率 () を事前に評価しておくために、各 p 型半導体を 25 質量% 含んだ光電変換層を有する光電変換素子を、光電変換層を除き他の実施例と同様な方法で作製して評価を行った。その結果を表 4 に示す。なお、変換効率は、

変換効率 () = EQE / 光電変換層の吸収率

の関係より、EQE を、別途成膜した膜の消衰係数より求めた光電変換層の吸収率で除した値である。具体的には Si 基板に光電変換層のみを成膜し分光エリプソメトリーで消衰係数を求め、成膜した膜厚で計算した吸収率を用いた。素子が Si 基板でなく透明基板であれば透過光測定により直接吸収率を求めてもよい。

【0137】

表 4 には一对の p 型 - n 型の有機半導体の組み合わせによる光電変換素子の EQE ピークと変換効率 () について示した。これらは三元構成の光電変換層において、構成として含まれる p - n の組み合わせの二元素子構成の特性として示すものである。EQE ピーク波長は、暗所に置いた光電変換素子に対して、分光感度光源と半導体パラメータアナライザー (Agilent 社「4155C」) を用いて、各波長の光を照射時と非照射時の電流を測定して光電流を求めた。その光電流を電子数に換算し入射光子数で除して EQE とした。それにより各波長の EQE を測定して分光感度特性を取得し、最も長波長側の感度ピーク波長を求めた。また、各材料の励起エネルギーの指標としてバンドギャップも示した。このバンドギャップはそれぞれの 100% 膜を 100 nm 程度の膜厚で真空蒸着により成膜した薄膜の吸収スペクトル測定から算出した。

光電変換層の変換効率は、当該光電変換層を有する光電変換素子の変換効率 () から見積もることができる。

【0138】

【表 4】

第一の有機半導体			第二の有機半導体			EQE ピーク波長 (nm)	変換 効率 η
化合物	質量%	バンドギャップ (eV)	化合物	質量%	バンドギャップ (eV)		
化合物2	75	1.61	化合物3	25	1.93	560	B
化合物2	75	1.61	化合物4	25	1.98	550	A
化合物2	75	1.61	化合物5	25	2.01	563	B
化合物2	75	1.61	化合物6	25	2.04	540	A
化合物2	75	1.61	化合物7	25	2.02	545	A
化合物2	75	1.61	化合物8	25	1.91	575	A
化合物2	75	1.61	化合物9	25	1.99	575	B
化合物2	75	1.61	化合物10	25	1.94	570	A

【0139】

表 4 における変換効率 () は、駆動電圧 5 V における二元素子の変換効率として下記のように評価した。

A : 80%

B : < 80%

【0140】

尚、上記の光電変換素子構成においては、第二の有機半導体の含有量を25質量%としているが、各組み合わせを比較するうえでの指標としているのであり、変換効率()を評価するために25質量%に限定されるものではない。例えば、本発明者らは上記の変換効率()は第二の有機半導体の含有量が15乃至50質量%程度まではほぼ一定であることは確認しており、そのような含有量範囲を踏まえて最大の変換効率値が決定されていればよい。

【0141】

次に、三元素子の構成材料に含まれる有機半導体を用いた二元構成素子のEQEピーク波長の差から決まるエネルギー差(Eg)と、三元素子での550nmの変換効率の上昇率を指標として評価した結果を示す。尚、効果の指標とした表5中の「550nmの変換効率の上昇率」は、本発明の三元素子の変換効率を二元素子として構成可能なp-nの組み合わせにおける変換効率の低い方で割った値である。表中に記載のOSCとは、Organic Semiconductorの略で表中での簡略表記のため便宜上記載している。なお、第二と第三の有機半導体の含有量をなるべく近く設定してあるのは、効果を見極めるためである。

【0142】

【表5】

	光電変換層						質量比 (第三/第二)	相対 暗電流 (三元/二元)	構成可能な二元素子の特性				三元素子の 特性 550nmの変換 効率の上昇率
	第一の 有機半導体 [OSC1]		第二の 有機半導体 [OSC2]		第三の 有機半導体 [OSC3]				組み合わせ	EQEピーク 波長 (nm)	変換効率の 低い組み合わせ	ΔEg (eV)	
	化合物	質量%	化合物	質量%	化合物	質量%							
比較例11	2	82.5	6	17.5	-	-	-	-	OSC1+OSC2	540	-	-	-
比較例12	2	65.5	6	17.5	10	17	0.97	0.35	OSC1+OSC2	540	-	0.12	-
									OSC1+OSC3	570	○		100%
比較例13	2	65.5	6	17.5	3	17	0.97	0.45	OSC1+OSC2	540	-	0.061	-
									OSC1+OSC3	560	○		101%
比較例14	2	82.5	4	17.5	-	-	-	-	OSC1+OSC2	550	-	-	-
実施例12	2	65.5	4	17.5	5	17	0.97	0.15	OSC1+OSC2	550	-	0.052	-
									OSC1+OSC3	563	○		102%
実施例13	2	65.5	4	17.5	3	17	0.97	0.2	OSC1+OSC2	550	-	0.040	-
									OSC1+OSC3	560	○		105%
比較例15	2	82.5	10	17.5	-	-	-	-	OSC1+OSC2	570	-	-	-
実施例14	2	65.5	10	17.5	9	17	0.97	0.3	OSC1+OSC2	570	-	0.019	-
									OSC1+OSC3	575	○		108%
比較例16	2	82.5	9	17.5	-	-	-	-	OSC1+OSC2	575	-	-	-
実施例15	2	65.5	9	17.5	10	17	0.97	0.4	OSC1+OSC2	575	○	0.019	109%
									OSC1+OSC3	570	-		-
比較例17	2	82.5	8	17.5	-	-	-	-	OSC1+OSC2	575	-	-	-
実施例16	2	65.5	8	17.5	9	17	0.97	0.24	OSC1+OSC2	575	-	0.0	-
									OSC1+OSC3	575	○		110%

【0143】

表5においては比較例11と比較例12, 13が二元構成と三元構成の関係になっている。同様な関係として、比較例14に対しては実施例12, 13、比較例15に対しては実施例14、比較例16に対して実施例15、比較例17に対して実施例16が対応する。表5の結果から、構成可能な二元素子のEgが0に近いほど変換効率の上昇率が高い傾向がみられる。なお構成可能な二元素子のデータは表4に記載の内容に基づいている。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 4 】

表 5 における E_g と 550 nm の変換効率の上昇率の関係を図 8 に示す。図 8 に示したように 0.052 eV 付近に屈曲点を持っていた。その際、EQE 測定精度を考慮し本評価においては変換効率の上昇率が 102% 以上であることを有効と判断した。この結果、 E_g は 0.052 eV 以下であることが好ましいことが示された。この結果は、低いエネルギー準位へ緩和した励起子は 0.052 eV 以下程度の障壁であれば別の p-n の組み合わせを使って高効率に電荷分離できることを示している。尚、変換効率の上昇率については、組み合わせる二元素子 1 と二元素子 2 の変換効率 η_1 と η_2 の差が大きい方が、当然ながら効果は大きいものとなる。今回の実施例においてはいずれも η_1 と η_2 は 10% 以上の差があるものを選んだ。しかしながら、本発明においてはその差が 10% 以上であることに限定されるものではなく、これまで述べてきたように二元素子 1 と二元素子 2 を構成する各 p-n の持つエネルギー準位の関係が重要である。

10

【 0 1 4 5 】

次に第一の有機半導体、第二の有機半導体および第三の有機半導体の好ましい含有量について検証を行った。この検証においては図 4 に示した二元素子 1 と二元素子 2 の関係において、第二の有機半導体と第三の有機半導体の関係のいずれの濃度が高いほうがよいかについての検証である。

【 0 1 4 6 】

【表 6】

	光電変換層						構成可能な二元素子の特性				三元素子の特性
	第一の有機半導体 [OSC1]		第二の有機半導体 [OSC2]		第三の有機半導体 [OSC3]		組み合わせ	EQEピーク波長 (nm)	変換効率の低い組み合わせ	ΔE_g (eV)	550nmの変換効率の上昇率
	化合物	質量%	化合物	質量%	化合物	質量%					
実施例12	2	85.5	4	17.5	5	17	OSC1+OSC2	550	-	0.052	-
							OSC1+OSC3	563	○		102%
実施例17	2	70.5	4	17.5	5	12	OSC1+OSC2	550	-		-
							OSC1+OSC3	563	○		104%
実施例18	2	75.5	4	17.5	5	7	OSC1+OSC2	550	-		-
							OSC1+OSC3	563	○		106%
実施例19	2	77.5	4	17.5	5	5	OSC1+OSC2	550	-		-
							OSC1+OSC3	563	○		106%
実施例20	2	83	4	12	5	5	OSC1+OSC2	550	-		-
							OSC1+OSC3	563	○		106%
実施例21	2	85	4	10	5	5	OSC1+OSC2	550	-		-
							OSC1+OSC3	563	○		106%
実施例22	2	91	4	6	5	3	OSC1+OSC2	550	-		-
							OSC1+OSC3	563	○		106%
実施例23	2	70.5	5	17.5	4	12	OSC1+OSC2	563	○		102%
							OSC1+OSC3	550	-		-
実施例24	2	75.5	5	17.5	4	7	OSC1+OSC2	563	○		102%
							OSC1+OSC3	550	-		-
実施例25	2	77.5	5	17.5	4	5	OSC1+OSC2	563	○		102%
							OSC1+OSC3	550	-		-
実施例26	2	73	5	15	4	12	OSC1+OSC2	563	○		102%
							OSC1+OSC3	550	-		-
実施例27	2	81	5	12	4	7	OSC1+OSC2	563	○		102%
							OSC1+OSC3	550	-		-
実施例28	2	85	5	10	4	5	OSC1+OSC2	563	○	102%	
							OSC1+OSC3	550	-	-	
実施例29	2	91	5	6	4	3	OSC1+OSC2	563	○	102%	
							OSC1+OSC3	550	-	-	

20

30

40

50

【0147】

表6から、実施例12、17乃至22にあるように第二の有機半導体が化合物4である場合に三元素子で変換効率が低い。これは変換効率が低い二元素子1を構成する有機半導体の含有率が高い方が直接的に光電変換する比率が高まること、および二元素子2を構成する有機半導体からエネルギーを受けとって電荷分離を起こす確率が高まる比率が高まること、に由来する。反対に実施例23乃至29のように第二の有機半導体が化合物5であった場合、三元素子の550nmの変換効率は上昇するものの、その効果は大きくない。よって、変換効率の高い組み合わせとしては第一と第二の有機半導体であることが好ましいことが示された。また、記載はしていないが表5のいずれの組み合わせにおいても、表1乃至表3でみられたような三元素子での暗電流低下効果は見られた。

10

【0148】

(検証実験)

暗電流の発生原因を解析するために、比較例18の光電変換素子の暗電流の温度依存性を測定してアレニウスプロットを行い、下記式(5)に従い活性化エネルギーを求めた。その結果を図9に示す。60 (T/1000 = 3.0) くらいから高温側に向かって傾きが大きくなる。この傾きから次式(5)に従い活性化エネルギーを求めた。

【0149】

【数1】

$$\ln J(T) = -\frac{E_a}{k_B} \frac{1}{T} + \ln J_0 \quad (5)$$

20

【0150】

ここでT：温度、 k_B ：ボルツマン定数、 E_a ：活性化エネルギー、J：温度Tでの電流値、 J_0 ：頻度因子である。

【0151】

比較例19、20、実施例30の光電変換素子についても、比較例18と同様に活性化エネルギーを求めた。表8には、各光電変換素子における、光電変換層の構成と、化合物3を25質量%とした光電変換層が二元構成の光電変換素子(比較例19)の値によって規格化した、活性化エネルギーと暗電流をまとめた。

30

【0152】

【表7】

	第一の有機半導体		第二の有機半導体		第三の有機半導体		規格化 活性化 エネルギー	規格化 暗電流
	化合物	質量%	化合物	質量%	化合物	質量%		
比較例18	化合物2	85	化合物3	15	—	—	1.1	0.4
比較例19	化合物2	75	化合物3	25	—	—	1.0	1.0
比較例20	化合物2	65	化合物3	35	—	—	0.9	6.1
実施例30	化合物2	65.5	化合物3	17.5	化合物11	17	1.5	0.2

40

【0153】

表7より、光電変換層が二元構成の素子は、第二の有機半導体である化合物3の含有量を増やすにつれて、活性化エネルギーが小さくなり、暗電流が増大する事が分かる。その理由としては、第二の有機半導体の含有量が増えると、第二の有機半導体同士で会合し、HOMO準位の状態密度のエネルギー分布が広がるために、活性化エネルギーが小さくなり、暗電流が増大するためと考えられる。

【0154】

一方、実施例30の光電変換素子は、第三の有機半導体を混合している分、p型半導体の

50

含有量（第二の有機半導体と第三の有機半導体の合計量）としては、比較例 19 よりも多
いにも関わらず、活性化エネルギーは大きくなり、暗電流は低下している。これは、第一
の有機半導体と第二の有機半導体に加えて第三の有機半導体を混合すると、第二の有機半
導体同士が会合し、スタッキングによる相互作用が強まることを抑制することができるた
めと考えられる。その結果、HOMO準位の状態密度のエネルギー的な広がりを抑える事
ができると考えられる。

【0155】

これまで説明したとおり本発明では、光電変換層内における暗電流発生メカニズムとエネ
ルギー移動現象に着目したものであり、本実施例に記載の構成によって限定されるもの
ではない。例えば、実施例とは異なる電子プロッキング層、正孔プロッキング層を用いても
よい。また、本発明は第一の有機半導体をn型、第二と第三の有機半導体はp型としてい
るがそれに限定されない。なぜならば、前記着目点においてはn型かp型かに依存しない
ためである。

10

【0156】

以上のことから本発明の有機光電変換素子は、低い暗電流でかつ感度の高い光電変換が可
能という特性の優れた素子となる。よって、本発明の有機光電変換素子を用いた光エリア
センサや撮像素子、撮像装置においては、光電変換素子に由来する暗電流ノイズを少なく
することができる。

【符号の説明】

【0157】

1：光電変換層、4：カソード、5：アノード、6：読み出し回路、10：光電変換素子

20

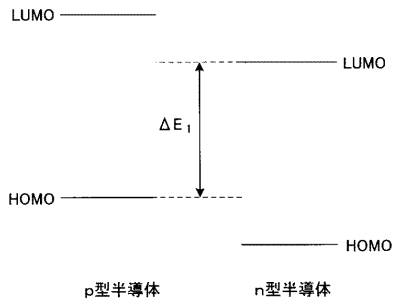
30

40

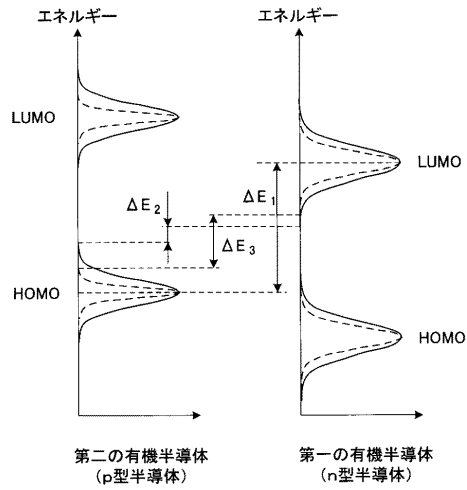
50

【 図面 】

【 図 1 】



【 図 2 】



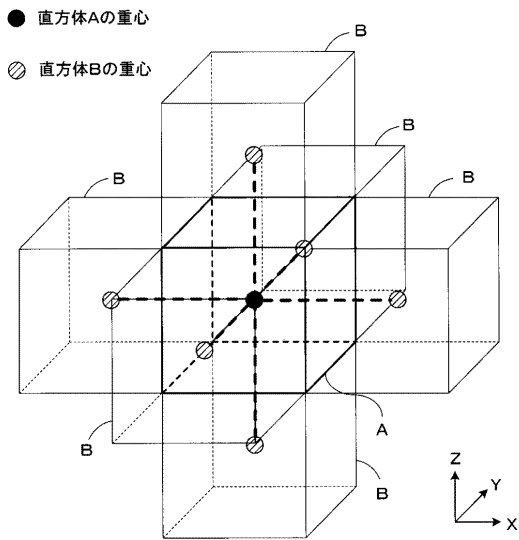
10

—— 第一の有機半導体と第二の有機半導体との混合膜における状態密度の分布

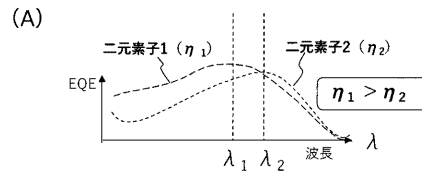
----- 第一の有機半導体と第二の有機半導体と第三の有機半導体との混合膜における状態密度の分布

20

【 図 3 】



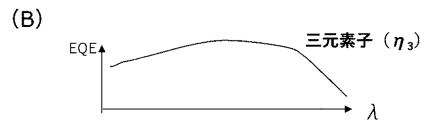
【 図 4 】



二元素子1の光電変換層: 有機半導体1+有機半導体2
二元素子2の光電変換層: 有機半導体1+有機半導体3

$$\Delta E g = 1.24 \times 10^{-4} \times (10^7 / \lambda_1 - 10^7 / \lambda_2) \quad [\text{単位: eV}]$$

30

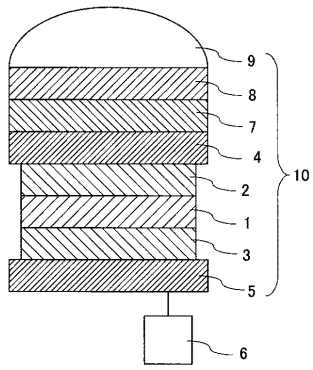


三元素子の光電変換層: 有機半導体1+有機半導体2+有機半導体3

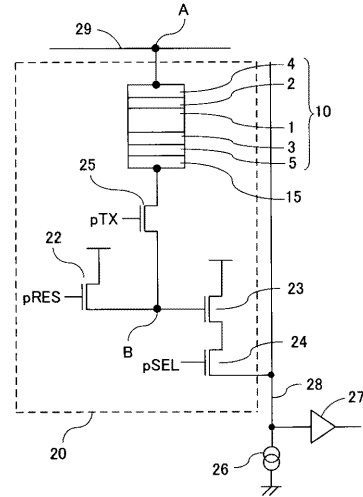
$$\eta_2 < \eta_3 < \eta_1$$

40

【図5】

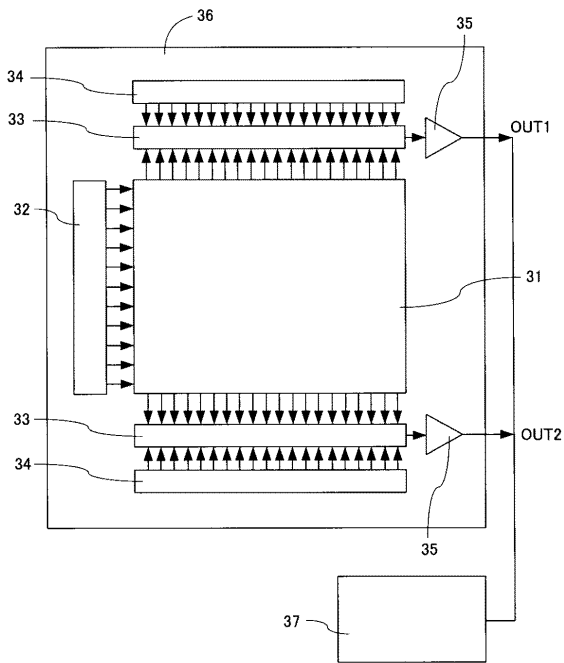


【図6】

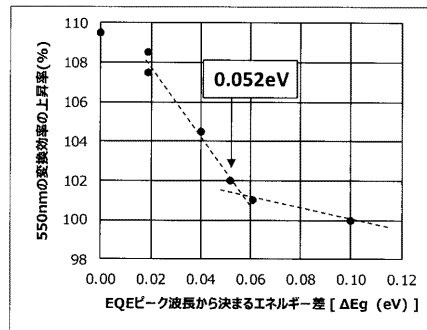


10

【図7】



【図8】




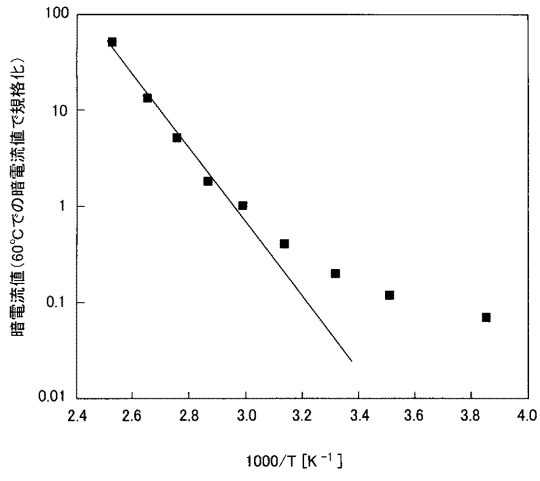
20

30

40

50

【 9】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 D 2 7 7 / 3 8 (2 0 0 6 . 0 1)

F I

C 0 7 D 2 7 7 / 3 8

キヤノン株式会社内

(72)発明者

山田 直樹

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者

高橋 哲生

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 山本 元彦

(56)参考文献

国際公開第2016/194630(WO, A1)

特開2011-228630(JP, A)

特開2011-119694(JP, A)

特表2015-530761(JP, A)

国際公開第2015/045806(WO, A1)

国際公開第2015/061771(WO, A1)

XIAO, Xin et al., Small-Molecule Photovoltaics Based on Functionalized Squaraine Donor Blends, ADVANCED MATERIALS, 2012年03月26日, Vol.24, pp.1956-1960

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 5 1 / 4 2 - 5 1 / 4 8

H 0 1 L 3 1 / 0 0 - 3 1 / 2 0

H 0 1 L 2 7 / 1 4 - 2 7 / 1 4 6

J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)