

(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 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/157009 A1

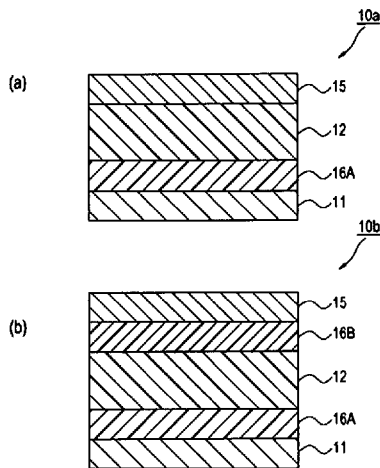
- (51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) C07D 409/12 (2006.01)
C07D 311/80 (2006.01) C07D 491/052 (2006.01)
C07D 405/04 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
C07D 407/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057902
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 20 日(20.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-072159 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) 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 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊勢 俊大(ISE Toshihiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 山本 陽介(YAMAMOTO Yosuke); 〒2588577 神奈川県足柄上
- 郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, IMAGING ELEMENT AND OPTICAL SENSOR

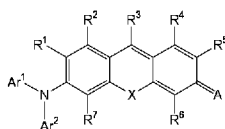
(54) 発明の名称: 光電変換素子、撮像素子、光センサ

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a photoelectric conversion element which exhibits excellent responsivity and heat resistance. A photoelectric conversion element of the present invention is obtained by sequentially laminating a conductive film, a photoelectric conversion film containing a photoelectric conversion material, and a transparent conductive film in this order. The photoelectric conversion material contains a compound represented by general formula (1). AA General formula (1)

(57) 要約: 本発明は、優れた応答性および耐熱性を示す光電変換素子を提供することを目的とする。本発明の光電変換素子は、導電性膜、光電変換材料を含む光電変換膜、および透明導電性膜をこの順で積層してなる光電変換素子であって、光電変換材料が、一般式(1)で表される化合物を含む。



(1)



(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))

明 細 書

発明の名称：光電変換素子、撮像素子、光センサ

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、撮像素子、光センサに関する。

背景技術

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

[0003] カラー固体撮像素子を実現するには、平面型固体撮像素子の光入射面側に、特定の波長の光を透過するカラーフィルタを配した構造が一般的である。現在、デジタルカメラなどに広く用いられている2次元的に配列した各PD上に、青色（B）光、緑色（G）光、赤色（R）光を透過するカラーフィルタを規則的に配した単板式固体撮像素子がよく知られている。

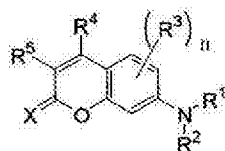
この単板式固体撮像素子においては、カラーフィルタを透過しなかった光が利用されず光利用効率が悪い。近年、多画素化が進む中、画素サイズが小さくなっており、開口率の低下、集光効率の低下が問題になっている。

[0004] これらの欠点を解決するため、アモルファスシリコンによる光電変換膜や光電変換膜を信号読出し用基板上に形成する構造が知られている。

光電変換膜を用いた光電変換素子、撮像素子、光センサについては幾つかの公知例がある。

例えば、特許文献1では、以下式で表されるクマリン化合物を使用した光電変換膜を使用した撮像素子が開示されている。

[0005] [化1]



先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-100502号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年、撮像素子や光センサなどの性能向上の要求に伴い、これらに使用される光電変換素子に求められる応答性および耐熱性などの諸特性に関してもその向上が求められている。なお、耐熱性が優れるとは、素子加熱後における暗電流値の上昇幅が小さいことを意図する。

本発明者らは、特許文献1の実施例欄で開示されているクマリン化合物（53）を使用して光電変換膜の作製を行ったところ、得られた光電変換素子は応答性および耐熱性の点において必ずしも昨今求められるレベルに達しておらず、さらなる向上が必要であることを見出した。

[0008] 本発明は、上記実情に鑑みて、優れた応答性および耐熱性を示す光電変換素子を提供することを目的とする。

また、本発明は、光電変換素子を含む撮像素子および光センサを提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、後述する一般式（1）で表される化合物を含む光電変換膜を使用することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、以下に示す手段により上記課題を解決し得る。

[0010] （1） 導電性膜、光電変換材料を含む光電変換膜、および透明導電性膜をこの順で積層してなる光電変換素子であって、

光電変換材料が、後述する一般式（1）で表される化合物を含む、光電変換素子。

（2） Aが後述する一般式（Z1）で表される基、または、 $* = C(CN$

)₂を表す、(1)に記載の光電変換素子。

(3) $A r^1$ と R^1 および $A r^2$ と R^2 のいずれか一つが、互いに結合して環を形成する、(1)または(2)に記載の光電変換素子。

(4) R^3 がアリール基またはヘテロアリール基を表す、(1)～(3)のいずれか1つに記載の光電変換素子。

(5) 光電変換膜が、さらに有機n型化合物を含む、(1)～(4)のいずれか1つに記載の光電変換素子。

(6) 有機n型化合物が、フラーレンまたはその誘導体を含む、(5)に記載の光電変換素子。

(7) フラーレンまたはその誘導体が、フラーレン C_{60} である、(6)に記載の光電変換素子。

(8) 後述する一般式(1)で表される化合物とフラーレンまたはその誘導体との体積比(一般式(1)で表される化合物の体積/フラーレンまたはその誘導体の体積)が10～50体積%である、(6)または(7)に記載の光電変換素子。

(9) 導電性膜と透明導電性膜との間に電荷ブロッキング膜が配置される、(1)～(8)のいずれか1つに記載の光電変換素子。

(10) (1)～(9)のいずれか1つに記載の光電変換素子を含む撮像素子。

(11) (1)～(9)のいずれか1つに記載の光電変換素子を含む光センサ。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、優れた応答性および耐熱性を示す光電変換素子を提供することができる。

また、本発明によれば、光電変換素子を含む撮像素子および光センサを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1(a)および図1(b)は、それぞれ光電変換素子の一構成例を示

す断面模式図である。

[図2]撮像素子の1画素分の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明の光電変換素子の好適実施態様について説明する。

まず、本発明の従来技術と比較した特徴点について詳述する。

上述したように、本発明においては、所定の構造を有する化合物を含む光電変換膜を使用することにより、所望の効果が得られることを見出している。

[0014] 以下に、本発明の光電変換素子の好適実施態様について図面を参照して説明する。図1に、本発明の光電変換素子の一実施形態の断面模式図を示す。

図1(a)に示す光電変換素子10aは、下部電極として機能する導電性膜（以下、下部電極とも記す）11と、下部電極11上に形成された電子ブロッキング膜16Aと、電子ブロッキング膜16A上に形成された光電変換膜12と、上部電極として機能する透明導電性膜（以下、上部電極とも記す）15とがこの順に積層された構成を有する。

図1(b)に別の光電変換素子の構成例を示す。図1(b)に示す光電変換素子10bは、下部電極11上に、電子ブロッキング膜16Aと、光電変換膜12と、正孔ブロッキング膜16Bと、上部電極15とがこの順に積層された構成を有する。なお、図1(a)、図1(b)中の電子ブロッキング膜16A、光電変換膜12、正孔ブロッキング膜16Bの積層順は、用途、特性に応じて逆にしても構わない。例えば、電子ブロッキング膜16Aと光電変換膜12との位置を逆にしてもよい。

[0015] 光電変換素子10a(10b)の構成では、透明導電性膜15を介して光電変換膜12に光が入射されることが好ましい。

また、光電変換素子10a(10b)を使用する場合には、電場を印加することができる。この場合、導電性膜11と透明導電性膜15とが一对の電極をなし、この一对の電極間に、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電場を印加することが好ましい。性能および消費電力の観点から、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^6$

V/cm の電場が好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^5 V/cm$ の電場が特に好ましい。

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

[0016] 以下に、光電変換素子10a(10b)を構成する各層(光電変換膜12、電子ブロッキング膜16A、下部電極11、上部電極15、正孔ブロッキング膜16Bなど)の態様について詳述する。

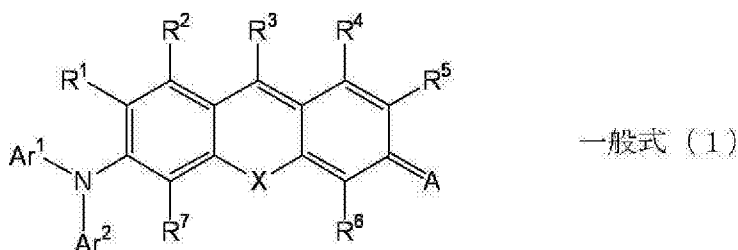
まず、光電変換膜12について詳述する。

[0017] [光電変換膜]

光電変換膜12は、光電変換材料として後述する一般式(1)で表される化合物を含む膜である。該化合物を使用することにより、優れた光電変換効率、応答性および耐熱性を示す光電変換素子が得られる。

まず、光電変換膜12で使用される一般式(1)で表される化合物について詳述する。

[0018] [化2]



[0019] 一般式(1)中、R¹~R⁷は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては後述する置換基Wが挙げられるが、光電変換素子の特性(応答性または耐熱性)がより優れる点で、置換基を有してもよいアリール基、または、置換基を有してもよいヘテロアリール基が好ましく挙げられる。

なかでも、光電変換素子の特性(応答性または耐熱性)がより優れる点で

、 R^3 が置換基を有してもよいアリール基、または、置換基を有してもよいヘテロアリール基であることが好ましい。アリール基およびヘテロアリール基の定義は、後段で詳述する。また、光電変換素子の特性（応答性または耐熱性）がより優れる点で、 $R^1 \sim R^2$ 、 $R^4 \sim R^7$ は、水素原子であることが好ましい。

[0020] $A r^1$ および $A r^2$ は、それぞれ独立に、アリール基またはヘテロアリール基を表す。

アリール基中の炭素数は特に制限されないが、光電変換素子の特性（応答性または耐熱性）がより優れる点で、6～30が好ましく、6～18がより好ましい。アリール基は、単環構造でも、2環以上の環が縮環した縮合環構造でもよく、後述する置換基Wを有していてもよい。

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

[0021] ヘテロアリール基（1価の芳香族複素環基）中の炭素数は特に制限されないが、光電変換素子の特性（応答性または耐熱性）がより優れる点で、3～30が好ましく、3～18がより好ましい。ヘテロアリール基は、後述する置換基Wを有していてもよい。

ヘテロアリール基には炭素原子および水素原子以外にヘテロ原子が含まれ、ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、またはホウ素原子が挙げられ、窒素原子、硫黄原子、または酸素原子が好ましい。ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子の数は特に制限されず、通常、1～10個程度であり、1～4個が好ましく、1～3個がより好ましく、1～2個がさらに好ましい。

ヘテロアリール基の環員数は特に制限されないが、好ましくは3～8員環であり、さらに好ましくは5～7員環であり、特に好ましくは5～6員環で

ある。

ヘテロアリール基としては、例えば、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、プテリジニル基、ピラジニル基、キノキサリニル基、ピリミジニル基、キナゾリル基、ピリダジニル基、シンノリニル基、フタラジニル基、トリアジニル基、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、インダゾリル基、イソオキサゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、ピロリル基、インドリル基、イミダゾピリジニル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

[0022] なお、 $A r^1$ と $A r^2$ 、 $A r^1$ と R^1 、または、 $A r^2$ と R^7 はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。なかでも、光電変換素子の特性（応答性または耐熱性）がより優れる点で、 $A r^1$ と R^1 、および、 $A r^2$ と R^7 のいずれか一つが互いに結合して環を形成していることが好ましい。

なお、結合に際しては、 $A r^1$ と $A r^2$ 、 $A r^1$ と R^1 、 $A r^2$ と R^7 はそれぞれ互いに直接または連結基を介して結合して環を形成する。

なお、連結基の構造は特に制限されないが、例えば、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、イミノ基、またはこれらを組み合わせた基が挙げられ、これらは更に置換基を有してもよい。好ましくはアルキレン基、酸素原子、イミノ基、アリーレン基等である。

[0023] X は、酸素原子または硫黄原子を表す。なかでも、光電変換素子の特性（応答性または耐熱性）がより優れる点で、酸素原子が好ましい。

[0024] A は、酸素原子、硫黄原子、 $N-R^N$ 、または $C R^{C1} R^{C2}$ を表す。なかでも、光電変換素子の特性（応答性または耐熱性）がより優れる点で、 $C R^{C1} R^{C2}$ が好ましい。なお、 R^{C1} および R^{C2} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

。

R^N 、 R^{C1} および R^{C2} は、それぞれ独立に、置換基を表す。置換基としては後述する置換基Wが挙げられるが、光電変換素子の特性（応答性または耐熱性）がより優れる点で、 R^N はシアノ基、アルキル基、またはアリール基が好ましく、 R^{C1} および R^{C2} は、それぞれ独立に、シアノ基、アルキル基、アリール基、アシル基、またはアルコキシカルボニル基が好ましい。

[0025] なかでも、Aの好適実施態様としては、光電変換素子の特性（応答性または耐熱性）がより優れる点で、一般式（Z1）で表される基、または、 $*=C(CN)_2$ が挙げられる。 $*$ は、結合位置を示す。

[0026] [化3]



[0027] 一般式（Z1）中、Zは、少なくとも2つの炭素原子を含み、置換基を有していてもよい環であって、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。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。

なお、 $*$ は、結合位置を表す。

[0028] (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-ベンゾチアゾリル)-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

ーオキシインドール等。

(e) 2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロピリミジン核：例えば、バルビツール酸または2-チオバルビツール酸およびその誘導体等。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-ジヘテロアリール体等。

(f) 2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核：例えば、ローダニンおよびその誘導体等。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-ヘテロアリールローダニン等。

[0029] (g) 2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン(2-チオ-2, 4-(3 H, 5 H)-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(2 H)-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 (2H)-オン核: 例えば、ベンゾチオフェン-3 (2H)-オン、オキソベンゾチオフェン-3 (2H)-オン、ジオキソベンゾチオフェン-3 (2H)-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。

(r) ベンゾフラン-3-(2H)-オン核: 例えば、ベンゾフラン-3-(2H)-オン等。

(s) 2, 2-ジヒドロフェナレン-1, 3-ジオン核等。

これらはさらに置換基を有していてもよく、さらに他の環が縮環していてもよい。

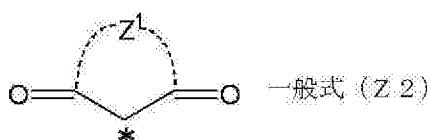
[0030] Z_1 で表される環として好ましくは、1, 3-ジカルボニル核、2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロピリミジン核、チアナフテノン核、ベンゾチオフェン-3 (2H)-オン核、ベンゾフラン-3-(2H)-オン核、インダノン核、2, 2-ジヒドロフェナレン-1, 3-ジオン核であり、より好ましくは1, 3-ジカルボニル核、2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロピリミジン核、ベンゾチオフェン-3 (2H)-オン核、ベンゾフラン-3-(2H)-オン核、インダノン核、2, 2-ジヒドロフェナレン-1, 3-ジオン核であり、更に好ましくは1, 3-ジカルボニル核、ベンゾフラン-3-(2H)-オン核、インダノン核、2, 2-ジヒドロフェナレン-1, 3-ジ

オン核である。

[0031] なお、Zが置換基を有する場合、その置換基としては後述する置換基Wが挙げられる。

[0032] Zで表される環としては、光電変換素子の特性（応答性または耐熱性）がより優れる点で、下記一般式（Z 2）で表されることが好ましい。

[0033] [化4]

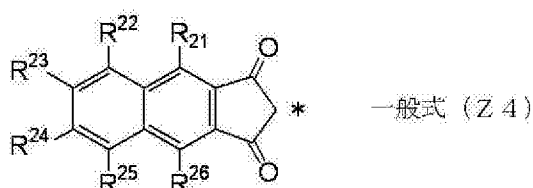
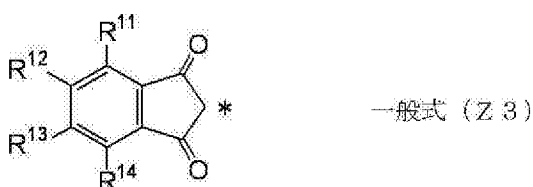


[0034] Z¹は少なくとも3つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、または、5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。＊は、結合位置を表す。

[0035] Z¹としては上記Zにより形成される環中から選ぶことができ、好ましくは1, 3-ジカルボニル核であり、特に好ましくは1, 3-インダンジオン核およびそれらの誘導体である。

[0036] Z¹で表される環が1, 3-インダンジオン核の場合、光電変換素子の特性（応答性または耐熱性）がより優れる点で、下記一般式（Z 3）で表される基または下記一般式（Z 4）で表される基である場合が好ましい。＊は、結合位置を表す。なお、光電変換素子の特性（応答性または耐熱性）がより優れる点で、一般式（Z 4）で表される基が好ましい。

[0037] [化5]



[0038] 一般式（Z 3）で表される基において、R¹¹～R¹⁴はそれぞれ独立に、水素

原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基Wとして挙げたものが適用でき、好ましくはアルキル基、アリール基、塩素原子、フッ素原子である。また、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち隣接する2つが互いに結合して環を形成してもよい。環形成する場合としては、 R^{12} と R^{13} が結合して環（例えば、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環）を形成する場合が好ましい。

[0039] 一般式（Z4）で表される基において、 $R^{21} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基Wとして挙げたものが適用でき、好ましくはアルキル基、アリール基、塩素原子、フッ素原子である。

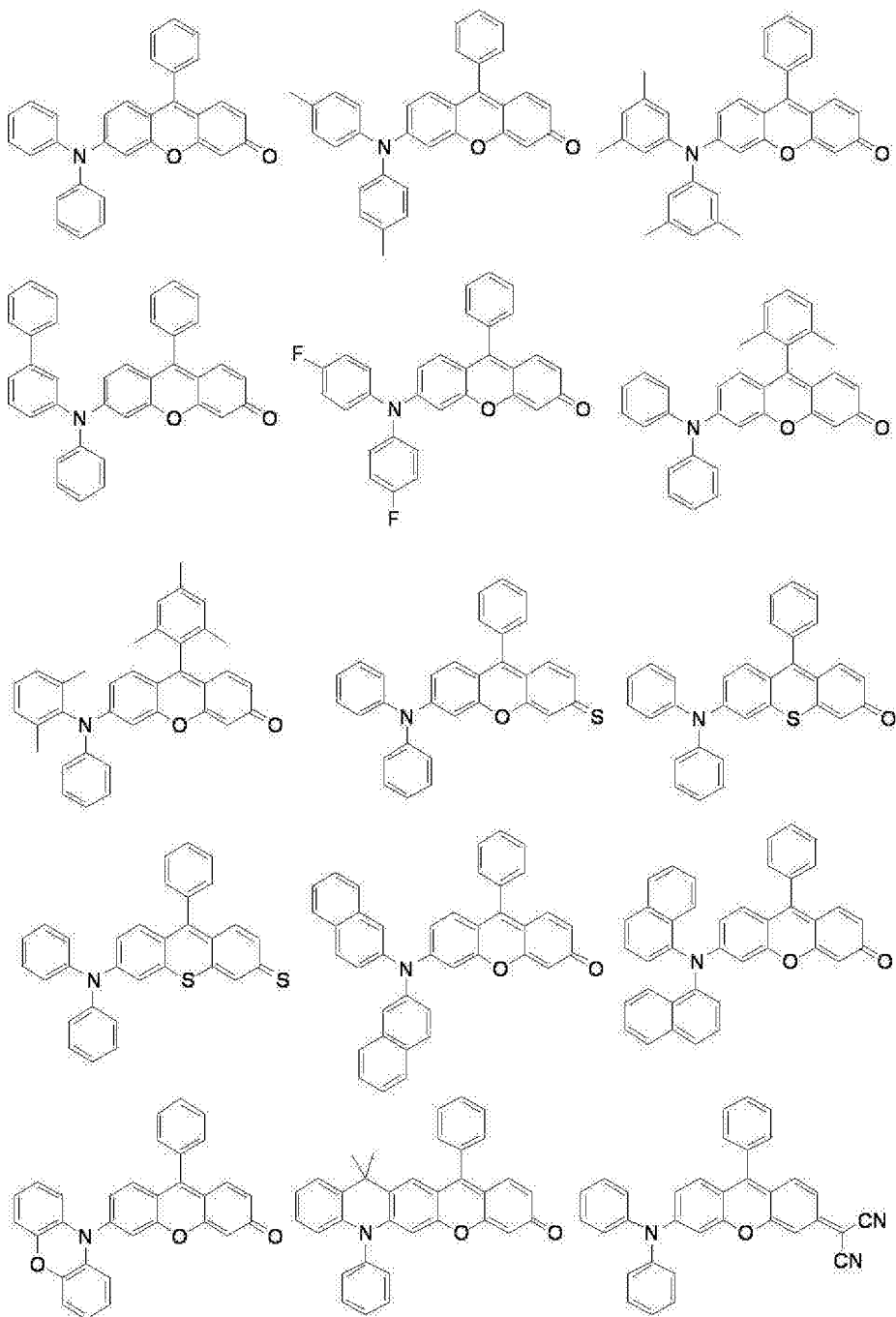
[0040] 本明細書における置換基Wについて記載する。

置換基Wとしては、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、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よい）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールまたはヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-B(OH)_2$ ）、ホスファト基（ $-OP(O)(OH)_2$ ）、スルファト基（ $-OSO_3H$ ）、その他の公知の置換基が挙げられる。

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

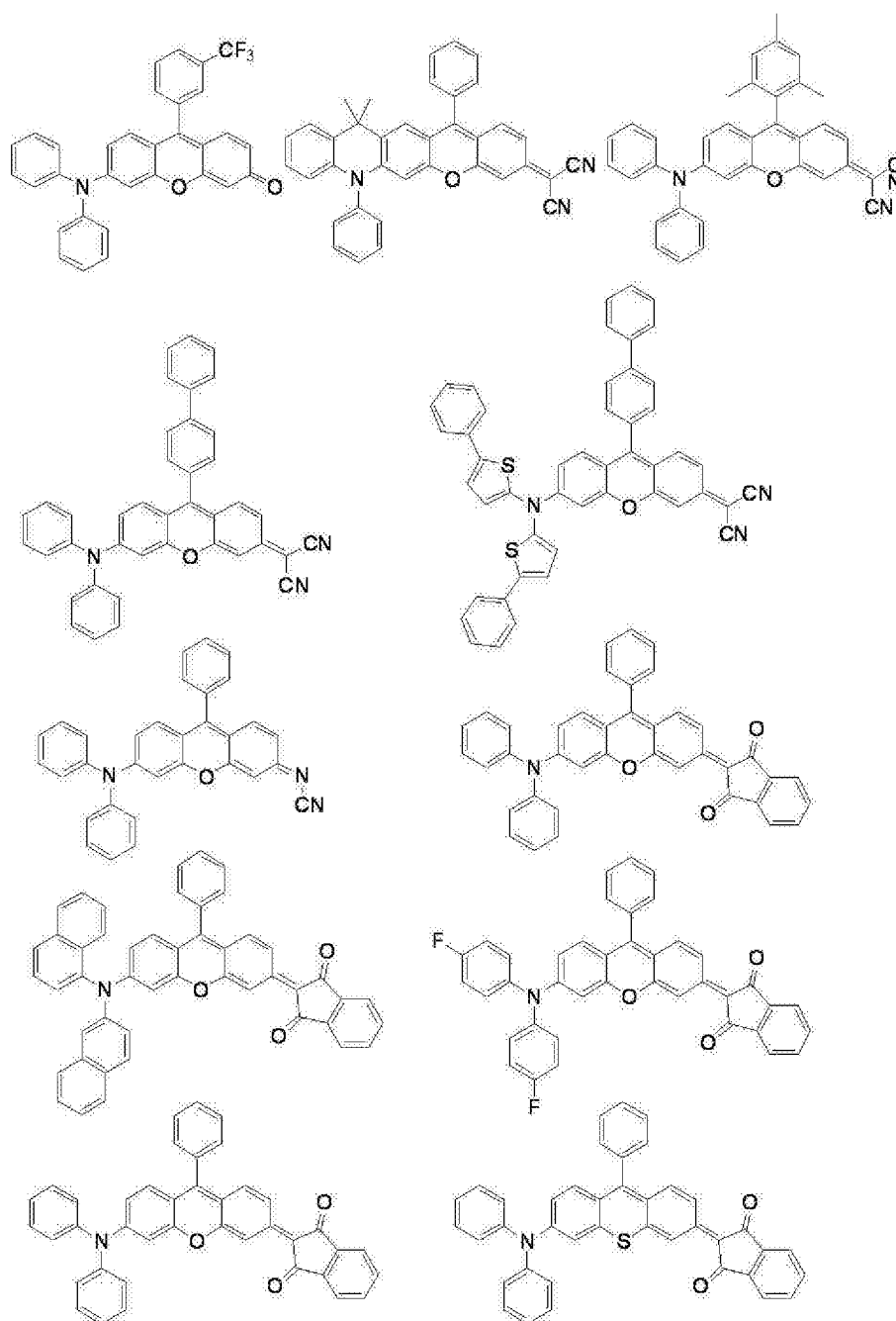
[0041] 以下に、一般式(1)で表される化合物を例示する。

[0042] [化6]



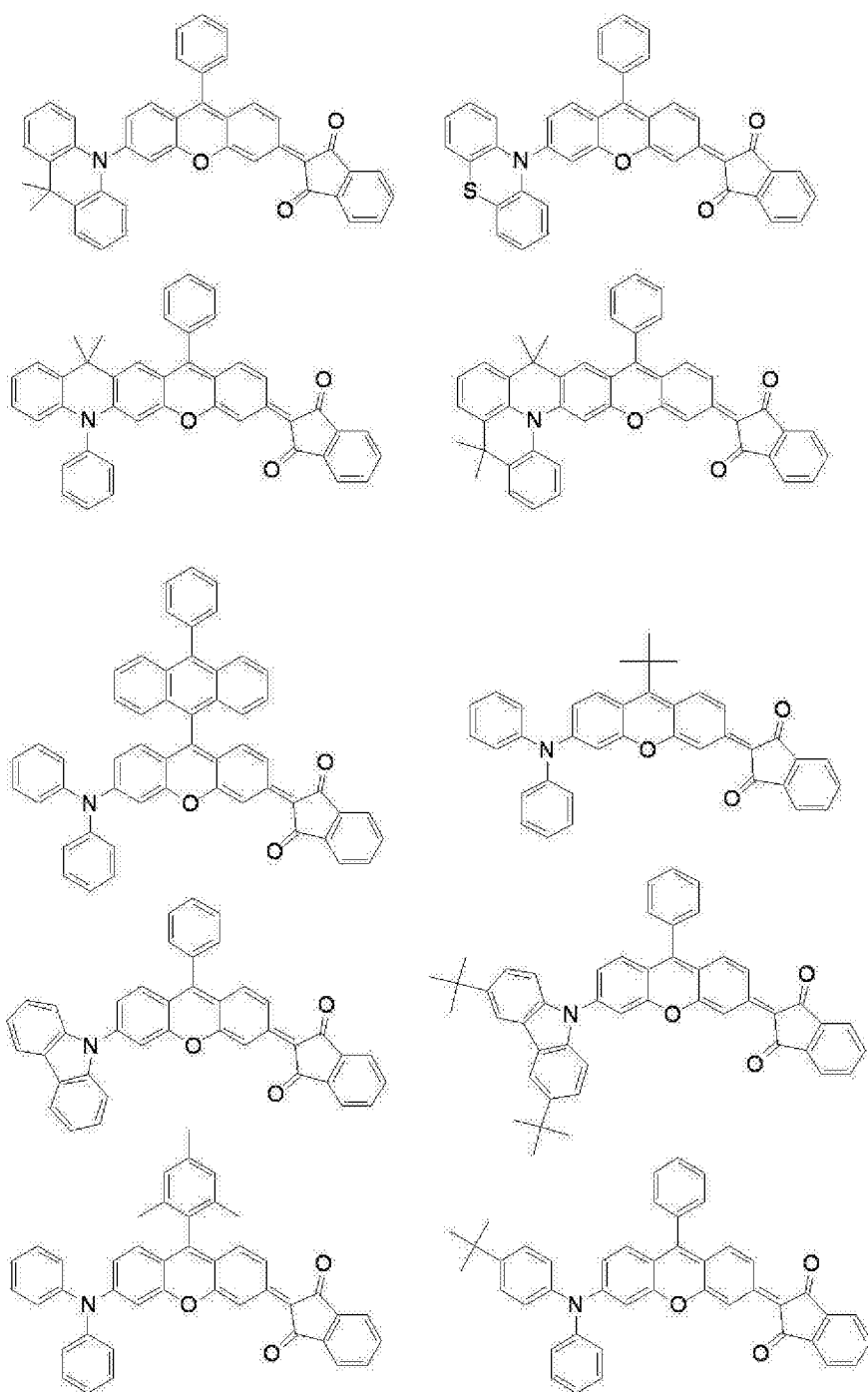
[0043]

[化7]



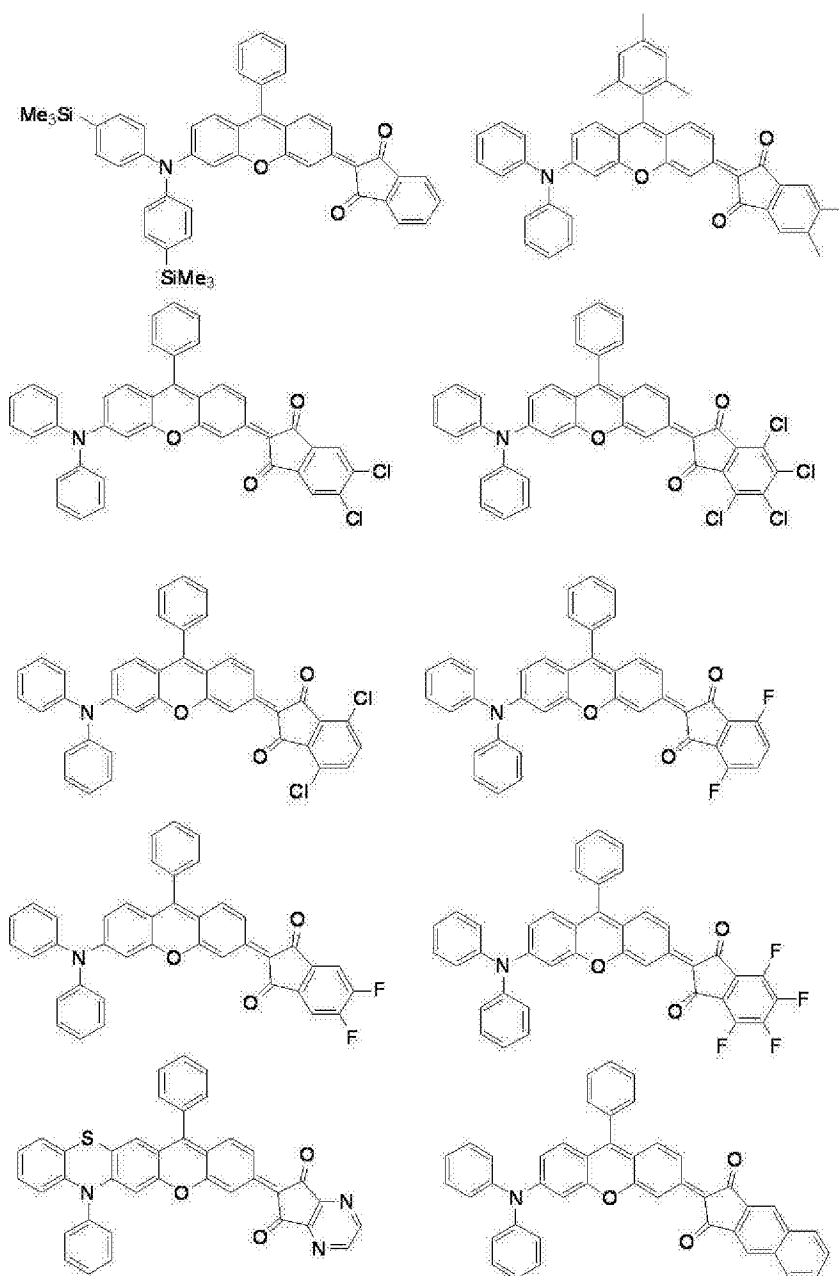
[0044]

[化8]



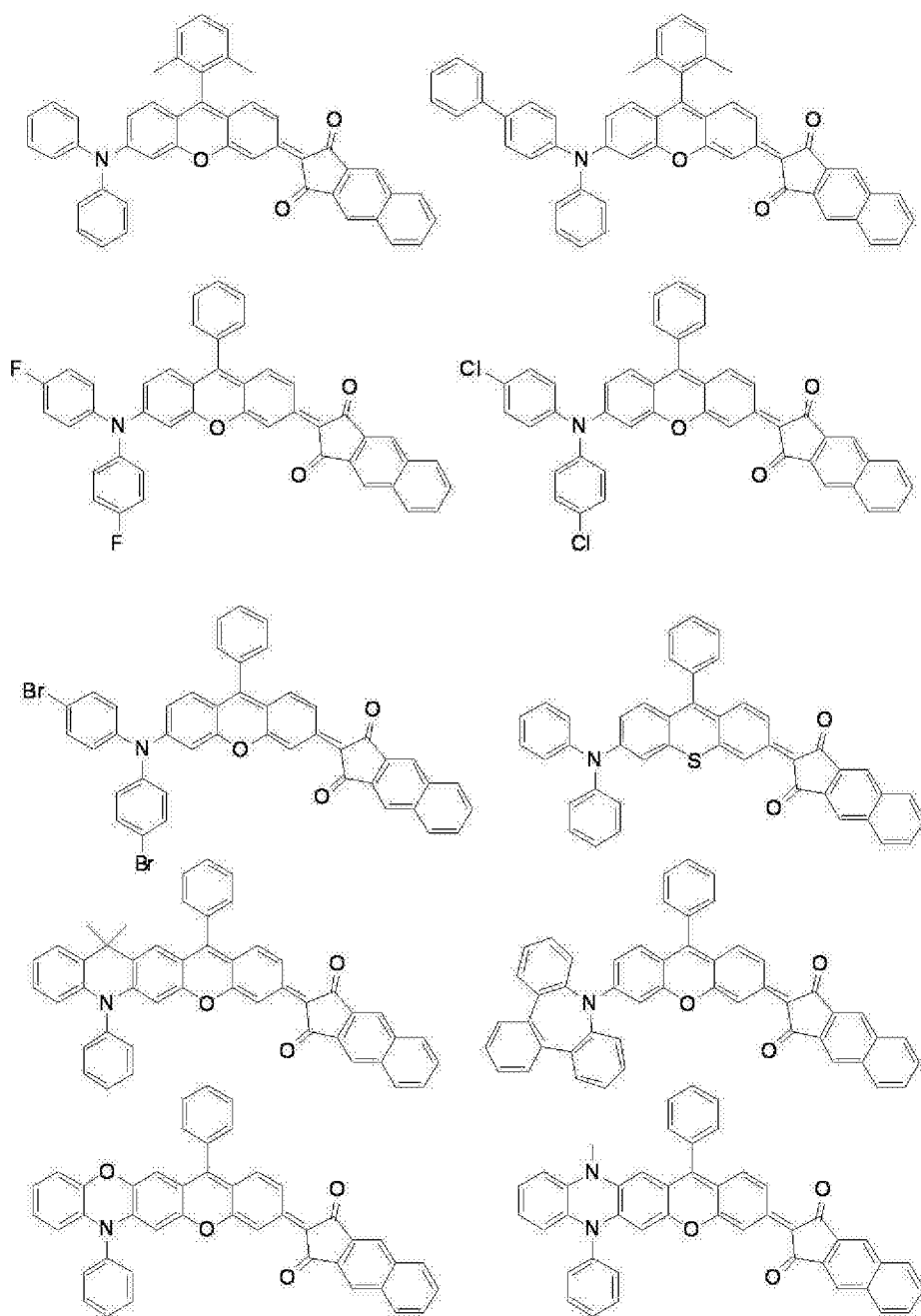
[0045]

[化9]



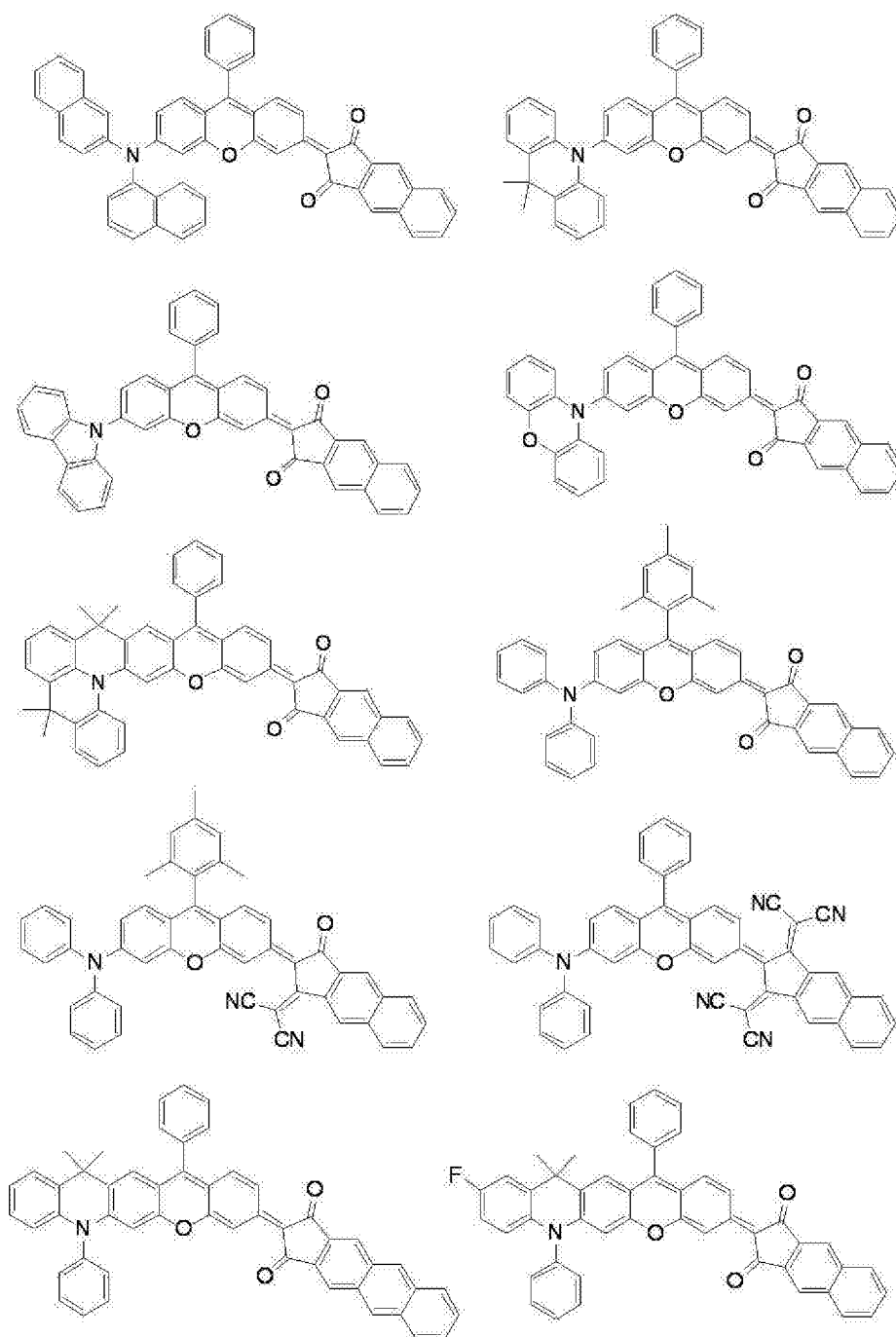
[0046]

[化10]



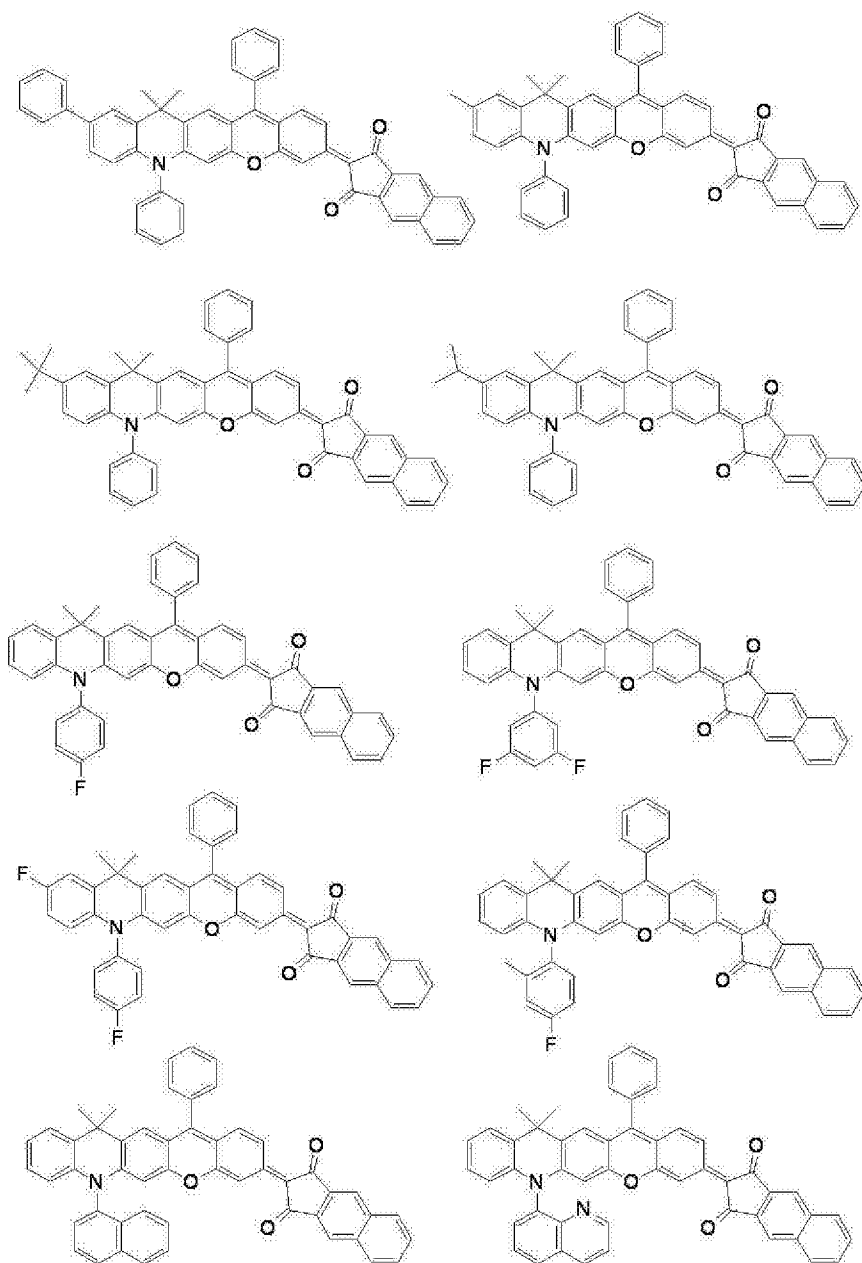
[0047]

[化11]



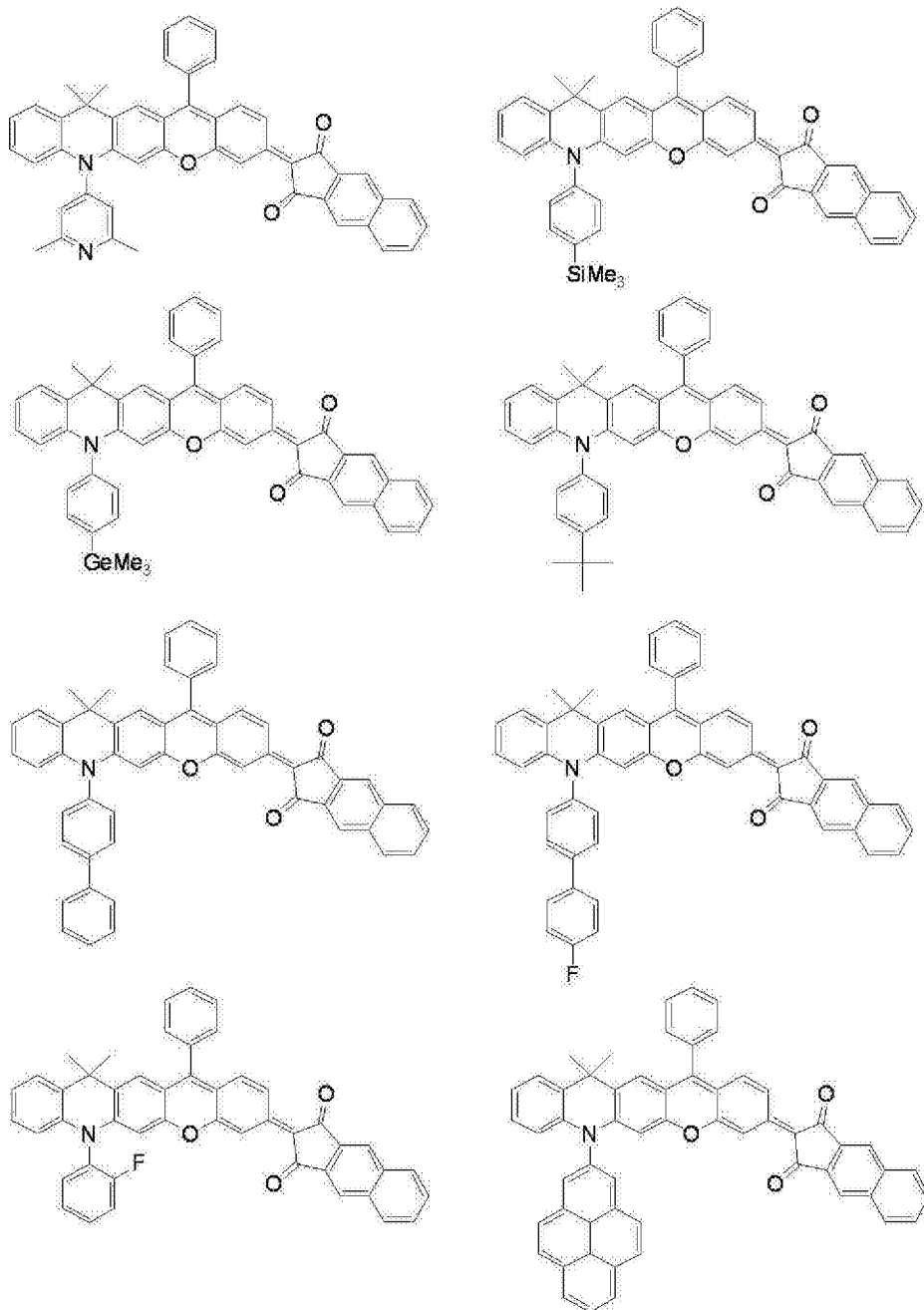
[0048]

[化12]



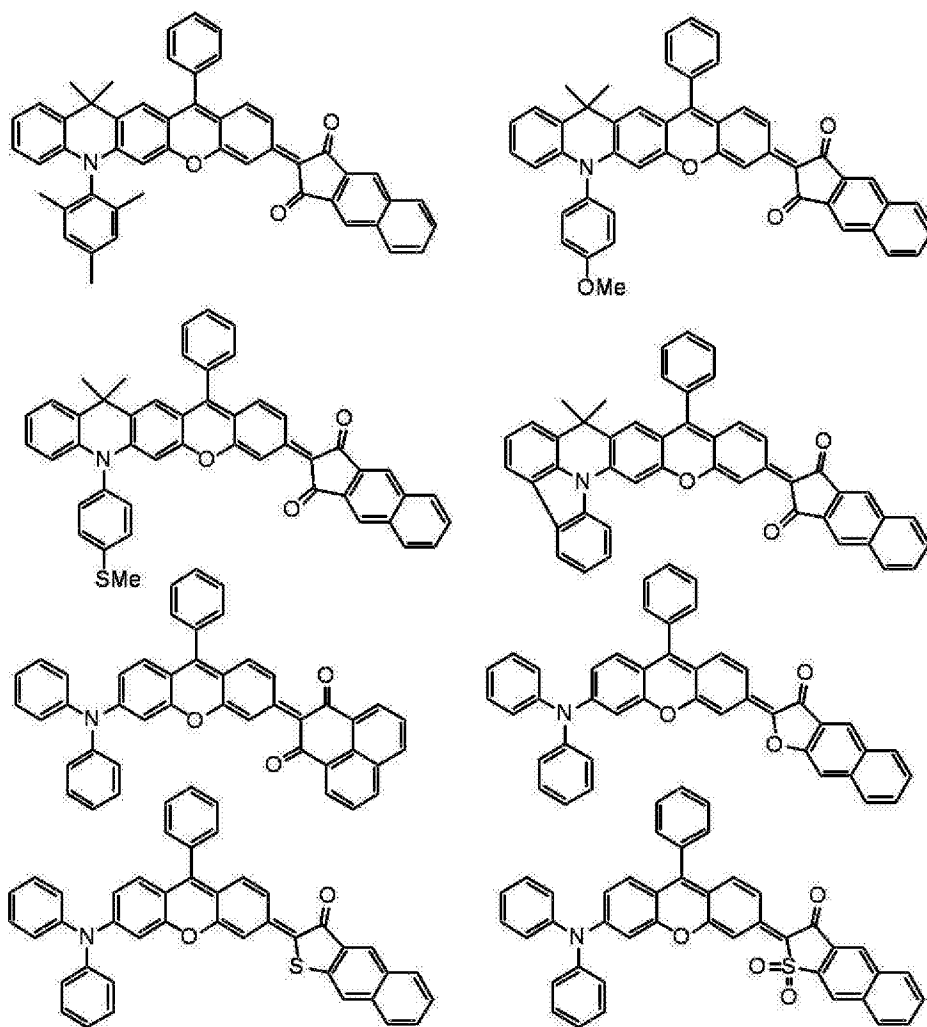
[0049]

[化13]

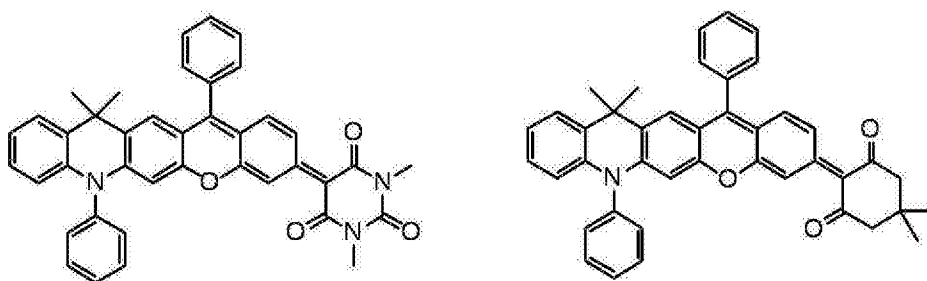


[0050]

[化14]

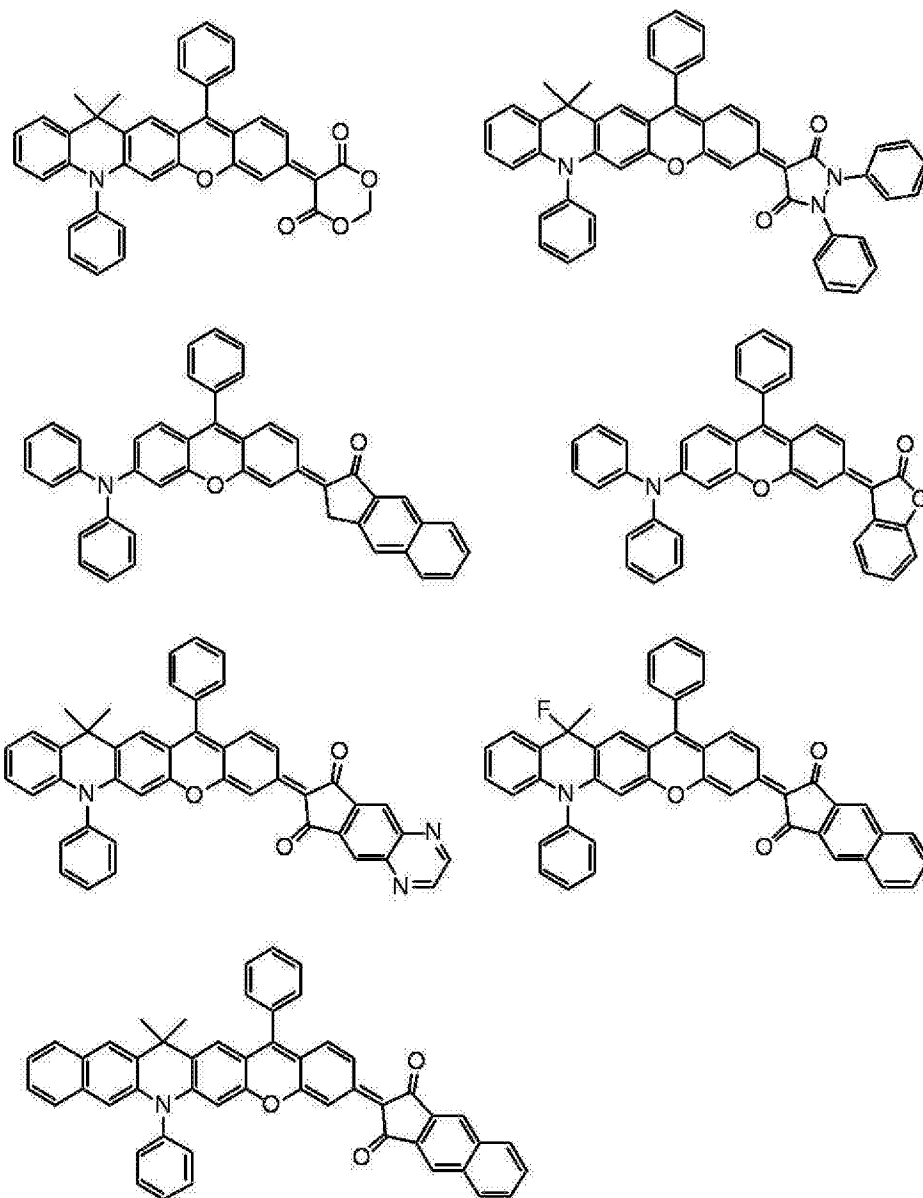


[0051] [化15]



[0052]

[化16]



[0053] 一般式（１）で表される化合物は紫外可視吸収スペクトルにおいて、４００ nm以上７２０ nm未満に吸収極大を有することが好ましい。吸収スペクトルのピーク波長（吸収極大波長）は、可視領域の光を幅広く吸収するという観点から４５０ nm以上７００ nm以下であることがより好ましく、４８０ nm以上７００ nm以下がさらに好ましく、５１０ nm以上６８０ nm以下であることが特に好ましい。

化合物の吸収極大波長は、化合物のクロロホルム溶液を、島津製作所社製 UV-2550 を用いて測定することができる。クロロホルム溶液の濃度は

$5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-7} \text{mol/l}$ が好ましく、 $3 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-6} \text{mol/l}$ がより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-6} \text{mol/l}$ が特に好ましい。

[0054] 一般式(1)で表される化合物は、紫外可視吸収スペクトルにおいて400nm以上720nm未満に吸収極大を有し、その吸収極大波長のモル吸光係数が $10000 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましい。光電変換膜の膜厚を薄くし、高い電荷捕集効率、高速応答性、高感度特性の素子とするには、モル吸光係数が大きい材料が好ましい。一般式(1)で表される化合物のモル吸光係数としては $30000 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上がより好ましく、 $50000 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上がさらに好ましい。一般式(1)で表される化合物のモル吸光係数はクロロホルム溶液で測定したものである。

[0055] 一般式(1)で表される化合物は、融点と蒸着温度の差(融点－蒸着温度)の差が大きいほど蒸着時に分解しにくく、高い温度をかけて蒸着速度を大きくすることができる。また、融点と蒸着温度の差(融点－蒸着温度)は40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上が更に好ましく、80℃以上が特に好ましい。

[0056] 一般式(1)で表される化合物の分子量は、300～1500が好ましく、500～1000がより好ましく、500～900が特に好ましい。化合物の分子量が1500以下であれば、蒸着温度が高くならず、化合物の分解が起こりにくい。化合物の分子量が300以上であれば蒸着膜のガラス転移点が低くならず、素子の耐熱性が低下しにくい。

[0057] 一般式(1)で表される化合物のガラス転移点(T_g)は、95℃以上が好ましく、110℃以上がより好ましく、135℃以上がさらに好ましく、150℃以上が特に好ましく、160℃以上が最も好ましい。ガラス転移点が高くなると、素子の耐熱性が向上するため好ましい。

[0058] 一般式(1)で表される化合物は、撮像素子、光センサ、または光電池に用いる光電変換膜の材料として特に有用である。なお、通常、一般式(1)で表される化合物は、光電変換膜内で有機p型化合物として機能する。また

、他の用途として、着色材料、液晶材料、有機半導体材料、有機EL材料、電荷輸送材料、医薬材料、蛍光診断薬材料、等としても用いることもできる。

[0059] (その他材料)

光電変換膜は、さらに有機p型化合物(半導体)または有機n型化合物(半導体)の光電変換材料を含有してもよい。

有機p型化合物(半導体)は、ドナー性有機化合物(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をいう。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をいう。したがって、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。例えば、トリアリールアミン化合物、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等を用いることができる。

[0060] 有機n型化合物(半導体)とは、アクセプター性有機半導体であり、主に電子輸送性有機化合物に代表され、電子を受容しやすい性質がある有機化合物をいう。更に詳しくは、2つの有機化合物を接触させて用いたときに電子親和力の大きい方の有機化合物をいう。したがって、アクセプター性有機半導体は、電子受容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。好ましくは、フラーレンまたはフラーレン誘導体、縮合芳香族炭素環化合物(ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体)、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する5～7員のヘテロ環化合物(例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベン

ゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピラリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンゾアゼピン、トリベンゾアゼピン等)、ポリアリーレン化合物、フルオレン化合物、シクロペンタジエン化合物、シリル化合物、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体などが挙げられる。

[0061] 上記有機 n 型化合物 (半導体) としては、フラーレンまたはフラーレン誘導体が好ましい。フラーレンとは、フラーレン C₆₀、フラーレン C₇₀、フラーレン C₇₆、フラーレン C₇₈、フラーレン C₈₀、フラーレン C₈₂、フラーレン C₈₄、フラーレン C₉₀、フラーレン C₉₆、フラーレン C₂₄₀、フラーレン C₅₄₀、ミックスドフラーレンを表し、フラーレン誘導体とはこれらに置換基が付加された化合物のことを表す。置換基としては、アルキル基、アリール基、または複素環基が好ましい。フラーレン誘導体としては、特開 2007-123707 号公報に記載の化合物が好ましい。

なかでも、フラーレン C₆₀ が最も好ましい。

[0062] 光電変換膜は、上記一般式 (1) で表される化合物と、フラーレンまたはフラーレン誘導体とが混合された状態で形成されるバルクヘテロ構造をなしていることが好ましい。バルクヘテロ構造は光電変換膜内で、p 型有機化合物 (一般式 (1) で表される化合物) と n 型有機化合物が混合、分散している層であり、湿式法、乾式法のいずれでも形成できるが、共蒸着法で形成するものが好ましい。ヘテロ接合構造を含有させることにより、光電変換膜のキャリア拡散長が短いという欠点を補い、光電変換膜の光電変換効率を向上させることができる。なお、バルクヘテロ接合構造については、特開 2005-303266 号公報の [0013] ~ [0014] 等において詳細に説明されている。

[0063] 光電変換膜中においては一般式 (1) で表される化合物とフラーレンまたはその誘導体との体積比は特に制限されず、光電変換素子の特性 (応答性または耐熱性) がより優れる点で、一般式 (1) で表される化合物とフラーレ

ンまたはその誘導体との体積比（一般式（１）で表される化合物の体積／フラーレンまたはその誘導体の体積）が３～７５体積％であることが好ましく、１０～５０体積％であることがより好ましい。

[0064] 本発明の一般式（１）で表される化合物が含まれる光電変換膜（なお、有機ｎ型化合物が混合されていてもよい）は非発光性膜であり、有機電界発光素子（ＯＬＥＤ）とは異なる特徴を有する。非発光性膜とは発光量子効率が発光量子効率１％以下の膜の場合であり、０．５％以下であることがより好ましく、０．１％以下であることが更に好ましい。

[0065] （成膜方法）

光電変換膜１２は、乾式成膜法または湿式成膜法により成膜することができる。乾式成膜法の具体例としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、ＭＢＥ法等の物理気相成長法、または、プラズマ重合等のＣＶＤ法が挙げられる。湿式成膜法としては、キャスト法、スピンコート法、ディッピング法、ＬＢ法等が用いられる。好ましくは乾式成膜法であり、真空蒸着法がより好ましい。真空蒸着法により成膜する場合、真空度、蒸着温度等の製造条件は常法に従って設定することができる。

[0066] 光電変換膜１２の厚みは、１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下が好ましく、５０ｎｍ以上８００ｎｍ以下がより好ましく、１００ｎｍ以上５００ｎｍ以下が特に好ましい。１０ｎｍ以上とすることにより、好適な暗電流抑制効果が得られ、１０００ｎｍ以下とすることにより、好適な光電変換効率が得られる。

[0067] [電極]

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

上部電極１５から光が入射されるため、上部電極１５は検知したい光に対し十分透明であることが必要である。具体的には、アンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫（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、ニッケル等の金属薄膜、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、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、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられる。この中で好ましいのは、高導電性、透明性等の点から、透明導電性金属酸化物である。

[0068] 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 $100 \sim 10000 \Omega/\square$ でよく、薄膜化できる膜厚の範囲の自由度は大きい。また、上部電極（透明導電性膜）15は厚みが薄いほど吸収する光の量は少なくなり、一般に光透過率が増す。光透過率の増加は、光電変換膜12での光吸収を増大させ、光電変換能を増大させるため、非常に好ましい。薄膜化に伴う、リーク電流の抑制、薄膜の抵抗値の増大、透過率の増加を考慮すると、上部電極15の膜厚は、 $5 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましく、更に好ましくは $5 \sim 20 \text{ nm}$ であることが望ましい。

[0069] 下部電極11は、用途に応じて、透明性を持たせる場合と、逆に透明を持たせず光を反射させるような材料を用いる場合等がある。具体的には、アンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫（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、アルミ等の金属およ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または積層物、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、およびこれらとITOまたは窒化チタンとの積層物などが挙げられる。

[0070] 電極を形成する方法は特に限定されず、電極材料に応じて適宜選択することができる。具体的には、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空

蒸着法、スパッタリング法、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。

電極の材料がITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、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-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。電極の材料がTiNの場合、反応性スパッタリング法をはじめとする各種の方法が用いられ、更にUV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。

[0071] [電荷ブロッキング膜：電子ブロッキング膜、正孔ブロッキング膜]

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

[0072] （電子ブロッキング膜）

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

換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体などを用いることができ、高分子材料では、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、ジアセチレン等の重合体や、その誘導体を用いることができる。電子供与性化合物でなくとも、十分なホール輸送性を有する化合物であれば用いることは可能である。具体的には特開2008-72090号公報の[0083]～[0089]に記載の化合物が好ましい。

[0073] なお、電子ブロッキング膜は、複数膜で構成してもよい。

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

[0074] (正孔ブロッキング膜)

正孔ブロッキング膜には、電子受容性有機材料を用いることができる。

電子受容性材料としては、1,3-ビス(4-tert-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジアゾリル)フェニレン(OXD-7)等のオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、バソクプロイン、バソフェナントロリン、およびこれらの誘導体、トリアゾール化合物、アルミニウム(III)トリス(8-ヒドロキシキノリナート)、アルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-キノリナート)4-フェニルフェノレート等のアルミニウム錯体、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-(ジメチルアミノステリル))-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。具体的には特開2008-72090号公報の[0073]～[0078]に記載の化合物が好ましい。

[0075] 電荷ブロッキング膜の製造方法は特に制限されず、乾式成膜法または湿式成膜法により成膜できる。乾式成膜法としては、蒸着法、スパッタ法等が使用できる。蒸着は、物理蒸着（PVD）、化学蒸着（CVD）のいずれでもよいが、真空蒸着等の物理蒸着が好ましい。湿式成膜法としては、インクジェット法、スプレー法、ノズルプリント法、スピコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等が使用可能であるが、高精度パターニングの観点からはインクジェット法が好ましい。

[0076] 電荷ブロッキング膜（電子ブロッキング膜および正孔ブロッキング膜）の厚みは、それぞれ、5～200nmが好ましく、更に好ましくは10～100nm、特に好ましくは20～80nmである。この厚みが薄すぎると、暗電流抑制効果が低下してしまい、厚すぎると応答速度が低下してしまうためである。

[0077] [基板]

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

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

[封止層]

光電変換素子は、さらに封止層を含んでいてもよい。光電変換材料は水分子などの劣化因子の存在で顕著にその性能が劣化してしまうことがあり、水

分子を浸透させない緻密な金属酸化物・金属窒化物・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）などの封止層で光電変換膜全体を被覆して封止することが上記劣化を防止することができる。

なお、封止層としては、特開2011-082508号公報の段落[0210]～[0215]に記載に従って、材料の選択および製造を行ってもよい。

[0078] [光センサ]

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

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

[0079] [撮像素子]

次に、光電変換素子10aを備えた撮像素子の構成例を説明する。

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

撮像素子とは画像の光情報を電気信号に変換する素子であり、複数の光電

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

図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。

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

[0080] 図2に示す撮像素子100は、基板101と、絶縁層102と、接続電極103と、画素電極（下部電極）104と、接続部105と、接続部106と、光電変換膜107と、対向電極（上部電極）108と、緩衝層109と、封止層110と、カラーフィルタ（CF）111と、隔壁112と、遮光層113と、保護層114と、対向電極電圧供給部115と、読み出し回路116とを備える。

[0081] 画素電極104は、図1に示した光電変換素子10aの下部電極11と同じ機能を有する。対向電極108は、図1に示した光電変換素子10aの上部電極15と同じ機能を有する。光電変換膜107は、図1に示した光電変換素子10aの下部電極11および上部電極15間に設けられる層と同じ構成である。

[0082] 基板101は、ガラス基板またはSi等の半導体基板である。基板101上には絶縁層102が形成されている。絶縁層102の表面には複数の画素電極104と複数の接続電極103が形成されている。

[0083] 光電変換膜107は、複数の画素電極104の上にこれらを覆って設けられた全ての光電変換素子で共通の層である。

- [0084] 対向電極１０８は、光電変換膜１０７上に設けられた、全ての光電変換素子で共通の１つの電極である。対向電極１０８は、光電変換膜１０７よりも外側に配置された接続電極１０３の上にまで形成されており、接続電極１０３と電氣的に接続されている。
- [0085] 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とを電氣的に接続するためのプラグ等である。対向電極電圧供給部１１５は、基板１０１に形成され、接続部１０６および接続電極１０３を介して対向電極１０８に所定の電圧を印加する。対向電極１０８に印加すべき電圧が撮像素子の電源電圧よりも高い場合は、チャージポンプ等の昇圧回路によって電源電圧を昇圧して上記所定の電圧を供給する。
- [0086] 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、ＣＭＯＳ回路、または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を介して電氣的に接続されている。
- [0087] 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。
- [0088] 遮光層１１３は、封止層１１０上のカラーフィルタ１１１および隔壁１１２を設けた領域以外に形成されており、有効画素領域以外に形成された光電変換膜１０７に光が入射する事を防止する。保護層１１４は、カラーフィルタ１１１、隔壁１１２、および遮光層１１３上に形成されており、撮像素子１００全体を保護する。
- [0089] このように構成された撮像素子１００では、光が入射すると、この光が光

電変換膜 107 に入射し、ここで電荷が発生する。発生した電荷のうちの正孔は、画素電極 104 で捕集され、その量に応じた電圧信号が読み出し回路 116 によって撮像素子 100 外部に出力される。

[0090] 撮像素子 100 の製造方法は、次の通りである。

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

[0091] 次に、複数の画素電極 104 上に、光電変換膜 107 を例えば真空加熱蒸着法によって形成する。次に、光電変換膜 107 上に例えばスパッタ法により対向電極 108 を真空下で形成する。次に、対向電極 108 上に緩衝層 109、封止層 110 を順次、例えば真空加熱蒸着法によって形成する。次に、カラーフィルタ 111、隔壁 112、遮光層 113 を形成後、保護層 114 を形成して、撮像素子 100 を完成する。

[0092] 撮像素子 100 の製造方法においても、光電変換膜 107 の形成工程と封止層 110 の形成工程との間に、作製途中の撮像素子 100 を非真空下に置く工程を追加しても、複数の光電変換素子の性能劣化を防ぐことができる。この工程を追加することで、撮像素子 100 の性能劣化を防ぎながら、製造コストを抑えることができる。

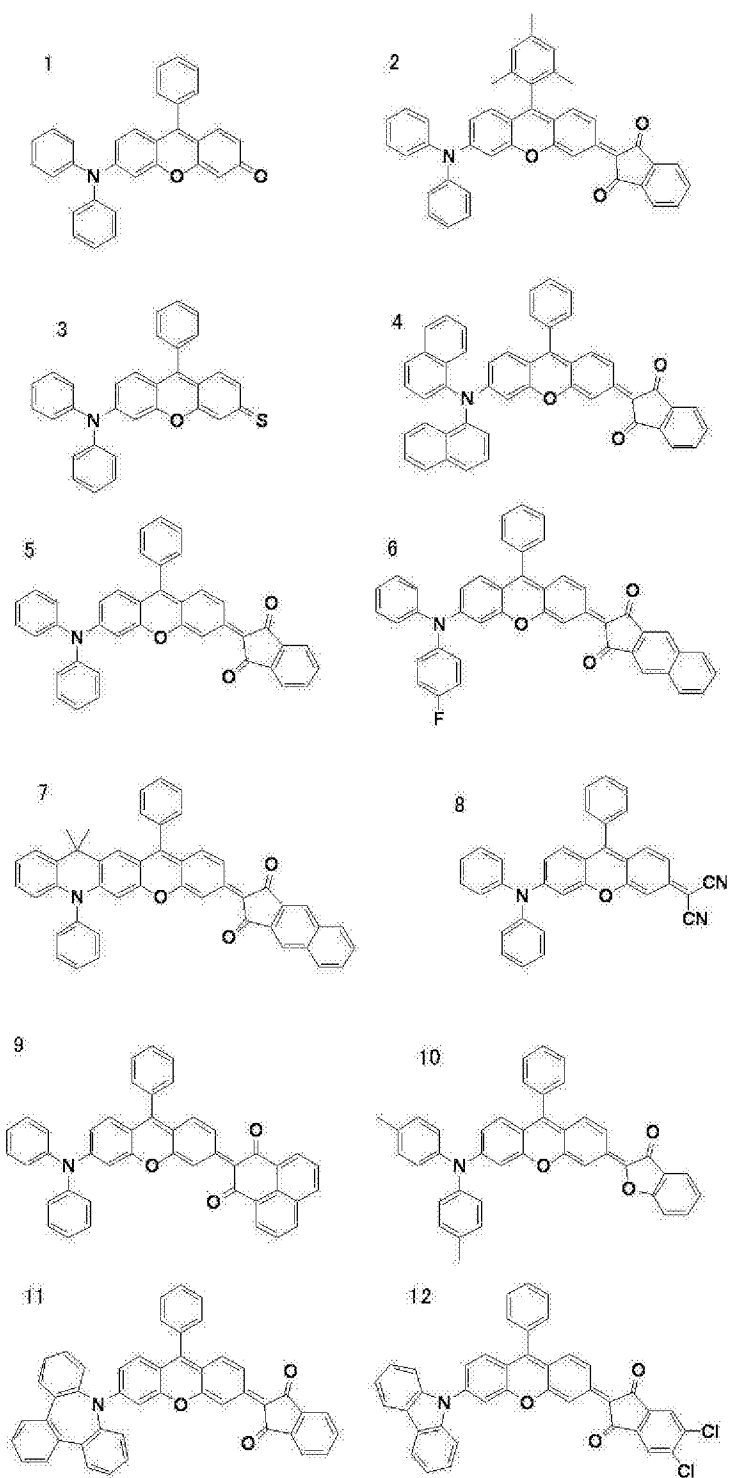
実施例

[0093] 以下に実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0094] 以下に、本実施例および比較例で使用した化合物 1～14、および、化合物 R-1～R-3 をまとめて示す。

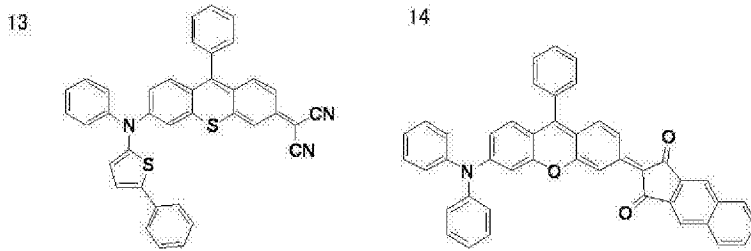
[0095]

[化17]

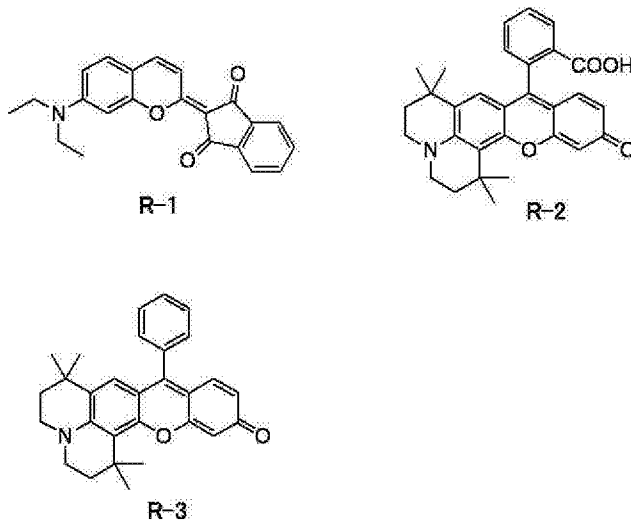


[0096]

[化18]



[0097] [化19]



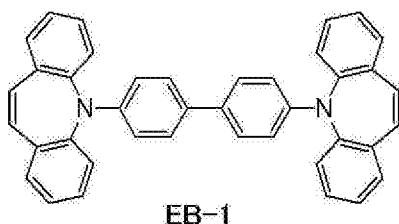
[0098] <実施例 A：非バルクヘテロ型>

図 1（a）の形態の光電変換素子を作製した。ここで、光電変換素子は、下部電極 11、電子ブロッキング膜 16A、光電変換膜 12 および上部電極 15 からなる。

具体的には、ガラス基板上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜して、下部電極 11（厚み：30nm）を形成し、さらに下部電極 11 上に下記化合物（EB-1）を真空加熱蒸着法により成膜して、電子ブロッキング膜 16A（厚み：100nm）を形成した。さらに、基板の温度を 25℃に制御した状態で、電子ブロッキング膜 16A 上に、上記化合物（化合物 1～14）を層換算で 200nm となるように真空加熱蒸着により成膜し、光電変換膜 12 を形成した。さらに、光電変換膜 12 上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜して、上部電極 15（透明導電性膜）（厚み：10nm）を形成した。上部電極 15 上に、加熱蒸着により封止層とし

てSiO膜を形成した後、その上にALCVD法により酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）層を形成し、光電変換素子を作製した。

[0099] [化20]



[0100] （応答速度（98%信号立ち上がり時間）の評価）

得られた光電変換素子に $2 \times 10^5 V/cm$ の電場で印加したときの相対応答速度（0から98%信号強度への立ち上がり時間を測定し、実施例1-1を10とする相対値として求め、表1の「応答速度（相対値）」欄に記載した。なお、各素子の光電変換性能の測定の際には、上部電極（透明導電性膜）側から光を入射した。以下に、相対値の求め方を示す。

（各実施例および比較例の値）

$= 10 \times [\text{実施例（または比較例）Xにおける0から98\%信号強度への立ち上がり時間}] / [\text{実施例1-1における0から98\%信号強度への立ち上がり時間}]$

なお、実用上、15以内が好ましく、5以内がより好ましい。

[0101] （素子耐熱性）

得られた各素子を、窒素雰囲気下、110℃のホットプレート上で35分保持して熱アニールを行い、室温に戻した後に暗電流を測定してアニール前からの暗電流の増加率 $[\{(\text{アニール後の暗電流値} - \text{アニール前の暗電流値}) / \text{アニール前の暗電流値}\} \times 100 (\%)]$ が5%未満であるものを「A」、5%以上40%未満であったものを「B」、40%以上であったものを「C」として表1の「耐熱性」欄に記載した。なお、実用上、AまたはBである必要がある。

[0102]

[表1]

表 1

	化合物の種類	応答速度 (相対値)	耐熱性
実施例1-1	1	10	B
実施例1-2	2	2	B
実施例1-3	3	12	B
実施例1-4	4	4	B
実施例1-5	5	3	B
実施例1-6	6	4	B
実施例1-7	7	1	A
実施例1-8	8	5	B
実施例1-9	9	7	B
実施例1-10	10	7	B
実施例1-11	11	6	B
実施例1-12	12	5	B
実施例1-13	13	11	B
実施例1-14	14	3	B
比較例1-1	R-1	125	C
比較例1-2	R-2	成膜できず	C
比較例1-3	R-3	94	C

[0103] 上記表 1 に示すように、本発明の光電変換素子においては、優れた応答性および耐熱性を示すことが確認された。

例えば、実施例 1-1、1-3、1-5 および 1-8 の比較から分かるように、A が $CR^{C1}R^{C2}$ である場合（特に、一般式（Z 1）で表される基、または、 $C(CN)_2$ ）に、応答性がより優れることが確認された。

実施例 1-13 と他の実施例との比較から分かるように、X が酸素原子で、 Ar^1 および Ar^2 がアリール基である態様の場合、応答性がより優れることが確認された。

実施例 1-7 と実施例 1-14 との比較から分かるように、 Ar^1 と R^1 、および Ar^2 と R^7 のいずれか一つが互いに結合して環を形成する場合、応答性および耐熱性がより優れることが確認された。

なお、実施例 7 に示すように、A が一般式（Z 1）で表される基（特に、一般式（Z 4）で表される基）であり、 Ar^1 と R^1 、および Ar^2 と R^7 のいずれか一つが互いに結合して環を形成する場合、応答性および耐熱性がより優れることが確認された。

[0104] 一方、特許文献1の実施例欄で使用されていた化合物R-1や、化合物R-3を用いた場合は、応答性および耐熱性が劣っていた。

また、公知の化合物R-2（特開2004-14137号に開示）を用いた場合は、成膜ができなかった。

[0105]（撮像素子の作製）

図2に示す形態と同様の撮像素子を作製した。すなわち、CMOS基板上に、アモルファス性TiN 30nmをスパッタ法により成膜後、フォトリソグラフィによりCMOS基板上的フォトダイオード（PD）の上にそれぞれ1つずつ画素が存在するようにパターニングして下部電極とし、電子ブロッキング材料の成膜以降は実施例1-1～1-14、比較例1-1～1-3と同様に作製した。その評価も同様に行い、第1表と同様な結果が得られ、撮像素子においても製造に適していることと、優れた性能を示すことが分かった。

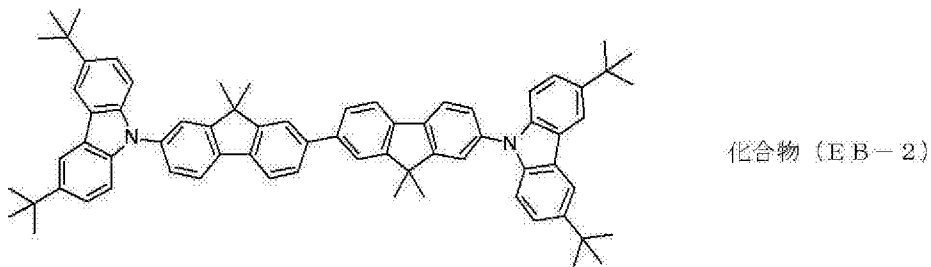
[0106] <実施例B>

図1（a）の形態の光電変換素子を作製した。ここで、光電変換素子は、下部電極11、電子ブロッキング膜16A、光電変換膜12および上部電極15からなる。

具体的には、ガラス基板上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜して、下部電極11（厚み：30nm）を形成し、さらに下部電極11上に下記化合物（EB-2）を真空加熱蒸着法により成膜して、電子ブロッキング膜16A（厚み：100nm）を形成した。さらに、基板の温度を25℃に制御した状態で、電子ブロッキング膜16A上に、上記化合物（化合物1、5、7、12、R-1、R-3）とフラーレン（C₆₀）とを体積比で表2に示した比率となるように真空加熱蒸着により共蒸着して成膜し、光電変換膜12を形成した。さらに、光電変換膜12上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜して、上部電極15（透明導電性膜）（厚み：10nm）を形成した。上部電極15上に、加熱蒸着により封止層としてSiO膜を形成した後、その上にALCVD法により酸化アルミニウム（Al₂O₃）

層を形成し、光電変換素子を作製した。

[0107] [化21]



[0108] (応答速度 (98%信号立ち上がり時間) の評価)

得られた光電変換素子に $2 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電場で印加したときの相対応答速度 (0 から 98% 信号強度への立ち上がり時間を測定し、実施例 2-1 を 10 とする相対値として求め、表 2 の「応答速度 (相対値)」欄に記載した。なお、各素子の光電変換性能の測定の際には、上部電極 (透明導電性膜) 側から光を入射した。以下に、相対値の求め方を示す。

(各実施例および比較例の値)

$$= 10 \times [\text{実施例 (または比較例) X における 0 から 98\% 信号強度への立ち上がり時間}] / [\text{実施例 2-1 における 0 から 98\% 信号強度への立ち上がり時間}]$$

なお、実用上、100 以内が好ましく、50 以内がより好ましく、10 以内が特に好ましい。

[0109] (素子耐熱性)

得られた各素子を、窒素雰囲気下、150℃のホットプレート上で20分保持して熱アニールを行い、室温に戻した後に暗電流を測定してアニール前からの暗電流の増加率 $[\{(\text{アニール後の暗電流値} - \text{アニール前の暗電流値}) / \text{アニール前の暗電流値}\} \times 100 (\%)]$ が5%未満であるものを「A」、5%以上10%未満であったものを「B」、10%以上であったものを「C」として表1の「耐熱性」欄に記載した。なお、実用上、AまたはBである必要がある。

[0110]

[表2]

表2

	化合物の種類	体積比 (化合物/C ₆₀)	応答速度 (相対値)	耐熱性
実施例2-1	1	0.33	10	B
実施例2-2	5	0.33	1.4	A
実施例2-3	7	0.33	1.2	A
実施例2-4	12	0.33	5	A
実施例2-5	12	0.6	48	B
実施例2-6	12	0.5	7	A
実施例2-7	12	0.1	18	A
実施例2-8	12	0.05	54	B
比較例2-1	R-1	0.33	104	C
比較例2-2	R-3	0.33	135	C

[0111] 上記表2に示すように、本発明の光電変換素子においては、優れた応答性および耐熱性を示すことが確認された。

なかでも、実施例2-4～2-8の比較から分かるように、一般式(1)で表される化合物とフラーレンまたはその誘導体との体積比(一般式(1)で表される化合物の体積/フラーレンまたはその誘導体の体積)が10～50体積%である場合、応答性および耐熱性により優れることが確認された。

一方、比較例2-1および比較例2-2に示すように、特許文献1に示す化合物などを用いた場合は、応答性および耐熱性に劣ることが確認された。

[0112] (撮像素子の作製)

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

符号の説明

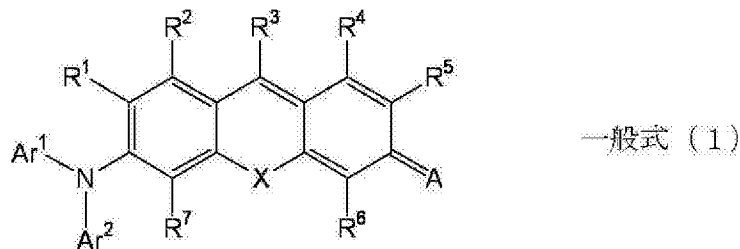
[0113]	1 0 a、1 0 b	光電変換素子
	1 1	下部電極（導電性膜）
	1 2	光電変換膜
	1 5	上部電極（透明導電性膜）
	1 6 A	電子ブロッキング膜
	1 6 B	正孔ブロッキング膜
	1 0 0	撮像素子
	1 0 1	基板
	1 0 2	絶縁層
	1 0 3	接続電極
	1 0 4	画素電極（下部電極）
	1 0 5	接続部
	1 0 6	接続部
	1 0 7	光電変換膜
	1 0 8	対向電極（上部電極）
	1 0 9	緩衝層
	1 1 0	封止層
	1 1 1	カラーフィルタ（C F）
	1 1 2	隔壁
	1 1 3	遮光層
	1 1 4	保護層
	1 1 5	対向電極電圧供給部
	1 1 6	読出し回路

請求の範囲

[請求項1] 導電性膜、光電変換材料を含む光電変換膜、および透明導電性膜をこの順で積層してなる光電変換素子であって、

前記光電変換材料が、一般式(1)で表される化合物を含む、光電変換素子。

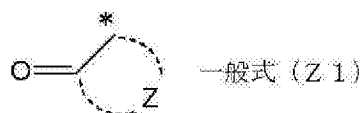
[化1]



(一般式(1)中、 $R^1 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、アリール基またはヘテロアリール基を表す。 X は、酸素原子または硫黄原子を表す。なお、 Ar^1 と Ar^2 、 Ar^1 と R^1 、または、 Ar^2 と R^7 はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 A は、酸素原子、硫黄原子、 $N-R^N$ 、または $C(R^{C1})R^{C2}$ を表し、 R^N 、 R^{C1} および R^{C2} はそれぞれ独立に置換基を表す。 R^{C1} および R^{C2} は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

[請求項2] A が一般式(Z1)で表される基、または、 $*=C(CN)_2$ を表す、請求項1に記載の光電変換素子。

[化2]



(一般式(Z1)中、 Z は少なくとも2つの炭素原子を含み、置換基を有していてもよい環であって、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。なお、 $*$ は、結合位置を示す。)

[請求項3] Ar^1 と R^1 および Ar^2 と R^7 のいずれか一つが、互いに結合して環

を形成する、請求項 1 または 2 に記載の光電変換素子。

[請求項4] R^3 がアリール基またはヘテロアリール基を表す、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項5] 前記光電変換膜が、さらに有機 n 型化合物を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項6] 前記有機 n 型化合物が、フラーレンまたはその誘導体を含む、請求項 5 に記載の光電変換素子。

[請求項7] 前記フラーレンまたはその誘導体が、フラーレン C_{60} である、請求項 6 に記載の光電変換素子。

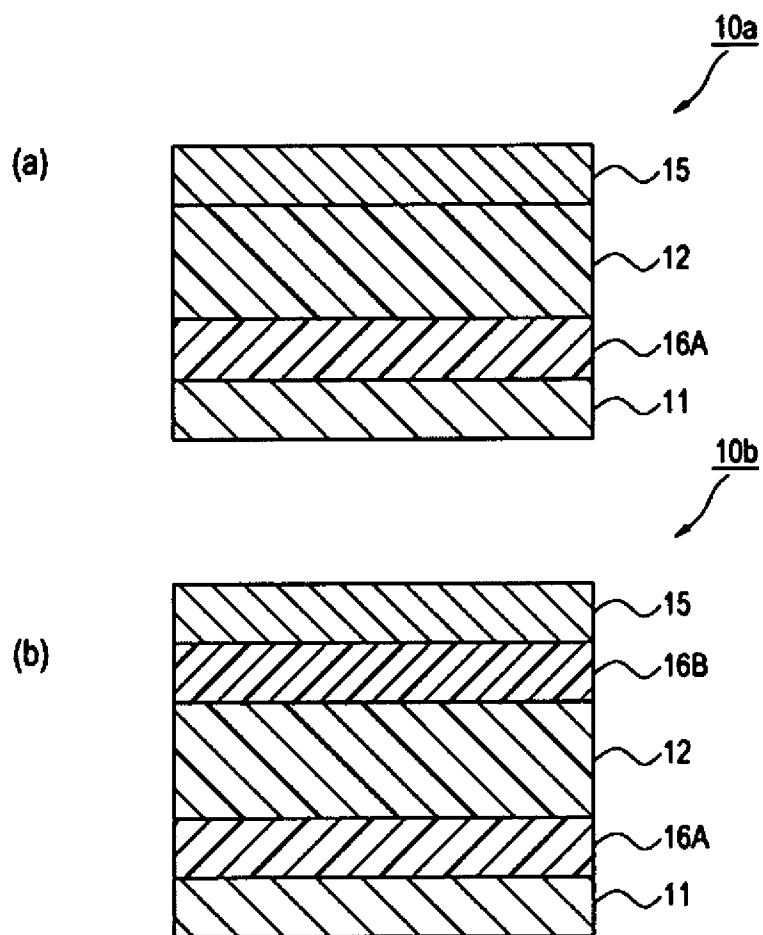
[請求項8] 前記一般式 (1) で表される化合物と前記フラーレンまたはその誘導体との体積比 (前記一般式 (1) で表される化合物の体積 / 前記フラーレンまたはその誘導体の体積) が 10 ～ 50 体積%である、請求項 6 または 7 に記載の光電変換素子。

[請求項9] 前記導電性膜と前記透明導電性膜との間に電荷ブロッキング膜が配置される、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項10] 請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を含む撮像素子。
。

[請求項11] 請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を含む光センサ。
。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/10(2006.01)i, C07D311/80(2006.01)i, C07D405/04(2006.01)i,
C07D407/04(2006.01)i, C07D409/12(2006.01)i, C07D491/052(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, H01L51/42-51/48, C07D311/80, C07D405/04,
C07D407/04, C07D409/12, C07D491/052

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-75475 A (Konica Corp.), 15 March 2002 (15.03.2002), paragraphs [0114], [0115], [0124], [0129] (Family: none)	1, 4, 10-11 9 2-3, 5-8
Y A	JP 2007-95664 A (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 12 April 2007 (12.04.2007), paragraph [0018] & US 2007/0051403 A1	9 2-3, 5-8
A	P. PANAYOTATOS et al., IMPROVED p-n HETEROJUNCTION SOLAR CELLS EMPLOYING THIN FILM ORGANIC SEMICONDUCTORS, Solar Cells, 1986, Volume 18, Issue 1, Pages 71-84	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 April, 2014 (08.04.14)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057902

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-187937 A (Fujifilm Corp.), 22 September 2011 (22.09.2011), fig. 1, 2 & US 2012/0298846 A1 & WO 2011/099606 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/10(2006.01)i, C07D311/80(2006.01)i, C07D405/04(2006.01)i, C07D407/04(2006.01)i,
C07D409/12(2006.01)i, C07D491/052(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 (I P C))

Int.Cl. H01L31/10, H01L27/146, H01L51/42-51/48,
C07D311/80, C07D405/04, C07D407/04, C07D409/12, C07D491/052

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2002-75475 A (コニカ株式会社) 2002.03.15, 【0114】 , 【0115】 , 【0124】 , 【0129】 (ファミリーなし)	1, 4, 10-11 9 2-3, 5-8
Y A	JP 2007-95664 A (コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社) 2007.04.12, 【0018】 & US 2007/0051403 A1	9 2-3, 5-8

☒ 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

0 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

井上 徹

2 K

3 6 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	P. PANAYOTATOS et al., IMPROVED p-n HETEROJUNCTION SOLAR CELLS EMPLOYING THIN FILM ORGANIC SEMICONDUCTORS, Solar Cells, 1986, Volume 18, Issue 1, Pages 71-84	1-11
A	JP 2011-187937 A (富士フイルム株式会社) 2011.09.22, 図 1, 図 2 & US 2012/0298846 A1 & WO 2011/099606 A1	1-11