

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4604128号  
(P4604128)

(45) 発行日 平成22年12月22日(2010.12.22)

(24) 登録日 平成22年10月8日(2010.10.8)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 31/10 (2006.01)

H01L 31/10

A

H01L 27/146 (2006.01)

H01L 27/14

E

H04N 5/335 (2006.01)

H04N 5/335

請求項の数 5 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2009-236619 (P2009-236619)	(73) 特許権者	306037311 富士フィルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成21年10月13日 (2009.10.13)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2010-183060 (P2010-183060A)	(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(43) 公開日	平成22年8月19日 (2010.8.19)	(72) 発明者	鈴木 秀幸 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
審査請求日	平成22年7月26日 (2010.7.26)	(72) 発明者	富士フィルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2008-266292 (P2008-266292)	(72) 発明者	三ツ井 哲朗 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
(32) 優先日	平成20年10月15日 (2008.10.15)		富士フィルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2009-1087 (P2009-1087)		
(32) 優先日	平成21年1月6日 (2009.1.6)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光電変換素子及び撮像素子

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一対の電極と、

前記一対の電極の間に挟まれ、n型有機半導体としてフラー・レン又はフラー・レン誘導体を含む光電変換層と、

前記一対の電極の一方と前記光電変換層との間に設けられた少なくとも一層の電荷プロッキング層とを備える光電変換素子であって、

前記光電変換層は、p型有機半導体とフラー・レン又はフラー・レン誘導体との混合膜であり、

前記電子プロッキング層の総厚が20nm以上であり、

前記電子プロッキング層のうちの前記光電変換層に隣接する層の厚さが10nm以上であり、

前記電子プロッキング層のうち前記光電変換層に隣接する層のイオン化ポテンシャルと、前記n型有機半導体の電子親和力との差が1eV以上である光電変換素子。

## 【請求項 2】

請求項1に記載の光電変換素子であって、

前記電子プロッキング層は複数の層からなり、

前記複数の電子プロッキング層のうち前記光電変換層に隣接する層は、前記光電変換層に含まれるp型有機半導体からなる光電変換素子。

## 【請求項 3】

10

20

上記請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子であって、  
前記電子ブロッキング層は複数の層からなる光電変換素子。

**【請求項 4】**

請求項 3 に記載の光電変換素子であって、  
前記複数の電子ブロッキング層のうち少なくとも 1 つが無機材料からなる層である光電  
変換素子。

**【請求項 5】**

上記請求項 1 から 4 のいずれか 1 つに記載の光電変換素子を備えた撮像素子であって、  
前記光電変換素子が上方に形成された基板と、  
前記光電変換素子で生成された電荷を読み出す信号読出部とを備えた撮像素子。 10

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、光電変換素子及び撮像素子に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

従来、光電変換素子としては、例えば下記特許文献に示すものがある。

**【0003】**

特許文献 1 は、一対の電極の間に有機光電変換層が設けられた有機光電変換素子であつて、一方の電極と有機光電変換層との間に、電極からの電荷注入を抑制する機能を有する電荷ブロッキング層が設けられ、該電荷ブロッキング層のイオン化ポテンシャルや電子親和力の大きさを、隣接する電極及び有機光電変換層との関係で所定の範囲に規定している。  
20

**【0004】**

特許文献 2 は、一対の電極の間に有機光電変換層が設けられた有機光電変換素子であつて、電極と有機光電変換層との間に、複数の電荷ブロッキング層が設けられている。

**【0005】**

光電変換層と電荷ブロッキング層の関係としては、光電変換層で発生したキャリアを損なわずに取り出すため、正孔ブロッキング層の場合には、光電変換層の E<sub>a</sub> (電子親和力) より、正孔ブロッキング層の E<sub>a</sub> の方を大きくする、また、電子ブロッキング層の場合には、光電変換層の I<sub>p</sub> (イオン化ポテンシャル) より電子ブロッキング層の I<sub>p</sub> の方を小さくする。 30

**【0006】**

また、特許文献 3 は、p 型半導体と n 型半導体からなる光電変換膜を一対の電極で挟んだ光電変換素子を含有し、該光電変換膜にフラーーゲン又はフラーーゲン誘導体を含有する撮像素子に関する。この撮像素子は、光電変換効率を向上させるために、p 型半導体と n 型半導体の間に、該 p 型半導体及び n 型半導体を含むバルクヘテロ接合構造層を中間層として有する構成とすることもできる。

**【先行技術文献】**

**【特許文献】**

**【0007】**

**【特許文献 1】特開 2007 - 88033 号公報**

**【特許文献 2】特開 2008 - 72090 号公報**

**【特許文献 3】特開 2007 - 123707 号公報**

**【発明の概要】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0008】**

ところで、高い光電変換効率を得るために、光電変換層としてキャリア輸送能の高い n 型有機材料を用いたり、又は、特許文献 3 のようにバルクヘテロ接合構造を用いたりすることが有効だが、その場合特許文献 1、2 の方法だけでは暗電流が抑制できないという 50

点で改善の余地があった。

**【0009】**

本発明者は、分析の結果、キャリアの湧き出しの要因として、下記点が関係していると推測した。

- (i) 光電変換層に含まれる有機半導体のE<sub>a</sub>と電荷ブロッキング層I<sub>p</sub>との関係
- (ii) 電荷ブロッキング層の総厚

**【0010】**

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その目的は、キャリアの湧き出しを抑制することで、暗電流を低下させることができる光電変換素子及び撮像素子を提供することにある。

10

**【課題を解決するための手段】**

**【0011】**

本発明は、一対の電極と、

前記一対の電極の間に挟まれ、n型有機半導体としてフラー・レン又はフラー・レン誘導体を含む光電変換層と、

前記一対の電極の一方と前記光電変換層との間に設けられた少なくとも一層の電荷ブロッキング層とを備える光電変換素子であって、

前記光電変換層は、p型有機半導体とフラー・レン又はフラー・レン誘導体との混合膜であり、

前記電子ブロッキング層の総厚が20nm以上であり、

20

前記電子ブロッキング層のうちの前記光電変換層に隣接する層の厚さが10nm以上であり、

前記電子ブロッキング層のうち前記光電変換層に隣接する層のイオン化ポテンシャルと、前記n型有機半導体の電子親和力との差が1eV以上である光電変換素子である。

**【発明の効果】**

**【0012】**

本発明によれば、キャリアの湧き出しを抑制することで、暗電流を低下させることができる光電変換素子及び撮像素子を提供できる。

**【図面の簡単な説明】**

**【0013】**

30

【図1】光電変換素子の構成を示す断面図である。

【図2】図1に示す光電変換素子のエネルギー図である。

【図3】光電変換素子の他の構成例を示す断面図である。

【図4】図3に示す光電変換素子のエネルギー図である。

【図5】撮像素子の一部表面を模式的に示す図である。

【図6】図5に示す撮像素子のX-X線の断面を模式的に示す図である。

**【発明を実施するための形態】**

**【0014】**

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳しく説明する。

図1は、本発明の一実施形態を説明するための光電変換素子の構成を示す断面図である。

40

光電変換素子は、下部電極11と、該下部電極11と対向するように上方に設けられた上部電極14とを備えている。下部電極11と上部電極14との間には、光電変換層12と、電荷ブロッキング層15とが設けられている。光電変換層12の下面が下部電極11と隣接し、上面が電荷ブロッキング層15と隣接する。電荷ブロッキング層15の上面が上部電極14と隣接している。下部電極11と上部電極14とのうち少なくとも一方は透明性導電膜である。

**【0015】**

電荷ブロッキング層15は、暗電流を抑制する機能を有し、第1ブロッキング層16と第2ブロッキング層18とから構成されている。このように、電荷ブロッキング層を複数

50

層にすることにより、第1ブロッキング層16と第2ブロッキング層18との間に界面が形成され、各層に存在する中間準位に不連続性が生じることで、中間準位を介してキャリアが移動しにくくなり、暗電流を抑制することができる。なお、後述する他の構成例のように電荷ブロッキング層15は単層としてもよい。

#### 【0016】

光電変換層12は、p型有機半導体とn型有機半導体の混合薄膜で形成されている。しかし、光電変換層12は、少なくとも1つのn型有機半導体を含んでいる構成とすることができます。

#### 【0017】

p型有機半導体（化合物）は、ドナー性有機半導体（化合物）であり、主に正孔輸送性有機化合物に代表され、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。更に詳しくは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、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができる。なお、これに限らず、上記したように、n型（アクセプター性）化合物として用いた有機化合物よりもイオン化ポテンシャルの小さい有機化合物であればドナー性有機半導体として用いてよい。

#### 【0018】

n型有機半導体（化合物）は、アクセプター性有機半導体（化合物）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化合物は、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。例えば、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、ブテリジン、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、ベンズイミダゾール、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、ピラゾリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンズアゼピン、トリベンズアゼピン等）、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。なお、これに限らず、上記したように、ドナー性有機化合物として用いた有機化合物よりも電子親和力の大きな有機化合物であればアクセプター性有機半導体として用いてよい。

#### 【0019】

p型有機色素、又はn型有機色素としては、いかなるものを用いても良いが、好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素（ゼロメチルメロシアニン（シンプルメロシアニン）を含む）、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノ

10

20

30

40

50

ン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチソ色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、ペリノン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ジケトピロロピロール色素、ジオキサン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素、縮合芳香族炭素環系色素（ナフタレン誘導体、アントラゼン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラゼン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）が挙げられる。

## 【0020】

10

第1ブロッキング層16及び第2ブロッキング層18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(-NPD)等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリールアルカン、ブタジエン、4,4',4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDA-TA)、ポルфин、テトラフェニルポルphin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、アニールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラゼン誘導体、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。

20

## 【0021】

電荷ブロッキング層15としては無機材料を用いることもできる。一般的に、無機材料は有機材料よりも誘電率が大きいため、電荷ブロッキング層15に用いた場合に、光電変換層12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。電荷ブロッキング層15となりうる材料としては、NiO、CaO、MoO<sub>3</sub>、IrO、MnO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CoO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuGaO<sub>2</sub>、CuCrO<sub>2</sub>、CuInO<sub>2</sub>、AgInO<sub>2</sub>、SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等がある。

30

## 【0022】

複数層からなる電荷ブロッキング層15において、複数層のうち光電変換層12と隣接する層が該光電変換層12に含まれるp型有機半導体と同じ材料からなる層であることが好ましい。こうすれば、電荷ブロッキング層にも同じp型有機半導体を用いることで、光電変換層12と隣接する層の界面に中間準位が形成されるのを抑制し、暗電流を更に抑制することができる。

40

## 【0023】

電荷ブロッキング層15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る、又は、複数層の場合には1つ又は2以上の層を無機材料からなる層とすることができる。

## 【0024】

n型有機半導体としては、フラーレン又はフラーレン誘導体を用いることが好ましい。

## 【0025】

フラーレンとは、フラーレンC<sub>60</sub>、フラーレンC<sub>70</sub>、フラーレンC<sub>76</sub>、フラーレンC<sub>78</sub>、フラーレンC<sub>80</sub>、フラーレンC<sub>82</sub>、フラーレンC<sub>84</sub>、フラーレンC<sub>90</sub>、フラーレンC<sub>96</sub>、フラーレンC<sub>240</sub>、フラーレン<sub>540</sub>、ミックステッドフラーレン、

50

フラー・レンナノチューブを表し、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。

【0026】

本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、当該部分はそれ自体が置換されていなくても、一種以上の（可能な最多数までの）置換基で置換されても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換又は無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、どのような置換基でも良い。

【0027】

このような置換基をWとすると、Wで示される置換基としては、いかなるものでも良く、特に制限は無いが、例えば、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（ヘテロ環基と言っても良い）、シアノ基、ヒドロキシリル基、ニトロ基、カルボキシリル基、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、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（-B(OH)<sub>2</sub>）、ホスファト基（-OPO(OH)<sub>2</sub>）、スルファト基（-OSO<sub>3</sub>H）、その他の公知の置換基、が例として挙げられる。

【0028】

更に詳しくは、Wは、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換又は無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル）、ビシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル）、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）はこのような概念のアルキル基を表すが、更にアルケニル基、アルキニル基も含むこととする。〕、アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基（好ましくは炭素数2から30の置換又は無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3から30の置換若しくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビシクロアルケニル基（置換若しくは無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2,2,2]オクト-2-エン-4-イル）を包含するものである。〕、アルキニル基（好ましくは、炭素数2から30の置換又は無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、

10

20

30

40

50

トリメチルシリルエチニル基)、アリール基(好ましくは炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、複素環基(好ましくは5又は6員の置換若しくは無置換の、芳香族若しくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5若しくは6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル、なお、1-メチル-2-ピリジニオ、1-メチル-2-キノリニオのようなカチオン性の複素環基でも良い。)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)、シリルオキシ基(好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N,N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアニリノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ)、アンモニオ基(好ましくはアンモニオ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキル、アリール、ヘテロ環が置換したアンモニオ基、例えば、トリメチルアンモニオ、トリエチルアンモニオ、ジフェニルメチルアンモニオ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3,4,5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチル-メトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0から30の置換若し

くは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N，N - ジメチルアミノスルホニルアミノ、N - n - オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2，3，5 - トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p - メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n - ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、p - クロロフェニルチオ、m - メトキシフェニルチオ)、  
10 ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換又は無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2 - ベンゾチアゾリルチオ、1 - フェニルテトラゾール - 5 - イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換若しくは無置換のスルファモイル基、例えば、N - エチルスルファモイル、N - (3 - ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N，N - ジメチルスルファモイル、N - アセチルスルファモイル、N - ベンゾイルスルファモイル、N - (N' - フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p - メチルフェニルスルフィニル)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換又は無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p - メチルフェニルスルホニル)、  
20 アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換若しくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2 - クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p - n - オクチルオキシフェニルカルボニル、2 - ピリジルカルボニル、2 - フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o - クロロフェノキシカルボニル、m - ニトロフェノキシカルボニル、p - t - ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t - ブトキシカルボニル、n - オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N - メチルカルバモイル、N，N - ジメチルカルバモイル、N，N - ジ - n - オクチルカルバモイル、N - (メチルスルホニル)カルバモイル)、アリール及び  
30 ヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換若しくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p - クロロフェニルアゾ、5 - エチルチオ - 1，3，4 - チアジアゾール - 2 - イルアゾ)、イミド基(好ましくは、N - スクシンイミド、N - フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、  
40 ホスフォ基、シリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換若しくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、t - ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)、  
50

ヒドラジノ基（好ましくは炭素数0から30の置換若しくは無置換のヒドラジノ基、例えば、トリメチルヒドラジノ）、又はウレイド基（好ましくは炭素数0から30の置換若しくは無置換のウレイド基、例えばN,N-ジメチルウレイド）、を表す。

#### 【0029】

また、2つのWが共同して環（芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環。これらは、更に組み合わされて多環縮合環を形成することができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、ベンズイミダゾール環、イミダゾピリジン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、又はフェナジン環、が挙げられる。）を形成することもできる。

#### 【0030】

上記の置換基Wの中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されても良い。そのような置換基の例としては、-CONHSO<sub>2</sub>-基（スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基）、-CONHCO-基（カルボニルカルバモイル基）、又は-SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>-基（スルフォニルスルファモイル基）、が挙げられる。

より具体的には、アルキルカルボニルアミノスルホニル基（例えば、アセチルアミノスルホニル）、アリールカルボニルアミノスルホニル基（例えば、ベンゾイルアミノスルホニル基）、アルキルスルホニルアミノカルボニル基（例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル）、又はアリールスルホニルアミノカルボニル基（例えば、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル）が挙げられる。

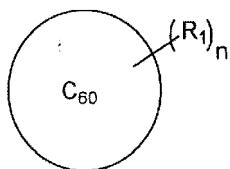
#### 【0031】

フラーレン誘導体として好ましくは、下記一般式(1)で表される場合である。

一般式(1)

#### 【0032】

#### 【化1】



#### 【0033】

一般式(1)においてR<sub>1</sub>は置換基を表す。置換基としては、前述のWを用いることができる。置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、又は複素環基であり、好ましいもの及びそれらの好ましい具体例はWで示したものが挙げられる。アルキル基として更に好ましくは、炭素数1～12までのアルキル基であり、アリール基、及び複素環基として好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、ベンズイミダゾール環、イミダゾピリジン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、又はフェナジン環、が挙げられる。

ノチアジン環、又はフェナジン環であり、更に好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピリジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、又はチアゾール環であり、特に好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、又はピリジン環である。これらは更に置換基を有していてもよく、その置換基は可能な限り結合して環を形成してもよい。なお、 $n$  が 2 以上のとき複数の  $R_1$  は同一であっても異なっていても良い。また、複数の  $R_1$  は可能な限り結合して環を形成してもよい。

## 【0034】

$n$  は 1 から 60 までの整数を表すが、好ましくは 1 から 10 までの整数である。

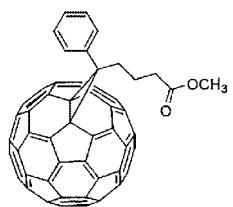
## 【0035】

以下に、好ましく用いられるフラーレン誘導体の例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。 10

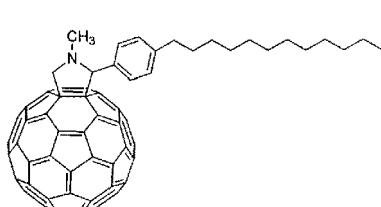
## 【0036】

## 【化2】

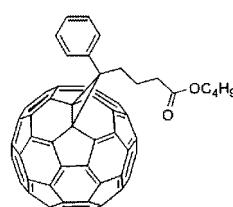
(1)



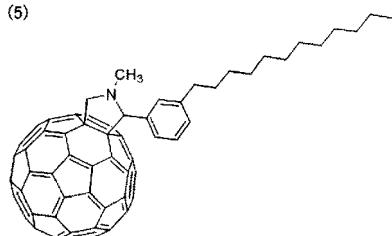
(4)



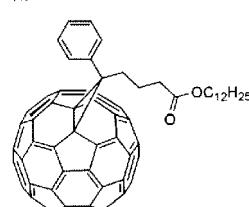
(2)



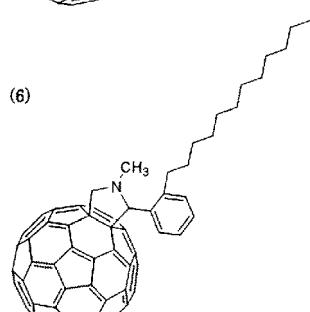
(5)



(3)



(6)



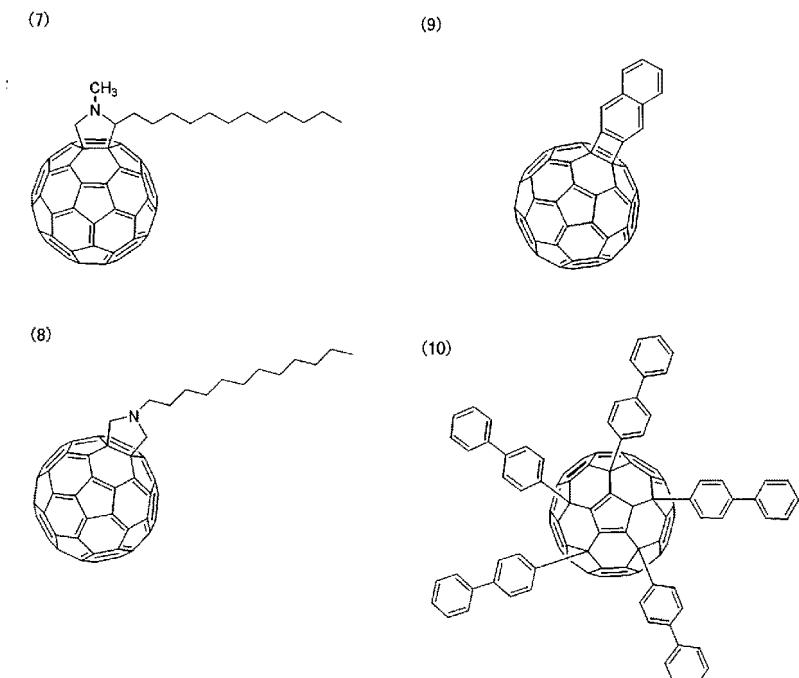
## 【0037】

10

20

30

## 【化3】



## 【0038】

フラー-レン及びフラー-レン誘導体は、日本化学会編季刊化学総説No. 43(1999)、特開平10-167994号公報、特開平11-255508号公報、特開平11-255509号公報、特開2002-241323号公報、特開2003-196881号公報等に記載の化合物を用いることもできる。本発明に用いられるフラー-レン及びフラー-レン誘導体は例えば、日本化学会編季刊化学総説No. 43(1999)、特開平10-167994号公報、特開平11-255508号公報、特開平11-255509号公報、特開2002-241323号公報、特開2003-196881号公報等に記載の方法又は記載の方法に準じて製造することができる。

## 【0039】

図2は、図1に示す光電変換素子のエネルギー図である。図2中、左から順に、下部電極11、光電変換層12、第1ブロッキング層16、第2ブロッキング層18、上部電極14のエネルギーの高さを示している。

## 【0040】

ここで、光電変換層12に含まれるn型有機半導体の電子親和力Eaと、該光電変換層12に隣接する第1ブロッキング層16のイオン化ポテンシャルIpとの差を1とする。また、第2ブロッキング層18の電子親和力Eaと該第2ブロッキング層18と隣接する上部電極14の仕事関数の差を2とする。

## 【0041】

図1及び図2に示す光電変換素子は、以下の条件を満たす構成とすることで暗電流の増加を抑制することができる。

(a) 光電変換層12に隣接する第1ブロッキング層16のイオン化ポテンシャルIpとn型有機半導体の電子親和力Eaとの差1が1eV以上

(b) 第1ブロッキング層16及び第2ブロッキング層18を含む電荷ブロッキング層15の総厚が20nm以上

## 【0042】

図3は、光電変換素子の他の構成例を示す断面図である。図4は、図3に示す光電変換素子のエネルギー図である。図3に示す光電変換素子で、電荷ブロッキング層が単層となる。

## 【0043】

10

20

30

40

50

単層の光電変換素子では、光電変換層 1 2 に含まれる n 型有機半導体の電子親和力 E<sub>a</sub> と、該光電変換層 1 2 に隣接する電荷ブロッキング層 1 5 のイオン化ポテンシャル I<sub>p</sub> との差を 1 とする。また、電荷ブロッキング層 1 5 の電子親和力 E<sub>a</sub> と該電荷ブロッキング層 1 5 と隣接する上部電極 1 4 の仕事関数の差を 2 とする。

#### 【 0 0 4 4 】

図 3 及び図 4 に示す光電変換素子は、以下の条件を満たす構成とすることで暗電流の増加を抑制することができる。

( a ) 光電変換層 1 2 に隣接する電荷ブロッキング層 1 5 のイオン化ポテンシャル I<sub>p</sub> と n 型有機半導体の電子親和力 E<sub>a</sub> との差 1 が 1 eV 以上

( b ) 単層からなる電荷ブロッキング層 1 5 の総厚が 20 nm 以上

10

#### 【 0 0 4 5 】

つまり、図 1 及び図 3 の光電変換素子の構成によれば、単層又は複数層からなる電荷ブロッキング層 1 5 とを備え、

( a ) 電荷ブロッキング層 1 5 ( 電荷ブロッキング層 1 5 が複数層からなる場合には光電変換層 1 2 と隣接する層 ) のイオン化ポテンシャル I<sub>p</sub> と n 型有機半導体の電子親和力 E<sub>a</sub> との差 ( 1 ) が 1 eV 以上、

( b ) 電荷ブロッキング層 1 5 の総厚 ( 電荷ブロッキング層 1 5 が複数層からなる場合には複数層全体の厚み ) が 20 nm 以上、とすることで、暗電流の増加を抑制することができる。

#### 【 0 0 4 6 】

20

図 1 及び図 3 の光電変換素子では、2 が 1 . 3 eV 以上であることが好ましい。

#### 【 0 0 4 7 】

次に、光電変換素子を備えた撮像素子の構成の一例を説明する。図 5 は、撮像素子の一部表面を模式的に示す図である。図 6 は、図 5 に示す撮像素子の X - X 線の断面を模式的に示す図である。

#### 【 0 0 4 8 】

撮像素子 100 は、n 型シリコン基板 1 上には p ウェル層 2 が形成されている。以下では、n 型シリコン基板 1 と p ウェル層 2 とを併せて半導体基板 ( 基板 ) という。半導体基板上方の同一面上の x 方向とこれに直交する y 方向には、R 光を透過するカラーフィルタ 23r と、G 光を透過するカラーフィルタ 23g と、B 光を透過するカラーフィルタ 23b との 3 種類のカラーフィルタがそれぞれ多数配列されている。

30

#### 【 0 0 4 9 】

カラーフィルタ 23r 、 23g 、 23b は、公知の材料を用いることができる。

#### 【 0 0 5 0 】

カラーフィルタ 23r 、 23g 、 23b の配列は、公知の単板式固体撮像素子に用いられているカラーフィルタ配列 ( ベイヤー配列や縦ストライプ、横ストライプ等 ) を採用することができる。

#### 【 0 0 5 1 】

n 型シリコン基板 1 の上方には、TIN などで構成された画素電極 11r 、 111g 、 11b が形成されている。画素電極 11r 、 11g 、 11b は、図 1 や図 3 の光電変換素子における下部電極 11 に相当し、それぞれカラーフィルタ 23r 、 23g 、 23b の各々に色ごとに対応して分割されている。

40

#### 【 0 0 5 2 】

画素電極 11r 、 11g 、 11b の各々の上には、カラーフィルタ 23r 、 23g 、 23b の各々で共通の一枚構成である光電変換層 12 、電荷ブロッキング層 15 が形成されている。

#### 【 0 0 5 3 】

電荷ブロッキング層 15 上には、カラーフィルタ 23r 、 23g 、 23b の各々で共通の一枚構成である上部電極 14 が形成されている。上部電極 14 の上には、保護層 26 が形成されている。

50

## 【0054】

画素電極 11 r と、それに対向する上部電極 14 と、これらに挟まれる光電変換膜 12 の一部とにより、カラーフィルタ 23 r に対応する光電変換素子が形成される。以下では、この光電変換素子を、半導体基板上に形成されたものであるため、R 基板上光電変換素子という。

## 【0055】

画素電極 11 g と、それに対向する上部電極 14 と、これらに挟まれる光電変換膜 12 の一部とにより、カラーフィルタ 23 g に対応する光電変換素子が形成される。以下では、この光電変換素子を G 基板上光電変換素子という。

## 【0056】

画素電極 11 b と、それに対向する上部電極 14 と、これらに挟まれる光電変換膜 12 の一部とにより、カラーフィルタ 23 b に対応する光電変換素子が形成される。以下では、この光電変換素子を B 基板上光電変換素子という。

## 【0057】

p ウェル層 2 内には、R 基板上光電変換素子の光電変換膜 12 で発生した電荷を蓄積するための高濃度の n 型不純物領域（以下、n+ 領域という）4 r が形成されている。なお、n+ 領域 4 r に光が入るのを防ぐために、n+ 領域 4 r 上には遮光膜を設けておくことが好ましい。

## 【0058】

p ウェル層 2 内には、G 基板上光電変換素子の光電変換膜 12 で発生した電荷を蓄積するための n+ 領域 4 g が形成されている。なお、n+ 領域 4 g に光が入るのを防ぐために、n+ 領域 4 g 上には遮光膜を設けておくことが好ましい。

## 【0059】

p ウェル層 2 内には、B 基板上光電変換素子の光電変換膜 12 で発生した電荷を蓄積するための n+ 領域 4 b が形成されている。なお、n+ 領域 4 b に光が入るのを防ぐために、n+ 領域 4 b 上には遮光膜を設けておくことが好ましい。

## 【0060】

n+ 領域 4 r 上にはアルミニウム等の金属からなるコンタクト部 6 r が形成され、コンタクト部 6 r 上に画素電極 11 r が形成されており、n+ 領域 4 r と画素電極 11 r はコンタクト部 6 r によって電気的に接続されている。コンタクト部 6 r は、絶縁層 8 内に埋設されている。画素電極 11 r は、その表面が絶縁層 8 の表面と面一になるように該絶縁層 8 の表面部分に埋設されている。

## 【0061】

n+ 領域 4 g 上にはアルミニウム等の金属からなるコンタクト部 6 g が形成され、コンタクト部 6 g 上に画素電極 11 g が形成されており、n+ 領域 4 g と画素電極 11 g はコンタクト部 6 g によって電気的に接続されている。コンタクト部 6 g は絶縁層 8 内に埋設されている。画素電極 11 g は、その表面が絶縁層 8 の表面と面一になるように該絶縁層 8 の表面部分に埋設されている。

## 【0062】

n+ 領域 4 b 上にはアルミニウム等の金属からなるコンタクト部 6 b が形成され、コンタクト部 6 b 上に画素電極 11 b が形成されており、n+ 領域 4 b と画素電極 11 b はコンタクト部 6 b によって電気的に接続されている。コンタクト部 6 b は絶縁層 8 内に埋設されている。画素電極 11 b は、その表面が絶縁層 8 の表面と面一になるように該絶縁層 8 の表面部分に埋設されている。

## 【0063】

p ウェル層 2 内の n+ 領域 4 r , 4 g , 4 b が形成されている以外の領域には、n+ 領域 4 r に蓄積された電荷に応じた信号をそれぞれ読み出すための信号読出部 5 r と、n+ 領域 4 g に蓄積された電荷に応じた信号をそれぞれ読み出すための信号読出部 5 g と、n+ 領域 4 b に蓄積された電荷に応じた信号をそれぞれ読み出すための信号読出部 5 b とが形成されている。信号読出部 5 r , 5 g , 5 b は、それぞれ、CCD や MOS 回路を用い

10

20

30

40

50

た公知の構成を採用することができる。なお、信号読出部 5 r , 5 g , 5 b に光が入るのを防ぐために、信号読出部 5 r , 5 g , 5 b 上には遮光膜を設けておくことが好ましい。

**【0064】**

次に、以下の実施例及び比較例で示す光電変換素子について、暗電流の増加の抑制を検証する。なお、実施例 1 1 については、参考例と読み替えるものとする。

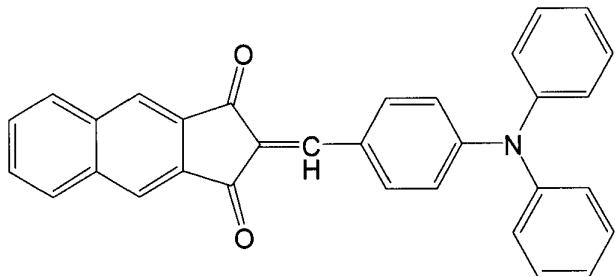
**【0065】**

なお、以下の検証で使用する化合物は以下のとおりである。また、フラーレンとしては、上述したものと同じものを使用する。

**【0066】**

**【化4】**

10



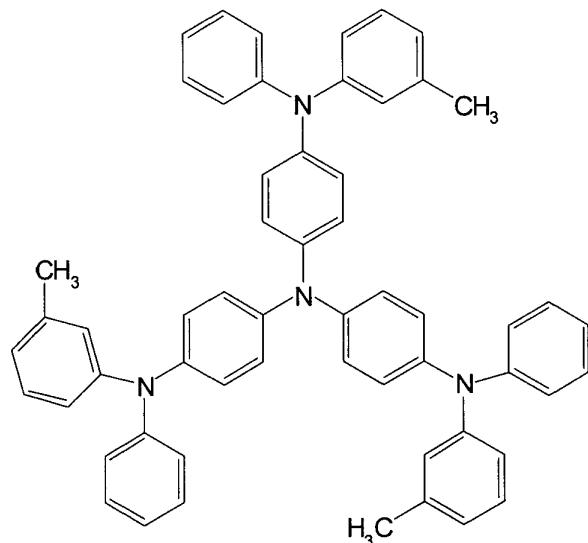
化 合 物 1

20

**【0067】**

**【化5】**

30

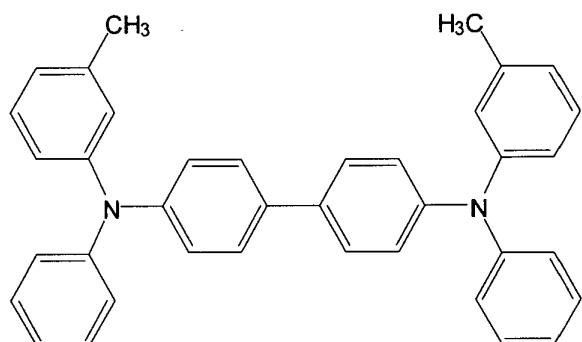


化 合 物 2

40

**【0068】**

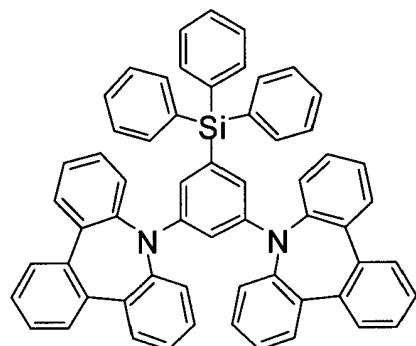
【化6】



化合物3

【0069】

【化7】

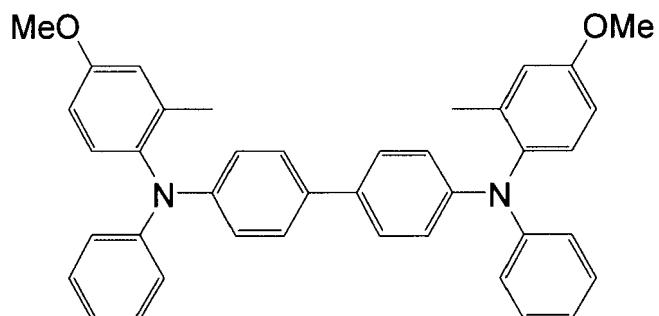


化合物4

【0070】

【化8】

30

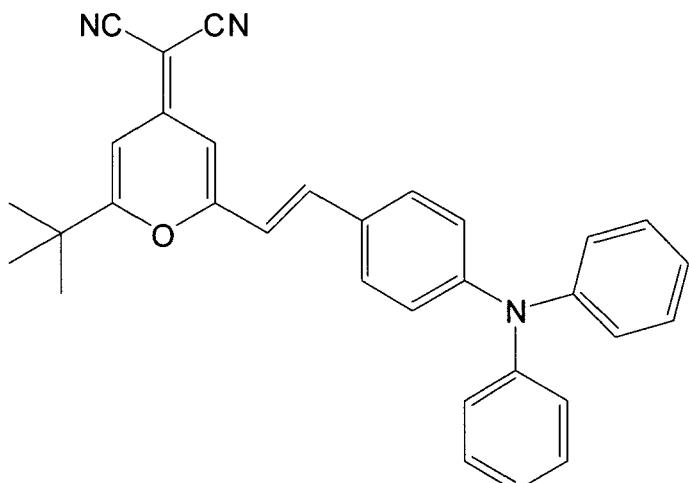


40

化合物5

【0071】

【化9】



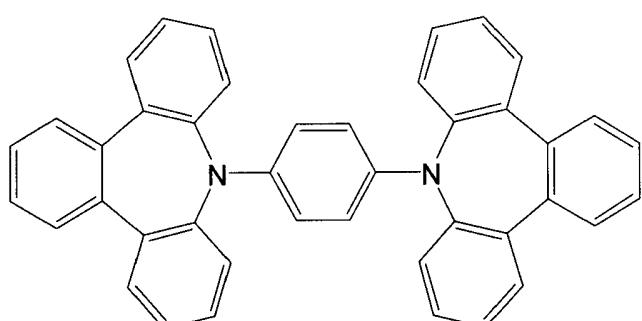
10

化合物6

【0072】

【化10】

20



化合物7

30

【0073】

以下の検証で使用したフラーレン及び化合物のI<sub>p</sub>及びE<sub>a</sub>は以下の表のとおりである。なお、有機材料のI<sub>p</sub>は理研計器社製AC-2表面分析装置を用いて測定した。石英基板上に有機材料を約100nmの膜厚で製膜し、光量20nW~50nWで測定を行った。また、有機材料のE<sub>a</sub>は製膜した有機材料の吸収スペクトルを測定し、その吸収端のエネルギーを求め、I<sub>p</sub>の値からこの吸収端のエネルギーを引くことにより電子親和力の値を求めた。

【0074】

【表1】

	Ip(eV)	Ea(eV)
フラーレン	6.0	4.2
化合物1	5.5	3.4
化合物2	5.1	1.9
化合物3	5.5	2.3
化合物4	5.6	2.2
化合物5	5.2	2.1
化合物6	5.5	3.3
化合物7	4.9	1.9

10

## 【0075】

実施例1～6、10及び11と、比較例4は、図1に示す構成と同様に、下部電極と、光電変換層と、第1ブロッキング層と、第2ブロッキング層と、上部電極と、で構成された光電変換素子である。

実施例7～9と、比較例1～3は、図3に示す構成と同様に、下部電極と、光電変換層と、単層の電荷ブロッキング層と、上部電極と、で構成された光電変換素子である。

## 【0076】

20

全ての実施例及び比較例について、下部電極にはITOを用いることとし、上部電極は、ITOを高周波マグнетロンスパッタにより、5～20nmの膜厚で形成した。

## 【0077】

実施例1では、光電変換層に、化合物1とフラーレンの混合膜（化合物1：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、第1ブロッキング層としては、化合物1で示される有機化合物を真空蒸着法で10nmの膜厚で形成した。

第2ブロッキング層としては、化合物2で示される有機化合物を真空蒸着法で300nmの膜厚で形成した。

## 【0078】

30

実施例2では、光電変換層に、化合物1とフラーレンの混合膜（化合物1：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、第1ブロッキング層としては、化合物3で示される有機化合物を真空蒸着法で10nmの膜厚で形成した。

第2ブロッキング層としては、化合物2で示される有機化合物を真空蒸着法で300nmの膜厚で形成した。

## 【0079】

40

実施例3では、光電変換層に、化合物1とフラーレンの混合膜（化合物1：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、第1ブロッキング層としては、化合物4で示される有機化合物を真空蒸着法で10nmの膜厚で形成した。

第2ブロッキング層としては、化合物2で示される有機化合物を真空蒸着法で300nmの膜厚で形成した。

## 【0080】

実施例4では、光電変換層に、化合物1とフラーレンの混合膜（化合物1：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、第1ブロッキング層としては、化合物5で示される有機化合物を真空蒸着法で10nmの膜厚で形成した。

第2ブロッキング層としては、化合物2で示される有機化合物を真空蒸着法で300nmの膜厚で形成した。

50

**【0081】**

実施例5では、光電変換層に、化合物6とフラーレンの混合膜（化合物6：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、第1ブロッキング層としては、化合物6で示される有機化合物を真空蒸着法で10nmの膜厚で形成した。

第2ブロッキング層としては、化合物2で示される有機化合物を真空蒸着法で300nmの膜厚で形成した。

**【0082】**

実施例6では、光電変換層に、化合物6とフラーレンの混合膜（化合物6：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、第1ブロッキング層としては、化合物3で示される有機化合物を真空蒸着法で10nmの膜厚で形成した。

第2ブロッキング層としては、化合物2で示される有機化合物を真空蒸着法で300nmの膜厚で形成した。

**【0083】**

実施例7では、光電変換層に、化合物1とフラーレンの混合膜（化合物1：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、単層の電荷ブロッキング層としては、化合物3で示される有機化合物を真空蒸着法で300nmの膜厚で形成した。

**【0084】**

実施例8では、光電変換層に、化合物6とフラーレンの混合膜（化合物6：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、単層の電荷ブロッキング層としては、化合物3で示される有機化合物を真空蒸着法で300nmの膜厚で形成した。

**【0085】**

実施例9では、光電変換層に、化合物1とフラーレンの混合膜（化合物1：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、単層の電荷ブロッキング層としては、化合物3で示される有機化合物を真空蒸着法で20nmの膜厚で形成した。

**【0086】**

実施例10では、光電変換層に、化合物1とフラーレンの混合膜（化合物1：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、第1ブロッキング層としては、化合物1で示される有機化合物を真空蒸着法で25nmの膜厚で形成した。

第2ブロッキング層としては、化合物2で示される有機化合物を真空蒸着法で300nmの膜厚で形成した。

**【0087】**

実施例11では、光電変換層に、化合物1とフラーレンの混合膜（化合物1：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、第1ブロッキング層としては、化合物1で示される有機化合物を真空蒸着法で5nmの膜厚で形成した。

第2ブロッキング層としては、化合物2で示される有機化合物を真空蒸着法で300nmの膜厚で形成した。

10

20

30

40

50

## 【0088】

比較例1では、光電変換層に、化合物1とフラーレンの混合膜（化合物1：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、単層の電荷ブロッキング層としては、化合物2で示される有機化合物を真空蒸着法で300nmの膜厚で形成した。

## 【0089】

比較例2では、光電変換層に、化合物6とフラーレンの混合膜（化合物6：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、単層の電荷ブロッキング層としては、化合物2で示される有機化合物を真空蒸着法で300nmの膜厚で形成した。

## 【0090】

比較例3では、光電変換層に、化合物1とフラーレンの混合膜（化合物1：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、単層の電荷ブロッキング層としては、化合物3で示される有機化合物を真空蒸着法で10nmの膜厚で形成した。

## 【0091】

比較例4では、光電変換層に、化合物1とフラーレンの混合膜（化合物1：フラーレン=1：3（質量比））を真空中で共蒸着により400nmの膜厚で作製したものを用いた。

また、第1ブロッキング層としては、化合物7で示される有機化合物を真空蒸着法で10nmの膜厚で形成した。

第2ブロッキング層としては、化合物2で示される有機化合物を真空蒸着法で300nmの膜厚で形成した。

## 【0092】

実施例1～6，10，11及び比較例4では、第1ブロッキング層のイオン化ポテンシャル $\text{I}_{\text{p}}$ とフラーレンの電子親和力 $E_{\text{a}}$ との差を1とし、実施例7～9及び比較例1～3では、電荷ブロッキング層のイオン化ポテンシャル $\text{I}_{\text{p}}$ とフラーレンの電子親和力 $E_{\text{a}}$ との差を1とした。

## 【0093】

このとき、実施例1～11では、1が1.0eV以上であり、かつ、単層又は複数層からなる電荷ブロッキング層の総厚が20nm以上となるように構成した。

## 【0094】

上記のように作製した光電変換素子は、大気に曝すことなく、水分、酸素をそれぞれ1ppm以下に保ったグローブボックスに搬送し、UV硬化樹脂を用いて、吸湿剤を貼ったガラスの封止缶で封止した。

## 【0095】

作製した素子に下部電極側に正のバイアスを2.0E+5V/cm印加した状態での暗時電流値（単位：A/cm<sup>2</sup>）と波長530nmにおける外部量子効率（IPCE）を測定した。結果を以下の表に示す。

## 【0096】

10

20

30

40

【表2】

	光電変換層		第1ブロッキング層 (膜厚(nm))	第2ブロッキング層／電荷 ブロッキング層(膜厚(nm))	暗電流 (A/cm <sup>2</sup> )	外部量子効率(%)	Δ1 (eV)
実施例1	化合物1	C <sub>60</sub>	化合物1(10)	化合物2(300)	9.1E-11	68	1.3
実施例2	化合物1	C <sub>60</sub>	化合物3(10)	化合物2(300)	1.1E-10	72	1.3
実施例3	化合物1	C <sub>60</sub>	化合物4(10)	化合物2(300)	2.2E-10	70	1.4
実施例4	化合物1	C <sub>60</sub>	化合物5(10)	化合物2(300)	2.8E-10	69	1.0
実施例5	化合物6	C <sub>60</sub>	化合物6(10)	化合物2(300)	1.4E-10	66	1.3
実施例6	化合物6	C <sub>60</sub>	化合物3(10)	化合物2(300)	2.4E-10	69	1.3
実施例7	化合物1	C <sub>60</sub>	なし	化合物3(300)	8.5E-10	71	1.3
実施例8	化合物6	C <sub>60</sub>	なし	化合物3(300)	9.1E-10	69	1.3
実施例9	化合物1	C <sub>60</sub>	なし	化合物3(20)	9.2E-10	71	1.3
実施例10	化合物1	C <sub>60</sub>	化合物1(25)	化合物2(300)	1.1E-10	42	1.3
実施例11	化合物1	C <sub>60</sub>	化合物1(5)	化合物2(300)	6.2E-09	69	1.3
比較例1	化合物1	C <sub>60</sub>	なし	化合物2(300)	1.3E-08	72	0.9
比較例2	化合物6	C <sub>60</sub>	なし	化合物2(300)	2.1E-08	70	0.9
比較例3	化合物1	C <sub>60</sub>	なし	化合物3(10)	8.2E-06		1.3
比較例4	化合物1	C <sub>60</sub>	化合物7(10)	化合物2(300)	9.8E-09	68	0.7

## 【0097】

検証の結果、実施例1から11では低暗電流を実現でき、実施例1～9、11については、更に、高い外部量子効率を実現できた。

## 【0098】

比較例1、2は、化合物2のI<sub>p</sub>と、フラーレンのE<sub>a</sub>の差が1eVよりも小さいために、接触界面でキャリアが発生し、暗電流が大きくなつた。

比較例3は、化合物3のI<sub>p</sub>と、フラーレンのE<sub>a</sub>の差は1eV以上だが、電荷ブロッキング層の膜厚が薄いので、電極から電荷が注入されて、暗電流が大きくなつた。

比較例4は、化合物7のI<sub>p</sub>と、フラーレンのE<sub>a</sub>の差が1eVよりも小さいために、接触界面でキャリアが発生し、暗電流が大きくなつた。

## 【0099】

更に、実施例1～6及び10は、電荷ブロッキング層が複数層からなり、該複数層のうち光電変換層と隣接する第1ブロッキング層の膜厚が10nm以上である。こうすることで暗電流をより一層抑えることができる。

## 【0100】

本明細書は下記事項を含む。

## (1) 一対の電極と、

前記一対の電極の間に挟まれ、n型有機半導体を含む光電変換層と、

前記一対の電極の少なくとも一方と前記光電変換層との間に設けられ、単層又は複数層からなる電荷ブロッキング層とを備えた光電変換素子であつて、

(a) 前記光電変換層と隣接する前記電荷ブロッキング層のイオン化ポテンシャルI<sub>p</sub>と前記n型有機半導体の電子親和力E<sub>a</sub>との差(1)が1eV以上、

(b) 前記電荷ブロッキング層の総厚が20nm以上、である光電変換素子。

(2) 上記(1)に記載の光電変換素子であつて、

前記電荷ブロッキング層が前記複数層からなる場合に、該複数層のうち前記光電変換層と隣接する層が10nm以上、である光電変換素子。

(3) 上記(1)又は(2)に記載の光電変換素子であつて、

前記光電変換層が、更に、p型有機半導体を含む光電変換素子。

(4) 上記(1)から(3)のいずれか1つに記載の光電変換素子であつて、

前記電荷ブロッキング層が複数層であつて、該複数層のうち前記一対の電極の一つに隣接する層の電子親和力E<sub>a</sub>と、隣接する前記電極の仕事関数の差が1.3eV以上である光電変換素子。

(5) 上記(1)から(4)のいずれか1つに記載の光電変換素子であつて、

前記n型有機半導体がフラーレン又はフラーレン誘導体である光電変換素子。

10

20

30

40

50

(6) 上記(4)に記載の光電変換素子であって、

前記複数層のうち、前記光電変換層と隣接する層が該光電変換層に含まれるp型有機半導体と同じ材料からなる層である光電変換素子。

(7) 上記(1)から(6)のいずれか1つに記載の光電変換素子であって、

前記電荷ブロッキング層が無機材料からなる層を少なくとも1つ含む光電変換素子。

(8) 上記(1)から(7)のいずれか1つに記載の光電変換素子を備えた撮像素子であつて、

前記光電変換素子が上方に形成された基板と、

前記光電変換素子で生成された電荷を読み出す信号読出部とを備えた撮像素子。

【符号の説明】

10

【0101】

11 下部電極

12 光電変換層

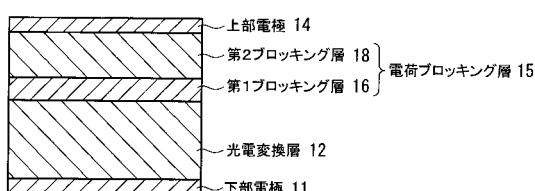
14 上部電極

15 電荷ブロッキング層

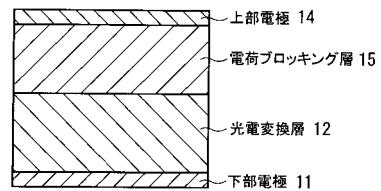
16 第1ブロッキング層

18 第2ブロッキング層

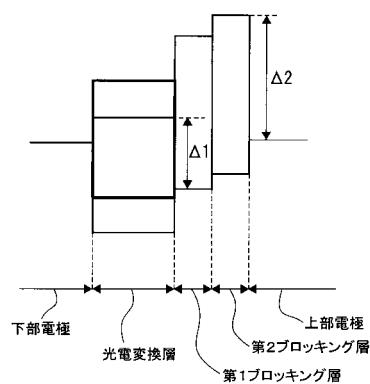
【図1】



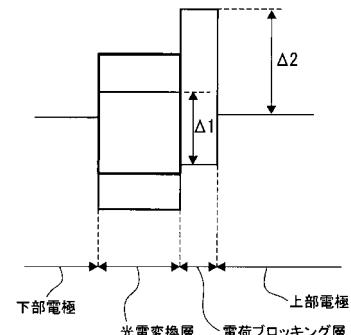
【図3】



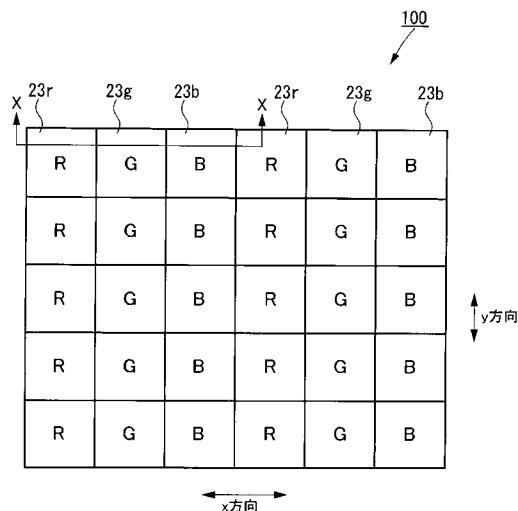
【図2】



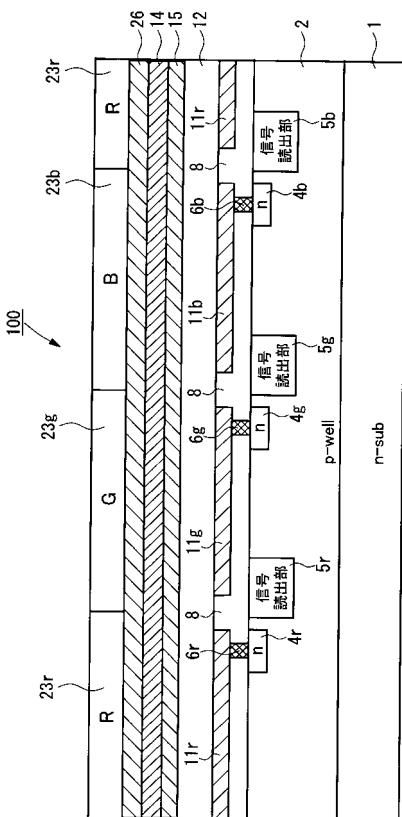
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

(72)発明者 澤木 大悟  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内

(72)発明者 濱野 光正  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内

(72)発明者 林 誠之  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内

審査官 瀬川 勝久

(56)参考文献 特開2008-218445(JP,A)  
特開2008-166539(JP,A)  
特開2008-72090(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/08 - 31/119

H01L 51/42 - 51/48