

(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 2014/157152 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
C07D 221/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058204
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 25 日(25.03.2014)
- (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 2013-066496 2013 年 3 月 27 日(27.03.2013) JP
特願 2013-233105 2013 年 11 月 11 日(11.11.2013) 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: 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). 吉岡 知昭(YOSHIOKA Tomoaki); 〒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). 一木 孝彦(ICHIKI Takahiko); 〒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).

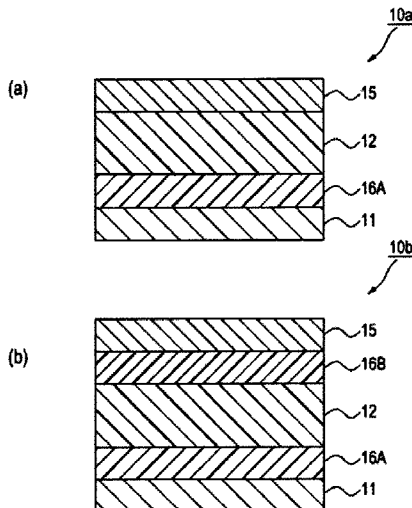
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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.

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND METHOD FOR USING SAME, OPTICAL SENSOR, AND IMAGE PICKUP ELEMENT

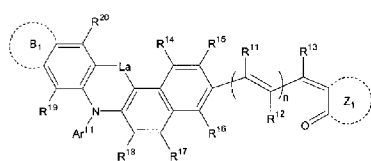
(54) 発明の名称: 光電変換素子およびその使用方法、光センサ、撮像素子

[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a photoelectric conversion element that excels in responsivity and shows high photoelectric conversion efficiency, a method for using the photoelectric conversion element, and an optical sensor and an image pickup element that include the photoelectric conversion element. This photoelectric conversion element has, in the order given, a conductive film, a photoelectric conversion film containing a photoelectric conversion material, and a transparent conductive film. The photoelectric conversion material contains a compound (A) represented by formula (1).

(57) 要約: 本発明は、応答性に優れ、かつ、高い光電変換効率を示す光電変換素子、上記光電変換素子の使用方法ならびに上記光電変換素子を含む光センサおよび撮像素子を提供することを課題とする。本発明の光電変換素子は、導電性膜と、光電変換材料を含有する光電変換膜と、透明導電性膜とをこの順に備え、上記光電変換材料が、下記式(1)で表される化合物(A)を含む。



(1)



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

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

光電変換素子およびその使用方法、光センサ、撮像素子

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子およびその使用方法、並びに、光センサおよび撮像素子に関する。

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。

[0004] また、近年、有機光電変換膜を信号読み出し用基板上に形成した構造を有する固体撮像素子の開発が進んでいる。

このような有機光電変換膜を使用した固体撮像素子や光電変換素子では、特に応答性および光電変換効率が課題とされている。

[0005] このようなか、例えば、特許文献1、2には、特定の構造を有する光電変換材料を含む光電変換素子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2011-213706号公報

特許文献2：特開2012-77064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光電変換効率および応答性などの諸特性に関してもその向上が求められている。

本発明者らは、特許文献1の実施例欄で開示されている化合物(12)を使用して光電変換素子の作製を行ったところ、応答性および光電変換効率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、応答性に優れ、かつ、高い光電変換効率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、上記光電変換素子の使用方法、並びに、光電変換素子を含む光センサおよび撮像素子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、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、光電変換材料として、後述する式(1)で表される化合物(A)を使用することで、応答性に優れ、かつ、高い光電変換効率を示す光電変換素子が得られることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0010] (1) 導電性膜と、光電変換材料を含有する光電変換膜と、透明導電性膜とをこの順に備え、

上記光電変換材料が、後述する式(1)で表される化合物(A)を含む、光電変換素子。

(2) 上記式(1)中の Z_1 が、後述する式(Z1)で表される環である、上記(1)に記載の光電変換素子。

(3) 上記式(1)中の A_{r11} が、置換基を有してもよいアリール基である、上記(1)または(2)に記載の光電変換素子。

(4) 上記化合物(A)が、後述する式(2)で表される化合物(a1)である、上記(1)～(3)のいずれかに記載の光電変換素子。

(5) 上記式(2)中の n が、0である、上記(4)に記載の光電変換素子。

(6) 上記式(2)中の L_a が、 $>CR^{1a}R^{1b}$ (ここで、 R^{1a} および R^{1b} は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表す)で表される基である、上記(4)または(5)に記載の光電変換素子。

(7) 上記化合物(a1)が、後述する式(3)で表される化合物(a2)である、上記(4)～(6)のいずれかに記載の光電変換素子。

(8) 上記光電変換膜が、さらに有機 n 型半導体を含む、上記(1)～(7)のいずれかに記載の光電変換素子。

(9) 上記有機 n 型半導体が、フラーレンおよびその誘導体からなる群より選択されるフラーレン類を含む、上記(8)に記載の光電変換素子。

(10) 上記光電変換材料と上記フラーレン類の合計の含有量に対する上記フラーレン類の含有量(=上記フラーレン類の単層換算での膜厚/(上記光電変換材料の単層換算での膜厚+上記フラーレン類の単層換算での膜厚))が、50体積%以上である、上記(9)に記載の光電変換素子。

(11) 上記導電性膜と上記透明導電性膜との間に電荷ブロッキング層が配置される、上記(1)～(10)のいずれかに記載の光電変換素子。

(12) 上記光電変換膜が、真空蒸着法により成膜されたものである、上記(1)～(11)のいずれかに記載の光電変換素子。

(13) 光が上記透明導電性膜を介して上記光電変換膜に入射される、上記(1)～(12)のいずれかに記載の光電変換素子。

(14) 上記透明導電性膜が、透明導電性金属酸化物からなる、上記(1)～(13)のいずれかに記載の光電変換素子。

(15) 上記(1)～(14)のいずれかに記載の光電変換素子を含む光センサ。

(16) 上記(1)～(14)のいずれかに記載の光電変換素子を含む撮像素子。

(17) 上記(1)～(14)のいずれかに記載の光電変換素子の使用方

法であって、

上記導電性膜と上記透明導電性膜とが一对の電極であり、上記一对の電極間に $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電場を印加させる、光電変換素子の使用方法。

発明の効果

[0011] 以下に示すように、本発明によれば、応答性に優れ、かつ、高い光電変換効率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、上記光電変換素子の使用方法、並びに、上記光電変換素子を含む光センサおよび上記光電変換素子を含む撮像素子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。

[図3] (2) の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図である。

[図4] (5) の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図である。

発明を実施するための形態

[0013] [光電変換素子]

本発明の光電変換素子は、導電性膜と、光電変換材料を含有する光電変換膜と、透明導電性膜とをこの順に備え、上記光電変換材料が、後述する式(1)で表される化合物(A)を含む。

[0014] 以下に、本発明の光電変換素子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層16Aと、電子ブロッキング層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 10 b は、下部電極 11 上に、電子ブロッキング層 16 A と、光電変換膜 12 と、正孔ブロッキング層 16 B 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層 16 A、光電変換膜 12、正孔ブロッキング層 16 B の積層順は、用途、特性に応じて逆にしても構わない。

[0015] 光電変換素子 10 a (10 b) 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 10 a (10 b) 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く、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電場を印加することがより好ましい。性能および消費電力の観点から、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の電場を印加することが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電場を印加することがより好ましい。

なお、電圧印加方法については、図 1 (a) および (b) において、電子ブロッキング層 16 A 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 10 a (10 b) 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 10 a (10 b) を構成する各層（光電変換膜、下部電極、上部電極、電子ブロッキング層、正孔ブロッキング層など）の態様について詳述する。

まず、光電変換膜について詳述する。

[0017] [光電変換膜]

光電変換膜は、光電変換材料として後述する式 (1) で表される化合物 (A) を含む膜である。

本発明では光電変換材料として後述する化合物 (A) を使用するため、応

答性に優れ、かつ、高い光電変換効率を示す光電変換素子となると考えられる。

[0018] その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

化合物（A）は、後述する式（1）から分かるように、特定のアリールアミンと、Z₁で表される環とが、特定の構造（ナフタレン環を有する構造）を有する連結部位によって連結された構造を有する。

ここで、アリールアミンは電子供与性（ドナー性）を示し、Z₁で表される環は電子受容性（アクセプター性）を示すため、光吸収により化合物（A）の分子内では良好な電荷分離が生じる。

さらに化合物（A）は、特定の構造（アリール基に5員環または6員環が縮環した構造）を有するアリールアミンと特定の構造（ナフタレン環を有する構造）を有する連結部位とが環を形成しているため、アリールアミンから連結部位にかけての平面性が高く、HOMOの分布は広く、分子間のパッキングが強い。結果として分子間での電子またはホールの速やかな移動が可能となり、応答性に優れ、かつ、HOMO-LUMOの分極が大きいいため、励起状態の双極子モーメントが大きくなり、高い光電変換効率を示す光電変換素子が得られるものと考えられる。

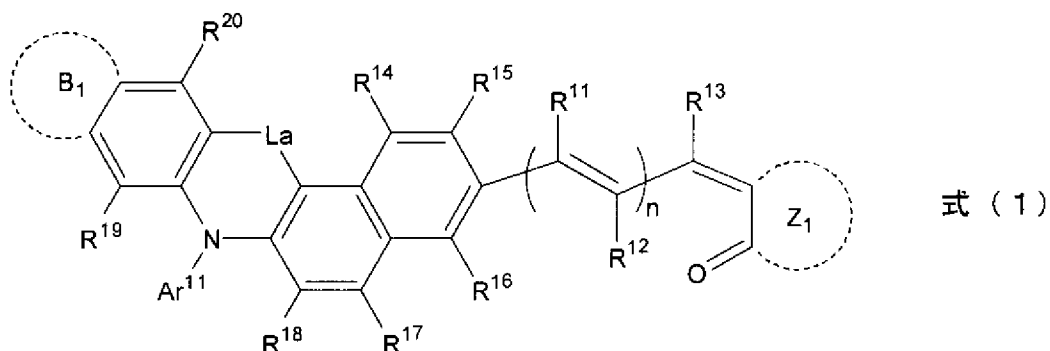
このことは、後述する比較例が示すように、特定の構造を有するアリールアミンと連結部位が環を形成していても連結部位がナフタレン環を有さない場合（比較例1-2）、ナフタレン環を有する連結部位と特定の構造を有するアリールアミンとが存在していても両者の間に環が形成されていない場合（比較例1-3）、連結部位のナフタレン環がアリールアミンと環を形成していてもアリールアミンが特定の構造を有さない場合（比較例1-4）には、所望の効果が得られないことから推測される。

[0019] <化合物（A）>

本発明において、光電変換材料として使用される化合物（A）は下記式（1）で表される。

[0020]

[化1]



[0021] 上記式(1)中、 $R^{11} \sim R^{13}$ 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などが挙げられる。

R^{11} 、 R^{12} が置換基である場合、炭素数1～10のアルキル基（特にメチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基）、炭素数2～10のアルケニル基（特にビニル基、アリル基）、炭素数1～10のアルコキシ基、または、炭素数1～10のアルキルチオ基であることが好ましい。

R^{13} は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基（特にメチル基、エチル基）であることが好ましい。

[0022] 上記式(1)中、 n は0以上の整数を表し、好ましくは0以上3以下の整数を表し、より好ましくは0である。 n を増大させた場合、吸収波長域が長波長にすることができるが、熱による分解温度が低くなる。可視域に適切な吸収を有し、かつ蒸着成膜時の熱分解を抑制する点で $n=0$ が好ましい。

[0023] 上記式(1)中、 R^{11} と R^{12} 、 R^{11} と R^{13} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 n が2以上である場合、複数の R^{11} 同士、複数の R^{12} 同士は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。形成される環は置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。形成される環には他の環（例えば、後述する環R）が縮環してもよい。縮環する環は置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。

[0024] 上記式(1)中、 $R^{14} \sim R^{20}$ 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Vなどが挙げられる。R¹⁴～R²⁰は、水素原子であることが好ましい。

[0025] 上記式(1)中、Ar¹¹は、置換基を有してもよい、アリール基またはヘテロアリール基を表す。なかでも、耐熱性の観点から、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

[0026] Ar¹¹がアリール基である場合、炭素数6～30のアリール基が好ましく、炭素数6～20のアリール基がより好ましい。アリール基として好ましいものは、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基、フルオレニル基、トリフェニレニル基、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(2個のフェニル基は任意の連結様式で連結してもよい)、ターフェニル基(3個のフェニル基は任意の連結様式で連結してもよい)などが挙げられ、フェニル基、ナフチル基、またはビフェニル基がより好ましい。

該アリール基は、置換基を有していてもよく、アリール基の置換基としては、例えば、後述する置換基Vなどが挙げられる。該アリール基の置換基としては、好ましくはハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～18のアリール基である。

[0027] Ar¹¹がヘテロアリール基である場合、5員、6員もしくは7員の環またはその縮合環からなるヘテロアリール基が好ましい。ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子など挙げられる。ヘテロアリール基を構成する環の具体例としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環、トリアジン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、インド

リン環、イソインドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、キサンテン環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、フェノキサジン環、チアントレン環、インドリジン環、キノリジン環、キヌクリジン環、ナフチリジン環、プリン環、プテリジン環などが挙げられる。

ヘテロアリール基の置換基としては、例えば、後述する置換基Vなどが挙げられる。

[0028] $A_{r^{11}}$ 上の置換基は、上記 R^{18} または R^{19} と直接、単結合を形成してもよく、また、互いに2価の有機基を介して結合し、環を形成してもよい。

2価の有機基としては、置換若しくは無置換の2価の脂肪族炭化水素基（例えば、アルキレン基。好ましくは炭素数1～8）、置換若しくは無置換の2価の芳香族炭化水素基（例えば、アリーレン基。好ましくは炭素数6～12）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ （ R ：後述する置換基V）、 $-SiR^1R^2-$ （ R^1 および R^2 ：後述する置換基V）、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、またはこれらを組み合わせた基（例えば、アルキレンオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基など）などが挙げられる。

[0029] 上記式(1)中、 L_a は、 $>CR^{1a}R^{1b}$ 、 $>NR^{1c}$ 、置換基（例えば、後述する置換基V）を有してもよいアルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、および、 $>SiR^{1d}R^{1e}$ からなる群より選択される基を表す。ここで、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} および R^{1e} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基（例えば、炭化水素基）を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基Vなどが挙げられる。なかでも、炭素数1～10のアルキル基（特にメチル基、エチル基）であることが好ましい。 L_a が置換基を有してもよいアルケニレン基である場合、 L_a で形成される環に他の環（例えば、後述する環R）が縮環してもよい。縮環する環は置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、後述する

置換基Vなどが挙げられる。

L aは、 $>C R^{1a} R^{1b}$ で表される基であることが好ましい。

[0030] Z₁は、少なくとも2つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、または、5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。

このような環としては、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。

[0031] (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-シクロヘキサジオン、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサジオン、1, 3-ジオキサソ-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-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が挙げられる。

(f) 2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核：例えば、ローダニン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が挙げられる。

[0032] (g) 2-チオー2, 4-オキサゾリジンジオン (2-チオー2, 4-(3 H, 5 H)-オキサゾールジオン核: 例えば、3-エチル-2-チオー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-チオー2, 5-チアゾリジンジオン核: 例えば、3-エチル-2-チオー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-チオー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-チオー2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2-チオー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(2 H)-オン核: 例えば、ベンゾチオフェン-3(2 H)-オン、オキソベンゾチオフェン-3(2 H)-オン、ジオキソベンゾチオフェン-3(2 H)-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。

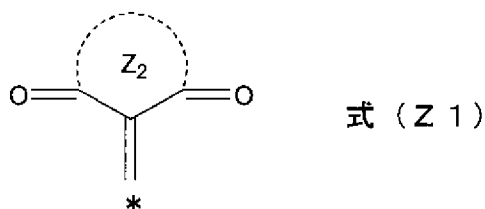
(s) 2,2-ジヒドロフェナレン-1,3-ジオン核等。

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良い。

[0033] 上記Z₁は、置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、後述する置換基Vなどが挙げられる。

[0034] 上記Z₁は、応答、感度、耐熱性などの光電変換素子の諸特性がより優れる点から、下記式(Z1)で表される基であることが好ましい。

[化2]



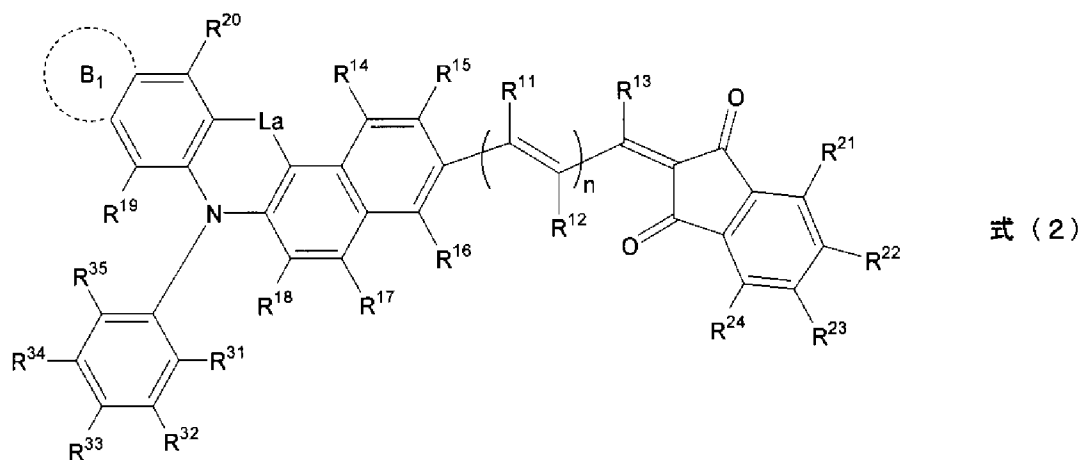
[0035] 式(Z1)中、Z₂は、少なくとも3つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、または、5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。*は、上記式(1)中のR¹³が結合している炭素原子との結合位置を表す。

[0036] 上記式(1)中、B₁は、置換基を有してもよい、5員環または6員環を表す。より具体的には、例えば、芳香族炭化水素環、芳香族複素環、非芳香族炭化水素環、非芳香族複素環のうち5員環または6員環のものなどが挙げられる。なかでも、応答性がより優れ、また、光電変換効率がより高くなる理由から、芳香族炭化水素環または芳香族複素環であることが好ましく、芳香族炭化水素環であることがより好ましい。

B₁は、さらに縮環構造を有してもよい。すなわち、他の環(例えば、後述する環R)が縮環したものでもよい。縮環する環は置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、後述する置換基Vなどが挙げられる。

[0037] 上記化合物（A）の好適な態様としては、例えば、下記式（2）で表される化合物（a1）が挙げられる。

[化3]



[0038] 上記式（2）中、 $R^{11} \sim R^{13}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式（1）と同じである。

上記式（2）中、 n の定義および好適な態様は、上述した式（1）と同じである。

上記式（2）中、 $R^{14} \sim R^{20}$ の定義、具体例および好適な態様は、上述した式（1）と同じである。

上記式（2）中、 $R^{21} \sim R^{24}$ 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Vなどが挙げられる。 $R^{21} \sim R^{24}$ は、水素原子であることが好ましい。 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。形成される環は置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、後述する置換基Vなどが挙げられる。

上記式（2）中、 $R^{31} \sim R^{35}$ 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Vなどが挙げられる。 $R^{31} \sim R^{35}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であることが好ましい。 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{34} と R^{35} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環

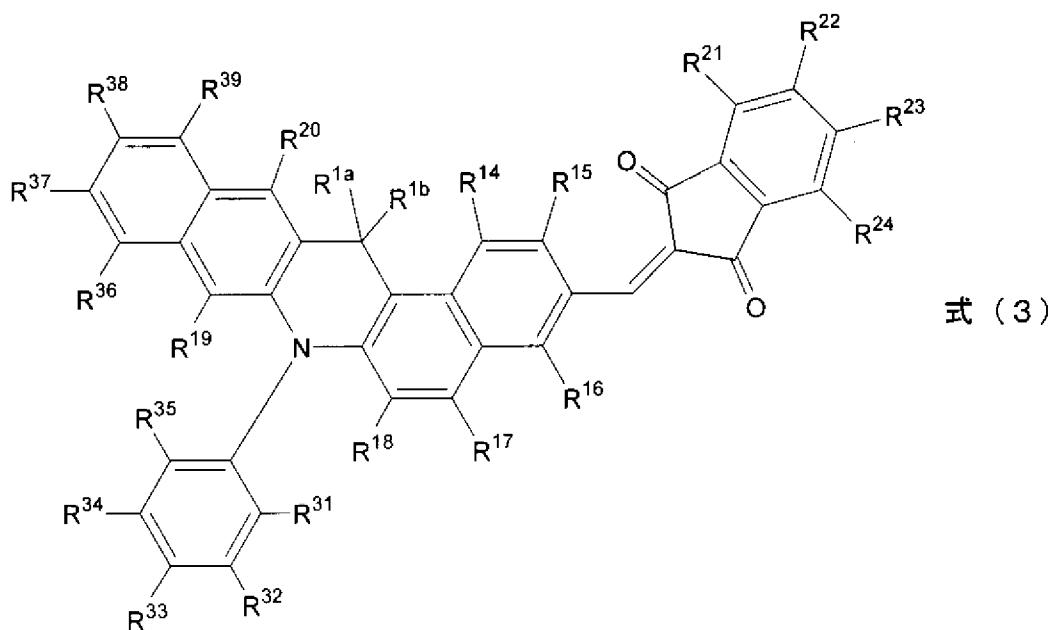
としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。形成される環は置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、後述する置換基Vなどが挙げられる。

上記式(2)中、L_aの定義、具体例および好適な態様は、上述した式(1)と同じである。

上記式(2)中、B₁の定義、具体例および好適な態様は、上述した式(1)と同じである。

[0039] 上記化合物(a1)の好適な態様としては、例えば、下記式(3)で表される化合物(a3)が挙げられる。

[0040] [化4]



[0041] 上記式(3)中、R¹⁴~R²⁰の定義、具体例および好適な態様は、上述した式(1)と同じである。

上記式(3)中、R²¹~R²⁴の定義、具体例および好適な態様は、上述した式(2)と同じである。

上記式(3)中、R³¹~R³⁵の定義、具体例および好適な態様は、上述した式(2)と同じである。

上記式(3)中、R³⁶~R³⁹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Vなどが挙げられる。R³⁶～R³⁹は、水素原子であることが好ましい。R³⁶とR³⁷、R³⁷とR³⁸、R³⁸とR³⁹は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。形成される環は置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、後述する置換基Vなどが挙げられる。

上記式(3)中、R^{1a}およびR^{1b}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Vなどが挙げられる。

R^{1a}およびR^{1b}は、炭素数1～10のアルキル基(特にメチル基、エチル基)、炭素数6～12のアリール基(特にフェニル基)であることが好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。R^{1a}およびR^{1b}は互いに連結して環を形成してもよい。このような例としてはシクロアルキル基が挙げられる。

[0042] (置換基W)

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、例えば、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、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、ビス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 ($-B(OH)_2$)、ホスファート基 ($-OP(O)(OH)_2$)、スルファート基 ($-OSO_3H$)、その他の公知の置換基などが挙げられる。

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

[0043] (置換基 V)

本明細書における置換基 V について記載する。

置換基 V としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基 (シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、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、ビス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、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基 (アニリノ基を含む)、アンモニオ基、アシル基、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、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基 ($-B(OH)_2$) などが挙げられる。

[0044] (環 R)

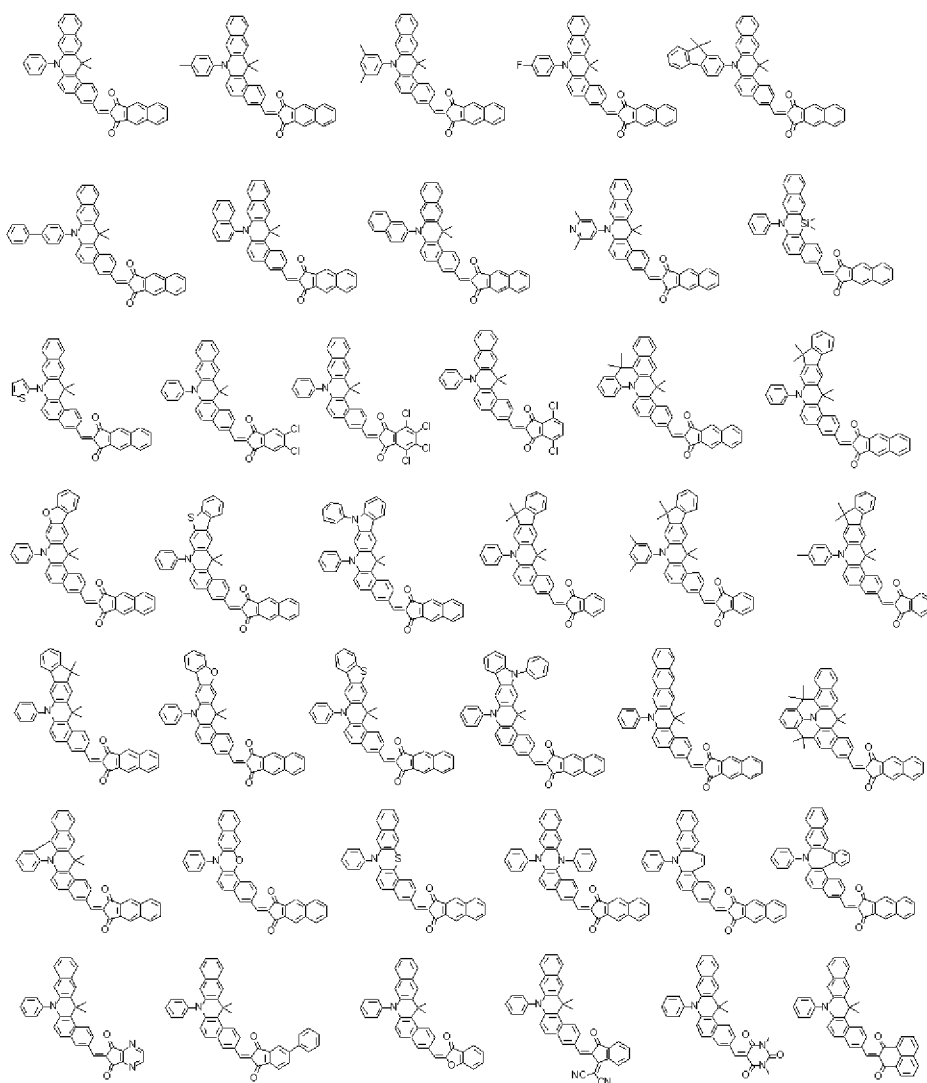
本明細書における環 R について記載する。

環 R としては、例えば、芳香族炭化水素環、芳香族複素環、非芳香族炭化水素環、非芳香族複素環、またはこれらが組み合わされて形成された多環縮合環などが挙げられる。より具体的には、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、キノリジン環、キノリン環、フラジン環、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、フェナジン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロチオフェン環、テトラヒドロチオピラン環などが挙げられる。

[0045] 化合物（A）は、公知の方法に従い、一部改変して実施することで製造することができる。以下に、化合物（A）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0046] [化5]



[0047] 化合物（A）のイオン化ポテンシャル（以下IPと略すことがある）は6.0 eV以下であることが好ましく、5.8 eV以下がより好ましく、5.

6 eV以下が特に好ましい。この範囲であれば、電極および他の材料が存在する場合、その材料との電子の授受を小さな電気抵抗で行うために好ましい。IPは理研計器（株）製AC-2を用いて、求めることができる。

[0048] 化合物（A）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するものが好ましく、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450nm以上700nm以下が好ましく、480nm以上700nm以下がより好ましく、510nm以上680nm以下が更に好ましい。

化合物（A）の吸収極大波長は、化合物（A）のクロロホルム溶液を、例えば島津製作所社製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。

[0049] 化合物（A）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 $10000 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であるものが好ましい。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。化合物（A）のモル吸光係数としては $10000 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上が好ましく、 $30000 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上がより好ましく、 $50000 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上が特に好ましい。化合物（A）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。

[0050] 化合物（A）は、融点と蒸着温度との差（融点－蒸着温度）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好ましい。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℃以上が更に好ましい。

また、化合物（A）の融点は240℃以上が好ましく、280℃以上がより好ましく、300℃以上がさらに好ましい。融点が300℃以上であれば蒸着前に融解することが少なく、安定して成膜できることに加え、化合物の

分解物が比較的生じにくいため、光電変換性能が低下しにくいため好ましい。

化合物の蒸着温度は、 4×10^{-4} Pa 以下の真真空度でるつぼを加熱し、蒸着速度が 0.4 オングストローム/s (0.4×10^{-10} m/s) に到達した温度とする。

[0051] 化合物 (A) のガラス転移点 (T_g) は、 95°C 以上が好ましく、 110°C 以上がより好ましく、 135°C 以上がさらに好ましく、 150°C 以上が特に好ましく、 160°C 以上が最も好ましい。ガラス転移点が高くなると、光電変換素子の耐熱性が向上するため好ましい。

[0052] 化合物 (A) の分子量は、 $300 \sim 1500$ であることが好ましく、 $400 \sim 1000$ であることがより好ましく、 $500 \sim 900$ が特に好ましい。分子量を低くすることによって、蒸着温度を低くすることができるため、蒸着時における化合物の熱分解をより防ぐことができる。また、蒸着時間を短縮して、蒸着に必要なエネルギーを抑えることもできる。化合物 (A) の蒸着温度は好ましくは 400°C 以下であり、より好ましくは 380°C 以下であり、さらに好ましくは 360°C 以下であり、最も好ましくは 340°C 以下である。

[0053] 化合物 (A) は光電変換素子や撮像素子を作製する前に、昇華精製することが望ましい。昇華精製により、昇華前に含有していた不純物や残存溶媒を除くことができる。その結果、光電変換素子や撮像素子の性能を安定させることができる。また、蒸着速度を一定に保ちやすい。

[0054] 昇華精製前の化合物 (A) の純度としては、HPLC (高速液体クロマトグラフィー) で 99% 以上が好ましく、 99.5% 以上が好ましく、 99.9% 以上であることが更に好ましい。さらに、化合物 (A) を得るまでの工程で用いた反応溶媒や精製溶媒などの残存溶媒の含有量は 3% 以下であることが好ましく、 1% 以下であることがより好ましく、 0.5% 以下であることが更に好ましく、検出限界以下であることが特に好ましい。残存溶媒 (水分も含む) の含有量の測定には $^1\text{H-NMR}$ 測定やガスクロマトグラフィー測

定、カールフィッシャー測定などが用いられる。純度を高め、残存溶媒を減らすことで、昇華精製時の熱分解を抑制することができる。

[0055] 化合物（A）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、化合物（A）は、光電変換膜内で有機 p 型半導体（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、有機発光素子材料、電荷輸送材料、医薬材料、蛍光診断薬材料、等としても用いることもできる。

[0056] <その他材料>

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

有機 p 型半導体（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。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。

[0057] 有機 n 型半導体（化合物）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、フラーレンおよびその誘導体からなる群より選択されるフラーレン類、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。

[0058] 上記有機 n 型半導体 (化合物) としては、フラーレンおよびその誘導体からなる群より選択されるフラーレン類が好ましい。フラーレンとは、フラーレン 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。

[0059] 光電変換膜は、上記化合物 (A) 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、有機 p 型化合物 (例えば、化合物 (A)) と有機 n 型化合物が混合、分散している膜であり、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。

[0060] 光電変換素子の応答性の観点から、本発明の光電変換材料 (化合物 (A))

）とフラーレン類の合計の含有量に対するフラーレン類の含有量（＝フラーレン類の単層換算での膜厚／（本発明の光電変換材料（化合物（A））の単層換算での膜厚＋フラーレン類の単層換算での膜厚））が、50体積％以上であることが好ましく、55体積％以上であることがより好ましく、60体積％以上であることがさらに好ましく、65体積％以上であることが特に好ましい。上限は特に制限されないが、95体積％以下であることが好ましく、90体積％以下であることがより好ましい。

[0061] 本発明の化合物（A）と有機n型半導体化合物とが混合される光電変換膜は非発光性膜であることが好ましく、有機電界発光素子（OLED）とは異なる特徴を有する。非発光性膜とは発光量子効率が1％以下の膜の場合であり、0.5％以下であることがより好ましく、0.1％以下であることが更に好ましい。

[0062] ＜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。

[0063] 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。

[0064] [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。

[0065] TCO などの透明導電膜を上部電極 15 とした場合、DC ショート、あるいはリーク電流増大が生じる場合がある。この原因の一つは、光電変換膜 12 に導入される微細なクラックが TCO などの緻密な膜によってカバレッジされ、反対側の下部電極 11 との間の導通が増すためと考えられる。そのため、アルミなど膜質が比較的劣る電極の場合、リーク電流の増大は生じにくい。上部電極 15 の膜厚を、光電変換膜 12 の膜厚（すなわち、クラックの深さ）に対して制御することにより、リーク電流の増大を大きく抑制できる。上部電極 15 の厚みは、光電変換膜 12 厚みの $1/5$ 以下、好ましくは $1/10$ 以下であるようにすることが望ましい。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 電極を形成する方法は特に限定されず、電極材料との適正を考慮して適宜選択することができる。具体的には、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式等により形成することができる。

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。

[0069] [電荷ブロッキング層：電子ブロッキング層、正孔ブロッキング層]

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

[0070] <電子ブロッキング層>

電子ブロッキング層には、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ライド等のポルフィリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジザゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリー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と電子ブロッキング性を有する化合物であれば用いることは可能である。暗電流抑制の観点からは光電変換膜に用いるn型半導体の電子親和力と光電変換膜に隣接する電子ブロッキング層に用いる材料のイオン化ポテンシャルとの差が1 eV以上あることが好ましい。n型半導体としてフラーレン(C₆₀)を用いた場合、フラーレン(C₆₀)の電子親和力が4.2 eVのため、隣接する電子ブロッキング層に用いる材料のイオン化ポテンシャルは5.2 eV以上であることが好ましい。具体的には特開2008-72090号公報の[0083]~[0089]、特開2011-176259号公報の[0049]~[0063]、

特開 2011-228614 号公報の [0121] ~ [0156] や特開 2011-228615 号公報の [0108] ~ [0156] に記載の化合物が好ましい。

[0071] なお、電子ブロッキング層は、複数層で構成してもよい。

電子ブロッキング層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、電子ブロッキング層に用いた場合に、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。電子ブロッキング層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。電子ブロッキング層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。

[0072] <正孔ブロッキング層>

正孔ブロッキング層には、電子受容性有機材料を用いることができる。

電子受容性材料としては、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、及びこれらの誘導体、トリアゾール化合物、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体、ビス(4-メチル-8-キノリナート)アルミニウム錯体、ジスチリルアアリーレン誘導体、シロール化合物などを用いることができる。また、電子受容性有機材料でなくとも、十分な電子輸送性を有する材料ならば使用することは可能である。ポルフィリン系化合物や、DCM (4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(4-(ジメチルアミノスチリル))-4Hピラン) 等のスチリル系化合物、4Hピラン系化合物を用いることができる。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。

[0073] 電荷ブロッキング層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。

[0074] 電荷ブロッキング層（電子ブロッキング層および正孔ブロッキング層）の厚みは、それぞれ、10～200nmが好ましく、更に好ましくは30～150nm、特に好ましくは50～100nm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、厚すぎると光電変換効率が低下してしまうためである。

[0075] [基板]

本発明の光電変換素子は、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。

[0076] [封止層]

本発明の光電変換素子は、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。

[0077] [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。

[0078] [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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 遮光層 113 は、封止層 110 上のカラーフィルタ 111 及び隔壁 112 を設けた領域以外に形成されており、有効画素領域以外に形成された光電変換膜 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、及び遮光層 113 上に形成されており、撮像素子 100 全体を保護する。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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

[0092] 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。

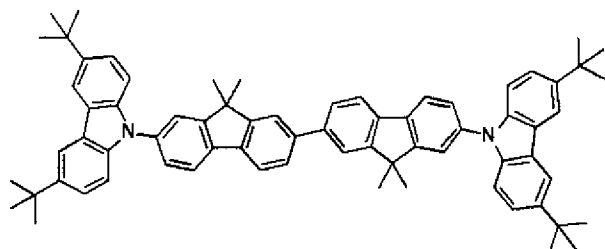
[0093] <実施例 1-1>

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、電子ブロッキング層 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: 30 nm) 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、電子ブロッキング層 16A (厚み: 100 nm) を形成した。さらに、基板の温度を 25℃ に制御した状態で、電子ブロッキング層 16A 上に、下記 (1) の化合物とフラーレン (C_{60}) とをそれぞれ単層換算で 114 nm、286 nm 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: 10 nm) 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 AL CVD 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。なお、蒸着は、真空下 (4×10^{-4} Pa 以下の真空度) であるつばを加熱することにより行った。

[0094] [化6]



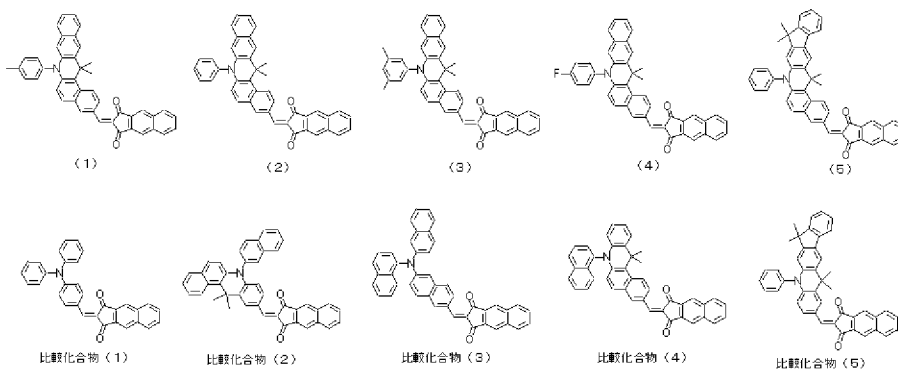
化合物 (EB-1)

[0095] <実施例 1-2 ~ 1-5、比較例 1-1 ~ 1-5>

(1) の化合物の代わりに、下記 (2) ~ (5) の化合物、比較化合物 (1) ~ (5) をそれぞれ使用した以外は、実施例 1-1 と同様の手順に従って、光電変換素子を作製した。

なお、下記 (1) ~ (5) は上記式 (1) で表される化合物 (A) に該当する。

[0096] [化7]

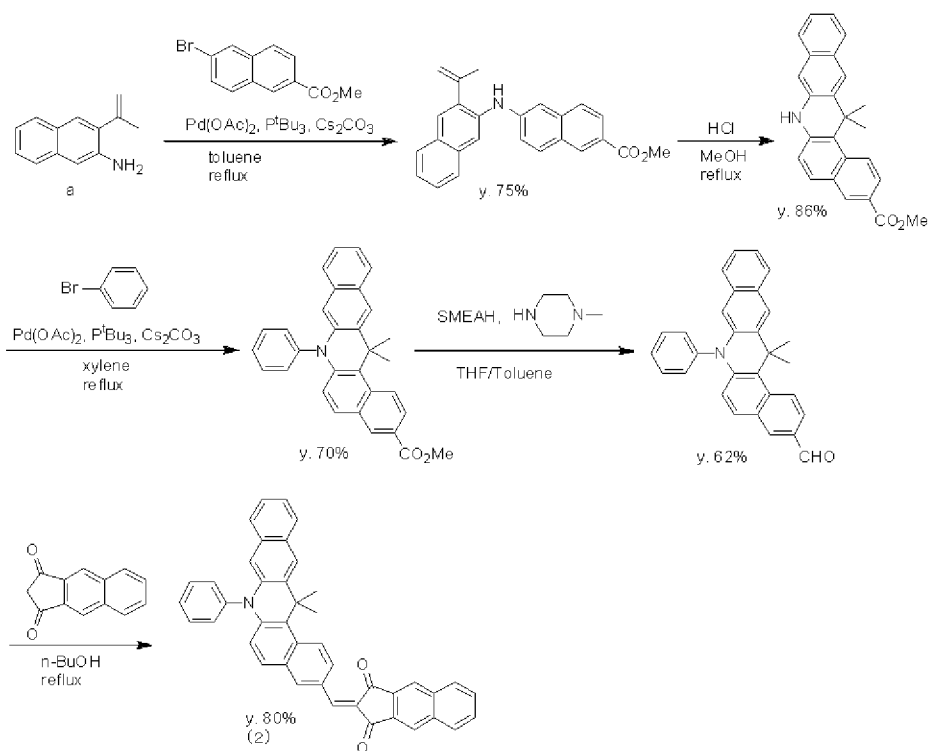


[0097] 上記 (1) ~ (5) の化合物は公知の方法を利用することで合成した。化合物の同定は MS 測定および 1H -NMR 測定により行った。

[0098] 以下に、上記 (2) の化合物について具体的な合成スキームを示す。なお、図 3 に上記 (2) の化合物の 1H -NMR スペクトル図を示す。

[0099]

[化8]

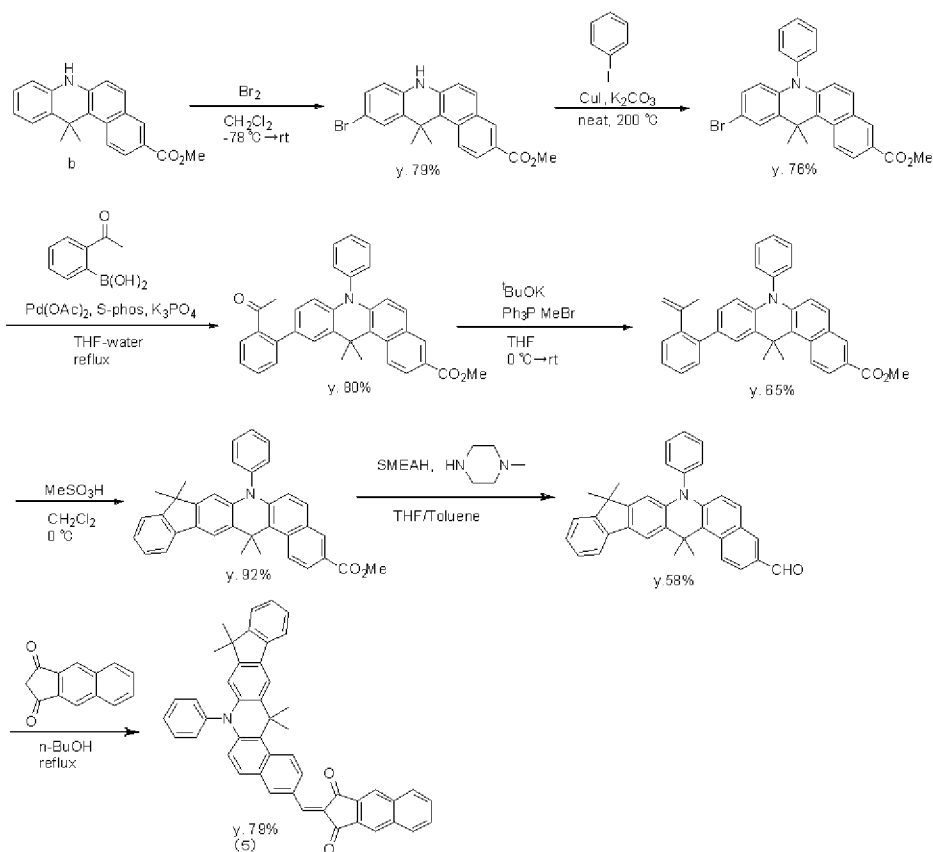


[0100] 上記スキームに従い化合物 (2) を合成した。上記スキームにおいて、aで表される化合物は *Tetrahedron* 63 (2007) 2153-2160 に記載の方法で合成した。また、スキーム中の SMEAH とは二水素化ビス (2-メトキシエトキシ) アルミニウムナトリウムを表す。

[0101] 以下に、上記 (5) の化合物について具体的な合成スキームを示す。なお、図4に上記 (5) の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図を示す。

[0102]

[化9]



[0103] 上記スキームに従い化合物（5）を合成した。上記スキームにおいて、bで表される化合物は特開2012-77064号公報に記載の方法に従い合成した。

[0104] <実施例2-1>

（1）の化合物とフラーレン（ C_{60} ）とをそれぞれ単層換算で114 nm、286 nmとなるように真空加熱蒸着により共蒸着する代わりに、（1）の化合物とフラーレン（ C_{60} ）とをそれぞれ単層換算で200 nm、200 nmとなるように真空加熱蒸着により共蒸着した以外は、実施例1-1と同様の手順に従って、光電変換素子を作製した。

[0105] <実施例2-2>

（1）の化合物とフラーレン（ C_{60} ）とをそれぞれ単層換算で114 nm、286 nmとなるように真空加熱蒸着により共蒸着する代わりに、（1）の化合物とフラーレン（ C_{60} ）とをそれぞれ単層換算で160 nm、240 nm

となるように真空加熱蒸着により共蒸着した以外は、実施例 1-1 と同様の手順に従って、光電変換素子を作製した。

[0106] <素子駆動の確認>

得られた各光電変換素子について、光電変換素子として機能するかどうかの確認を行った。具体的には、得られた光電変換素子の下部電極および上部電極に、 $2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加して、暗所と明所における電流値を測定した。結果、いずれの光電変換素子においても、暗所では 100 nA/cm^2 以下の暗電流を示すが、明所では $10 \mu\text{A/cm}^2$ 以上の電流を示し、光電変換素子として機能することが確認された。

[0107] <応答性の評価>

得られた各光電変換素子について応答性を評価した。

具体的には、光電変換素子に $1.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電場を印加し、上部電極（透明導電性膜）側から光を照射したときの光電流を測定して、0 から 98% 信号強度への立ち上がり時間を求めた。その結果、実施例 1-1 の立ち上がり時間を 1 としたときの相対値が 1.1 以下のものを「A」、1.1 より大きく 1.3 以下のものを「B」、1.3 より大きく 2.0 以下のものを「C」、2.0 より大きいものを「D」とした。結果を表 1 に示す。実用上、A または B であることが好ましく、A であることがより好ましい。

なお、相対値は以下の式より計算される。

（相対値）＝（各実施例または各比較例における 0 から 98% 信号強度への立ち上がり時間／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）

[0108] <光電変換効率（外部量子効率）の評価>

得られた各光電変換素子について光電変換効率を評価した。

具体的には、得られた光電変換素子の下部電極および上部電極に、 $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加し、この電圧での波長 580 nm での外部量子効率を測定した。その結果、実施例 1-1 の外部量子効率を 1 としたときの相対値が 0.8 以上のものを「A」、0.8 未満 0.

7 以上のものを「B」、0.7 未満のものを「C」とした。結果を表 1 に示す。実用上、A であることが好ましい。

[0109] 表 1 中、「C₆₀の含有量」は、以下の式より算出したものである。

$$(\text{C}_{60}\text{の含有量}) = (\text{フラーレン (C}_{60}\text{) の単層換算での膜厚}) / \{ (\text{化合物の単層換算での膜厚}) + (\text{フラーレン (C}_{60}\text{) の単層換算での膜厚}) \}$$

[0110] [表1]

表1	化合物	C ₆₀ の含有量	応答性	光電変換効率
実施例1-1	(1)	72%	A	A
実施例1-2	(2)	72%	A	A
実施例1-3	(3)	72%	A	A
実施例1-4	(4)	72%	A	A
実施例1-5	(5)	72%	B	A
比較例1-1	比較化合物(1)	72%	A	C
比較例1-2	比較化合物(2)	72%	D	B
比較例1-3	比較化合物(3)	72%	A	C
比較例1-4	比較化合物(4)	72%	C	A
比較例1-5	比較化合物(5)	72%	D	B
実施例2-1	(1)	50%	B	A
実施例2-2	(1)	60%	A	A

[0111] 表 1 から分かるように、光電変換材料として上記式 (1) で表される化合物 (A) を使用する本願実施例はいずれも優れた応答性および高い光電変換効率を示した。

また、実施例 1-1 ~ 1-5 の対比から、上記式 (1) 中の B₁ が 6 員環である実施例 1-1 ~ 1-4 はより優れた応答性を示した。

また、実施例 1-1、2-1 および 2-2 の対比から、化合物 (A) とフラーレン類の合計の含有量に対するフラーレン類の含有量が 60 体積%以上である実施例 1-1 および 2-2 はより優れた応答性を示した。

[0112] 一方、光電変換材料として連結部位にナフタレン環を有さない化合物を使用した比較例 1-1、1-2 および 1-5 は、いずれも応答性および／または光電変換効率が不十分であった。

また、光電変換材料として、連結部位にナフタレン環を有するが、連結部位とアリールアミンとが環を形成しない化合物を使用する比較例 1-3 は、光電変換効率が不十分であった。

また、光電変換材料として、連結部位にナフタレン環を有し、連結部位とアリールアミンとが環を形成するが、アリールアミンのベンゼン環に5員環または6員環が縮環していない化合物を使用する比較例1-4は、応答性が不十分であった。

[0113] <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TiN30nm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ン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1-1~1-5、2-1および2-2並びに比較例1-1~1-5と同様に作製した。その評価も同様に行い、表1と同様な結果が得られ、本発明の光電変換素子は撮像素子としても優れた性能を示すことが分かった。

符号の説明

- [0114] 10a、10b 光電変換素子
- 11 下部電極（導電性膜）
- 12 光電変換膜
- 15 上部電極（透明導電性膜）
- 16A 電子ブロッキング層
- 16B 正孔ブロッキング層
- 100 撮像素子
- 101 基板
- 102 絶縁層
- 103 接続電極
- 104 画素電極（下部電極）
- 105 接続部
- 106 接続部
- 107 光電変換膜

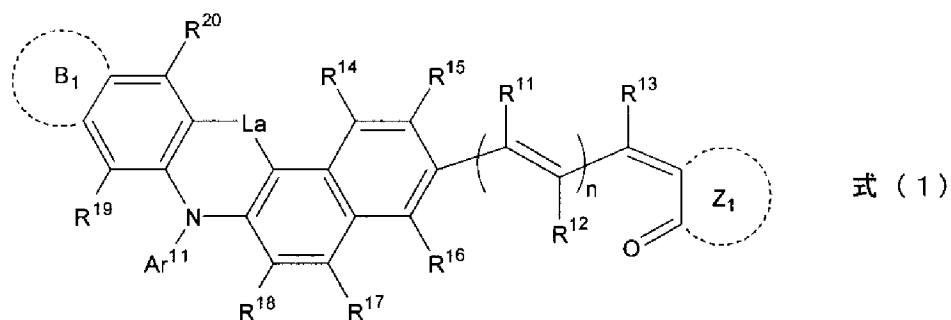
- 1 0 8 対向電極（上部電極）
- 1 0 9 緩衝層
- 1 1 0 封止層
- 1 1 1 カラーフィルタ（CF）
- 1 1 2 隔壁
- 1 1 3 遮光層
- 1 1 4 保護層
- 1 1 5 対向電極電圧供給部
- 1 1 6 読出し回路

請求の範囲

[請求項1] 導電性膜と、光電変換材料を含有する光電変換膜と、透明導電性膜とをこの順に備え、

前記光電変換材料が、下記式（１）で表される化合物（Ａ）を含む、光電変換素子。

[化1]



（式（１）中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 n は０以上の整数を表す。 R^{11} と R^{12} 、 R^{11} と R^{13} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 n が２以上である場合、複数の R^{11} 同士、複数の R^{12} 同士は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

$R^{14} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

Ar^{11} は、置換基を有してもよい、アリール基またはヘテロアリール基を表す。 Ar^{11} 上の置換基は、 R^{18} または R^{19} と互いに結合して環を形成してもよい。

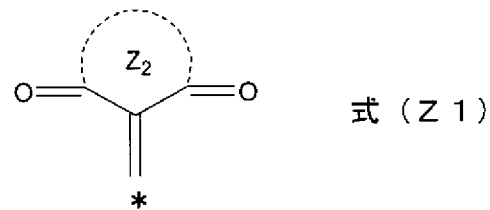
La は、 $>CR^{1a}R^{1b}$ 、 $>NR^{1c}$ 、置換基を有してもよいアルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、および、 $>SiR^{1d}R^{1e}$ からなる群より選択される基を表す。ここで、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} および R^{1e} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

Z_1 は、少なくとも２つの炭素原子を含む環であって、５員環、６員環、または、５員環および６員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。

B₁は、置換基を有してもよい、5員環または6員環を表す。B₁は、さらに縮環構造を有してもよい。）

[請求項2] 前記式(1)中のZ₁が、下記式(Z1)で表される環である、請求項1に記載の光電変換素子。

[化2]

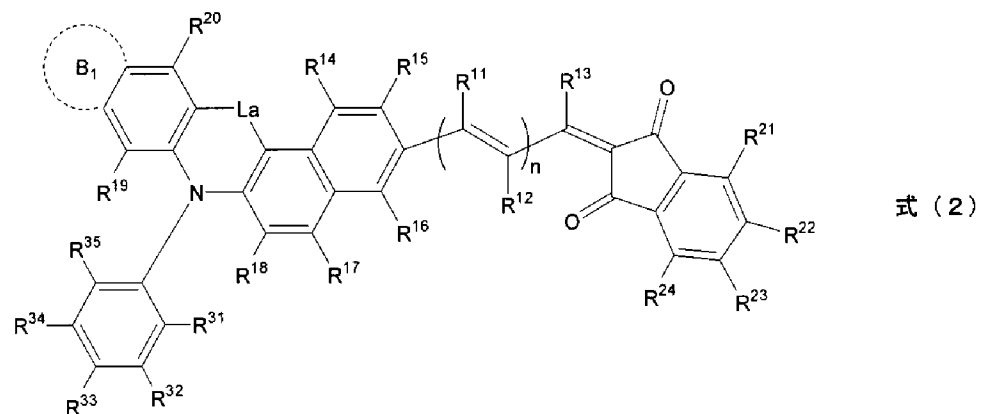


(式(Z1)中、Z₂は、少なくとも3つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、または、5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。*は、前記式(1)中のR¹³が結合している炭素原子との結合位置を表す。)

[請求項3] 前記式(1)中のAr¹¹が、置換基を有してもよいアリール基である、請求項1または2に記載の光電変換素子。

[請求項4] 前記化合物(A)が、下記式(2)で表される化合物(a1)である、請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[化3]



(式(2)中、R¹¹～R¹³は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。nは0以上の整数を表す。R¹¹とR¹²、R¹¹とR¹³は、それ

それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。nが2以上である場合、複数の R^{11} 同士、複数の R^{12} 同士は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

$R^{14} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

$R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

$R^{31} \sim R^{35}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{34} と R^{35} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

L^a は、 $>C R^{1a} R^{1b}$ 、 $>N R^{1c}$ 、置換基を有してもよいアルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、および、 $>S i R^{1d} R^{1e}$ からなる群より選択される基を表す。ここで、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} および R^{1e} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

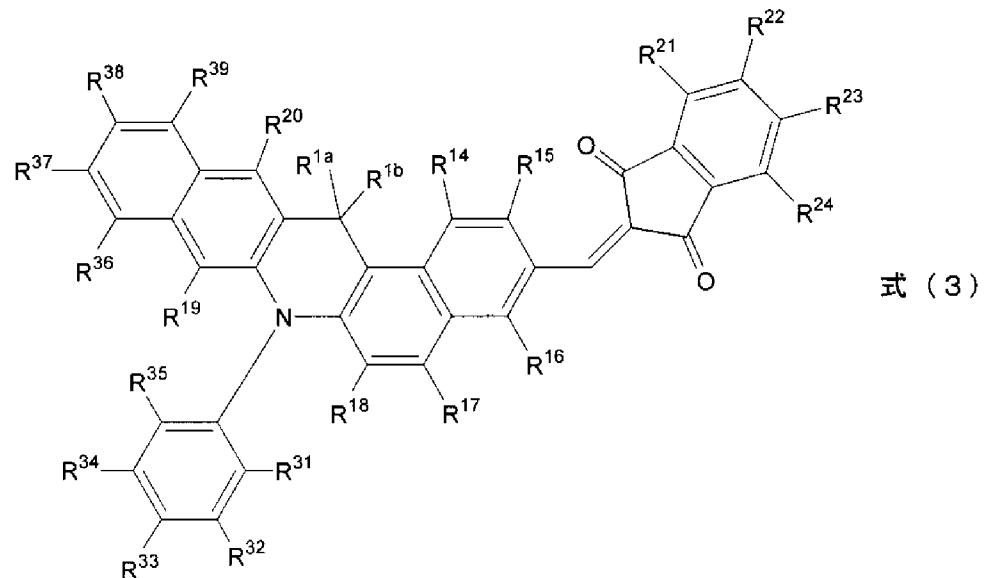
B_1 は、置換基を有してもよい、5員環または6員環を表す。 B_1 は、さらに縮環構造を有してもよい。）

[請求項5] 前記式(2)中のnが、0である、請求項4に記載の光電変換素子。

[請求項6] 前記式(2)中の L^a が、 $>C R^{1a} R^{1b}$ （ここで、 R^{1a} および R^{1b} は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表す）で表される基である、請求項4または5に記載の光電変換素子。

[請求項7] 前記化合物(a1)が、下記式(3)で表される化合物(a2)である、請求項4～6のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[化4]



(式(3)中、 $R^{14} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

$R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

$R^{31} \sim R^{35}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{31} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{34} と R^{35} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

$R^{36} \sim R^{39}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。 R^{36} と R^{37} 、 R^{37} と R^{38} 、 R^{38} と R^{39} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

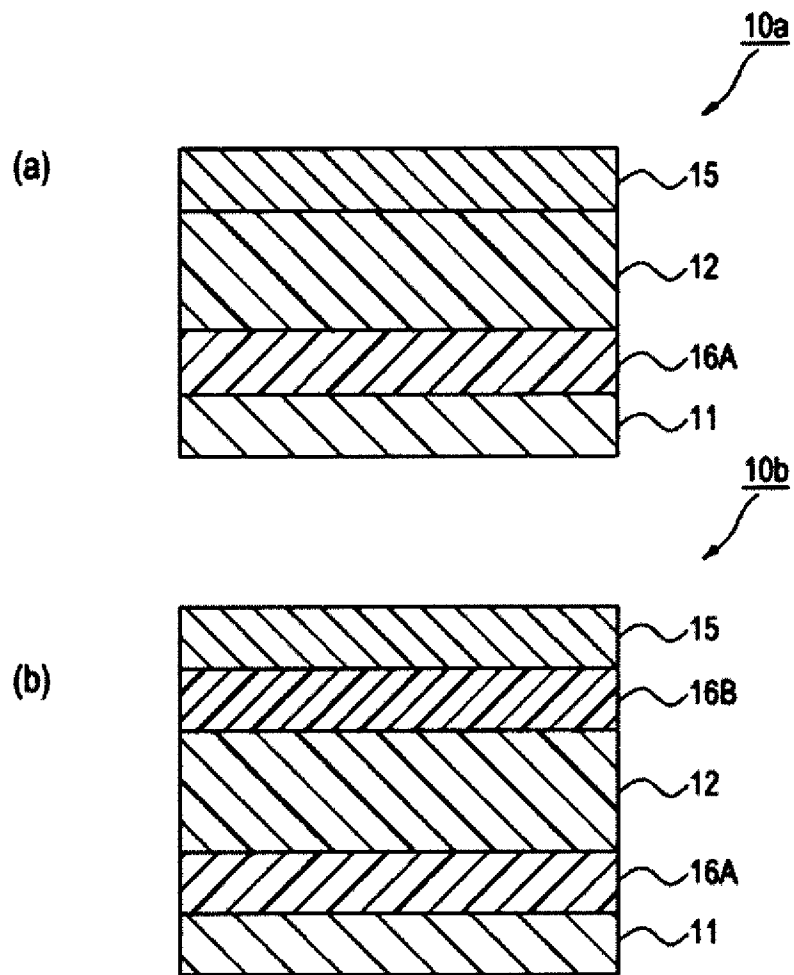
R^{1a} および R^{1b} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。
。)

[請求項8] 前記光電変換膜が、さらに有機n型半導体を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換素子。

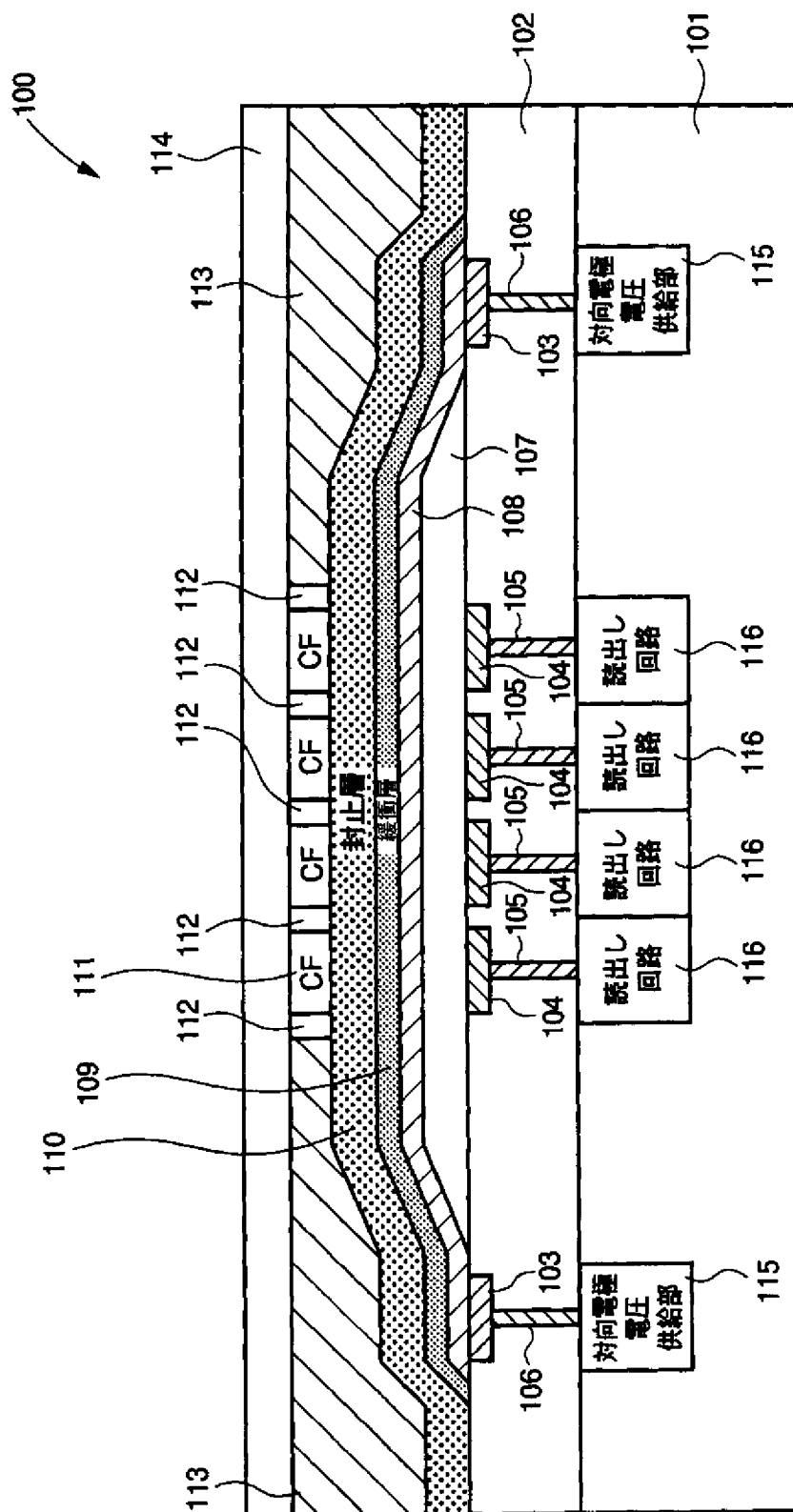
[請求項9] 前記有機n型半導体が、フラーレンおよびその誘導体からなる群より選択されるフラーレン類を含む、請求項8に記載の光電変換素子。

- [請求項10] 前記光電変換材料と前記フラーレン類の合計の含有量に対する前記フラーレン類の含有量（＝前記フラーレン類の単層換算での膜厚／（前記光電変換材料の単層換算での膜厚＋前記フラーレン類の単層換算での膜厚））が、50体積％以上である、請求項9に記載の光電変換素子。
- [請求項11] 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層が配置される、請求項1～10のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項12] 前記光電変換膜が、真空蒸着法により成膜されたものである、請求項1～11のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項13] 光が前記透明導電性膜を介して前記光電変換膜に入射される、請求項1～12のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項14] 前記透明導電性膜が、透明導電性金属酸化物からなる、請求項1～13のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれか1項に記載の光電変換素子を含む光センサ。
- [請求項16] 請求項1～14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17] 請求項1～14のいずれか1項に記載の光電変換素子の使用方法であって、
前記導電性膜と前記透明導電性膜とが一对の電極であり、前記一对の電極間に $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電場を印加させる、光電変換素子の使用方法。

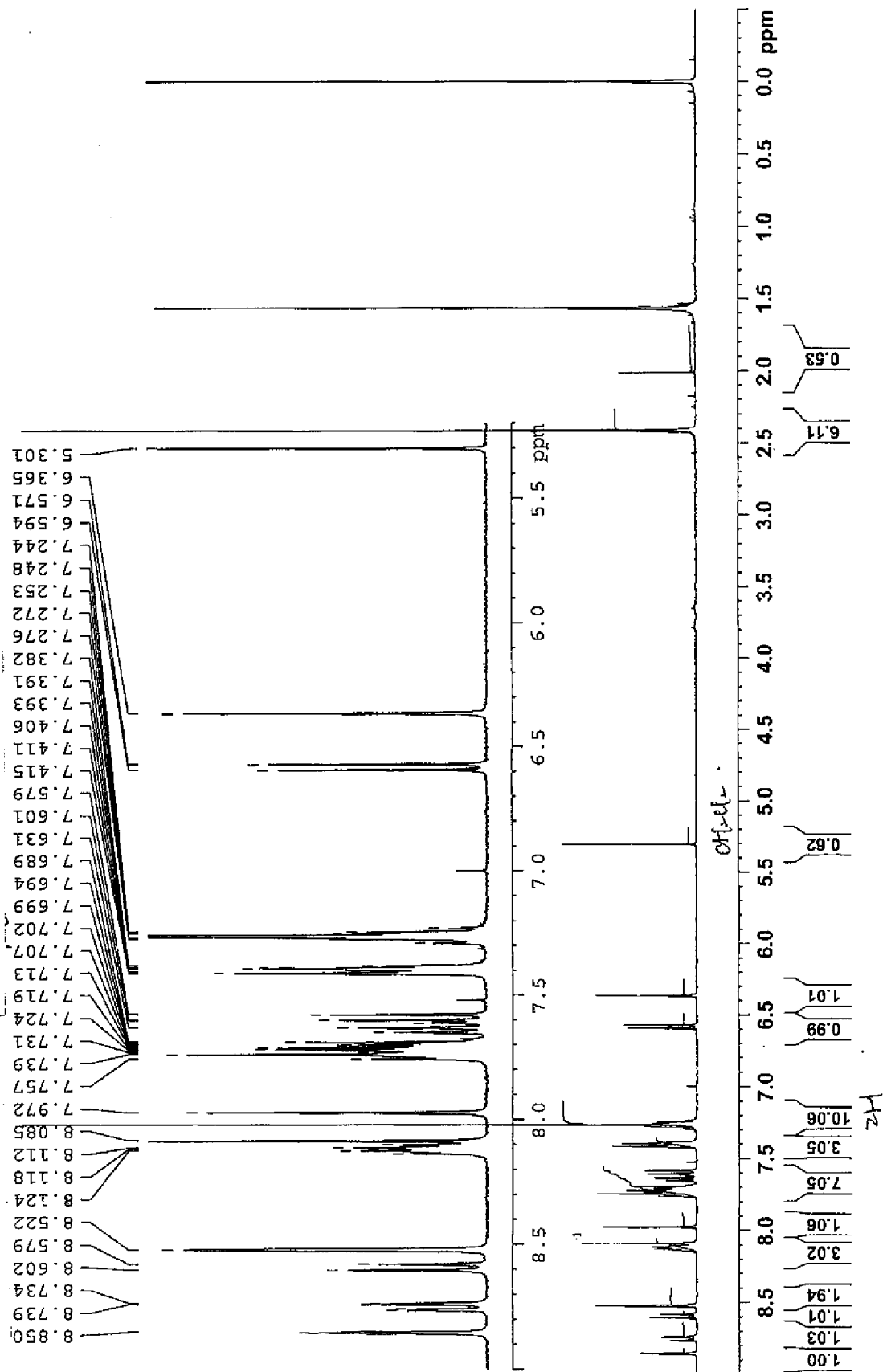
[図1]



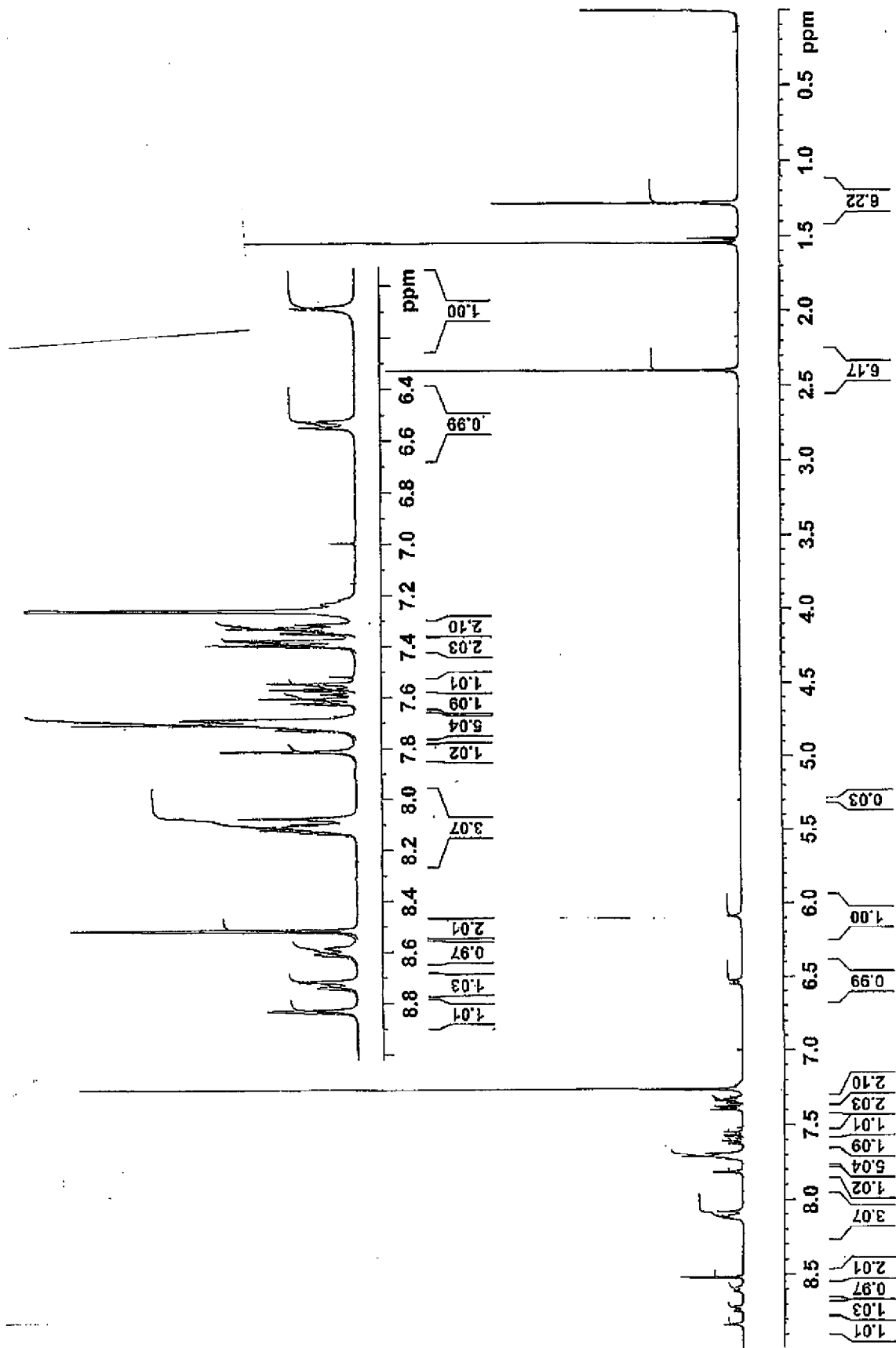
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/10(2006.01)i, C07D221/18(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, C07D221/18, H01L27/146, H01L51/42-51/48

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.
A	JP 2012-77064 A (Fujifilm Corp.), 19 April 2012 (19.04.2012), paragraphs [0213], [0215] to [0223], [0367] & US 2013/0181202 A1 & WO 2012/032990 A1	1-17
A	JP 2013-55117 A (Fujifilm Corp.), 21 March 2013 (21.03.2013), paragraphs [0111], [0144], [0148] & WO 2013/031471 A1	1-17
A	JP 2013-23752 A (Fujifilm Corp.), 04 February 2013 (04.02.2013), paragraph [0107] & WO 2013/015441 A1	1-17



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
15 April, 2014 (15.04.14)

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/JP2014/058204

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/0065057 A1 (Seth MARDER et al.), 12 March 2009 (12.03.2009), paragraphs [0161], [0230] & WO 2005/123737 A2	1-17

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, C07D221/18(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, C07D221/18,
H01L27/146, H01L51/42-51/48

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-77064 A (富士フイルム株式会社) 2012.04.19, 【0213】 , 【0215】 - 【0223】 , 【0367】 & US 2013/0181202 A1 & WO 2012/032990 A1	1-17
A	JP 2013-55117 A (富士フイルム株式会社) 2013.03.21, 【0111】 , 【0144】 , 【0148】 & WO 2013/031471 A1	1-17

☒ 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

1 5 . 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	JP 2013-23752 A (富士フイルム株式会社) 2013. 02. 04, 【0107】 & WO 2013/015441 A1	1-17
A	US 2009/0065057 A1 (Seth MARDER et al.) 2009. 03. 12, [0161], [0230] & WO 2005/123737 A2	1-17