

(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
2017年8月17日(17.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/138363 A1

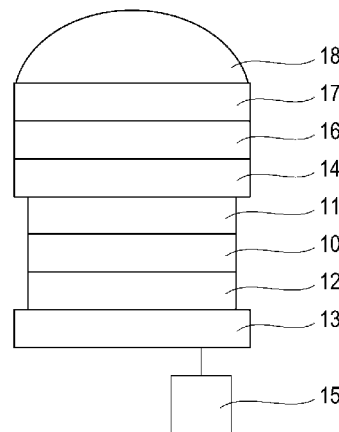
- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01) C07C 255/42 (2006.01)
C07C 13/32 (2006.01) C07C 255/50 (2006.01)
C07C 13/62 (2006.01) C07C 255/52 (2006.01)
C07C 225/22 (2006.01) C07C 255/58 (2006.01)
C07C 255/34 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002692
- (22) 国際出願日: 2017年1月26日(26.01.2017)
- (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 2016-022603 2016年2月9日(09.02.2016) JP
- (71) 出願人: キヤノン株式会社(CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鎌谷 淳(KAMATANI Jun); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 山田 直樹(YAMADA Naoki); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2

号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 大類 博揮(OHRUI Hiroki); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 岸野 賢悟(KISHINO Kengo); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 岩脇 洋伸(IWAWAKI Hironobu); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 塩原 悟(SHIOBARA Satoru); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 山口 智奈(YAMAGUCHI Tomona); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 板橋 真澄(ITABASHI Masumi); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 西出 洋祐(NISHIDE Yosuke); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 宮下 広和(MIYASHITA Hirokazu); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 有機光電変換素子、光エリアセンサ、撮像素子及び撮像装置



1

(57) Abstract: The present invention provides an organic photoelectric conversion element (1) which comprises an electron collecting electrode (13), a hole collecting electrode (14), and a photoelectric conversion part arranged between the electron collecting electrode (13) and the hole collecting electrode (14), and wherein: the photoelectric conversion part has a first organic compound layer (10); a second organic compound layer (11) is arranged between the hole collecting electrode (14) and the photoelectric conversion part; and the first organic compound layer (10) contains a first compound having at least a fullerene skeleton and a second compound having a fluoranthene skeleton.

(57) 要約: 本発明は、電子捕集電極(13)と、正孔捕集電極(14)と、電子捕集電極(13)と正孔捕集電極(14)との間に配置される光電変換部と、を有する有機光電変換素子であって、前記光電変換部が、第一の有機化合物層(10)を有し、正孔捕集電極(14)と前記光電変換部との間に第二の有機化合物層(11)が配置され、第一の有機化合物層(10)が、少なくともフルーレン骨格を有する第一の化合物と、フルオランテン骨格を有する第二の化合物と、を有する、有機光電変換素子(1)を提供する。



WO 2017/138363 A1



(74) 代理人: 阿部 琢磨, 外 (ABE Takuma et al.); 〒1468501 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (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：

有機光電変換素子、光エリアセンサ、撮像素子及び撮像装置

技術分野

[0001] 本発明は、有機光電変換素子、並びにこれを用いた光エリアセンサ、撮像素子及び撮像装置に関する。

背景技術

[0002] 撮像素子の一つとして、半導体中に光電変換部位を有する画素を二次元的に配列して、各画素の光電変換により発生した電気信号をCCD回路やCMOS回路により、電荷転送や読み出しを行う平面型受光素子が広く用いられている。一方、光電変換部の構成材料として有機化合物が用いられているフォトダイオードも知られている。特許文献1には、感度がよい有機光電変換素子を得るために、素子を構成する光電変換層にフラーレン及び光吸収材料を含ませることが開示されている。また特許文献2には、ジベンゾフルオロンテン化合物とフラーレンとを用いた太陽電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-236008号

特許文献2：国際公開第2011/093067号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1にて開示されている有機光電変換素子において、光電変換層の構成材料はお互いの分子に共通する部分構造がないため、電荷分離過程における電荷分離の効率が低く改善の余地があった。また特許文献2にて開示されている太陽電池についても光電変換効率の観点で改善の余地があった。本発明は、上述した課題を解決するためになされるものであり、その目的は、光電変換効率が向上された有機光電変換素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明の有機光電変換素子は、電子捕集電極と、正孔捕集電極と、前記電子捕集電極と前記正孔捕集電極との間に配置される光電変換部と、を有する有機光電変換素子であって、
前記光電変換部が、第一の有機化合物層を有し、
前記正孔捕集電極と前記光電変換部との間に第二の有機化合物層が配置され、
前記第一の有機化合物層が、少なくともフラレーン骨格を有する第一の化合物と、フルオランテン骨格を有する第二の化合物と、を有する。

発明の効果

- [0006] 本発明の有機光電変換素子は、少なくとも光電変換部に含まれる二種類の化合物（第一の化合物、第二の化合物）が、いずれも共通の縮環構造であるフルオランテン構造を有している。このため、本発明によれば、光電変換効率が向上された有機光電変換素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0007] [図1]図1は本発明の光電変換素子における実施形態の例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

- [0008] 本発明の有機光電変換素子は、電子捕集電極と、正孔捕集電極と、前記電子捕集電極と前記正孔捕集電極との間に配置される光電変換部と、を有している。本発明において、光電変換部は、第一の有機化合物層を有し、正孔捕集電極と光電変換部との間には第二の有機化合物層が配置されている。また本発明において、第一の有機化合物層は、少なくともフラレーン骨格を有する第一の化合物と、フルオランテン骨格を有する第二の化合物と、を有している。
- [0009] 1. 本発明に係る有機光電変換素子の性質
有機光電変換素子では、光励起から電荷分離までの過程が重要となる。電荷

分離を行うためには、波長が可視領域等である光を吸収して励起する分子、及びその励起された分子から励起エネルギーを受け取り電荷（正孔、電子）を発生させる分子（例えば、フラーレンの様な再配列エネルギーの小さい分子）が必要となる。また電荷分離を効率よく行うには、上述した二種類の分子の分子間相互作用が重要である。このとき上述した二種類の分子において、共通する部分構造を有していると、この部分構造を介して分子間相互作用を誘起しやすくなる。ところで、芳香族性の官能基（アリール基、複素環基）同士はお互いに相互作用する性質を有するが、これは、分子内の芳香環と芳香環との間に分散力、即ち、ロンドン分散力が働くからである。このロンドン分散力により、上記芳香環同士がコインを積み重ねたような配置をとるときに安定化する傾向にある。またこの芳香環同士の配置形式から、スタッキング（積み重ね）相互作用とも呼ばれる。この分子間相互作用の効果は、積み重ねに関与する芳香環の π 電子が増えるほど強くなる傾向にあり、また上記二種類の分子の構造の類似性が高いほど強くなる。

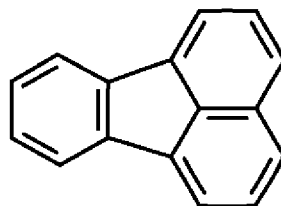
[0010] 本発明者はこの点に着目した。電荷分離に良く用いられる骨格であるフラーレン骨格の構造は、下記一般式（A）に示されるように、5員環と6員環とが交互に縮環した球状の構造である。フラーレンに含まれる芳香環のうち最少単位はベンゼンであるが、より大きい分子間相互作用を奏するために、ベンゼンよりも π 電子がより多い芳香環であって5員環を含む下記一般式（B）のフルオランテン骨格が基本単位として適切であると本発明者らは考えた。

[0011]

[化1]



(A)



(B)

[0012] 三個の六員環と一個の五員環とが縮合することで形成されるフルオランテン骨格が基本単位として適切である理由として、このフルオランテン骨格のLUMOが深く（電子親和力が大きく）、電子受容性が高いことにある。フラレーン骨格を有する化合物のLUMOが深いのもフラレーン骨格中にフルオランテン骨格を有しているからである。そこで、このフラレーンに含まれる芳香環の基本単位の一つであるフルオランテン骨格を、光励起エネルギーを発する分子にも、電荷分離を奏する（正孔及び電子を発生させる）分子にも持たせるようにした。これにより、これら分子の分子間相互作用が大きくなり、より効率的に電荷分離することができることを本発明者らは見出した。

[0013] ところで、本発明の有機光電変換素子に含まれる二種類の分子（光励起エネルギーを発する分子、電荷分離を奏する分子）は、分子間相互作用を奏するため、素子中に含ませた場合、素子に備える電極に電圧を印加すると光を照射しなくても電流が流れてしまう。これは暗電流となり、素子の特性上、大きな問題となる。この問題に対しては、電子ブロッキング層を電極と光電変換部との間に設けることで解決できる。暗電流は、電極と光電変換部とのエネルギー準位が近接することで生じるため、このエネルギー準位の近接関係を解消させるために電子ブロッキング層を電極と光電変換部との間に設け

る。このため、本発明の有機光電変換素子は、光電変換部だけでなく電子ブロッキング層を電極と光電変換部との間に設けるのが望ましい。

[0014] 2. 有機光電変換素子の実施形態

以下、図面を参照しながら、本発明の有機光電変換素子の実施形態について説明する。

[0015] (1) 有機光電変換素子の全体構成

図1は、本発明の有機光電変換素子における実施形態の例を示す断面模式図である。図1の有機光電変換素子1は、電子捕集電極（アノード）13と、正孔捕集電極（カソード）14と、電子捕集電極13と正孔捕集電極14との間に配置されている第一の有機化合物層10と、を有する。

[0016] 図1の有機光電変換素子1を構成する正孔捕集電極14は、第一の有機化合物層10で発生した電荷の一つである正孔を捕集する電極である。本発明の有機光電変換素子を撮像素子の構成部材とした場合、正孔捕集電極14は画素電極に相当する。

[0017] 図1の有機光電変換素子1を構成する電子捕集電極13は、後述するように第一の有機化合物層10で発生した電荷の一つである電子を捕集する電極である。本発明の有機光電変換素子を撮像素子の構成部材とした場合、電子捕集電極13は画素電極に相当する。図1の有機光電変換素子1において、電子捕集電極13は、正孔捕集電極14よりも画素回路（例えば、読み出し回路15）に近い側に配置されるが、本発明においては、正孔捕集電極14の方を画素回路に近い側に配置してもよい。

[0018] 図1の有機光電変換素子1において、第一の有機化合物層10は、層内に、光を受けることで励起する化合物を有している。また第一の有機化合物層10は、当該化合物の分子を光で励起させた後で生じる電荷、即ち、電子及び正孔を電子捕集電極13、正孔捕集電極14へそれぞれ運搬する役割も果たしている。第一の有機化合物層10には、後述するように光を電荷に変換する有機化合物が含まれるため、第一の有機化合物層10は光電変換層又は光電変換部を構成する層である。ただし、本発明において、有機光電変換素

子を構成する光電変換部は、第一の有機化合物層 10 のみに限定されるものではない。後述する第三の有機化合物層 12 も光電変換部に含まれ得る。

[0019] 第一の有機化合物層 10 は、p 型の有機半導体又は n 型の有機半導体を含む層であることが好ましい。また第一の有機化合物層 10 は、少なくともその一部が p 型の有機半導体と n 型の有機半導体とを含むバルクヘテロ層（混合層）であることがより好ましい。第一の有機化合物層 10 の少なくとも一部が p 型の有機半導体と n 型の有機半導体とを含むバルクヘテロ層であることにより、素子の光電変換効率（感度）をより向上させることができる。また第一の有機化合物層 10 を形成する際に、p 型の有機半導体と n 型の有機半導体とを適当な混合比率で含ませることにより、第一の有機化合物層 10 内における電子移動度及び正孔移動度を高くすることができ、有機光電変換素子の光応答速度をより高速にすることができる。

[0020] 本発明において、第一の有機化合物層 10 は、一層で構成されるのが好ましいが、複数の層で構成されていてもよい。また本発明において、第一の有機化合物層 10 は、非発光であることが好ましい。ここでいう非発光とは、可視光領域（波長 400 nm 乃至 730 nm）において発光量子効率が 1% 以下であること、好ましくは 0.5% 以下であること、より好ましくは 0.1% 以下の層であることをいう。光電変換部となる第一の有機化合物層 10 において、発光量子効率が 1% を超えると、本発明の有機光電変換素子をセンサや撮像素子の構成部材として適用した場合にセンシング性能又は撮像性能に影響を与えるため、好ましくない。

[0021] 尚、第一の有機化合物層 10 に含まれる二種類の化合物、即ち、フラレン骨格を有する第一の化合物及びフルオランテン骨格を有する第二の化合物の詳細については、後述する。

[0022] 図 1 の有機光電変換素子 1 において、正孔捕集電極 14 と第一の有機化合物層 10 との間には、第二の有機化合物層 11 を有している。本発明において、第二の有機化合物層 11 は、一層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよい。また第二の有機化合物層 11 は、複数種の材料を

有するバルクヘテロ層（混合層）であってもよい。図１の有機光電変換素子１において、第二の有機化合物層１１は、第一の有機化合物層１０から移動した正孔を正孔捕集電極１４へ輸送する役割を有する。また第二の有機化合物層１１は、正孔捕集電極１４から光電変換部へ電子が移動するのを抑制する。つまり、第二の有機化合物層１１は、正孔輸送層又は電子ブロッキング層として機能し、上述した暗電流の課題を解決するために好ましい構成部材である。第二の有機化合物層１１は正孔捕集電極１４と接していることが好ましい。

[0023] 尚、本発明においては、図１に示されるように、電子捕集電極１３と第一の有機化合物層１０との間に第三の有機化合物層１２を設けてもよい。第三の有機化合物層１２は、第一の有機化合物層１０と電子捕集電極１３との間に設けられる層である。図１の有機光電変換素子１において、第三の有機化合物層１２は、第一の有機化合物層１０から移動した電子を電子捕集電極１３へ輸送する役割を有する。また第三の有機化合物層１２は、電子捕集電極１３から第一の有機化合物層１０へ正孔が流れ込むのを抑制する層（正孔ブロッキング層）であるため、イオン化ポテンシャルが高い層であることが好ましい。図１に示されるように第三の有機化合物層１２を設ける場合、第三の有機化合物層１２は、一層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよい。また第三の有機化合物層１２は、複数種の材料を有するバルクヘテロ層（混合層）であってもよい。また本発明において、第三の有機化合物層１２は、図１に示されるように、第一の有機化合物層１０と電子捕集電極１３との間に配置され、第一の有機化合物層１０と接しているのが好ましい。

[0024] 本発明において、電子捕集電極１３と正孔捕集電極１４との間に配置される層は、上述した三種類の層（第一の有機化合物層１０、第二の有機化合物層１１、第三の有機化合物層１２）に限定されるものではない。有機化合物層と正孔捕集電極１４との間、又は有機化合物層と電子捕集電極１３の間に介在層をさらに設けることができる。この介在層は、発生した電荷を電極に

て注入する際の電荷の注入効率の向上させる、もしくは電荷を印加した際に電荷が有機化合物層に注入するのを阻止する目的で設けられる。この介在層を設ける場合、この介在層は有機化合物層を有する有機化合物層であってもよいし、無機化合物を有する無機化合物層であってもよい。

[0025] 図1の有機光電変換素子1において、電子捕集電極13は、読み出し回路15と接続されている。ただし、読み出し回路15は、正孔捕集電極14と接続されていてもよい。読み出し回路15は、第一の有機化合物層10において発生した電荷に基づく情報を読み出し、例えば、後段に配された信号処理回路（不図示）に当該情報を伝える役割を果たす。読み出し回路15は、例えば、有機光電変換素子1において生じた電荷に基づく信号を出力するトランジスタが含まれている。

[0026] 図1の有機光電変換素子1において、正孔捕集電極14の上には無機保護層16が配置されている。無機保護層16は、電子捕集電極13と、第三の有機化合物層12と、第一の有機化合物層10と、第二の有機化合物層11と、正孔捕集電極14と、がこの順で積層されてなる部材を保護するための層である。無機保護層16の構成材料としては、酸化珪素、窒化珪素、酸化アルミニウム等があげられ、公知の成膜方法により形成することができる。

[0027] 図1の有機光電変換素子1において、無機保護層16の上には、カラーフィルタ17が配置されている。カラーフィルタ17は、例えば、可視光のうち赤色の光を透過するカラーフィルタ等が挙げられる。また本発明において、カラーフィルタ17の設け方としては、有機光電変換素子一個あたり一つであってもよいし、有機光電変換素子複数個あたり一つであってもよい。さらにカラーフィルタ17を配列する際には、例えば、隣接する有機光電変換素子とで、ベイヤー配列を形成してよい。図1の有機光電変換素子1において、カラーフィルタ17の上には、マイクロレンズ18等の光学部材が配置されている。マイクロレンズ18は、入射した光を光電変換部である第一の有機化合物層10に集光する役割を果たす。また本発明において、マイクロレンズ18の設け方としては、有機光電変換素子一個あたり一つであっても

よいし、有機光電変換素子複数個あたり一つであってもよい。本発明においては、有機光電変換素子一個あたり一つのマイクロレンズ１８を設けるのが好ましい。

[0028] 本発明の有機光電変換素子は、光電変換を行う場合に、正孔捕集電極１４と電子捕集電極１３との間に電圧を印加することが好ましい。ここで電極間に印加する電圧は、有機化合物層（１０、１１、１２）の総膜厚にもよるが、好ましくは、１Ｖ以上１５Ｖ以下である。より好ましくは、２Ｖ以上１０Ｖ以下である。

[0029] （２）有機光電変換素子の構成材料

次に、本発明の有機光電変換素子の構成材料について説明する。

[0030] （２ａ）基板

図１においては図示されていないが、本発明の有機光電変換素子は、基板を有していてもよい。基板として、例えば、シリコン基板、ガラス基板、フレキシブル基板等が挙げられる。

[0031] （２ｂ）正孔捕集電極

正孔捕集電極１４の構成材料としては、導電性が高く、透明性を有する材料であれば特に制限されない。

[0032] 具体的には、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物、有機導電性化合物、これらを複数種組み合わせた混合物等が挙げられる。さらに具体的には、アンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫（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等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル、チタン、タングステン、アルミ等の金属材料及びこれら金属材料の酸化物や窒化物等の導電性化合物（例えば、窒化チタン（ＴｉＮ）等）、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅等の無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、及びこれらとＩＴＯ又は窒化チタンとの積層物等が挙げられる。正孔捕集電極１４の構成材料として、特に好ましくは、窒化チタン、窒化モリブデン、窒化

タンタル及び窒化タングステンから選択される材料である。

[0033] (2c) 電子捕集電極

電子捕集電極13の構成材料として、具体的には、ITO、酸化亜鉛インジウム、 SnO_2 、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）、 ZnO 、AZO（Alドープ酸化亜鉛）、GZO（ガリウムドープ酸化亜鉛）、 TiO_2 、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）等が挙げられる。

[0034] 上述した二種類の電極（13、14）の形成方法は、それぞれ使用される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。

[0035] ITOを用いて電極（13、14）を形成する場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法等）、酸化インジウムスズの分散物の塗布等の方法で電極を形成することができる。また係る場合、形成された電極（ITO電極）の表面について、UVーオゾン処理、プラズマ処理等を施してもよい。TiNを用いて電極（13、14）を形成する場合、反応性スパッタリング法をはじめとする各種の成膜方法を用いることができる。また係る場合、形成された電極（TiN電極）にアニール処理、UVーオゾン処理、プラズマ処理等を施してもよい。

[0036] (2d) 第一の有機化合物層

本発明において、有機光電変換素子を構成する第一の有機化合物層10は、フラーレン骨格を有する第一の化合物及びフルオランテン骨格を有する第二の化合物を有している。このように、第一の有機化合物層10には、複数種類の有機化合物が含まれているが、第一の有機化合物層10は、第一の化合物と第二の化合物とが混合してなる層であってもよい。また第一の有機化合物層10は、第一の化合物を有する層と第二の化合物を有する層とが積層されてなる積層体であってもよい。第一の有機化合物層10が、第一の化合物を有する層と第二の化合物を有する層とが積層されてなる積層体である場合

、当該積層体を構成する複数の層は、電子捕集電極 14 から正孔捕集電極 13 の方向に向かって積層されているのが好ましい。

[0037] 光電変換部となる第一の有機化合物層 10 は、可視光領域の波長の光を主に吸収する材料と、電荷分離（電子及び正孔の発生）を奏する材料と、を有している。本発明において、可視光領域の波長の光を主に吸収する材料とは、例えば、フルオランテン骨格を有する第二の化合物である。ただし、本発明においては、可視光領域の波長の光を主に吸収する材料として、上記第二の化合物以外の化合物を上記第二の化合物と共に用いてもよい。また本発明において、電荷分離を奏する材料とは、少なくとも、フラーレン骨格を有する第一の化合物である。ただし、本発明においては、電荷分離を奏する材料として、上記第一の化合物以外の化合物を上記第一の化合物と共に用いてもよい。

[0038] （第一の化合物）

ここで、第一の有機化合物層 10 に含まれるフラーレン骨格を有する第一の化合物について説明する。上述したように、第一の有機化合物層 10 に含まれる第一の化合物が有する骨格であるフラーレンは、多数の炭素原子のみで構成される閉殻空洞状のクラスターの総称である。またフラーレンは、具体的には、C₆₀や高次のフラーレンである C₇₀、C₇₄、C₇₆、C₇₈ 等が挙げられる。また第一の化合物には、これらフラーレンだけでなく、フラーレンにアルキル基、アリール基、複素環基等の置換基が導入されたフラーレン誘導体も含まれる。以下の説明において、フラーレン及びフラーレン誘導体をまとめて「フラーレン類」と呼ぶことがある。これら化合物は、そのうちの一種類を選択して用いてもよいし、複数種を選択して用いてもよい。これらフラーレンは、いずれもフルオランテン骨格を有しており、電荷分離及び電子の運搬の役割を担う。ところで、フラーレン以外の化合物であってもフルオランテン骨格を一つ以上有する化合物は、電子の運搬の役割を担わせることができる。ここでフルオランテン骨格を二つ以上有する化合物は、フルオランテン骨格を一つ有する化合物よりも電子受容性が高まるので、

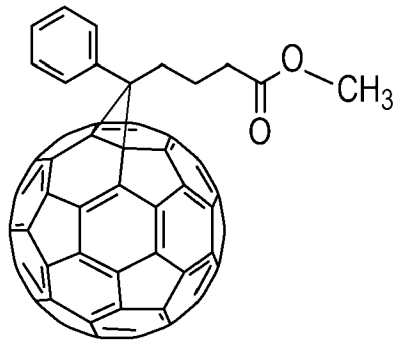
電子の運搬の効果はより大きくなる。フラーレンは、多数のフルオランテン骨格を有する化合物であるため、電子を運搬する材料として特に好ましい。

[0039] 第一の有機化合物層 10 に含まれるフラーレン類は、n 型の有機半導体として用いることができる。またフラーレン類の分子は、フルオランテン骨格同士でスタッキングを起こすため、各分子を第一の有機化合物層 10 において一定の方向に連ねる（配向させる）ことができる。これにより、電子の経路が形成されるため、電子輸送性が向上し、有機光電変換素子の高速応答性が向上する。第一の有機化合物層 10 に含まれるフラーレン類の含有量は、好ましくは、第一の有機化合物層 10 全体に対して、30 体積%以上 70 体積%以下である。

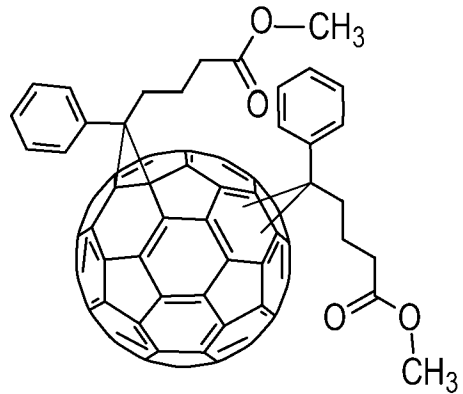
[0040] 第一の化合物として用いることができるフラーレン類（フラーレン、フラーレン誘導体）として、例えば、フラーレン C60、フラーレン C70、フラーレン C76、フラーレン C78、フラーレン C80、フラーレン C82、フラーレン C84、フラーレン C90、フラーレン C96、フラーレン C240、フラーレン 540、ミックスドフラーレン、フラーレンナノチューブ、下記に示されるフラーレン誘導体等が挙げられる。

[0041]

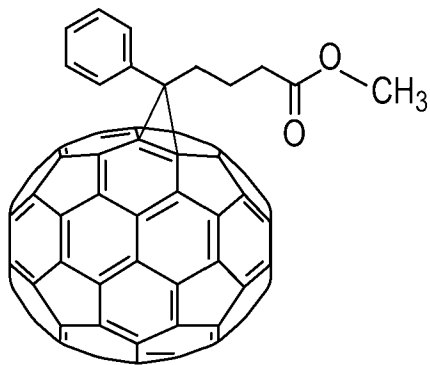
[化2]



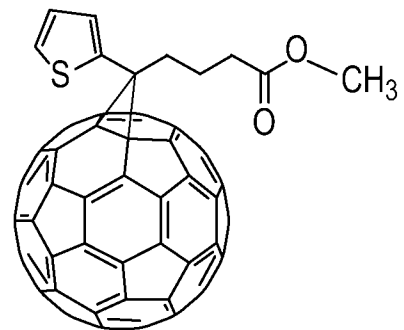
[60]PCBM



bis[60]PCBM



[70]PCBM



[60]ThCBM

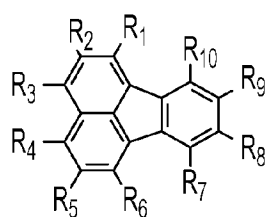
[0042] これらフラーレン類の中でも、好ましくは、フラーレンC60である。

[0043] (第二の化合物)

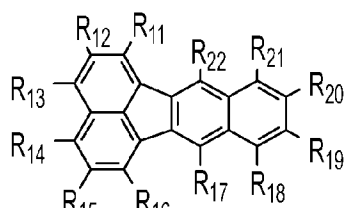
次に、第一の有機化合物層10に含まれるフルオランテン骨格を有する第二の化合物について説明する。本発明において、第二の化合物に該当する化合物は、フルオランテン骨格を有する化合物であるが、好ましくは、下記一般式(1)乃至(17)のいずれかに示される化合物である。

[0044]

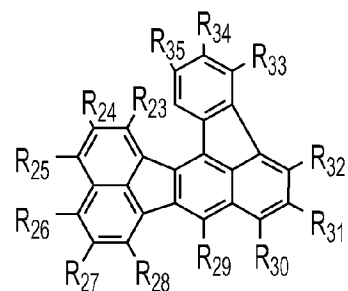
[化3]



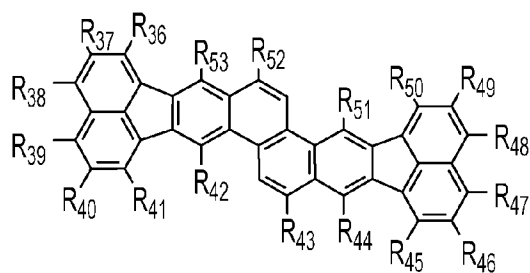
(1)



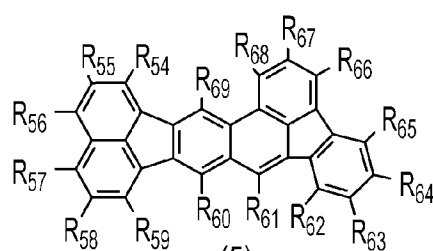
(2)



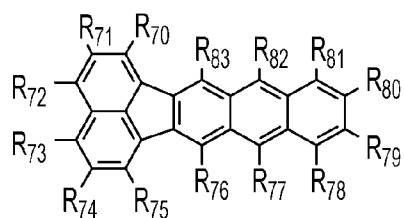
(3)



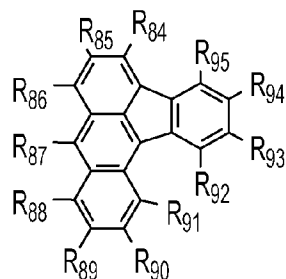
(4)



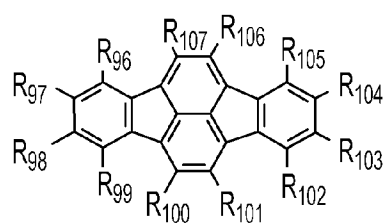
(5)



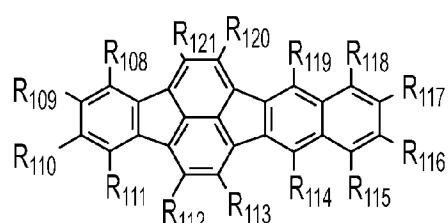
(6)



(7)



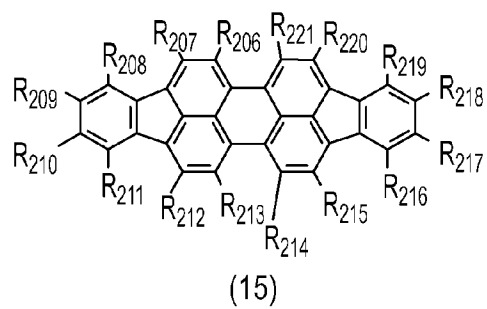
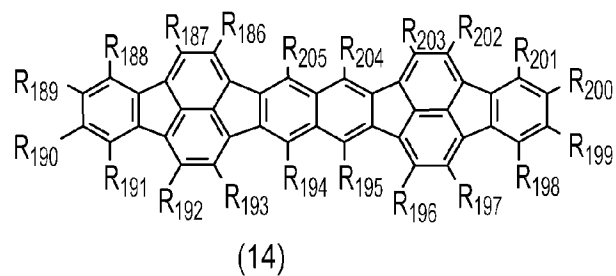
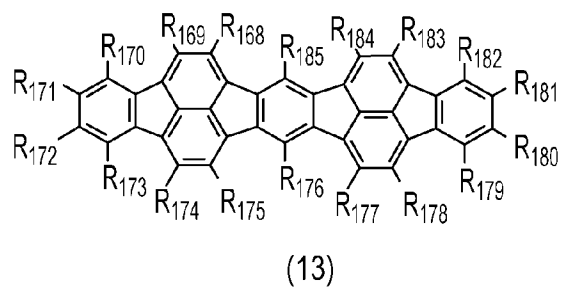
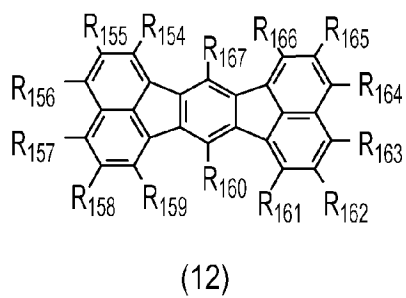
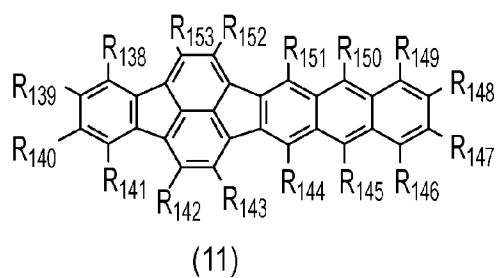
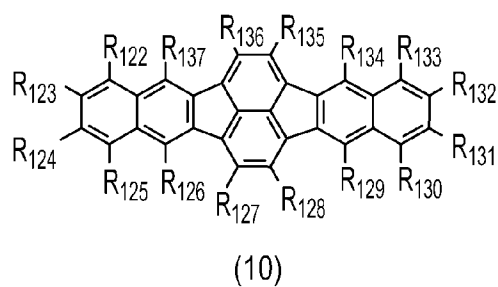
(8)



(9)

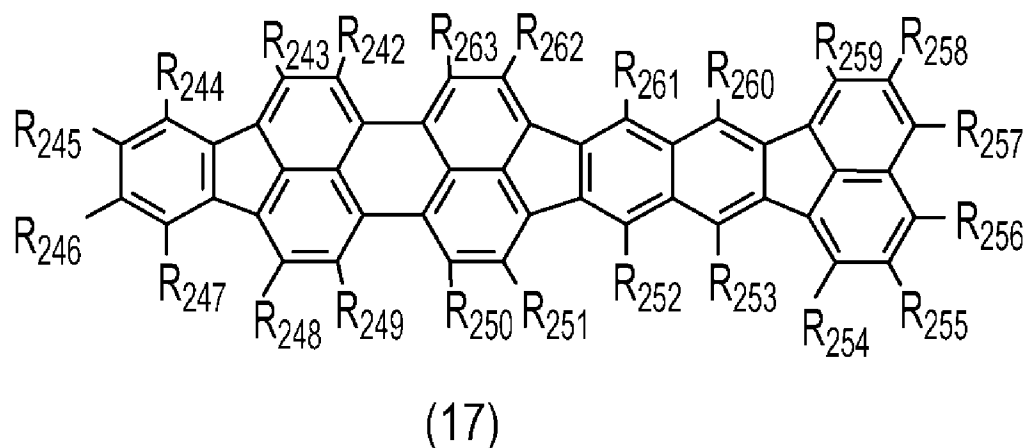
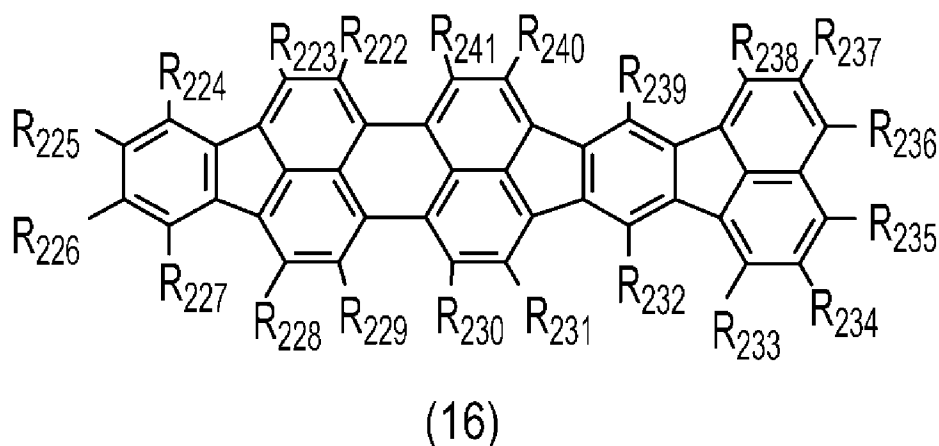
[0045]

[化4]



[0046]

[化5]



[0047] 式(1)において、 R_1 乃至 R_{10} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、一般式(1)のビニル基の詳細については、後述する。

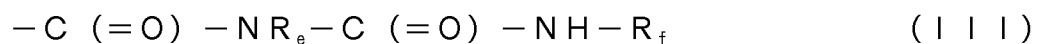
[0048] R_1 乃至 R_{10} で表されるアルキル基として、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリブチル基、セカンダリブチル基、オクチル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

- [0049] R_1 乃至 R_{10} で表されるアリール基として、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、アントラセニル基、ピレニル基、ペリレニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。
- [0050] R_1 乃至 R_{10} で表される複素環基として、ピリジル基、ピラジル基、トリアジル基、チエニル基、フラニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナントロリル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。
- [0051] R_1 乃至 R_{10} で表されるアミノ基として、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N-メチル-N-エチルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N-メチル-N-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基、アニリノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジナフチルアミノ基、N,N-ジフルオレニルアミノ基、N-フェニル-N-トリルアミノ基、N,N-ジトリルアミノ基、N,N-ジー（4-ターシャリブチルフェニル）アミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジアニソリルアミノ基、N-メシチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジメシチルアミノ基、N-フェニル-N-（4-ターシャリブチルフェニル）アミノ基、N-フェニル-N-（4-トリフルオロメチルフェニル）アミノ基、N-ナフチル-N-フェニルアミノ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。
- [0052] 上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ターシャリブチル基等のアルキル基、ベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ピリジル基、ピロリル基等の複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N,N-ジー（4-ターシャリブチルフェニル）アミノ基等のアミノ基、メトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基等のアルコキシ

基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0053] 以下、 R_1 乃至 R_{10} で表される一般式(1)のビニル基について説明する。式

(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ターシャリブチル基等のアルキル基、ベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ピリジル基、ピロリル基等の複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N, N-ジー(4-ターシャリブチルフェニル)アミノ基等のアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基又は下記一般式(11)あるいは(111)に示される部分構造を表す。



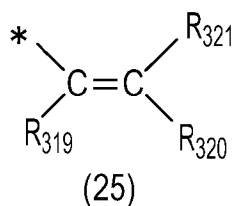
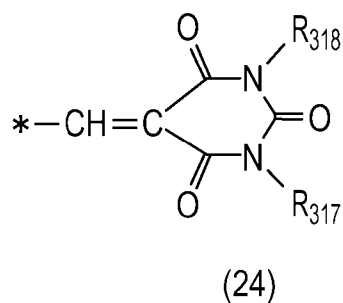
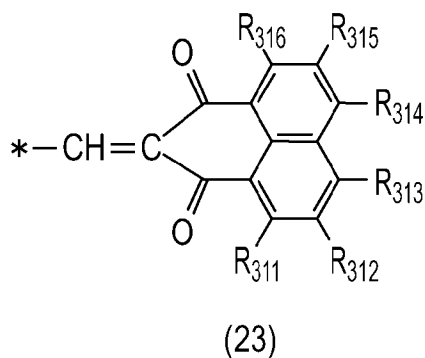
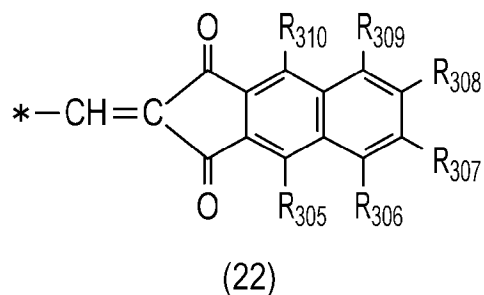
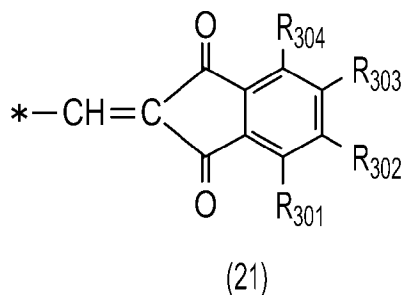
(式(11)及び(111)において、 R_d 乃至 R_f は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ターシャリブチル基等のアルキル基、ベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ピリジル基、ピロリル基等の複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N, N-ジー(4-ターシャリブチルフェニル)アミノ基等のアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基を表す。尚、 R_d 乃至 R_f のいずれかの置換基が、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基である場合、当該置換基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ターシャリブチル基等のアルキル基、ベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ピリジル基、ピロリル基等

の複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N，N－ジー（4－ターシャリブチルフェニル）アミノ基等のアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子又はシアノ基をさらに有していてもよい。）

尚、本発明においては、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基、例えば、 R_b 及び R_c が結合して環構造を形成してもよい。

[0054] 本発明において、ビニル基として、好ましくは、下記一般式（21）乃至（25）に示される置換基である。

[0055] [化6]



[0056] 式(21)において、*は、結合手を表す。R₃₀₁乃至R₃₀₄は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ターシャリブチル基等のアルキル基、ベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ピリジル基、ピロリル基等の複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N, N-ジー(4-ターシャリブチルフェニル)アミノ基等のアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子又はシアノ基を表す。

[0057] 式(22)において、*は、結合手を表す。R₃₀₅乃至R₃₁₀は、それぞれ水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。尚、R₃₀₅乃至R₃₁₀で表される、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基及びハロゲン原子の具体例は、式(21)中のR₃₀₁乃至R₃₀₄の具体例と同様である。

[0058] 式(23)において、*は、結合手を表す。R₃₁₁乃至R₃₁₆は、それぞれ水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。尚、R₃₁₁乃至R₃₁₆で表される、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基及びハロゲン原子の具体例は、式(21)中のR₃₀₁乃至R₃₀₄の具体例と同様である。

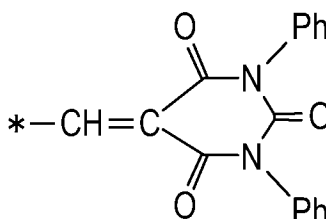
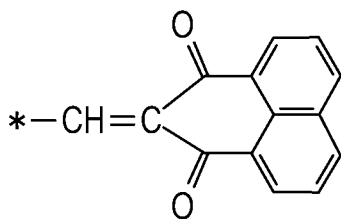
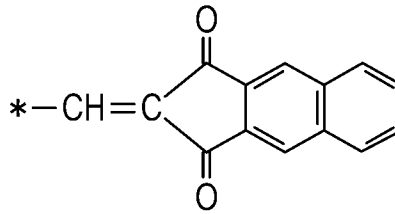
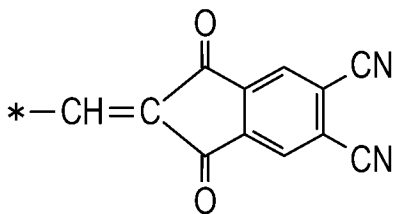
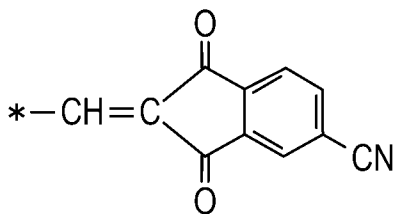
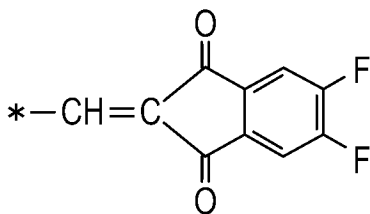
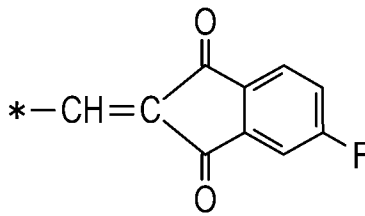
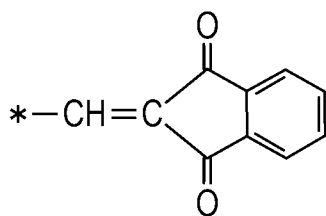
[0059] 式(24)において、*は、結合手を表す。R₃₁₇及びR₃₁₈は、それぞれ水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。尚、R₃₁₇及びR₃₁₈で表される、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基及びハロゲン原子の具体例は、式(21)中のR₃₀₁乃至R₃₀₄の具体例と同様である。

[0060] 式(25)において、*は、結合手を表す。R₃₁₉乃至R₃₂₁は、それぞれ水素

原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。尚、 R_{319} 乃至 R_{321} で表される、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基及びハロゲン原子の具体例は、式（21）中の R_{301} 乃至 R_{304} の具体例と同様である。

[0061] 一般式（21）乃至（24）に示されるビニル基の具体例を以下に示す。ただし、本発明において、一般式（21）乃至（24）のいずれかに示されるビニル基はこれら具体例に限定されるものではない。尚、化学式中の*は、結合手を表す。

[0062] [化7]



[0063] 式(2)において、 R_{11} 乃至 R_{22} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{11} 乃至 R_{22} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式(1)中の置換基(R_a 、 R_b 及び R_c)の具体例は、式(1)中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0064] 式(3)において、 R_{23} 乃至 R_{35} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{23} 乃至 R_{35} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式(1)中の置換基(R_a 、 R_b 及び R_c)の具体例は、式(1)中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0065] 式(4)において、 R_{36} 乃至 R_{53} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{36} 乃至 R_{53} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式(1)中の置換基(R_a 、 R_b 及び R_c)の具体例は、式(1)中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0066] 式(5)において、 R_{54} 乃至 R_{69} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換

あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式（１）に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{54} 乃至 R_{69} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式（１）中の置換基（ R_a 、 R_b 及び R_c ）の具体例は、式（１）中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0067] 式（６）において、 R_{70} 乃至 R_{83} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式（１）に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{70} 乃至 R_{83} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式（１）中の置換基（ R_a 、 R_b 及び R_c ）の具体例は、式（１）中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0068] 式（７）において、 R_{84} 乃至 R_{95} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式（１）に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{84} 乃至 R_{95} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式（１）中の置換基（ R_a 、 R_b 及び R_c ）の具体例は、式（１）中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0069] 式（８）において、 R_{96} 乃至 R_{107} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換ある

いは無置換の複素環基、下記一般式（１）に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{96} 乃至 R_{107} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式（１）中の置換基（ R_a 、 R_b 及び R_c ）の具体例は、式（１）中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0070] 式（９）において、 R_{108} 乃至 R_{121} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式（１）に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{108} 乃至 R_{121} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式（１）中の置換基（ R_a 、 R_b 及び R_c ）の具体例は、式（１）中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0071] 式（１０）において、 R_{122} 乃至 R_{137} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式（１）に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{122} 乃至 R_{137} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式（１）中の置換基（ R_a 、 R_b 及び R_c ）の具体例は、式（１）中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0072] 式（１１）において、 R_{138} 乃至 R_{153} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式（１）に示されるビニル基、置換ある

いは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{138} 乃至 R_{153} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式(1)中の置換基(R_a 、 R_b 及び R_c)の具体例は、式(1)中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0073] 式(12)において、 R_{154} 乃至 R_{167} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{154} 乃至 R_{167} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式(1)中の置換基(R_a 、 R_b 及び R_c)の具体例は、式(1)中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0074] 式(13)において、 R_{168} 乃至 R_{185} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{168} 乃至 R_{185} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式(1)中の置換基(R_a 、 R_b 及び R_c)の具体例は、式(1)中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0075] 式(14)において、 R_{186} 乃至 R_{205} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{186} 乃至 R_{205} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式(1)中の置換基(R_a 、 R_b 及び R_c)の具体例は、式(1)中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0076] 式(15)において、 R_{206} 乃至 R_{221} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{206} 乃至 R_{221} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式(1)中の置換基(R_a 、 R_b 及び R_c)の具体例は、式(1)中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0077] 式(16)において、 R_{222} 乃至 R_{241} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{222} 乃至 R_{241} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式(1)中の置換基(R_a 、 R_b 及び R_c)の具体例は、式(1)中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

[0078] 式(17)において、 R_{242} 乃至 R_{263} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



尚、 R_{242} 乃至 R_{263} で表されるアルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基、上記アルキル基、アリール基、複素環基及びアミノ基が有してもよい置換基、並びに式(1)中の置換基(R_a 、 R_b 及び R_c)の具体例は、式(1)中の R_1 乃至 R_{10} の具体例と同様である。

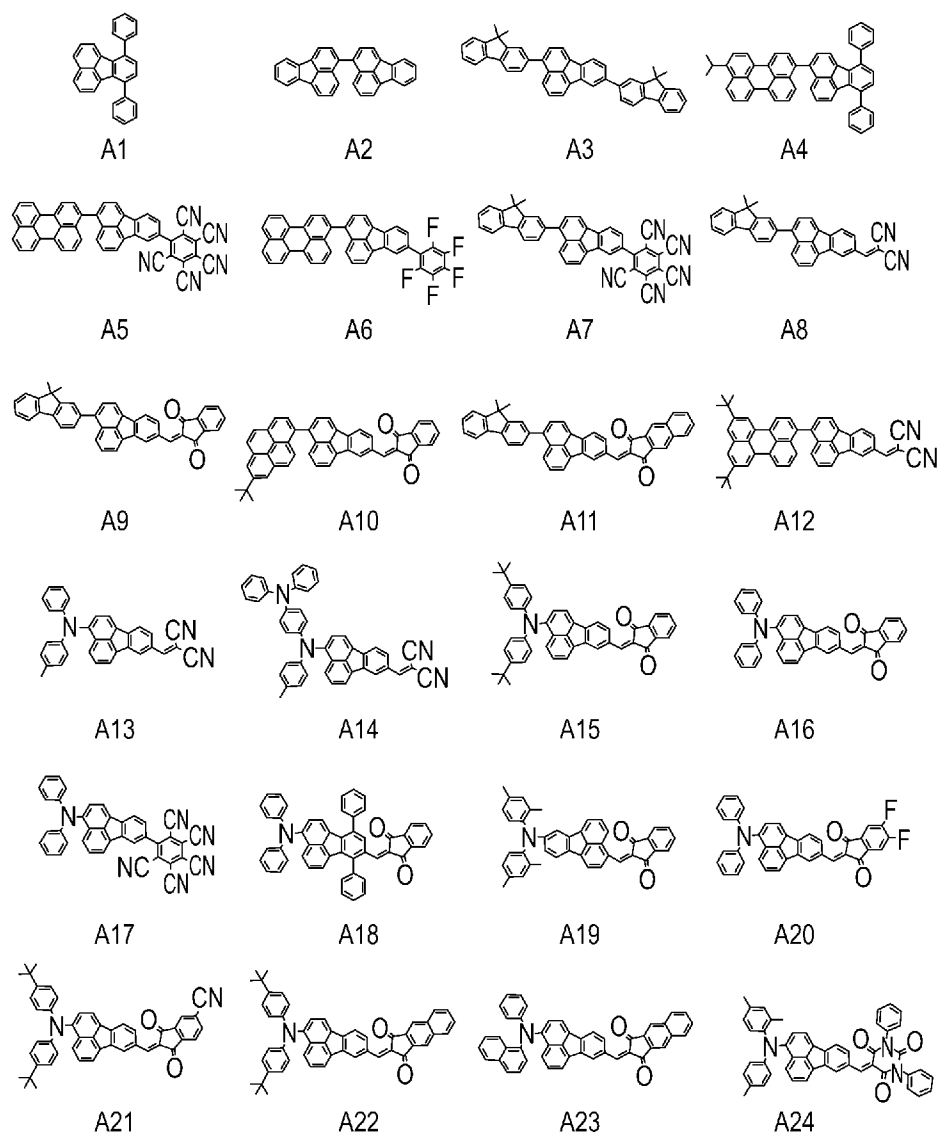
[0079] 本発明において、第二の化合物となる一般式(1)乃至(17)のいずれかに示される有機化合物は、一種類を用いてもよいし、複数種類を組み合わせ用いてもよい。

[0080] 以下、フルオランテン骨格を有する第二の化合物の具体例を示す。ただし本発明において、第二の化合物は、以下に示される具体例に限定されるものではない。

[0081]

[化8]

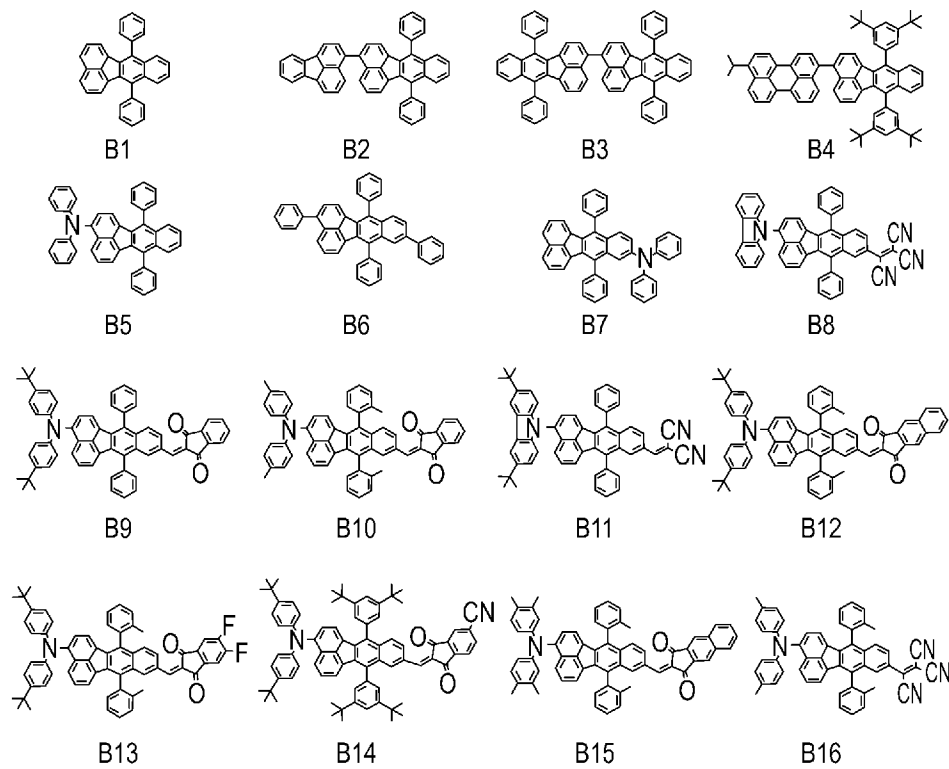
[式 (1) の化合物群]



[0082]

[化9]

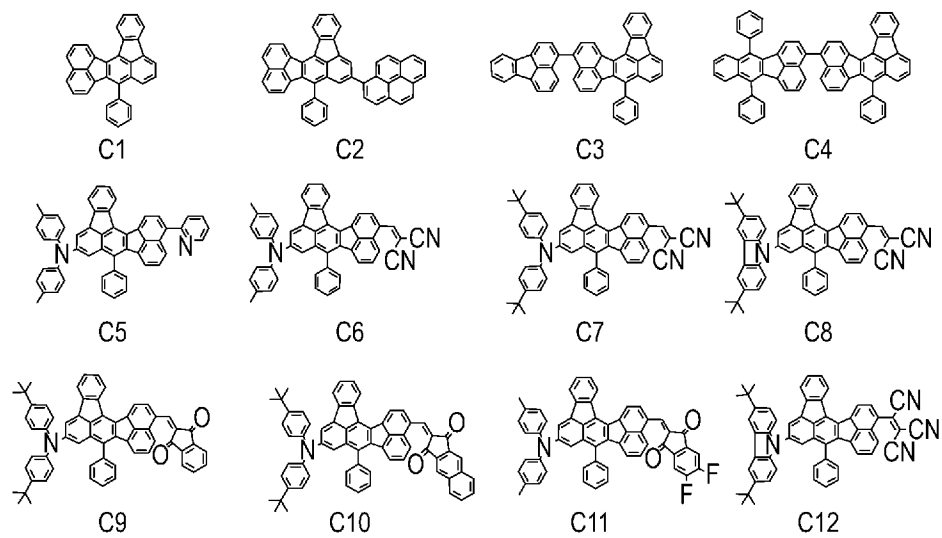
[式(2)の化合物群]



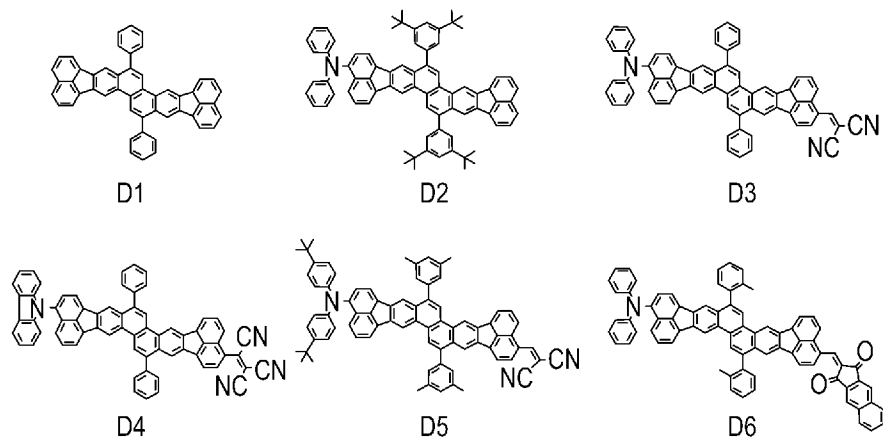
[0083]

[化10]

[式 (3) の化合物群]



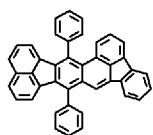
[式 (4) の化合物群]



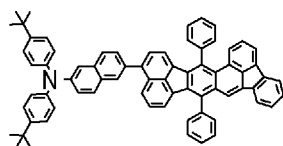
[0084]

[化11]

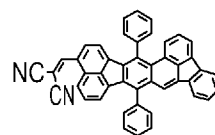
[式 (5) の化合物群]



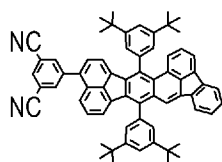
E1



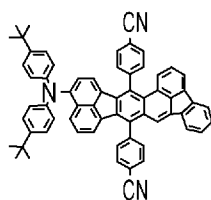
E2



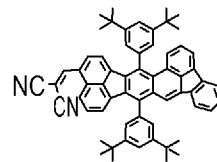
E3



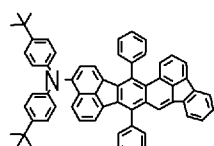
E4



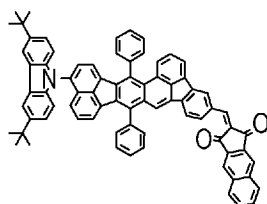
E5



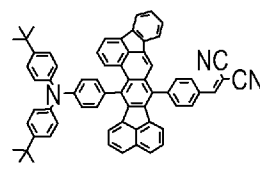
E6



E7



E8

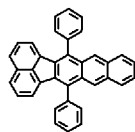


E9

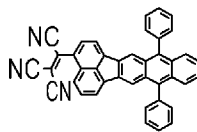
[0085]

[化12]

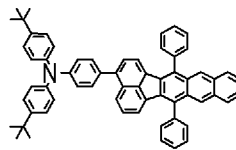
[式(6)の化合物群]



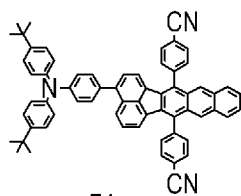
F1



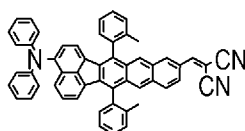
F2



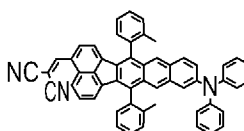
F3



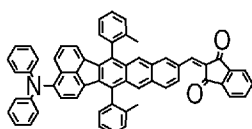
F4



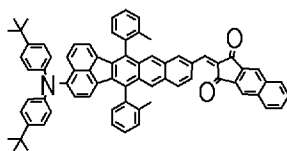
F5



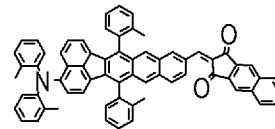
F6



F7



F8

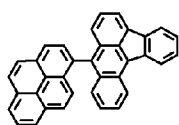


F9

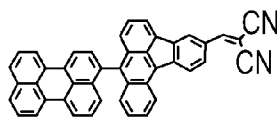
[0086]

[化13]

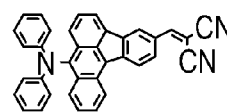
[式 (7) の化合物群]



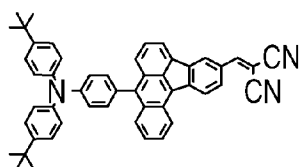
G1



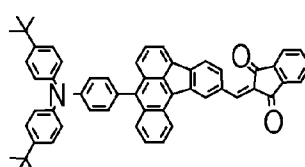
G2



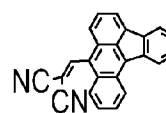
G3



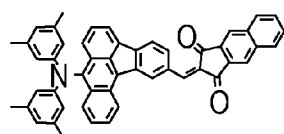
G4



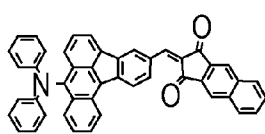
G5



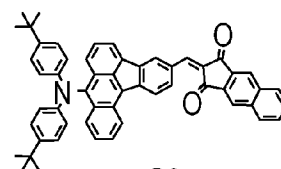
G6



G7



G8

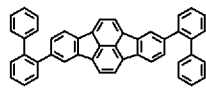


G9

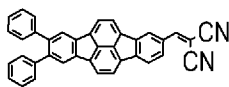
[0087]

[化14]

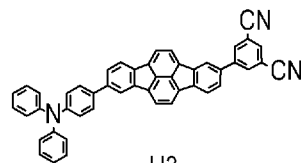
[式(8)の化合物群]



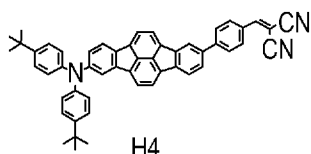
H1



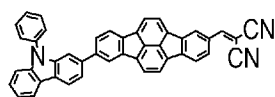
H2



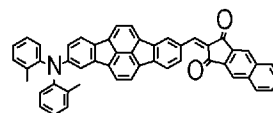
H3



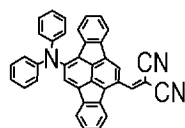
H4



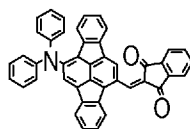
H5



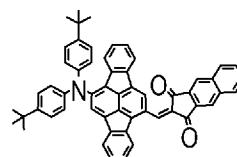
H6



H7



H8

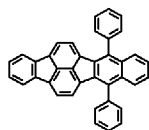


H9

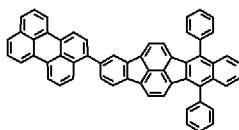
[0088]

[化15]

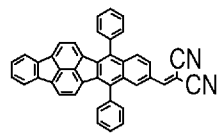
[式 (9) の化合物群]



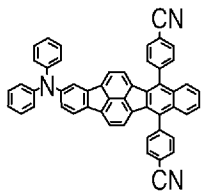
I1



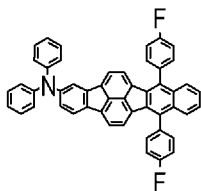
I2



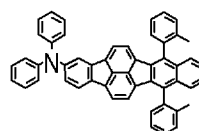
I3



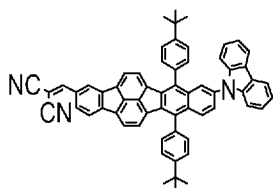
I4



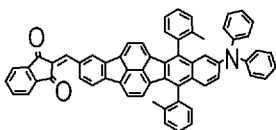
I5



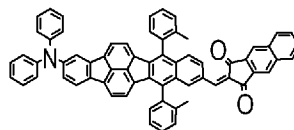
I6



I7

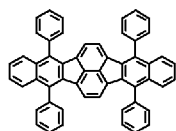


I8

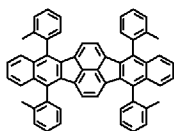


I9

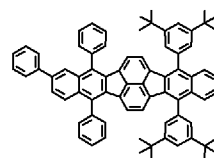
[式 (10) の化合物群]



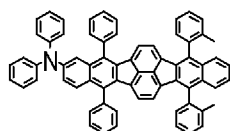
J1



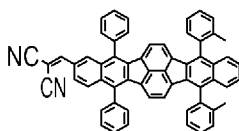
J2



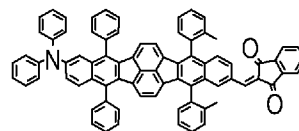
J3



J4



J5

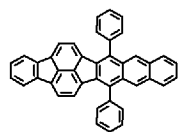


J6

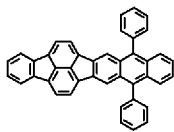
[0089]

[化16]

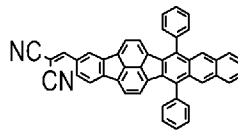
[式(11)の化合物群]



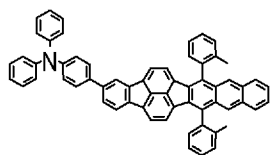
K1



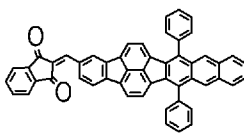
K2



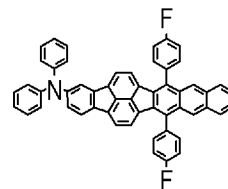
K3



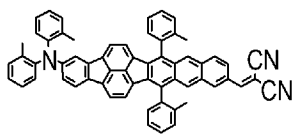
K4



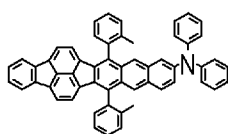
K5



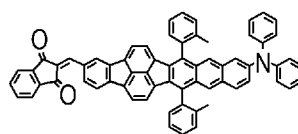
K6



K7



K8

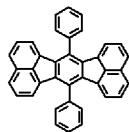


K9

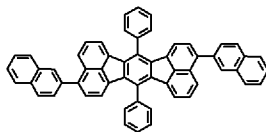
[0090]

[化17]

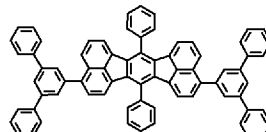
[式(12)の化合物群]



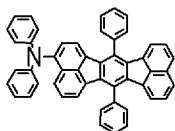
L1



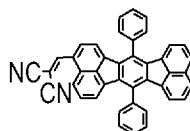
L2



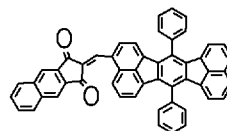
L3



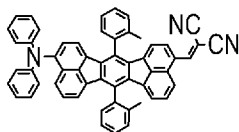
L4



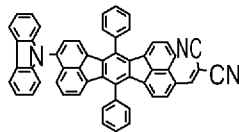
L5



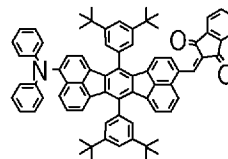
L6



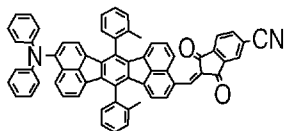
L7



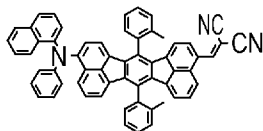
L8



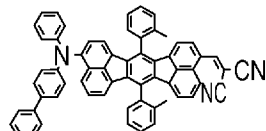
L9



L10



L11

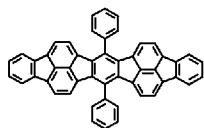


L12

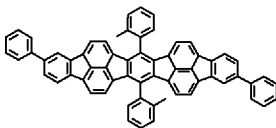
[0091]

[化18]

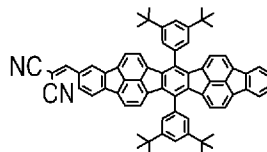
[式(13)の化合物群]



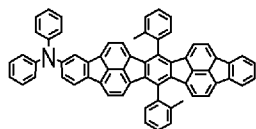
M1



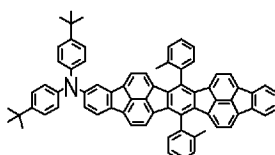
M2



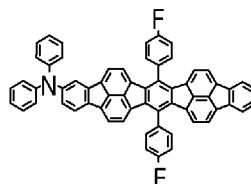
M3



M4

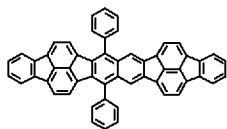


M5

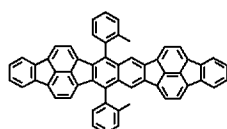


M6

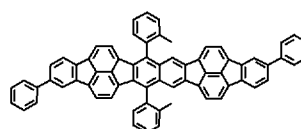
[式(14)の化合物群]



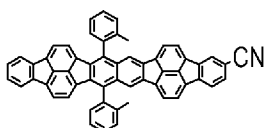
N1



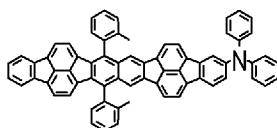
N2



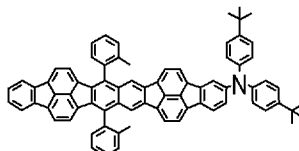
N3



N4



N5

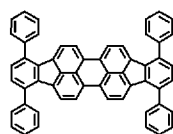


N6

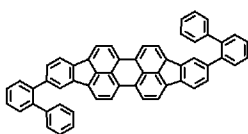
[0092]

[化19]

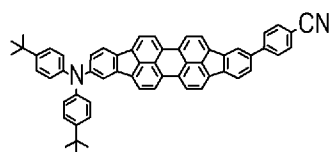
[式(15)の化合物群]



O1

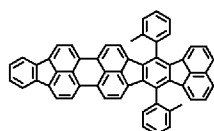


O2

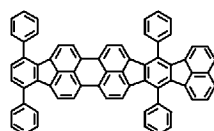


O3

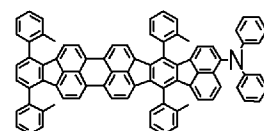
[式(16)の化合物群]



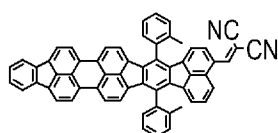
P1



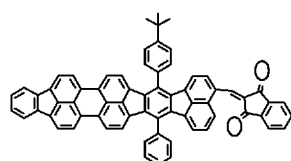
P2



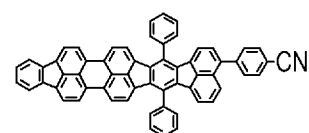
P3



P4



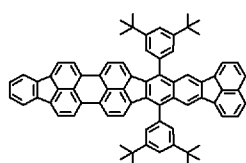
P5



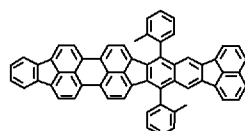
P6

[0093] [化20]

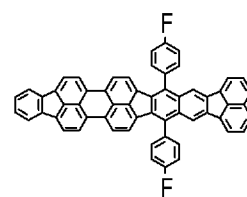
[式(17)の化合物群]



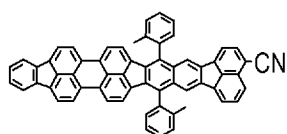
Q1



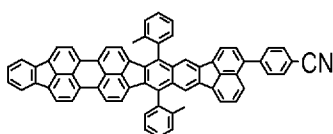
Q2



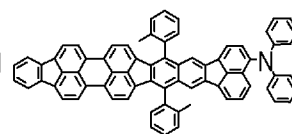
Q3



Q4



Q5



Q6

[0094] 以上に示された化合物は、フラーレンと同様にフルオランテン骨格を有しているため、これら有機化合物は、特定の波長の光を吸収して励起状態となった際に分子自身が有する励起エネルギーを第一の化合物へ伝達すること

ができる化合物である。ここで一般式（１）乃至（６）のいずれかで定義される化合物は、その基本骨格が青の波長の吸収を有するため、青から緑の感度を持つ有機光電変換素子の構成材料として適している。また一般式（１）乃至（６）のいずれかに定義される化合物は、アリール基、ビニル基等の置換基を導入して化合物自体が有する共役長を長くすることで、緑から赤又は赤外までの感度を持つ有機光電変換素子の構成材料とすることが可能である。また、一般式（７）乃至（１２）のいずれかに定義される化合物は、その基本骨格が青緑から黄までの波長の吸収を有するため、緑から黄の感度を持つ有機光電変換素子の構成材料として適している。また一般式（７）乃至（１２）のいずれかに定義される化合物は、アリール基、ビニル基等の置換基を導入して化合物自体が有する共役長を長くすることで、緑から赤又は赤外までの感度を持つ有機光電変換素子の構成材料とすることが可能である。一方、一般式（１３）乃至（１７）のいずれかに定義される化合物は、その基本骨格が赤の波長の吸収を有するため、赤の感度を持つ有機光電変換素子の構成材料とすることが可能である。またアリール基、ビニル基等の置換基を導入して化合物自体が有する共役長を長くすることで、赤又は赤外までの感度を持つ有機光電変換素子の構成材料とすることが可能である。

[0095] （２ e）第二の有機化合物層

本発明の有機光電変換素子において、第二の有機化合物層 １１の構成材料としては、正孔輸送材料又は正孔注入材料として用いられる有機化合物が挙げられる。

[0096] （２ f）第三の有機化合物層

本発明の有機光電変換素子において、第三の有機化合物層 １２の構成材料としては、イオン化ポテンシャルが高い材料、具体的には、電子輸送材料又は電子注入材料として用いられる有機化合物が挙げられる。尚、第一の有機化合物層 １０の構成材料の一つであるフラレン骨格を有する第一の化合物は、上述したように、電子輸送性が優れている材料であるので、第三の有機化合物層 １２の構成材料として使用することができる。

[0097] 3. 本発明の有機光電変換素子の用途

本発明の有機光電変換素子は、第一の有機化合物層の構成材料を適宜設定することで、異なる波長の光に対応する有機光電変換素子とすることができる。尚、ここでいう「波長」とは、所定の有機光電変換素子が受光する光の波長である。このように異なる波長に対応する有機光電変換素子を複数種類有する場合において、これら複数種類の有機光電変換素子を正孔捕集電極から電子捕集電極の方向に積層させると、図1に示されるカラーフィルタを必要としない有機光電変換装置が得られる。この有機光電変換装置に含まれる複数種類の有機光電変換素子のうち、少なくとも一種類の有機光電変換素子は、本発明の有機光電変換素子である。

[0098] 本発明に係る有機光電変換素子は、面内方向に二次元に配置させることで光エリアセンサの構成部材として用いることができる。光エリアセンサは、有機光電変換素子を複数有し、複数の有機光電変換素子が、表方向及び列方向にそれぞれ複数配置されている。尚、この光エリアセンサに含まれる有機光電変換素子を、上述した有機光電変換装置に換えてもよい。

[0099] 本発明に係る有機光電変換素子は、撮像素子の構成部材として用いることができる。撮像素子は、各々が受光画素となる複数の有機光電変換素子と、それぞれの有機光電変換素子に接続されているトランジスタとを有する。尚、ここでいうトランジスタは、有機光電変換素子から生じた電荷を読み出すトランジスタである。このトランジスタによって読み出された電荷に基づく情報は、撮像素子に接続されているセンサ部に伝達される。このセンサ部としては、例えば、CMOSセンサ、CCDセンサ等があげられる。それぞれの受光画素で取得した情報がセンサ部に集められることで画像を得ることができる。

[0100] 撮像素子は、例えば、カラーフィルタ等の光学フィルタを、各受光画素にそれぞれ対応するように有してもよい。有機光電変換素子が、特定の波長の光に対応している場合、この有機光電変換素子に対応可能な波長領域を透過するカラーフィルタを有することが好ましい。カラーフィルタは、受光画素

1 つにつき 1 つ設けてもよいし、複数の受光画素につき 1 つのカラーフィルタを設けてもよい。

[0101] 尚、撮像素子が有する光フィルタは、カラーフィルタに限定されず、他にも、赤外線以上の波長を透過するローパスフィルタ、紫外線以下の波長を透過するUVカットフィルタ、ロングパスフィルタ等が使用できる。

[0102] 撮像素子は、マイクロレンズ等の光学部材を、例えば、各受光画素にそれぞれ対応するように有してもよい。撮像素子が有するマイクロレンズは、外部からの光を撮像素子が有する有機光電変換素子を構成する光電変換部に集光するレンズである。マイクロレンズは、受光画素 1 つにつき 1 つ設けてもよいし、複数の受光画素につき 1 つ設けてもよい。受光画素が複数設けられている場合は、複数（2 以上の所定数）の受光画素につき 1 つのマイクロレンズが設けられるのが好ましい。

[0103] 本発明に係る有機光電変換素子は、撮像装置に用いることができる。撮像装置は、複数のレンズを有する撮像光学系と、撮像光学系を通過した光を受光する撮像素子と、を有する。また、撮像装置は、撮像光学系と接合可能な接合部と、撮像素子とを有する撮像装置であってもよい。ここでいう撮像装置とは、より具体的には、デジタルカメラやデジタルスチルカメラをいう。

[0104] また撮像装置は、外部からの信号を受信する受信部をさらに有してもよい。受信部が受信する信号は、撮像装置の撮像範囲、撮像の開始及び撮像の終了の少なくともいずれかを制御する信号である。また撮像装置は、撮像により取得した画像を外部に送信する送信部をさらに有してもよい。このように、受信部や送信部を有することで、撮像装置をネットワークカメラとして用いることができる。

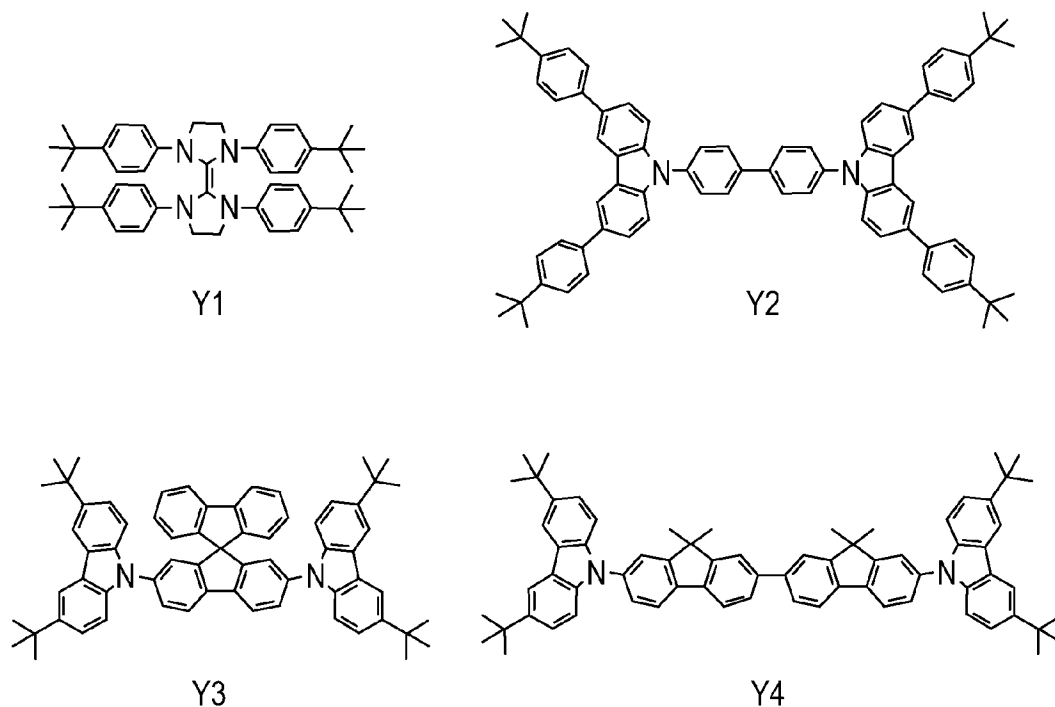
実施例

[0105] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、以下に説明する実施例に限定されるものではない。ここで、実施例又は後述する比較例のいずれかで使用した材料の一部を以下に示す。

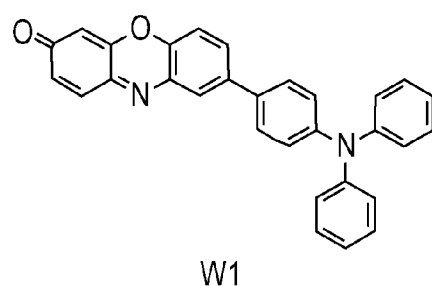
[0106]

[化21]

[電子ブロッキング層の構成材料]



[比較例で使用了材料]



[0107] [実施例1]

基板の上に、正孔捕集電極、電子ブロッキング層（第二の有機化合物層）、光電変換部（第一の有機化合物層）、正孔ブロッキング層（第三の有機化合物層）及び電子捕集電極がこの順で形成されている有機光電変換素子を、以下に説明する方法により作製した。

[0108] まず基板（Si基板）の上に、インジウム亜鉛酸化物を成膜して導電膜を

形成した。このとき導電膜の膜厚を100nmとした。次に、この導電膜をパターンニングにより所望の形状に加工することにより、正孔捕集電極を形成した。このように正孔捕集電極が形成された基板を、電極付基板として、以下の工程で使用した。

[0109] 次に、上記電極付基板の上に、下記表1に示される有機化合物層及び電極層を連続成膜した。尚、このとき対向する電極（電子捕集電極）の電極面積が3mm²になるようにした。

[0110] [表1]

	構成材料	膜厚 [nm]
第二の有機化合物層	Y1（材料Z1）	50
第一の有機化合物層	A16（材料Z2、光吸収材料）、 フラレンC60（材料Z3、 光電変換誘起材料）、 （Z2:Z3=30:70（重量比））	200
第三の有機化合物層	フラレンC60	10
電子捕集電極	インジウム亜鉛酸化物	30

[0111] 以上により、有機光電変換素子を得た。

[0112] [実施例2乃至33、比較例1、2]

実施例1において、材料Z1、Z2及びZ3を、それぞれ下記表2又は表3の通りに変更したことを除いては、実施例1と同様の方法により、有機光電変換素子を得た。

[0113] [有機光電変換素子の評価]

得られた素子について、有機光電変換素子の特性を測定・評価した。ここで、素子に5Vの電圧を印加したときの電流を確認した所、いずれの素子でも「[明所での電流] / [暗所での電流]」の値が100（倍）以上であるため、得られた素子が光電変換素子として機能していることを確認した。また得られた素子について、1Vから10Vまでの電圧を印加し、その際の吸収極大波長の光電変換機能である変換効率（内部量子効率）を確認した。

[0114] 実施例及び比較例において、吸収極大波長の素子特性（変換効率）を下記表2及び3に示す。各素子について電圧を印加した際に、電荷分離能が優れている素子は、10Vよりも低い電圧を印加した場合であってもその変換率は素子に10Vを印加した場合における変換効率に近い値を示す。このようにして、得られた素子の変換効率を測定した。

[0115] 尚、変換効率（内部量子効率）は、素子内部での光吸収率に対する外部量子効率の割合を算出することによって得ることができる。素子内部での光吸収率は、紫外可視分光光度計（装置名：Solid Spec-3700、島津製作所製）を用いて、波長550nmにおける、素子の光透過率及び光反射率を測定することによって算出した。尚、測定サンプルに入射される光（入射光）は、サンプルを透過する光（透過光）、サンプルに吸収される光（吸収光）及びサンプルに反射される光（反射光）に分かれる。そこで、入射光全体から、入射光から透過光に変換される割合（透過率）及び入射光から反射光に変換される割合（反射率）を引くことにより、光吸収率、即ち、入射光全体に対する入射光から吸収光に変換される光の割合を求めることができる。外部量子効率は、素子に対して、正孔捕集電極と電子捕集電極との間に、5V乃至10Vの電圧を印加した状態で、各波長に対応した、強度 $50\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の単色光を素子へ照射した時に流れる光電流密度を測定することで算出した。ここで、光電流密度は、光照射時の電流密度から、遮光時での暗電流密度を差し引いて求めた。尚、光電流密度の測定の際に用いた単色光は、キセノンランプ（装置名：XB-50101AA-A、ウシオ電機製）から出射される白色光を、モノクロメータ（装置名：MC-10N、リッー応用光学製）で単色化したものである。素子への電圧印加及び電流計測は、ソースメータ（装置名：R6243、アドバンテスト製）を用いて行った。また、素子内部の光吸収率及び外部量子効率の測定において、光の入射は、素子に対して垂直に、かつ上部電極（電子捕集電極）側から行った。

[0116]

[表2]

	Z1	Z2	Z3	变换効率 (%)	
				5V	10V
実施例1	Y1	A16	C60	80	82
実施例2	Y4	A23	C60	76	78
実施例3	Y3	B3	C60	77	78
実施例4	Y3	B11	C60	80	80
実施例5	Y3	B15	C60	81	81
実施例6	Y2	C6	C60	82	82
実施例7	Y3	C9	C60	80	81
実施例8	Y1	D6	C60	80	81
実施例9	Y1	E3	C60	80	81
実施例10	Y1	E5	C60	82	82
実施例11	Y1	F4	C60	77	82
実施例12	Y1	F7	C60	80	81
実施例13	Y4	G9	C60	80	81
実施例14	Y1	H1	C60	82	82
実施例15	Y2	H6	C60	80	82
実施例16	Y2	I1	C60	79	81
実施例17	Y4	I3	C60	82	85
実施例18	Y2	J3	C60	80	81
実施例19	Y2	J5	C60	78	80
実施例20	Y4	K1	C60	80	82

[0117]

[表3]

	Z1	Z2	Z3	変換効率 (%)	
				5V	10V
実施例21	Y2	K6	C60	77	82
実施例22	Y1	L3	C60	80	83
実施例23	Y1	L7	C60	82	85
実施例24	Y1	M1	C60	78	79
実施例25	Y1	M3	C60	82	84
実施例26	Y3	N2	C60	77	80
実施例27	Y1	N4	C60	82	84
実施例28	Y2	O2	C60	80	82
実施例29	Y2	P1	C60	82	85
実施例30	Y4	P4	C60	80	84
実施例31	Y2	Q1	C60	81	84
実施例32	Y2	Q2	C70	82	85
実施例33	Y3	Q5	C60	80	82
比較例1	Y2	W1	C70	20	40
比較例2	Y3	W1	C60	60	82

[0118] 表2及び表3より、光電変換を担う層にフルオランテン骨格を有する化合物とフラーレン骨格を有する化合物とが含まれる実施例の光電変換素子は、印加電圧が5Vの場合の変換効率と10Vの場合の変換効率との差が10%以内であることがわかった。一方、比較例の光電変換素子では、印加電圧が5Vの場合の変換効率と10Vの場合の変換効率との差が、実施例の光電変換素子よりも大きいことが示された。これは、第一の有機化合物層（光電変換部）に含まれるフラーレンがフルオランテン骨格を含むことによって、こ

のフラーレンがフルオランテン骨格を有する化合物（材料Z2）と相互作用を起こすことで電荷分離が効率よく行われているからであると言える。以上より、光電変換を担う第一の有機化合物層（光電変換部）に、互いに相関する構造を有する少なくとも二種類の化合物を含ませることで、光電変換効率の向上が実現された。

[0119] [実施例34]

本実施例では、基板上に、正孔捕集電極、電子ブロッキング層（第二の有機化合物層）、光電変換部（第一の有機化合物層）、正孔ブロッキング層（第三の有機化合物層）及び電子捕集電極が順次形成されなる光電変換素子を、以下に示す方法により作製した。

[0120] まず基板（Si基板）の上に、インジウム亜鉛酸化物を成膜して導電膜を形成した。このとき導電膜の膜厚を100nmとした。次に、この導電膜をパターニングにより所望の形状に加工することにより、正孔捕集電極を形成した。このように正孔捕集電極（TiN電極）が形成された基板を、電極付基板として、以下の工程で使用した。次に、上記電極付基板の上に、下記表4に示される有機化合物層及び電極層を連続成膜した。尚、このとき対向する電極（電子捕集電極）の電極面積が3mm²になるようにした。

[0121] [表4]

	構成材料	膜厚 [nm]
第二の有機化合物層	Y1（材料Z1）	50
第一の有機化合物層	A22（材料Z2、光吸収材料）、 K1（材料Z3、光吸収材料） フラーレンC60（材料Z4、 光電変換誘起材料）、 （Z2:Z3:Z4=25:25:50（重量比））	200
第三の有機化合物層	フラーレンC60	10
電子捕集電極	インジウム亜鉛酸化物	30

[0122] 以上により、有機光電変換素子を得た。得られた素子について、実施例1と同様の方法により有機光電変換素子の特性を測定・評価した。結果を、表5に示す。

[0123] [実施例 35、36]

実施例 1 において、材料 Z1、Z2、Z3 及び Z4 を、それぞれ下記表 5 の通りに変更したことを除いては、実施例 1 と同様の方法により、有機光電変換素子を得た。得られた素子について、実施例 1 と同様の方法により有機光電変換素子の特性を測定・評価した。結果を、表 5 に示す。

[0124] [表5]

	Z1	Z2	Z3	Z4	変換効率 (%)	
					5V	10V
実施例34	Y1	A22	K1	C60	75	85
実施例35	Y3	B15	E1	C60	70	79
実施例36	Y3	A13	M1	C60	72	78

[0125] 表 5 より、光電変換を担う層に光吸収材料を二種類以上含まれていても光吸収材料が一種類の系と同様に電荷分離が効率よく行われていることが分かった。つまり、光電変換を担う層に光吸収材料を二種類以上混合しても光電変換効率の向上が実現できる。

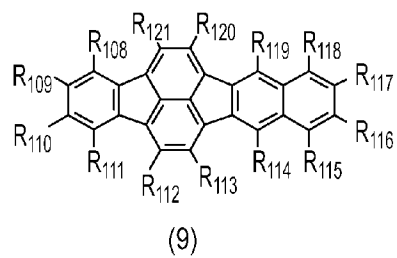
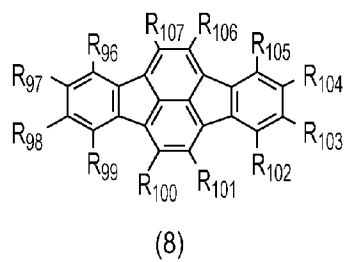
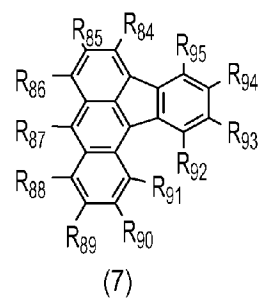
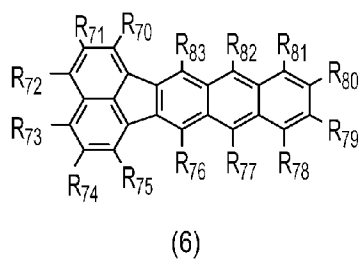
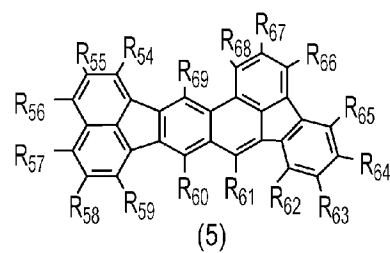
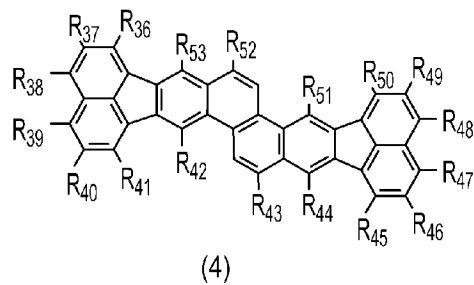
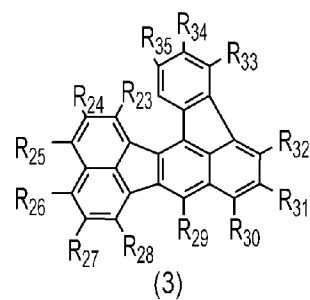
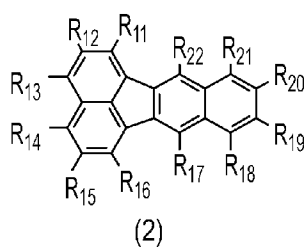
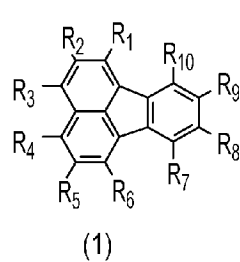
[0126] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために以下の請求項を添付する。

[0127] 本願は、2016年2月9日提出の日本国特許出願特願2016-022603を基礎として優先権を主張するものであり、その記載内容の全てをここに援用する。

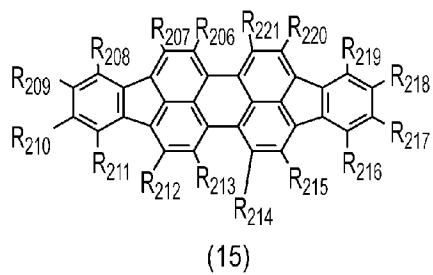
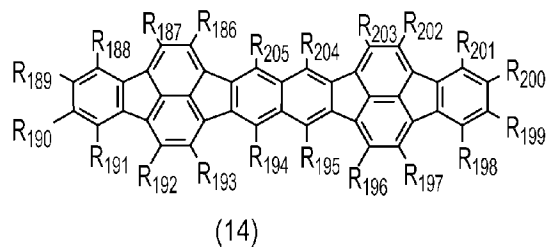
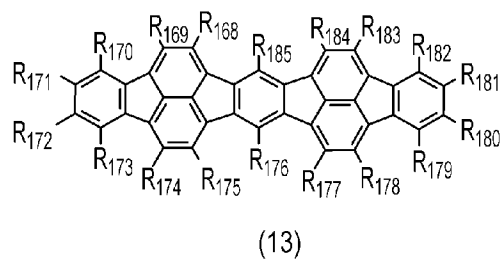
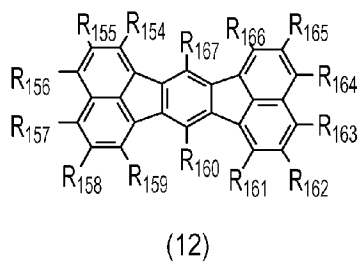
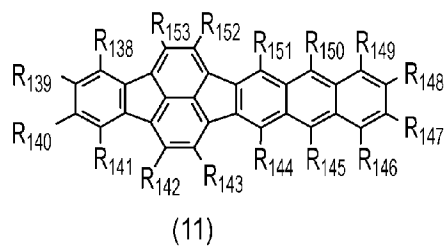
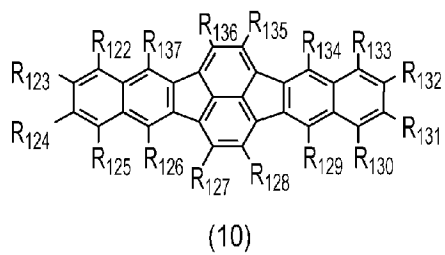
請求の範囲

- [請求項1] 電子捕集電極と、正孔捕集電極と、前記電子捕集電極と前記正孔捕集電極との間に配置される光電変換部と、を有する有機光電変換素子であって、
前記光電変換部が、第一の有機化合物層を有し、
前記正孔捕集電極と前記光電変換部との間に第二の有機化合物層が配置され、
前記第一の有機化合物層が、少なくともフラーレン骨格を有する第一の化合物と、フルオランテン骨格を有する第二の化合物と、を有する有機光電変換素子。
- [請求項2] 前記第二の有機化合物層が、前記正孔捕集電極に接している、請求項1に記載の有機光電変換素子。
- [請求項3] 前記第一の化合物が、フラーレンC₆₀である、請求項1又は2に記載の有機光電変換素子。
- [請求項4] 前記第二の化合物が、下記一般式（1）乃至（17）のいずれかに示される化合物である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の有機光電変換素子。

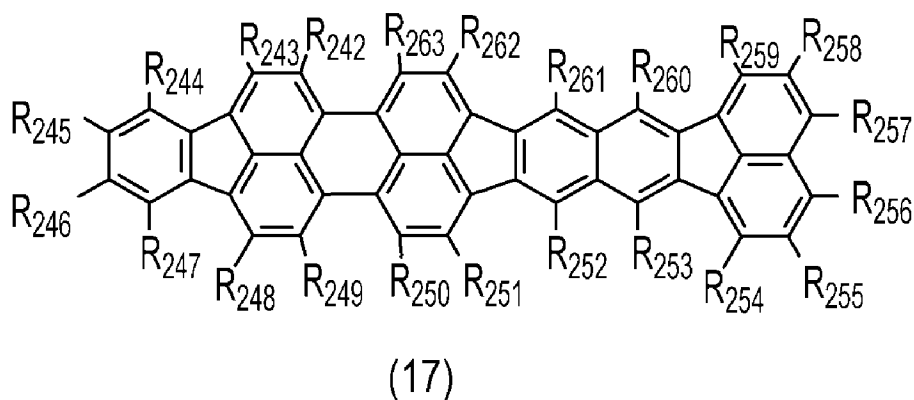
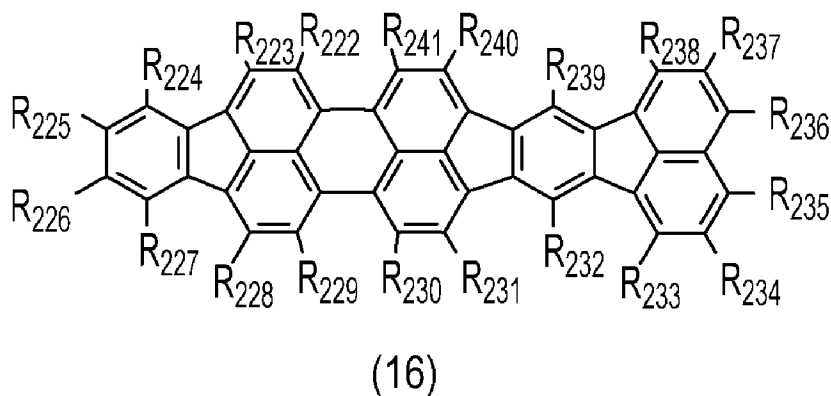
[化1]



[化2]



[化3]



(式(1)において、 R_1 乃至 R_{10} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(2)において、 R_{11} 乃至 R_{22} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(3)において、 R_{23} 乃至 R_{35} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(4)において、 R_{36} 乃至 R_{53} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(5)において、 R_{54} 乃至 R_{69} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(6)において、 R_{70} 乃至 R_{83} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(7)において、 R_{84} 乃至 R_{95} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(8)において、 R_{96} 乃至 R_{107} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(9)において、 R_{108} 乃至 R_{121} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(10)において、 R_{122} 乃至 R_{137} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(11)において、 R_{138} 乃至 R_{153} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(12)において、 R_{154} 乃至 R_{167} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(13)において、 R_{168} 乃至 R_{185} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(14)において、 R_{186} 乃至 R_{205} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(15)において、 R_{206} 乃至 R_{221} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(16)において、 R_{222} 乃至 R_{241} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。



(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

式(17)において、 R_{242} 乃至 R_{263} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、下記一般式(1)に示されるビニル基、置換あるいは無置換のアミノ基又はシアノ基を表す。

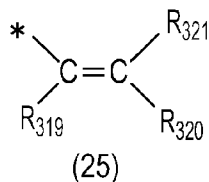
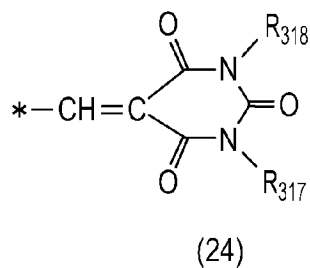
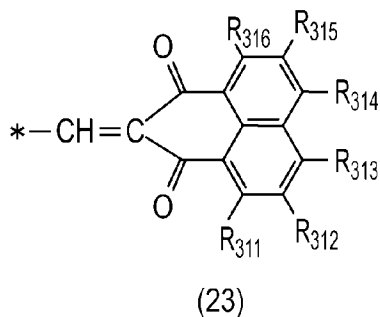
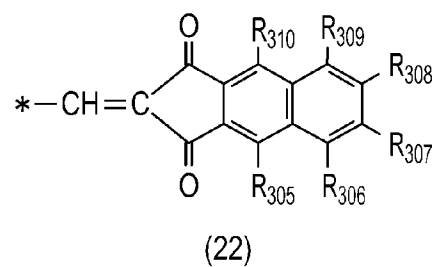
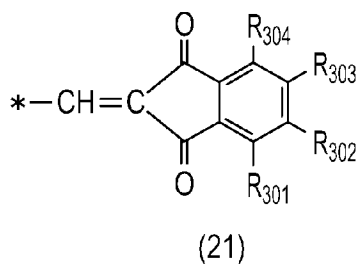


(式(1)において、 R_a 、 R_b 及び R_c のうちの少なくとも二個の置換基が結合して環構造を形成してもよい。)

[請求項5]

前記ビニル基が、下記一般式(21)乃至(25)のいずれかに示される置換基である、請求項4に記載の有機光電変換素子。

[化4]



(式(21)において、*は、結合手を表す。R₃₀₁乃至R₃₀₄は、それぞれ水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。

式(22)において、*は、結合手を表す。R₃₀₅乃至R₃₁₀は、それぞれ水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。

式(23)において、*は、結合手を表す。R₃₁₁乃至R₃₁₆は、それぞれ水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。

式(24)において、*は、結合手を表す。 R_{317} 及び R_{318} は、それぞれ水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。

式(25)において、*は、結合手を表す。 R_{319} 乃至 R_{321} は、それぞれ水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又はシアノ基を表す。)

[請求項6] 前記光電変換部が、第三の有機化合物層をさらに有し、
前記第三の有機化合物層が、前記第一の有機化合物層と前記電子捕集電極との間に配置され、
前記第三の有機化合物層が、前記第一の有機化合物層と接している、
請求項1乃至5のいずれか一項に記載の有機光電変換素子。

[請求項7] 請求項1乃至6のいずれか一項に記載の有機光電変換素子を複数有し、
複数の前記有機光電変換素子が面内方向に二次元に配置されている、
光エリアセンサ。

[請求項8] 受光する光の波長が異なる複数種類の有機光電変換素子を有し、
前記複数種類の有機光電変換素子のうち少なくとも一種類の有機光電変換素子が、
請求項1乃至6のいずれか一項に記載の有機光電変換素子であり、
前記複数種類の有機光電変換素子が、積層されている、有機光電変換装置。

[請求項9] 請求項8に記載の有機光電変換装置を複数有し、
複数の前記有機光電変換装置が、面内方向に二次元に配置される、
光エリアセンサ。

[請求項10] 複数の有機光電変換素子と、各前記有機光電変換素子のそれぞれに接続されるトランジスタと、を有し、
前記有機光電変換素子が、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の有

機光電変換素子であり、

前記有機光電変換素子が受光画素である、撮像素子。

[請求項11] 前記撮像素子が、前記受光画素に対応した光学フィルタを有する、請求項10に記載の撮像素子。

[請求項12] 前記光学フィルタが、赤外線以上の波長を透過するローパスフィルタ又は紫外線以下の波長を透過するロングパスフィルタのいずれかである、請求項11に記載の撮像素子。

[請求項13] 複数の前記受光画素のそれぞれに対応するように光学部材が配置される、請求項10乃至12のいずれか一項に記載の撮像素子。

[請求項14] 撮像光学系と、前記撮像光学系を通過した光を受光する撮像素子とを有し、前記撮像素子が、請求項10乃至13のいずれか一項に記載の撮像素子である、撮像装置。

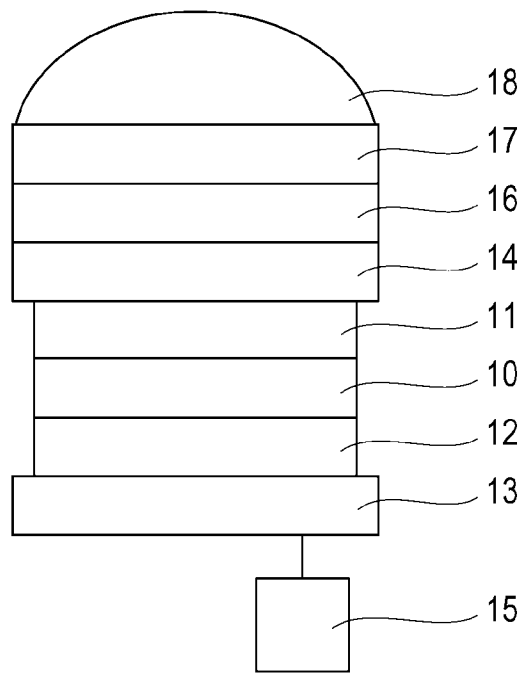
[請求項15] 撮像光学系と接合可能な接合部と、請求項10乃至13のいずれか一項に記載の撮像素子と、を有する、撮像装置。

[請求項16] 前記撮像装置が、デジタルカメラ又はデジタルスチルカメラである、請求項14又は15に記載の撮像装置。

[請求項17] 外部からの信号を受信する受信部をさらに有し、前記信号が、前記撮像装置の撮像範囲、撮像の開始及び撮像の終了のいずれかを制御する信号である、請求項14乃至16のいずれか一項に記載の撮像装置。

[請求項18] 取得した画像を外部に送信する送信部をさらに有する、請求項14乃至17のいずれか一項に記載の撮像装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42(2006.01)i, C07C13/32(2006.01)i, C07C13/62(2006.01)i,
C07C225/22(2006.01)i, C07C255/34(2006.01)i, C07C255/42(2006.01)i,
C07C255/50(2006.01)i, C07C255/52(2006.01)i, C07C255/58(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)

H01L51/42, C07C13/32, C07C13/62, C07C225/22, C07C255/34, C07C255/42,
C07C255/50, C07C255/52, C07C255/58, H01L27/146

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 A	JP 2013-41995 A (Fujifilm Corp.), 28 February 2013 (28.02.2013), paragraphs [0007] to [0085], [0166] to [0181], [0211] to [0241]; fig. 1 to 2 & WO 2013/024693 A1 & KR 10-2014-0066702 A & US 2014/0158859 A1 paragraphs [0009] to [0100], [0204] to [0225], [0258] to [0279]; fig. 1 to 2	1-4, 6-18 5
X Y A	WO 2011/093067 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 August 2011 (04.08.2011), paragraphs [0013] to [0081] & US 2012/0298203 A1 paragraphs [0019] to [0114] & EP 2530070 A1 & CN 102725260 A & KR 10-2012-0109597 A	1-3, 6 7-18 4-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
02 March 2017 (02.03.17)

Date of mailing of the international search report
21 March 2017 (21.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002692

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-49278 A (Fujifilm Corp.), 05 March 2009 (05.03.2009), paragraphs [0017] to [0114]; fig. 1 to 5 & US 2009/0050881 A1 paragraphs [0048] to [0138]; fig. 1 to 5	7-18
A	KUNG, Yun-Hua et al., Synthesis, Structures, and Physical Properties of Benzo[k] fluoranthene-Based Linear Acenes, Chemistry - A European Journal, 2010, Vol.16, Issue 20, p.5909-5919, DOI:10.1002/chem.200902695, particularly, Table 1-3	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002692

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H01L27/146(2006.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/42(2006.01)i, C07C13/32(2006.01)i, C07C13/62(2006.01)i, C07C225/22(2006.01)i,
C07C255/34(2006.01)i, C07C255/42(2006.01)i, C07C255/50(2006.01)i, C07C255/52(2006.01)i,
C07C255/58(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. H01L51/42, C07C13/32, C07C13/62, C07C225/22, C07C255/34, C07C255/42, C07C255/50, C07C255/52,
C07C255/58, H01L27/146

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 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
X A	JP 2013-41995 A (富士フイルム株式会社) 2013.02.28, [0007]-[0085], [0166]-[0181], [0211]-[0241], 図 1-2 & WO 2013/024693 A1 & KR 10-2014-0066702 A & US 2014/0158859 A1 [0009]-[0100], [0204]-[0225], [0258]-[0279], 図 1-2	1-4, 6-18 5
X Y A	WO 2011/093067 A1 (出光興産株式会社) 2011.08.04, [0013]-[0081] & US 2012/0298203 A1 [0019]-[0114] & EP 2530070 A1 & CN 102725260 A & KR 10-2012-0109597 A	1-3, 6 7-18 4-5

☑ 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 2 . 0 3 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 3 . 2 0 1 7

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)

佐竹 政彦

2 K

5 5 5 5

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
Y	JP 2009-49278 A (富士フイルム株式会社) 2009. 03. 05, [0017]-[0114], 図 1-5 & US 2009/0050881 A1 [0048]-[0138], 図 1-5	7-18
A	KUNG, Yun-Hua et al., Synthesis, Structures, and Physical Properties of Benzo[k]fluoranthene-Based Linear Acenes, Chemistry - A European Journal, 2010, Vol.16, Issue 20, p. 5909-5919, DOI:10.1002/chem.200902695, 特に, Table 1-3	1-18