(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125526 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01) *H01L 27/146* (2006.01)
H01L 31/102 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057250

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 24 日(24.03.2011)

(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 2010-084407 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
特願 2010-249209 2010 年 11 月 5 日(05.11.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木　秀幸 (SUZUKI Hideyuki).

(74) 代理人: 高松　猛, 外 (TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号虎ノ門イーストビルディング９階　航栄特許事務所 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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

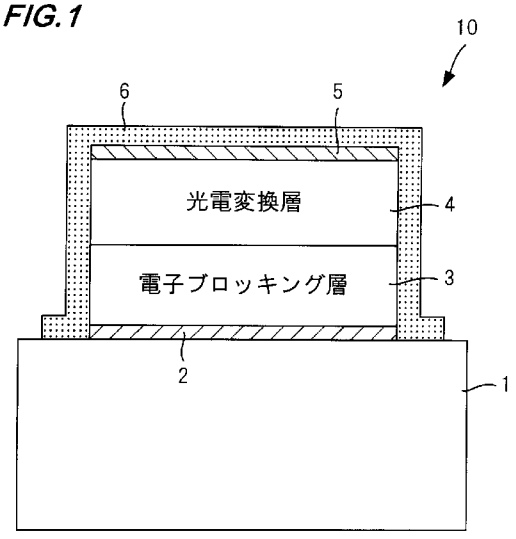
添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND IMAGE PICKUP ELEMENT

(54) 発明の名称 : 光電変換素子及び撮像素子

[図1]

FIG. 1



4 PHOTOELECTRIC CONVERSION LAYER
3 ELECTRON BLOCKING LAYER

(57) **Abstract**: Provided is a solid-state image pickup element using an organic photoelectric conversion element which, when applied to a photoelectric conversion element, functions as the photoelectric conversion element having high photoelectric conversion efficiency, has a small absolute value of a dark current, and exhibits good characteristic at temperatures between room temperature and 60°C. Also provided is an organic photoelectric conversion element the temperature dependence of the performance of which is sufficiently small. Specifically provided is a photoelectric conversion element including a pair of electrodes and a photoelectric conversion layer sandwiched between the pair of electrodes, said photoelectric conversion element being characterized in that the photoelectric conversion layer is a bulk hetero layer in which fullerene or a fullerene derivative and a p-type organic semiconductor material are mixed, the ionization potential of the photoelectric conversion layer is 5.2-5.6 eV inclusive, at least one electron blocking layer is provided between at least one electrode of the pair of electrodes and the photoelectric conversion layer, and the ionization potential of the electron blocking layer adjacent to the photoelectric conversion layer is larger than the ionization potential of the photoelectric conversion layer.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/125526 A1

光電変換素子に適用した場合に高い光電変換効率を有する光電変換素子として機能し、かつ、暗電流の絶対値が小さく、かつ室温～６０℃の温度下において、良好な特性を示す、有機光電変換素子を用いた固体撮像素子を提供する。さらに性能の温度依存性が十分小さい有機光電変換素子を提供する。 一対の電極と、前記一対の電極の間に挟持された光電変換層を含む光電変換素子であって、前記光電変換層がフラーレン又はフラーレン誘導体とｐ型有機半導体材料が混合されたバルクヘテロ層であり、前記光電変換層のイオン化ポテンシャルが５．２ｅＶ以上５．６ｅＶ以下であり、前記一対の電極の少なくとも一方の電極と、前記光電変換層との間に、少なくとも一層の電子ブロッキング層を備え、光電変換層と隣接する前記電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャルが前記光電変換層のイオン化ポテンシャルよりも大きいことを特徴とする光電変換素子。

明　細　書

発明の名称 ： 光電変換素子及び撮像素子

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子及び撮像素子に関する。

背景技術

[0002] 固体撮像素子としては、半導体中に光電変換部位を２次元的に配列して画素とし、各画素で光電変換により発生した信号をＣＣＤ回路やＣＭＯＳ回路により電荷転送、読み出しを行う平面型受光素子が広く用いられている。従来の光電変換部位は、一般にＳｉなどの半導体中にＰＮ接合を用いたフォトダイオード部が形成されたものが用いられている。

近年、多画素化が進む中で画素サイズが小さくなっており、フォトダイオード部の面積が小さくなり、開口率の低下、集光効率の低下及びその結果である感度低下が課題となっている。開口率等を向上させる手法として、有機材料を用いた有機光電変換膜を有する固体撮像素子が検討されている。

[0003] 有機化合物を用いた光電変換素子、及びそれを受光部として用いた固体撮像素子の開発が進められている。有機光電変換素子は、光を吸収し電荷を発生させる光電変換層、電極からの電荷注入を抑制する電荷ブロッキング層を積層した構造が開示されている（特許文献１）。電極からの電子注入を抑制する機能を有する電子ブロッキング層は、電子親和力を隣接する電極の仕事関数より１．３ｅＶ以上小さくすることで、電子注入を抑制している。従来は、光電流を効率よくとりだすために、電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャルを、隣接する光電変換層のイオン化ポテンシャルよりも小さく設計するのが通常であった。特許文献３には、電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャルが、隣接する光電変換層のイオン化ポテンシャルよいも大きな光電変換素子が記載されているが、測定時の暗電流は十分低い値ではなく、十分なＳ／Ｎは確保できていない。また特許文献３には光電変換層のイオン化ポテンシャルを５．２ｅＶ以上５．６ｅＶ以下にすることについて、開示は

ない。

また光電変換効率を高めるために、特許文献２ではｐ型有機半導体とｎ型有機半導体を混合した層を光電変換層（バルクヘテロ層）として用いている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開２００７－８８０３３号公報

特許文献2：日本国特開２００７－１２３７０７号公報

特許文献3：日本国特開２００９－５４６０６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 固体撮像素子は、５０℃以上の高温下で使用される場合もある。従って固体撮像素子に用いられる有機化合物を用いた光電変換素子も、想定される温度の範囲で性能を保持する必要がある。しかし、従来例では、光電変換素子の性能の温度依存性に関して考慮されていなかった。実際に検討を行ったところ、温度上昇に伴って光電変換素子の暗電流が大きく上昇してしまうという問題が発生し、固体撮像素子の撮像特性に影響を及ぼすことがわかった。

[0006] 本発明は、上記のような問題点を改善すべくなされたものであり、光電変換素子に適用した場合に高い光電変換効率を有する光電変換素子として機能し、かつ、暗電流の絶対値が小さく、かつ室温～６０℃の温度下において、良好な特性を示す、有機光電変換素子を用いた固体撮像素子を提供する。更に性能の温度依存性が十分小さい有機光電変換素子を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明による鋭意検討の結果、電極上に、電子ブロッキング層、光電変換層が積層された有機光電変換素子において、前記光電変換層がフラーレン又はフラーレン誘導体とｐ型有機半導体材料が混合されたバルクヘテロ層であり、前記光電変換層のイオン化ポテンシャルが５．２ｅＶ以上５．６ｅＶ以

下であり、前記電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャルを、隣接する前記光電変換層のイオン化ポテンシャルよりも大きく設計することで、上記の目的を達成することが分かった。

すなわち、上記課題は以下の手段によって解決することができる。

〔１〕

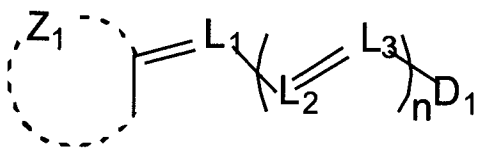
一対の電極と、前記一対の電極の間に挟持された光電変換層を含む光電変換素子であって、前記光電変換層がフラーレン又はフラーレン誘導体とｐ型有機半導体材料が混合されたバルクヘテロ層であり、前記光電変換層のイオン化ポテンシャルが５．２ｅＶ以上５．６ｅＶ以下であり、前記一対の電極の少なくとも一方の電極と、前記光電変換層との間に、少なくとも一層の電子ブロッキング層を備え、光電変換層と隣接する前記電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャルが前記光電変換層のイオン化ポテンシャルよりも大きいことを特徴とする光電変換素子。

〔２〕

前記ｐ型有機半導体材料が下記一般式（１）で表される化合物であることを特徴とする〔１〕に記載の光電変換素子。

[化1]

一般式（１）



（式中、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、又は、５員環及び６員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。L_1、L_2、及びL_3はそれぞれ独立に無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。D_1は原子群を表す。ｎは０以上の整数を表す。）

〔３〕

前記一対の電極が導電性膜及び透明導電性膜を含み、導電性膜、電子ブロ

ッキング層、光電変換層、及び透明導電性膜が、この順に積層されたことを特徴とする〔１〕又は〔２〕に記載の光電変換素子。

〔４〕

〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の光電変換素子を含むことを特徴とする光センサ。

〔５〕

〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の光電変換素子を備えたことを特徴とする撮像素子。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、高い光電変換効率を有する光電変換素子として機能し、かつ、その素子は低い暗電流を示し、耐光性に優れ、温度上昇による暗電流の増加幅を小さくすることが可能な光電変換素子及びそのような光電変換素子を備えた撮像素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一実施形態を説明するための有機光電変換素子の概略構成を示す断面模式図

[図2]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

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の光電変換素子は、透明導電性膜と導電性膜との間に挟持された光電変換層を含む光電変換素子であって、前記光電変換層がフラーレン又はフラーレン誘導体とｐ型有機半導体材料が混合されたバルクヘテロ層であり、前記光電変換層のイオン化ポテンシャルが５．２ｅＶ以上５．６ｅＶ以下であり、前記一対の電極の一方の電極と、前記光電変換層との間に、少なくとも一層の電子ブロッキング層を備え、光電変換層と隣接する前記電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャルが前記光電変換層のイオン化ポテンシャルよりも大きいことを特徴とする。光電変換層をイオン化ポテンシャルが５．２ｅＶ以上５．６ｅＶ以下のバルクヘテロ層にすることで、高い光電変換効

率を有し、光電変換層由来の暗電流の発生を抑制することができる。光電変換層と隣接する電荷ブロッキング層のイオン化ポテンシャルが光電変換層のイオン化ポテンシャルよりも大きいことにより電子ブロッキング層と光電変換層の界面における、暗電流の発生を抑制することができるという効果を奏する。

本発明の光電変換素子の一実施形態として、一対の電極と、前記一対の電極に挟持された光電変換層を含む光電変換素子であって、前記光電変換素子の暗電流の温度依存性が７０℃以下の温度領域で５０ｐＡ／（ｃｍ^2×５℃）以下であることが好ましく、より好ましくは１０ｐＡ／（ｃｍ^2×５℃）以下である。暗電流の温度依存性が上記の範囲であれば、高温下で使用した場合の性能の低下を防ぐことができる。

他の実施形態として、一対の電極と、前記一対の電極に挟持された光電変換層を含む光電変換素子であって、６５℃における前記光電変換素子の暗電流値と、６０℃における前記光電変換素子の暗電流値との差が５０ｐＡ／（ｃｍ^2×５℃）以下であることが更に好ましく、より好ましくは１０ｐＡ／（ｃｍ^2×５℃）以下である。

暗電流は、ＫＥＩＴＨＬＥＹ社の６４３０型ソースメータを使用し、遮光した光電変換素子にバイアス印加して、電流値を測定した。また、素子をブロックヒーターにより加熱して温度依存性を測定した。

また、本発明の光電変換素子の一実施形態として、３０℃における暗電流が１００ｐＡ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましく、より好ましくは１０ｐＡ／ｃｍ^{2}である。３０℃における暗電流が１００ｐＡ／ｃｍ^{2}以下であれば、光電変換素子を用いて撮像素子を作製した場合、光電変換素子起因で発生するノイズが撮像特性に影響を与えないという効果を奏する。

[0011] 以下、本発明に係る光電変換素子の好適な実施形態について説明する。本発明に係る光電変換素子は一対の電極が導電性膜及び透明導電性膜を含み、導電性膜、光電変換層、電子ブロッキング層、及び透明導電性膜がこの順に積層されているものでも良いが、好ましい態様は、導電性膜、電子ブロッキ

ング層、光電変換層、及び透明導電性膜がこの順に積層されているものである。

図１は、本発明の一実施形態を説明するための有機光電変換素子の概略構成を示す断面模式図である。図１に示す有機光電変換素子１０は、基板１と、基板１上に形成された電極２と、電極２上に形成された電子ブロッキング層３と、電子ブロッキング層３上に形成された光電変換層４と、光電変換層４上に形成された電極５と、電極５上に形成された封止層６とを備える。

[0012] 基板１は、シリコン基板、ガラス基板等である。

[0013] 電極２は、光電変換層４で発生した電荷のうちの正孔を捕集するための電極である。電極２は、ＩＴＯ（酸化インジウムスズ）、ＴｉＮ(窒化チタン)等の導電性材料で構成されている。

[0014] 光電変換層４は、光を受光し、その光量に応じた電荷を発生するものであり、有機の光電変換材料を含んで構成されている。具体的には、光電変換層４は、ｐ型有機半導体（ｐ型有機化合物）と、ｎ型有機半導体であるフラーレン又はフラーレン誘導体とを混合したバルクヘテロ構造の層とすることができる。

[0015] 電子ブロッキング層３は、電極２から光電変換層４に電子が注入されるのを抑制するための層である。電子ブロッキング層３は、有機材料又は無機材料、あるいはその両方を含んで構成されている。

[0016] 電極５は、光電変換層４で発生した電荷のうちの電子を捕集する電極である。電極５は、光電変換層４に光を入射させるために、光電変換層４が感度を持つ波長の光に対して十分に透明な導電性材料（例えばＩＴＯ）を用いる。電極５及び電極２間にバイアス電圧を印加することで、光電変換層４で発生した電荷のうち、正孔を電極２に、電子を電極５に移動させることができる。

[0017] 封止層６は、水、酸素等の有機材料を劣化させる因子が有機材料を含む光電変換層４に侵入するのを防ぐための層である。封止層６は、電極２、電子ブロッキング層３、光電変換層４、及び電極５を覆って形成されている。

[0018] このように構成された有機光電変換素子１０では、電極５を光入射側の電極としており、電極５上方から光が入射すると、この光が電極５を透過して光電変換層４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電極２に移動する。この電極２に移動した正孔を、その量に応じた電圧信号に変換して読み出すことで、光を電圧信号に変換して取り出すことができる。

[0019] なお、電子ブロッキング層３は、複数層で構成してあってもよい。このようにすることで、電子ブロッキング層３を構成する各層の間に界面ができ、各層に存在する中間準位に不連続性が生じる。この結果、中間準位等を介した電荷の移動がしにくくなるため、電子ブロッキング効果を高めることができる。但し、電子ブロッキング層３を構成する各層が同一材料であると、各層に存在する中間準位が全く同じとなる場合も有り得るため、電子ブロッキング効果を更に高めるために、各層を構成する材料を異なるものにすることが好ましい。

[0020] また、電極２において電子を捕集し、電極５において正孔を捕集するようにバイアス電圧を印加してもよい。この場合には電子ブロッキング層３と光電変換層４の配置を入れ替えれば良い。

[0021] また、電極５で捕集された電子又は正孔をその量に応じた電圧信号に変換して外部に取り出すようにしてもよい。

[0022] 次に、有機光電変換素子１０の製造方法について説明する。

[0023] まず、基板１の上にＩＴＯを例えばスパッタ法により成膜して電極２を形成する。次に、電極２上に電子ブロッキング材料を例えば蒸着により成膜して、電子ブロッキング層３を形成する。

[0024] 次に、電子ブロッキング層３上に、ｐ型有機半導体とフラーレン又はフラーレン誘導体とを例えば蒸着して光電変換層４を形成する。次に、光電変換層４上に、例えばＩＴＯをスパッタ法により成膜して電極５を形成する。次に、電極５及び基板１上に酸化シリコンを例えば蒸着により成膜して、封止層６を形成する。

[0025] 次に、有機光電変換素子１０を用いた撮像素子の構成例について説明する。

[0026] ［光センサ］

光電変換素子は光電池と光センサに大別できるが、本発明の光電変換素子は光センサに適している。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、前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ことができる。本発明の光電変換素子は、ラインセンサでは、スキャナー等の様に光学系及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、機能上は問題にならない。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。

[0027] ［撮像素子］

次に、光電変換素子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等な構成・作用を有する部材等については、図中に同一符号又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。

[0028] 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。

[0029] この撮像素子は、図１に示したような構成の複数の有機光電変換素子と、各有機光電変換素子の光電変換層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、複数の有機光電変換素子が１次元状又は二次元状に配列された構成となっている。

[0030] 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１０４と、接続部１０５と、接続部１０６と、有機層１０７と、対向電極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、読出し回路１１６とを備える。

[0031] 画素電極１０４は、図１に示した有機光電変換素子１０の電極２と同じ機能を有する。対向電極１０８は、図１に示した有機光電変換素子１０の電極５と同じ機能を有する。有機層１０７は、図１に示した有機光電変換素子１０の電極２及び電極５間に設けられる層と同じ構成である。封止層１１０は、図１に示した有機光電変換素子１０の封止層６と同じ機能を有する。画素電極１０４と、これに対向する対向電極１０８の一部と、これら電極で挟まれる有機層１０７と、画素電極１０４に対向する緩衝層１０９及び封止層１１０の一部とが、有機光電変換素子を構成している。

[0032] 基板１０１は、ガラス基板又は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１０５が形成されている。

[0033] 有機層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有機光電変換素子で共通の１つの層である。

[0034] 対向電極１０８は、有機層１０７上に設けられた、全ての有機光電変換素

子で共通の１つの電極である。対向電極１０８は、有機層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と電気的に接続されている。

[0035] 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とを電気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及び接続電極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。

[0036] 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、ＭＯＳ回路、又は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を介して電気的に接続されている。

[0037] 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同士の間に設けられており、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。

[0038] 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有機層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。

[0039] このように構成された撮像素子１００では、光が入射すると、この光が有機層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。

[0040] 撮像素子１００の製造方法は、次の通りである。

[0041] 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、及び絶縁層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。

[0042] 次に、複数の画素電極１０４上に、有機層１０７を例えば真空加熱蒸着法によって形成する。次に、有機層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。

[0043] 以下では、上述した有機光電変換素子の構成要素（電子ブロッキング層３、光電変換層４、電極２、電極５、封止層６）の詳細について説明する。

[0044] [光電変換層]

光電変換層４は、光を受光して、その光量に応じた電荷を発生する有機の光電変換材料を含んで構成された層である。光電変換層４の材料としては、可視光に感度を持つ材料を用いることが好ましい。

本発明の効果は、光電変換層がフラーレンとｐ型有機半導材料とのバルクヘテロ層であり、かつ光電変換層のイオン化ポテンシャルが、５．２ｅＶ以上５．６ｅＶ以下であり、かつ、光電変換層と隣接する電荷ブロッキング層のイオン化ポテンシャルよりも小さいことにより達成することができる。５．２ｅＶ以上であれば光電変換層での暗電流の発生を抑制することができ、５．６ｅＶ以下であれば、光電変換素子の光電変換効率と耐光性を高くすることができる。光電変換層のイオン化ポテンシャルは、５．４ｅＶ～５．６ｅＶであることがより好ましい。

本発明における光電変換層のイオン化ポテンシャル（Ｉｐ）は、石英基板

上に有機材料を約１００ｎｍの膜厚で成膜し、光量５ｎＷ～１００ｎＷで、理研計器社製ＡＣ－２表面分析装置を用いて測定した値とする。

光電変換層４を構成するｐ型有機半導体材料（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である。更に詳しくは２つの有機材料を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物である。したがって、ドナー性有機化合物は、電子供与性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができる。なお、これに限らず、ｎ型有機半導体として用いた有機化合物よりもイオン化ポテンシャルの小さい有機化合物であればドナー性有機半導体として用いてよい。

[0045] ｐ型有機半導体材料としてはいかなる有機色素を用いてもよいが、好ましいものとしては、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素（ゼロメチンメロシアニン（シンプルメロシアニン）を含む）、３核メロシアニン色素、４核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素

、ペリノン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ジケトピロロピロール色素、ジオキサン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素、縮合芳香族炭素環系色素（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、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）が挙げられる。

[0046] 〔フラーレン又はフラーレン誘導体〕

光電変換層４はフラーレン又はフラーレン誘導体を含む。フラーレンとは、フラーレンC_{60}、フラーレンC_{70}、フラーレンC_{76}、フラーレンC_{78}、フラーレンC_{80}、フラーレンC_{82}、フラーレンC_{84}、フラーレンC_{90}、フラーレンC_{96}、フラーレンC_{240}、フラーレンC_{540}、ミックスドフラーレン、フラーレンナノチューブを表し、フラーレン誘導体とはこれらに置換基が付加された化合物のことを表す。

[0047] フラーレン誘導体の置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、又は複素環基である。アルキル基として更に好ましくは、炭素数１～１２までのアルキル基であり、アリール基、及び複素環基として好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、ベンズイミダゾール環、イミダゾピリジン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、又はフェナジン環であり、更に好ましくは、ベンゼ

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

[0048] 光電変換層４がフラーレン又はフラーレン誘導体を含むことで、フラーレン分子又はフラーレン誘導体分子を経由して、光電変換により発生した電荷を電極２又は電極５まで早く輸送できる。フラーレン分子又はフラーレン誘導体分子が連なった状態になって電子の経路が形成されていると、電子輸送性が向上して有機光電変換素子の高速応答性が実現可能となる。このためにはフラーレン又はフラーレン誘導体が光電変換層４体積比で４０％以上含まれていることが好ましい。もっとも、フラーレン又はフラーレン誘導体が多すぎるとｐ型有機半導体が少なくなって接合界面が小さくなり励起子解離効率が低下してしまう。

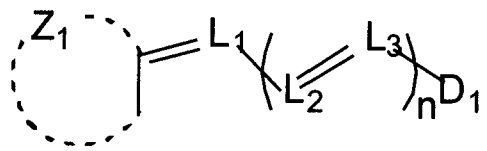
[0049] 光電変換層４において、フラーレン又はフラーレン誘導体と共に混合されるｐ型有機半導体として、特許第４２１３８３２号公報等に記載されたトリアリールアミン化合物を用いると有機光電変換素子の高ＳＮ比が発現可能になり、特に好ましい。光電変換層４内のフラーレン又はフラーレン誘導体の比率が大きすぎると該トリアリールアミン化合物が少なくなって入射光の吸収量が低下する。これにより光電変換効率が減少するので、光電変換層４に含まれるフラーレン又はフラーレン誘導体は体積比で８５％以下の組成であることが好ましい。

ｐ型有機半導体材料は、下記一般式（１）で表される化合物であることが好ましい。

[0050]

[化2]

一般式（１）



[0051] （式中、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、又は、５員環及び６員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。L_1、L_2、及びL_3はそれぞれ独立に無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。D_1は原子群を表す。ｎは０以上の整数を表す。）

[0052] 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、又は、５員環及び６員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。５員環、６員環、又は、５員環及び６員環の少なくともいずれかを含む縮合環としては、通常メロシアニン色素で酸性核として用いられるものが好ましく、その具体例としては例えば以下のものが挙げられる。

[0053] （ａ）１，３－ジカルボニル核：例えば１，３－インダンジオン核、１，３－シクロヘキサンジオン、５，５－ジメチル－１，３－シクロヘキサンジオン、１，３－ジオキサン－４，６－ジオン等。

（ｂ）ピラゾリノン核：例えば１－フェニル－２－ピラゾリン－５－オン、３－メチル－１－フェニル－２－ピラゾリン－５－オン、１－（２－ベンゾチアゾイル）－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－トリケトヘキサヒドロピリミジン核：例えばバルビツル酸又は２－チオバルビツル酸及びその誘導体等。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位ジヘテロ環置換体等が挙げられる。

（ｆ）２－チオ－２，４－チアゾリジンジオン核：例えばローダニン及びその誘導体等。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位ヘテロ環置換ローダニン等が挙げられる。

[0054] （ｇ）２－チオ－２，４－オキサゾリジンジオン（２－チオ－２，４－（３Ｈ，５Ｈ）－オキサゾールジオン核：例えば３－エチル－２－チオ－２，４－オキサゾリジンジオン等。

（ｈ）チアナフテノン核：例えば３（２Ｈ）－チアナフテノン－１，１－ジオキサイド等。

（ｉ）２－チオ－２，５－チアゾリジンジオン核：例えば３－エチル－２－チオ－２，５－チアゾリジンジオン等。

（ｊ）２，４－チアゾリジンジオン核：例えば２，４－チアゾリジンジオン、３－エチル－２，４－チアゾリジンジオン、３－フェニル－２，４－チアゾリジンジオン等。

（ｋ）チアゾリン－４－オン核：例えば４－チアゾリノン、２－エチル－４－チアゾリノン等。

（ｌ）２，４－イミダゾリジンジオン（ヒダントイン）核：例えば２，４－イミダゾリジンジオン、３－エチル－２，４－イミダゾリジンジオン等。

（ｍ）２－チオ－２，４－イミダゾリジンジオン（２－チオヒダントイン）核：例えば２－チオ－２，４－イミダゾリジンジオン、３－エチル－２－チオ－２，４－イミダゾリジンジオン等。

（ｎ）イミダゾリン－５－オン核：例えば２－プロピルメルカプト－２－イミダゾリン－５－オン等。

（ｏ）３，５－ピラゾリジンジオン核：例えば１，２－ジフェニル－３，５－ピラゾリジンジオン、１，２－ジメチル－３，５－ピラゾリジンジオン等。

（ｐ）ベンゾチオフェン－３－オン核：例えばベンゾチオフェン－３－オン、オキソベンゾチオフェン－３－オン、ジオキソベンゾチオフェン－３－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。

[0055] Z_1で形成される環として好ましくは、１，３－ジカルボニル核、ピラゾリノン核、２，４，６－トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含み、例えばバルビツル酸核、２－チオバルビツール酸核）、２－チオ－２，４－チアゾリジンジオン核、２－チオ－２，４－オキサゾリジンジオン核、２－チオ－２，５－チアゾリジンジオン核、２，４－チアゾリジンジオン核、２，４－イミダゾリジンジオン核、２－チオ－２，４－イミダゾリジンジオン核、２－イミダゾリン－５－オン核、３，５－ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフェン－３－オン核、インダノン核であり、より好ましくは１，３－ジカルボニル核、２，４，６－トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含み、例えばバルビツル酸核、２－チオバルビツール酸核）、３，５－ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフェン－３－オン核、インダノン核であり、更に好ましくは１，３－ジカルボニル核、２，４，６－トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含み、例えばバルビツル酸核、２－チオバルビツール酸核）であり、特に好ましくは１，３－インダンジオン核、バルビツル酸核、２－チオバルビツール酸核及びそれらの誘導体である。

[0056] L_1、L_2、及びL_3はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。置換メチン基同士が結合して環（例、６員環例えばベンゼン環）を形成してもよい。置換メチン基の置換基は置換基Wが挙げられるが、L_1、L

$_2$、L_3は全てが無置換メチン基である場合が好ましい。

L_1～L_3は互いに連結して環を形成しても良く、形成する環として好ましくはシクロヘキセン環、シクロペンテン環、ベンゼン環、チオフェン環等が挙げられる。

[0057] 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事ができるか、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。

[0058] D_1は原子群を表す。前記D_1は－NR^a（R^b）を含む基であることが好ましく－NR^a（R^b）が置換したアリーレン基を表す場合が更に好ましい。R^a、R^bはそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表す。

[0059] D_1が表すアリーレン基としては、好ましくは炭素数6～30のアリーレン基であり、より好ましくは炭素数6～18のアリーレン基である。該アリーレン基は、後述の置換基Wを有していてもよく、好ましくは炭素数1～4のアルキル基を有していてもよい炭素数6～18のアリーレン基である。例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基、フェナントレニレン基、メチルフェニレン基、ジメチルフェニレン基等が挙げられ、フェニレン基又はナフチレン基が好ましい。

[0060] R^a、R^bで表される置換基としては後述の置換基Wが挙げられ、好ましくは、脂肪族炭化水素基（好ましくは置換されてよいアルキル基、アルケニル基）、アリール基（好ましくは置換されてよいフェニル基）、又はヘテロ環基である。

[0061] R^a、R^bが表すアリール基としては、それぞれ独立に、好ましくは炭素数6～30のアリール基であり、より好ましくは炭素数6～18のアリール基である。該アリール基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基を有していてもよい炭素数6～18のアリール基である。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、ビフェニル基等が挙げられ、フェニル基又はナフチル基が好ましい。

[0062] R^a、R^bが表すヘテロ環基としては、それぞれ独立に、好ましくは炭素数３～３０のヘテロ環基であり、より好ましくは炭素数３～１８のヘテロ環基である。該ヘテロ環基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数１～４のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基を有していてもよい炭素数３～１８のヘテロ環基である。また、R^a、R^bが表すヘテロ環基は縮環構造であることが好ましく、フラン環、チオフェン環、セレノフェン環、シロール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環からから選ばれる環の組み合わせ（同一でも良い）の縮環構造が好ましく、キノリン環、イソキノリン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、チエノチオフェン環、ビチエノベンゼン環、ビチエノチオフェン環が好ましい。

[0063] D_1、R^a、及びR^bが表すアリーレン基及びアリール基はベンゼン環又は縮環構造であることが好ましく、ベンゼン環を含む縮環構造であることがより好ましく、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環を挙げることができ、ベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環がより好ましく、ベンゼン環又はナフタレン環が更に好ましい。

[0064] 置換基Ｗとしてはハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基といっても良い）、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基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキル

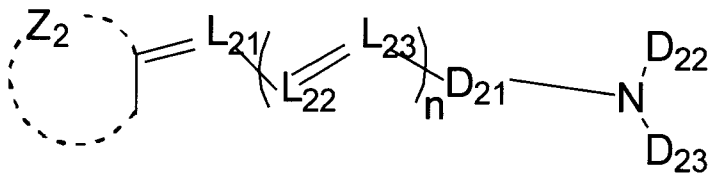
チオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（－Ｂ（ＯＨ）$_2$）、ホスファト基（－ＯＰＯ（ＯＨ）$_2$）、スルファト基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）、その他の公知の置換基が挙げられる。

一般式（１）で表される化合物は、特開２０００－２９７０６８号公報に記載の化合物であり、前記公報に記載のない化合物も、前記公報に記載の合成方法に準じて製造することができる。

一般式（１）で表される化合物は一般式（２）で表される化合物であることが好ましい。

[0065] [化3]

一般式（２）



[0066] （式中、Z_2、L_{21}、L_{22}、L_{23}、及びｎは一般式（１）におけるZ_1、L_1、L_2、L_3、及びｎと同義であり、その好ましい例も同様である。D_{21}は置換又は無置換のアリーレン基を表す。D_{22}、及びD_{23}はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。）

[0067] D_{21}が表すアリーレン基としては、D_1が表すアリーレン環基と同義であり、その好ましい例も同様である。

D_{22}、及びD_{23}が表すアリール基としては、それぞれ独立に、R^a、及びR^bが表すヘテロ環基と同義であり、その好ましい例も同様である。

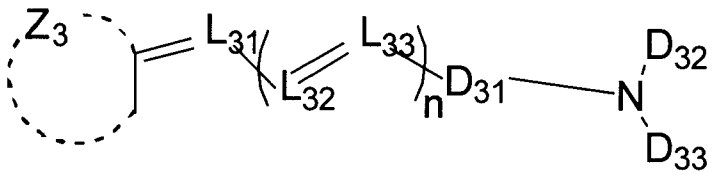
D_{21}とD_{22}、D_{21}とD_{23}はそれぞれ縮環構造をとっても良い。

[0068] 以下に一般式（１）で表される化合物の好ましい具体例を、一般式（３）を用いて示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

以下にｐ型有機材料の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0069] [化4]

一般式（３）

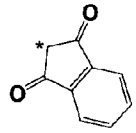
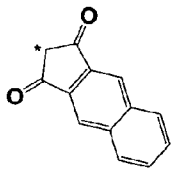
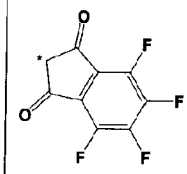
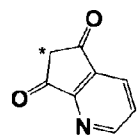
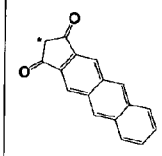
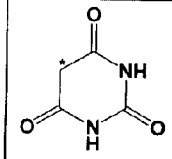
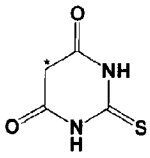
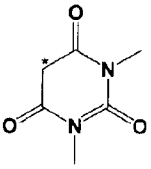
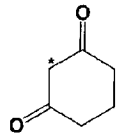
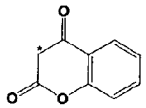
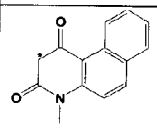
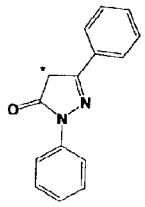


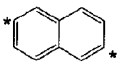
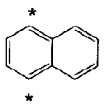
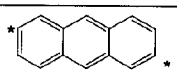
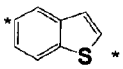
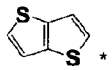
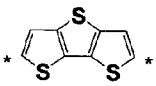
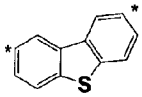
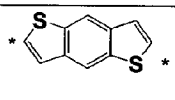
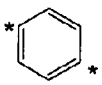
[0070] 式（３）中、Z_3は表１における Ａ－１～Ａ－１２のいずれかを表す。L_{31}がメチレンを表し、ｎが０を表す。D_{31}がＢ－１～Ｂ－９のいずれかであり、D_{32}、及びD_{33}がＣ－１～Ｃ－１８のいずれかを表す。Z_3としては、Ａ－１又はＡ－２が好ましく、D_{32}、及びD_{33}はＣ－１、Ｃ－２、Ｃ－１０、Ｃ－１５、Ｃ－１７、Ｃ－１８から選択されることが好ましく、D_{31}はＢ－１であることが好ましい。 D_{31}とD_{32}、D_{31}とD_{33}はそれぞれ縮環構造をとっても良い。

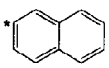
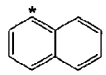
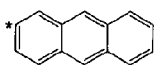
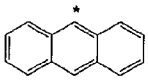
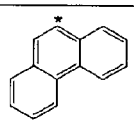
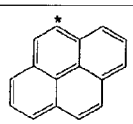
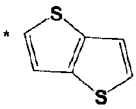
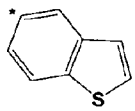
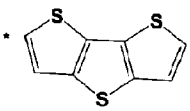
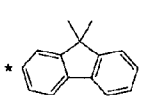
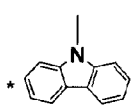
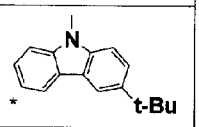
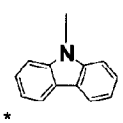
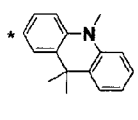
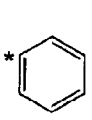
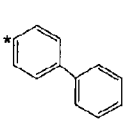
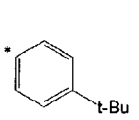
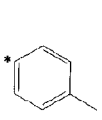
[0071]

[表1]

表１（表１中「＊」は結合位置を表す）

A－1	A－2	A－3	A－4	A－5	A－6
					
A－7	A－8	A－9	A－10	A－11	A－12
					

B－1	B－2	B－3	B－4	B－5	B－6
					
B－7	B－8	B－9			
					

C－1	C－2	C－3	C－4	C－5	C－6
					
C－7	C－8	C－9	C－10	C－11	C－12
					
C－13	C－14	C－15	C－16	C－17	C－18
					

[0072] 特に好ましいｐ型有機材料としては、染料若しくは５個以上の縮環構造を持たない材料（縮環構造を０～４個、好ましは１～３個有する材料）が挙げ

られる。有機薄膜太陽電池で一般的に使用されている顔料系ｐ型材料を用いると、ｐｎ界面での暗電流が増大しやすい傾向になること、結晶性の粒界でのトラップにより光応答が遅くなりがちであることから、撮像素子用として用いることが難しい。このため、結晶化しにくい染料系のｐ型材料、若しくは５個以上の縮環構造を持たない材料が撮像素子用に好ましく用いることができる。

[0073] 一般式（１）で表される化合物の更に好ましい具体例は、一般式（３）における以下の置換基、連結基及び部分構造の組み合わせであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0074]

[表2]

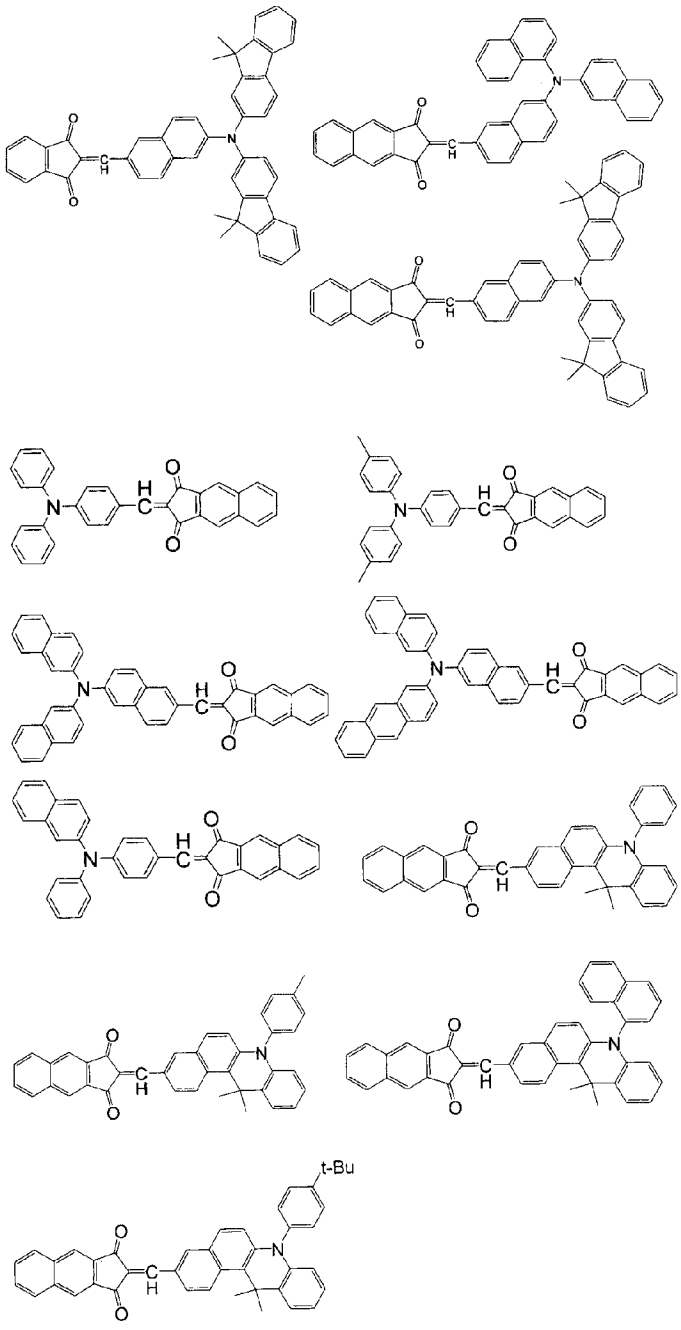
表２

化合物	Z_3 *	L_{31}	n	D_{31}	D_{32}	D_{33}
1	A-1	CH	0	B-9	C-1	C-1
2	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-1
3	A-3	CH	0	B-9	C-15	C-15
4	A-4	CH	0	B-9	C-15	C-15
5	A-5	CH	0	B-9	C-15	C-15
6	A-10	CH	0	B-9	C-15	C-15
7	A-11	CH	0	B-9	C-15	C-15
8	A-6	CH	0	B-1	C-15	C-15
9	A-7	CH	0	B-1	C-15	C-15
10	A-8	CH	0	B-1	C-15	C-15
11	A-9	CH	0	B-1	C-15	C-15
12	A-12	CH	0	B-1	C-15	C-15
13	A-2	CH	0	B-2	C-15	C-15
14	A-2	CH	0	B-3	C-15	C-15
15	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-15
16	A-2	CH	0	B-9	C-16	C-16
17	A-1	CH	0	B-9	C-16	C-16
18	A-2	CH	0	B-9	C-1	C-1
19	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-2
20	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-15
22	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-3
23	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-4
24	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-5
25	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-6
26	A-2	CH	0	B-9	C-7	C-7
27	A-2	CH	0	B-9	C-8	C-8
28	A-2	CH	0	B-1	C-10	C-10
29	A-2	CH	0	B-9	C-11	C-11
30	A-2	CH	0	B-9	C-12	C-12
31	A-2	CH	0	B-4	C-15	C-15
32	A-2	CH	0	B-5	C-15	C-15
33	A-2	CH	0	B-6	C-15	C-15
34	A-2	CH	0	B-7	C-15	C-15
35	A-2	CH	0	B-8	C-15	C-15
36	A-2	CH	0	B-1	C-15	C-15
37	A-2	CH	0	B-1	C-17	C-15
38	A-2	CH	0	B-1	C-18	C-15

[0075] なお、表２中のＡ－１～Ａ－１２、Ｂ－１～Ｂ－９、及びＣ－１～Ｃ－１６は表１に示したものと同義である。

[0076] 以下に一般式（１）で表される化合物の特に好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0077] [化5]



[0078] （分子量）

一般式（１）で表される化合物は、成膜適性の観点から、分子量が３００以上１５００以下であることが好ましく、３５０以上１２００以下であることがより好ましく、４００以上９００以下であることが更に好ましい。分子

量が小さすぎる場合では、成膜した光電変換膜の膜厚が揮発により減少してしまい、逆に分子量が大きすぎる場合では蒸着ができず、光電変換素子を作製できない。

[0079] （融点）

一般式（１）で表される化合物は、蒸着安定性の観点から、融点が２００℃以上であることが好ましく、２２０℃以上がより好ましく、２４０℃以上が更に好ましい。融点が低いと蒸着前に融解してしまい、安定に成膜できないことに加え、化合物の分解物が多くなるため、光電変換性能が劣化する。

[0080] （吸収スペクトル）

一般式（１）で表される化合物の吸収スペクトルのピーク波長は、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以下であることが好ましく、４８０ｎｍ以上７００ｎｍ以下がより好ましく、５１０ｎｍ以上６８０ｎｍ以下であることが更に好ましい。

[0081] （ピーク波長のモル吸光係数）

一般式（１）で表される化合物は、光を効率よく利用する観点から、モル吸光係数は高ければ高いほどよい。吸収スペクトル（クロロホルム溶液）が、波長４００ｎｍから７００ｎｍまでの可視領域において、モル吸光係数は２００００$M^{-1}cm^{-1}$以上が好ましく、３００００$M^{-1}cm^{-1}$以上がより好ましく、４００００$M^{-1}cm^{-1}$以上が更に好ましい。

[0082] ［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］

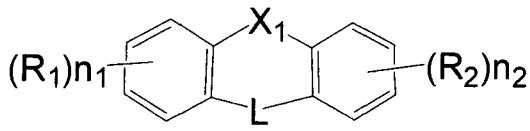
［電子ブロッキング層］

電子ブロッキング層３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’，

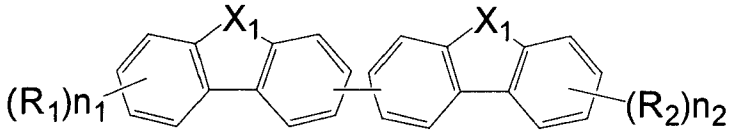
４”－トリス（Ｎ－（３－メチルフェニル）Ｎ－フェニルアミノ）トリフェニルアミン（ｍ－ＭＴＤＡＴＡ）、ポルフィン、テトラフェニルポルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポリフィリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジザゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アニールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体などを用いることができ、高分子材料では、フェニレンビニレン、フルオレン、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、充分な正孔輸送性を有する化合物であれば用いることは可能である。

[0083] 電子ブロッキング層３に使用する材料としては、下記一般式（１－Ａ１）又は一般式（１－Ａ２）で示される化合物を用いることが好ましい。

[0084] [化6]



(1-A1)



(1-A2)

[0085] 一般式（１－Ａ１）及び一般式（１－Ａ２）中、R_1及びR_2はそれぞれ独立に、アルキル基で置換されていてもよい、ヘテロ環基を表す。X_1はそれぞれ独立に炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ケイ素原子を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。Ｌは、単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレ

ン基、アリーレン基、２価の複素環基、又はイミノ基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。n_1及びn_2はそれぞれ独立に、１～４の整数を表す。

[0086] R_1及びR_2が表すヘテロ環基としては、２～５個の単環からなる縮合環を含んでいてもよい。また、好ましくは炭素数６～３０であり、より好ましくは炭素数６～２０である。

[0087] また、ヘテロ環基に置換してもよいアルキル基としては、炭素数１～６のアルキル基であることが好ましく、直鎖状・分岐状のアルキル基でもよいし、環状のアルキル基（シクロアルキル基）でもよく、複数のアルキル基が互いに結合して環（例えば、ベンゼン環）を形成してもよいが、好ましくは分岐アルキル基である。該アルキル基として具体的にはメチル基、エチル基、イソプロピル基、ｔ－ブチル基、ネオペンチル基を挙げることができ、ｔ－ブチル基が好ましい。

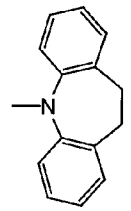
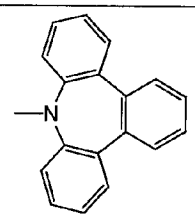
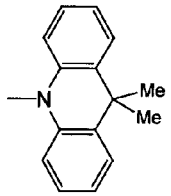
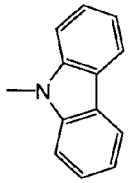
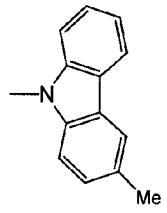
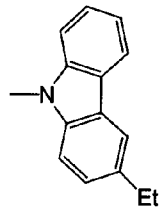
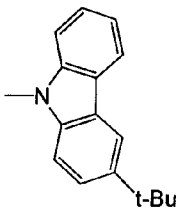
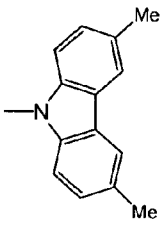
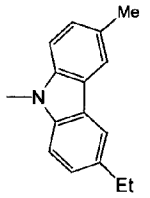
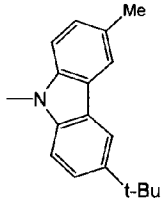
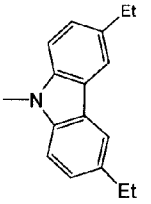
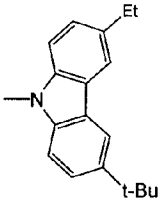
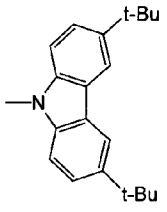
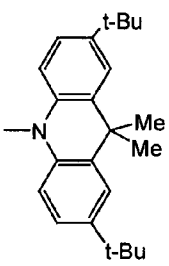
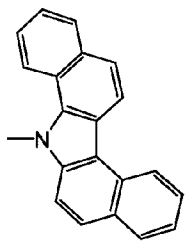
[0088] Ｌは、単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、２価の複素環基、又はイミノ基を表す。Ｌは、単結合、炭素数１～１２のアルキレン基、炭素数２～１２のアルケニレン基（例えば－CH_2＝CH_2－）、炭素数６～１４のアリーレン基（例えば１，２－フェニレン基、２，３－ナフチレン基）、炭素数４～１３の複素環基、酸素原子、硫黄原子、炭素数１～１２の炭化水素基（好ましくはアリール基又はアルキル基）を有するイミノ基（例えばフェニルイミノ基、メチルイミノ基、ｔ－ブチルイミノ基）が好ましく、単結合、炭素数１～６のアルキレン基（例えばメチレン基、１，２－エチレン基、１，１－ジメチルメチレン基）、酸素原子、硫黄原子、炭素数１～６のイミノ基が更に好ましく、単結合又は炭素数１～６のアルキレン基が特に好ましい。

Ｌがアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、２価の複素環基、又はイミノ基を表す場合、これらは更に置換基を有していてもよい。該更なる置換基としては、アルキル基

、ハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環が挙げられる。

[0089] R_1及びR_2が表すアルキル基で置換されていてもよいヘテロ環基としては、下記Ｎ１～Ｎ１５を挙げることができる。好ましくはＮ２、Ｎ４、Ｎ１３、Ｎ１４、Ｎ１５である。

[0090] [化7]

N 1	N 2	N 3	N 4
			
N 5	N 6	N 7	N 8
			
N 9	N 10	N 11	N 12
			
N 13	N 14	N 15	
			

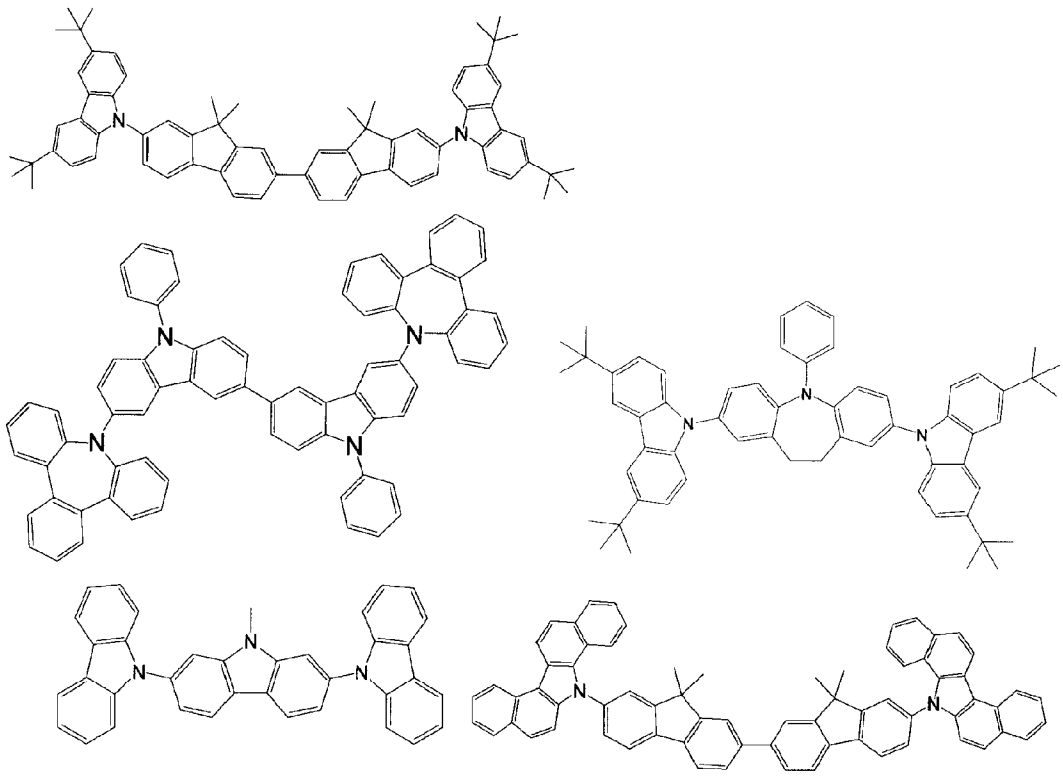
[0091] X_1が有する置換基としては、アルキル基又はアリール基が好ましい。

アルキル基としては、好ましくは炭素数１～４のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イゾプロピル基、又はｔ－ブチル基が挙げられ、メチル基であることがより好ましい。

アリール基としては、好ましくは炭素数６～２０のアリール基である。該アリール基は、アルキル基を有していてもよく、好ましくは炭素数１～４のアルキル基を有していてもよい炭素数６～１５のアリール基である。例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、９－ジメチルフルオレニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基等が挙げられ、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、９－ジメチルフルオレニル基好ましい。

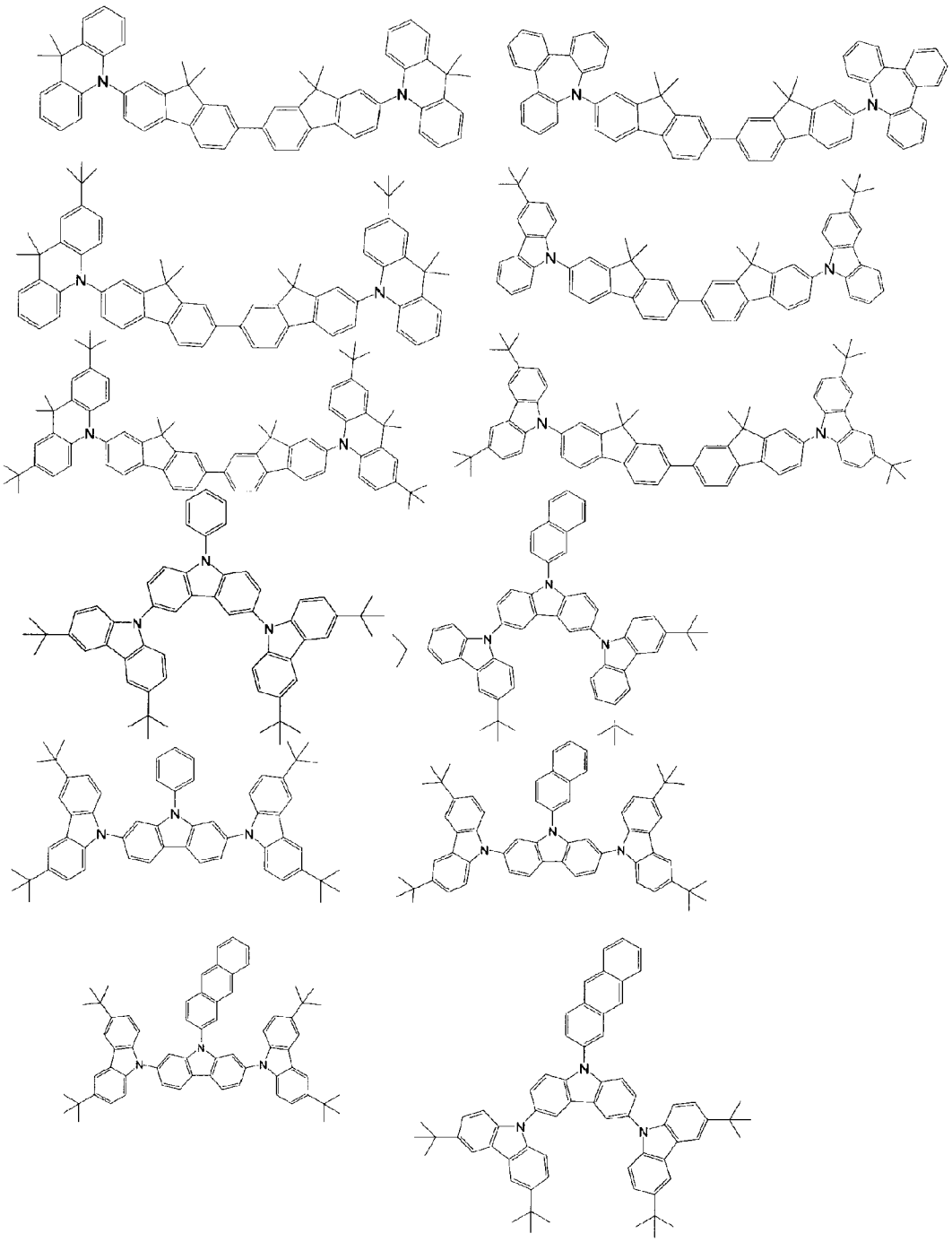
[0092] 電子ブロッキング層の材料として特に好ましいものとしては、下記式に示すものが挙げられる。

[0093] [化8]



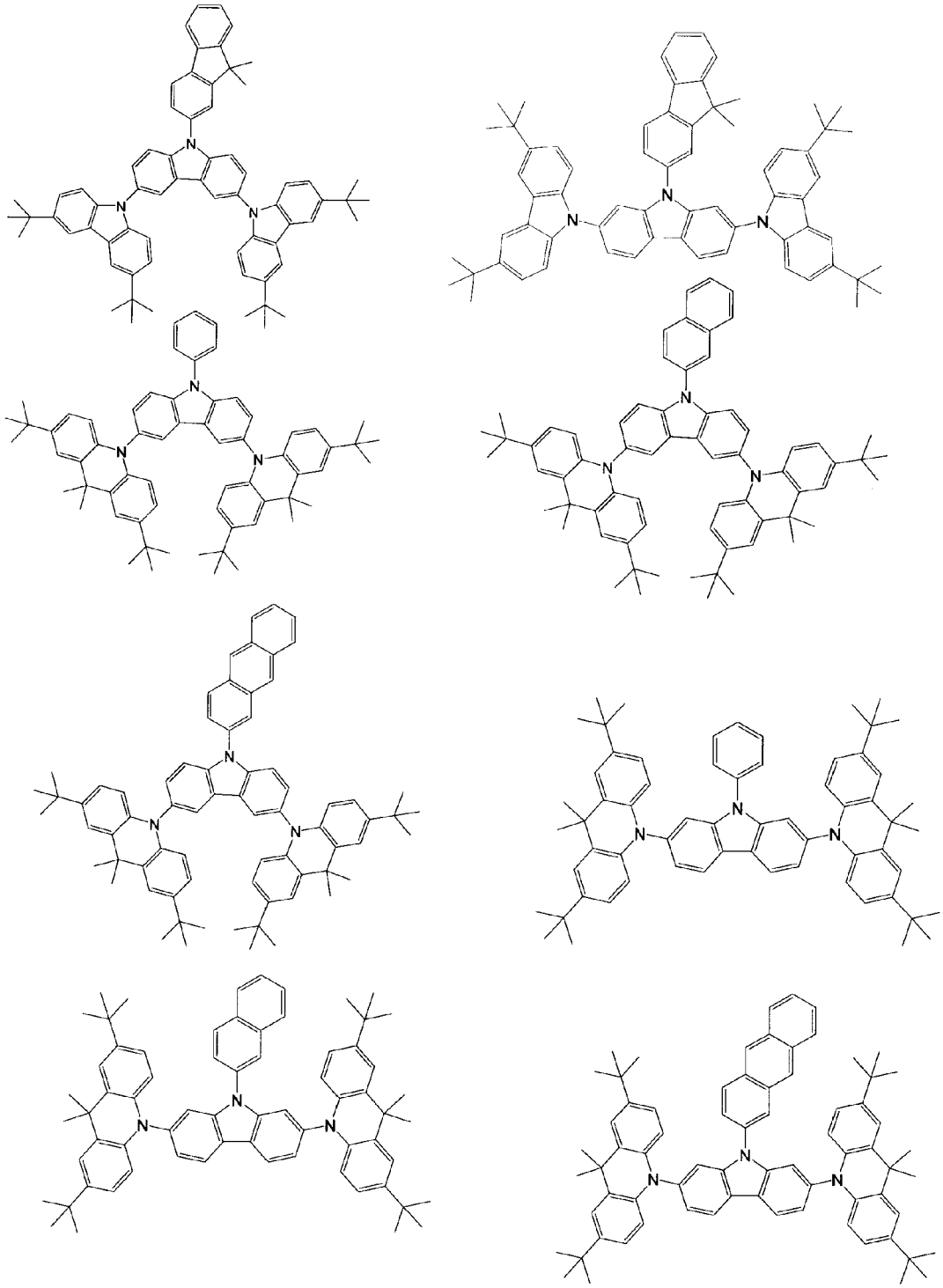
[0094]

[化9]



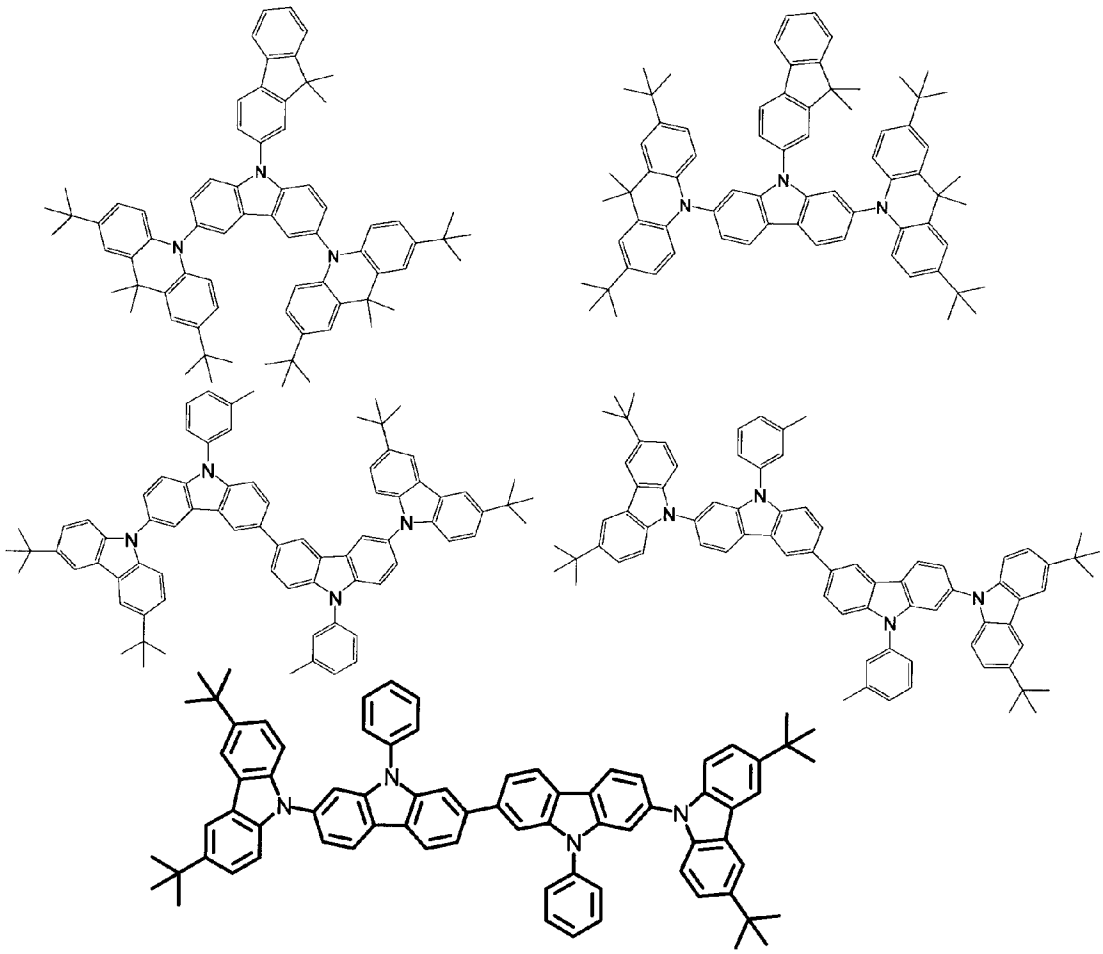
[0095]

[化10]



[0096]

[化11]



[0097] 電子ブロッキング層３としては無機材料を用いることもできる。一般的に、無機材料は有機材料よりも誘電率が大きいため、電子ブロッキング層３に用いた場合に、光電変換層４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３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。

[0098] 電子ブロッキング層３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、又は、複数層の場合には１つ又は２以上の層を無機材料からなる層とすることができる。

[0099] [画素電極]

電極２（画素電極１０４）の材料としては、例えば、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、これらの混合物等が挙げられる。具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ＩＴＯ）、酸化インジウム亜鉛（ＩＺＯ）、酸化インジウムタングステン（ＩＷＯ）、酸化チタン等の導電性金属酸化物、ＴｉＮ等の金属窒化物、金（Ａｕ）、白金（Ｐｔ）、銀（Ａｇ）、クロム（Ｃｒ）、ニッケル（Ｎｉ）、アルミニウム（Ａｌ）等の金属、更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、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化合物、これらとＩＴＯとの積層物、などが挙げられる。透明導電膜の材料として特に好ましいのは、ＩＴＯ、ＩＺＯ、ＴｉＮ、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫（ＡＴＯ）、弗素ドープ酸化錫（ＦＴＯ）、酸化亜鉛、アンチモンドープ酸化亜鉛（ＡＺＯ）、ガリウムドープ酸化亜鉛（ＧＺＯ）のいずれかの材料である。

[0100] 電極２の端部において該電極２の膜厚に相当する段差が急峻だったり、該電極２の表面に顕著な凹凸が存在したり、該電極２上に微小な塵埃（パーティクル）が付着したりすると、該電極２上の層が所望の膜厚より薄くなったり亀裂が生じたりする。そのような状態で該層上に電極５（対向電極１０８）を形成すると、欠陥部分における該電極２と該電極５の接触や電界集中により、暗電流の増大や短絡などの画素不良が発生する。更に、上記の欠陥は、電極２とその上の層の密着性や有機光電変換素子１０の耐熱性を低下させるおそれがある。

[0101] 上記の欠陥を防止して素子の信頼性を向上させるためには、電極２の表面粗さＲａが０．６ｎｍ以下であることが好ましい。電極２の表面粗さＲａが小さいほど、表面の凹凸が小さいことを意味し、表面平坦性が良好である。また、電極２上のパーティクルを除去するため、電子ブロッキング層３を形成する前に、半導体製造工程で利用されている一般的な洗浄技術により、基板を洗浄することが特に好ましい。

[0102] ［対向電極］

電極５（対向電極１０８）の材料としては、例えば、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、これらの混合物等が挙げられる。具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ＩＴＯ）、酸化インジウム亜鉛（ＩＺＯ）、酸化インジウムタングステン（ＩＷＯ）、酸化チタン等の導電性金属酸化物、ＴｉＮ等の金属窒化物、金（Ａｕ）、白金（Ｐｔ）、銀（Ａｇ）、クロム（Ｃｒ）、ニッケル（Ｎｉ）、アルミニウム（Ａｌ）等の金属、更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、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化合物、これらとＩＴＯとの積層物、などが挙げられる。透明導電膜の材料として特に好ましいのは、ＩＴＯ、ＩＺＯ、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫（ＡＴＯ）、弗素ドープ酸化錫（ＦＴＯ）、酸化亜鉛、アンチモンドープ酸化亜鉛（ＡＺＯ）、ガリウムドープ酸化亜鉛（ＧＺＯ）のいずれかの材料である。

[0103] ［封止層］

封止層６（封止層１１０）としては次の条件が求められる。

第一に、素子の各製造工程において溶液、プラズマなどに含まれる有機の光電変換材料を劣化させる因子の浸入を阻止して光電変換層を保護することが挙げられる。

第二に、素子の製造後に、水分子などの有機の光電変換材料を劣化させる因子の浸入を阻止して、長期間の保存／使用にわたって、光電変換層４の劣化を防止する。

第三に、封止層６を形成する際は既に形成された光電変換層を劣化させない。

第四に、入射光は封止層６を通じて光電変換層４に到達するので、光電変換層４で検知する波長の光に対して封止層６は透明でなくてはならない。

[0104] 封止層６は、単一材料からなる薄膜で構成することもできるが、多層構成にして各層に別々の機能を付与することで、封止層６全体の応力緩和、製造

工程中の発塵等によるクラック、ピンホールなどの欠陥発生の抑制、材料開発の最適化が容易になることなどの効果が期待できる。例えば、封止層６は、水分子などの劣化因子の浸透を阻止する本来の目的を果たす層の上に、その層で達成することが難しい機能を持たせた「封止補助層」を積層した２層構成を形成することができる。３層以上の構成も可能だが、製造コストを勘案するとなるべく層数は少ない方が好ましい。

[0105] ［原子層堆積法による封止層６の形成］

有機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。そのために、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）などで光電変換層全体を被覆して封止することが必要である。従来から、酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素やそれらの積層構成、それらと有機高分子の積層構成などを封止層として、各種真空成膜技術で形成されている。もっとも、これら従来の封止層は、基板表面の構造物、基板表面の微小欠陥、基板表面に付着したパーティクルなどによる段差において、薄膜の成長が困難なので（段差が影になるので）平坦部と比べて膜厚が顕著に薄くなる。このために段差部分が劣化因子の浸透する経路になってしまう。この段差を封止層で完全に被覆するには、平坦部において１μｍ以上の膜厚になるように成膜して、封止層全体を厚くする必要がある。

[0106] 画素寸法が２μｍ未満、特に１μｍ程度の撮像素子１００において、カラーフィルタ１１１と光電変換層との距離、すなわち封止層１１０の膜厚が大きいと、封止層１１０内で入射光が回折／発散してしまい、混色が発生する。このために、画素寸法が１μｍ程度の撮像素子１００は、封止層１１０全体の膜厚を減少させても素子性能が劣化しないような封止層材料／製造方法が必要になる。

[0107] 原子層堆積（ＡＬＤ）法は、ＣＶＤ法の一種で、薄膜材料となる有機金属化合物分子、金属ハロゲン化物分子、金属水素化物分子の基板表面への吸着／反応と、それらに含まれる未反応基の分解を、交互に繰返して薄膜を形成

する技術である。基板表面へ薄膜材料が到達する際は上記低分子の状態なので、低分子が入り込めるごくわずかな空間さえあれば薄膜が成長可能である。そのために、従来の薄膜形成法では困難であった段差部分を完全に被覆し（段差部分に成長した薄膜の厚さが平坦部分に成長した薄膜の厚さと同じ）、すなわち段差被覆性が非常に優れる。そのため、基板表面の構造物、基板表面の微小欠陥、基板表面に付着したパーティクルなどによる段差を完全に被覆できるので、そのような段差部分が光電変換材料の劣化因子の浸入経路にならない。封止層６の形成を原子層堆積法で行った場合は従来技術よりも効果的に必要な封止層膜厚を薄くすることが可能になる。

[0108] 原子層堆積法で封止層６を形成する場合は、先述した封止層６に好ましいセラミクスに対応した材料を適宜選択できる。もっとも、本発明の光電変換層は有機光電変換材料を使用するために、有機光電変換材料が劣化しないような、比較的に低温で薄膜成長が可能な材料に制限される。アルキルアルミニウムやハロゲン化アルミニウムを材料とした原子層堆積法によると、有機光電変換材料が劣化しない２００℃未満で緻密な酸化アルミニウム薄膜を形成することができる。特にトリメチルアルミニウムを使用した場合は１００℃程度でも酸化アルミニウム薄膜を形成でき好ましい。酸化珪素や酸化チタンも材料を適切に選択することで酸化アルミニウムと同様に２００℃未満で緻密な薄膜を形成することができ好ましい。

[0109] ［封止補助層］

原子層堆積法により形成した薄膜は、段差被覆性、緻密性という観点からは比類なく良質な薄膜形成を低温で達成できる。もっとも、薄膜材料の物性が、フォトリソグラフィ工程で使用する薬品で劣化してしまうことがある。例えば、原子層堆積法で成膜した酸化アルミニウム薄膜は非晶質なので、現像液や剥離液のようなアルカリ溶液で表面が侵食されてしまう。この場合は、原子層堆積法で形成した酸化アルミニウム薄膜上に、耐薬品性に優れる薄膜を形成しなくてはならず、すなわち、封止層６を保護する機能層となる封止補助層が必要になる。

[0110] 一方で、原子層堆積法のようなＣＶＤ法で形成した薄膜は内部応力が非常に大きな引張応力を持つ例が多く、半導体製造工程のように、断続的な加熱、冷却が繰返される工程や、長期間の高温／高湿度雰囲気下での保存／使用により、薄膜自体に亀裂の入る劣化が発生することがある。

[0111] 上記のような原子層堆積法で形成した封止層６の問題点を克服するために、例えば、スパッタ法などの物理的気相成膜（ＰＶＤ）法で成膜した耐薬品性に優れる金属酸化物、金属窒化物、金属窒化酸化物などのセラミクスのいずれか１つを含む封止補助層を設ける構成が好ましい。ここで、原子層堆積法で形成されたものを第一封止層とし、該第一封止層上に、ＰＶＤ法で形成され、金属酸化物、金属窒化物、金属窒化酸化物のいずれか１つを含むものを第二封止層とする。こうすれば、封止層６全体の耐薬品性を向上させることが容易になる。更に、スパッタ法などのＰＶＤ法で成膜したセラミクスは大きな圧縮応力を持つことが多く、原子層堆積法で形成した該第一封止層の引張応力を相殺することができる。従って、封止層６全体の応力が緩和され、封止層６自体の信頼性が高まるのみならず、封止層６の応力が光電変換層などの性能を悪化させ又は破壊してしまう不良の発生を、顕著に抑制することが可能になる。

[0112] 特に、第一封止層上に、スパッタ法で形成された、酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素のいずれか１つを含む第二封止層とを有する構成とすることが好ましい。

[0113] 第一封止層は、膜厚が０．０５μｍ以上、０．２μｍ以下であることが好ましい。また、第一封止層は、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタンのいずれかを含むことが好ましい。

実施例

[0114] 〔実施例１〕

下部電極／電子ブロッキング層／光電変換層／上部電極／封止層で構成された光電変換素子である。電子ブロッキング層、光電変換層、上部電極、封止層の順に形成する。下部電極はＴｉＮである。電子ブロッキング層は化合

物１で示される有機化合物を５．０×１０$^{-4}$Ｐａ以下の真空度で、真空蒸着法により、２Å／ｓｅｃの蒸着速度で、１００ｎｍの膜厚で形成した。光電変換層は化合物２で示される有機化合物とフラーレンＣ$_{60}$の混合膜（化合物２：Ｃ$_{60}$＝１：２（体積比））を、５．０×１０$^{-4}$Ｐａ以下の真空中で共蒸着により、４Å／ｓｅｃの蒸着速度で４００ｎｍの膜厚で形成する。上部電極はＩＴＯを高周波マグネトロンスパッタにより、１０ｎｍの膜厚で形成する。封止層は、一酸化珪素、酸化アルミニウム、窒化珪素の積層膜を形成した。一酸化珪素は、真空蒸着により１００ｎｍの膜厚で形成した。酸化アルミニウムは原子層堆積装置を使用し、２００ｎｍの膜厚で形成した。窒化珪素はマグネトロンスパッタにより、１００ｎｍの膜厚で形成した。

[0115] 〔実施例２〕

実施例１の化合物１を化合物３に変更した以外は実施例１と同様の操作を行い実施例２の光電変換素子を作製した。

[0116] 〔実施例３〕

実施例１の化合物１を化合物４に変更した以外は実施例１と同様の操作を行い実施例３の光電変換素子を作製した。

[0117] 〔実施例４〕

実施例１の光電変換層を化合物２で示される有機化合物とフラーレンＣ$_{60}$の混合膜（化合物２：Ｃ$_{60}$＝１：３（体積比））に変更した以外は実施例１と同様の操作を行い実施例４の光電変換素子を作製した。

[0118] 〔実施例５〕

実施例３の光電変換層を化合物７で示される有機化合物とフラーレンＣ$_{60}$の混合膜（化合物７：Ｃ$_{60}$＝１：２（体積比））に変更した以外は実施例３と同様の操作を行い実施例５の光電変換素子を作製した。

[0119] 〔実施例６〕

実施例３の光電変換層を化合物８で示される有機化合物とフラーレンＣ$_{60}$の混合膜（化合物８：Ｃ$_{60}$＝１：２（体積比））に変更した以外は実施例３と同様の操作を行い実施例６の光電変換素子を作製した。

[0120] 〔実施例７〕

実施例１の光電変換層を化合物１３で示される有機化合物とフラーレンC_{60}の混合膜（化合物１３：C_{60}＝１：２（体積比））に変更した以外は実施例１と同様の操作を行い実施例７の光電変換素子を作製した。

[0121] 〔比較例１〕

実施例１の化合物１を化合物５に変更した以外は実施例１と同様の操作を行い比較例１の光電変換素子を作製した。

[0122] 〔比較例２〕

実施例１の化合物１を化合物６に変更した以外は実施例１と同様の操作を行い比較例２の光電変換素子を作製した。

[0123] 〔比較例３〕

実施例１の光電変換層を化合物９で示される有機化合物とフラーレンC_{60}の混合膜（化合物９：C_{60}＝１：２（体積比））に変更した以外は実施例１と同様の操作を行い比較例３の光電変換素子を作製した。

[0124] 〔比較例４〕

実施例３の光電変換層を化合物１０で示される有機化合物とフラーレンC_{60}の混合膜（化合物１０：C_{60}＝１：２（体積比））に変更した以外は実施例３と同様の操作を行い比較例４の光電変換素子を作製した。

[0125] 〔比較例５〕

実施例１の光電変換層を化合物１１で示される有機化合物とフラーレンC_{60}の混合膜（化合物１１：C_{60}＝１：２（体積比））に変更した以外は実施例１と同様の操作を行い比較例５の光電変換素子を作製した。

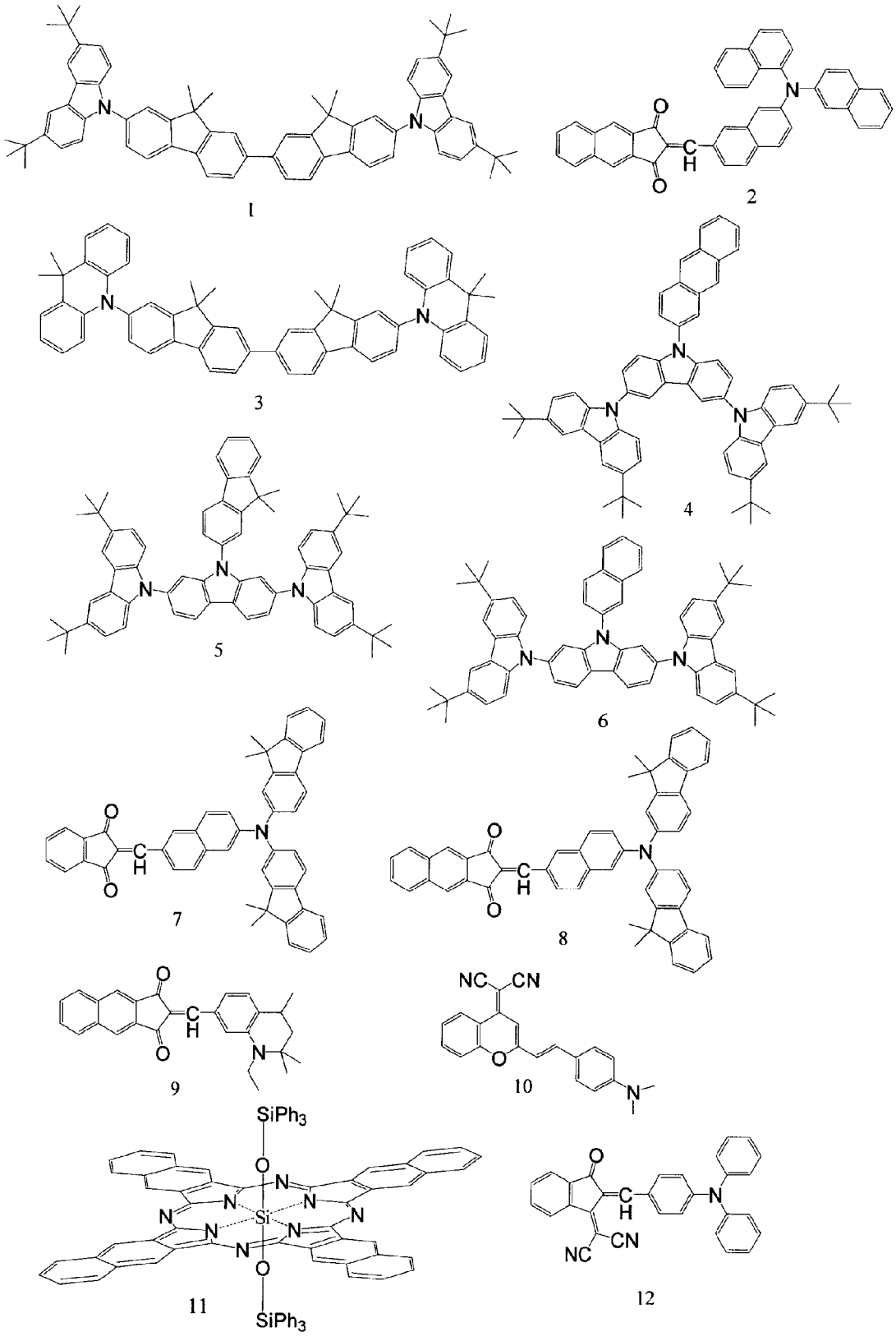
[0126] 〔比較例６〕

実施例１の光電変換層を化合物１２で示される有機化合物とフラーレンC_{60}の混合膜（化合物１２：C_{60}＝１：２（体積比））に変更した以外は実施例１と同様の操作を行い比較例６の光電変換素子を作製した。

[0127] 実施例及び比較例で使用した化合物１～１３を以下に示す。

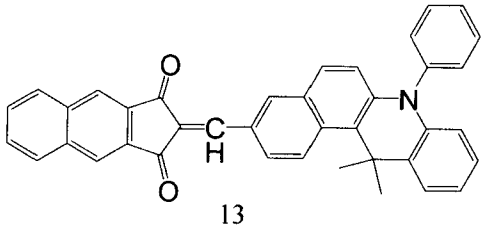
[0128]

[化12]



[0129]

[化13]



13

[0130] 表３に各材料を用いて作製した層のイオン化ポテンシャル（Ｉｐ）値を示す。

各層のＩｐは理研計器社製ＡＣ－２表面分析装置を用いて測定した。石英基板上に有機材料を約１００ｎｍの膜厚で成膜し、光量５ｎＷ～５０ｎＷで測定を行った。

[0131] [表3]

表3

	Ip
化合物1	5.65eV
化合物2＋C60(1:2)	5.5eV
化合物2＋C60(1:3)	5.54eV
化合物3	5.65eV
化合物4	5.56eV
化合物5	5.25eV
化合物6	5.3eV
化合物7+C60(1:2)	5.4eV
化合物8+C60(1:2)	5.32eV
化合物9+C60(1:2)	5.15eV
化合物10+C60(1:2)	5.14eV
化合物11+C60(1:2)	5.15eV
化合物12+C60(1:2)	5.63eV
化合物13+C60(1:2)	5.54eV

[0132] 作製した素子は、上部電極側に正のバイアスを２．０Ｅ＋５Ｖ／ｃｍ（２．０×１０^{5}Ｖ／ｃｍ）印加した状態で、素子の温度を３０℃、４０℃、６０℃、６５℃に調整して暗電流を測定し、外部量子効率を測定した。更に、暗電流と外部量子効率を測定後、素子に１０００ルクスの白色光を１０００時間照射し耐光試験を実施した。耐光試験後に、再び上部電極側に正のバイアスを２．０Ｅ＋５Ｖ／ｃｍ印加した状態で外部量子効率を測定した。暗電流

は、上部電極側に正のバイアスを２．０Ｅ＋５Ｖ／ｃｍ印加し、素子を遮光した状態で、ソースメータ（Ｋｅｉｔｈｌｅｙ社製　６４３０）で測定した。外部量子効率は、キセノンランプ（浜松ホトニクス社製　Ｌ２１９５）を光源とした白色光を、分光器で単色にし、ＮＤフィルターで光量調整して、上部電極側に正のバイアスを２．０Ｅ＋５Ｖ／ｃｍ印加した素子に、光照射した時に流れる光電流を測定した。

表４に、３０℃、４０℃、６０℃、６５℃における暗電流値及び６０℃、６５℃における暗電流値の差（電流値差）、及び耐光試験前後の各素子の最大吸収波長における外部量子効率を示す。

[0133]

[表4]

表4

	イオン化ポテンシャル		外部量子効率		暗電流(A/cm2)			電流値差(A/(cm^2×5℃))
	光電変換層	電子ブロッキング層	耐光試験前	耐光試験後	30℃	40℃	60℃	65℃	Δ(@65℃−@60℃)
実施例1	5.5eV	5.65eV	75%	75%	7.9E−11	9.9E−11	1.50E−10	1.67E−10	1.70E−11
実施例2	5.5eV	5.65eV	75%	75%	8.5E−11	1.07E−10	1.52E−10	1.73E−10	2.10E−11
実施例3	5.5eV	5.56eV	75%	75%	1.3E−10	1.62E−10	2.45E−10	2.87E−10	4.20E−11
実施例4	5.54eV	5.65eV	73%	73%	9.1E−11	1.14E−10	1.40E−10	1.55E−10	1.50E−11
実施例5	5.4eV	5.56eV	77%	77%	1.9E−10	2.17E−10	2.74E−10	3.15E−10	4.10E−11
実施例6	5.32eV	5.56eV	73%	73%	2.2E−10	2.54E−10	2.88E−10	3.11E−10	2.30E−11
実施例7	5.54eV	5.65eV	78%	78%	8.7E−11	1.14E−10	1.44E−10	1.62E−10	1.80E−11
比較例1	5.5eV	5.25eV	75%	75%	1.36E−10	3.55E−10	2.10E−09	3.13E−09	1.03E−09
比較例2	5.5eV	5.3eV	75%	75%	7.9E−11	2.03E−10	1.42E−09	1.98E−09	5.60E−10
比較例3	5.15eV	5.65eV	70%	70%	1.80E−10	3.9E−10	3.00E−09	4.32E−09	1.32E−09
比較例4	5.14eV	5.56eV	63%	63%	3.20E−10	5.15E−10	3.11E−09	4.24E−09	1.13E−09
比較例5	5.15eV	5.65eV	51%	51%	8.37E−10	1.32E−09	3.52E−09	4.62E−09	1.10E−09
比較例6	5.63eV	5.65eV	40%	22%	9.5E−11	1.33E−10	1.82E−10	2.25E−10	4.30E−11

[0134] 実施例１～７は、光電変換層のイオン化ポテンシャルが５．２ｅＶ以上５．６ｅＶ以下であり、光電変換層のイオン化ポテンシャルよりも、電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャルが大きいので、高い光電変換効率を有し、耐光試験後も効率の低下が無く、３０℃～６５℃の範囲で暗電流が十分小さい。比較例１及び２は、電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャルが光電変換層のイオン化ポテンシャルよりも小さいので、光電変換層と電子ブロッキング層の界面で電荷の沸きだしが起こり、温度の上昇とともに暗電流が大きく上昇してしまっている。比較例３、４、５は光電変換層のイオン化ポテンシャルが５．２ｅＶよりも小さいために、光電変換層内部で電荷の沸きだしが起こり、温度の上昇とともに暗電流が大きく上昇してしまっている。比較例６は、電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャルが、光電変換層のイオン化ポテンシャルよりも大きく、光電変換層のイオン化ポテンシャルが５．２ｅＶ以上であるので、暗電流は小さいが、光電変換層のイオン化ポテンシャルが５．６ｅＶよりも大きいために、耐光試験前に外部量子効率が低く、耐光試験後には、更に感度が低下してしまった。

[0135] 以上により、電極上に、電子ブロッキング層、光電変換層が積層された有機光電変換素子において、前記光電変換層がフラーレン又はフラーレン誘導体とｐ型有機半導体材料が混合されたバルクヘテロ層であり、前記光電変換層のイオン化ポテンシャルが５．２ｅＶ以上５．６ｅＶ以下であり、前記電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャルを、隣接する前記光電変換層のイオン化ポテンシャルよりも大きく設計することで、高い光電変換効率を有する光電変換素子として機能し、かつ、暗電流の絶対値が小さく、かつ室温～６０℃の温度下において、良好な特性を示す、有機光電変換素子を実現することができることが示された。

産業上の利用可能性

[0136] 本発明によれば、高い光電変換効率を有する光電変換素子として機能し、かつ、その素子は低い暗電流を示し、耐光性に優れ、温度上昇による暗電流の増加幅を小さくすることが可能な光電変換素子及びそのような光電変換素

子を備えた撮像素子を提供することができる。

[0137] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、２０１０年３月３１日出願の日本特許出願（特願２０１０－０８４４０７）及び、２０１０年１１月５日出願の日本特許出願（特願２０１０－２４９２０９）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0138]

１０	有機光電変換素子
１	基板
２	電極
３	電子ブロッキング層
４	光電変換層
５	電極
６	封止層
１００	撮像素子
１００	撮像素子

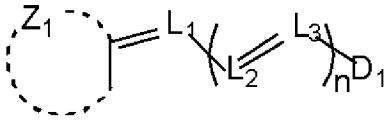
請求の範囲

[請求項1] 一対の電極と、前記一対の電極の間に挟持された光電変換層を含む光電変換素子であって、前記光電変換層がフラーレン又はフラーレン誘導体とｐ型有機半導体材料が混合されたバルクヘテロ層であり、前記光電変換層のイオン化ポテンシャルが５．２ｅＶ以上５．６ｅＶ以下であり、前記一対の電極の少なくとも一方の電極と、前記光電変換層との間に、少なくとも一層の電子ブロッキング層を備え、光電変換層と隣接する前記電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャルが前記光電変換層のイオン化ポテンシャルよりも大きいことを特徴とする光電変換素子。

[請求項2] 前記ｐ型有機半導体材料が下記一般式（１）で表される化合物であることを特徴とする請求項１に記載の光電変換素子。

一般式（１）

[化1]



（式中、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、又は、５員環及び６員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。L_1、L_2、及びL_3はそれぞれ独立に無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。D_1は原子群を表す。ｎは０以上の整数を表す。）

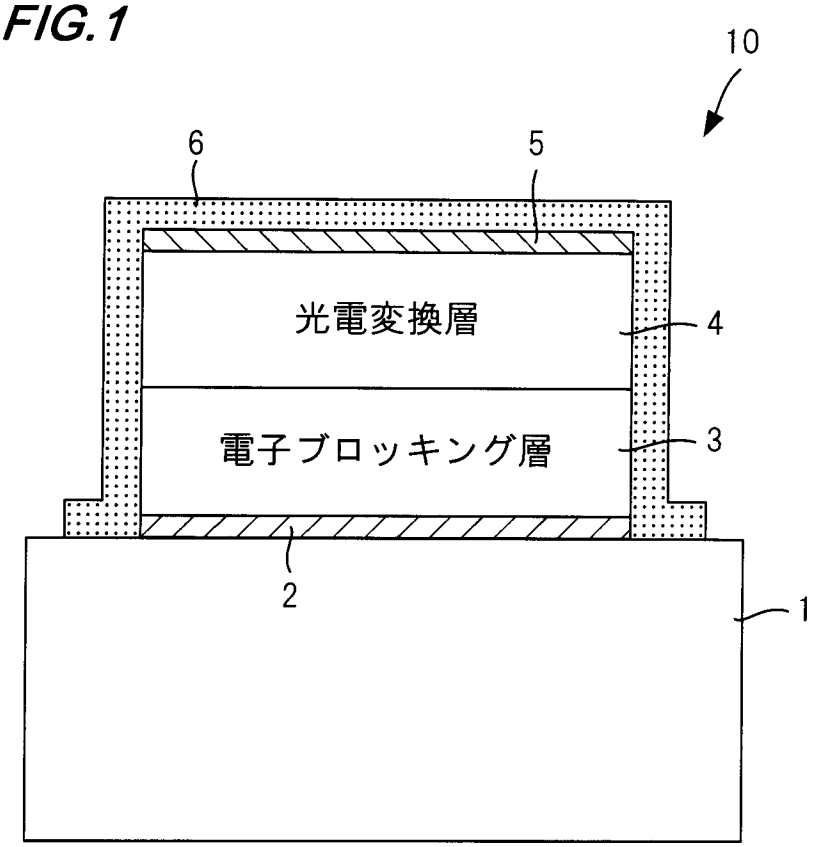
[請求項3] 前記一対の電極が導電性膜及び透明導電性膜を含み、導電性膜、電子ブロッキング層、光電変換層、及び透明導電性膜が、この順に積層されたことを特徴とする、請求項１又は２に記載の光電変換素子。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載の光電変換素子を含むことを特徴とする光センサ。

[請求項5] 請求項１～３のいずれか１項に記載の光電変換素子を備えたことを特徴とする撮像素子。

[図1]

FIG. 1



[図2]

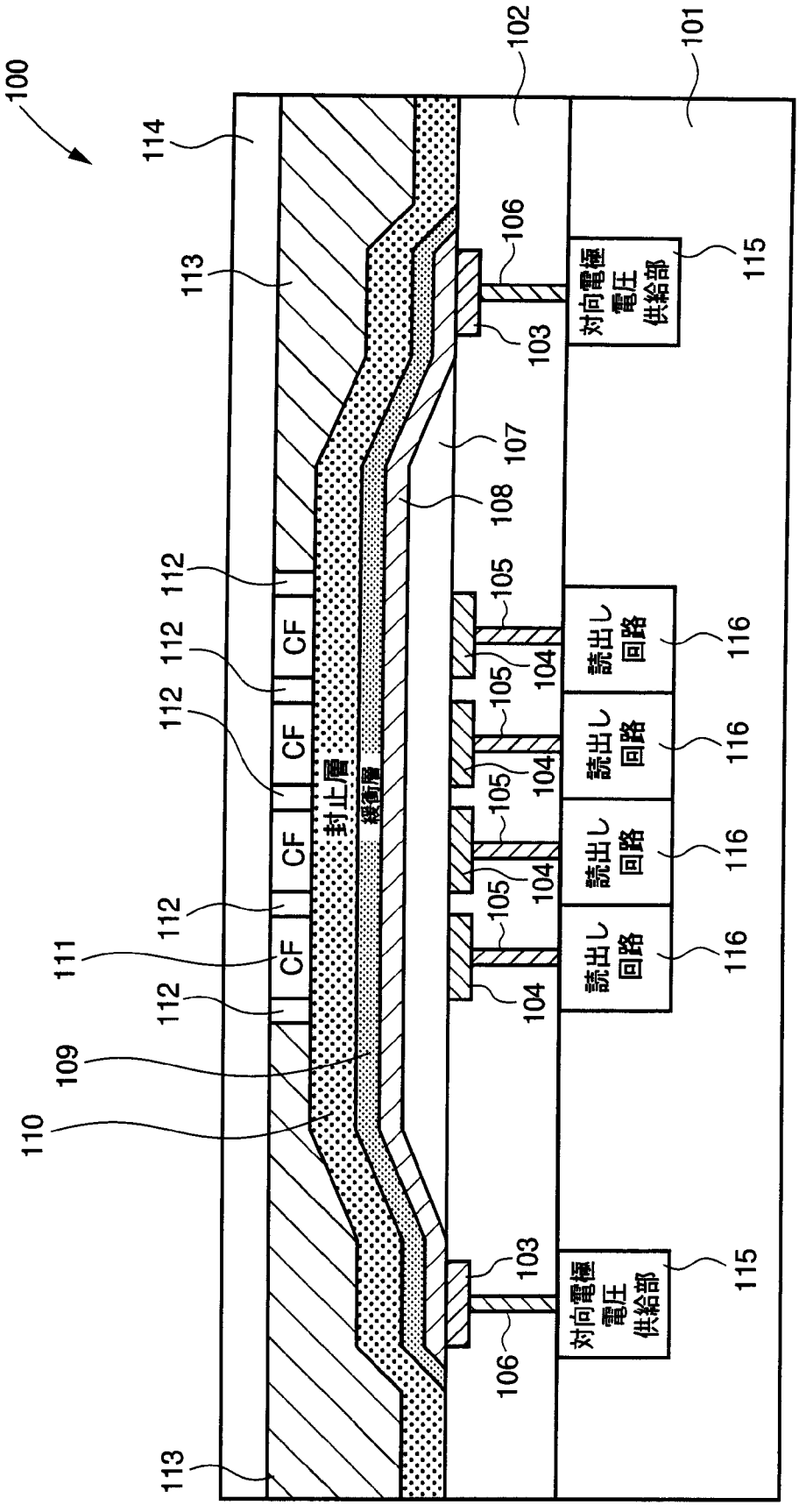

100
101
102
113
114
115
116
106
103
107
108
105
104
112
CF
封止層
緩衝層
111
109
110
対向電極
電圧
供給部
読出し
回路

FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/057250

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/42(2006.01)i, *H01L31/102*(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)
H01L51/42-51/48, H01L31/00-31/20, H01L27/14-27/148

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/0223566 A1 (Mitsui), 10 September 2009 (10.09.2009), & JP 2010-103457 A	1-5
X	JP 2007-88033 A (Fujifilm Corp.), 05 April 2007 (05.04.2007), & US 2007/0063156 A1	1-5

☐ 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	Date of mailing of the international search report
20 May, 2011 (20.05.11)	14 June, 2011 (14.06.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５７２５０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L51/42(2006.01)i, H01L31/102(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L51/42-51/48, H01L31/00-31/20, H01L27/14-27/148

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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）

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	US 2009/0223566 A1 (Mitsui) 2009.09.10, & JP 2010-103457 A	1-5
X	JP 2007-88033 A (富士フイルム) 2007.04.05, & US 2007/0063156 A1	1-5

☐　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 ２０．０５．２０１１	国際調査報告の発送日 １４．０６．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　２Ｋ　９２０７ 濱田　聖司 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５