



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109937489 B

(45) 授权公告日 2024. 03. 08

(21) 申请号 201780069863.6

(22) 申请日 2017.11.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109937489 A

(43) 申请公布日 2019.06.25

(30) 优先权数据
2016-220717 2016.11.11 JP
2017-177880 2017.09.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.05.10

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/039722 2017.11.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/088325 JA 2018.05.17

(73) 专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 发明人 盐原悟 山田直树 高桥哲生
镰谷淳 西出洋祐 宫下广和
山口智奈 岩胁洋伸 大类博挥
梶本典史 板桥真澄 伊藤健太郎

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所
11398

专利代理师 魏启学

(51) Int.Cl.
H10K 85/60 (2023.01)
H10K 39/32 (2023.01)
H10K 30/10 (2023.01)
H04N 25/63 (2023.01)

(56) 对比文件
CN 101069298 A, 2007.11.07
CN 1296645 A, 2001.05.23
US 2008055443 A1, 2008.03.06
US 2011036406 A1, 2011.02.17
CN 104221369 A, 2014.12.17
JP 2009290091 A, 2009.12.10
US 2010148216 A1, 2010.06.17
CN 1295721 A, 2001.05.16
WO 2014051007 A1, 2014.04.03
TW 201419511 A, 2014.05.16
CN 105742303 A, 2016.07.06
CN 102316264 A, 2012.01.11
CN 102447067 A, 2012.05.09 (续)

审查员 崔卫华

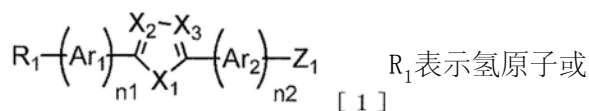
权利要求书2页 说明书26页 附图7页

(54) 发明名称

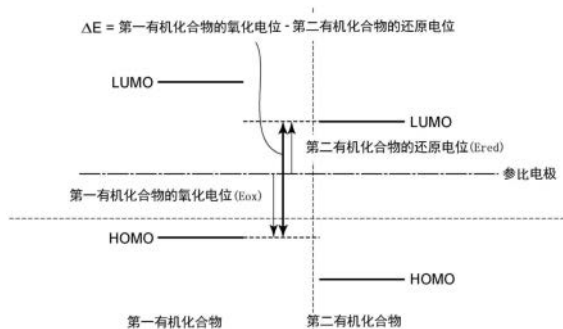
光电转换元件、摄像元件和摄像设备

(57) 摘要

本发明提供一种光电转换元件,其包括阳极、阴极和光电转换层,其特征在于:所述光电转换层包含第一有机化合物和第二有机化合物;所述第一有机化合物的氧化电位与所述第二有机化合物的还原电位之间的差等于或大于1.5[V];并且所述第一有机化合物为以下通式[1]的化合物、蒽蒹衍生物和金属配合物中的任一种,



取代基;Ar₁、Ar₂和Z₁表示取代基;n₁和n₂表示0至4的整数;X₁至X₃表示氮原子、硫原子、氧原子、或碳原子。



CN 109937489 B

[转续页]

[接上页]

(56) 对比文件

Brusso,etal..Two-Dimensional Structural Motif in Thienoacene Semiconductors: Synthesis, Structure, and Properties of Tetrathienoanthracene Isomers.《Chem. Mater.》.2008,(第20期),第2484-2494页.

Jeux etc..Push-Pull Triphenylamine chromophore Syntheses and Optoelectronic Characterizations.《ChemPlusChem》.2015,第697-703页.

Zihua Xu etc..Improvement of photovoltaic response based on enhancement of spin-orbital coupling and triplet states in organic solar cells.《JOURNAL OF APPLIED PHYSICS》.2008,第043909-1至043909-7页.

Jeux etc..Push-Pull Triphenylamine chromophore Syntheses and Optoelectronic

Characterizations.《ChemPlusChem》.2015,第697-703页.

Zihua Xu etc..Improvement of photovoltaic response based on enhancement of spin-orbital coupling and triplet states in organic solar cells.《JOURNAL OF APPLIED PHYSICS》.2008,第043909-1至043909-7页.

LIU GuiLin.Photo-electrochemical water splitting system with three-layer n-type organic semiconductor film as photoanode under visible irradiation.《SCIENCE CHINA Chemistry》.2011,全文.

Jeux etal..Push-Pull Triphenylamine chromophore Syntheses and Optoelectronic Characterizations.《ChemPlusChem》.2015,

Jeux etal..Push-Pull Triphenylamine chromophore Syntheses and Optoelectronic Characterizations.《ChemPlusChem》.2015,

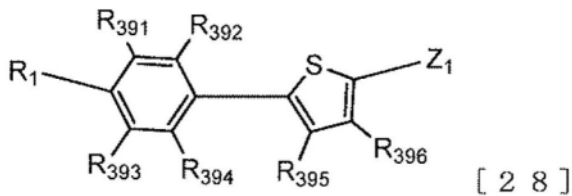
1. 一种光电转换元件,其特征在於,其包括阳极、阴极和在所述阳极与所述阴极之间配置的光电转换层,

其中所述光电转换层包含第一有机化合物和第二有机化合物,所述第一有机化合物的氧化电位低于所述第二有机化合物的氧化电位,由下述式(A)表示的 ΔE 满足下述式(B),

$$\Delta E = \text{第一有机化合物的氧化电位} - \text{第二有机化合物的还原电位} \quad (\text{A})$$

$$\Delta E \geq 1.5\text{V} \quad (\text{B})$$

并且所述第一有机化合物由下述通式[28]表示,



在通式[28]中, R_1 表示氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的乙烯基、取代或未取代的氨基、或氰基,

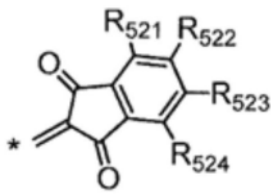
其中 R_{391} 至 R_{396} 各自选自自由氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的乙烯基、取代或未取代的氨基、和氰基组成的组,

其中 R_{391} 至 R_{393} 和 R_{396} 中的彼此相邻的两个取代基任选地通过彼此结合而形成环,

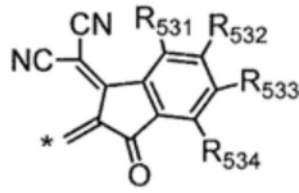
其中 R_{394} 和 R_{395} 通过彼此结合而形成环,

在通式[28]中, Z_1 表示卤素原子、氰基、取代或未取代的杂芳基、或由下述通式[1-1]至[1-9]表示的任意取代基,

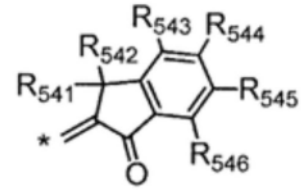
在通式[1-1]至[1-9]中, R_{521} 至 R_{588} 各自选自氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的乙烯基、取代或未取代的氨基、和氰基,



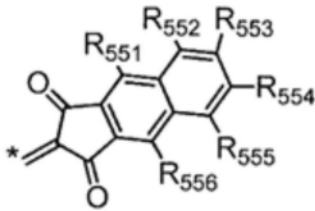
[1 - 1]



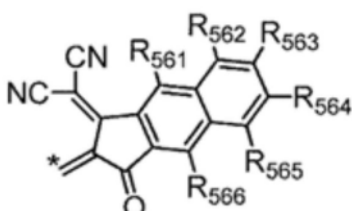
[1 - 2]



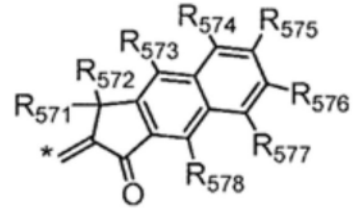
[1 - 3]



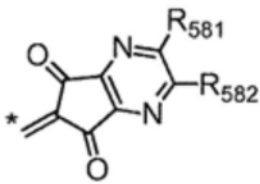
[1 - 4]



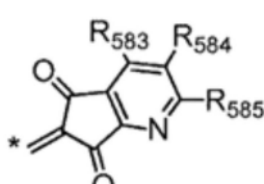
[1 - 5]



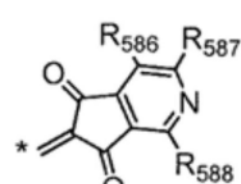
[1 - 6]



[1 - 7]



[1 - 8]



[1 - 9]

2. 根据权利要求1所述的光电转换元件,其中所述第一有机化合物的吸收峰波长为530nm以上。

3. 根据权利要求1所述的光电转换元件,其中所述第一有机化合物的氧化电位为0.65V以上。

4. 根据权利要求1所述的光电转换元件,其中所述第二有机化合物为富勒烯衍生物。

5. 根据权利要求4所述的光电转换元件,其中所述富勒烯衍生物为富勒烯C60。

6. 根据权利要求1所述的光电转换元件,其中在所述阴极上包括密封层。

7. 一种摄像元件,其包括多个像素和连接至所述多个像素的信号处理电路,其特征在于,所述多个像素各自包括根据权利要求1至6任一项所述的光电转换元件和连接至所述光电转换元件的读取电路。

8. 一种摄像设备,其包括:包括多个透镜的光学部 and 接收透过所述光学部的光的摄像元件,

其特征在于,所述摄像元件为根据权利要求7所述的摄像元件。

9. 根据权利要求8所述的摄像设备,其进一步包括接收来自外部的信号的接收部。

10. 根据权利要求9所述的摄像设备,其中所述信号为控制所述摄像设备的摄像范围、摄像的开始和摄像的结束中的至少一者的信号。

11. 根据权利要求8所述的摄像设备,其进一步包括将获取的图像发送至外部的发送部。

光电转换元件、摄像元件和摄像设备

技术领域

[0001] 本发明涉及光电转换元件、摄像元件和摄像设备。

背景技术

[0002] 近年来,已经进行了具有配置在信号读取基板上的其中有机化合物用于光电转换层的结构的固体状态的摄像元件的开发。

[0003] 用于改善光电转换元件中的暗电流的各种构成是已知的。PTL 1记载了一种有机光电转换元件,其中在光电转换层与阳极之间配置电子阻隔层并且其中通过规定光电转换层与电子阻隔层之间的能级关系和规定电子阻隔层的层厚度来减少暗电流。

[0004] PTL 2记载了一种有机光电转换元件,其中在光电转换层与阴极之间配置空穴阻隔层并且其中通过规定光电转换层与空穴阻隔层之间的能级关系来减少暗电流。

[0005] 除了从阳极和阴极流入的电流以外,光电转换元件中的暗电流还包括光电转换层内产生的暗电流。

[0006] PTL 1和2既没有记载也没有暗示光电转换层内的p型有机半导体材料与n型有机半导体材料之间产生的暗电流。因此,光电转换元件中的暗电流的减少是不足的。

[0007] 因此,本发明的目的是提供光电转换元件中光电转换层内的p型有机半导体材料与n型有机半导体材料之间产生的暗电流减少的有机光电转换元件。

[0008] 引用列表

[0009] 专利文献

[0010] PTL 1:日本专利特开No.2010-183060

[0011] PTL 2:日本专利特开No.2007-088033

发明内容

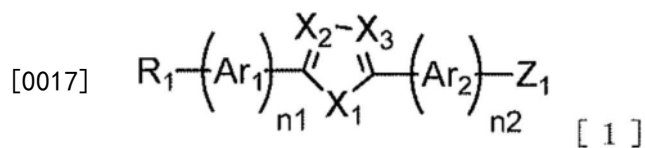
[0012] 根据本发明的方面,提供一种光电转换元件,其包括阳极、阴极和在所述阳极与所述阴极之间配置的光电转换层,其中所述光电转换层包含第一有机化合物和第二有机化合物,所述第一有机化合物的氧化电位低于所述第二有机化合物的氧化电位,由下述式(A)表示的 ΔE 满足下述式(B),

[0013] $\Delta E = \text{第一有机化合物的氧化电位} - \text{第二有机化合物的还原电位}$ (A)

[0014] $\Delta E \geq 1.5 [\text{V}]$ (B)

[0015] 并且所述第一有机化合物由下述通式[1]至[5]中的任一者表示。

[0016] [化学式1]



[0018] 在通式[1]中, R_1 表示氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的乙烯基、取代或未取

代的氨基、或氰基。

[0019] n_1 和 n_2 各自表示0至4的整数, X_1 至 X_3 各自表示氮原子、硫原子、氧原子、或碳原子,该碳原子可以具有取代基。

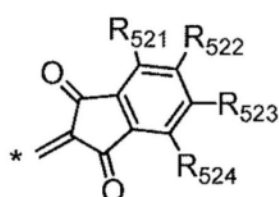
[0020] Ar_1 和 Ar_2 各自选自取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基。

[0021] 当包括多个符号 Ar_1 时,它们可以彼此相同或不同,当包括多个符号 Ar_2 时,它们可以彼此相同或不同,并且当 X_2 或 X_3 为碳原子时, Ar_1 和 Ar_2 可以通过彼此结合而形成环。

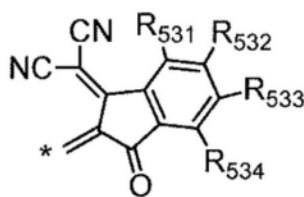
[0022] Z_1 表示卤素原子、氰基、取代或未取代的杂芳基、或由下述通式[1-1]至[1-9]表示的任意取代基。

[0023] 在通式[1-1]至[1-9]中, R_{521} 至 R_{588} 各自选自氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的乙烯基、取代或未取代的氨基、和氰基。

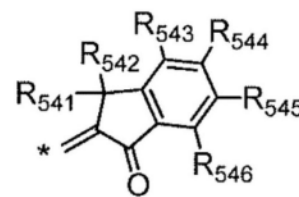
[0024] [化学式2]



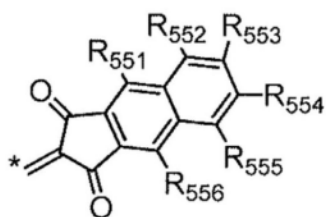
[1 - 1]



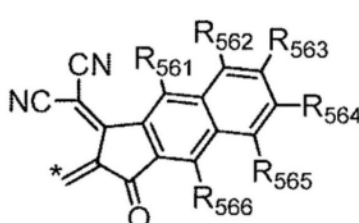
[1 - 2]



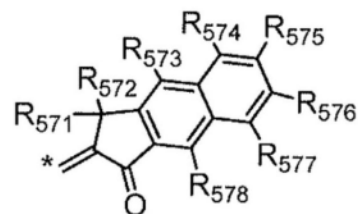
[1 - 3]



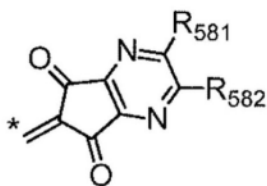
[1 - 4]



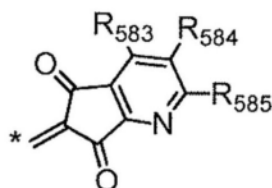
[1 - 5]



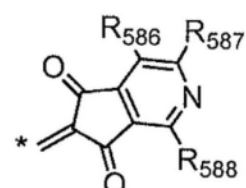
[1 - 6]



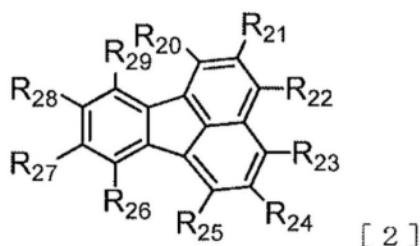
[1 - 7]



[1 - 8]



[1 - 9]



[2]

[0026] 在通式[2]中, R_{20} 至 R_{29} 各自选自氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的乙烯基、取代或未取代的氨基、和氰基。 R_{20} 至 R_{29} 中的彼此相邻的两个可以通过彼此结合而形成环。

[0027] [化学式3]

荷的层。光电转换层的功能是基于光的吸收进行电荷分离为空穴和电子以将光转换为电信号。光电转换层可以包含多种类型的有机化合物。其中向光电转换层内运送正电荷的供体材料和运送负电荷的受体材料随机混合的层称为本体异质结 (bulk heterojunction)。

[0047] 当光电转换层包含多种类型的有机化合物时,多种类型的有机化合物可以在一层中混合,或多种类型的有机化合物可以包含于多层中。

[0048] 优选的是,光电转换层为包含p型有机半导体或n型有机半导体的层。更优选的是,在光电转换层的至少一部分中包括其中有机p型化合物和有机n型化合物混合的本体异质层 (bulk heterolayer)。换言之,异质层可以为混合层。

[0049] 包括本体异质层的光电转换层具有高的光电转换效率。进一步,在具有适当的混合比率的本体异质层中,电子迁移率和空穴迁移率在光电转换层中是高的,并且光电转换元件的光响应速度是高的。因此,优选的是包括具有最佳的混合比率的本体异质层。

[0050] [关于 ΔE]

[0051] ΔE 为由下述式(A)定义的能隙。

[0052] $\Delta E = \text{第一有机化合物的氧化电位} - \text{第二有机化合物的还原电位}$ (A)

[0053] 在这点上, ΔE 满足下述式(B)。

[0054] $\Delta E \geq 1.5 [V]$ (B)

[0055] 图1为示出 ΔE 的能量图。第一有机化合物的氧化电位对应于第一有机化合物的HOMO。同时,第二有机化合物的还原电位对应于第二有机化合物的LUMO。氧化-还原电位为溶液中的分子与电极之间的电位能差并且为分子单独的物性值。

[0056] 暗电流可以从p型有机半导体材料向n型有机半导体材料由于热电荷分离而产生。在某种意义上, ΔE 为由于热电荷分离而产生暗电流所必要的能量。

[0057] 当满足式(B)时,可以抑制由于热激发而不是光激发引起的电荷分离导致的暗电流的产生。

[0058] 这是因为 ΔE 的大小与暗电流产生的活化能相关,更具体地,暗电流的活化能在 ΔE 增加时趋于增加。当满足式(B)时,暗电流产生的活化能增加,抑制了由于热激发导致的暗电流的产生,并且由此可以获得其中减少暗电流的光电转换元件。

[0059] 同时,由于热激发导致的暗电流由形成本体异质结的、p型有机半导体的分子与n型有机半导体的分子之间的接触导致。

[0060] 除了式(B)以外,通过使光电转换层包括抑制与其它分子接触的有机化合物或者抑制热电子的产生的有机化合物,活化能可以增加并且暗电流可以减少。

[0061] 根据本实施方案的光电转换元件为其中暗电流减少的光电转换元件,因为光电转换层包含第一有机化合物和第二有机化合物,第一有机化合物具有抑制与其它分子接触的性质或抑制热电子的产生的性质。

[0062] 光电转换层包含第一有机化合物和第二有机化合物,并且第一有机化合物为电子供体材料。

[0063] 第一有机化合物为包含于光电转换层中的p型有机半导体。第一有机化合物为具有供体性的有机半导体并且具有容易地提供电子的性质。具体地,两种有机化合物中,第一有机化合物为具有较低的氧化电位的有机化合物。即,第一有机化合物为电子供体材料,并且第二有机化合物为电子受体材料。

[0064] 可用作第一有机化合物的化合物的实例包括三芳基胺化合物、吡喃化合物、喹吡啶酮化合物、联苯胺化合物、吡啶啉化合物、苯乙烯胺化合物、脞化合物、三苯基甲烷化合物、咪唑化合物、聚硅烷化合物、噻吩化合物、酞菁化合物、花青化合物、部花青化合物、氧杂菁(oxonol)化合物、多胺化合物、吡咯化合物、吡咯化合物、吡啶化合物、聚亚芳基(polyarylene)化合物、稠合芳香族碳环化合物(萘衍生物、蒽衍生物、菲衍生物、并四苯衍生物、芘衍生物、茈衍生物和荧蒽衍生物)、和包括含氮杂环化合物作为配体的金属配合物。特别地,三芳基胺化合物、吡喃化合物、喹吡啶酮化合物、吡咯化合物、酞菁化合物、部花青化合物和稠合芳香族碳环化合物是优选的。

[0065] 荧蒽衍生物为化学结构式具有荧蒽骨架的化合物。还包括其中稠合环加成至荧蒽骨架的化合物。即,其中荧蒽骨架存在于化学结构式中的化合物称为荧蒽衍生物。同样适用于其它衍生物,即,萘衍生物、蒽衍生物、菲衍生物、并四苯衍生物、芘衍生物、和茈衍生物。

[0066] 第一有机化合物在可见范围内的吸收波长优选地为450nm以上且700nm以下。出于提供具有全色吸收带的光电转换层的目的,吸收峰波长优选为500nm以上。特别地,530nm以上是优选的,并且530nm以上且650nm以下是进一步优选的。当吸收峰波长落在上述范围内时,在作为附近范围的450nm以上且470nm以下的蓝色范围和600nm以上且630nm以下的红色范围内,也发生吸收,结果,全色性(panchromatism)改善。

[0067] 吸收峰波长可以通过例如在氯仿溶液中测量吸收光谱来获得。

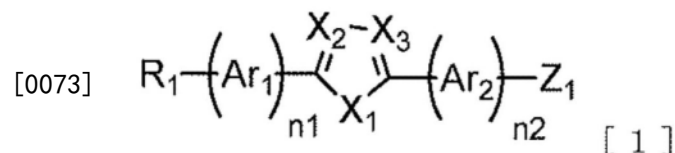
[0068] 在这点上,当第一有机化合物的吸收峰波长为530nm以上时,特别优选的是,满足式(B)并且将暗电流的活化能设定至特定值以上。

[0069] 吸收峰波长为530nm以上的有机化合物为具有相对小的带隙的有机化合物。关于具有小的带隙的有机化合物,其HOMO趋于接近第二有机化合物的LUMO。即,容易产生暗电流。在此情况下,通过满足式(B)或满足将暗电流的活化能设定至特定值以上,发挥大的效果。

[0070] 光电转换层内的第一有机化合物的浓度优选小于35重量%,其中第一有机化合物和第二有机化合物的合计假定为100重量%,并且27.5重量%以下是更优选的。有利的是第一有机化合物的浓度在优选范围内,因为暗电流可以进一步减少。

[0071] 第一有机化合物由下述通式[1]至[5]中的任一者表示。特别优选的是,第一有机化合物为由通式[1]表示的有机化合物。

[0072] [化学式4]



[0074] 在通式[1]中, R_1 表示氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的乙烯基、取代或未取代的氨基、或氰基。

[0075] n_1 和 n_2 各自表示0至4的整数。

[0076] X_1 至 X_3 各自表示氮原子、硫原子、氧原子、或碳原子,该碳原子可以具有取代基。

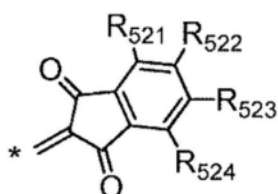
[0077] Ar_1 和 Ar_2 各自选自取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基。当包括多个符

号Ar₁时,它们可以彼此相同或不同,当包括多个符号Ar₂时,它们可以彼此相同或不同,并且当X₂或X₃为碳原子时,Ar₁和Ar₂可以通过彼此结合而形成环。

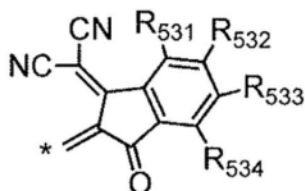
[0078] Z₁表示卤素原子、氰基、取代或未取代的杂芳基、或由下述通式[1-1]至[1-9]表示的任意取代基。

[0079] 在通式[1-1]至[1-9]中,R₅₂₁至R₅₈₈各自选自氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的乙烯基、取代或未取代的氨基、和氰基。

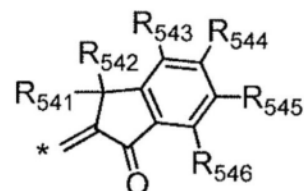
[0080] [化学式5]



[1 - 1]

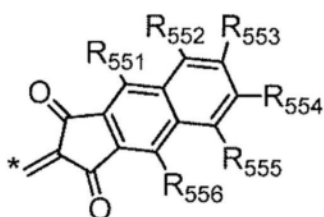


[1 - 2]

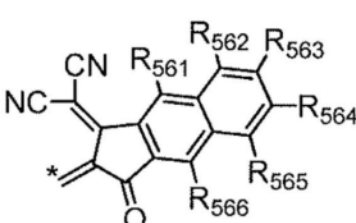


[1 - 3]

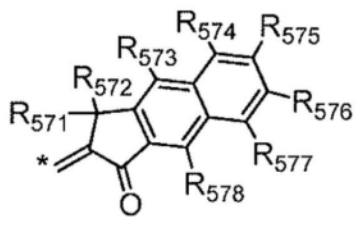
[0081]



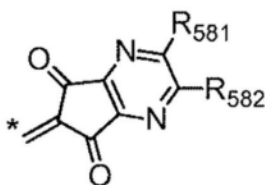
[1 - 4]



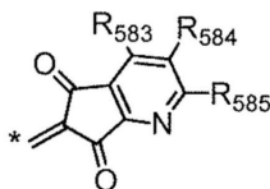
[1 - 5]



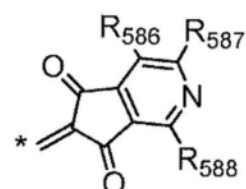
[1 - 6]



[1 - 7]



[1 - 8]



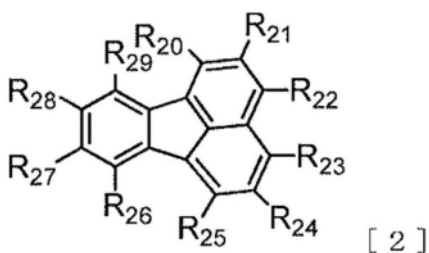
[1 - 9]

[0082] 关于由通式[1]表示的有机化合物,优选的是,Ar₁为取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基。优选地,杂环基中的杂原子为氮。优选地,X₁为硫原子或氧原子。优选地,n₁为1并且n₂为0。因为n₂为0,Ar₂表示单键。

[0083] 第一有机化合物可以由下述通式[2]表示。

[0084] [化学式6]

[0085]



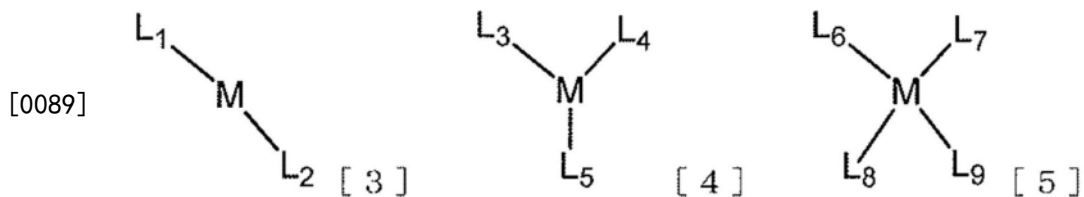
[2]

[0086] 在通式[2]中,R₂₀至R₂₉各自选自氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的乙烯基、

取代或未取代的氨基、和氰基。 R_{20} 至 R_{29} 中的彼此相邻的两个可以通过彼此结合而形成环。

[0087] 第一有机化合物可以由下述通式[3]至[5]中任一者表示。

[0088] [化学式7]



[0090] 在通式[3]至[5]中,M表示金属原子。金属原子可以具有氧原子或卤素原子作为取代基。

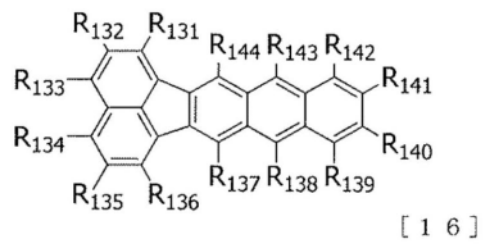
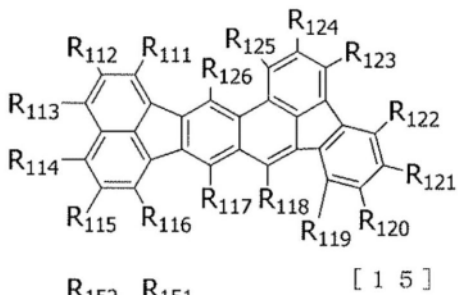
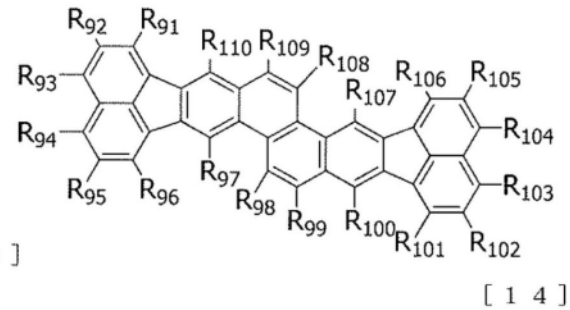
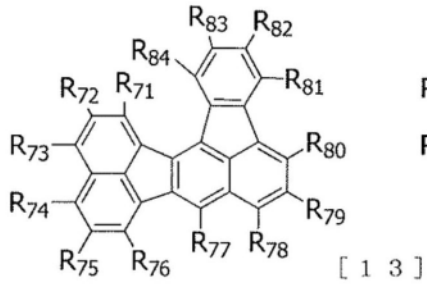
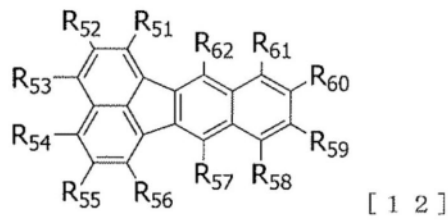
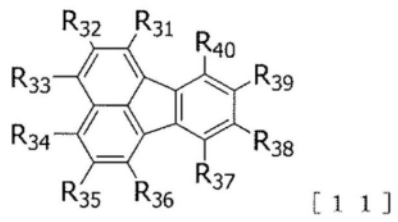
[0091] L_1 至 L_9 各自表示与金属M配位的配体。该配体由取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基构成,并且 L_1 至 L_9 中的彼此相邻的两个可以通过彼此结合而形成环。

[0092] 在这点上,关于由环形成得到的环结构,没有特别限制。例如,可以稠合五元环,可以稠合六元环,或可以稠合七元环。要稠合的环的环结构可以为芳香环结构或脂环结构。下文中在本说明书中,同样适用于“可以形成环”,除非另有说明。

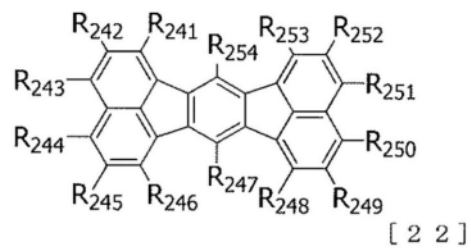
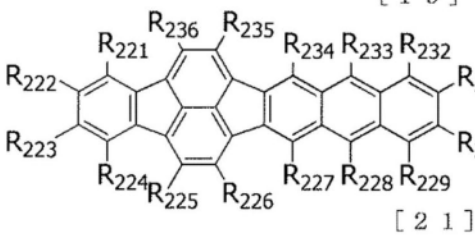
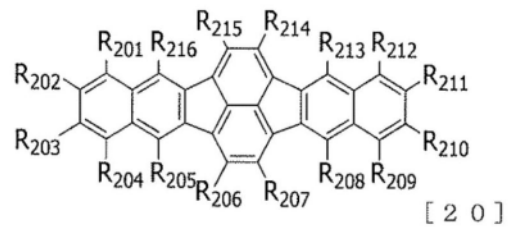
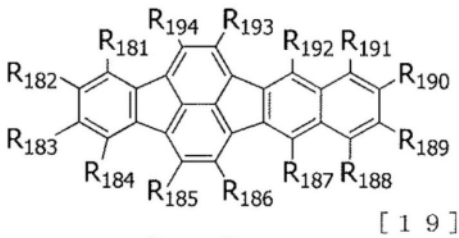
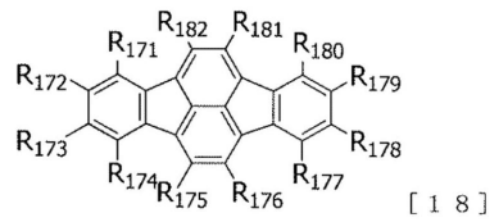
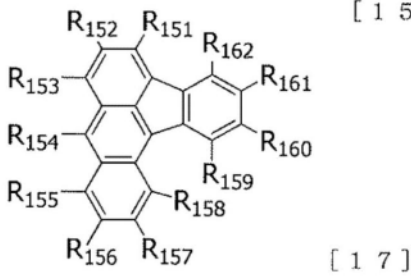
[0093] 在通式[3]至[5]中,当M为铱时,六配位配合物是优选的。当M为铂、钒、钴、镓、或钛时,四配位配合物是优选的。这是因为上述配位数的采用提高了配合物的稳定性。

[0094] 更具体地,通式[2]可以由下述通式[11]至[27]中的任一者表示。

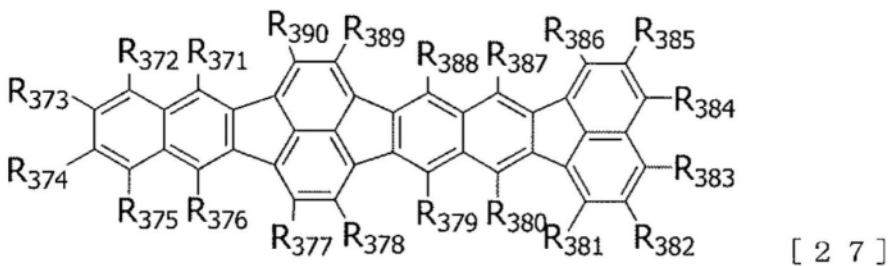
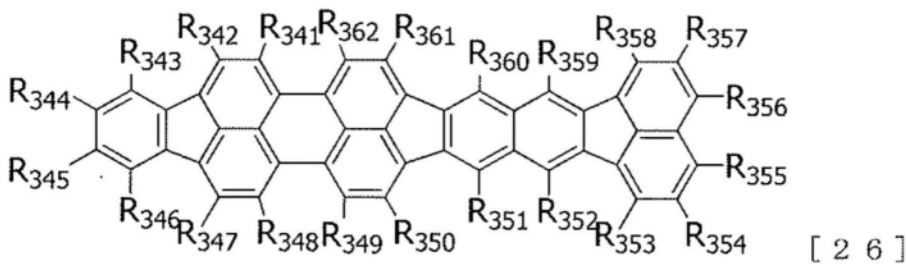
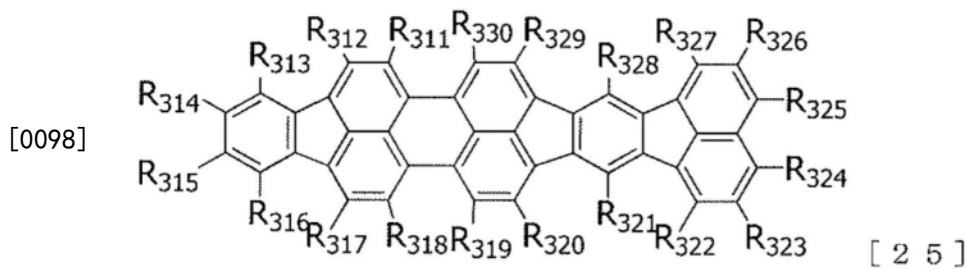
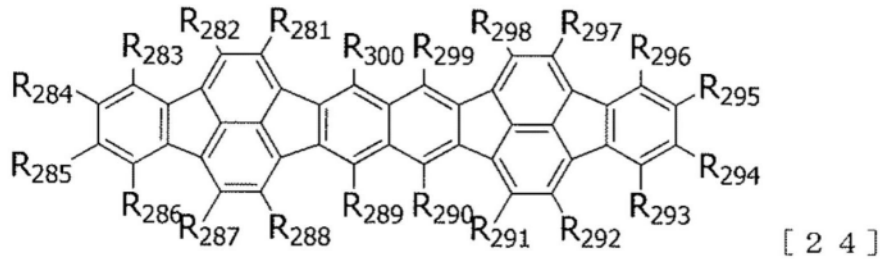
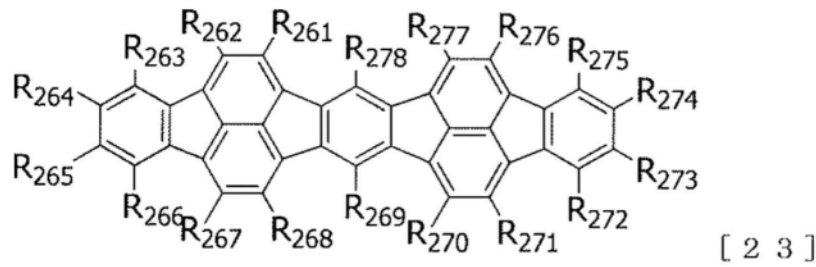
[0095] [化学式8]



[0096]



[0097] [化学式9]



[0099] 在通式[11]至[27]中, R_{31} 至 R_{390} 各自选自氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的乙烯基、取代或未取代的氨基、和氰基。

[0100] 通式[1]和[2]、通式[1-1]至[1-9]和通式[11]至[27]中的取代基的具体实例如下所述。

[0101] 卤素原子为氯原子、溴原子或碘原子,并且氟原子是优选的。

[0102] 烷基优选为碳原子数为1至10的烷基。实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、仲丁基、辛基、1-金刚烷基和2-金刚烷基。烷基可以为碳原子数为1至4的烷基。

[0103] 烷氧基优选为碳原子数为1至10的烷氧基。实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、仲丁氧基和辛氧基。烷氧基可以为碳原子数为1至4的烷氧基。

[0104] 芳基优选为碳原子数为6至20的芳基。实例包括苯基、萘基、茛基、联苯基、三联苯基、苈基、蒽基、芘基、荧蒽基、和茈基。特别地，考虑到低分子量和化合物的升华性，苯基、联苯基、三联苯基、苈基、和萘基是优选的。

[0105] 杂环基优选为碳原子数为3至15的杂环基。实例包括吡啶基、吡嗪基、三嗪基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基、咪唑基、吡啶基、菲咯啉基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、苯并噻唑基、苯并噁唑基和苯并吡咯基。包括于杂环基中的杂原子优选为氮。

[0106] 氨基优选为具有烷基或芳基作为取代基的氨基。实例包括N-甲基氨基、N,N-二甲基氨基、N,N-二乙基氨基、N-甲基-N-乙基氨基、N-苄基氨基、N-甲基-N-苄基氨基、N,N-二苄基氨基、苯胺基、N,N-二苯基氨基、N,N-二萘基氨基、N,N-二苈基氨基、N-苯基-N-甲苯基氨基、N,N-二甲苯基氨基、N-甲基-N-苯基氨基、N,N-二苯甲醚基(anisoly)氨基、N-2,4,6-三甲苯基(mesityl)-N-苯基氨基、N,N-二-2,4,6-三甲苯基氨基、N-苯基-N-(4-叔丁基苯基)氨基、和N-苯基-N-(4-三氟甲基苯基)氨基。作为取代基包括于氨基中的烷基或芳基与取代基的上述实例相同。

[0107] 通式[1]和[2]、通式[1-1]至[1-9]和通式[11]至[27]中的烷基、芳基、杂环基、氨基、乙烯基、和烷氧基中所包括的取代基为下述取代基。取代基的实例包括：如甲基、乙基、丙基和丁基等碳原子数为1至4的烷基，如苄基等芳烷基，如苯基和联苯基等芳基，如吡啶基和吡咯基等其中杂原子为氮原子的杂环基，如二甲基氨基、二乙基氨基、二苄基氨基、二苯基氨基、和二甲苯基氨基等氨基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基、和苯氧基等烷氧基，如1,3-茛满二酮基(indanedionyl group)、5-氟-1,3-茛满二酮基、5,6-二氟-1,3-茛满二酮基、5,6-二氰基-1,3-茛满二酮基、5-氰基-1,3-茛满二酮基、环五[b]萘-1,3(2H)-二酮基、非那烯(phenalene)-1,3(2H)-二酮基和1,3-二苯基-2,4,6(1H,3H,5H)-嘧啶三酮基(pyrimidinetrionyl group)等环状酮基，氰基，和卤素原子。卤素原子为氟、氯、溴、或碘等，并且氟原子是优选的。

[0108] 通式[3]至[5]中的配体L₁至L₉的具体实例如下所述。

[0109] 配体L₁至L₉是其中选自取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的多个取代基结合的配体。

[0110] 构成配体的芳基的实例包括苯基、萘基、茛基、联苯基、三联苯基、苈基、蒽基、芘基、荧蒽基、和茈基，但当然不限于这些。

[0111] 构成配体的杂环基的实例包括吡啶基、吡嗪基、三嗪基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基、咪唑基、吡啶基、菲咯啉基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、苯并噻唑基、苯并噁唑基和苯并吡咯基，但不限于这些。

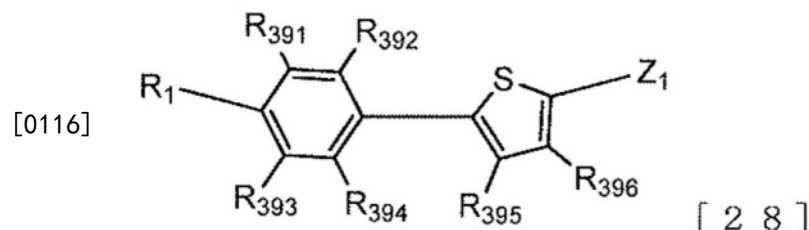
[0112] 通式[3]至[5]中的配体中所包括的取代基，即，芳基或杂环基中所包括的取代基的实例包括：如甲基、乙基、丙基和丁基等碳原子数为1至4的烷基，如苄基等芳烷基，如苯基和联苯基等芳基，如吡啶基和吡咯基等其中杂原子为氮原子的杂环基，如二甲基氨基、二乙基氨基、二苄基氨基、二苯基氨基和二甲苯基氨基等氨基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基和苯氧基等烷氧基，如1,3-茛满二酮基、5-氟-1,3-茛满二酮基、5,6-二氟-1,3-茛满二酮基、5,6-

二氰基-1,3-茚满二酮基、5-氰基-1,3-茚满二酮基、环五[b]萘-1,3(2H)-二酮基、非那烯-1,3(2H)-二酮基和1,3-二苯基-2,4,6(1H,3H,5H)-嘧啶三酮基等环状酮基,氰基,和卤素原子。卤素原子为氟、氯、溴、或碘等,并且氟原子是优选的。

[0113] 配体可以具有羟基或羧基等作为取代基,并且可以经由羟基或羧基而结合有金属原子。

[0114] 优选的是,通式[1]具有由下述通式[28]表示的结构。

[0115] [化学式10]

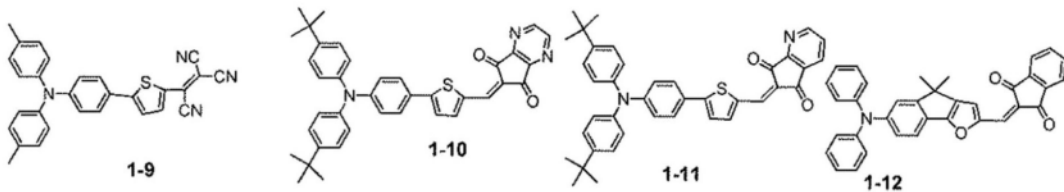
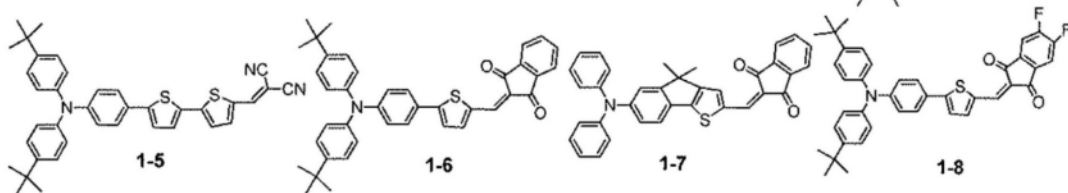
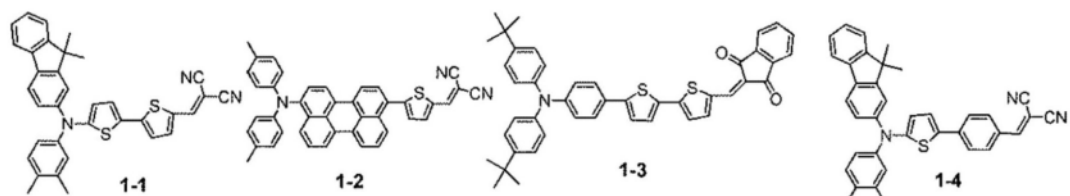


[0117] R_{391} 至 R_{396} 各自选自氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代或未取代的乙烯基、取代或未取代的氨基、和氰基。 R_{391} 至 R_{396} 中的彼此相邻的两个可以通过彼此结合而形成环。特别地,优选的是, R_{394} 和 R_{395} 通过彼此结合而形成环。

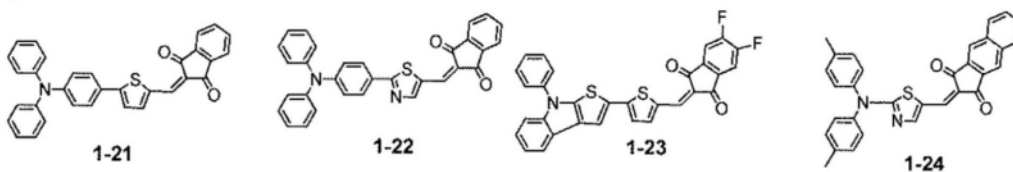
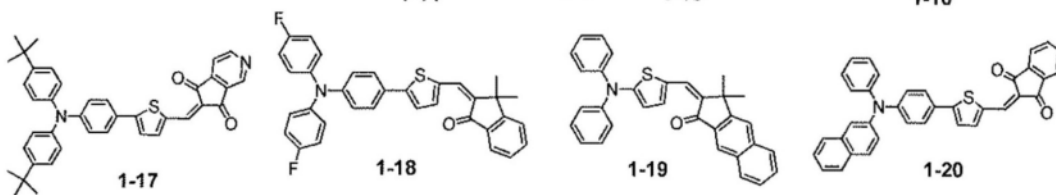
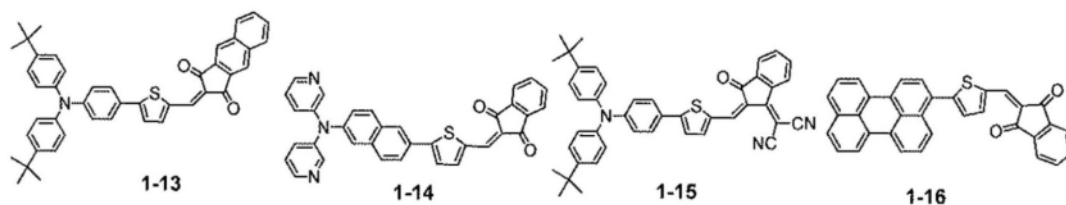
[0118] 在这点上,由通式[28]表示的有机化合物为在吸收峰波长为522nm以上且600nm以下处具有强吸收的材料。优选的是,在此波长范围内出现吸收峰,这是因为如上所述光电转换层具有全色性。

[0119] 第一有机化合物的具体实例如下所述。

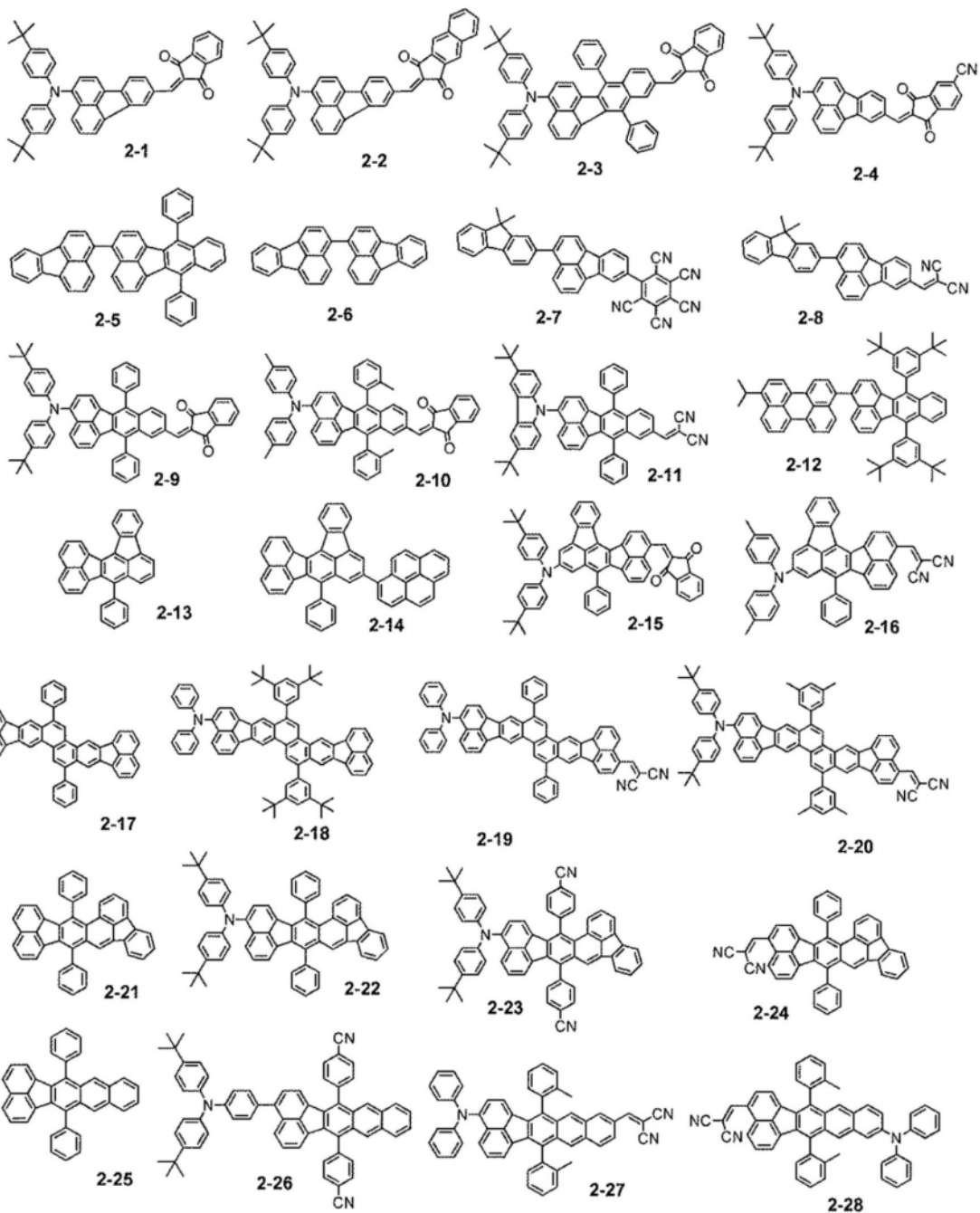
[0120] [化学式11]



[0121]

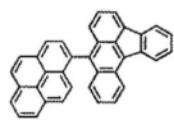


[0122] [化学式12]

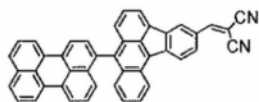


[0123]

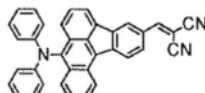
[0124] [化学式13]



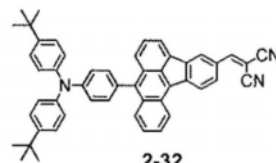
2-29



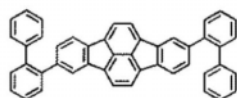
2-30



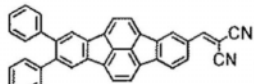
2-31



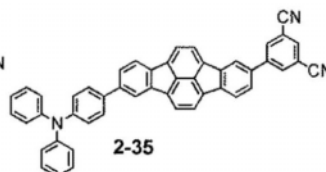
2-32



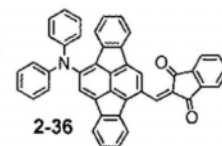
2-33



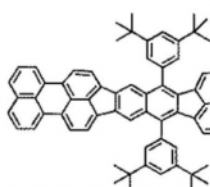
2-34



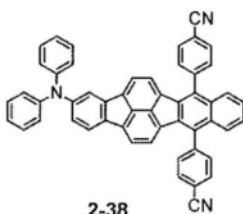
2-35



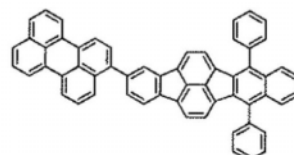
2-36



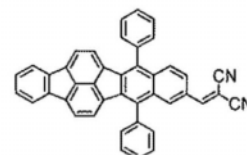
2-37



2-38

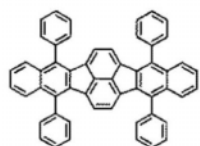


2-39

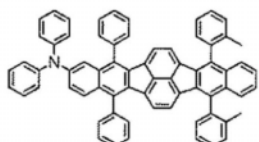


2-40

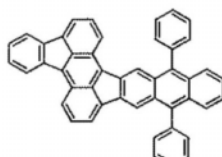
[0125]



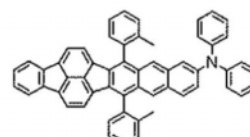
2-41



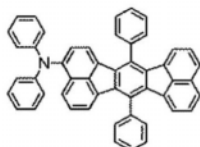
2-42



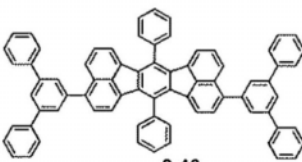
2-43



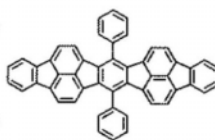
2-44



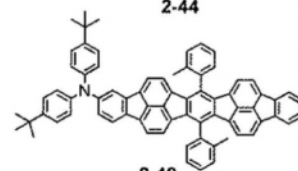
2-45



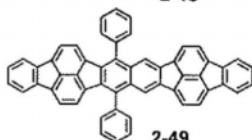
2-46



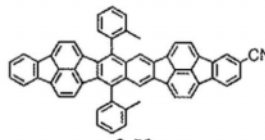
2-47



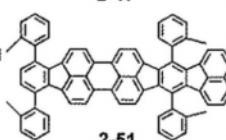
2-48



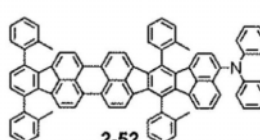
2-49



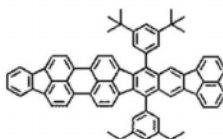
2-50



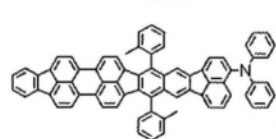
2-51



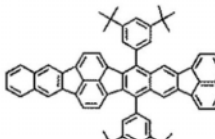
2-52



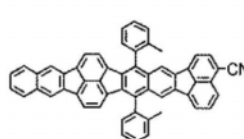
2-53



2-54

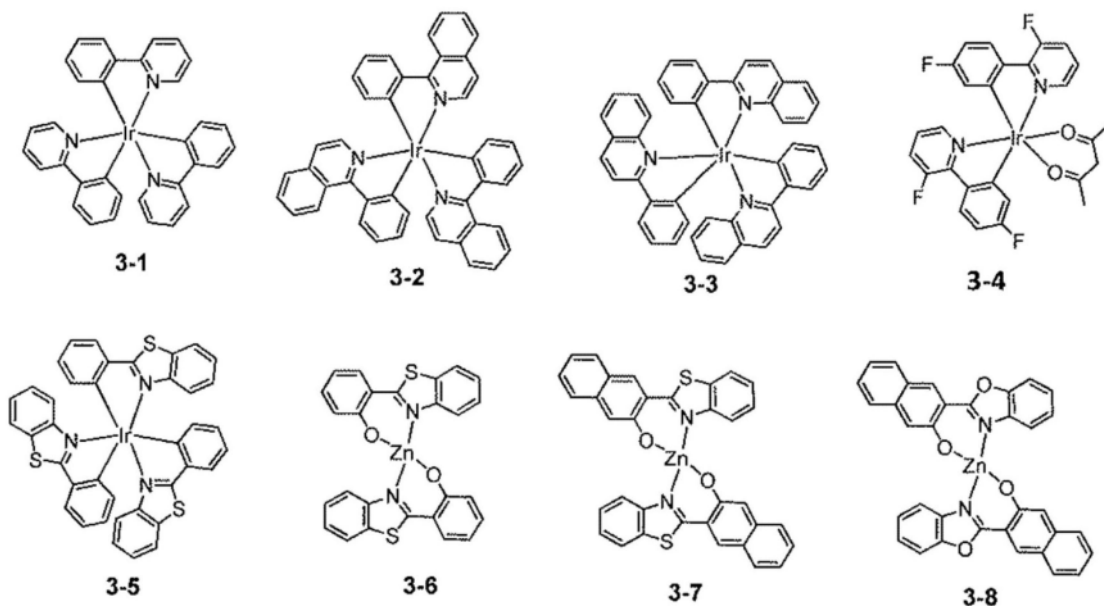


2-55

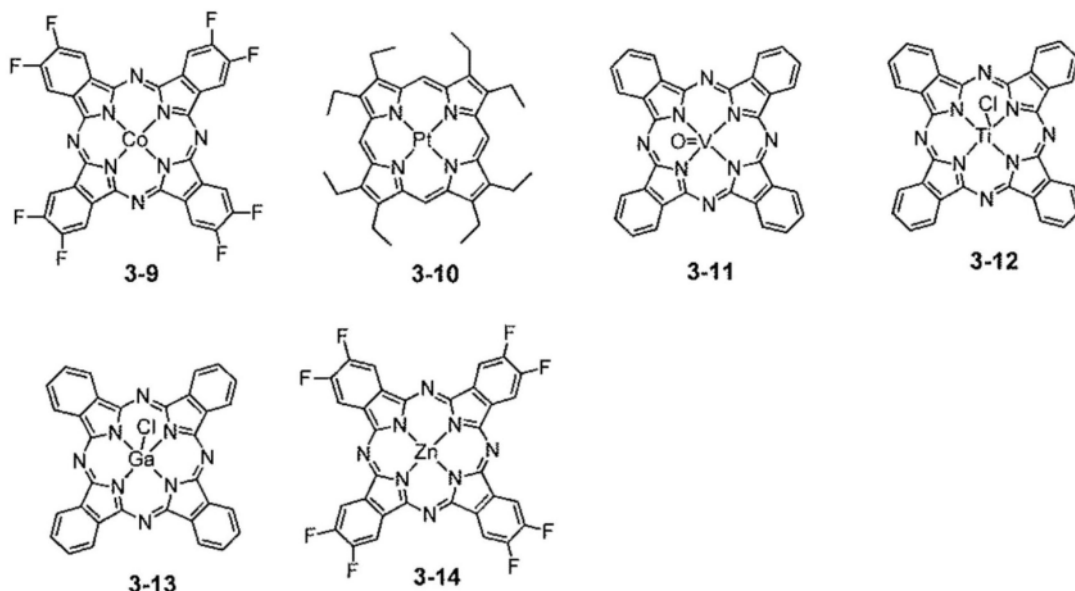


2-56

[0126] [化学式14]



[0127]



[0128] 示例性实例1-1至1-24为在中心处具有含硫原子的五元杂环基的化合物组。具有杂环基且其中 Z_1 为吸电子性取代基的化合物为具有低的HOMO能级的化合物。结果， ΔE 可以增加，并且抑制导致暗电流的热电子的产生。

[0129] 关于示例性实例1-1至1-24，具有 Ar_1 或 Ar_2 的有机化合物具有大的排除体积，因此，具有低的与其它分子的接触的概率。所以，受体材料不能容易地接近，并且由于热激发导致的电子的转移不会容易地发生。结果，暗电流可以减少。

[0130] 示例性实例2-1至2-56为在中心处具有茈萸骨架的化合物组。茈萸骨架具有吸电子性，因此为优选的第一有机化合物，因为抑制了导致暗电流的热电子的产生。

[0131] 示例性实例3-1至3-14为在中心处包含金属原子的配合物组。各配体包含杂环化合物作为具有吸电子性的部位，由此抑制了导致暗电流的热电子的产生。所以，这些配合物优选作为第一有机化合物。

[0132] 第一有机化合物的氧化电位优选为0.65V以上。

[0133] 光电转换层可以包含富勒烯或富勒烯衍生物作为第二有机化合物。富勒烯或富勒烯衍生物可以起到n型有机半导体的功能。

[0134] 电子输送路径通过富勒烯或富勒烯衍生物的分子在光电转换层中彼此连接来形成。所以,电子输送性改善,并且光电转换元件的高速响应性改善。

[0135] 考虑到光电转换效率,富勒烯或富勒烯衍生物的含量可以为40重量%以上且85重量%以下,其中第一有机化合物和第二有机化合物的合计假定为100重量%。

[0136] 富勒烯或富勒烯衍生物的实例包括富勒烯C60、富勒烯C70、富勒烯C76、富勒烯C78、富勒烯C80、富勒烯C82、富勒烯C84、富勒烯C90、富勒烯C96、富勒烯C240、富勒烯540、混合富勒烯和富勒烯纳米管。

[0137] 富勒烯衍生物可以具有取代基。取代基的实例包括烷基、芳基、和杂环基。

[0138] 富勒烯衍生物优选为富勒烯C60。

[0139] 光电转换层优选为非发光的。非发光表示为在可见光范围(波长为400nm至730nm)内的发光量子效率为1%以下,优选0.5%以下并且更优选为0.1%以下。当光电转换层的发光量子效率为1%以下时,即使在应用于传感器或摄像元件的情况下,也实现了优选的摄像元件,因为对于传感性能或摄像性能施加的影响处于低的水平。

[0140] 根据本发明的光电转换元件可以进一步包括在阳极与光电转换层之间的空穴阻隔层2。空穴阻隔层为抑制空穴从阳极流动至光电转换层的层,并且优选的是,电离电位是高的。

[0141] 根据本发明的光电转换元件可以进一步包括在阴极与光电转换层之间的电子阻隔层3。电子阻隔层为抑制电子从阴极流动至光电转换层的层,并且优选的是,电子亲和力或LUMO(最低的非占有分子轨道能)是低的。

[0142] 图2为示出根据本实施方案的光电转换元件的实例的示意性截面图。在光电转换元件中,将光转换为电荷的光电转换层1配置在作为一对电极的阳极4与阴极5之间。保护层7、波长选择部8和显微透镜9配置在阳极上。读取电路6连接至阴极。

[0143] 关于该一对电极,更接近于基板的电极可以称为下部电极,并且远离基板的电极可以称为上部电极。下部电极可以为阳极或阴极。下部电极可以为具有高的反射率的电极。该电极可以由具有高的反射率的材料构成,或者,除了电极层以外,可以包括反射层。

[0144] 根据本发明的光电转换元件可以包括基板。关于基板,例如,可以使用硅基板、玻璃基板、或柔性基板等。

[0145] 包括于根据本发明的光电转换元件中的阴极为收集光电转换层中产生的电荷的空穴的电极。另一方面,阳极为收集光电转换层中产生的电荷的电子的电极。关于构成阴极和阳极的材料,没有限制,只要导电性高并且提供透明性即可。构成阴极和阳极的材料可以彼此相同或不同。

[0146] 构成电极的材料的具体实例包括金属、金属氧化物、金属氮化物、金属硼化物、和有机导电性化合物和这些的混合物。更具体实例包括:导电性金属氧化物,例如,掺杂有铋或氟等的氧化锡(ATO、FTO)、氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO);金属,例如,金、银、铬、镍、钛、钨、或铝;导电性化合物,例如,这些金属的氧化物、或氮化物等(氮化钛(TiN)为实例);这些金属和导电性金属氧化物的混合物或层状材料;无机导电性物质,例如,碘化铜或硫化铜;有机导电性材料,例如,聚苯胺、聚噻吩或聚吡咯;以及这些和

ITO或氮化钛的层状材料。作为电极的特别优选的材料的实例包括氮化钛、氮化钼、氮化钽和氮化钨。

[0147] 包括于根据本发明的光电转换元件中的空穴或电子收集电极为收集光电转换层中产生的电荷的空穴或电子的电极。位于下部的收集电极可以为在摄像元件的构成中的像素电极。依照元件构成或基础(groundwork)的电路构成来确定像素电极是阴极还是阳极。例如,顺序可以为在基板上的基板/阳极/光电转换层/阴极,或顺序可以为基板/阴极/光电转换层/阳极。

[0148] 形成电极的方法可以考虑电极材料的适合性而适当地选择。具体地,该形成可以通过以下来进行:湿式体系,例如,印刷体系或涂布体系;物理体系,例如,真空蒸镀法、溅射法或离子镀覆法;化学体系,例如,CVD或等离子体CVD法;等。

[0149] 在其中电极为ITO的情况下,形成可以通过例如电子束法、溅射法、电阻加热蒸镀法、化学反应法(溶胶凝胶法)、或其中涂布氧化铟锡的分散物的方法来进行。进一步,所得ITO可以进行UV-臭氧处理或等离子体处理等。在其中电极为TiN的情况下,可以采用反应性溅射法或其它各种方法,并且可以进一步施加退火、UV-臭氧处理或等离子体处理等。

[0150] 关于薄膜密封层,没有特别限制,并且无机材料用于形成。具体实例包括氧化硅、氮化硅、氮氧化硅和氧化铝。氧化硅、氮化硅和氮氧化硅可以通过溅射法或CVD法形成。氧化铝可以通过ALD法(原子层沉积法)形成。

[0151] 关于密封层的密封性能,水透过率为 10^{-5} g/m²·天以下。关于密封层的层厚度,没有特别限制,并且从密封性能的观点,0.5μm以上是优选的。另一方面,较小的厚度是有利的,只要保持密封性能即可,并且1μm以下是特别优选的。

[0152] 具有较小的厚度的薄膜密封层是优选的,因为在用作摄像元件的情况下,随着从光电转换层到滤色器的距离降低,减少混色的效果提高。

[0153] 在其中生产光电转换元件的情况下,优选的是,包括退火步骤。关于退火温度,没有特别限制,并且退火温度的条件可以为150℃以上且190℃以下。退火温度依照退火时间来适当地确定。

[0154] [根据实施方案的摄像元件]

[0155] 根据本实施方案的摄像元件包括多个像素,并且每个像素包括根据本发明的光电转换元件和连接至光电转换元件的读取晶体管。

[0156] 多个像素以多行和多列的行列配置。各像素可以连接至信号处理电路。信号处理电路可以通过接收来自各像素的信号而获得图像。

[0157] 读取晶体管为基于光电转换元件中产生的电荷而转移信号的晶体管。

[0158] 信号处理电路可以为CMOS传感器或CCD传感器。

[0159] 摄像元件可以包括滤光器,例如滤色器。在其中光电转换元件处理具有特定波长的光的情况下,优选的是,包括与光电转换元件对应的滤色器。关于滤色器,对于一个光接收像素可以配置一个滤色器,或对于多个光接收像素可以配置一个滤色器。

[0160] 除了滤色器以外,滤光器的实例还包括透过红外线以上的波长的低通滤波器(low-pass filter)和透过紫外线以下的波长的UV截止滤波器。

[0161] 摄像元件可以包括光学构件,例如显微透镜。显微透镜为将来自外部的光汇聚在光电转换部上的透镜。关于显微透镜,各光接收像素可以包括一个显微透镜,或可以配置一

个显微透镜从而处理多个光接收像素。在其中配置多个光接收像素的情况下,优选的是,多个光接收像素的每一个包括一个显微透镜。

[0162] 根据本发明的摄像元件可以用于摄像设备。摄像设备包括:包括多个透镜的摄影光学系统和接收透过摄影光学系统的光的摄像元件。另外,摄像设备包括摄像元件和容纳摄像元件的壳体。壳体可以包括可以接合至摄影光学系统的接合部。更具体地,摄像设备为数字照相机或数字钢照相机(digital steel camera)。

[0163] 进一步,摄像设备可以包括接收来自外部的信号的接收部。由接收部接收的信号为控制摄像设备的摄像范围、摄像的开始和摄像的结束中的至少一种的信号。另外,摄像设备可以进一步包括将所获取的图像发送至外部的发送部。所获取的图像的实例包括摄取的图像和从另一装置发送的图像。

[0164] 当包括接收部和发送部时,摄像元件可以用作网络照相机。

[0165] 图3为包括根据本发明的光电转换设备的像素的电路图。光电转换设备10在节点A(node A)处连接至共通导线19。共通导线可以接地。

[0166] 像素18可以包括光电转换元件10和读取光电转换部中产生的信号的读取电路。读取电路可以包括例如,电连接至光电转换元件的传输晶体管11、包括电连接至光电转换元件10的栅电极的放大晶体管13、选择从其读取信息的像素的选择晶体管14、和将复位电压供给至光电转换元件的复位晶体管12。

[0167] 传输晶体管11的传输可以由pTX控制。对复位晶体管的电压的供给可以由pRES控制。将选择晶体管通过pSEL设定为选择或非选择的状态。

[0168] 传输晶体管11、复位晶体管12和放大晶体管13在节点B(node B)处彼此连接。依照构成可以不包括传输晶体管。

[0169] 复位晶体管为供给电压从而使在节点B处的电位复位的晶体管。电压的供给可以通过将pRES施加至复位晶体管的栅极来控制。依照构成可以不包括复位晶体管。

[0170] 放大晶体管为依照在节点B处的电位使电流流过的晶体管。放大晶体管连接至选择从其输出信号的像素的选择晶体管14。选择晶体管连接至电源16和列输出部15,并且列输出部15可以连接至信号处理部。

[0171] 选择晶体管14连接至垂直输出信号线17。垂直输出信号线17连接至电源16和列输出部15。

[0172] 图4为示出根据本发明的摄像元件的图。摄像元件20包括其中多个像素二维地配置的摄像区域25和周边区域26。除了摄像区域以外的区域为周边区域。周边区域包括垂直扫描电路21、读取电路22、水平扫描电路23和输出放大器24,并且输出放大器连接至信号处理部27。信号处理部为基于由读取电路读取的信息进行信号处理的信号处理部,并且实例包括CCD电路和CMOS电路。

[0173] 读取电路22包括例如,列放大器、CDS电路和加法电路等,并且对于从由垂直扫描电路21选择的行的像素借助垂直信号线读取的信号进行放大和加法等。列放大器、CDS电路、和加法电路等基于例如像素列或多个像素列而配置。水平扫描电路23产生用于顺次地读取读取电路22的信号的信号。输出放大器24将由水平扫描电路23选择的行的信号放大和输出。

[0174] 上述构成仅是光电转换设备的构成实例,并且本实施方案不限于此。为了构成两

个系列的输出路径,读取电路22、水平扫描电路23和输出放大器24中的每一个配置在摄像区域25之上和之下。然而,可以配置三个以上的输出路径。从输出放大器输出的信号组合为信号处理部中的图像信号。

[0175] 实施例

[0176] [第一有机化合物的氧化电位的测量]

[0177] 电化学特性例如氧化电位可以通过循环伏安法(CV)来评价。

[0178] CV测量样品通过以下来制备:将约1mg的第一有机化合物溶解于10mL的高氯酸四丁铵的0.1-M邻二氯苯溶液中,并且使用氮来进行脱气处理。三电极法用于CV测量。关于电极,使用非水溶剂系Ag/Ag⁺参比电极、直径为0.5mm且长度为5cm的铂对电极、和内径为3mm的玻碳工作电极(每个电极由BAS Inc.生产)。由ALS Co.,Ltd.生产的电化学分析仪Model 660C用作电化学测量设备。测量的扫描速度设定为0.1V/s。图5为测定有机化合物的氧化电位和还原电位的循环伏安图的实例的图。氧化电位和还原电位可以从循环伏安图的峰值推测。在本说明书中,氧化电位称为E_{ox}并且还原电位称为E_{red}。

[0179] 表1示出第一有机化合物的示例性化合物的氧化电位。

[0180] [表1]

[0181] 表1

[0182]

第一有机化合物	E _{ox} [V]
1-1	0.58
1-3	0.59
1-5	0.63
1-6	0.67
1-7	0.67
1-8	0.67
1-9	1.12
1-13	0.69
1-16	0.73
1-21	0.75
1-22	0.84
1-24	1.03
2-1	0.70
2-2	0.71
2-14	1.09
3-1	0.54
3-2	0.67
3-4	0.90
2-37	0.66
2-43	0.84

[0183] [实施例1]

[0184] 在本实施例中,光电转换元件通过使用所施加的 $\Delta E \geq 1.5V$ 的第一有机化合物和

第二有机化合物的组合来生产。暗电流通过使用所得光电转换元件来测量。

[0185] 在本实施例中,光电转换元件形成于Si基板上。在光电转换元件中,顺次形成阴极、电子阻隔层、光电转换层、空穴阻隔层和阳极。

[0186] 在本实施例中,光电转换元件以以下步骤来生产。

[0187] 初始地,准备如下的Si基板:布线层和绝缘层层叠,并且出于确保导通的目的,在对应于各像素的位置从布线层穿过绝缘层通过形成开口而配置接触孔。该接触孔通过导线连接至基板端的焊盘部(pad portion)。IZO电极通过溅射法形成以与接触孔部重叠。进行图案化从而形成 3mm^2 的IZO电极(阴极)。此时,IZO电极的膜厚度设定为100nm。

[0188] 有机化合物层通过真空蒸镀法形成于IZO电极上。层构成和层厚度如下述表2中示出。接着,用作阳极的IZO通过溅射法来形成。阳极的厚度设定为30nm。

[0189] 光电转换元件的层构成在表2中示出。

[0190] [表2]

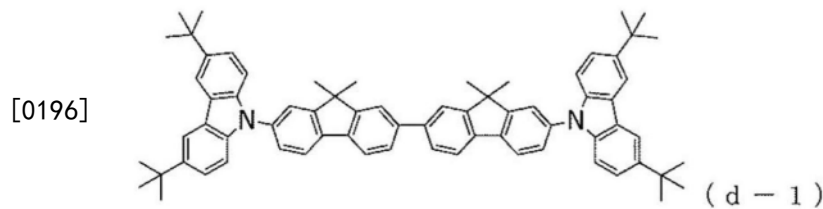
[0191] 表2

	构成材料	层厚度
阳极	IZO	30nm
空穴阻隔层	d-2(C60)	20nm
光电转换层	示例性化合物1-6:d-2(C60) = 25:75	380nm
电子阻隔层	d-1	80nm
阴极	IZO	100nm

[0193] 在这点上,在表2中,用作下部电极的阴极记载于表的下侧。

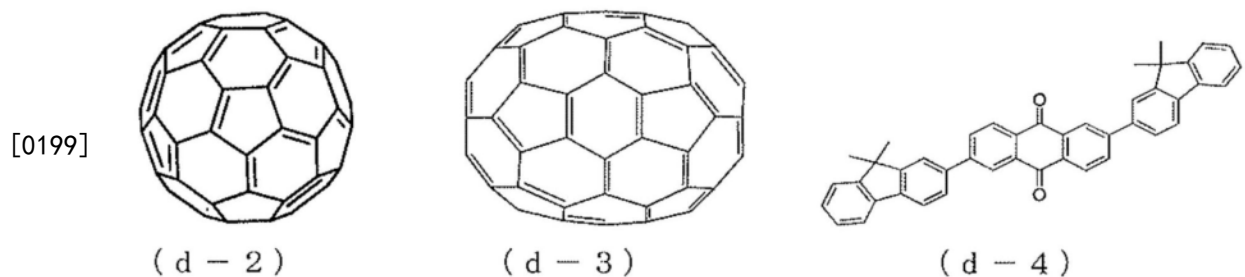
[0194] 关于电子阻隔层,使用下述化合物(d-1)。

[0195] [化学式15]



[0197] 关于光电转换层的第一有机化合物,使用示例性化合物1-1至3-14中的任一者。关于空穴阻隔层,使用下述的富勒烯C60(d-2)、富勒烯C70(d-3)和有机化合物(d-4)中的任一者。

[0198] [化学式16]



[0200] 在这点上,d-2、d-3和d-4的还原电位如表3中示出。

[0201] [表3]

[0202] 表3

[0203]	第二有机化合物	Ered (V)
	d-2	-0.83
	d-3	-0.79
	d-4	-1.04

[0204] 在形成上部电极之后,通过使用玻璃盖和紫外线效果树脂来进行中空密封。将由此获得的密封表面向上的元件在170℃的热板上退火约1小时。

[0205] 关于所得元件,测量和评价光电转换元件的特性。检测在将5V施加至元件时的电流。关于每一元件,亮处的电流值为暗处的电流值的至少10倍,因此,确定的是,光电转换元件起作用。

[0206] 在暗电流的测量中,将光电转换元件保持在60℃的恒温浴中并且通过使接线至半导体参数分析仪(4155C,Agilent Technologies,Inc.)的探测器与电极接触来进行测量。

[0207] 暗电流的评价标准如下所述。

[0208] A:小于100pA/cm²

[0209] B:100pA/cm²以上且小于1,000pA/cm²

[0210] C:1,000pA/cm²以上且小于2,000pA/cm²

[0211] D:2nA/cm²以上且小于10nA/cm²

[0212] E:10nA/cm²以上

[0213] A至C评级为良好,并且D和E评级为差。

[0214] 实施例1的光电转换元件的暗电流评价为C。例如,在像素为10μm正方形的情况下,面积为1.0×10⁻⁶cm²。当该光电转换元件用于摄像元件时,可以获得具有低的暗电流的摄像元件。低暗电流特性与摄像元件的噪声减少相关。

[0215] [实施例2至47]

[0216] 除了第一有机化合物和第二有机化合物的组合改变为表4中示出的组合以外,以与实施例1相同的方式来生产光电转换元件。实施例1至47的结果在下述表4中示出。

[0217] [表4]

[0218] 表4

[0219]

实施例	第一有机化合物	第二有机化合物	ΔE	评级
1	1-6	d-2	1.50	C
2	1-7	d-2	1.50	C
3	1-8	d-2	1.50	C
4	3-2	d-2	1.50	C
5	2-2	d-3	1.50	C
6	1-13	d-2	1.52	C
7	1-16	d-3	1.52	C
8	2-1	d-2	1.53	C
9	2-2	d-2	1.54	C
10	1-21	d-3	1.54	C
11	1-16	d-2	1.56	C
12	1-21	d-2	1.58	C
13	3-1	d-4	1.58	C
14	1-1	d-4	1.62	C
15	1-22	d-3	1.63	C
16	2-43	d-3	1.63	C
17	1-3	d-4	1.63	B
18	1-22	d-2	1.67	C
19	2-43	d-2	1.67	B
20	1-5	d-4	1.67	C
21	3-4	d-3	1.69	C
22	2-37	d-4	1.70	B
23	1-6	d-4	1.71	C
24	1-7	d-4	1.71	C
25	1-8	d-4	1.71	C
26	3-2	d-4	1.71	B
27	3-4	d-2	1.73	B
28	1-13	d-4	1.73	B

[0220]

29	2-1	d-4	1.74	B
30	2-2	d-4	1.75	B
31	1-23	d-3	1.75	B
32	1-16	d-4	1.77	B
33	1-21	d-4	1.79	A
34	1-23	d-2	1.79	A
35	1-24	d-3	1.82	A
36	1-24	d-2	1.86	A
37	1-22	d-4	1.88	A
38	2-43	d-4	1.88	A
39	2-14	d-3	1.88	A
40	1-9	d-3	1.91	A
41	2-14	d-2	1.92	A
42	3-4	d-4	1.94	A
43	1-9	d-2	1.95	A
44	1-23	d-4	2.00	A
45	1-24	d-4	2.07	A
46	2-14	d-4	2.13	A
47	1-9	d-4	2.16	A

[0221] [比较例1至16]

[0222] 除了第一有机化合物和第二有机化合物的组合改变为表5中示出的组合以外,以与实施例1相同的方式来生产光电转换元件。表5中示出的化合物的组合为其中所施加的 $\Delta E < 1.5V$ 的组合。以与实施例1相同的测量方法,所得光电转换元件进行暗电流评价。

[0223] [表5]

[0224] 表5

[0225]

比较例	第一有机化合物	第二有机化合物	ΔE	评级
1	3-1	d-3	1.33	E
2	3-1	d-2	1.37	E
3	1-1	d-3	1.37	E
4	1-3	d-3	1.38	E
5	1-1	d-2	1.41	E
6	1-3	d-2	1.42	E
7	1-5	d-3	1.42	E
8	2-37	d-3	1.45	D
9	1-5	d-2	1.46	D

10	1-6	d-3	1.46	D
11	1-7	d-3	1.46	D
12	1-8	d-3	1.46	D
13	3-2	d-3	1.46	D
14	1-13	d-3	1.48	D
15	2-37	d-2	1.49	D
16	2-1	d-3	1.49	D

[0226] 关于显示 ΔE 为 1.5V 以上的光电转换元件, 全部组合的元件的暗电流评价的结果为 C 或更好, 因此, 获得了低暗电流特性。

[0227] [实施例 48]

[0228] 关于用于实施例 2 的示例性化合物 1-7, 在混合浓度从 20 重量% 至 30 重量% 以 2.5 重量% 的步长变化时的暗电流的变化在表 6 中示出。

[0229] [表 6]

[0230] 表 6

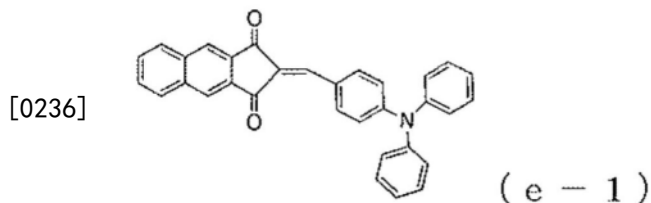
示例性化合物	混合浓度(重量%)	暗电流(通过 20 重量% 的值而标准化)
[0231] 1-7	35	11.6
	27.5	4.2
	25	2.8
	22.5	1.1
	20	1

[0232] 根据表 6, 第一有机化合物的浓度优选为小于 35 重量% 并且更优选为 27.5 重量% 以下。本发明不限制下限浓度, 该下限浓度可以为例如获得必要的吸收率的浓度。

[0233] [实施例 49 至 52 和比较例 17]

[0234] 除了将构成材料和层厚度如表 7 中所示而设定以外, 以与实施例 1 相同的方式来生产光电转换元件。关于第一有机化合物, 使用表 8 中示出的示例性化合物或下述的比较化合物 (e-1), 但在表 7 中表述为“第一有机化合物”。测量各元件的暗电流并且进行相对评价。比较化合物 (e-1) 的结构如下所述。化合物 e-1 的氧化电位为 0.92V。

[0235] [化学式 17]



[0237] [表 7]

[0238] 表 7

	构成材料	层厚度
阳极	IZO	30nm
空穴阻隔层	d-2 (C60)	10nm

光电转换层	第一有机化合物:d-2 (C60) = 25:75	200nm
电子阻隔层	d-1	50nm
阴极	IZO	100nm

[0240] [表8]

[0241] 表8

[0242]

	第一有机化合物	ΔE [V]	光电转换元件的暗电流的相对值
实施例50	1-9	1.95	0.5
实施例51	1-24	1.86	0.6
实施例52	2-14	1.92	0.4
比较例17	e-1	1.75	1

[0243] 不仅通过满足 $\Delta E \geq 1.5V$, 还通过使用由通式[1]表示的有机化合物作为第一有机化合物, 可以减少暗电流。

[0244] [实施例53和比较例18]

[0245] 关于具有由通式[28]表示的部分结构的第一有机化合物, 记载了下述示例性化合物的最大吸收峰波长和摩尔吸光系数。最大吸收峰波长是指具有最大吸收系数的峰的波长。关于测量, 生产第一有机化合物的氯仿溶液, 并且吸收光谱通过分光光度计 (JASCO Corporation Ubest-550) 来测量。最大吸收峰波长和吸光度基于测量结果来求得。依照 Lambert-Beer 定理从吸光度来求得摩尔吸光系数。

[0246] [表9]

[0247] 表9

[0248]

示例性化合物	氯仿溶液中的吸收峰波长 [nm]	摩尔吸光系数 [$M^{-1}cm^{-1}$]
1-6	551	44000
1-7	569	65670
1-8	568	46127
1-13	584	51210
1-21	535	49880
1-22	532	42550
e-1	520	67610

[0249] 如从实施例53和比较例18明显的, 由通式[28]表示的化合物可以获得适于获得在可见范围内的全色吸收带的吸收峰和摩尔吸光系数为40,000以上的强的吸收。强的吸收与高的外部量子产率相关, 因此为光电转换元件的重要因子。

[0250] [实施例54]

[0251] 除了借助使用CVD法得到的氮化硅层用作密封层以外, 以与实施例1相同的方式来生产光电转换元件。形成了层厚度为 $1\mu m$ 的氮化硅层。通过将所得元件用365nm的LED光以 $1W/cm^2$ 的强度照射24h来评价耐久性。

[0252] 通过所得SiN($1\mu m$)的365nm的LED光的吸收率为75%。在该元件中的暗电流的值即

使在经过24h之后也不改变。

[0253] 另一方面,关于实施例1中生产的光电转换元件,在光照射24小时之后暗电流增加约10%。这是因为玻璃盖具有比SiN低的紫外线吸收率。鉴于此,优选的是,密封层由可以吸收紫外线的材料形成。

[0254] [实施例55]

[0255] 使用实施例1中生产的光电转换元件,并且测量暗电流的温度依赖性。图6为示出实施例1中的光电转换元件的阿伦尼乌斯绘图的图。纵轴表示由60°C的暗电流值标准化的暗电流值。纵轴以常用对数为刻度。横轴表示绝对温度的倒数。斜率的绝对值随着温度从约60°C升高而增大。基于下述式(5),从该斜率求得活化能。

[0256] [数学式1]

$$[0257] \quad \ln J(T) = -\frac{E_a}{k_B} \frac{1}{T} + \ln J_0 \quad (5)$$

[0258] 在这点上,T表示绝对温度, k_B 表示玻尔兹曼常数, E_a 表示活化能,J表示温度T下的电流值,并且 J_0 表示频率因子。由该斜率求得的暗电流活化能为0.84eV。

[0259] [实施例56]

[0260] 关于实施例2、6、12和34和比较例6中生产的各光电转换元件,活化能以与实施例55相同的方法来求得并且如图7中所示相对于对应的 ΔE 绘图。示出的是,活化能随着 ΔE 增加而趋于增加。如从图7清楚地,当 ΔE 为1.5V以上时,活化能是高的。这表明,当 ΔE 为1.5V以上时,由于热激发导致的电荷产生的概率降低。在这点上,表10示出活化能与暗电流评价之间的关系。如表10中所示,当活化能为0.70eV以上时,暗电流的评级为C或更好。

[0261] 即,出于减少暗电流的目的,优选的是,暗电流的活化能为0.70eV以上。

[0262] [表10]

[0263] 表10

[0264]

	活化能[eV]	暗电流的评级
实施例1	0.84	C
实施例6	0.78	C
实施例12	0.83	C
实施例34	0.95	A
比较例1	0.68	E

[0265] 所以,根据本发明的光电转换元件为其中暗电流减少的光电转换元件。包括光电转换元件的摄像元件是优选的,因为由光电转换元件部产生的暗电流噪声处于低的水平。

[0266] 本发明不限于上述实施方案并且可以在不偏离本发明的主旨和范围的情况下各种地改变和修改。因此,为了告知本发明的范围的公开,附上所附权利要求。

[0267] 本申请要求2016年11月11日提交的日本专利申请No.2016-220717和2017年9月15日提交的日本专利申请No.2017-177880的权益,它们因此以其整体作为参考而并入。

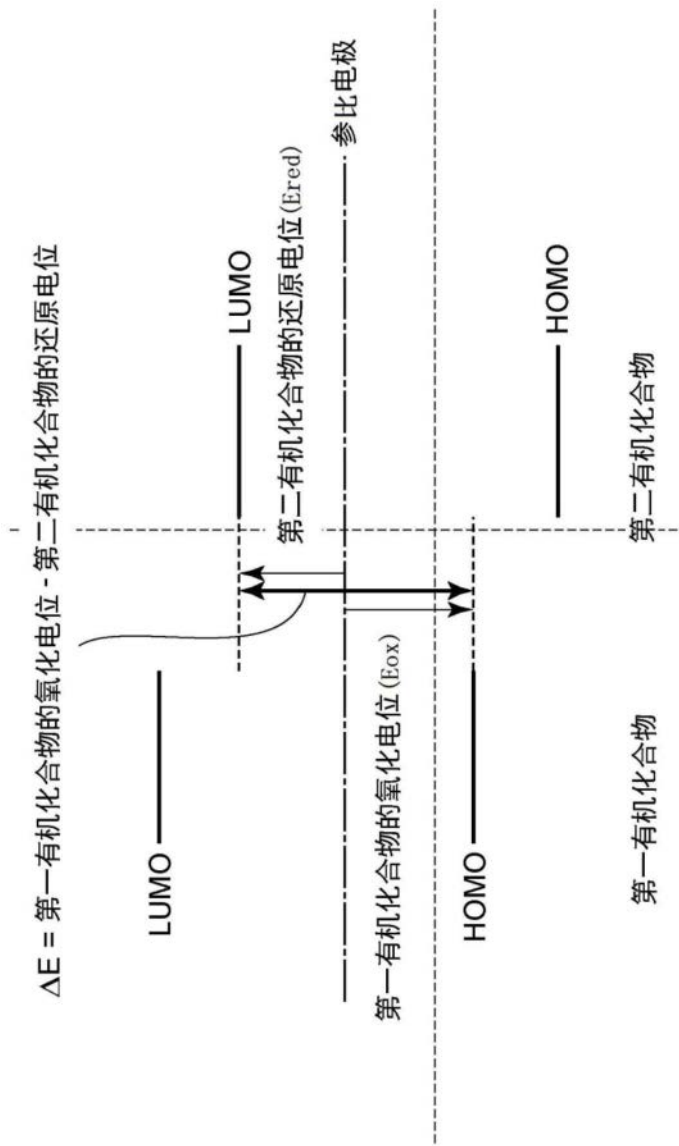


图1

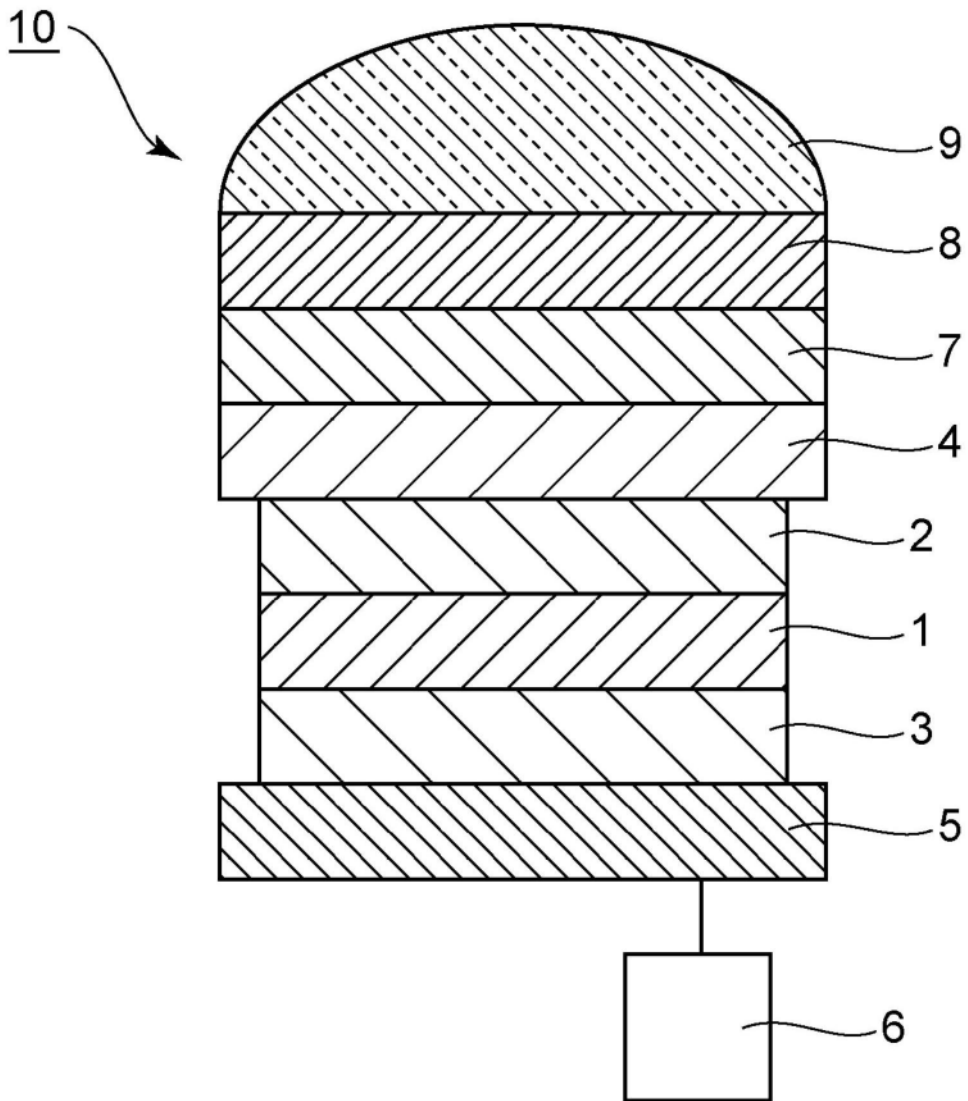


图2

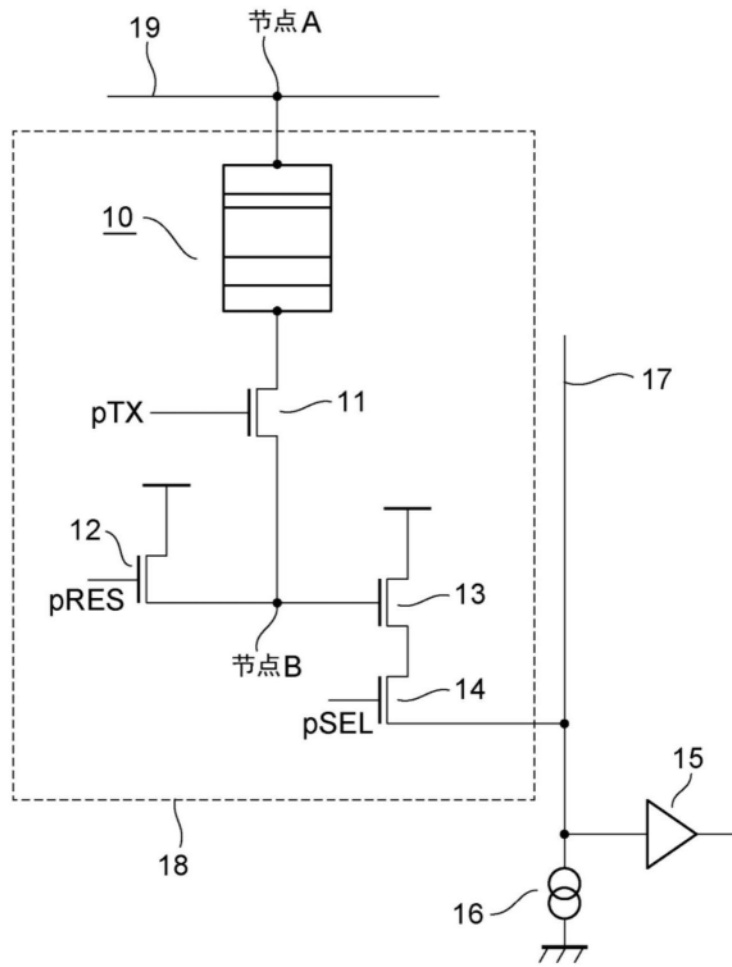


图3

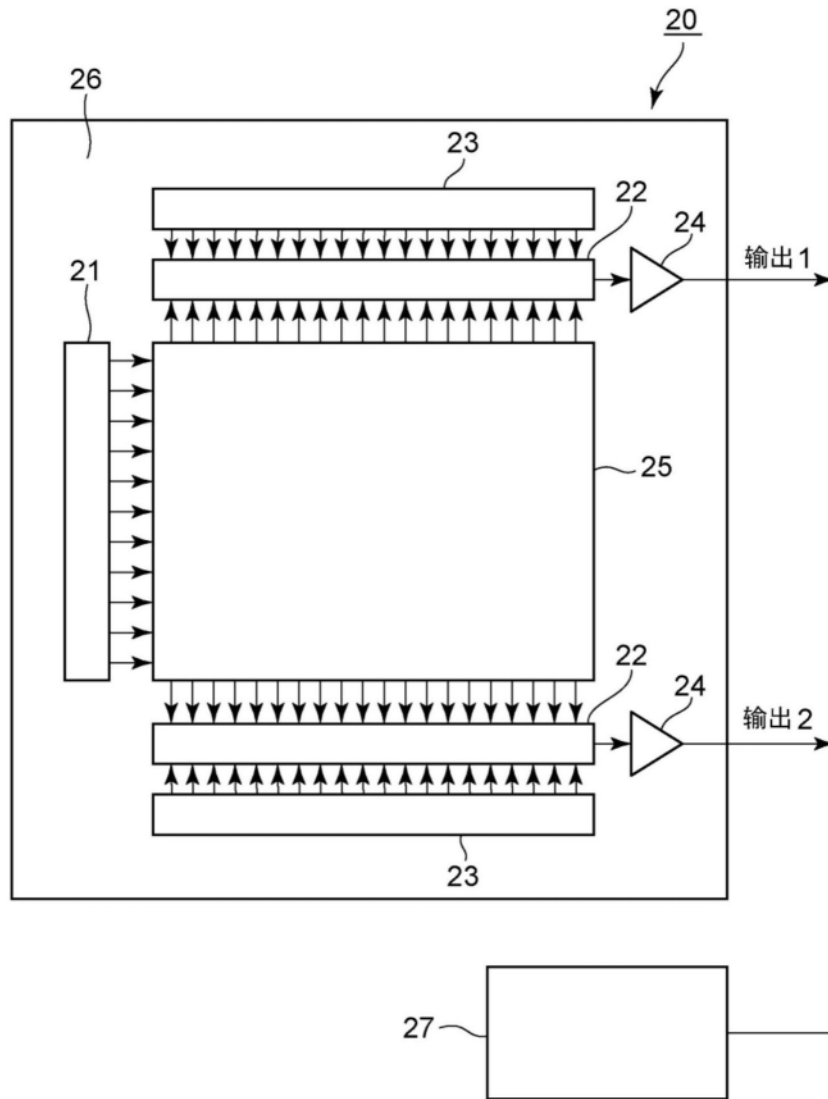


图4

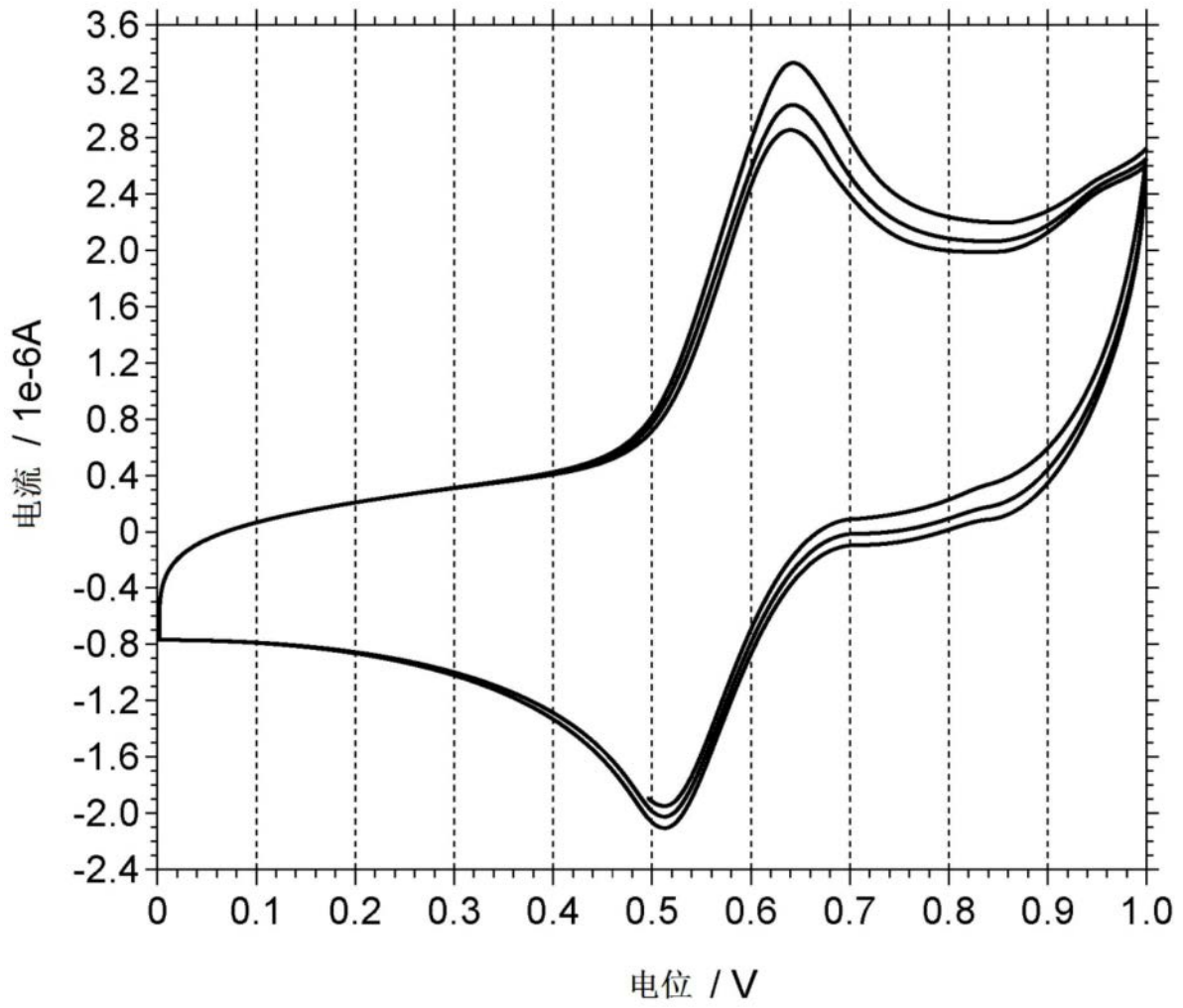


图5

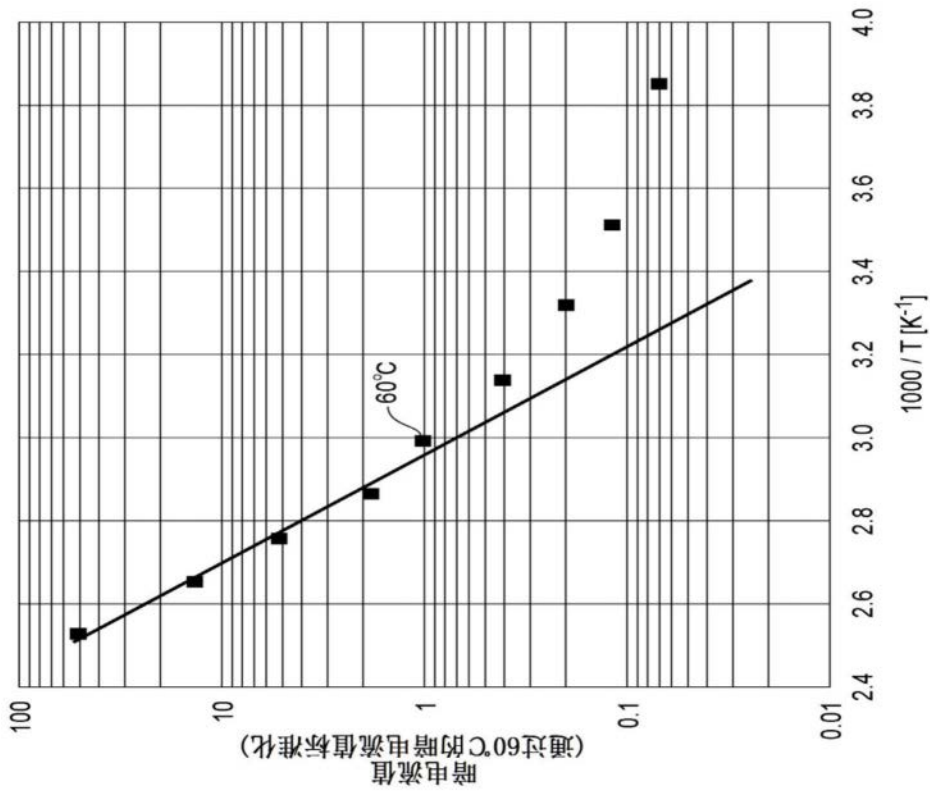


图6

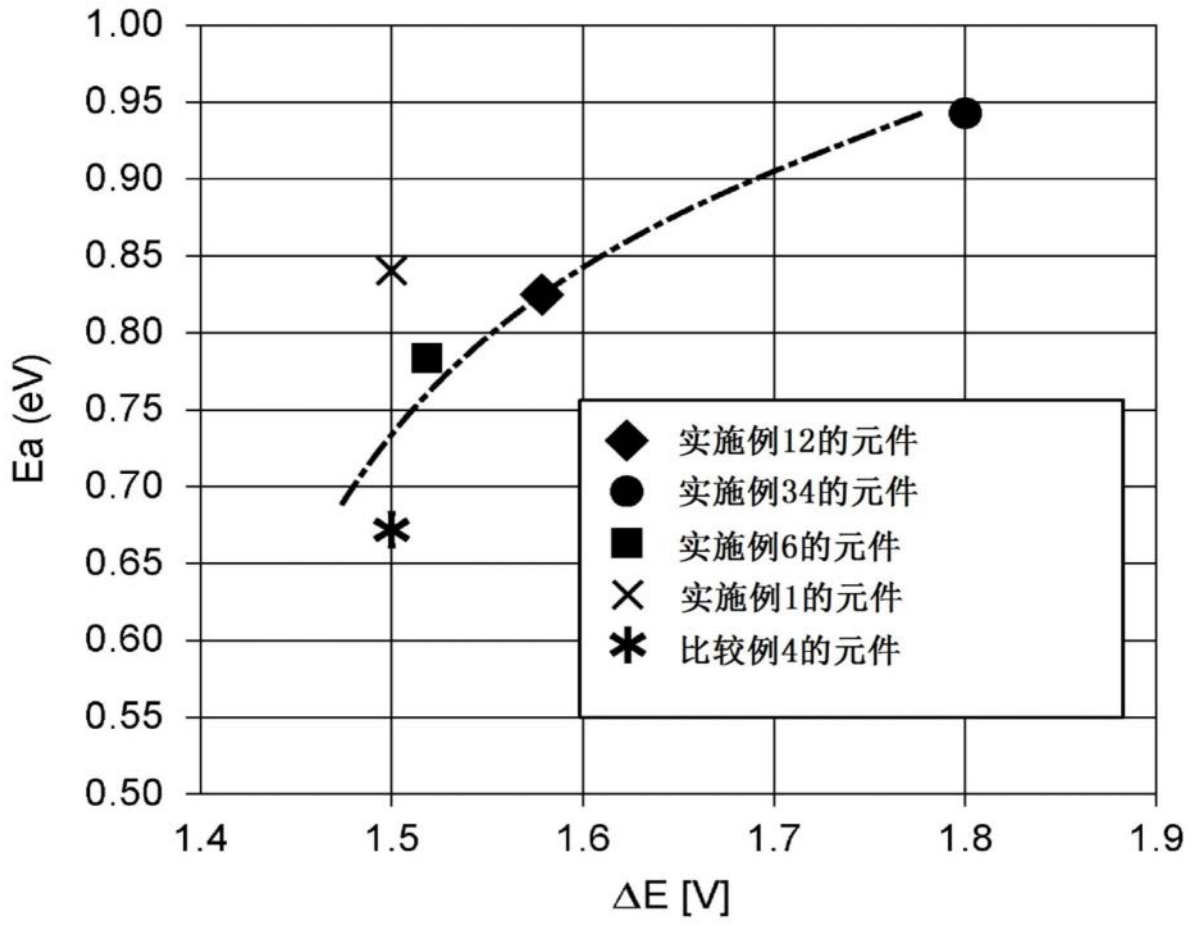


图7