

(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
2016 年 7 月 14 日(14.07.2016)



(10) 国際公開番号

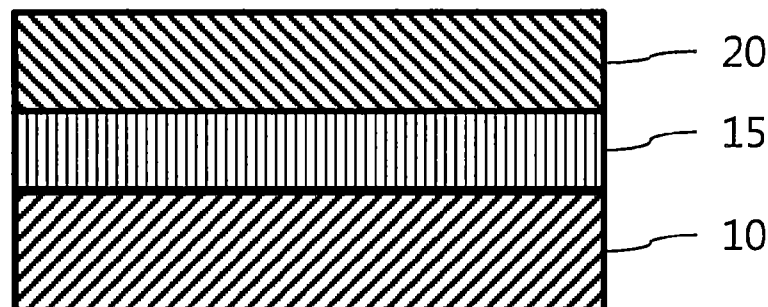
WO 2016/111140 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) C07D 407/14 (2006.01)
C07C 255/34 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085503
- (22) 国際出願日: 2015 年 12 月 18 日(18.12.2015)
- (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 2015-002862 2015 年 1 月 9 日(09.01.2015) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁
目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 梅原正明(UMEHARA, Masaaki); 〒5208558
滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会
社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 富永剛(TOMINAGA,
Tsuyoshi); 03920 ソウル特別市麻浦區城岩路 3 3
0 DMC 尖端産業センター 6 1 7 号 Seoul
(KR). 權▲じん▼友(KWON, Jinwoo); 03920 ソウル
特別市麻浦區城岩路 3 3 0 DMC 尖端産業セ
ンター 6 1 7 号 Seoul (KR).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND IMAGE SENSOR USING SAME

(54) 発明の名称: 光電変換素子およびこれを用いたイメージセンサ

【図1】



(57) Abstract: A photoelectric conversion element wherein: at least one organic layer is present between a first electrode and a second electrode; and the organic layer contains at least two compounds in combination, said two compounds having the same skeleton and different substituents.

(57) 要約: 第一電極と第二電極の間に少なくとも一層の有機層が存在する光電変換素子であって、前記有機層に、骨格が同一であり、置換基が異なる少なくとも 2 種の化合物を組み合わせる含む光電変換素子である。

WO 2016/111140 A1

明 細 書

発明の名称：光電変換素子およびこれを用いたイメージセンサ 技術分野

[0001] 本発明は、光を電気エネルギーに変換できる光電変換素子およびこれを用いたイメージセンサに関する。

背景技術

[0002] 光を電気エネルギーに変換できる光電変換素子は太陽電池、イメージセンサなどに利用できる。特に、光電変換素子で入射光より発生した電流をCCDやCMOS回路で読み出すイメージセンサが広く用いられている。

[0003] 従来、光電変換素子を用いたイメージセンサでは光電変換膜を構成する材料として無機物を利用していた。しかし、無機物は色の選択性が低いため、カラーフィルターを用いて入射光に赤、緑および青の各色を選択的に透過させ、光電変換膜でそれぞれの光を吸収する必要があった。しかし、カラーフィルターを用いると、きめ細かい対象物を撮影した時に対象物のピッチが撮像素子のピッチと干渉し、本来の画像とは異なる画像（これをモアレ欠陥という）が発生する。それを抑制するために光学レンズなどが必要となるが、カラーフィルターと光学レンズにより光利用効率および開口率が低くなる短所がある。

[0004] 一方、近年、イメージセンサの高解像度要求が高まってきており、画素の微細化が進んでいる。そのため、画素のサイズはより小さくなるが、小さくなることで各画素の光電変換素子に到達する光量が減少するため、感度の低下が問題になる。

[0005] これを解決するために、有機化合物を用いた光電変換素子の研究がなされている。有機化合物は分子構造の設計により入射する光のうち特定波長領域の光を選択的に吸収できることからカラーフィルターが不要となる。更に吸収係数が高いことから、光利用効率を高くすることが可能である。

[0006] 有機化合物を用いた光電変換素子としては、具体的には両極に挟まれた光

電変換膜に p n 接合構造やバルクヘテロジャンクション構造を導入した構成の素子が知られている（例えば、特許文献 1 ～ 3 参照）。また、暗電流の低下のために、電荷阻止層を挿入した構成の素子も知られている（例えば、特許文献 4 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開 2 0 0 9 － 2 9 0 1 9 0 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 1 － 0 7 7 1 9 8 号公報

特許文献3：特開 2 0 0 2 － 0 7 6 3 9 1 号公報

特許文献4：特開平 5 － 1 2 9 5 7 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、有機化合物を用いた光電変換素子は、特にイメージセンサ用途については、原理的にその優位性は確認できているものの、実用化に向けた技術的な課題が多い。

[0009] 具体的には、2 種類以上の光電変換材料で構成される場合、吸収波長範囲が広くなり、特定色の選択的吸収が難しくなることが課題となっている。また、欠陥の少ない安定な膜を形成し、暗電流を低減させることが課題となっている。さらに、正孔と電子の輸送バランスを最適化し、光電変換効率を向上することが課題となっている。

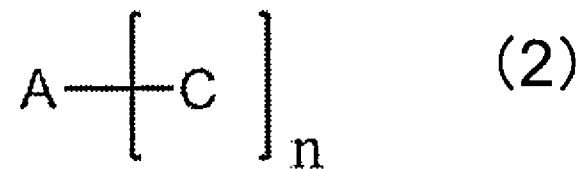
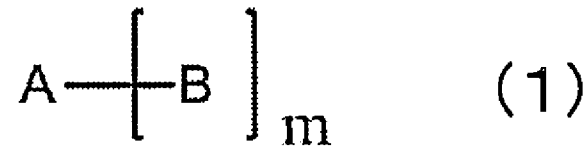
[0010] そこで本発明は、これら従来技術の問題を解決し、高い色選択性を示し、暗電流が小さく、かつ光電変換効率の高い光電変換素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、第一電極と第二電極の間に少なくとも一層の有機層が存在する光電変換素子であって、前記有機層に一般式（1）で表される化合物と一般式（2）で表される化合物とを含有することを特徴とする光電変換素子であ

る。

[0012] [化1]



[0013] (式中、Aは一般式(3)で表される基であり、

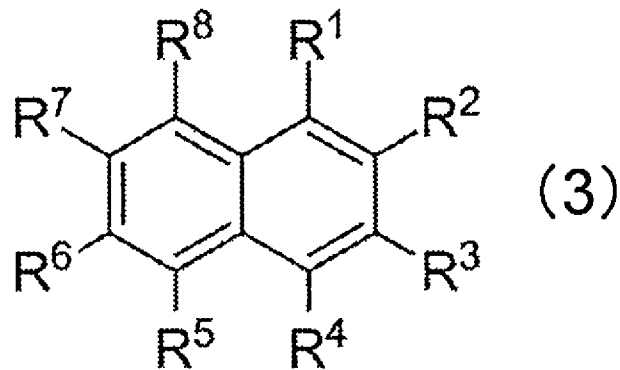
Bはアルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アミノ基、フラニル基、チオフェニル基、ピロリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基およびカルバゾリル基からなる群より選ばれる基であり、

Cは電子受容性窒素を含む芳香族複素環基であるか、もしくはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる基であってハロゲンまたはシアノ基で置換されたものであり、

mおよびnはそれぞれ1～4の整数を表す。

[0014]

[化2]



[0015] ここで、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。 $R^1 \sim R^8$ は隣接する基が互いに結合して単環または縮合環を形成してもよい。

ただし、一般式(1)においては、 $R^1 \sim R^8$ 、および $R^1 \sim R^8$ のうち任意の隣接した基が互いに結合して形成した単環または縮合環、のいずれか m 個の位置においてBと連結し、一般式(2)においては、 $R^1 \sim R^8$ 、および $R^1 \sim R^8$ のうち任意の隣接した基が互いに結合して形成した単環または縮合環、のいずれか n 個の位置においてCと連結する。

また、一般式(1)におけるAと一般式(2)におけるAは同一の基である。
)

発明の効果

[0016] 本発明により、高い色選択性を示し、暗電流が小さく、高光電変換効率を有する光電変換素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の光電変換素子の一例を示す模式断面図。

[図2]本発明の光電変換素子の一例を示す模式断面図。

[図3]本発明の光電変換素子の一例を示す模式断面図。

[図4]本発明の光電変換素子の一例を示す模式断面図。

[図5] 1 種類の化合物で構成される光電変換層の分子配向状態を示す模式図。

[図6] 本発明における光電変換層の分子配向状態を示す模式図。

[図7] 骨格の異なる 2 種類の化合物で構成される光電変換層の分子配向状態を示す模式図。

[図8] 光電変換層が凹凸構造を有する光電変換素子の一例を示す模式断面図。

[図9] 本発明のイメージセンサにおける光電変換素子の積層構造の一例を示す模式断面図。

[図10] 本発明のイメージセンサにおける光電変換素子の積層構造の一例を示す模式断面図。

発明を実施するための形態

[0018] <光電変換素子>

本発明の光電変換素子は、第一電極と第二電極の間に少なくとも一層の有機層が存在し、光を電気エネルギーに変換する光電変換素子であって、その有機層に後述の一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物を含有するものである。

[0019] 一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物は、いずれも可視領域における光の吸収係数が高い点で好ましい。可視領域とは、波長 400 nm ～ 700 nm の範囲である。

[0020] 図 1 ～ 図 4 に本発明の光電変換素子の例を示す。図 1 は、第一電極 10 と第二電極 20、およびそれらの間に介在する少なくとも一層の有機層 15 を有する光電変換素子の例である。該有機層に、光を電気エネルギーに変換する光電変換層が含まれる。以下、第一電極 10 が陰極、第二電極 20 が陽極である場合を例に説明する。

[0021] 陰極と陽極の間には、光電変換層 1 層のみからなる構成の他に、図 2 ～ 図 4 のように電荷阻止層を挿入してもよい。電荷阻止層とは、電子または正孔をブロックする機能を有する層であり、陰極と光電変換層との間に挿入される場合は電子阻止層 13 として、陽極と光電変換層との間に挿入される場合は正孔阻止層 17 として機能する。光電変換素子はこれらの層のいずれか一

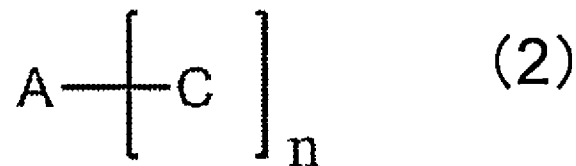
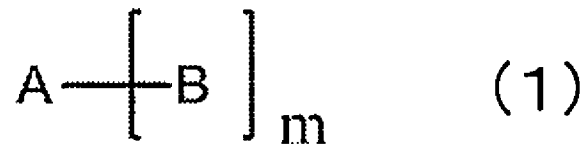
種のみを含んでいても良いし、両方含んでいても良い。

[0022] 光電変換層が2種以上の光電変換材料から構成される場合、該光電変換層は2種以上の光電変換材料が混合された1層でもよいし、それぞれ1種以上の光電変換材料からなる層が積層された複数層でもよい。さらには、混合層と各々の単独層が積層された構成でも良い。

[0023] (一般式(1)と一般式(2)で表される化合物)

本発明における一般式(1)および一般式(2)で表される化合物について詳細を説明する。

[0024] [化3]



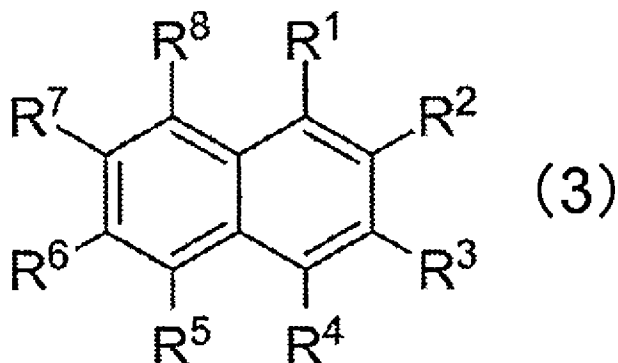
[0025] 式中、Aは一般式(3)で表される基であり、

Bはアルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アミノ基、フラニル基、チオフェニル基、ピロリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基およびカルバゾリル基からなる群より選ばれる基であり、

Cは電子受容性窒素を含む芳香族複素環基であるか、もしくはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる基であってハロゲンまたはシアノ基で置換されたものであり、

mおよびnはそれぞれ1～4の整数を表す。

[0026] [化4]



[0027] ここで、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。 $R^1 \sim R^8$ は隣接する基が互いに結合して単環または縮合環を形成してもよい。

ただし、一般式(1)においては、 $R^1 \sim R^8$ 、および $R^1 \sim R^8$ のうち任意の隣接した基が互いに結合して形成した単環または縮合環、のいずれかm個の位置においてBと連結し、一般式(2)においては、 $R^1 \sim R^8$ 、および $R^1 \sim R^8$ のうち任意の隣接した基が互いに結合して形成した単環または縮合環、のいずれかn個の位置においてCと連結する。

また、一般式(1)におけるAと一般式(2)におけるAは同一の基である。

[0028] これらの置換基のうち、水素は重水素であってもよい。また、アルキル基とは、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。置換されている場合の追加の置換基には特に制限は無く、例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基等を挙げることができる。この点は、以降の記載にも共通する。また、アルキル基の炭素数は特に限定されないが、入手の

容易性やコストの点から、通常 1 以上 20 以下、より好ましくは 1 以上 8 以下の範囲である。

[0029] シクロアルキル基とは、例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキル基部分の炭素数は特に限定されないが、通常、3 以上 20 以下の範囲である。

[0030] アルケニル基とは、例えば、ビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルケニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2 以上 20 以下の範囲である。

[0031] シクロアルケニル基とは、例えば、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセニル基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。シクロアルケニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2 以上 20 以下の範囲である。

[0032] アルキニル基とは、例えば、エチニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2 以上 20 以下の範囲である。

[0033] アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ターフェニル基などの芳香族炭化水素基を示す。アリール基は、置換基を有していても有していなくてもよい。アリール基の炭素数は特に限定されないが、通常、6 以上 40 以下の範囲である。

[0034] アルコキシ基とは、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのエーテル結合を介して脂肪族炭化水素基が結合した官能基を示す。この脂肪族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、通常、1 以上 20 以下の範囲である。

- [0035] アルキルチオ基とは、アルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アルキルチオ基の炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アルキルチオ基の炭素数は特に限定されないが、通常、1以上20以下の範囲である。
- [0036] アリールエーテル基とは、例えば、フェノキシ基など、エーテル結合を介した芳香族炭化水素基が結合した官能基を示し、芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、通常、6以上40以下の範囲である。
- [0037] アリールチオエーテル基とは、アリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アリールエーテル基における芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、通常、6以上40以下の範囲である。
- [0038] アミノ基は置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これらの置換基はさらに置換されていてもよい。
- [0039] フラニル基は置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これらの置換基はさらに置換されていてもよい。
- [0040] チオフェニル基は置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これらの置換基はさらに置換されていてもよい。
- [0041] ピロリル基は置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これらの置換基はさらに置換されていてもよい。
- [0042] ベンゾフラニル基は置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これらの置換基はさらに置換されていてもよい。

- [0043] ベンゾチオフェニル基は置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これらの置換基はさらに置換されていてもよい。
- [0044] インドリル基は置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これらの置換基はさらに置換されていてもよい。
- [0045] ジベンゾフラニル基は置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これらの置換基はさらに置換されていてもよい。
- [0046] ジベンゾチオフェニル基は置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これらの置換基はさらに置換されていてもよい。
- [0047] カルバゾリル基は置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これらの置換基はさらに置換されていてもよい。
- [0048] ヘテロアリール基とは、フラニル基、チオフェニル基、ピリジル基、キノリニル基、ピラジニル基、ピリミニジニル基、トリアジニル基、ナフチリジル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基などの炭素以外の原子を一個または複数個環内に有する環状芳香族基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。ヘテロアリール基の炭素数は特に限定されないが、通常、2以上30以下の範囲である。
- [0049] ハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。
- [0050] $R^1 \sim R^8$ のいずれかの位置においてBまたはCと連結するとは、Aのナフタレン環において $R^1 \sim R^8$ が結合している根元の炭素原子とBまたはCが直接結合することをいう。
- [0051] $R^1 \sim R^8$ のうち任意の隣接した基が互いに結合して形成した単環または縮合環のいずれかの位置においてBまたはCと連結するとは、その単環または縮合環の母骨格を構成する炭素原子のいずれかとBまたはCが直接結合する

ことをいう。たとえば R^2 と R^3 が互いに結合して6員環を形成しているとする、その6員環においてさらに他の原子と結合可能な4つの炭素原子のうちいずれか1つ以上とBまたはCが直接結合するような場合をいう。

[0052] 一般式(1)で表される化合物は分子内にBで表される基を有している。

Bが示す基は上述のとおりであるが、これらは電子供与性の基である。一般式(1)で表される化合物は分子内に電子供与性であるBを含むことにより、高い正孔輸送性を有する。そのため、光電変換層で発生した正孔を電極側へ効率良く運ぶことができ、高い光電変換効率を得られる。さらに、一般式(1)で表される化合物において、分子内にBを含むことによって、分子間相互作用が抑制され、吸収スペクトルの幅が狭くなる。よって、吸収波長の選択性がよくなる。また、分子の凝集を防ぐことができるため、経時的に安定した高い光電変換効率を得られる。

[0053] Bはアミノ基、フラニル基、チオフェニル基、ピロリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基およびカルバゾリル基、フェノキシ基、メトキシ基、メチルチオ基およびフェニルチオ基からなる群より選ばれる基であることが好ましい。この場合、Bの数が増えることによって、さらに共役が伸びるため、一般式(1)で表される化合物の極大吸収波長を任意に選択することが可能となる。

[0054] 中でも、Bはベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、ジベンゾフラニル基、フェノキシ基、メトキシ基、メチルチオ基およびフェニルチオ基がより好ましく、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基がより好ましく、ベンゾフラニル基が特に好ましい。

[0055] 一般式(1)で表される化合物が複数のBを含む場合、それぞれのBは同じであっても異なってもよい。

[0056] 一般式(2)で表される化合物は分子内にCで表される基を有している。Cが示す基は上述のとおりであるが、これらは電子受容性の基である。一般式(2)で表される化合物は分子内に電子受容性であるCを含むことにより

、高い電子輸送性を有する。そのため、光電変換層で発生した電子を電極側へ効率良く運ぶことができ、高い光電変換効率を得られる。さらに、一般式（２）で表される化合物において、分子内にCを含むことによって、分子間相互作用が抑制され、吸収スペクトルの幅が狭くなる。よって、吸収波長の選択性がよくなる。また、分子の凝集を防ぐことができるため、経時的に安定した高い光電変換効率を得られる。

[0057] Cは電子受容性窒素を含む芳香族複素環基であるか、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロアリール基であってハロゲンまたはシアノ基で置換されたものであることが好ましい。この場合、Cの数が増えることによって、さらに共役が伸びるため、一般式（２）で表される化合物の極大吸収波長を任意に選択することが可能となる。

[0058] ここでの電子受容性窒素を含む芳香族複素環基としてはピリミジル基が好ましい。ここでのアリール基としてはフェニル基が好ましい。ここでのヘテロアリール基としてはピリミジル基が好ましい。

[0059] 中でも、Cはアルケニル基、アリール基またはヘテロアリール基であってシアノ基で置換されたものであることが好ましく、 $-CH=C(CN)_2$ で表される基、シアノ基で置換されたフェニル基、シアノ基で置換されたピリミジル基が特に好ましい。

[0060] また、Cはアルキル基、またはアリール基であってハロゲンで置換されたものであることも同様に好ましく、フッ素で置換されたものが最も電子受容性が高いことからより好ましく、フッ素で置換されたフェニル基が特に好ましい。

[0061] 一般式（２）で表される化合物が複数のCを含む場合、それぞれのCは同じであっても異なってもよい。

[0062] また、 $R^1 \sim R^8$ のうち残りの基は、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基およびアリール基の中から、いずれの基を選択しても良い。真空蒸着が容易になるという観点から、一般式（１）で表される化合物および一般式（２）で表される化合物の分

子量が300～700になるように置換基が適宜組み合わせられることが好ましい。これらの基の中でも吸収スペクトルにおいて狭い半値幅を得やすい点で水素が好ましい。

[0063] 一般式(3)で表される基において、 $R^1 \sim R^8$ は任意の隣接する基(例えば一般式(3)の R^1 と R^2)が互いに結合して、共役の縮合環を形成してもよい。特に一般式(3)で表される骨格は、 π 電子相互作用の形成により電荷輸送性向上に大きく寄与する。そして形成された縮合環の環数は、全体で3環以上になることで電荷輸送性の向上効果が顕著になる。また、3環以上の縮合環であれば、可視領域での吸収波長と高い電荷輸送性を持たせることが可能となる。

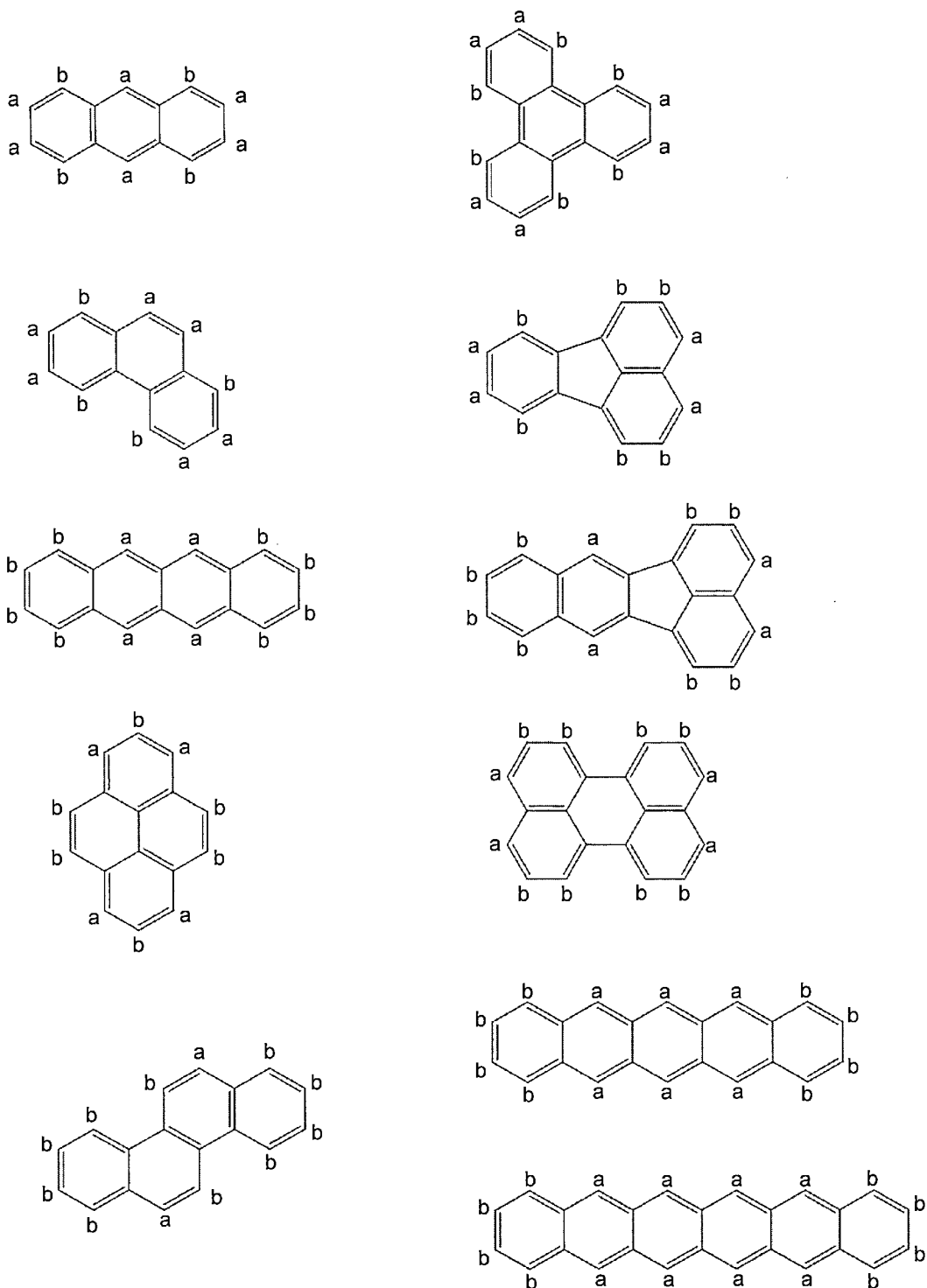
[0064] 高い電荷輸送性を実現するためには、好ましくは、Aが全体で3～6環からなる縮合環を形成することであり、より好ましくは、Aが全体で4～6環からなる縮合環を形成することであり、さらに好ましくは、Aが全体で4～5環からなる縮合環を形成することであり、特に好ましくは、Aが全体で4環からなる縮合環を形成することである。環数をこれらの範囲に設定することにより、真空蒸着に最適な分子量となる。また、環数が増えることで共役が伸びるため、吸収スペクトルが長波長化するので、環数を調整し、吸収波長を任意に設定することも可能である。

[0065] 縮合環の構成元素としては、正孔と電子をともに輸送可能な材料となる点で炭素が好ましい。但し、エネルギー準位を調整する場合や、正孔あるいは電子のいずれかの輸送性を高める場合はこれに限定されず、炭素以外にも窒素、酸素、硫黄、リンおよびケイ素から選ばれる元素を含む構成をとってもよい。また、縮合環がさらに別の環と縮合してもよい。

[0066] 好ましい一般式(3)で表される骨格の例としてはアントラセン、フェナンスレン、ナфтаセン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、フルオランテン、ベンゾフルオランテン、ペリレン、ペンタセン、ヘキサセンなどの環構造が挙げられるが、これらに限定されない。これらの骨格を用いる場合、置換基Bおよび置換基Cの連結位置は、結合可能な炭素原子と連結するのであ

ればいずれの位置でもよいが、合成の容易さの観点から以下に示す骨格の結合位置のうち a の箇所を用いることが好ましい。

[0067] [化5]



[0068] 一般式 (3) で表される骨格へ結合する置換基 B の数 m や置換基 C の数 n

は特に限定されないが、通常1以上8以下の範囲である。置換基Bや置換基Cの数を増やすことによって、一般式(1)および一般式(2)で表される化合物の吸収スペクトルが長波長化する。そこで、置換基Bや置換基Cの数を調整することによって、一般式(1)および一般式(2)で表される化合物の極大吸収波長を任意に選択することが可能である。

[0069] mおよびnは、色選択性向上の観点から一般式(1)および一般式(2)で表される化合物の吸収スペクトルが同じ波長範囲になるように設定されることが好ましい。同じ波長範囲とは、厳密に同じであることを要するものではない。具体的には一般式(1)で表される化合物の極大値と、一般式(2)で表される化合物の吸収スペクトルの極大値との差が50nm以下であることが好ましい。

[0070] 一例としては、 $m = n$ であることが好ましい。

[0071] また、例えば、置換基Bとしてベンゾフラニル基、置換基Cとしてジシアノビニル基を用いた場合は、ジシアノビニル基の方が長波長シフトしやすいことから、 $m > n$ であることが好ましく、 $m = n + 2$ であることがさらに好ましい。このように、置換基Bと置換基Cで吸収スペクトルのシフト幅が異なる場合には、必ずしも $m = n$ でなくてもよい。

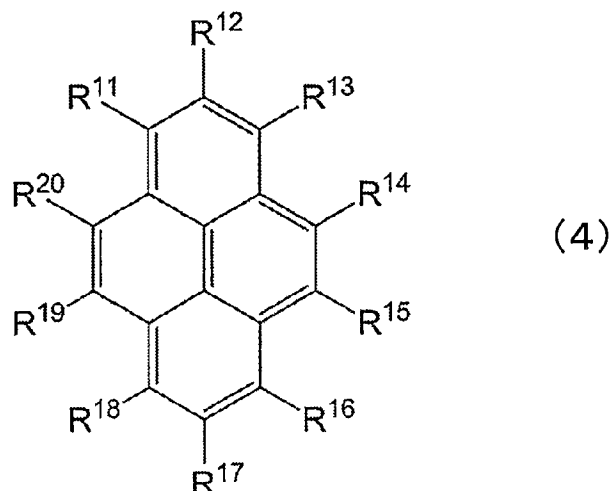
[0072] mはより好ましくは1～3であり、さらに好ましくは3である。nはより好ましくは1～3であり、さらに好ましくは1である。

[0073] 置換基Bや置換基Cが一般式(3)で表される骨格へ複数結合する場合は、それぞれの置換基は同一の種類であっても異なる種類であってもよい。

[0074] これらの骨格の中で、ピレン、ペリレン、ペンタセン、ヘキサセンは、電荷輸送能が良好であることから好ましく、特に一般式(4)で表されるピレンは合成の容易さ、高い光吸収係数、優れた波長選択性の点から好ましい骨格として挙げられる。

[0075]

[化6]



[0076] ここで、一般式（４）の $R^{11} \sim R^{20}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。 $R^{11} \sim R^{20}$ は隣接する基が互いに結合して単環または縮合環を形成してもよい。ただし、一般式（４）においては $R^{11} \sim R^{20}$ および $R^{11} \sim R^{20}$ のうち任意の隣接した基が互いに結合して形成した縮合環、のいずれかの位置において置換基Ｂあるいは置換基Ｃのいずれかと連結する。

[0077] 置換基Ｂおよび置換基Ｃは、一般式（４）で表されるピレン骨格の $R^{11} \sim R^{20}$ のうちどの位置に配置されてもよいが、合成の容易さから、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{16} および R^{18} のうちの少なくとも一つの位置、または R^{12} および R^{17} のうちの少なくとも一つの位置に置換されることが好ましい。また、置換基Ｂおよび置換基Ｃの位置を R^{11} 、 R^{13} 、 R^{16} 、 R^{18} へ配置すると、電子雲の広がりが良好になるため、電荷輸送性が向上する点でより好ましい。

[0078] ピレン骨格に配置する置換基の数は、目的とする吸収波長に応じて任意に設定される。真空蒸着が容易になるように化合物の分子量が $300 \sim 700$ になるように設定されることから、ＢやＣの数も含めて通常１以上４以下である。

[0079] $R^{11} \sim R^{20}$ は、上記の中でも水素またはアリール基であることが好ましい

。特に、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{16} および R^{18} のうち置換基Bおよび置換基Cでない部分（これらを「残りのR」という）が水素またはアリール基であることが好ましい。また、残りのRはすべて水素であることが特に好ましい。

[0080] 一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物は、光電変換素子において有機層の中のいずれの層に含まれていてもよいが、有機層が複数層で構成され、それらのうちの一層に一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物の両方が含まれることが好ましい。

[0081] またその層は、一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物によるバルクヘテロ接合層であることが好ましい。バルクヘテロ接合層については後述する。

[0082] またその層は、一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物の混合比が１：３乃至３：１であることが好ましい。

[0083] 光電変換層の構成としては、一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物を、共蒸着などの手法により同一層内に混合させたバルクヘテロ接合層であることが好ましい。バルクヘテロ接合層を形成することにより、光電変換層が安定なアモルファス構造を形成することができる。

[0084] なお、バルクヘテロ接合層とは、２種以上の化合物が１層の中にランダムに混ざり、化合物どうしがナノレベルで接合した構造のことである。また、アモルファスとは、非結晶性でかつ薄膜表面が平坦な構造のことである。そして、この光電変換層が安定なアモルファス構造を形成することにより、光電変換素子において光を照射していない時に流れる電流（これを「暗電流」という）を低減させることができる。暗電流を低減させると、光照射時に流れる電流（これを「光電流」という）と暗電流のコントラストが増大するために、ノイズの少ない高性能な撮像素子を実現することができる。

[0085] 一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物がバルクヘテロ接合層を形成することにより、安定なアモルファス構造を形成する理由を、図５～図８を用いて説明する。

[0086] 図５～図７は光電変換膜における、化合物分子の配向状態を示した模式図

である。また、図8は光電変換素子の模式断面図である。

[0087] まず、図5(a)に示すように一般式(1)で表される化合物31のみで形成された光電変換膜の場合や、図5(b)に示すように一般式(2)で表される化合物32のみで形成された光電変換膜は、同一分子の π 電子間で弱い引力が働くため、分子が規則正しく配列した凝集構造となる。そのため、光電変換膜は結晶化しやすい。光電変換膜が結晶化することにより、光電変換層の表面は図8に示すような凹凸構造となる。すると、光電変換素子において光電変換膜に電界を印加した時に、凹凸構造の膜厚が薄い部分に集中的に電界がかかりやすくなることから、暗電流の増加を引き起こす。

[0088] 一方、図6に示すように一般式(1)で表される化合物31と一般式(2)で表される化合物32がランダムに混ざったバルクヘテロ接合層の場合、一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物はたとえ同一骨格を有していても、置換基がそれぞれ異なるので凝集構造をとりづらくなりやすい。その結果、アモルファスな光電変換膜が形成される。アモルファスな光電変換膜が形成されると、膜表面は図4に示すように平坦な構造となるため、光電変換素子において光電変換膜全体に均一な電界がかかり、暗電流を低減させることが可能となる。

[0089] また、図7に示すように、骨格が異なる化合物33と化合物34で形成された光電変換膜の場合、光電変換層の一部はアモルファス構造となるものの、同一骨格の化合物どうしで凝集構造をとりやすくなる。そのため、光電変換膜が結晶化しやすく、光電変換層の表面は図8と同様に凹凸構造となりやすい。そのため、光電変換素子において光電変換膜に電界を印加した時に、凹凸構造の膜厚が薄い部分に集中的に電界がかかりやすくなることから、暗電流の増加を引き起こす。

[0090] よって、骨格が同一であり、置換基が異なる、一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物を組み合わせる同一層内に混合させた光電変換層の構成が最も好ましい形態である。

[0091] 一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物の混合比

は、正孔と電子の輸送バランスの観点から、モル比で（一般式（１）で表される化合物）：（一般式（２）で表される化合物）＝１：３乃至３：１の範囲にすることが好ましく、さらに好ましくは（一般式（１）で表される化合物）：（一般式（２）で表される化合物）＝２：３乃至３：２であり、より好ましくは（一般式（１）で表される化合物）：（一般式（２）で表される化合物）＝１：１である。

[0092] 一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物は、電荷輸送性の高い一般式（３）で表される芳香族縮合多環骨格を有しているため、効率良く電荷を運ぶことができる。一般式（１）で表される化合物の電荷移動度（すなわち正孔移動度）と一般式（２）で表される化合物の電荷移動度（すなわち電子移動度）は、それぞれ $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましく、より好ましくはそれぞれ $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上、さらに好ましくはそれぞれ $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である。

[0093] 一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物は同じ骨格を有しているために、一般式（１）で表される化合物の正孔移動度と一般式（２）で表される化合物の電子移動度に大きな差が生じない。そのため、正孔と電子の輸送バランスが良好になり、光電変換効率の向上に繋がる。

[0094] なお、本明細書における電荷移動度とは、空間電荷制限電流法（SCLC法）により測定された移動度である。参考文献としては、Adv. Funct. Mater., Vol. 16（2006）の701頁などが挙げられる。

[0095] 有機層の膜厚は、電流リークの抑制や消費電力の低下の観点から、20 nm以上200 nm以下であることが好ましい。

[0096] また、一般的に有機薄膜の吸収スペクトルの形状は、骨格の種類によって大きく変化するが、一般式（１）で表される化合物と、一般式（２）で表される化合物は、分子内に同じ骨格である一般式（３）の構造を有しているため、それぞれの吸収スペクトルの形状はほぼ類似形となる。そのため、本発明のように、一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物がともに光電変換層に含まれる構成の場合、吸収スペクトルの形状がシャ

ープになり、色選択性を向上することが可能となる。

[0097] 一方で、骨格の種類が異なる化合物どうしを組み合わせることで光電変換層を形成する場合、それぞれの化合物の吸収スペクトルの形状が異なるために、吸収スペクトルの形状がブロードになりやすいが、これは太陽電池などのように可視領域全体の光を吸収する用途に好適に使用されるものである。

[0098] イメージセンサに適用する場合には、赤色光・緑色光・青色光などのように特定波長領域の光をそれぞれ選択的に吸収する必要があるので、色選択性が良好な一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物が同一層内に混合させた光電変換層の構成が、最も好ましい形態と言える。

[0099] ここで、赤色光とは概ね580～720nmの波長領域、緑色光とは概ね480～620の波長領域、青色光とは概ね380～520nmの波長領域を示す。

[0100] イメージセンサとして色選択性を良好にするには、一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物とを両方含む光電変換層の吸収スペクトルが、これらの赤色光・緑色光・青色光の各波長領域にあることが好ましい。

[0101] すなわち、赤色光の場合は当該光電変換層の吸収スペクトルが概ね580～720nmの波長領域にあることが好ましい。同様に、緑色光の場合は概ね480～620の波長領域に、青色光の場合は概ね380～520nmの波長領域にあることが好ましい。

[0102] このため、一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物を含む光電変換層の吸収スペクトルの半値幅は、120nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがさらに好ましい。

[0103] また、一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物の各々の吸収スペクトルの半値幅は、良好な色選択性と色再現性を両立させる観点から、いずれも25nm以上100nm以下であることが好ましく、40nm以上100nm以下であることがより好ましい。

[0104] 一般式（１）で表される化合物の吸収スペクトルの極大値と、一般式（２

）で表される化合物の吸収スペクトルの極大値との差は、50 nm以下であることが好ましく、40 nm以下であることがより好ましい。これにより、吸収スペクトルのピークが単一になり、色選択性が向上する。

[0105] 次に、光電変換素子を構成する光電変換層について説明する。

[0106] （光電変換層）

光電変換層とは入射光を吸収して電荷を発生する光電変換が生じる層である。これは単独の光電変換材料で構成されても良いが、p型半導体材料とn型半導体材料とで構成されることが好ましい。この際、p型半導体材料とn型半導体材料はそれぞれ単独でも複数でもよい。光電変換層では光電変換材料が光を吸収し、励起子を形成した後、電子と正孔がそれぞれn型半導体材料とp型半導体材料により、分離される。このように分離された電子と正孔はそれぞれ伝導準位と価電子準位を通して両極まで流され、電気エネルギーを発生させる。

[0107] 一般式（1）で表される化合物と一般式（2）で表される化合物は、可視領域での高い光吸収係数と高い電荷輸送性を有することから、有機層の中でも特に光電変換層に用いられることが好ましい。さらに、光電変換層が2種類以上の光電変換素子材料で構成されており、そのうちの2種類が前記一般式（1）で表される化合物と一般式（2）で表される化合物であることが好ましい。

[0108] 光電変換層がp型半導体材料およびn型半導体材料の2種類の光電変換材料から構成される場合、一般式（1）で表される化合物はp型半導体材料として用いられることが好ましく、一般式（2）で表される化合物はn型半導体材料として用いられることが好ましい。一般式（1）で表される化合物は分子内に電子供与性であるBを含むことから、電子よりも正孔を輸送しやすい性質を持っていて、一般式（2）で表される化合物は分子内に電子受容性であるCを含むことから、正孔よりも電子を輸送しやすい性質を持っているためである。

[0109] ここでいうn型半導体材料とは、電子受容性がある電子を受け取りやす

い性質（電子親和力が大きい）を有する電子輸送性の半導体材料を示す。p型半導体材料とは、電子供与性がある電子を放出しやすい性質（イオン化ポテンシャルが小さい）を有する正孔輸送性の半導体材料を示す。

[0110] すなわち、一般式（1）で表される化合物のイオン化ポテンシャルを I_{p1} 、電子親和力を E_{a1} と表し、一般式（2）で表される化合物のイオン化ポテンシャルを I_{p2} 、電子親和力を E_{a2} と表すと、 $I_{p1} < I_{p2}$ かつ $E_{a1} < E_{a2}$ となることが好ましい。この構成を採ることにより、光電変換素子として高効率で優れた機能を発揮することができる。これは、入射光により生成した正孔と電子が消滅する前に、正孔と電子がそれぞれp型半導体とn型半導体を流れていくからである。

[0111] ここで、イオン化ポテンシャルとは、化合物の分子の軌道のうち最もエネルギーの高い占有軌道と真空準位のエネルギー差と定義され、紫外光電子分光法を用いてその値が測定される。また、電子親和力とは、化合物の分子の軌道のうち最もエネルギーの低い空軌道と真空準位のエネルギー差と定義され、イオン化ポテンシャルの測定値とバンドギャップの測定値との差より求められる。

[0112] なお、バンドギャップを E （eV）、紫外・可視分光法により測定された吸収スペクトルの最も長波長側の吸収端波長を λ （nm）と表すと、バンドギャップは、 $E = 1240 / \lambda$ なる式に代入して求められる。

[0113] 本発明の光電変換素子は、光電変換層に一般式（1）で表される化合物および一般式（2）で表される化合物のみを含む構成には限定されない。例えば電子阻止層の正孔輸送性を向上させたりキャリア発生数を増やしたりするために、光電変換層に一般式（1）で表される化合物および一般式（2）で表される化合物を両方含み、かつ電子阻止層に一般式（1）で表される化合物を含む構成であってもよい。また、正孔阻止層の電子輸送性を向上させたりキャリア発生数を増やしたりするために、光電変換層に一般式（1）で表される化合物および一般式（2）で表される化合物を両方含み、かつ正孔阻止層に一般式（2）で表される化合物を含む構成であってもよい。また、素

子全体の光吸収性を向上させる目的で電子阻止層や正孔阻止層に一般式（１）で表される化合物および一般式（２）で表される化合物の両方を含む構成であってもよい。

[0114] 光電変換層を構成する光電変換材料は上述の一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物のみで構成されることが好ましいが、これに限られない。キャリアバランスや光吸収帯の調整、あるいは光吸収効率向上のために、以前から光電変換材料として知られていた材料を光電変換層にさらに含んでも良い。

[0115] 例えば、p型半導体材料はイオン化ポテンシャルが比較的小さく、電子供与性がある正孔輸送性化合物であれば、どの有機化合物でも良い。p型有機半導体材料の例としてはナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合多環芳香族誘導体を有する化合物やその誘導体、シクロペンタジエン誘導体、フラン誘導体、チオフェン誘導体、ピロール誘導体、ベンゾフラン誘導体、ベンゾチオフェン誘導体、インドール誘導体、ピラゾリン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、N，N'－ジナフチル－N，N'－ジフェニル－4，4'－ジフェニル－1，1'－ジアミンなどの芳香族アミン誘導体、スチリルアミン誘導体、ベンジジン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、キナクリドン誘導体などを挙げられる。特に縮合多環芳香族誘導体を有する化合物や、キナクリドン誘導体は正孔輸送性に優れているので好ましい材料である。

[0116] ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフェン誘導体を挙げられるが特にこれらに限定されるものではない。

[0117] 好ましいp型半導体材料としては、上述の材料群が使用できるが特に限定されるものではない。

[0118] n型半導体材料は電子親和力が高く、電子輸送性の化合物であれば、どの

材料でもよい。n型半導体材料の例としてはナフタレン、アントラセンなどの縮合多環芳香族誘導体、4, 4'-ビス（ジフェニルエテニル）ビフェニルに代表されるスチリル系芳香環誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、芳香族アセチレン誘導体、アルダジン誘導体、ピロメテン誘導体、ジケトピロロ[3, 4-c]ピロール誘導体、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体およびその金属錯体、アントラキノンやジフェノキノンなどのキノン誘導体、リンオキサイド誘導体、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム（III）などのキノリノール錯体、ベンゾキノリノール錯体、ヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体およびフラボノール金属錯体などの各種金属錯体を挙げられる。

[0119] また分子内にニトロ基、シアノ基、ハロゲンまたはトリフルオロメチル基を有する有機化合物や、キノン系化合物、マレイン酸無水物、フタル酸無水物などの酸無水物系化合物、C6O、PCBMなどのフラーレンおよびフラーレン誘導体、なども挙げられる。

[0120] また炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素、リンの中から選ばれる元素で構成され、電子受容性窒素を含むヘテロアリアル環構造を有する化合物もあげられる。ここで言う電子受容性窒素とは、隣接原子との間に多重結合を形成している窒素原子を表す。窒素原子が高い電子陰性度を有することから、該多重結合は電子受容的な性質を有する。それゆえ、電子受容性窒素を含む芳香族複素環は、高い電子親和性を有し、n型半導体材料として好ましい。

[0121] 電子受容性窒素を含むヘテロアリアル環としては、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、ピリミドピリミジン環、ベンゾキノリン環、フェナントロリン環、イミダゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、

ベンズイミダゾール環、フェナンスロイミダゾール環などが挙げられる。

[0122] これらのヘテロアリアル環構造を有する化合物としては、例えば、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノキサリン誘導体、キノリン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、ビピリジンやターピリジンなどのオリゴピリジン誘導体、キノキサリン誘導体およびナフチリジン誘導体などが好ましい化合物として挙げられる。中でも、トリス（N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル）ベンゼンなどのイミダゾール誘導体、1, 3-ビス〔（4-tert-ブチルフェニル）1, 3, 4-オキサジアゾリル〕フェニレンなどのオキサジアゾール誘導体、N-ナフチル-2, 5-ジフェニル-1, 3, 4-トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、バソクプロインや1, 3-ビス（1, 10-フェナントロリン-9-イル）ベンゼンなどのフェナントロリン誘導体、2, 2'-ビス（ベンゾ[h]キノリン-2-イル）-9, 9'-スピロビフルオレンなどのベンゾキノリン誘導体、2, 5-ビス（6'-（2', 2''-ビピリジル））-1, 1-ジメチル-3, 4-ジフェニルシロールなどのビピリジン誘導体、1, 3-ビス（4'-（2, 2': 6' 2''-ターピリジニル））ベンゼンなどのターピリジン誘導体、ビス（1-ナフチル）-4-（1, 8-ナフチリジン-2-イル）フェニルホスフィンオキサイドなどのナフチリジン誘導体が、電子輸送能の観点から好ましく用いられる。

[0123] 好ましいn型半導体材料としては、上述の材料群が使用できるが特に限定されるものではない。

[0124] 次に、光電変換素子を構成する電極や電荷阻止層について説明する。

[0125] （陽極および陰極）

本発明の光電変換素子において、陰極と陽極は素子の中で作られた電子及び正孔を流し、十分に電流を流せるための役割を有するものである。これらは、光を光電変換層に入らせるために、少なくとも一方は透明または半透明

であることが望ましい。通常、基板上に形成される陰極を透明電極とすることが好ましい。

[0126] 陰極は、正孔を光電変換層から効率よく抽出でき透明な材料であればよい。材料としては酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが好ましく、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に好ましい。

[0127] 透明電極の抵抗は素子で作られた電流を十分流せる程度であればよく、素子の光電変換効率の観点からは低抵抗であることが好ましい。例えば300Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能するので、低抵抗品を使用することが特に好ましい。

[0128] ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常50～300nmの間で用いられることが多い。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

[0129] ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質は、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスが好ましく、またSiO₂などのバリアコートをしたソーダライムガラスも使用できる。さらに、陰極が安定に機能するのであれば、基板はガラスである必要はなく、例えばプラスチック基板上に陽極を形成しても良い。

[0130] 陽極は、電子を光電変換層から効率良く抽出できる物質が好ましく、白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、セシウム、ストロンチウムなどがあげられる。電子抽出効率をあげて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、セシウムのような低仕事関数金属またはこれらを含む合金が有効である。

[0131] 後述の正孔阻止層として用いられる化合物に微量のリチウムやマグネシウム、セシウム（真空蒸着の膜厚計表示で1 nm以下）をドーピングしたものを、安定性の高い陽極として使用する方法も、好ましい例として挙げることができる。

[0132] またフッ化リチウムのような無機塩の使用も可能である。

[0133] 更に電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい。

[0134] 電極の作製法としては、抵抗加熱法、電子線ビーム法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、コーティング法などが好ましい。

[0135] なお、イメージセンサとして使用する場合には、陽極に対し陰極が負の電位になるように外部から電界を印加することが好ましい。光電変換層において発生した電子が陽極側に、正孔が陰極側に導かれやすくなるので、光電変換効率を向上させる効果が生じるからである。したがって、光電変換素子は有機層に電圧を印加する電圧印加部を備えていることが好ましい。

[0136] この場合、印加電圧としては、光電変換効率を向上させ、電流リークを抑制する観点から、 10^5 V/m 以上 10^9 V/m 以下であることが好ましい。

[0137] また、陽極と陰極の間に電界を印加しなくても、陽極と陰極を繋いで閉回路にした時に内蔵電界によって光電変換素子に電荷が流れるので、本発明の光電変換素子を光起電力性素子として使用することも可能である。

[0138] （電荷阻止層）

電荷阻止層とは、光電変換層で光電変換された電子および正孔を効率よくかつ安定に電極から取り出すために用いられる層であり、電子を阻止する電子阻止層と正孔を阻止する正孔阻止層とが挙げられる。これらは無機物から構成されても良いし、有機化合物から構成されても良い。さらに、無機物と有機化合物の混合層からなってもよい。

[0139] 正孔阻止層とは、光電変換層で生成された正孔が陽極側に流れ、電子と再

結合するのを阻止するための層である。各層を構成する材料の種類によっては、この層を挿入することにより正孔と電子の再結合が抑制され、光電変換効率が向上する。したがって、正孔阻止性材料は光電変換材料よりもHOMOレベルがエネルギー的に低いものがよい。

[0140] 光電変換層からの正孔の移動を効率よく阻止できる化合物が好ましく、具体的には8-ヒドロキシキノリンアルミニウムに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタレン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、ビピリジン、ターピリジンなどのオリゴピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノリン誘導体、芳香族リンオキサイド化合物などがある。これらの正孔阻止材料は単独でも用いられるが、異なる正孔阻止材料と積層または混合して使用しても構わない。

[0141] 電子阻止層とは、光電変換層で生成された電子が陰極側に流れ、正孔と再結合するのを阻止するための層である。各層を構成する材料の種類によっては、この層を挿入することにより正孔と電子の再結合が抑制され、光電変換効率が向上する。したがって、電子阻止性材料は光電変換材料よりもLUMOレベルがエネルギー的に高いものがよい。

[0142] 光電変換層からの電子の移動を効率よく阻止できる化合物が好ましく、具体的にはN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン、N, N'-ビス(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ジスチリル誘導体、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン、PEDOT/PSSなどが挙げられる。

が、素子作製に必要な薄膜を形成し、光電変換層から正孔を抽出できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば良い。これらの電子阻止材料は単独でも用いられるが、異なる電子阻止材料と積層または混合して使用しても構わない。

[0143] 以上の正孔阻止層、電子阻止層は単独または二種類以上の材料を積層、混合するか、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルフォン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

[0144] 有機層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。

[0145] <イメージセンサ>

本発明の光電変換素子はイメージセンサに好適に利用できる。イメージセンサは光学的な映像を電氣的な信号に変換する半導体素子である。一般的にイメージセンサは光を電気エネルギーに変換する前述の光電変換素子と電気エネルギーを電気信号に読み出す回路で構成される。イメージセンサの用途によって、複数の光電変換素子を一次元直線または二次元平面に配列することができる。

[0146] モノカラーのイメージセンサの場合は1種の光電変換素子で構成されてもよい。カラーイメージセンサの場合は、2種以上の光電変換素子で構成され、例えば赤色光を検出する光電変換素子、緑色光を検出する光電変換素子、および青色光を検出する光電変換素子で構成される。各色の光電変換素子は

積層構造を有する、すなわち一つの画素に積層されていてもよいし、横に並んでマトリクス構造で構成されてもよい。

[0147] なお、光電変換素子が一つの画素に積層された構造の場合は、図9に示すように、緑色光を検出する光電変換素子42、青色光を検出する光電変換素子43、赤色光を検出する光電変換素子41を順次積層した3層構造でも良く、図10に示すように緑色光を検出する光電変換素子42を上層に全面配置し、赤色光を検出する光電変換素子41、青色光を検出する光電変換素子43をマトリクス構造で形成された2層構造でも良い。これらの構造は、緑色光を検出する光電変換素子が入射光に対して最も近い層に配置されているものである。

[0148] 各色の積層の順序はこれらに限られず、図9とは異なっても良い。最上層の光電変換素子が特定色を吸収し、かつ特定色以外の長波長光および短波長光を透過させる色フィルタとしての機能を有する観点から、緑色の光電変換素子を最上層に配置する構成が好ましい。また、短波長の検出しやすさの観点で、青色の光電変換素子を最上層に配置する構成をとっても良い。

[0149] またマトリクス構造の場合は、ベイヤー配列、ハニカム配列、ストライプ状配列、デルタ配列などの配列から選択することができる。また、緑色光を検出する光電変換素子に有機光電変換材料を使用し、赤色光を検出する光電変換素子および青色光を検出する光電変換素子については、従来用いられている無機系の光電変換材料や有機光電変換材料から適宜組み合わせて用いてもよい。

[0150] 本発明のイメージセンサは、2種類以上の光電変換素子で構成され、そのうちの少なくとも1種類の光電変換素子が前述の光電変換素子であることが好ましい。また、その2種類以上の光電変換素子が積層構造を有していることが好ましい。特に、一般式(1)で表される化合物と、一般式(2)で表される化合物で構成される光電変換層は、特定波長領域を選択的に検出する能力に優れている。したがって、本発明のイメージセンサは、赤色光、緑色光、青色光を検出する光電変換素子で構成され、前記積層構造のうちの少な

くとも1種類の光電変換素子が、これらの色の光を検出する光電変換素子であることが好ましい。

実施例

[0151] 以下、実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、本実施例および比較例で使用する化合物のイオン化ポテンシャルは、AC-2（理研計器（株）製）を用いて測定した。また、電子親和力はU-3200形分光光度計（日立製作所（株）製）により測定した吸収スペクトルを利用することにより算出した。

[0152] 実施例1

ともに同一骨格を有する化合物D-1および化合物A-1を用いた光電変換素子を次のように作製した。

[0153] ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板（旭硝子（株）製、15Ω/□、電子ビーム蒸着品）を30×40mmに切断、エッチングを行った。得られた基板をアセトン、“セミコクリーン（登録商標）56”（フルウチ化学（株）製）で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いて、イソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を、素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理した。

[0154] 次に、スピコート法によって、電子阻止層としてPEDOT/PSS（Clevis™ PVPA14083）を30nm塗布した。この基板を真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-5} Pa以下になるまで排気した後、光電変換層としてp型半導体材料である化合物D-1とn型半導体材料である化合物A-1を蒸着速度比1：1で70nm共蒸着した。次に、アルミニウムを60nm蒸着して陽極とし、2×2mm角の光電変換素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶共振式膜厚モニター表示値である。

[0155] また、吸収スペクトル測定用の基板作製のために、光電変換層の蒸着と同時に同一チャンバー内に石英基板を置き、70nmの薄膜を作製した。

[0156] 石英基板上の蒸着膜の400nm～700nmの吸収スペクトルを測定したところ、光吸収特性は以下ようになった。なお、吸収係数は Lambert-Beer Lawにより計算した。

最大吸収波長：471nm

最大吸収波長における半値幅：98nm

最大吸収波長における吸収係数： $6.41 \times 10^4 / \text{cm}$ 。

[0157] 光電変換素子にバイアス電圧（-3V）を印加したときの分光感度特性、光電流値、暗電流値は以下の通りとなった。なお、ここでのON/OFF比とは、（最大感度波長における光電流値）／（暗電流値）のことである。

最大感度波長：460nm

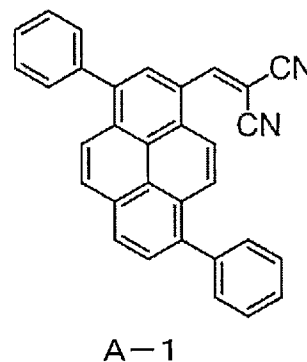
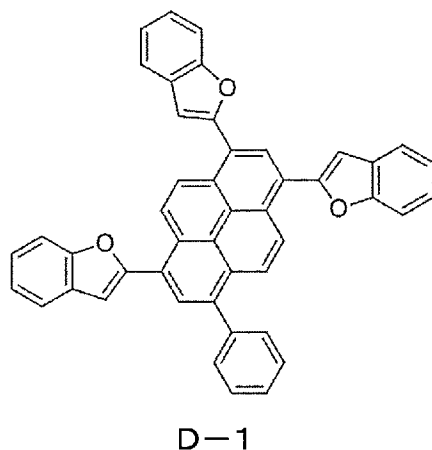
最大感度波長における外部量子効率：40%。

最大感度波長における光電流値： $5.0 \times 10^{-4} \text{ A} / \text{cm}^2$

暗電流値： $4.9 \times 10^{-6} \text{ A} / \text{cm}^2$

ON/OFF比：101

[0158] [化7]

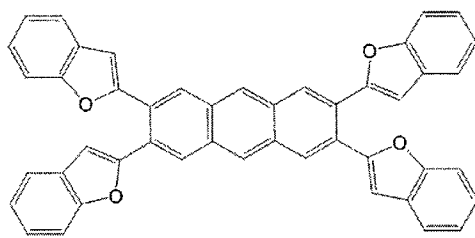


[0159] 実施例2～11

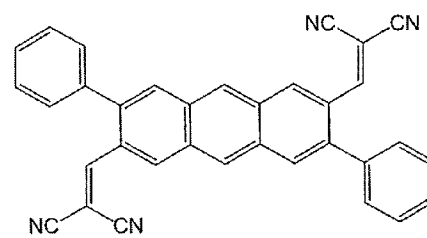
光電変換層を蒸着する時、化合物D-1、化合物A-1のかわりに、表1に示すp型半導体材料およびn型半導体材料の組み合わせで蒸着した以外は、実施例1と同様に光電変換素子を作製した。結果を表1～2に示す。

[0160]

[化8]



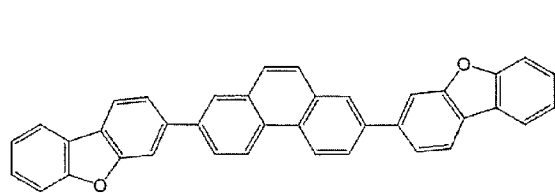
D-2



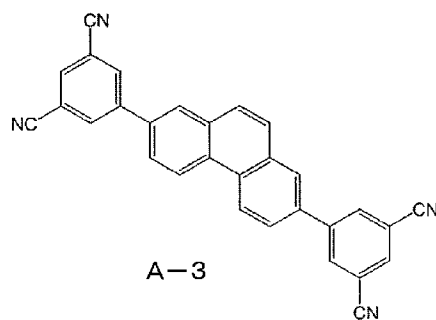
A-2

[0161]

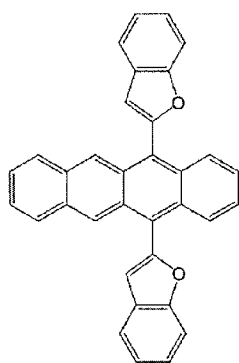
[化9]



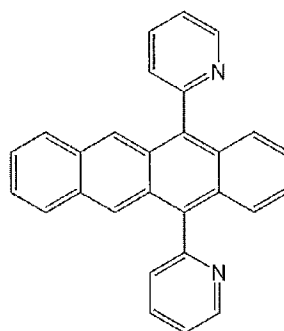
D-3



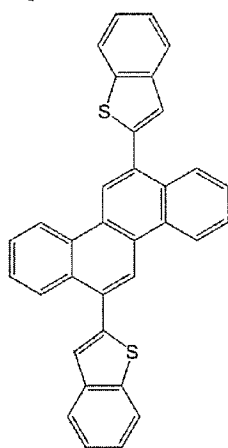
A-3



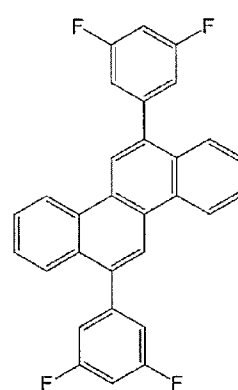
D-4



A-4



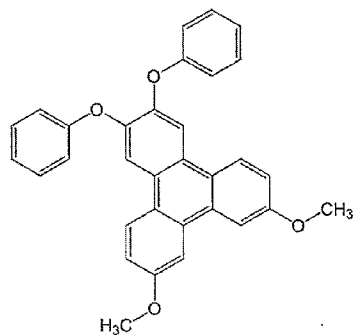
D-5



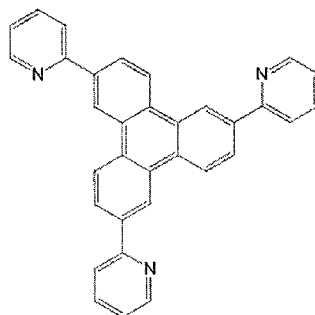
A-5

[0162]

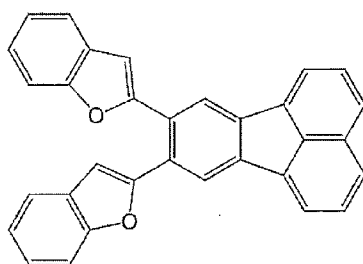
[化10]



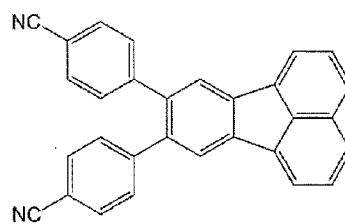
D-6



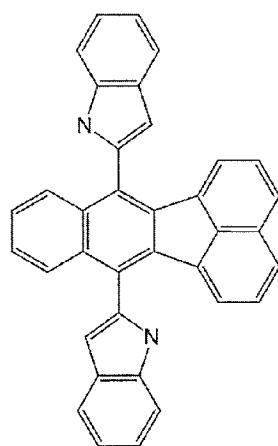
A-6



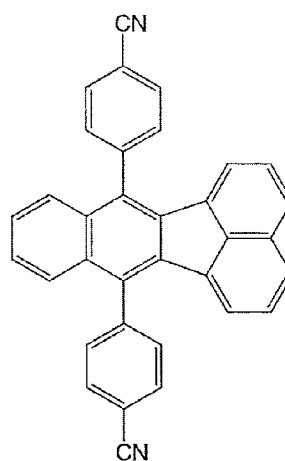
D-7



A-7



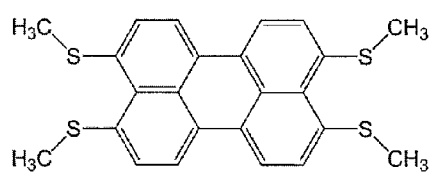
D-8



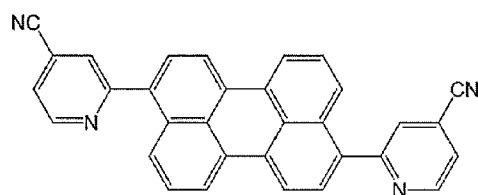
A-8

[0163]

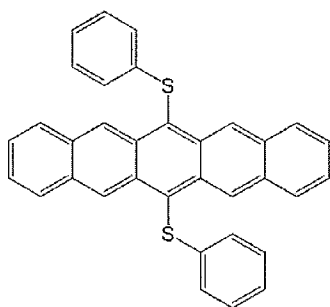
[化11]



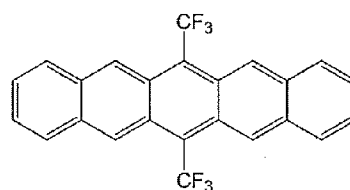
D-9



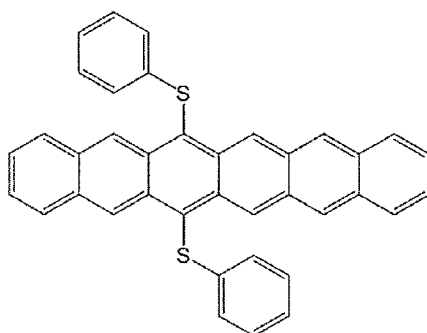
A-9



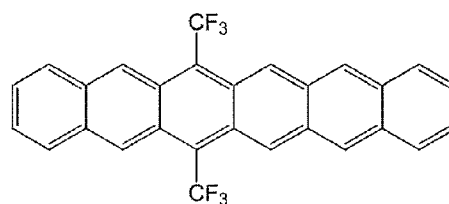
D-10



A-10



D-11



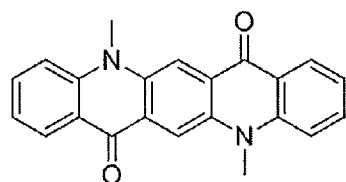
A-11

[0164] 比較例 1 ～ 3

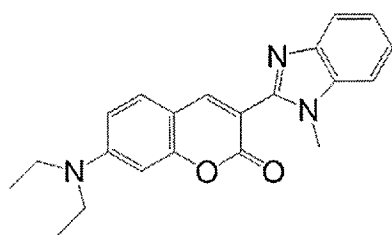
光電変換層を蒸着する時、化合物D-1のかわりに、化合物A-1とは異なる骨格を有する化合物D-12、D-13、D-14のいずれかを蒸着したこと以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。結果を表1～2に示す。最大吸収波長における半値幅が実施例1と比べ大きくなったので、色選択性の悪い素子となった。また、正孔輸送性と電子輸送性のバランスが崩れ、実施例1と比べ最大感度波長における外部量子効率が低下した。

さらに、暗電流値が実施例 1 と比べて大きくなったので、ON/OFF 比が低下した。

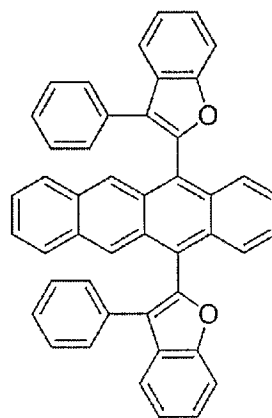
[0165] [化12]



D-12



D-13

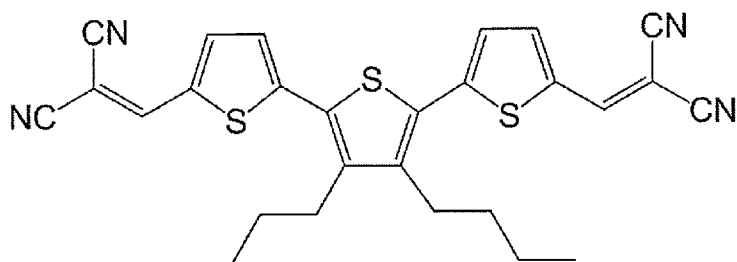


D-14

[0166] 比較例 4

光電変換層を蒸着する時、化合物 A-1 のかわりに、化合物 D-1 とは異なる骨格を有する化合物 A-15 を蒸着したこと以外は、実施例 1 と同様にして光電変換素子を作製した。結果を表 1～2 に示す。最大感度波長における外部量子効率向上したものの、最大吸収波長における半値幅が実施例と比べ大きくなったので、色選択性の悪い素子となった。また、実施例 1 と比べ ON/OFF 比が低下した。

[0167] [化13]

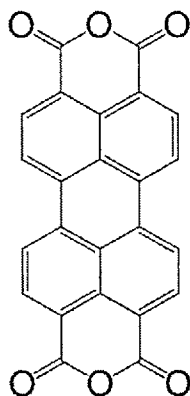


A-15

[0168] 比較例 5

光電変換層を蒸着する時、化合物D-1のかわりに、化合物A-1とは異なる骨格を有する化合物A-16を蒸着したこと以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。結果を表1～2に示す。最大吸収波長における半値幅が実施例1と比べ大きくなったので、色選択性の悪い素子となった。また、正孔輸送性と電子輸送性のバランスが崩れ、実施例1と比べ最大感度波長における外部量子効率が低下した。さらに、暗電流値が実施例1と比べて大きくなったので、ON/OFF比が低下した。

[0169] [化14]



A-16

[0170] 比較例6、7

光電変換層を蒸着する時、化合物D-1および化合物A-1のいずれか一方のみを蒸着したこと以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。結果を表1～2に示す。最大感度波長における外部量子効率が実施例1と比べて低下した。さらに、暗電流値が実施例1と比べて大きくなったので、ON/OFF比が低下した。

[0171]

【表1】

	p型半導体材料						n型半導体材料					
	種類	吸収極大 波長 (nm)	半値幅 (nm)	正孔移動度 (cm ² /vs)	イオン化 ポテン シヤル (eV)	電子 親和力 (eV)	種類	吸収極大 波長 (nm)	半値幅 (nm)	電子移動度 (cm ² /vs)	イオン化 ポテン シヤル (eV)	電子 親和力 (eV)
実施例1	D-1	453	99	8.5×10 ⁻⁶	5.5	3.2	A-1	489	100	1.5×10 ⁻⁶	6.0	3.8
実施例2	D-2	446	83	4.7×10 ⁻⁷	5.5	3.3	A-2	460	89	1.6×10 ⁻⁷	6.0	3.7
実施例3	D-3	421	50	4.9×10 ⁻⁶	5.7	2.9	A-3	404	42	4.3×10 ⁻⁶	6.4	3.5
実施例4	D-4	524	98	1.4×10 ⁻⁷	5.6	3.3	A-4	503	84	3.8×10 ⁻⁷	6.0	3.7
実施例5	D-5	422	44	3.3×10 ⁻⁷	5.5	2.7	A-5	420	47	8.2×10 ⁻⁷	5.9	3.2
実施例6	D-6	550	54	6.1×10 ⁻⁶	5.4	3.3	A-6	539	51	3.1×10 ⁻⁶	5.9	3.7
実施例7	D-7	462	69	3.8×10 ⁻⁶	5.7	3.2	A-7	488	59	8.9×10 ⁻⁷	6.3	3.8
実施例8	D-8	470	70	2.4×10 ⁻⁶	5.8	3.2	A-8	457	75	1.4×10 ⁻⁶	6.4	3.8
実施例9	D-9	522	97	2.2×10 ⁻⁴	5.5	3.3	A-9	513	96	3.6×10 ⁻⁴	6.2	4.1
実施例10	D-10	456	94	9.3×10 ⁻³	5.5	3.3	A-10	444	83	5.6×10 ⁻³	6.0	3.8
実施例11	D-11	501	96	8.6×10 ⁻⁴	5.5	3.3	A-11	465	87	4.9×10 ⁻⁴	6.0	3.8
比較例1	D-12	538	71	2.5×10 ⁻⁹	5.4	3.2	A-1	489	100	1.5×10 ⁻⁶	6.0	3.8
比較例2	D-13	417	81	1.5×10 ⁻⁸	5.4	2.8	A-1	489	100	1.5×10 ⁻⁶	6.0	3.8
比較例3	D-14	512	103	1.3×10 ⁻⁸	5.6	3.3	A-1	489	100	1.5×10 ⁻⁶	6.0	3.8
比較例4	D-1	453	99	8.5×10 ⁻⁶	5.5	3.2	A-15	533	163	1.1×10 ⁻⁵	5.9	4.0
比較例5	D-1	453	99	8.5×10 ⁻⁶	5.5	3.2	A-16	483	140	2.2×10 ⁻³	6.9	4.7
比較例6	D-1	453	99	8.5×10 ⁻⁶	5.5	3.2						
比較例7							A-1	489	100	1.5×10 ⁻⁶	6.0	3.8

[0172] [表2]

【表2】

	最大吸収波長 (nm)	半値幅 (nm)	最大吸収波長 における 吸収係数 (cm^{-1})	最大感度波長 (nm)	最大感度波長 における 外部量子効率 (%)	最大感度波長 における 光電流値 (A/cm^2)	暗電流値 (A/cm^2)	ON/OFF比
実施例1	471	98	6.41×10^4	460	40	5.0×10^{-4}	4.9×10^{-6}	101
実施例2	455	84	4.73×10^4	450	34	1.2×10^{-4}	9.7×10^{-7}	124
実施例3	415	46	5.09×10^4	420	36	1.8×10^{-4}	1.1×10^{-6}	164
実施例4	519	95	3.08×10^4	520	34	1.1×10^{-4}	1.2×10^{-6}	92
実施例5	421	43	5.74×10^4	420	35	1.4×10^{-4}	8.2×10^{-7}	171
実施例6	547	50	5.35×10^4	540	41	5.1×10^{-4}	4.8×10^{-6}	107
実施例7	482	63	5.26×10^4	480	41	5.2×10^{-4}	4.1×10^{-6}	127
実施例8	459	67	5.97×10^4	460	39	4.8×10^{-4}	2.7×10^{-6}	177
実施例9	514	90	1.01×10^3	520	50	1.0×10^{-3}	1.5×10^{-6}	667
実施例10	449	87	3.99×10^4	450	53	1.8×10^{-3}	6.7×10^{-6}	268
実施例11	488	89	4.12×10^4	500	52	1.6×10^{-3}	7.2×10^{-6}	222
比較例1	495	151	4.37×10^4	490	22	4.3×10^{-4}	1.4×10^{-4}	4
比較例2	410	138	6.96×10^4	420	15	2.6×10^{-4}	1.0×10^{-4}	2
比較例3	483	141	3.90×10^4	480	15	3.6×10^{-4}	1.2×10^{-4}	3
比較例4	532	193	7.28×10^4	540	52	1.2×10^{-3}	2.5×10^{-5}	47
比較例5	467	140	8.04×10^4	500	1	1.3×10^{-4}	1.1×10^{-4}	1
比較例6	453	99	7.27×10^4	460	1	1.6×10^{-4}	1.7×10^{-5}	6
比較例7	489	105	6.51×10^4	460	2	1.8×10^{-4}	2.6×10^{-5}	12

産業上の利用可能性

[0173] 本発明の光電変換素子はイメージセンサや太陽電池などの分野に応用可能であり、具体的には、携帯電話、スマートフォン、タブレット型パソコン、デジタルスチルカメラなどに搭載された撮像素子や、光起電力発生器、可視光センサなどのセンシングデバイスなどの分野に利用可能である

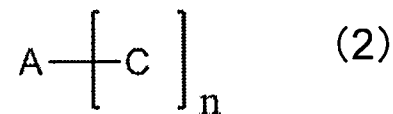
符号の説明

- [0174] 1 0 第一電極
1 3 電子阻止層
1 5 有機層
1 7 正孔阻止層
2 0 第二電極
3 1 一般式（１）で表される化合物の分子
3 2 一般式（２）で表される化合物の分子
3 3 特定骨格を有する化合物の分子
3 4 化合物分子 3 3 とは異なる骨格を有する化合物の分子
4 1 赤色光を検出する光電変換素子
4 2 緑色光を検出する光電変換素子
4 3 青色光を検出する光電変換素子

請求の範囲

[請求項1] 第一電極と第二電極の間に少なくとも一層の有機層が存在する光電変換素子であって、前記有機層に一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物とを含有することを特徴とする光電変換素子。

[化1]



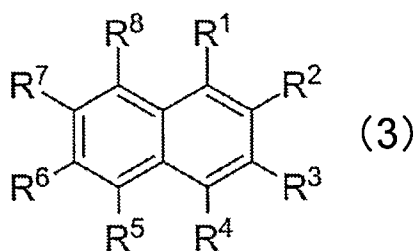
（式中、Aは一般式（３）で表される基であり、

Bはアルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アミノ基、フラニル基、チオフェニル基、ピロリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基およびカルバゾリル基からなる群より選ばれる基であり、

Cは電子受容性窒素を含む芳香族複素環基であるか、もしくはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる基であってハロゲンまたはシアノ基で置換されたものであり、

mおよびnはそれぞれ1～4の整数を表す。

[化2]



ここで、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。 $R^1 \sim R^8$ は隣接する基が互いに結合して単環または縮合環を形成してもよい。

ただし、一般式(1)においては $R^1 \sim R^8$ および $R^1 \sim R^8$ のうち任意の隣接した基が互いに結合して形成した縮合環、のいずれか m 個の位置においてBと連結し、一般式(2)においては $R^1 \sim R^8$ および $R^1 \sim R^8$ のうち任意の隣接した基が互いに結合して形成した縮合環、のいずれか n 個の位置においてCと連結する。

また、一般式(1)におけるAと一般式(2)におけるAは同一の基である。)

[請求項2] 一般式(3)の $R^1 \sim R^8$ において隣接する基が互いに結合し、全体で3～6環からなる縮合環を形成することを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。

[請求項3] 一般式(3)がアントラセン、フェナンスレン、ナфтаセン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、フルオランテン、ベンゾフルオランテン、ペリレン、ペンタセン、ヘキサセンの中から選ばれる環構造である請求項2記載の光電変換素子。

[請求項4] 一般式(1)で表される化合物のイオン化ポテンシャル(I_{p1})と電子親和力(E_{a1})、および一般式(2)で表される化合物のイオン化ポテンシャル(I_{p2})と電子親和力(E_{a2})が、 $I_{p1} < I_{p2}$

$E_{a_1} < E_{a_2}$ である請求項 1～3 のいずれか記載の光電変換素子。

[請求項5] 一般式 (1) で表される化合物の吸収スペクトルの極大値と、一般式 (2) で表される化合物の吸収スペクトルの極大値との差が 50 nm 以下である請求項 1～4 のいずれか記載の光電変換素子。

[請求項6] 一般式 (1) で表される化合物の吸収スペクトルの半値幅と、一般式 (2) で表される化合物の吸収スペクトルの半値幅が、いずれも 25 nm 以上 100 nm 以下である請求項 1～5 のいずれか記載の光電変換素子。

[請求項7] 前記有機層が複数層で構成され、それらのうちの一層に一般式 (1) で表される化合物と一般式 (2) で表される化合物の両方が含まれる請求項 1～6 のいずれか記載の光電変換素子。

[請求項8] 前記有機層のうち一般式 (1) で表される化合物と一般式 (2) で表される化合物の両方が含まれる層が、それらによるバルクヘテロ接合層であることを特徴とする請求項 7 記載の光電変換素子。

[請求項9] 一般式 (1) で表される化合物と上記一般式 (2) で表される化合物の混合比が 1 : 3 乃至 3 : 1 である請求項 7 または 8 記載の光電変換素子。

[請求項10] 前記有機層の膜厚が 20 nm 以上 200 nm 以下である請求項 1～9 のいずれか記載の光電変換素子。

[請求項11] さらに、前記有機層に電界を印加する電圧印加部を備えた請求項 1～10 のいずれか記載の光電変換素子。

[請求項12] 前記電圧印加部は、前記有機層に 10^5 V/m 以上 10^9 V/m 以下の電界を印加するものである請求項 1～11 のいずれか記載の光電変換素子。

[請求項13] 請求項 1～12 のいずれか記載の光電変換素子を含むイメージセンサ。

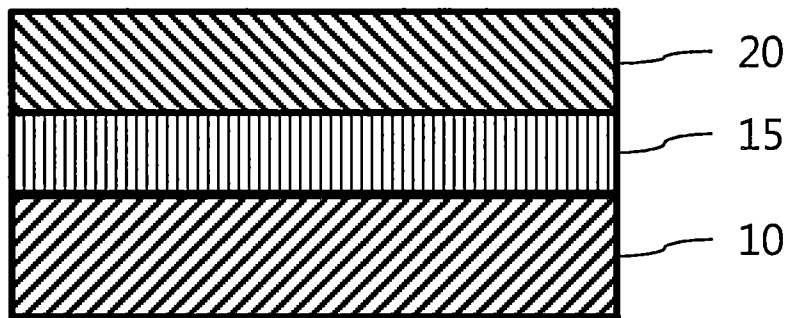
[請求項14] 2 種類以上の光電変換素子で構成され、そのうちの少なくとも 1 種類の光電変換素子が請求項 1～12 のいずれか記載の光電変換素子である

請求項 1 3 記載のイメージセンサ。

- [請求項15] 前記 2 種類以上の光電変換素子が積層構造を有し、そのうちの少なくとも 1 種類の光電変換素子が請求項 1 ～ 1 2 いずれか記載の光電変換素子である請求項 1 4 記載のイメージセンサ。

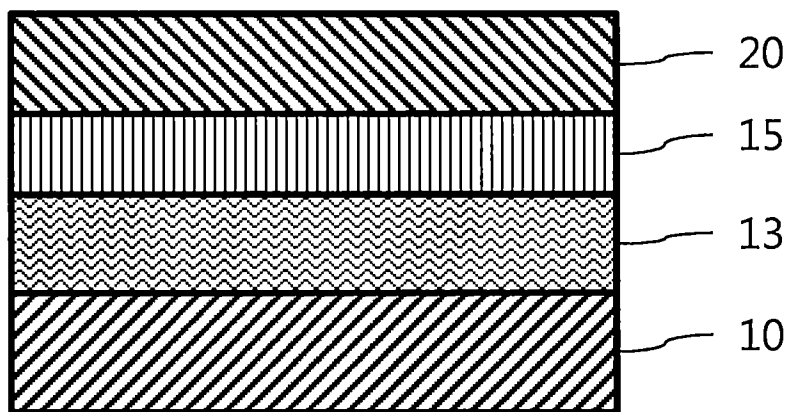
[図1]

【図1】



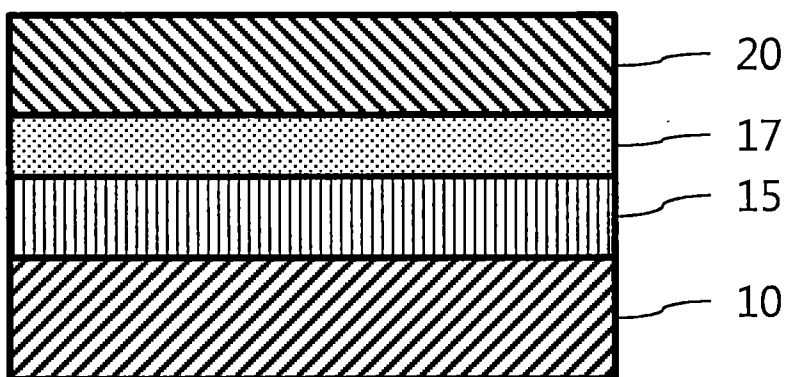
[図2]

【図2】



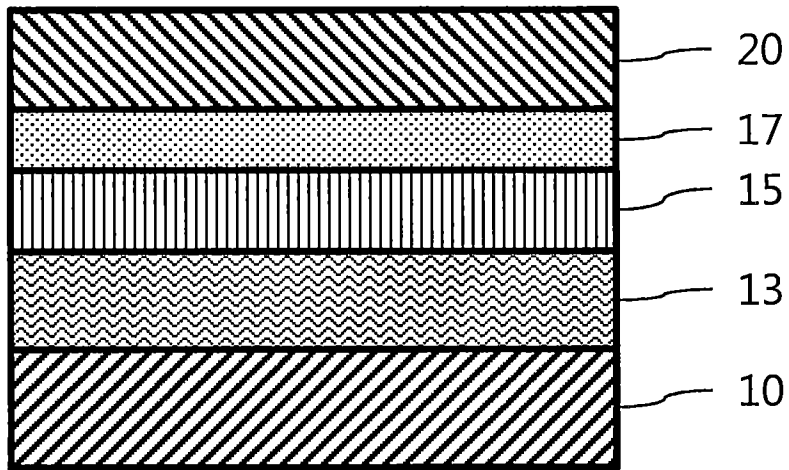
[図3]

【図3】



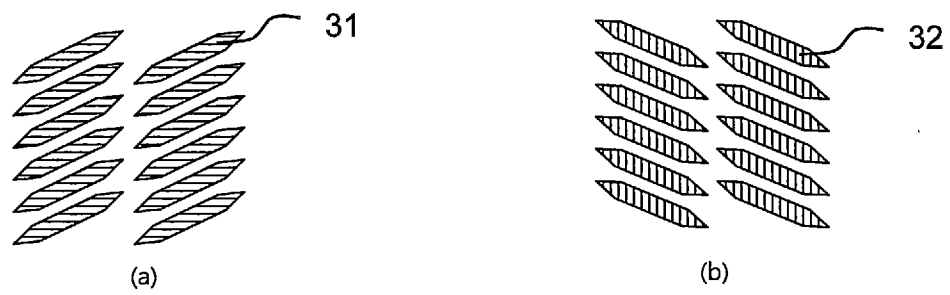
[図4]

【図4】



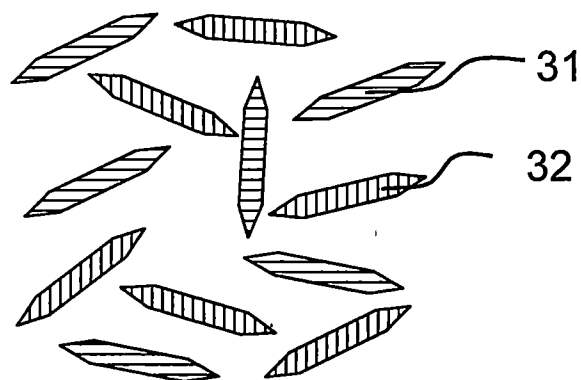
[図5]

【図5】



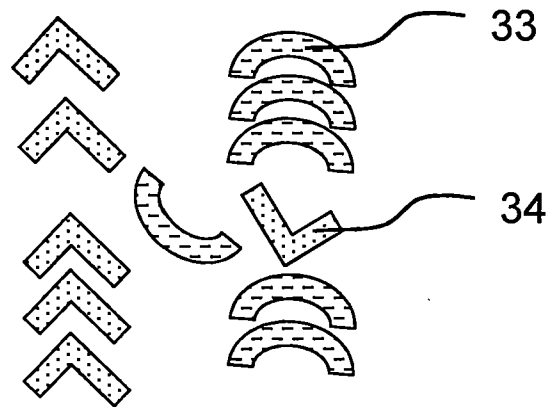
[図6]

【図6】



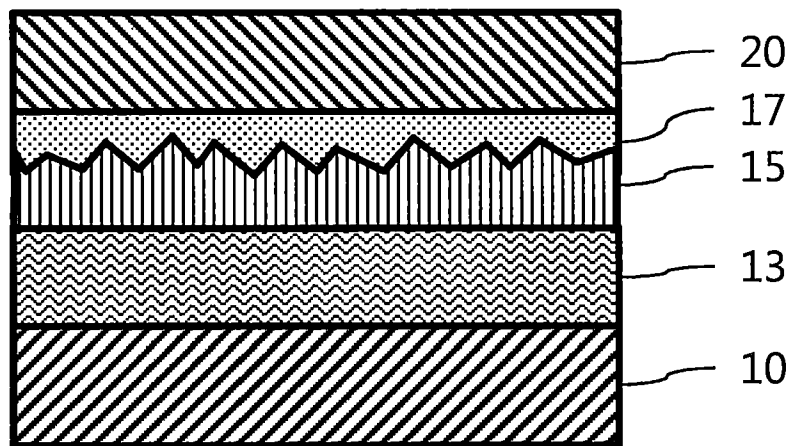
[図7]

【図7】



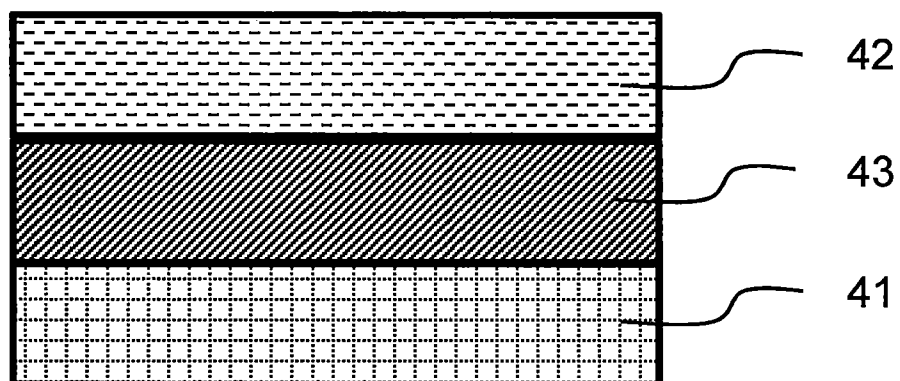
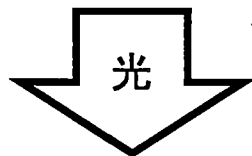
[図8]

【図8】



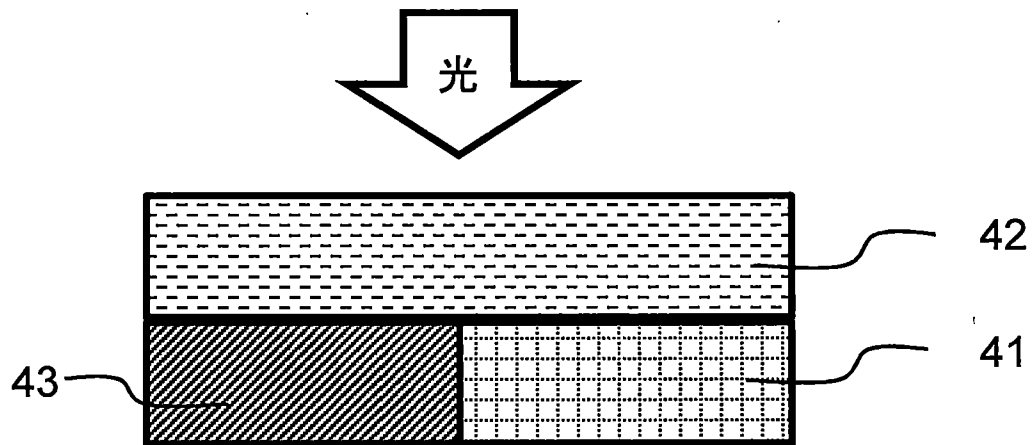
[図9]

【図9】



[図10]

【図10】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/10(2006.01)i, C07C255/34(2006.01)i, C07D407/14(2006.01)i,
H01L27/146(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/10, H01L51/00-51/56, C07C255/34, C07D407/14, H01L27/146

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-009622 A (Asahi Kasei Corp.), 13 January 2011 (13.01.2011), paragraphs [0016] to [0029] (Family: none)	1-15
A	JP 2007-335760 A (Fujifilm Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), paragraphs [0033] to [0046], [0050] (Family: none)	1-15

☒ 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
23 February 2016 (23.02.16)

Date of mailing of the international search report
08 March 2016 (08.03.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085503

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-519382 A (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization), 23 August 2012 (23.08.2012), paragraphs [0056] to [0073], [0143] to [0163], [0170] & US 2012/0048377 A1 paragraphs [0053] to [0059], [0129] to [0132], [0139] & WO 2010/099583 A1 & AU 2010220827 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L31/10(2006.01)i, C07C255/34(2006.01)i, C07D407/14(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. H01L31/10, H01L51/00-51/56, C07C255/34, C07D407/14, H01L27/146

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-009622 A (旭化成株式会社) 2011.01.13, 【0016】 - 【0029】 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2007-335760 A (富士フイルム株式会社) 2007.12.27, 【0033】 - 【0046】, 【0050】 (ファミリーなし)	1-15

☒ 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

23.02.2016

国際調査報告の発送日

08.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

清水 靖記

2 K

3605

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-519382 A (コモンウェルス サイエンティフィック アンド インダストリアル リサーチ オーガナイゼーション) 2012.08.23, 【0056】 - 【0073】 , 【0143】 - 【0163】 , 【0170】 & US 2012/0048377 A1, [0053]-[0059], [0129]-[0132], [0139] & WO 2010/099583 A1 & AU 2010220827 A1	1-15