

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5323025号
(P5323025)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 31/10 (2006. 01)

HO 1 L 31/10 A

HO 1 L 27/146 (2006. 01)

HO 1 L 27/14 E

請求項の数 11 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2010-240185 (P2010-240185)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成22年10月26日 (2010. 10. 26)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2012-94660 (P2012-94660A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成24年5月17日 (2012. 5. 17)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成24年6月7日 (2012. 6. 7)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100151194
			弁理士 尾澤 俊之
		(74) 代理人	100164758
			弁理士 長谷川 博道
		(72) 発明者	鈴木 秀幸
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		審査官	井上 徹
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体撮像素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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有する光電変換素子と、前記光電変換素子の前記光電変換層で発生した電荷に応じた信号を読み出す信号読み出し部とを備える固体撮像素子であって、

該光電変換層が少なくとも1つの有機材料を含み、
該一対の電極の一方の電極と、該光電変換層との間に複数の電子ブロッキング層を備え、

複数の電子ブロッキング層の少なくとも1層が、フラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で10%以下含む層であり、

前記フラーレン又はフラーレン誘導体の含有量が体積比で10%以下の層が電極と接する層であり、

該複数の電子ブロッキング層の少なくとも1層が、該フラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で10%以下含む層に含まれるフラーレン又はフラーレン誘導体以外の材料と、フラーレン又はフラーレン誘導体とを含む混合層であり、

前記混合層に含有されるフラーレン又はフラーレン誘導体の含有量が体積比で30%〜70%であり、該混合層が、光電変換層と接する層である、固体撮像素子。

【請求項 2】

前記複数の電子ブロッキング層のうち、電極と接する電子ブロッキング層が、フラーレンを含まない層である、請求項1に記載の固体撮像素子。

【請求項 3】

前記光電変換層が n 型有機半導体材料と p 型有機半導体材料が混合されたバルクヘテロ層である、請求項 1 又は 2 に記載の固体撮像素子。

【請求項 4】

前記 n 型有機半導体材料がフラーレン又はフラーレン誘導体である、請求項 3 に記載の固体撮像素子。

【請求項 5】

前記バルクヘテロ層がフラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で 40 % ~ 80 % 含む、請求項 4 に記載の固体撮像素子。

【請求項 6】

前記電子ブロッキング層の厚みが 20 nm 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の固体撮像素子。

【請求項 7】

前記電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャル (I p) が 5.2 eV 以上である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の固体撮像素子。

【請求項 8】

前記混合層の厚みが 5 nm 以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の固体撮像素子。

【請求項 9】

前記混合層の厚みが 10 nm 以上である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の固体撮像素子。

【請求項 10】

前記混合層が更に Tg が 200 °C 以上の有機化合物を含有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の固体撮像素子。

【請求項 11】

複数の前記光電変換素子と、
複数の、前記光電変換素子の各々の上方に設けられたカラーフィルタと、
を備える請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の固体撮像素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光センサ、固体撮像素子に有用な光電変換素子及び固体撮像素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の光センサは、シリコン (Si) などの半導体基板中にフォトダイオード (PD) を形成して作成した素子が一般的であり、固体撮像素子としては、半導体基板中に PD を 2 次元的に配列し、各 PD で光電変換により発生した信号電荷に応じた信号を CCD や CMOS 回路で読み出す平面型固体撮像素子が広く用いられている。

【0003】

カラー固体撮像素子を実現する方法としては、平面型固体撮像素子の光入射面側に、色分離用に特定の波長の光のみを透過するカラーフィルタを配した構造が一般的であり、特に、現在デジタルカメラなどに広く用いられている方式として、2 次元的に配列した各 PD 上に、青色 (B) 光、緑色 (G) 光、赤色 (R) 光をそれぞれ透過するカラーフィルタを規則的に配した単板式固体撮像素子がよく知られている。

この単板式固体撮像素子においては、カラーフィルタが限られた波長の光のみしか透過しないため、カラーフィルタを透過しなかった光が利用されず光利用効率が悪い。また、近年、多画素化が進む中、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、集光効率の低下が問題になっている。

【0004】

これらの欠点を解決するため、有機化合物を用いた光電変換素子の開発が進められてい

10

20

30

40

50

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等、複数の機能層を積層した構造が開示されている（特許文献3）。このような有機光電変換素子を用いて、撮像デバイスを作製するためには、有機化合物層、電極の成膜以外に、カラーフィルターの形成や、ワイヤーボンディング工程等を行う必要がある。これらの工程で、撮像デバイスは200℃以上に加熱されるため、撮像デバイスに用いる有機光電変換膜には200℃以上の耐熱性が必要となる。

特許文献1では、光電変換層が混合比の異なる、電子受容体及び電子供与体の混合層を複数有する光電変換素子を提示しているが、複数の混合層は、いずれも光電変換層であり、光電変換効率を高くするために用いており、耐熱性に関する記載は一切無い。

特許文献2では、光電変換層ではなく、電荷ブロッキング層にフラーレンを含有した構成が開示されているが、耐熱性に関する記載は一切無い。またフラーレンはn型有機半導体の特性を利用して、電子の輸送に使用し、電極からの正孔注入を抑制するための、正孔ブロッキング層に用いられている。

【0005】

また、これまでの有機化合物を用いた光電変換素子は、熱を加えた際の感度低下や暗電流が上昇する場合があります、耐熱性という点においては一層の改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2006-73856号公報

【特許文献2】特開2009-182095号公報

【特許文献3】特開2007-88033号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、十分な感度と耐熱性が得られ、高速応答性を示す光電変換素子及び固体撮像素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

有機光電変換素子において、高光電変換効率、低暗電流性、高速応答性を実現するためには、使用する有機光電変換膜（光電変換層）が、以下の要件を満たす事が望まれる。1. 高効率、高速応答には、励起子が解離した後の信号電荷を速やかに、損失なく両電極まで伝達できることが必要である。キャリアをトラップするサイトが少なく、高い移動度、高い電荷輸送能が必要である。2. 高光電変換効率には、励起子の安定化エネルギーが小さく、外部から印加した電界や、pn接合等により内部に発生した電界により、速やかに励起子が解離できること（高い励起子解離効率）が望ましい。3. 暗時に内部で発生するキャリアを限りなく少なくするためには、内部の中間準位、その原因の一つである不純物が少ないような膜構造、材料を選択することが好ましい。4. 複数層を積層する場合は、隣接層とのエネルギーレベルのマッチングが必要となり、エネルギー的な障壁が形成されると、電荷輸送の妨げになる。

更に、カラーフィルタ設置、保護膜敷設、素子の半田付けなど加熱工程を有する製造プロセスへの適用や保存性の向上を考慮すると、光電変換素子用の材料、該材料を含む膜は、高い耐熱性を有する必要がある。

【0009】

蒸着法により、有機光電変換膜を形成する場合は、蒸着可能温度よりも、分解温度が大きいほど、蒸着時の熱分解が抑制できるので好ましい。塗布法は、上記分解による制限なく膜形成できる点、低コストが実現できる可能性がある点で好ましいが、均一膜形成が容易で、不純物混入の可能性を小さくできるので、蒸着法による膜形成は好ましい。

本発明者は、鋭意検討を行った結果、上記必要な要件を満たし、高光電変換効率、低暗電流性、高速応答性、更に耐熱性を実現できる手段として、以下のような材料選択、組合

10

20

30

40

50

せを見出した。

【0010】

本発明者の検討によれば、電極と、光電変換層との間に少なくとも1層の電子ブロッキング層を備え、電子ブロッキング層の少なくとも1層が、フラレン又はフラレン誘導体を含む混合層とすることで、電子ブロッキング層にフラレン又はフラレン誘導体を含有させない場合と比較して、特に高い耐熱性を示す光電変換素子を作製し得ることを見出した。熱安定性の高いフラレン又はフラレン誘導体を電子ブロッキング層に混合することで、膜の熱安定性を高められる。更に、n型有機半導体であるフラレン又はフラレン誘導体を電子ブロッキング層に含有させても、光電変換素子の特性を劣化させることがないことを見出した。

10

【0011】

すなわち、上記の課題は下記的手段により達成された。

<1>

一对の電極と、前記一对の電極に挟持された光電変換層を有する光電変換素子と、前記光電変換素子の前記光電変換層で発生した電荷に応じた信号を読み出す信号読み出し部とを備える固体撮像素子であって、

該光電変換層が少なくとも1つの有機材料を含み、

該一对の電極の一方の電極と、該光電変換層との間に複数の電子ブロッキング層を備え、

複数の電子ブロッキング層の少なくとも1層が、フラレン又はフラレン誘導体を体積比で10%以下含む層であり、

20

前記フラレン又はフラレン誘導体の含有量が体積比で10%以下の層が電極と接する層であり、

該複数の電子ブロッキング層の少なくとも1層が、該フラレン又はフラレン誘導体を体積比で10%以下含む層に含まれるフラレン又はフラレン誘導体以外の材料と、フラレン又はフラレン誘導体とを含む混合層であり、

前記混合層に含有されるフラレン又はフラレン誘導体の含有量が体積比で30%～70%であり、該混合層が、光電変換層と接する層である、固体撮像素子。

<2>

前記複数の電子ブロッキング層のうち、電極と接する電子ブロッキング層が、フラレンを含まない層である、<1>に記載の固体撮像素子。

30

<3>

前記光電変換層がn型有機半導体材料とp型有機半導体材料が混合されたバルクヘテロ層である、<1>又は<2>に記載の固体撮像素子。

<4>

前記n型有機半導体材料がフラレン又はフラレン誘導体である、<3>に記載の固体撮像素子。

<5>

前記バルクヘテロ層がフラレン又はフラレン誘導体を体積比で40%～80%含む、<4>に記載の固体撮像素子。

40

<6>

前記電子ブロッキング層の厚みが20nm以上である、<1>～<5>のいずれか一項に記載の固体撮像素子。

<7>

前記電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャル(Ip)が5.2eV以上である、<1>～<6>のいずれか一項に記載の固体撮像素子。

<8>

前記混合層の厚みが5nm以上である、<1>～<7>のいずれか一項に記載の固体撮像素子。

<9>

50

前記混合層の厚みが10 nm以上である、＜1＞～＜8＞のいずれか一項に記載の固体撮像素子。

＜10＞

前記混合層が更にTgが200℃以上の有機化合物を含有する、＜1＞～＜9＞のいずれか一項に記載の固体撮像素子。

＜11＞

複数の前記光電変換素子と、

複数の、前記光電変換素子の各々の上方に設けられたカラーフィルタと、
を備える＜1＞～＜10＞のいずれか一項に記載の固体撮像素子。

本発明は、上記＜1＞～＜11＞に関するものであるが、参考のためその他の事項（例えば、下記〔1〕～〔14〕に記載した事項等）についても記載した。

〔1〕

一对の電極と、前記一对の電極に挟持された光電変換層を有する光電変換素子であって、

該光電変換層が少なくとも1つの有機材料を含み、

該一对の電極の一方の電極と、該光電変換層との間に少なくとも1層の電子ブロッキング層を備え、

該電子ブロッキング層の少なくとも1層が、フラーレン又はフラーレン誘導体を含む混合層である

光電変換素子。

〔2〕

前記電子ブロッキング層が複数であり、複数のブロッキング層の少なくとも1層が、フラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で10%以下含む層であり、

該複数のブロッキング層の少なくとも一層が、該フラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で10%以下含む層に含まれるフラーレン又はフラーレン誘導体以外の材料と、フラーレン又はフラーレン誘導体とを含む混合層である〔1〕に記載の光電変換素子。

〔3〕

前記フラーレン又はフラーレン誘導体の含有量が体積比で10%以下の層が電極と接する層である、〔2〕に記載の光電変換素子

〔4〕

前記混合層に含有されるフラーレン又はフラーレン誘導体の含有量が体積比で30%～70%である、〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の光電変換素子。

〔5〕

前記混合層に含有されるフラーレン又はフラーレン誘導体の含有量が体積比で30%～70%であり、該混合層が光電変換層と接する層である、〔4〕に記載の光電変換素子。

〔6〕

前記光電変換層がn型有機半導体材料とp型有機半導体材料が混合されたバルクヘテロ層である、〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の光電変換素子。

〔7〕

前記n型有機半導体材料がフラーレン又はフラーレン誘導体である、〔6〕に記載の光電変換素子。

〔8〕

前記バルクヘテロ層がフラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で40%～80%含む、〔7〕に記載の光電変換素子。

〔9〕

前記電子ブロッキング層の厚みが20 nm以上である、〔1〕～〔8〕のいずれか一項に記載の光電変換素子。

〔10〕

前記電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャル(Ip)が5.2 eV以上である、〔1〕～〔9〕のいずれか一項に記載の光電変換素子。

〔 1 1 〕

前記混合層の厚みが 5 nm 以上である、〔 1 〕～〔 1 0 〕のいずれか一項に記載の光電変換素子。

〔 1 2 〕

前記混合層の厚みが 1 0 nm 以上である、〔 1 〕～〔 1 1 〕のいずれか一項に記載の光電変換素子。

〔 1 3 〕

前記混合層が更に T g が 2 0 0 ℃以上の有機化合物を含有する、〔 1 〕～〔 1 2 〕のいずれか一項に記載の光電変換素子。

〔 1 4 〕

複数の、〔 1 〕～〔 1 3 〕のいずれか一項に記載の光電変換素子と、
複数の、前記光電変換素子の各々の上方に設けられたカラーフィルタと、
前記光電変換素子の前記光電変換層で発生した電荷に応じた信号を読み出す信号読み出し部とを備える固体撮像素子。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 〕

本発明によれば、十分な感度と耐熱性が得られ、高速応答性を有する光電変換素子及び固体撮像素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 〕

【図 1】図 1（a）及び図 1（b）は、それぞれ光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

【図 2】撮像素子の断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 〕

[光電変換素子]

本発明の光電変換素子は、一对の電極と、前記一对の電極に挟持された光電変換層を有する光電変換素子であって、

該光電変換層が少なくとも 1 つの有機材料を含み、

該一对の電極の一方の電極と、該光電変換層との間に少なくとも 1 層の電子ブロッキング層を備え、

該電子ブロッキング層の少なくとも 1 層が、フラーレン又はフラーレン誘導体を含む混合層である。

図 1 に、本発明の実施形態に係る光電変換素子の構成例を示す。

図 1（a）に示す光電変換素子 1 0 a は、下部電極として機能する導電性膜（以下、下部電極とする）1 1 上に、下部電極 1 1 上に形成された電子ブロッキング層 1 6 と、電子ブロッキング層 1 6 上に形成された光電変換層 1 2 と、上部電極として機能する透明導電性膜（以下、上部電極とする）1 5 がこの順に積層された構成である。電子ブロッキング層 1 6 は、電子ブロッキング層 1 6 A b と、電子ブロッキング層 1 6 A b 上に形成された混合層 1 6 A a が積層された構成である。

図 1（b）に別の光電変換素子の構成例を示す。図 1（b）に示す光電変換素子 1 0 b は、下部電極 1 1 上に、電子ブロッキング層 1 6 A b と、混合層 1 6 A a と、光電変換層 1 2 と、正孔ブロッキング層 1 6 B と、上部電極 1 5 がこの順に積層された構成である。なお、図 1（a）、図 1（b）中の電子ブロッキング層、混合層、光電変換層、正孔ブロッキング層の積層順は、用途、特性に応じて逆にしても構わない。

これらのような構成では、透明導電性膜を介して有機光電変換膜に光が入射されることが好ましい。

また、これらの光電変換素子を使用する場合には電場を印加することができる。この場合、導電性膜と透明導電性膜が一对の電極とし、この一对の電極間に例えば、1 V / cm 以上 1×10^7 V / cm 以下の電場を印加することができる。

10

20

30

40

50

本実施形態に係る光電変換素子を構成する要素について説明する。

【0015】

(電極)

電極(上部電極(透明導電性膜)15と下部電極(導電性膜)11)は、導電性材料から構成される。導電性材料としては、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、窒化チタン(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。

10

上部電極15から光が入射されるため、上部電極15は検知したい光に対し十分透明である必要がある。具体的には、アンチモンやフッ素等をドーブした酸化錫(ATO、FTO)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO)、酸化亜鉛インジウム(IZO)等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属薄膜、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITOとの積層物などが挙げられる。この中で好ましいのは、高導電性、透明性等の点から、透明導電性金属酸化物である。透明導電性膜は有機光電変換膜上に直接形成されることが好ましい。上部電極15は光電変換層12上に成膜するため、光電変換層12の特性を劣化させることのない方法で成膜される事が好ましい。

20

【0016】

下部電極11は、用途に応じて、透明性を持たせる場合と、逆に透明を持たせず光を反射させるような材料を用いる場合等がある。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、窒化チタン(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。画素電極の材料として特に好ましいのは、窒化チタン、窒化モリブデン、窒化タンタル、窒化タングステンのいずれかの材料である。

30

【0017】

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

電極の材料がITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法(ゾルーゲル法など)、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で形成することができる。更に、ITOを用いて作製された膜に、UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。電極の材料がTiNの場合、反応性スパッタリング法をはじめとする各種の方法が用いられ、更にUV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。

40

【0018】

上部電極15はプラズマフリーで作製することが好ましい。プラズマフリーで上部電極15を作成することで、プラズマが基板に与える影響を少なくすることができ、光電変換特性を良好にすることができる。ここで、プラズマフリーとは、上部電極15の成膜中にプラズマが発生しないか、又はプラズマ発生源から基板までの距離が2cm以上、好まし

50

くは10cm以上、更に好ましくは20cm以上であり、基板に到達するプラズマが減ずるような状態を意味する。

【0019】

上部電極15の成膜中にプラズマが発生しない装置としては、例えば、電子線蒸着装置（EB蒸着装置）やパルスレーザー蒸着装置がある。EB蒸着装置又はパルスレーザー蒸着装置については、沢田豊監修「透明導電膜の新展開」（シーエムシー刊、1999年）、沢田豊監修「透明導電膜の新展開II」（シーエムシー刊、2002年）、日本学術振興会著「透明導電膜の技術」（オーム社、1999年）、及びそれらに付記されている参考文献等に記載されているような装置を用いることができる。以下では、EB蒸着装置を用いて透明電極膜の成膜を行う方法をEB蒸着法と言い、パルスレーザー蒸着装置を用いて透明電極膜の成膜を行う方法をパルスレーザー蒸着法と言う。

10

【0020】

プラズマ発生源から基板への距離が2cm以上であって基板へのプラズマの到達が減ずるような状態を実現できる装置（以下、プラズマフリーである成膜装置という）については、例えば、対向ターゲット式スパッタ装置やアークプラズマ蒸着法などが考えられ、それらについては沢田豊監修「透明導電膜の新展開」（シーエムシー刊、1999年）、沢田豊監修「透明導電膜の新展開II」（シーエムシー刊、2002年）、日本学術振興会著「透明導電膜の技術」（オーム社、1999年）、及びそれらに付記されている参考文献等に記載されているような装置を用いることができる。

20

【0021】

TCOなどの透明導電膜を上部電極15とした場合、DCショート、あるいはリーク電流増大が生じる場合がある。この原因の一つは、光電変換層12に導入される微細なクラックがTCOなどの緻密な膜によってカバレッジされ、反対側の第一電極膜11との間の導通が増すためと考えられる。そのため、A1など膜質が比較して劣る電極の場合、リーク電流の増大は生じにくい。上部電極15の膜厚を、光電変換層12の膜厚（すなわち、クラックの深さ）に対して制御する事により、リーク電流の増大を大きく抑制できる。上部電極15の厚みは、光電変換層12の厚みの1/5以下、好ましくは1/10以下であるようにする事が望ましい。

【0022】

通常、導電性膜をある範囲より薄くすると、急激な抵抗値の増加をもたらすが、本実施形態に係る光電変換素子を組み込んだ固体撮像素子では、シート抵抗は、好ましくは100～10000Ω/□でよく、薄膜化できる膜厚の範囲の自由度は大きい。また、上部電極（透明導電性膜）15は厚みが薄いほど吸収する光の量は少なくなり、一般に光透過率が増す。光透過率の増加は、光電変換層12での光吸収を増大させ、光電変換能を増大させるため、非常に好ましい。薄膜化に伴う、リーク電流の抑制、薄膜の抵抗値の増大、透過率の増加を考慮すると、上部電極15の膜厚は、5～100nmであることが好ましく、更に好ましくは5～20nmである事が望ましい。

30

【0023】

〔光電変換層〕

光電変換層12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12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。光電変換層12の材料としては特に限定されないが、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料を混合したバルクヘテロ構造の層で形成することで、有機光電変換素子の性能を良好なものにすることができる。

40

【0024】

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

50

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、上記したように、 n 型（アクセプター性）化合物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。

【0025】

n 型有機半導体材料（化合物）は、アクセプター性有機半導体（化合物）であり、主に電子輸送性有機化合物に代表され、電子を受容しやすい性質がある有機化合物である。更に詳しくは2つの有機化合物を接触させて用いたときに電子親和力の大きい方の有機化合物である。したがって、アクセプター性有機化合物は、電子受容性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する5～7員のヘテロ環化合物（例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピラリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、等）、ポリアリーレン化合物、フルオレン化合物、シクロペンタジエン化合物、シリル化合物、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体などが挙げられる。なお、これに限らず、上記したように、ドナー性有機化合物として用いた有機化合物よりも電子親和力の大きな有機化合物であればアクセプター性有機半導体として用いてよい。

【0026】

光電変換層に用いる有機色素としてはいかなるものでも良いが、 p 型有機色素、又は n 型有機色素を用いる場合が好ましい。有機色素としては、いかなるものを用いても良いが、好ましくは、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。

【0027】

本発明の目的の一つであるカラー撮像素子としては、吸収波長の調整の自由度の高い、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、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

10

20

30

40

50

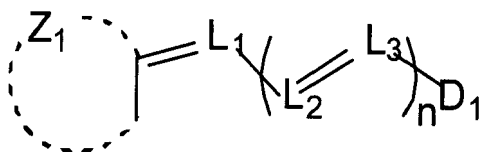
素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素などのメチン色素が好ましい波長適性を与える場合がある。

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。

【0028】

【化1】

一般式(1)



10

【0029】

(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。)

【0030】

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。

20

【0031】

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

30

(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。

40

(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。

【0032】

(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。

50

(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。

【0033】

Z₁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-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-チオバルビツル酸核及びそれらの誘導体である。

【0034】

L₁、L₂、及びL₃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、L₁、L₂、L₃は全てが無置換メチン基である場合が好ましい。

L₁～L₃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。

【0035】

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。

【0036】

D₁は原子群を表す。前記D₁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。

【0037】

D₁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。

【0038】

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。

10

【0039】

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。

【0040】

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、セレンフェン環、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。

20

30

【0041】

D₁、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は、ベンゼン環又はナフタレン環が更に好ましい。

【0042】

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、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基といっても良い）、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

40

50

基、ウレイド基、ボロン酸基 ($-B(OH)_2$)、ホスファート基 ($-OPO(OH)_2$)、スルファート基 ($-OSO_3H$)、その他の公知の置換基が挙げられる。

【0043】

R^a 、 R^b が置換基 (好ましくはアルキル基、アルケニル基) を表す場合、それらの置換基は、 $-NR^a$ (R^b) が置換したアリール基の芳香環 (好ましくはベンゼン環) 骨格の水素原子、又は置換基と結合して環 (好ましくは6員環) を形成してもよい。この場合、後記の一般式 (VII)、(IX) 又は (X) で表される場合が好ましい。

R^a 、 R^b は互いに置換基同士が結合して環 (好ましくは5員又は6員環、より好ましくは6員環) を形成してもよく、また、 R^a 、 R^b はそれぞれが L (L_1 、 L_2 、 L_3 のいずれかを表す) 中の置換基と結合して環 (好ましくは5員又は6員環、より好ましくは6員環) を形成してもよい。

10

【0044】

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。

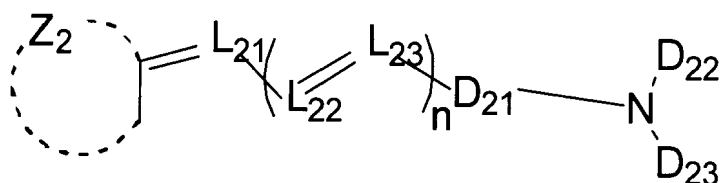
一般式 (1) で表される化合物は一般式 (2) で表される化合物であることが好ましい。

【0045】

【化2】

一般式 (2)

20



【0046】

(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。)

30

【0047】

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。

【0048】

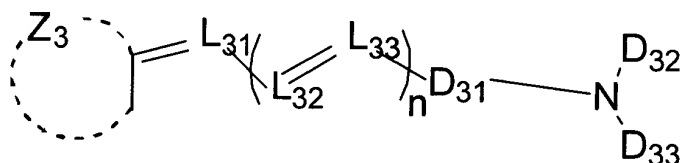
以下に一般式 (1) で表される化合物の好ましい具体例を、一般式 (3) を用いて示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40

【0049】

【化3】

一般式 (3)



50

【0050】

式(3)中、 Z_3 は化4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-16のいずれかを表す。 Z_3 としては、A-2が好ましく、 D_{32} 、及び D_{33} はC-1、C-2、C-15、C-16から選択されることが好ましく、 D_{31} はB-1又はB-9であることが好ましい。

【0051】

【化4】

化4(表中「*」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	/	/
				/	/

【0052】

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、p n 界面での暗時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。

【0053】

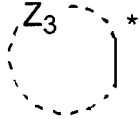
一般式（1）で表される化合物の更に好ましい具体例は、一般式（3）における以下の置換基、連結基及び部分構造の組み合わせであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

10

【0054】

【化 5】

化 5

化 合 物		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

【0055】

なお、化 5 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。

【0056】

10

20

30

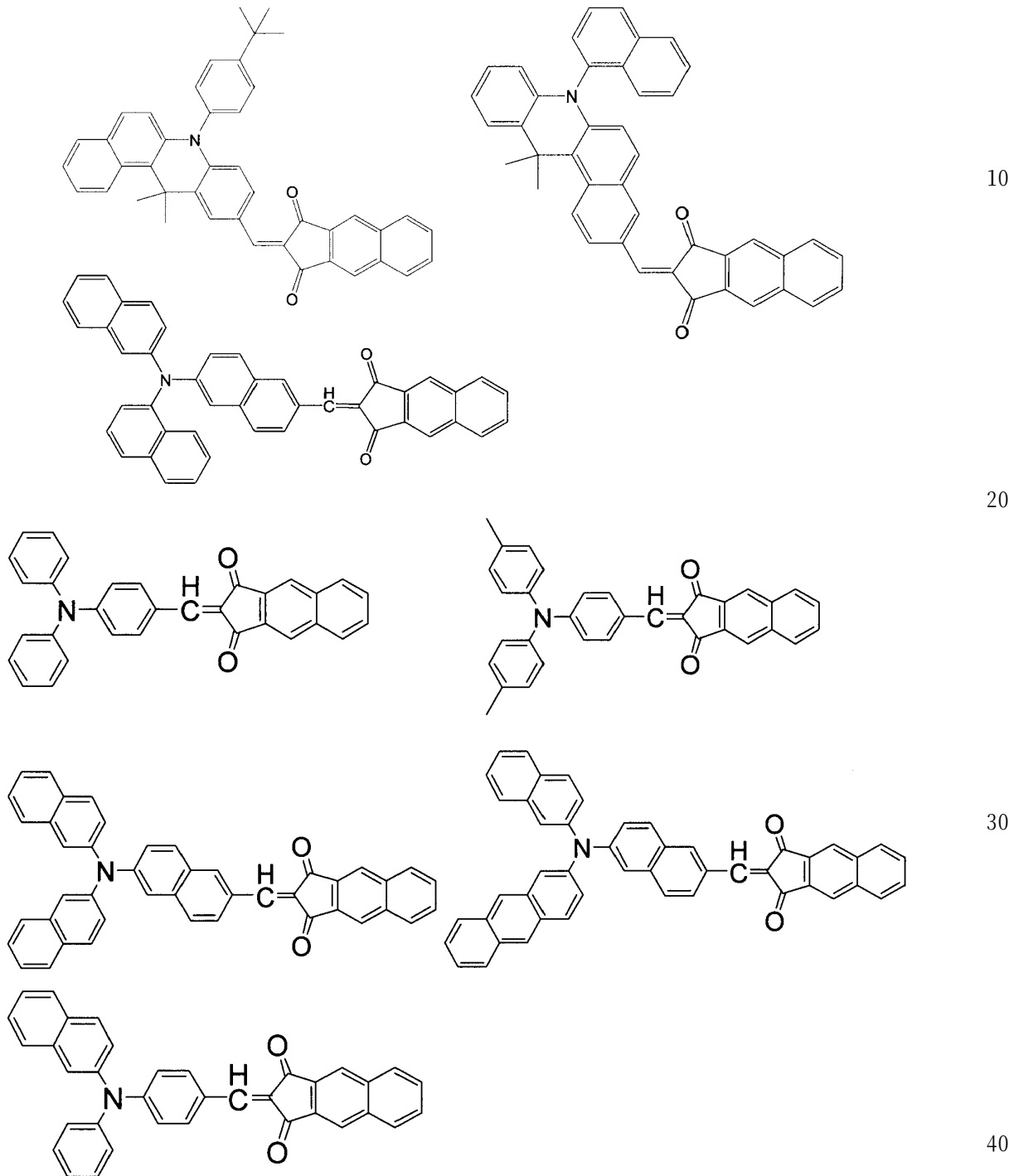
40

50

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。

【００５７】

【化６】



【００５８】

（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には、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には蒸着ができず、光電変換素子を作製できない。

【００５９】

(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。融点が高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。

【0060】

(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。

10

【0061】

(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20000M⁻¹cm⁻¹以上が好ましく、30000M⁻¹cm⁻¹以上がより好ましく、40000M⁻¹cm⁻¹以上が更に好ましい。

【0062】

前記有機光電変換膜は一般式(1)で表される化合物以外に更にn型有機半導体材料を含有することが好ましい。一般式(1)で表される化合物とともに光電変換層12に含まれることがより好ましい。

20

【0063】

[フラーレン又はフラーレン誘導体]

前記n型有機半導体材料はフラーレン又はフラーレン誘導体为好ましい。

フラーレンとは、フラーレンC₆₀、フラーレンC₇₀、フラーレンC₇₆、フラーレンC₇₈、フラーレンC₈₀、フラーレンC₈₂、フラーレンC₈₄、フラーレンC₉₀、フラーレンC₉₆、フラーレンC₂₄₀、フラーレンC₅₄₀、ミックスドフラーレン、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。置換基としては、アルキル基、アリール基、又は複素環基为好ましい。

30

フラーレン誘導体としては、特開2007-123707号公報に記載の化合物为好ましい。

【0064】

また、フラーレン及びフラーレン誘導体としては、日本化学会編 季刊化学総説No. 43(1999)、特開平10-167994号公報、特開平11-255508号公報、特開平11-255509号公報、特開2002-241323号公報、特開2003-196881号公報等に記載の化合物を用いることもできる。

フラーレン及びフラーレン誘導体のうち、フラーレン为好ましく、特に、フラーレンC₆₀为好ましい。

40

【0065】

有機光電変換膜においては、前記一般式(1)で表される化合物と、フラーレン又はフラーレン誘導体とが混合された状態で形成されるバルクヘテロ構造をなしていることが好ましい。バルクヘテロ構造は光電変換層内でp型有機半導体(一般式(1)で表される化合物)とn型有機半導体が混合、分散している膜(バルクヘテロ層)であり、例えば共蒸着法で形成することができる。ヘテロ接合構造を含有させることにより、光電変換層のキャリア拡散長が短いという欠点を補い、光電変換層の光電変換効率を向上させることができる。なお、バルクヘテロ接合構造については、特開2005-303266号公報の[0013]～[0014]等において詳細に説明されている。

【0066】

50

バルクヘテロ層はフラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で40%~80%含むことが好ましく、バルクヘテロ層がフラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で40%~80%含むことがより好ましい。

【0067】

有機光電変換膜は、乾式成膜法又は湿式成膜法により成膜することができる。乾式成膜法の具体的な例としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、MBE法等の物理気相成長法あるいはプラズマ重合等のCVD法が挙げられる。湿式成膜法としては、キャスト法、スピンコート法、ディッピング法、LB法等が用いられる。好ましくは乾式成膜法であり、真空蒸着法がより好ましい。真空蒸着法により成膜する場合、真空度、蒸着温度等の製造条件は常法に従って設定することができる。

10

【0068】

光電変換層の厚みは、10nm以上1000nm以下が好ましく、更に好ましくは50nm以上800nm以下、特に好ましくは100nm以上500nm以下である。10nm以上とすることにより、好適な暗電流抑制効果が得られ、1000nm以下とすることにより、好適な光電変換効率が得られる。

【0069】

[電荷ブロッキング層：電子ブロッキング層、正孔ブロッキング層]

(電子ブロッキング層)

電子ブロッキング層は、電極から光電変換層に電子が注入されてしまうのを防ぐための層であり、単層又は複数層で構成されている。電子ブロッキング層は、有機材料単独膜で構成されてもよく、複数の異なる有機材料の混合層で構成されていてもよく、有機材料とフラーレン若しくはフラーレン誘導体との混合層で構成されてもよい。

20

電子ブロッキング層は、隣接する電極からの電子注入障壁が高く、かつ正孔輸送性が高い材料で構成することが好ましい。電子注入障壁としては、隣接する電極の仕事関数よりも、電子ブロッキング層の電子親和力が1eV以上小さいことが好ましい、より好ましくは1.3eV以上、特に好ましいのは1.5eV以上である。

電子ブロッキング層は、電極と光電変換層の接触を十分に抑制し、また下部電極表面に存在する欠陥やゴミの影響を避けるために、20nm以上であることが好ましく、より好ましくは40nm以上であり、特に好ましいのは60nm以上である。また、電子ブロッキング層の膜厚は、300nm以下であることが好ましく、より好ましくは200nm以下、更に好ましくは100nm以下である。

30

電子ブロッキング層が複数の層で構成されるする場合、電子ブロッキング層の総膜厚は、300nm以下であることが好ましく、より好ましくは200nm以下、更に好ましくは100nm以下である。

電子ブロッキング層の厚みが上記の範囲であれば、光電変換層に適切な電界強度を印加するために必要な、供給電圧が高くなるのを抑えることができる。また、電荷ブロッキング層中のキャリア輸送過程が、光電変換素子の性能に悪影響を生じない。

電子ブロッキング層には、電子供与性有機材料を用いることができる。具体的には、低分子材料では、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD)や4, 4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α -NPD)等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリーラルカン、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、ポリアリーラルカン誘導体、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

40

50

料では、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、ジアセチレン等の重合体や、その誘導体を用いることができる。電子供与性化合物でなくとも、十分な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。

【0070】

電子ブロッキング層としては無機材料を用いることもできる。一般的に、無機材料は有機材料よりも誘電率が大きいので、電子ブロッキング層に用いた場合に、光電変換層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。電荷ブロッキング層となりうる材料としては、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化クロム銅、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化ガリウム銅、酸化ストロンチウム銅、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化インジウム銅、酸化インジウム銀、酸化イリジウム等がある。

10

【0071】

電子ブロッキング層が単層の場合にはその層を無機材料からなる層とすることができ、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。

電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャル (I_p) が 5.2 eV 以上であることが好ましく、 $5.3\text{ eV} \sim 5.8\text{ eV}$ がより好ましく、 $5.4\text{ eV} \sim 5.7\text{ eV}$ が更に好ましい。

【0072】

〔混合層〕

20

本発明においては、一对の電極の一方の電極と、光電変換層との間に少なくとも1層の電子ブロッキング層を備え、該電子ブロッキング層の少なくとも1層が、フラーレン又はフラーレン誘導体を含む混合層である。

混合層は、光電変換素子の耐熱性を向上させるための層である。混合層は、電子ブロッキング層を構成する材料とフラーレン、若しくはフラーレン誘導体を混合した層である。混合層は有機材料とフラーレン若しくはフラーレン誘導体の比率が一定の層でもよく、膜厚方向によって比率が異なるグラデーション層であってもよい。混合層が複数存在する場合に、電極に近づくに従い、混合層におけるフラーレン又はフラーレン誘導体の含有量が少なくなることが好ましい。混合層を挿入することで光電変換素子の光電変換効率、光応答速度を低下させずに、光電変換素子の耐熱性を向上させることができる。光電変換層と混合層の間に別の機能層を挿入しても良い。

30

【0073】

本発明の態様の一つとして、電子ブロッキング層が複数であり、複数のブロッキング層の少なくとも1層が、フラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で10%以下含む層であり、該複数のブロッキング層の少なくとも一層が、該フラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で10%以下含む層に含まれるフラーレン又はフラーレン誘導体以外の材料と、フラーレン又はフラーレン誘導体とを含む混合層である光電変換素子を挙げることができる。フラーレン又はフラーレン誘導体の含有量が体積比で10%以下の層は電極と接する層であることが好ましい。

フラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で10%以下含む層におけるフラーレン又はフラーレン誘導体の含有量は0%~5%であることが好ましく、0%~3%であることがより好ましい。

40

複数のブロッキング層の少なくとも1層を、フラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で10%以下含む層とし、電極と接する層とすることで、光電変換素子の光電変換効率、光応答速度に加え、暗電流特性を低下させずに、光電変換素子の耐熱性を向上させることができ、好ましい。フラーレン、若しくはフラーレン誘導体を体積比で10%より多く含む層が、電極と隣接する層で有る場合は、電極からの電子注入を抑制する電子ブロッキング層としての機能が低下してしまうが、電極と隣接する電子ブロッキング層を、フラーレン、若しくはフラーレン誘導体を体積比で10%以下とすることで、電極からの電子注入を効果的に抑制することができる。

50

混合層に含有されるフラーレン又はフラーレン誘導体の含有量は体積比で30%~70%であることが好ましい。この領域の体積比にすることで耐熱性と電荷輸送性をより高度に両立することができる。混合層のフラーレン、若しくはフラーレン誘導体のC₆₀の含有量が70%以下であれば、十分な正孔輸送能が得られる。また、混合層のフラーレン、若しくはフラーレン誘導体のC₆₀の含有量が30%以上であれば、十分な耐熱性向上の効果が得られる。

混合層の膜厚としては、好ましくは5nm以上、より好ましくは10nm以上である。混合層の膜厚が5nm以上であれば、耐熱性向上の効果が発揮できる。また、混合層の膜厚は300nm以下であることが好ましく、より好ましくは200nm以下、更に好ましくは100nm以下であり、特に好ましくは50nm以下である。

電子ブロッキング層の少なくとも1層である混合層は光電変換層と隣接する層であることが好ましい。

【0074】

混合層が更にガラス転移温度(T_g)が200℃以上、好ましくは210℃以上の有機化合物を含有することが好ましい。T_gが高いほど、膜の熱安定性が高くなり好ましいが、T_gを高くするために、分子量を大きくしすぎると、蒸着安定性が悪くなってしまう。蒸着安定性を十分確保するために、T_gは、350℃以下が好ましい。

【0075】

(ガラス転移温度が200℃以上の有機化合物)

電子ブロッキング層に使用する材料としては、ガラス転移温度が200℃以上の有機化合物が好ましい。ガラス転移温度が200℃以上の有機化合物としては、特に限定はされないが、分子サイズが大きい化合物が好ましい。また、分岐アルキル基を有することが好ましく、*t*-Bu基(三級ブチル基)を有する有機化合物であることがより好ましい。分子サイズを大きくしたり、分岐アルキル基等の嵩高い置換基を有したりすることで、所望のガラス転移温度を有する有機化合物とすることができる。

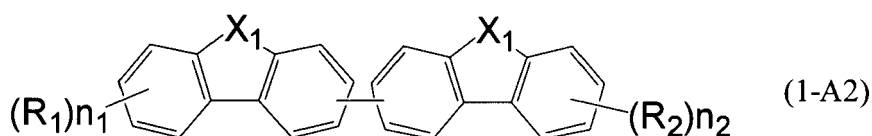
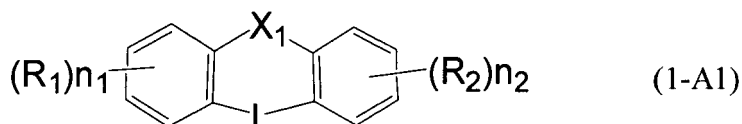
ガラス転移温度が200℃以上の有機化合物としては、ガラス転移温度が200℃以上でかつ下記一般式(1-A1)又は一般式(1-A2)で表される化合物が好ましい。一般式(1-A1)又は一般式(1-A2)で表される化合物はカルバゾール骨格又はフルオレン骨格を含むため分子サイズが大きく、ガラス転移温度が高く、中間層に用いると耐熱性に優れた光電変換素子を作製することができる。

【0076】

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。

【0077】

【化7】



【0078】

一般式(1-A1)及び一般式(1-A2)中、R₁及びR₂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。X₁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

10

20

30

40

50

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。

【0079】

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。

【0080】

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。

【0081】

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。

【0082】

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 N13 である。

【0083】

10

20

30

【化 8】

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	

【0084】

X₁ 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、イソプロピル基、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が好ましい。

【0085】

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。

10

20

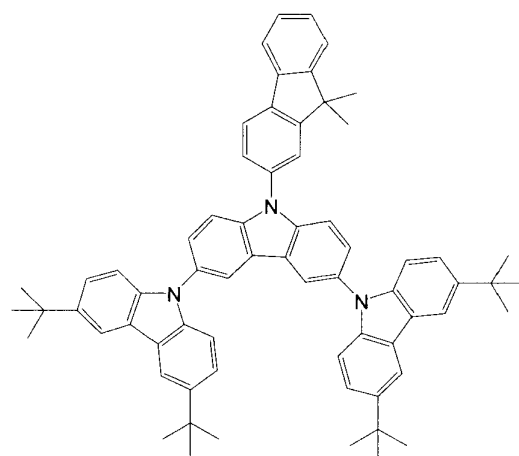
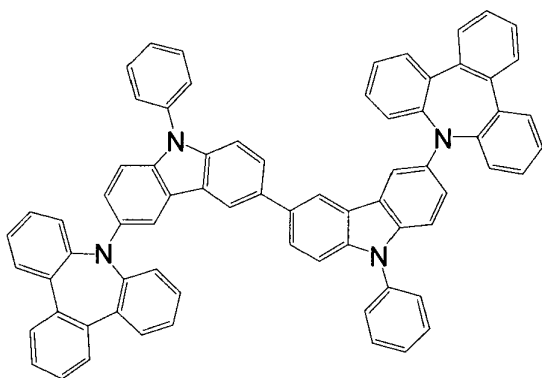
30

40

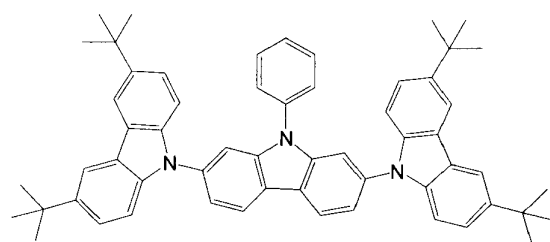
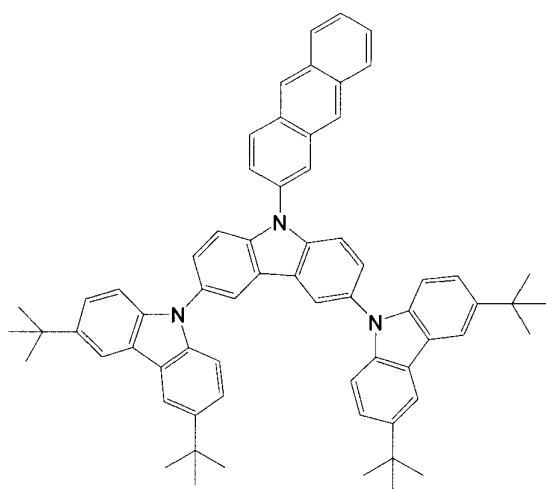
50

【0086】

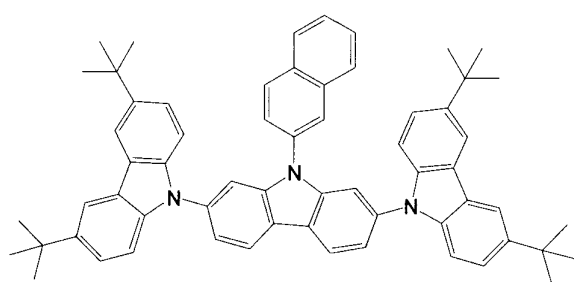
【化9】



10



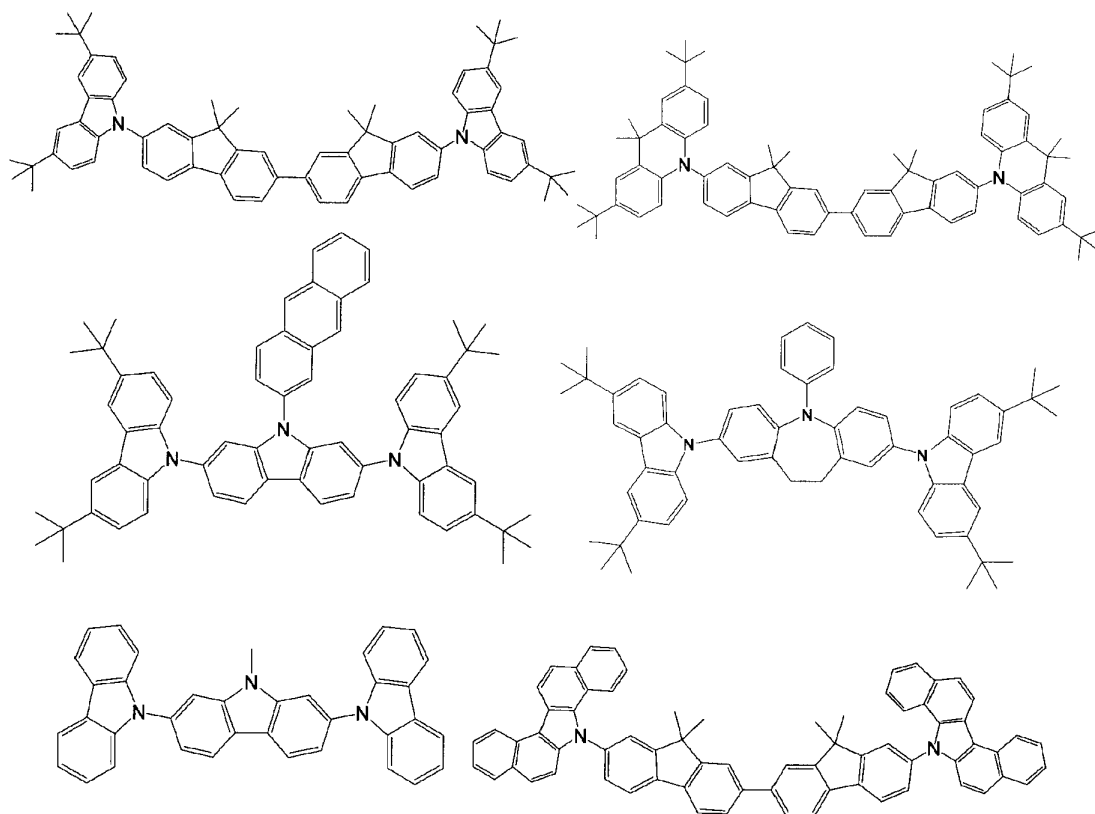
20



30

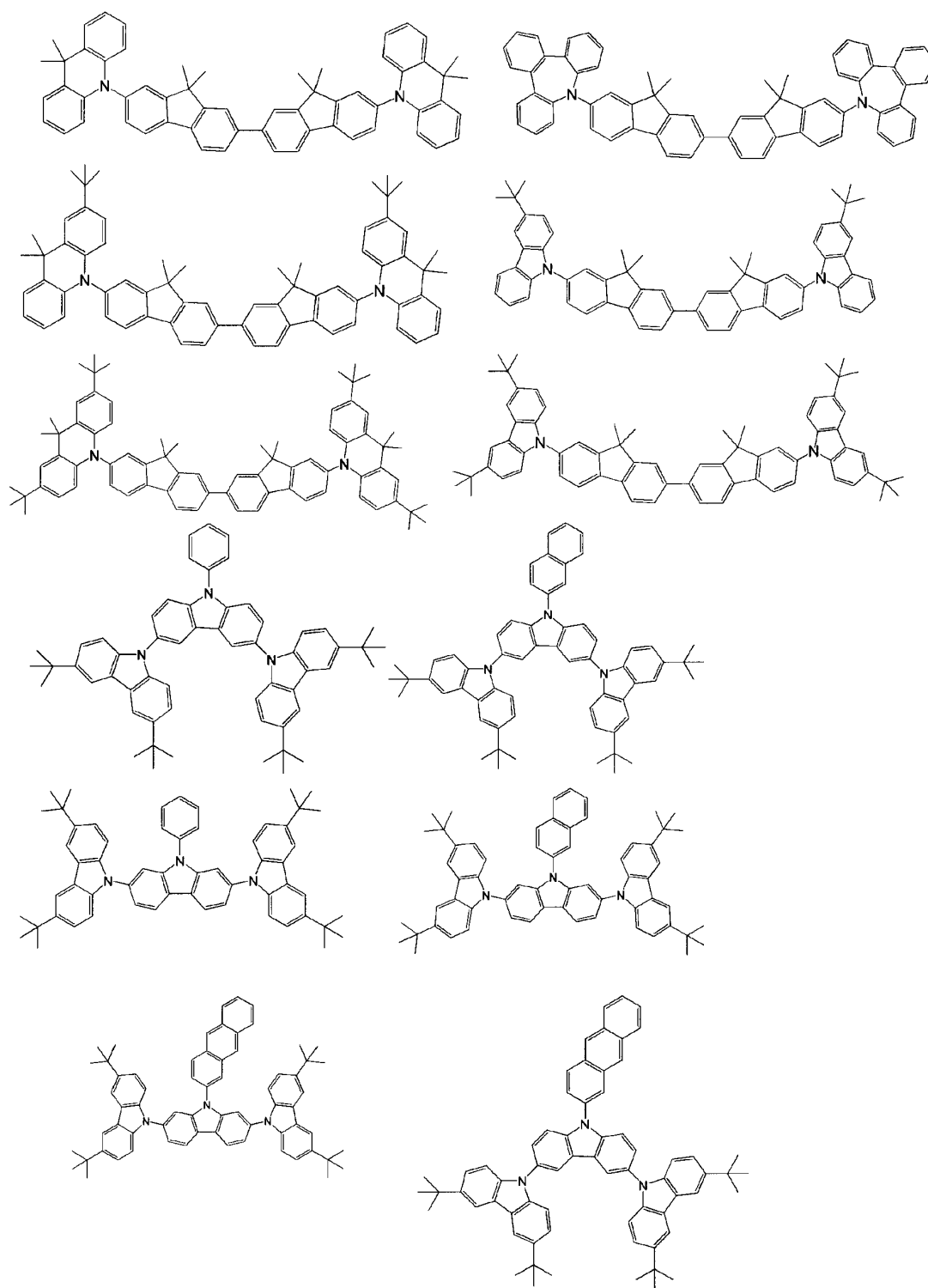
【0087】

【化 1 0】



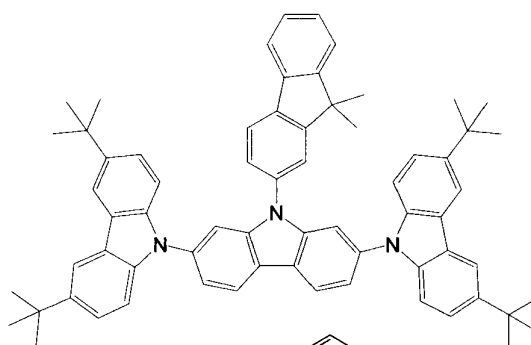
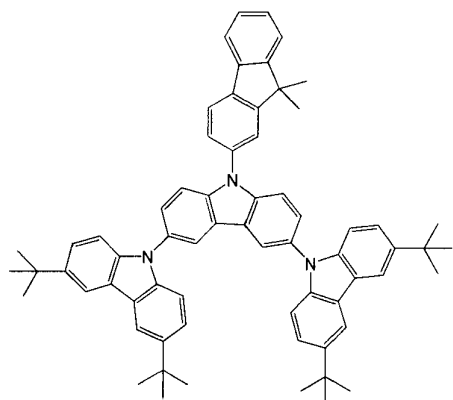
【 0 0 8 8 】

【化 1 1】

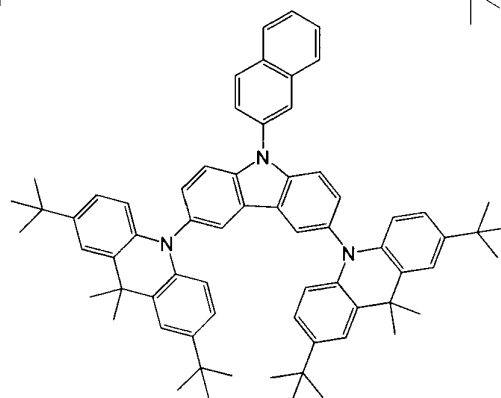
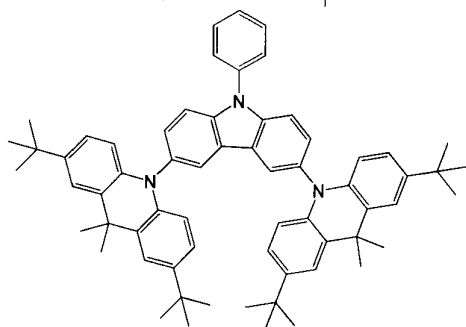


【0089】

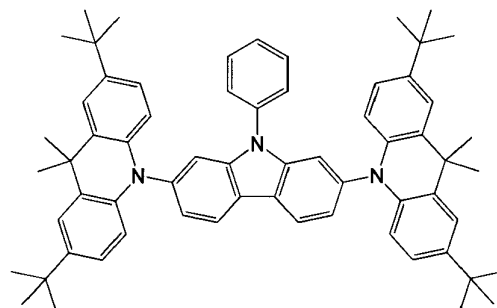
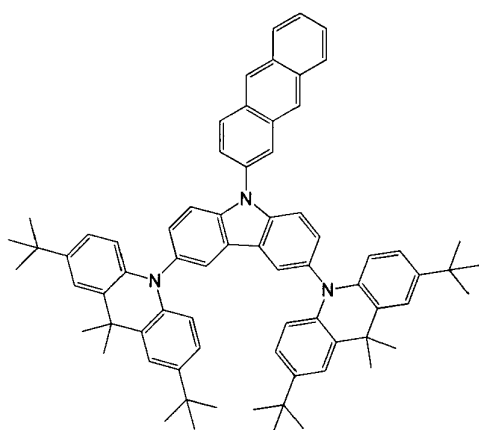
【化 1 2】



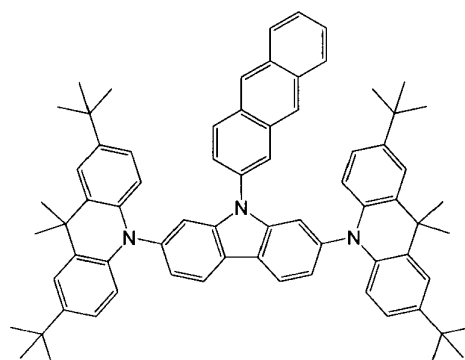
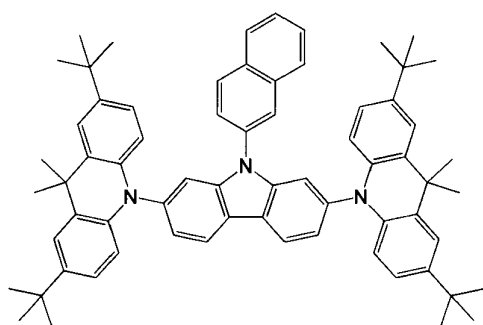
10



20



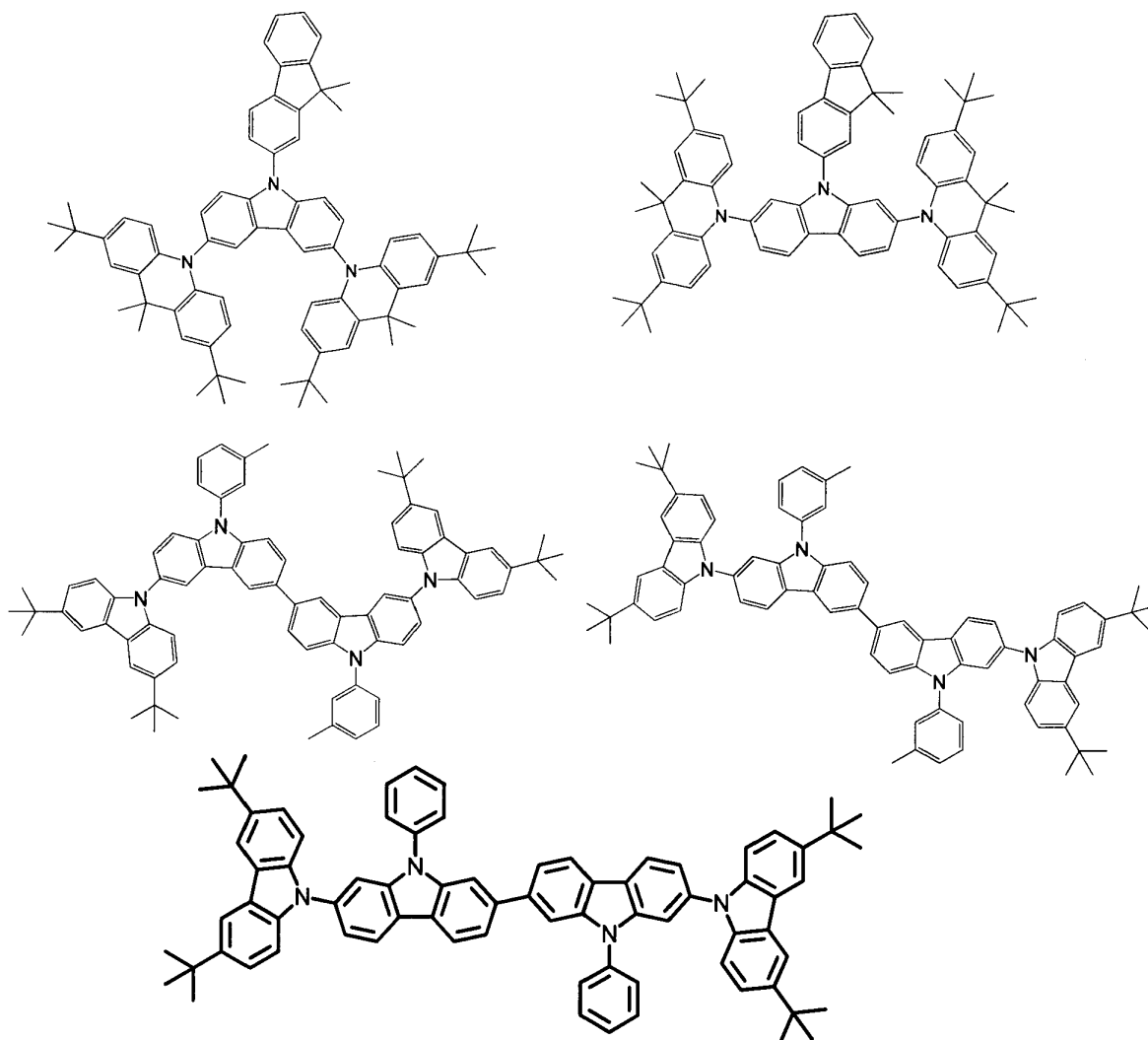
30



40

【0090】

【化 1 3】



10

20

30

【0091】

(正孔ブロッキング層)

正孔ブロッキング層には、電子受容性有機材料を用いることができる。

電子受容性材料としては、1, 3-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリル)フェニレン(OXD-7)等のオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、バソクプロイン、バソフェナントロリン、及びこれらの誘導体、トリアゾール化合物、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体、ビス(4-メチル-8-キノリナート)アルミニウム錯体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール化合物などを用いることができる。また、電子受容性有機材料でなくとも、十分な電子輸送性を有する材料ならば使用することは可能である。ポルフィリン系化合物や、DCM(4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(4-(ジメチルアミノスチリル))-4Hピラン)等のスチリル系化合物、4Hピラン系化合物を用いることができる。具体的には特開2008-72090号公報の[0073]～[0078]に記載の化合物が好ましい。

40

【0092】

[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

50

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当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。

【0093】

[撮像素子]

次に、光電変換素子10aを備えた撮像素子の構成例を説明する。なお、以下に説明する構成例において、すでに説明した部材などと同様な構成・作用を有する部材等については、図中に同一符号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。

撮像素子の好ましい態様の一つとして、複数の、前記光電変換素子と、複数の、前記光電変換素子の各々の上方に設けられたカラーフィルタと、前記光電変換素子の前記光電変換層で発生した電荷に応じた信号を読み出す信号読み出し部とを備える固体撮像素子をあげることができる。

図2は、本発明の一実施形態を説明するための撮像素子の概略構成を示す断面模式図である。この撮像素子は、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ等の撮像装置、電子内視鏡、携帯電話機等の撮像モジュール等に搭載して用いられる。

この撮像素子は、図1に示したような構成の複数の光電変換素子と、各光電変換素子の光電変換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。

【0094】

図2に示す撮像素子100は、基板101と、絶縁層102と、接続電極103と、画素電極（下部電極）104と、接続部105と、接続部106と、光電変換層107と、対向電極（上部電極）108と、緩衝層109と、封止層110と、カラーフィルタ（CF）111と、隔壁112と、遮光層113と、保護層114と、対向電極電圧供給部115と、読み出し回路116とを備える。

【0095】

画素電極104は、図1に示した光電変換素子10aの電極11と同じ機能を有する。対向電極108は、図1に示した光電変換素子10aの電極15と同じ機能を有する。光電変換層107は、図1に示した光電変換素子10aの電極11及び電極15間に設けられる層と同じ構成である。

【0096】

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と接続電極103が形成されている。

【0097】

光電変換層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光電変換素子で共通の層である。

【0098】

対向電極108は、光電変換層107上に設けられた、全ての光電変換素子で共通の1つの電極である。対向電極108は、光電変換層107よりも外側に配置された接続電極

10

20

30

40

50

103の上にまで形成されており、接続電極103と電氣的に接続されている。

【0099】

接続部106は、絶縁層102に埋設されており、接続電極103と対向電極電圧供給部115とを電氣的に接続するためのプラグ等である。対向電極電圧供給部115は、基板101に形成され、接続部106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。

【0100】

読出し回路116は、複数の画素電極104の各々に対応して基板101に設けられており、対応する画素電極104で捕集された電荷に応じた信号を読出すものである。読出し回路116は、例えばCCD、CMOS回路、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を介して電氣的に接続されている。

10

【0101】

緩衝層109は、対向電極108上に、対向電極108を覆って形成されている。封止層110は、緩衝層109上に、緩衝層109を覆って形成されている。カラーフィルタ111は、封止層110上の各画素電極104と対向する位置に形成されている。隔壁112は、カラーフィルタ111同士の間設けられており、カラーフィルタ111の光透過効率を向上させるためのものである。

20

【0102】

遮光層113は、封止層110上のカラーフィルタ111及び隔壁112を設けた領域以外に形成されており、有効画素領域以外に形成された光電変換層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。

【0103】

このように構成された撮像素子100では、光が入射すると、この光が光電変換層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。

30

【0104】

撮像素子100の製造方法は、次の通りである。

【0105】

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、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。

【0106】

次に、複数の画素電極104上に、光電変換層107を例えば真空加熱蒸着法によって形成する。次に、光電変換層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。

40

【0107】

撮像素子100の製造方法においても、光電変換層107に含まれる光電変換層の形成工程と封止層110の形成工程との間に、作製途中の撮像素子100を非真空下に置く工程を追加しても、複数の光電変換素子の性能劣化を防ぐことができる。この工程を追加することで、撮像素子100の性能劣化を防ぎながら、製造コストを抑えることができる。

【0108】

以下では、上述した撮像素子100の構成要素の封止層110の詳細について説明する。

50

〔封止層〕

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 107 の劣化を防止する。

第三に、封止層 110 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 110 を通じて光電変換層 107 に到達するので、光電変換層 107 で検知する波長の光に対して封止層 110 は透明でなくてはならない。

【0109】

10

封止層 110 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 110 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 110 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。

【0110】

〔原子層堆積法（ALD 法）による封止層 110 の形成〕

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、各種真空製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 1 μm 以上の膜厚になるように製膜して、封止層全体を厚くすることが好ましい。

20

30

【0111】

画素寸法が 2 μm 未満、特に 1 μm 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 1 μm 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／製造方法が好ましい。

【0112】

原子層堆積（ALD）法は、CVD 法の一で、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 110 の形成を原子層堆積法で行な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。

40

【0113】

原子層堆積法で封止層 110 を形成する場合は、先述した封止層 110 に好ましいセラ

50

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光電変換材料を使用するために、光電変換材料が劣化しないような、比較的到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、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。

【実施例】

【0114】

10

〔実施例1〕

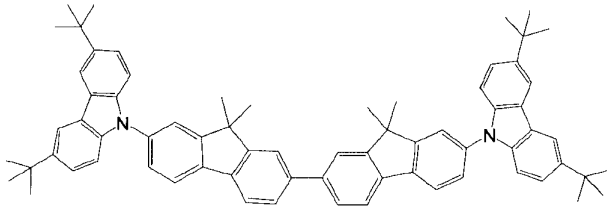
下部電極／電子ブロッキング層1／電子ブロッキング層2（混合層）／光電変換層／上部電極／封止層で構成された光電変換素子である。電子ブロッキング層1は、フラーレン又はフラーレン誘導体の含有量が体積比で10%以下である電子ブロッキング層である。電子ブロッキング層1と混合層を合わせた層が電子ブロッキング層である。下部電極上に電子ブロッキング層1、混合層、光電変換層、上部電極の順に形成した。下部電極はTiNである。電子ブロッキング層1は化合物1で示される有機化合物を真空蒸着法で60nmの膜厚で形成した。混合層には、化合物1で示される有機化合物とC₆₀の混合層（化合物1：C₆₀＝1：2（体積比））を、真空中で共蒸着により、40nm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C₆₀の混合層（化合物2：C₆₀＝1：2（体積比））を、真空中で共蒸着により、400nmの膜厚で形成し、化合物2とフラーレン（C₆₀）とがバルクヘテロ構造を形成した光電変換層を形成した。有機化合物の蒸着は、いずれも 5.0×10^{-4} Pa以下真空度で、蒸着速度1 Å/s～10 Å/sで成膜を行なった。上部電極はITOを高周波マグネトロンスパッタにより、10nmの膜厚で形成した。封止層は、酸化アルミニウム、窒化珪素の積層膜を形成した。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。

20

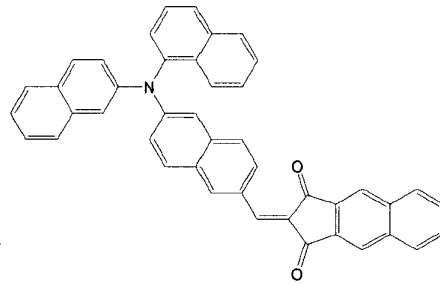
【0115】

【化 1 4】

化合物 1

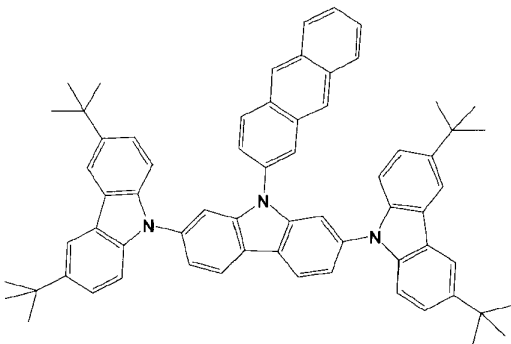


化合物 2

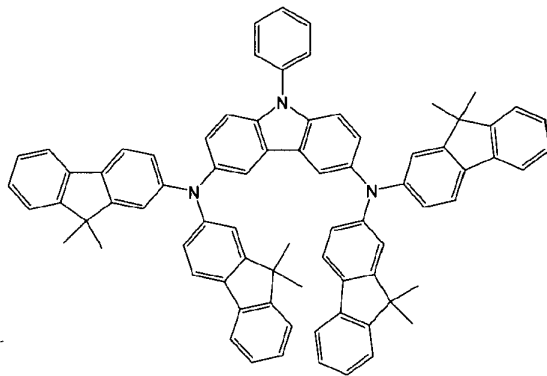


10

化合物 3

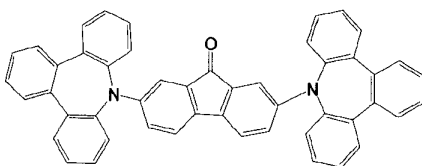


化合物 4

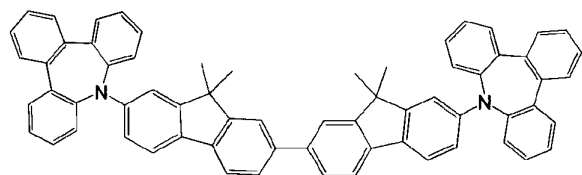


20

化合物 5

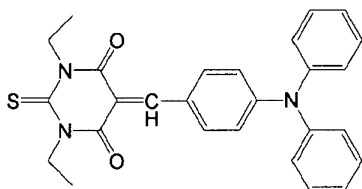


化合物 6

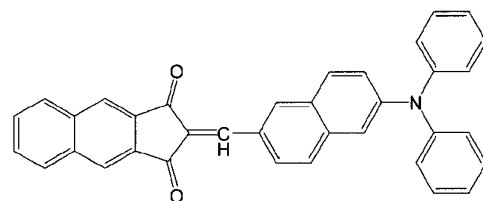


30

化合物 7



化合物 8



40

【0 1 1 6】

[実施例 2～4、6～8、10～12、14～16、18～20、22～31]

表 3～16 に示すとおりに電子ブロッキング層 1、電子ブロッキング層 2（混合層）、光電変換層（バルクヘテロ層）の材料、該材料の混合比率及び膜厚を変更して実施例 1 と同様に実施例 2～4、6～8、10～12、14～16、18～20、22～31 の素子を作製した。

50

【0117】

[実施例5]

下部電極／電子ブロッキング層2（混合層）／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2（混合層）、光電変換層、上部電極の順に形成する。下部電極はTiNである。混合層には、化合物1で示される有機化合物とC₆₀の混合層（化合物1：C₆₀＝1：1（体積比））を、真空中で共蒸着により、100nmの膜厚で形成する。光電変換層は化合物2で示される有機化合物とC₆₀の混合層（化合物2：C₆₀＝1：2（体積比））を、真空中で共蒸着により、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、酸化アルミニウム、窒化珪素の積層膜を形成した。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。

10

なお、実施例5は、「参考例」に読み替えるものとする。

【0118】

[実施例9、13、17、及び21]

表4～7に示すとおりに電子ブロッキング層2（混合層）、光電変換層（バルクヘテロ層）の材料、該材料の混合比率及び膜厚を変更して実施例5と同様に実施例9、13、17、及び21の素子を作製した。

なお、実施例9、13、17、及び21は、「参考例」に読み替えるものとする。

【0119】

20

[実施例32]

実施例1における電子ブロッキング層1の材料を、化合物1で示される有機化合物とC₆₀の混合層（化合物1：C₆₀＝10：1（体積比））に変更し、真空中で共蒸着により、60nmの膜厚で形成した以外は実施例1と同様に実施例32の素子を作成した。

【0120】

[実施例33、34]

表16に示すとおりに電子ブロッキング層1、電子ブロッキング層2（混合層）、光電変換層（バルクヘテロ層）の材料、該材料の混合比率及び膜厚を変更して実施例32と同様に実施例33、34の素子を作製した。

【0121】

30

[比較例1～10]

比較例1

下部電極／電子ブロッキング層1／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1、光電変換層、上部電極の順に形成する。下部電極はTiNである。電子ブロッキング層1は化合物1で示される有機化合物を真空蒸着法で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C₆₀の混合層（化合物2：C₆₀＝1：2（体積比））を、真空中で共蒸着により、400nmの膜厚で形成した。上部電極はITOを高周波マグネトロンスパッタにより、10nmの膜厚で形成した。封止層は、酸化アルミニウム、窒化珪素の積層膜を形成した。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。

40

【0122】

表4～15に示すとおりに電子ブロッキング層1、混合層、光電変換層（バルクヘテロ層）の材料、該材料の混合比率及び膜厚を変更して比較例1と同様に比較例2～10の素子を作製した。

表中、各層の材料及び膜厚が空欄の箇所は、その層を設けなかったことを意味する。

【0123】

表1に電子ブロッキング層1、電子ブロッキング層2（混合層）のイオン化ポテンシャルを示す。

表2に電子ブロッキング層1及び2に用いた材料のT_gを示す。

50

【0124】

【表1】

表1

材料	Ip(eV)	材料	Ip(eV)	材料	Ip(eV)	材料	Ip(eV)	材料	Ip(eV)
化合物1	5.65	化合物3	5.45	化合物4	5.08	化合物5	5.06	化合物6	5.06
化合物1:C60(1:2)	5.68	化合物3:C60(1:2)	5.51	化合物4:C60(1:2)	5.13	化合物5:C60(1:2)	5.12	化合物6:C60(1:2)	5.18
化合物1:C60(1:1)	5.66	化合物3:C60(1:1)	5.49	化合物4:C60(1:1)	5.13	化合物5:C60(1:1)	5.11	化合物6:C60(1:1)	5.16
化合物1:C60(2:1)	5.65	化合物3:C60(2:1)	5.47	化合物4:C60(2:1)	5.11	化合物5:C60(2:1)	5.08	化合物6:C60(2:1)	5.12

【表2】

表2

材料	Tg(°C)
化合物1	236
化合物3	220
化合物4	189
化合物5	196
化合物6	216

【0125】

作製した素子は、光電変換効率、暗電流、光応答速度を測定した後に、表3～16に記載の各温度にて30分間の熱処理を行い、試料が室温に戻ってから、再び光電変換効率、暗電流、光応答速度の測定を行なった。

表3～16に熱処理前における、作製した素子に上部電極側に正のバイアスを2.0E+5V/cm印加した状態での相対感度、暗電流、光応答速度と、素子の熱処理温度と熱処理後の性能劣化の有無を示す。光応答速度は、光電変換素子に光を入射してから光電流が99%立ち上がるのにかかる時間を示す。感度は1%以上の変化があった場合に感度劣化、暗電流は、100pA/cm²以上の増加があった場合に暗電流増加、応答速度は、10μs以上遅くなった場合に応答速度劣化と判断した。

【0126】

10

20

30

【表 3】

表3	電子プロセッシング層1		電子プロセッシング層2(混合層)		光電変換層(パルケヘテロ層)		熱処理前 素子性能		熱処理後性能			
	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	相対感度	暗電流(A/cm ²)	応答速度(μs)	210℃30分	220℃30分	230℃30分
実施例1	化合物1	60	化合物1:C60(1:2)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.4E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例2	化合物1	60	化合物1:C60(1:1)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.1E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例3	化合物1	60	化合物1:C60(2:1)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.8E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例4	化合物1	80	化合物1:C60(1:2)	20	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.3E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例5	化合物1	100	化合物1:C60(1:1)	100	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.4E-08	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
比較例1	化合物1	100			化合物2:C60(1:2)	400	1	9.1E-11	10	性能劣化無し	応答速度劣化	暗電流増加、応答速度劣化

表4

表4	電子プロセッシング層1		電子プロセッシング層2(混合層)		光電変換層(パルシクヘテロ層)		熱処理前 素子性能		熱処理後性能			
	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	相対感度	暗電流(A/cm ²)	応答速度(μs)	210℃30分	220℃30分	230℃30分
実施例6	化合物3	60	化合物3:C60(1:2)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	9.8E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例7	化合物3	60	化合物3:C60(1:1)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	9.2E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例8	化合物3	60	化合物3:C60(2:1)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	9.3E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例9	化合物3	100	化合物3:C60(1:1)	100	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.9E-08	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
比較例2	化合物3	100			化合物2:C60(1:2)	400	1	9.6E-11	10	性能劣化無し	応答速度劣化	暗電流増加、応答速度劣化

表5

実施例	電子プロセッシング層1		電子プロセッシング層2(混合層)		光電変換層(パルコヘテロ層)		熱処理前 素子性能		熱処理後性能			
	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	相対感度	暗電流(A/cm2)	応答速度(μs)	190℃30分	200℃30分	210℃30分
実施例10	化合物4	60	化合物4:C60(1:2)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.6E-10	10	性能劣化無し	性能劣化無し	暗電流増加
実施例11	化合物4	60	化合物4:C60(1:1)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.4E-10	10	性能劣化無し	性能劣化無し	暗電流増加
実施例12	化合物4	60	化合物4:C60(2:1)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	7.2E-10	10	性能劣化無し	性能劣化無し	暗電流増加
実施例13	化合物4	100	化合物4:C60(1:1)	100	化合物2:C60(1:2)	400	1	9.8E-08	10	性能劣化無し	性能劣化無し	暗電流増加
比較例3	化合物4	100			化合物2:C60(1:2)	400	1	6.1E-10	10	性能劣化無し	暗電流増加	暗電流増加、応答速度劣化

表6

表6	電子プロセッシング層1		電子プロセッシング層2(混合層)		光電変換層(バルクヘテロ層)		熱処理前 素子性能		熱処理後性能			
	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	相対感度	暗電流(A/cm ²)	応答速度(μs)	190℃30分	200℃30分	210℃30分
実施例14	化合物5	60	化合物5:C60(1:2)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	9.1E-10	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例15	化合物5	60	化合物5:C60(1:1)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	9.2E-10	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例16	化合物5	60	化合物5:C60(2:1)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	9.2E-10	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例17	化合物5	100	化合物5:C60(1:1)	100	化合物2:C60(1:2)	400	1	9.7E-08	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
比較例4	化合物5	100			化合物2:C60(1:2)	400	1	8.8E-10	10	性能劣化無し	暗電流増加	暗電流増加、応答速度劣化

【表 4】

表7	電子プロセッシング層1	電子プロセッシング層2(混合層)	光電変換層(バルクヘテロ層)		熱処理前 素子性能		熱処理後性能		
	材料	材料	材料	膜厚(nm)	相対感度	暗電流(A/cm ²)	応答速度(μs)	210℃30分	230℃30分
	化合物6	化合物5:C60(1:2)	化合物2:C60(1:2)	40	1	9.1E-10	10	性能劣化無し	性能劣化無し
	化合物6	化合物5:C60(1:1)	化合物2:C60(1:2)	40	1	9.2E-10	10	性能劣化無し	性能劣化無し
	化合物6	化合物5:C60(2:1)	化合物2:C60(1:2)	40	1	9.2E-10	10	性能劣化無し	性能劣化無し
	化合物6	化合物5:C60(1:1)	化合物2:C60(1:2)	100	1	9.7E-08	10	性能劣化無し	性能劣化無し
	比較例5	化合物6	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.8E-10	10	性能劣化無し	暗電流増加、応答速度劣化
表8	電子プロセッシング層1	電子プロセッシング層2(混合層)	光電変換層(バルクヘテロ層)		熱処理前 素子性能		熱処理後性能		
	材料	材料	材料	膜厚(nm)	相対感度	暗電流(A/cm ²)	応答速度(μs)	220℃30分	230℃30分
	化合物1	化合物1:C60(1:1)	化合物2:C60(1:2)	40	1	8.1E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し
	比較例1	化合物1	化合物2:C60(1:2)	400	1	9.1E-11	10	性能劣化無し	暗電流増加、応答速度劣化
表9	電子プロセッシング層1	電子プロセッシング層2(混合層)	光電変換層(バルクヘテロ層)		熱処理前 素子性能		熱処理後性能		
	材料	材料	材料	膜厚(nm)	相対感度	暗電流(A/cm ²)	応答速度(μs)	210℃30分	230℃30分
	化合物1	化合物1:C60(1:1)	化合物2:C60(1:1)	40	1	9.7E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し
	比較例6	化合物1	化合物2:C60(1:1)	400	1	9.4E-11	10	性能劣化無し	暗電流増加、応答速度劣化
表10	電子プロセッシング層1	電子プロセッシング層2(混合層)	光電変換層(バルクヘテロ層)		熱処理前 素子性能		熱処理後性能		
	材料	材料	材料	膜厚(nm)	相対感度	暗電流(A/cm ²)	応答速度(μs)	200℃30分	220℃30分
	化合物1	化合物1:C60(1:1)	化合物2:C60(2:1)	40	1	8.9E-11	600	性能劣化無し	暗電流増加
	比較例7	化合物1	化合物2:C60(2:1)	400	1	9.2E-11	600	性能劣化無し	暗電流増加、応答速度劣化
表11	電子プロセッシング層1	電子プロセッシング層2(混合層)	光電変換層(バルクヘテロ層)		熱処理前 素子性能		熱処理後性能		
	材料	材料	材料	膜厚(nm)	相対感度	暗電流(A/cm ²)	応答速度(μs)	210℃30分	230℃30分
	化合物1	化合物1:C60(1:1)	化合物2:C60(1:5)	40	1	8.4E-11	350	性能劣化無し	性能劣化無し
	比較例8	化合物1	化合物2:C60(1:5)	400	1	8.8E-11	350	性能劣化無し	暗電流増加、応答速度劣化

【表 5】

表 12	電子プロテッキング層1		電子プロテッキング層2(混合層)		光電変換層(バルクヘテロ層)		熱処理前 素子性能		熱処理後性能			
	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	相対感度	暗電流(A/cm ²)	応答速度(μs)	220°C30分	225°C30分	230°C30分
実施例2	化合物1	60	化合物1:C60(1:1)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.1E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例25	化合物1	75	化合物1:C60(1:1)	25	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.8E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例26	化合物1	92	化合物1:C60(1:1)	8	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.9E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例27	化合物1	97	化合物1:C60(1:1)	3	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.7E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
比較例1	化合物1	100	化合物1:C60(1:1)		化合物2:C60(1:2)	400	1	9.1E-11	10	応答速度劣化	暗電流増加、応答速度劣化	暗電流増加、応答速度劣化

表 13	電子プロテッキング層1		電子プロテッキング層2(混合層)		光電変換層(バルクヘテロ層)		熱処理前 素子性能			熱処理後性能		
	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	相対感度	暗電流(A/cm2)	応答速度(μs)	220℃30分	225℃30分	230℃30分
実施例25	化合物1	75	化合物1:C60(1:1)	25	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.8E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例28	化合物1	15	化合物1:C60(1:1)	10	化合物2:C60(1:2)	400	1	9.8E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例29	化合物1	5	化合物1:C60(1:1)	10	化合物2:C60(1:2)	400	1	7.2E-10	10	性能劣化無し	暗電流増加	性能劣化無し
比較例1	化合物1	100			化合物2:C60(1:2)	400	1	9.1E-11	10	応答速度劣化	暗電流増加、 応答速度劣化	暗電流増加、 応答速度劣化

表 14	電子プロテッキング層1		電子プロテッキング層2(混合層)		光電変換層(バルクヘテロ層)		熱処理前 素子性能			熱処理後性能		
	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	相対感度	暗電流(A/cm ²)	応答速度(μs)	180℃30分	190℃30分	200℃30分
実施例30	化合物4	60	化合物4:C60(1:1)	40	化合物7:C60(1:2)	400	1	7.1E-10	30	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
比較例9	化合物4	100			化合物7:C60(1:2)	400	1	8.3E-10	30	性能劣化無し	暗電流増加、応答速度劣化	暗電流増加、応答速度劣化

表 15	電子プロテッキング層1		電子プロテッキング層(混合層)		光電変換層(バルクヘテロ層)		熱処理前 素子性能			熱処理後性能		
	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	相対感度	暗電流(A/cm2)	応答速度(μs)	190℃30分	200℃30分	210℃30分
	実施例31	化合物3	60	化合物3:C60(1:1)	40	化合物8:C60(1:2)	400	1	8.5E-11	15	性能劣化無し	性能劣化無し
	比較例10	化合物3	100			化合物8:C60(1:2)	400	1	8.7E-11	15	性能劣化無し	暗電流増加、応答速度劣化
											暗電流増加、応答速度劣化	暗電流増加、応答速度劣化

表 16	電子プロテッキング層1		電子プロテッキング層2(混合層)		光電変換層(バルクヘテロ層)		熱処理前 素子性能		熱処理後性能			
	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	材料	膜厚(nm)	相対感度	暗電流(A/cm ²)	応答速度(μs)	210℃30分	220℃30分	230℃30分
実施例1	化合物1	60	化合物1:C60(1:2)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.4E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例32	化合物1:C60(10:1)	60	化合物1:C60(1:2)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	9.3E-10	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例33	化合物1:C60(20:1)	60	化合物1:C60(1:2)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	1.8E-10	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し
実施例34	化合物1:C60(35:1)	60	化合物1:C60(1:2)	40	化合物2:C60(1:2)	400	1	8.5E-11	10	性能劣化無し	性能劣化無し	性能劣化無し

実施例 1～5 と比較例 1 を比較すると、化合物 1 を電子ブロッキング層 1 に用いて、電子ブロッキング層 2（混合層）を用いなかった比較例 1 に比べて、実施例 1～5 は熱処理前において感度、応答速度の変化が無い。熱処理後性能を評価した結果、比較例 1 は、220℃30 分の熱処理で性能が劣化したが、実施例 1～5 は 230℃30 分の熱処理後にも性能劣化が起こらなかった。また、電極と接する電子ブロッキング層 1 を、フラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で 10% 以下とした実施例 1～4 は、電子ブロッキング層 1 を設けなかった実施例 5 と比較して、熱処理前において暗電流が大幅に抑制された。これは、電子ブロッキング層 1 を設けることにより、下部電極から、光電変換素子に電子が注入するのを防ぐことができたためである。

【0130】

10

実施例 6～9 と比較例 2 を比較すると、化合物 3 を電子ブロッキング層 1 に用いて、混合層を用いなかった比較例 2 に比べて、実施例 6～9 は熱処理前において感度、応答速度の変化が無い。熱処理後性能を評価した結果、比較例 2 は、220℃30 分の熱処理で性能が劣化したが、実施例 6～9 は 230℃30 分の熱処理後にも性能劣化が起こらなかった。また、電極と接する電子ブロッキング層 1 を、フラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で 10% 以下とした、実施例 6～8 は、電子ブロッキング層 1 を設けなかった実施例 9 と比較して、熱処理前において暗電流が大幅に抑制された。

【0131】

実施例 10～13 と比較例 3 を比較すると、化合物 4 を電子ブロッキング層 1 に用いて、混合層を用いなかった比較例 3 に比べて、実施例 10～13 は熱処理前において感度、応答速度の変化が無い。熱処理後性能を評価した結果、比較例 3 は、200℃30 分の熱処理で性能が劣化したが、実施例 10～13 は 200℃30 分の熱処理後にも性能劣化が起こらなかった。また、電極と接する電子ブロッキング層 1 を、フラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で 10% 以下とした、実施例 10～12 は、電子ブロッキング層 1 を設けなかった実施例 13 と比較して、熱処理前において暗電流が大幅に抑制された。

20

【0132】

実施例 14～17 と比較例 4 を比較すると、化合物 5 を電子ブロッキング層 1 に用いて、混合層を用いなかった比較例 4 に比べて、実施例 14～17 は熱処理前において感度、応答速度の変化が無い。熱処理後性能を評価した結果、比較例 4 は、200℃30 分の熱処理で性能が劣化したが、実施例 14～17 は 200℃30 分の熱処理後にも性能劣化が起こらなかった。また、電極と接する電子ブロッキング層 1 を、フラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で 10% 以下とした、実施例 14～16 は、電子ブロッキング層 1 を設けなかった実施例 17 と比較して、熱処理前において暗電流が大幅に抑制された。

30

【0133】

実施例 18～21 と比較例 5 を比較すると、化合物 6 を電子ブロッキング層 1 に用いて、混合層を用いなかった比較例 5 に比べて、実施例 18～21 は熱処理前において感度、応答速度の変化が無い。熱処理を行なうと、比較例 5 は、220℃30 分の熱処理で性能が劣化したが、実施例 18～21 は 230℃30 分の熱処理後にも性能劣化が起こらなかった。また、電極と接する電子ブロッキング層 1 を、フラーレン又はフラーレン誘導体を体積比で 10% 以下とした、実施例 18～20 は、電子ブロッキング層 1 を設けなかった実施例 21 と比較して、熱処理前において暗電流が大幅に抑制された。

40

【0134】

また Tg が 200℃以上である材料を電子ブロッキング層に用いている、実施例 1～9、18～21 は 230℃30 分の熱処理でも性能劣化が起こらず、非常に高い耐熱性が実現できた。

【0135】

またイオン化ポテンシャルが 5.2 eV 以上の電子ブロッキング層 1、電子ブロッキング層 2 を用いている実施例 1～4、及び実施例 6～8 は、100 pA/cm² 以下の極めて低い暗電流が実現できている。フラーレンと電子ブロッキング層に用いる材料が接触する場合、電子ブロッキング層の HOMO とフラーレンの LUMO のエネルギーギャップが

50

小さいと、電子ブロッキング層のHOMOとフラレンのLUMO間で熱励起キャリアが発生し、暗電流の原因になってしまう。電子ブロッキング層のHOMOのエネルギー準位を5.2 eV以上にすることで、熱励起キャリアの発生を抑制することができた。

【0136】

表8において、実施例2と比較例1を比較すると、混合層を用いたことにより、耐熱性が向上した。表9において、実施例22と比較例6を比較すると、混合層を用いたことにより、耐熱性が向上した。表10において、実施例23と比較例7を比較すると、混合層を用いたことにより、耐熱性が向上した。表11において、実施例24と比較例8を比較すると混合層を用いたことにより、耐熱性が向上した。以上により、バルクヘテロ層のフラレンの比率を変更しても、混合層の導入による耐熱性の向上が得られたことがわかる。また、実施例2、22、23、及び24を比較すると、バルクヘテロ層のフラレンの比率が40%~80%の範囲内である実施例2、22は、高効率、低暗電流、高速応答、高耐熱性を全て満足している。バルクヘテロ層のフラレン比率が40%よりも小さい実施例23は、応答速度と耐熱性が低下した。バルクヘテロ層のフラレンの比率が80%よりも大きい実施例24は応答速度が低下した。

10

【0137】

実施例2、25~27と比較例1を比較すると、混合層の膜厚によらず、混合層の導入により耐熱性が向上した。実施例26と実施例27を比較すると、混合層の膜厚が5 nm以上である実施例26は、より耐熱性が向上した。実施例2、実施例25、実施例26を比較すると、混合層の膜厚が10 nm以上である実施例2、及び25は更に耐熱性が向上した。

20

【0138】

実施例25、28、29、及び比較例1を比較すると、電子ブロッキング層の膜厚（電子ブロッキング層1の膜厚と混合層の膜厚の合計）によらず、混合層の導入により耐熱性が向上した。実施例25、28、及び29を比較すると、電子ブロッキング層の膜厚が20 nm以上である、実施例25、及び28は暗電流が低く、更に耐熱性が向上した。

【0139】

実施例30と比較例9を比較すると、混合層の導入により耐熱性が向上した。実施例31と比較例10を比較すると、混合層の導入により耐熱性が向上した。以上により、光電変換層の材料を変更しても耐熱性の向上が得られたことがわかる。

30

【0140】

実施例1、32、33、及び34を比較すると、感度、応答速度、耐熱性の変化が無い。また、電極と接する電子ブロッキング層のフラレン又はフラレン誘導体の含有量が10%以下であるために、十分低い暗電流を実現できた。更に、電極と接する電子ブロッキング層のフラレン又はフラレン誘導体の含有量が5%以下である、実施例1、33、及び34は、実施例32よりも低い暗電流が実現できた。更に、電極と接する電子ブロッキング層のフラレン又はフラレン誘導体の含有量が3%以下である実施例1、及び34は、実施例33よりも低い暗電流が実現できた。

【0141】

以上により、電極と光電変換層との間に、電子ブロッキング層を備え、該電子ブロッキング層を有機化合物材料とフラレンを混合した混合層とすることで、耐熱性を向上させることができると立証された。

40

また、電極と光電変換層の間に、電子ブロッキング層を備え、該電子ブロッキング層の少なくとも一層が、有機化合物材料とフラレンを混合した混合層であり、電極と接する電子ブロッキング層は、該混合層に含まれるフラレン以外の有機化合物材料を含み、該電極と接する電子ブロッキング層のフラレンの体積比率を10%以下の層とすることで、光電変換効率、暗電流、応答速度を劣化させずに、耐熱性を向上させることができると立証された。

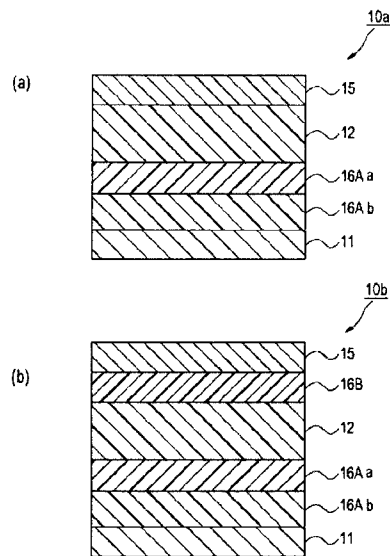
【符号の説明】

【0142】

50

- 10 a, 10 b 光電変換素子
- 11 下部電極（導電性膜）
- 12 光電変換層（光電変換膜）
- 15 上部電極（透明導電性膜）
- 16 電子ブロッキング層
- 16 A a 混合層
- 16 A b 電子ブロッキング層
- 16 B 正孔ブロッキング層
- 100 撮像素子

【図 1】



【図 2】

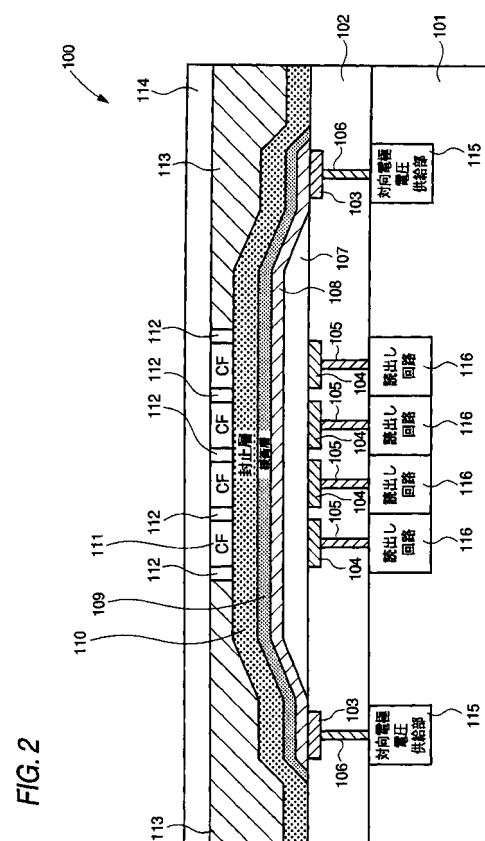


FIG. 2

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-088033 (JP, A)
特開2006-295163 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 27/14-27/148

H01L 31/00-31/0264、31/08-31/119

H01L 51/42