

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6047109号
(P6047109)

(45) 発行日 平成28年12月21日 (2016. 12. 21)

(24) 登録日 平成28年11月25日 (2016. 11. 25)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 31/10 (2006. 01)	HO 1 L 31/10 A
CO 7 D 209/88 (2006. 01)	CO 7 D 209/88
HO 1 L 27/146 (2006. 01)	HO 1 L 27/14 E

請求項の数 9 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2014-26853 (P2014-26853)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成26年2月14日 (2014. 2. 14)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2015-153910 (P2015-153910A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成27年8月24日 (2015. 8. 24)	(74) 代理人	100080159
審査請求日	平成28年2月25日 (2016. 2. 25)		弁理士 渡辺 望稔
		(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子
		(74) 代理人	100152984
			弁理士 伊東 秀明
		(74) 代理人	100148080
			弁理士 三橋 史生
		(72) 発明者	花木 直幸
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子、光センサおよび撮像素子

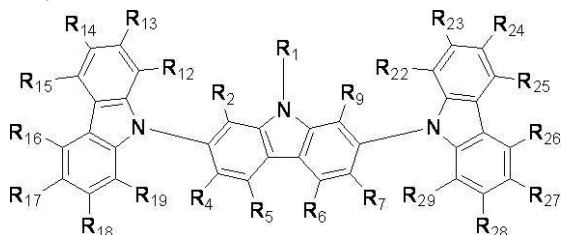
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明導電性膜と、導電性膜と、前記透明導電性膜と前記導電性膜との間に配置された光電変換膜および電子ブロッキング層とを有する光電変換素子であって、

前記電子ブロッキング層が、下記式(1)で表される化合物を含有する、光電変換素子。

【化 1】



(1)

(式(1)中、R₁は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。ただし、前記R₁に含まれる芳香族炭化水素構造および芳香族複素環構造の合計の炭素数は15~30である。

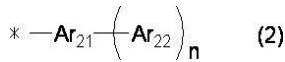
R₂、R₄~R₇、R₉、R₁₂~R₁₉およびR₂₂~R₂₉は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。)

【請求項 2】

前記R₁が、置換基を有してもよい縮合環芳香族炭化水素基、または、下記式(2)で

表される基である、請求項 1 に記載の光電変換素子。

【化 2】



(式(2)中、 Ar_{21} は、置換基を有してもよい $n + 1$ 価の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。

Ar_{22} は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。

n は、1 ~ 3の整数を表す。 n が2以上の整数である場合、複数ある Ar_{22} は同一であっても、異なってもよい。

*は、結合位置を表す。)

10

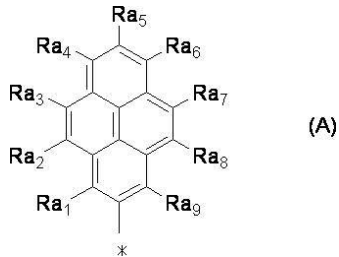
【請求項 3】

前記 R_1 が、置換基を有してもよい縮合環芳香族炭化水素基であり、前記縮合環芳香族炭化水素基を構成する縮合環が、4つ以上のベンゼン環からなる縮合環である、請求項 1 または 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 4】

前記 R_1 が、下記式(A)で表される基である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

【化 3】



20

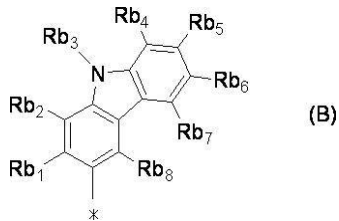
(式(A)中、 $\text{Ra}_1 \sim \text{Ra}_9$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

*は、結合位置を表す。)

【請求項 5】

前記 R_1 が、下記式(B)で表される基である、請求項 1 に記載の光電変換素子。

【化 4】



30

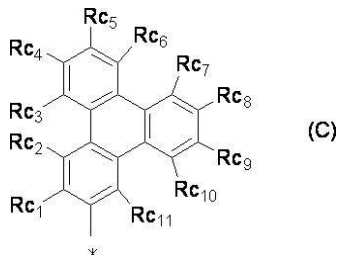
(式(B)中、 $\text{Rb}_1 \sim \text{Rb}_8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

*は、結合位置を表す。)

【請求項 6】

前記 R_1 が、下記式(C)で表される基である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

【化 5】



40

(式(C)中、 $\text{Rc}_1 \sim \text{Rc}_{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

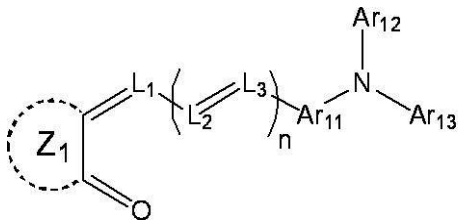
50

* は、結合位置を表す。)

【請求項 7】

前記光電変換膜が、下記式 (W) で表される化合物を含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

【化 6】



式 (W)

10

(式 (W) 中、Z₁ 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、または、5 員環および 6 員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。Z₁ は置換基を有していてもよい。

L₁、L₂ および L₃ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいメチン基を表す。

n は、0 以上の整数を表す。

Ar₁₁ は、置換基を有してもよい、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。

Ar₁₁ と L₁ は互いに結合して環を形成してもよい。Ar₁₁ と L₁ が互いに結合して形成される環は置換基を有してもよい。

Ar₁₂ および Ar₁₃ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい、アリール基またはヘテロアリール基を表す。Ar₁₁ と Ar₁₂、Ar₁₁ と Ar₁₃、または Ar₁₂ と Ar₁₃ は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。)

20

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を含む光センサ。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を含む撮像素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電変換素子、光センサおよび撮像素子に関する。

30

【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) を形成した素子であり、固体撮像素子としては、PD を 2 次元的に配列し、各 PD で発生した信号電荷を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には、平面型固体撮像素子の光入射面側に、特定の波長の光を透過するカラーフィルタを配した構造が一般的である。現在、デジタルカメラなどに広く用いられている 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。

40

【0004】

一方、暗電流の抑制などを目的として、光センサや固体撮像素子に使用される光電変換素子に電子ブロッキング層を導入する技術が知られている (例えば、特許文献 1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2012 - 94660 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 6 】

光電変換素子を撮像素子や光センサなど種々の用途に応用する場合、プロセス適性の点から、光電変換素子が高い耐熱性を示すことが求められる。例えば、撮像素子を形成する場合のプロセスとしては、カラーフィルタ設置、保護膜設置、素子のハンダ付け等、加熱処理を施す工程が数多くあり、光電変換素子はこれらの工程を経ても優れた特性（高光電変換効率、低暗電流特性）を示すことが求められる。

また、近年、撮像素子や光センサについてさらなる応答性の向上が要求され、それに伴い、これらに使用される光電変換素子に対して、応答性のさらなる向上が求められている。

【 0 0 0 7 】

このような中、本発明者らが特許文献 1 の実施例で使用される化合物を用いて光電変換素子を作製したところ、加熱処理により暗電流の増加が見られ、その増加の割合は昨今求められる耐熱性に対する要求を満たすものではないことが明らかとなった。また、作製した素子について応答性を評価したところ、応答性についても昨今求められる要求を満たすものではないことが明らかとなった。

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明は、上記実情を鑑みて、優れた耐熱性および応答性を示す光電変換素子、並びに、その光電変換素子を含む光センサおよび撮像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】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、電子ブロッキング層に後述する式 (1) で表される化合物を使用することで、優れた耐熱性および応答性を示すことを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

【 0 0 1 0 】

(1) 透明導電性膜と、導電性膜と、上記透明導電性膜と上記導電性膜との間に配置された光電変換膜および電子ブロッキング層とを有する光電変換素子であって、

上記電子ブロッキング層が、後述する式 (1) で表される化合物を含有する、光電変換素子。

(2) 後述する式 (1) 中の R_1 が、置換基を有してもよい縮合環芳香族炭化水素基、または、後述する式 (2) で表される基である、上記 (1) に記載の光電変換素子。

(3) 後述する式 (1) 中の R_1 が、置換基を有してもよい縮合環芳香族炭化水素基であり、上記縮合環芳香族炭化水素基を構成する縮合環が、4 つ以上のベンゼン環からなる縮合環である、上記 (1) または (2) に記載の光電変換素子。

(4) 後述する式 (1) 中の R_1 が、後述する式 (A) で表される基である、上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の光電変換素子。

(5) 後述する式 (1) 中の R_1 が、後述する式 (B) で表される基である、上記 (1) に記載の光電変換素子。

(6) 後述する式 (1) 中の R_1 が、後述する式 (C) で表される基である、上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の光電変換素子。

(7) 上記光電変換膜が、後述する式 (W) で表される化合物を含有する、上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の光電変換素子。

(8) 上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の光電変換素子を含む光センサ。

(9) 上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の光電変換素子を含む撮像素子。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

以下に示すように、本発明によれば、優れた耐熱性および応答性を示す光電変換素子、並びに、その光電変換素子を含む光センサおよび撮像素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

【図 1】図 1 (a) および図 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 1 画素分の断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

[光電変換素子]

本発明の光電変換素子は、透明導電性膜と、導電性膜と、上記透明導電性膜と上記導電性膜との間に配置された光電変換膜および電子ブロッキング層とを有し、上記電子ブロッキング層は、後述する式 (1) で表される化合物を含有する。

10

【 0 0 1 4 】

以下に、本発明の光電変換素子について図面を参照して説明する。図 1 に、本発明の光電変換素子の一実施形態の断面模式図を示す。

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、下部電極とも記す) 1 1 と、下部電極 1 1 上に形成された電子ブロッキング層 1 6 A と、電子ブロッキング層 1 6 A 上に形成された光電変換膜 1 2 と、上部電極として機能する透明導電性膜 (以下、上部電極とも記す) 1 5 とがこの順に積層された構成を有する。

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 と、光電変換膜 1 2 と、正孔ブロッキング層 1 6 B と、上部電極 1 5 とがこの順に積層された構成を有する。なお、図 1 (a) 、図 1 (b) 中の電子ブロッキング層 1 6 A 、光電変換膜 1 2 、正孔ブロッキング層 1 6 B の積層順は、用途、特性に応じて逆にしても構わない。

20

【 0 0 1 5 】

光電変換素子 1 0 a (1 0 b) の構成では、透明導電性膜 1 5 を介して光電変換膜 1 2 に光が入射されることが好ましい。

また、光電変換素子 1 0 a (1 0 b) 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 1 1 と透明導電性膜 1 5 とが一对の電極をなし、この一对の電極間に、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^7 \text{ V / cm}$ の電場を印加することが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^7 \text{ V / cm}$ の電場を印加することがより好ましい。性能および消費電力の観点から、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^6 \text{ V / cm}$ の電場を印加することが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 5$

30

なお、電圧印加方法については、図 1 (a) および (b) において、電子ブロッキング層 1 6 A 側が陰極であり、光電変換膜 1 2 側が陽極となるように印加することが好ましい。光電変換素子 1 0 a (1 0 b) を光センサとして使用した場合、また、撮像素子に組み込んだ場合も、同様の方法により電圧の印加を行うことができる。

【 0 0 1 6 】

以下に、本発明の光電変換素子を構成する各層 (電子ブロッキング層、光電変換膜、電極、正孔ブロッキング層など) の態様について詳述する。

まず、電子ブロッキング層について詳述する。

【 0 0 1 7 】

[電子ブロッキング層]

本発明の光電変換素子が有する電子ブロッキング層は、後述する透明導電性膜と導電性膜との間に配置された層であり、後述する式 (1) で表される化合物 (以下、特定化合物とも言う) を含有する。

本発明の光電変換素子は、電子ブロッキング層が特定化合物を含有するため、優れた耐熱性および応答性を示すものと考えられる。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

【 0 0 1 8 】

後述する式 (1) のとおり、電子ブロッキング層に含有される特定化合物は、3つのカルバゾール構造が特定の位置で直接結合した構造を有する。そして、中央のカルバゾール

40

50

構造は特定の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を有する。特定化合物はこのような構造を有するため、電子プロッキング層中でパッキングを形成しやすい。結果として、熱による構造変化が生じ難く、優れた耐熱性を示すものと考えられる。また、ホールの速やかな移動が可能となり、優れた応答性を示すものと考えられる。

特に、特定化合物の中央のカルバゾール構造が特定の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を有する点に1つの特徴があると考えられる。すなわち、中央のカルバゾール構造が、「合計の炭素数が特定の範囲にある芳香族構造（芳香族炭化水素構造、芳香族複素環構造）を有する置換基」を有することにより、左右のカルバゾール構造の立体障害とならない範囲で適度な平面性が保たれ、上述した作用が効果的に生じるものと考えられる。

これらのことは、後述する比較例が示すように、3つのカルバゾール構造が直接結合した構造を有したとしても、特定の位置で直接結合しない場合（比較例2および5）や、中央のカルバゾール構造が上述した特定の置換基を有さない場合（比較例1、3、4および6）には、耐熱性および応答性が不十分となることから推測される。

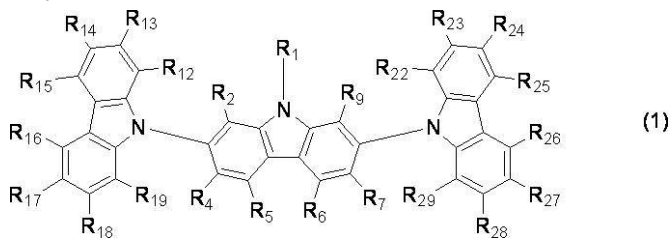
【0019】

<特定化合物>

本発明の光電変換素子において、電子プロッキング層は下記式(1)で表される化合物(特定化合物)を含有する。

【0020】

【化1】



【0021】

上記式(1)中、 R_1 は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。

【0022】

芳香族炭化水素基および芳香族複素環基の炭素数は6~20であることが好ましい。

【0023】

芳香族炭化水素基を構成する環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、テトラセン環、ピレン環などが挙げられる。

芳香族複素環基を構成する環の具体例としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環、トリアジン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、チエノチオフェン環、インドール環、インドリン環、イソインドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、キサテン環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、フェノキサジン環、チアントレン環、インドリジン環、キノリジン環、キヌクリジン環、ナフチリジン環、プリン環、プテリジン環などが挙げられる。

置換基としては、例えば、後述する置換基Wが挙げられる。芳香族炭化水素基または芳香族複素環基が複数の置換基を有する場合、複数の置換基同士は結合して環を形成してもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

ただし、上記 R_1 に含まれる芳香族炭化水素構造および芳香族複素環構造の合計の炭素数（以下、合計炭素数とも言う）は 15 ~ 30 である。すなわち、上記 R_1 に含まれる芳香族炭化水素構造および芳香族複素環構造を構成する炭素原子の合計は 15 ~ 30 である。上記合計炭素数が 30 以下であるため、上記特定化合物は蒸着性にも優れる。

なお、上記 R_1 が置換基を有する場合、置換基に含まれる芳香族炭化水素構造および芳香族複素環構造の炭素数も数える。脂肪族炭化水素構造など芳香族炭化水素構造および芳香族複素環構造以外の炭素数は数えない。

例えば、後述する実施例で使用する化合物（2）の場合、合計炭素数はピレン環の炭素原子の数「16」である。また、化合物（3）の場合、 R_1 は、芳香族炭化水素基であるフェニル基が置換基としてアントリル基を有する基であり、合計炭素数は、ベンゼン環の炭素原子の数「6」とアントラセン環の炭素原子の数「14」との合計「20」である。

10

【 0 0 2 5 】

上記 R_1 に含まれる芳香族炭化水素構造および芳香族複素環構造の合計の炭素数は、16 ~ 26 であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

上記式（1）中、 R_2 、 $R_4 \sim R_7$ 、 R_9 、 $R_{12} \sim R_{19}$ および $R_{22} \sim R_{29}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基 W などが挙げられる。なかでも、tert-ブチル基であることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

（ R_1 の好適な態様）

上記 R_1 は、置換基を有してもよい縮合環芳香族炭化水素基、または、下記式（2）で表される基であることが好ましい。

20

【 0 0 2 8 】

上記縮合環芳香族炭化水素基は、上述した合計炭素数が 15 ~ 30 の範囲であれば特に制限されない。縮合環芳香族炭化水素基を構成する縮合環の具体例としては、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、アセナフチレン環、クリセン環、フルオランテン環、ピレン環、トリフェニレン環、テトラセン環、ベンゾピレン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタセン環、ヘキサセン環、ヘプタセン環、コロネン環などが挙げられる。なかでも、4 つ以上のベンゼン環からなる縮合環であることが好ましい。置換基を有する縮合環芳香族炭化水素基としては、例えば、アセナフテニル基（アセナフテン環の 1 価の基）（2 つのメチル基を有するナフチル基において、2 つのメチル基が環を形成した態様）が挙げられる。

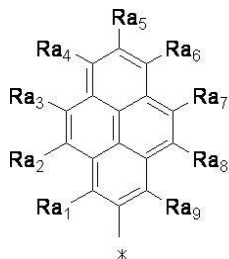
30

【 0 0 2 9 】

上記縮合環芳香族炭化水素基は、より優れた応答性を示す理由から、下記式（A）で表される基であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

【 化 2 】



(A)

40

【 0 0 3 1 】

上記式（A）中、 $Ra_1 \sim Ra_9$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基 W が挙げられる。なかでも、tert-ブチル基であることが好ましい。

上記式（A）中、* は、結合位置を表す。

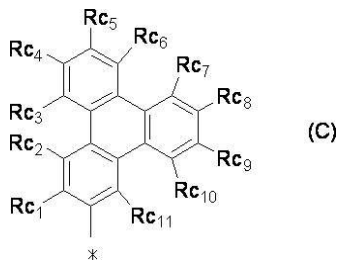
50

【 0 0 3 2 】

上記縮合環芳香族炭化水素基の別の好適な態様としては、下記式 (C) で表される基が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

【 化 3 】



10

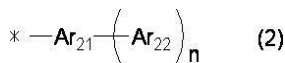
【 0 0 3 4 】

上記式 (C) 中、 $Rc_1 \sim Rc_{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基 W が挙げられる。

上記式 (C) 中、* は、結合位置を表す。

【 0 0 3 5 】

【 化 4 】



20

【 0 0 3 6 】

上記式 (2) 中、 Ar_{21} は、置換基を有してもよい $n + 1$ 価の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。芳香族炭化水素基を構成する環の具体例、および、芳香族複素環基を構成する環の具体例は、上述した R_1 と同じである。なかでも、ベンゼン環であることが好ましい。置換基としては、例えば、後述する置換基 W が挙げられる。

上記式 (2) 中、 Ar_{22} は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。芳香族炭化水素基を構成する環の具体例、および、芳香族複素環基を構成する環の具体例は、上述した R_1 と同じである。置換基としては、例えば、後述する置換基 W が挙げられる。

上記式 (2) 中、 n は、1 ~ 3 の整数を表す。なかでも、1 または 2 の整数であることが好ましい。 n が 2 以上の整数である場合、複数ある Ar_{22} は同一であっても、異なってもよい。

30

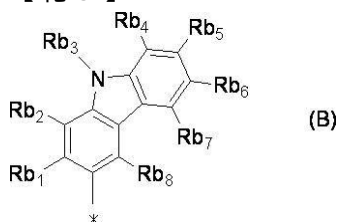
上記式 (2) 中、* は、結合位置を表す。

【 0 0 3 7 】

上記 R_1 の別の好適な態様としては、例えば、下記式 (B) で表される基が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

【 化 5 】



40

【 0 0 3 9 】

上記式 (B) 中、 $Rb_1 \sim Rb_8$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基 W が挙げられる。なかでも、tert-ブチル基であることが好ましい。

上記式 (B) 中、* は、結合位置を表す。

【 0 0 4 0 】

50

(置換基W)

本明細書における置換基Wについて記載する。

置換基Wとしては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基(例えば、tert-ブチル基)(シクロアルキル基、ピシクロアルキル基、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、ピ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よい)、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オキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、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、アルキルまたは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、アルキルまたはアリールスルフィニル基、アルキルまたは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、アリールまたはヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基(-B(OH)₂)、ホスファト基(-OPO(OH)₂)、スルファト基(-OSO₃H)、その他の公知の置換基などが挙げられる。

なお、置換基の詳細については、特開2007-234651号公報の段落[0023]

【0041】

上記特定化合物の分子量は、500~2000が好ましく、600~1500がより好ましく、700~1100が特に好ましい。

【0042】

特定化合物のイオン化ポテンシャル(I_p)は、光電変換膜中のホール輸送を担う材料から障壁なくホールを受け取るため、光電変換膜中のホール輸送を担う材料のI_pより小さいことが好ましい。特に、可視域に感度を有するような吸収の材料を選択した場合、より多くの材料に適合するためには、特定化合物のI_pは5.8eV以下であることが好ましい。I_pが5.8eV以下であることにより、電荷輸送に対し障壁を発生させず、高い電荷捕集効率を発現させる効果が得られる。

また、I_pは、4.9eV以上が好ましく、5.0eV以上がより好ましい。

なお、特定化合物のI_pは、紫外光電子分光法(UPS)や、大気中光電子分光装置(例えば、理研計器製AC-2など)によって測定できる。

特定化合物のI_pは骨格に結合する置換基を変えること等により、上記範囲とすることができる。

【0043】

以下に、上記式(1)で表される化合物(特定化合物)の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、具体例中のPhはフェニル基を表す。

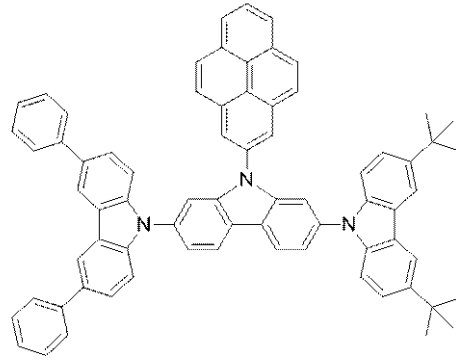
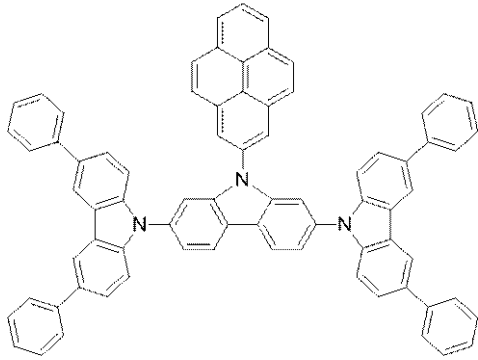
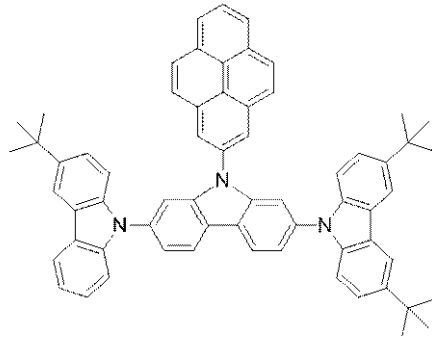
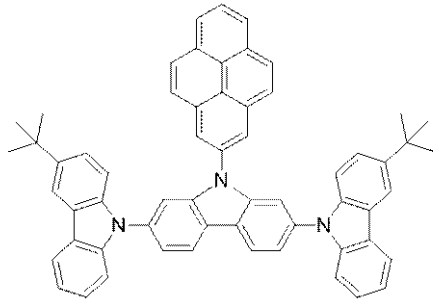
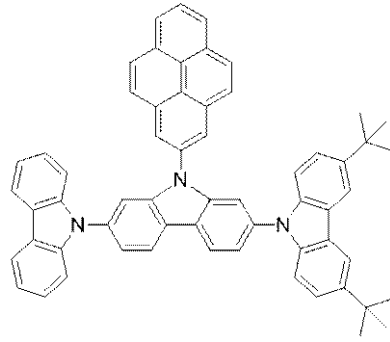
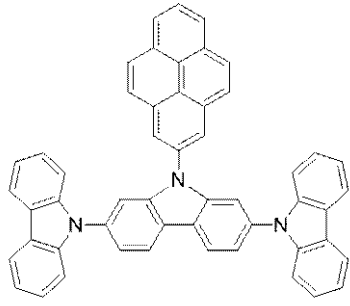
【0044】

10

20

30

【化 6】



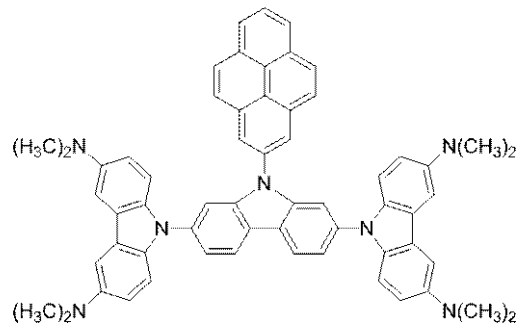
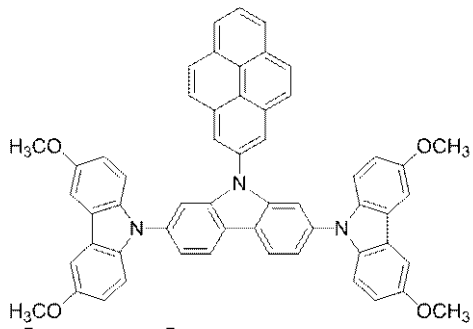
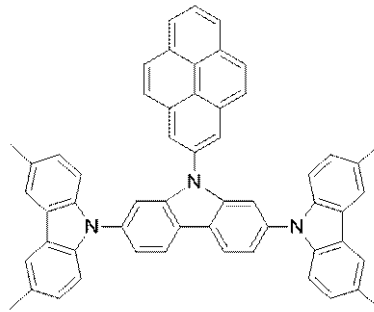
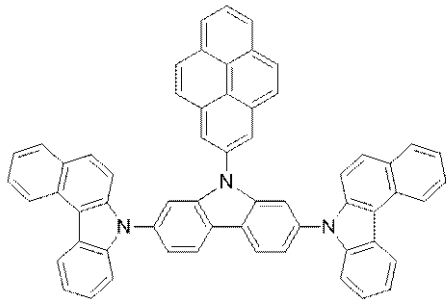
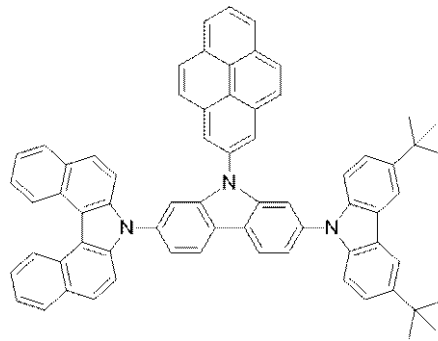
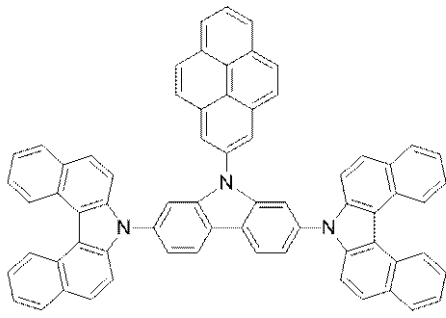
【 0 0 4 5 】

10

20

30

【化 7】

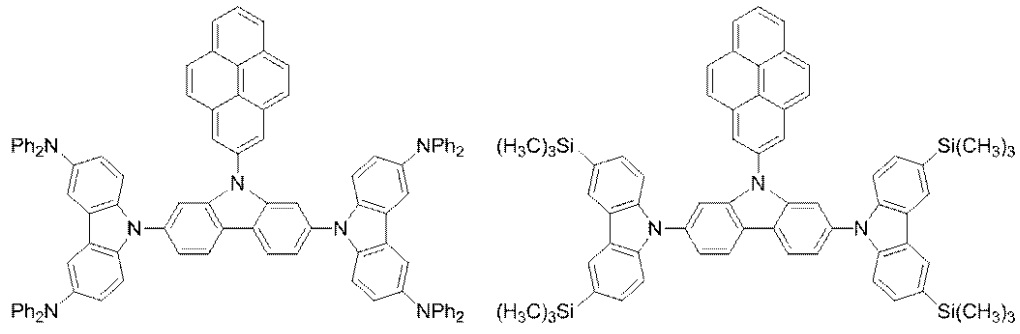


【 0 0 4 6 】

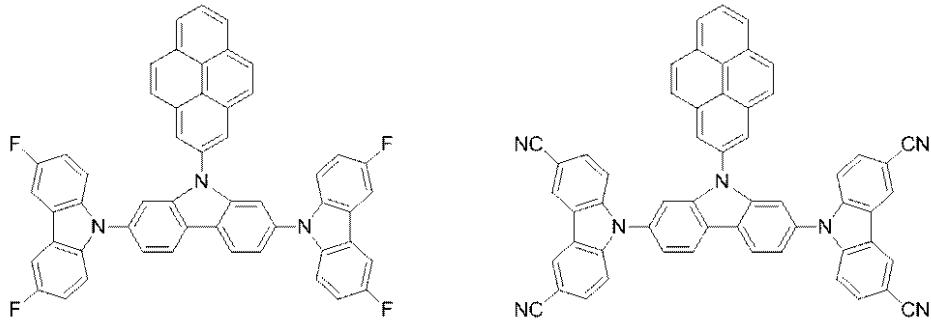
10

20

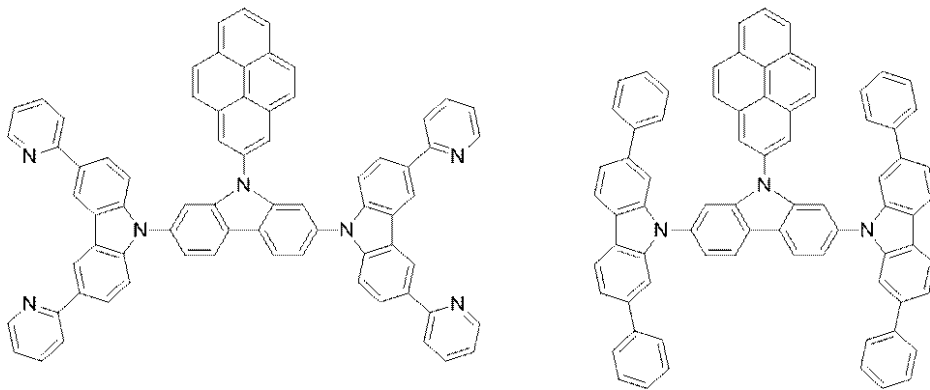
【化 8】



10



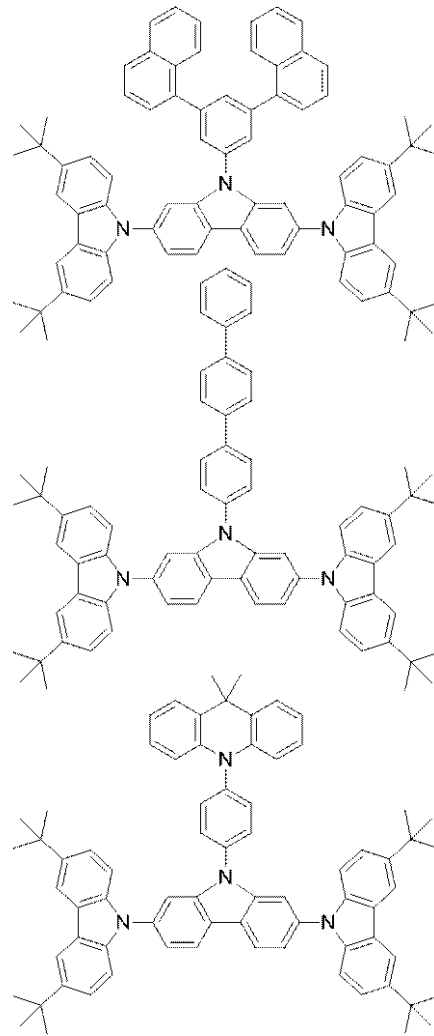
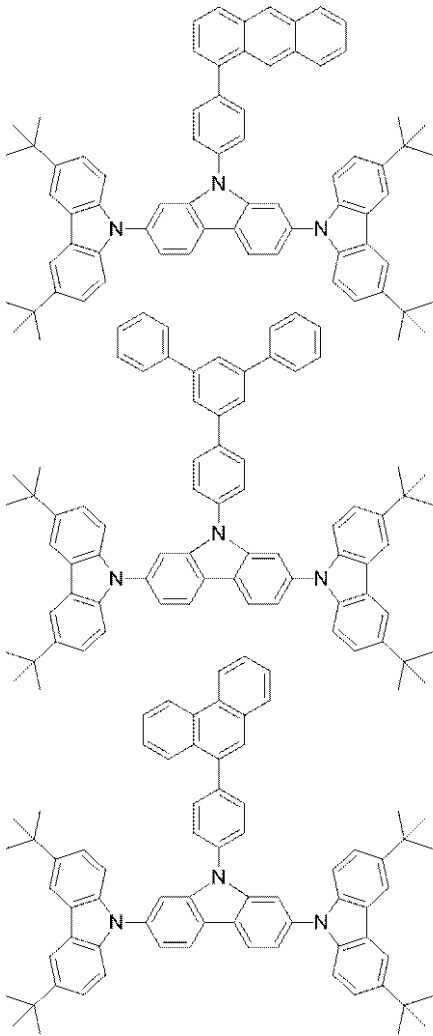
20



【 0 0 4 7 】

30

【化 9】



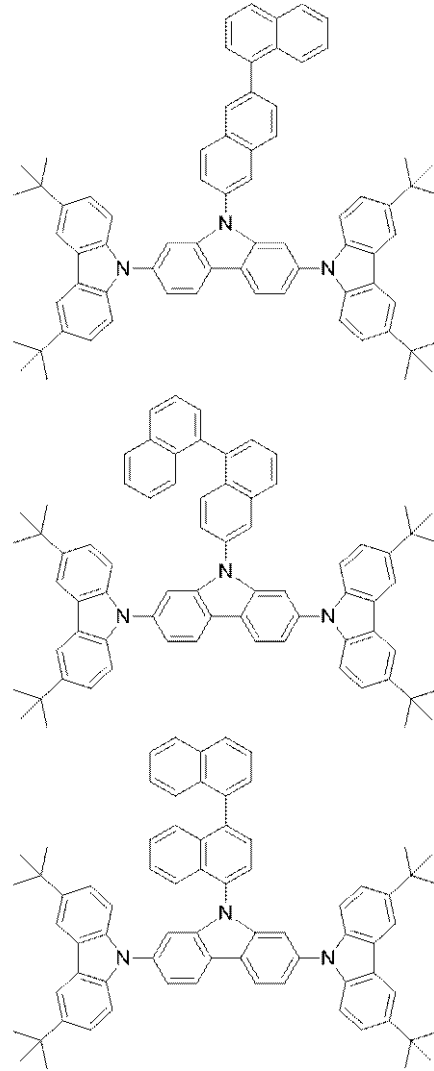
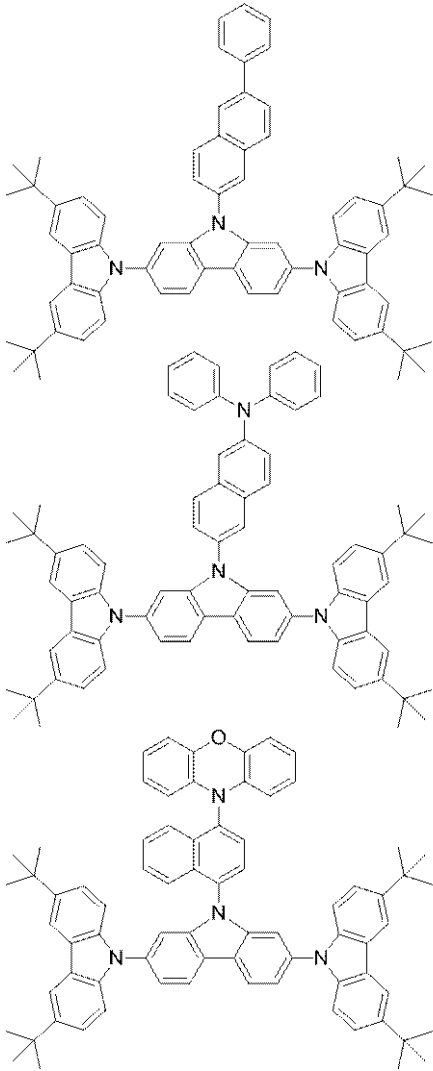
10

20

【 0 0 4 8 】

30

【化 1 0】



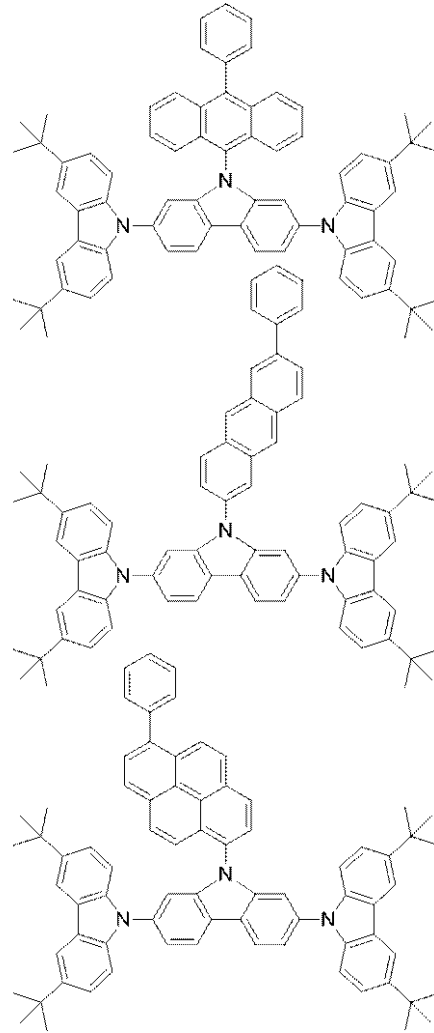
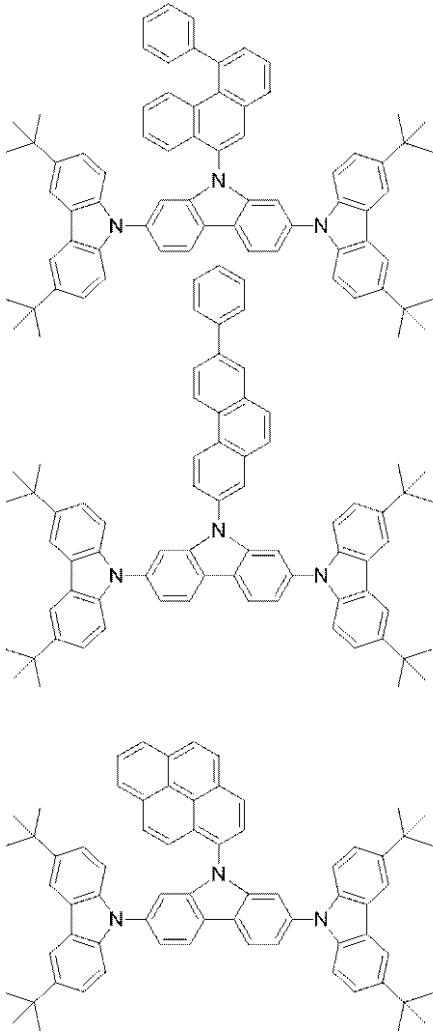
10

20

【 0 0 4 9】

30

【化 1 1】



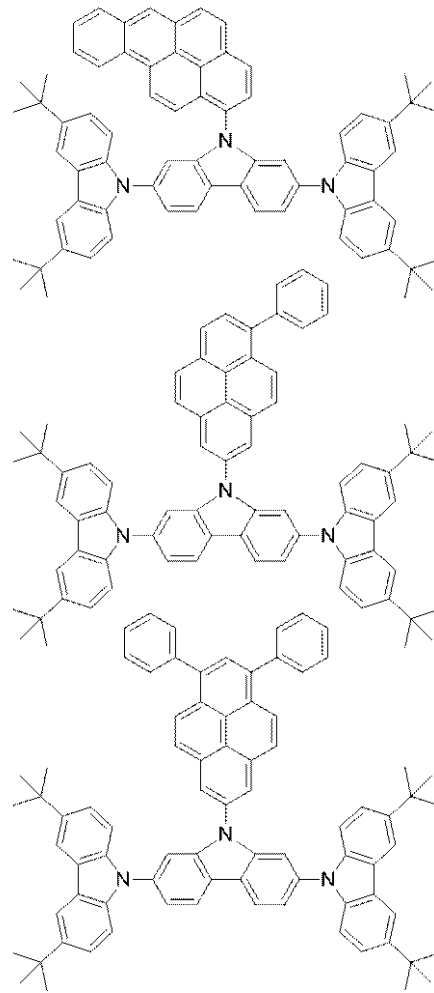
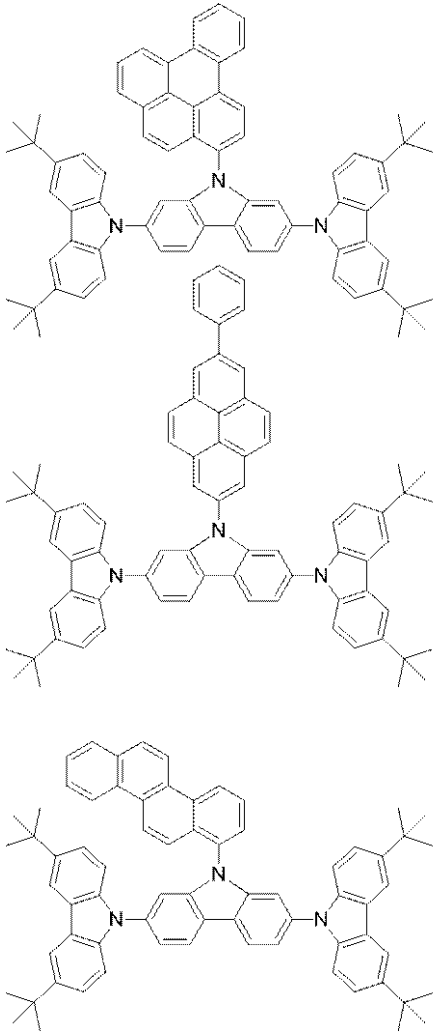
10

20

【 0 0 5 0 】

30

【化 1 2】



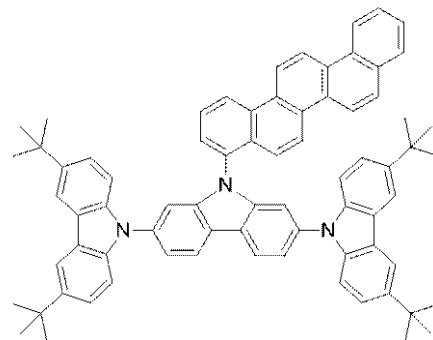
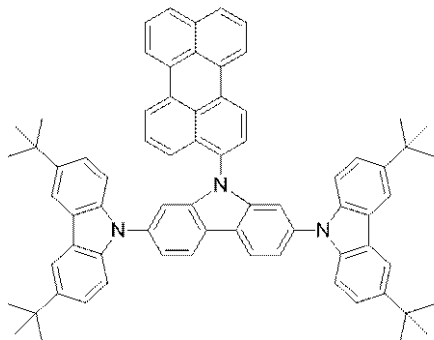
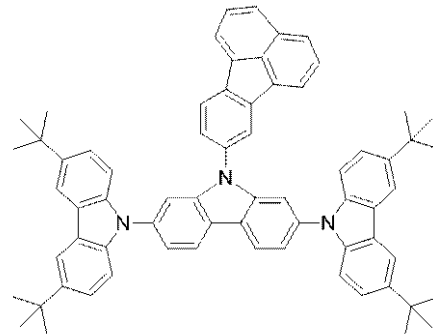
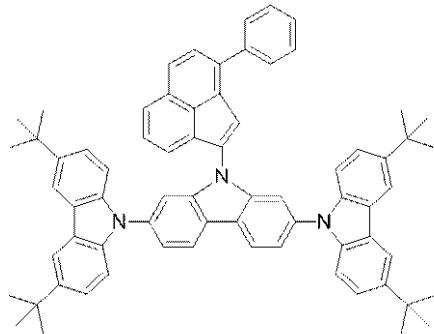
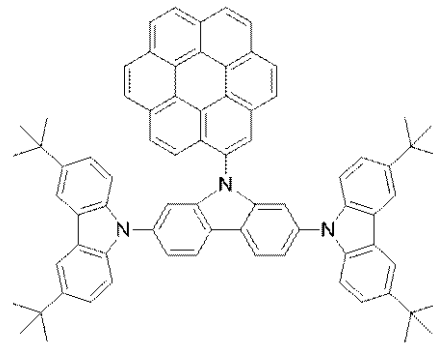
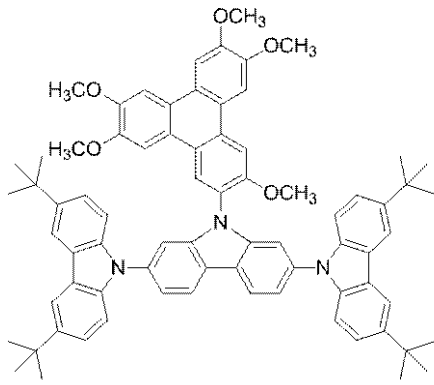
10

20

【 0 0 5 1】

30

【化 1 3】



10

20

【 0 0 5 2】

< 製造方法 >

電子ブロッキング層の製造方法は特に制限されず、乾式製膜法または湿式製膜法により製膜できる。乾式製膜法としては、蒸着法、スパッタ法等が使用できる。蒸着は、物理蒸着（PVD）、化学蒸着（CVD）のいずれでもよいが、真空蒸着等の物理蒸着が好ましい。湿式製膜法としては、インクジェット法、スプレー法、ノズルプリント法、スピコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等が使用可能であるが、高精度パターニングの観点からはインクジェット法が好ましい。

30

【 0 0 5 3】

電子ブロッキング層中の特定化合物の含有量は、光電変換効率の観点から、電子ブロッキング層を形成する全化合物質量に対して、10質量%以上100質量%以下が好ましく、20質量%以上100質量%以下がより好ましく、30質量%以上100質量%以下がさらに好ましい。

40

【 0 0 5 4】

電子ブロッキング層の厚みは、単層換算で10～300nmが好ましく、30～150nmがより好ましく、50～100nmが特に好ましい。

【 0 0 5 5】

なお、電子ブロッキング層は、複数層で構成してもよい。

電子ブロッキング層として、無機材料を用いることもできる。一般的に、無機材料は有機材料よりも誘電率が大きいため、電子ブロッキング層に用いた場合に、光電変換膜に電

50

圧が多くかかるようになり、光電変換効率を高くすることができる。電子ブロッキング層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。

【0056】

なお、特定化合物を含有する電子ブロッキング層はホール輸送層としても機能する。

本発明の光電変換素子の好適な態様として、透明導電性膜と、光電変換膜と、ホール輸送層として機能する第1電子ブロッキング層と、電子ブロッキング層として機能する第2電子ブロッキング層と、導電性膜とをこの順に有する光電変換素子であって、上記ホール輸送層として機能する第1電子ブロッキング層が特定化合物を含有する態様が挙げられる。なお、上記電子ブロッキング層として機能する第2電子ブロッキング層は、特定化合物を含有しても、含有しなくてもよい。

10

【0057】

〔光電変換膜〕

光電変換膜は上述した電子ブロッキング層とともに、後述する透明導電性膜と導電性膜との間に配置された層である。

光電変換膜を構成する有機材料は、p型有機半導体及びn型有機半導体の少なくとも一方を含んでいることが好ましい。また、本発明の効果は、光電変換膜に電子親和力(Ea)が4.0 eV以上の材料を含む場合に特に大きな効果が発現する。電子親和力(Ea)が4.0 eV以上の材料としては、後述のn型有機半導体が挙げられる。

20

【0058】

<p型化合物>

p型有機半導体(p型化合物)は、ドナー性有機半導体であり、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をいう。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をいう。したがって、ドナー性有機化合物は、電子供与性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリール化合物、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。

30

上記の中でも、好ましいのはトリアリールアミン化合物である。

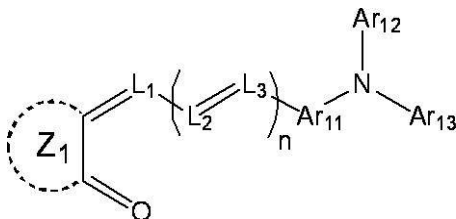
【0059】

また、p型化合物としては、下記式(W)で表される化合物が好ましい。

40

【0060】

【化14】



式 (W)

【0061】

式(W)中、Z₁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、

50

または、5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。 Z_1 は置換基を有していてもよい。

L_1 、 L_2 および L_3 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいメチン基を表す。

n は、0以上の整数を表す。

Ar_{11} は、置換基を有してもよい、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。

Ar_{11} と L_1 は互いに結合して環を形成してもよい。 Ar_{11} と L_1 が互いに結合して形成される環は置換基を有してもよい。

Ar_{12} および Ar_{13} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい、アリール基またはヘテロアリール基を表す。 Ar_{11} と Ar_{12} 、 Ar_{11} と Ar_{13} 、または Ar_{12} と Ar_{13} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

10

【0062】

上記式(W)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、または、5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。

このような環としては、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。

【0063】

(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-ジオキサソ-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-ベンゾチアゾリル)-3-メチル-2-ピラゾリン-5-オン等。

20

(c) イソオキサゾリノン核：例えば、3-フェニル-2-イソオキサゾリン-5-オン、3-メチル-2-イソオキサゾリン-5-オン等。

(d) オキシインドール核：例えば、1-アルキル-2,3-ジヒドロ-2-オキシインドール等。

(e) 2,4,6-トリオキソヘキサヒドロピリミジン核：例えば、バルビツール酸または2-チオバルビツール酸およびその誘導体等。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-ジヘテロアリール体等が挙げられる。

30

(f) 2-チオ-2,4-チアゾリジンジオン核：例えば、ローダニンおよびその誘導体等。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-ヘテロアリールローダニン等が挙げられる。

【0064】

(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。

40

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

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

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

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

50

(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 (2 H) - オン核 : 例えば、ベンゾチオフェン - 3 (2 H) - オン、オキソベンゾチオフェン - 3 (2 H) - オン、ジオキソベンゾチオフェン - 3 (2 H) - 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。

(r) ベンゾフラン - 3 - (2 H) - オン核 : 例えば、ベンゾフラン - 3 - (2 H) - オン等。

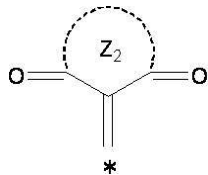
(s) 2 , 2 - ジヒドロフェナレン - 1 , 3 - ジオン核等。

【 0 0 6 5 】

上記 Z_1 は、応答性および感度がより優れる点から、下記式 (Z 1) で表される基であることが好ましい。

【 0 0 6 6 】

【 化 1 5 】



式 (Z 1)

【 0 0 6 7 】

式 (Z 1) 中、 Z_2 は、少なくとも 3 つの炭素原子を含む環であって、5 員環、6 員環、または、5 員環および 6 員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。

式 (Z 1) 中、* は、上記 L_1 との結合位置を表す。

【 0 0 6 8 】

上記式 (W) 中、 L_1 、 L_2 および L_3 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいメチン基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基 W などが挙げられる。

n は、0 以上の整数を表す。なかでも、0 ~ 3 であることが好ましく、0 であることがより好ましい。

【 0 0 6 9 】

上記式 (W) 中、 Ar_{11} は、置換基を有してもよい、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基 W などが挙げられる。

Ar_{11} は、置換基を有してもよいアリーレン基であることが好ましい。

【 0 0 7 0 】

Ar_{11} がアリーレン基である場合、炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基であることが好ましく、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基であることがより好ましい。アリーレン基を構成する環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環 (2 個のフェニル基は任意の連結様式で連結してもよい)、ターフェニル環 (3 個のベンゼン環は任意の連結様式で連結してもよい) などが挙げられる。

【 0 0 7 1 】

Ar_{11} がヘテロアリーレン基である場合、5 員、6 員もしくは 7 員の環またはその縮合

10

20

30

40

50

環からなるヘテロアリーレン基であることが好ましい。ヘテロアリーレン基に含まれるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子など挙げられる。ヘテロアリーレン基を構成する環の具体例としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環、トリアジン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、インドリン環、イソインドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、キサンテン環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、フェノキサジン環、チアントレン環、インドリジン環、キノリジン環、キヌクリジン環、ナフチリジン環、プリン環、プテリジン環などが挙げられる。

10

【0072】

$A r_{11}$ と L_1 は互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。 $A r_{11}$ と L_1 が互いに結合して形成される環は置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。

【0073】

20

上記式(W)中、 $A r_{12}$ および $A r_{13}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい、アリール基またはヘテロアリール基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。

【0074】

$A r_{12}$ または $A r_{13}$ がアリール基である場合、炭素数6~30のアリール基であることが好ましく、炭素数6~20のアリール基であることがより好ましい。アリール基を構成する環の具体例は、上述した $A r_{11}$ がアリーレン基である場合と同じである。

【0075】

$A r_{12}$ または $A r_{13}$ がヘテロアリーレン基である場合、5員、6員もしくは7員の環またはその縮合環からなるヘテロアリーレン基が好ましい。ヘテロアリーレン基に含まれるヘテロ原子の具体例は、上述した $A r_{11}$ がヘテロアリール基である場合と同じである。ヘテロアリーレン基を構成する環の具体例は、上述した $A r_{11}$ がヘテロアリール基である場合と同じである。

30

【0076】

$A r_{11}$ と $A r_{12}$ 、 $A r_{11}$ と $A r_{13}$ 、または $A r_{12}$ と $A r_{13}$ は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。

【0077】

$A r_{11}$ と $A r_{12}$ 、および、 $A r_{11}$ と $A r_{13}$ のうち少なくとも一方は、互いに結合して環を形成することが好ましい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。

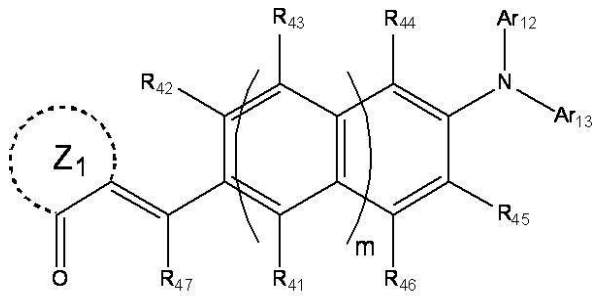
40

【0078】

上記式(W)で表される化合物の好適な態様としては、例えば、下記式(W1)で表される化合物が挙げられる。

【0079】

【化16】



式 (W1)

10

【0080】

上記式 (W1) 中、 Z_1 の定義、具体例および好適な態様は、上述した式 (W) と同じである。

【0081】

上記式 (W1) 中、 $R_{41} \sim R_{47}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基 W などが挙げられる。 R_{42} と R_{43} 、 R_{43} と R_{44} 、 R_{45} と R_{46} 、 R_{41} と R_{46} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環 R などが挙げられる。

【0082】

上記式 (W1) 中、 m は、0 または 1 を表す。なかでも、1 であることが好ましい。

20

【0083】

上記式 (W1) 中、 Ar_{12} および Ar_{13} の定義、具体例および好適な態様は、上述した式 (W) と同じである。

Ar_{12} および Ar_{13} のうち少なくとも一方は、単結合または 2 価の基である X_a を介して、 $R_{41} \sim R_{46}$ のいずれかと結合して環を形成する。なお、環を形成する場合、 $R_{41} \sim R_{46}$ は結合手であってもよい。

ここで、上記 X_a は、酸素原子 ($-O-$)、硫黄原子 ($-S-$)、アルキレン基、シリレン基 ($-SiR_aR_b-$ ； R_a および R_b は、それぞれ独立に、水素原子または置換基 (例えば、後述する置換基 W) を表す)、 $-NR_a-$ (R_a は、水素原子または置換基 (例えば、後述する置換基 W) を表す)、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、ヘテロアリーレン基、または、これらを組み合わせた基を表す。上記 X_a は、置換基 (例えば、後述する置換基 W) を有してもよい。

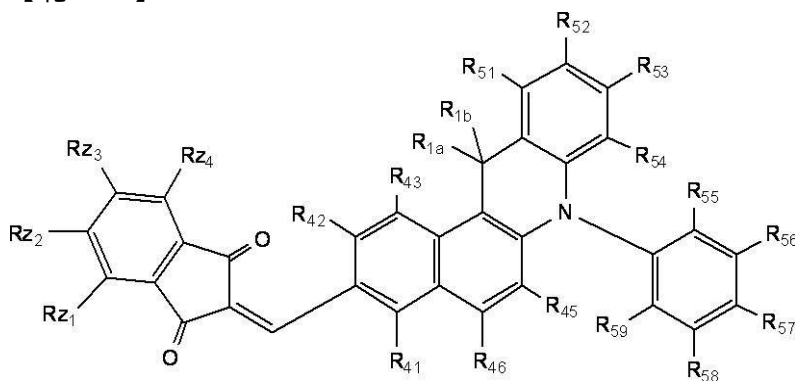
30

【0084】

上記化合物 (W) で表される化合物の最好適態様としては、例えば、下記式 (W2) で表される化合物が挙げられる。

【0085】

【化17】



式 (W2)

40

【0086】

50

上記式(W2)中、 $R_{z_1} \sim R_{z_4}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。 R_{z_1} と R_{z_2} 、 R_{z_2} と R_{z_3} 、 R_{z_3} と R_{z_4} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。

【0087】

上記式(W2)中、 R_{4_1} 、 R_{4_2} 、 R_{4_3} 、 R_{4_5} および R_{4_6} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。 R_{4_2} と R_{4_3} 、 R_{4_5} と R_{4_6} 、 R_{4_1} と R_{4_6} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。

【0088】

上記式(W2)中、 R_{1a} および R_{1b} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。なかでも、アルキル基(特に、炭素数1~20)であることが好ましく、炭素数1~3のアルキル基であることがより好ましい。 R_{1a} と R_{1b} は、互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。

【0089】

上記式(W2)中、 $R_{5_1} \sim R_{5_4}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。 R_{5_1} と R_{5_2} 、 R_{5_2} と R_{5_3} 、 R_{5_3} と R_{5_4} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。

【0090】

上記式(W2)中、 $R_{5_5} \sim R_{5_9}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、後述する置換基Wなどが挙げられる。 R_{5_5} と R_{5_6} 、 R_{5_6} と R_{5_7} 、 R_{5_7} と R_{5_8} 、 R_{5_8} と R_{5_9} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、例えば、後述する環Rなどが挙げられる。

【0091】

(置換基W)

本明細書における置換基Wについて記載する。

置換基Wとしては、例えば、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よい)、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、アリーロキシ基、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オキシ基、アリーロキシカルボニルオキシ基、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、アリーロキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルまたは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、アルキルまたはアリールスルフィニル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アシル基、アリーロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールまたはヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基($-B(OH)_2$)、ホスファート基($-OPO(OH)_2$)、スルファート基($-OSO_3H$)、その他の公知の置換基などが挙げられる。

なお、置換基の詳細については、特開2007-234651号公報の段落[0023]に記載される。

【0092】

(環R)

本明細書における環Rについて記載する。

環Rとしては、例えば、芳香族炭化水素環、芳香族複素環、非芳香族炭化水素環、非芳

10

20

30

40

50

香族複素環、またはこれらが組み合わされて形成された多環縮合環などが挙げられる。より具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロチオフェン環、テトラヒドロチオピラン環などが挙げられる。

10

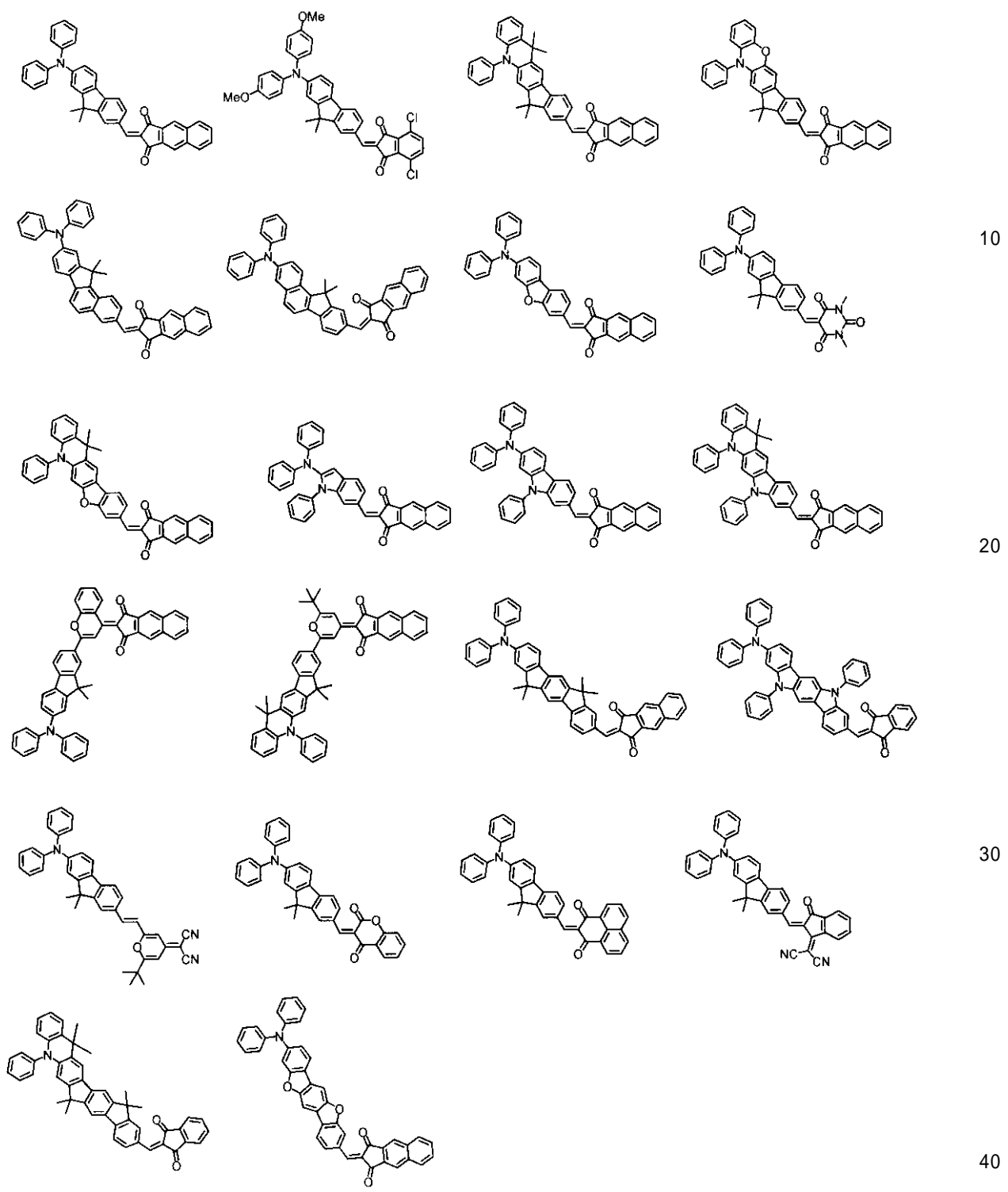
環 R は上記置換基 W を有してもよい。

【 0 0 9 3 】

上記式 (W) で表される化合物は、公知の方法に従い、一部改変して実施することで製造することができる。上記式 (W) で表される化合物の具体例としては特開 2 0 1 2 - 7 7 0 6 4 号公報、特開 2 0 1 3 - 2 1 4 7 3 0 号公報に記載の化合物や以下に記載の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、下記具体例中の Me はメチルを表し、TMS はトリメチルシリルを表す。

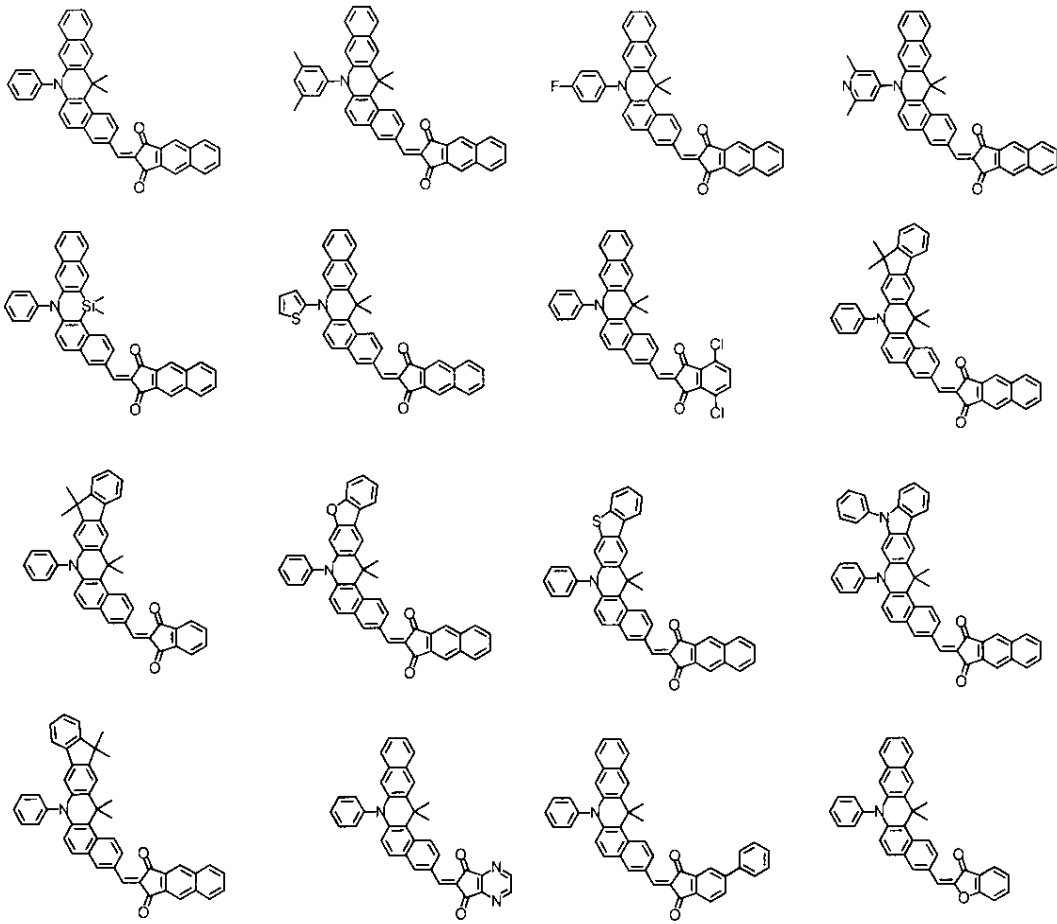
【 0 0 9 4 】

【化 1 8】



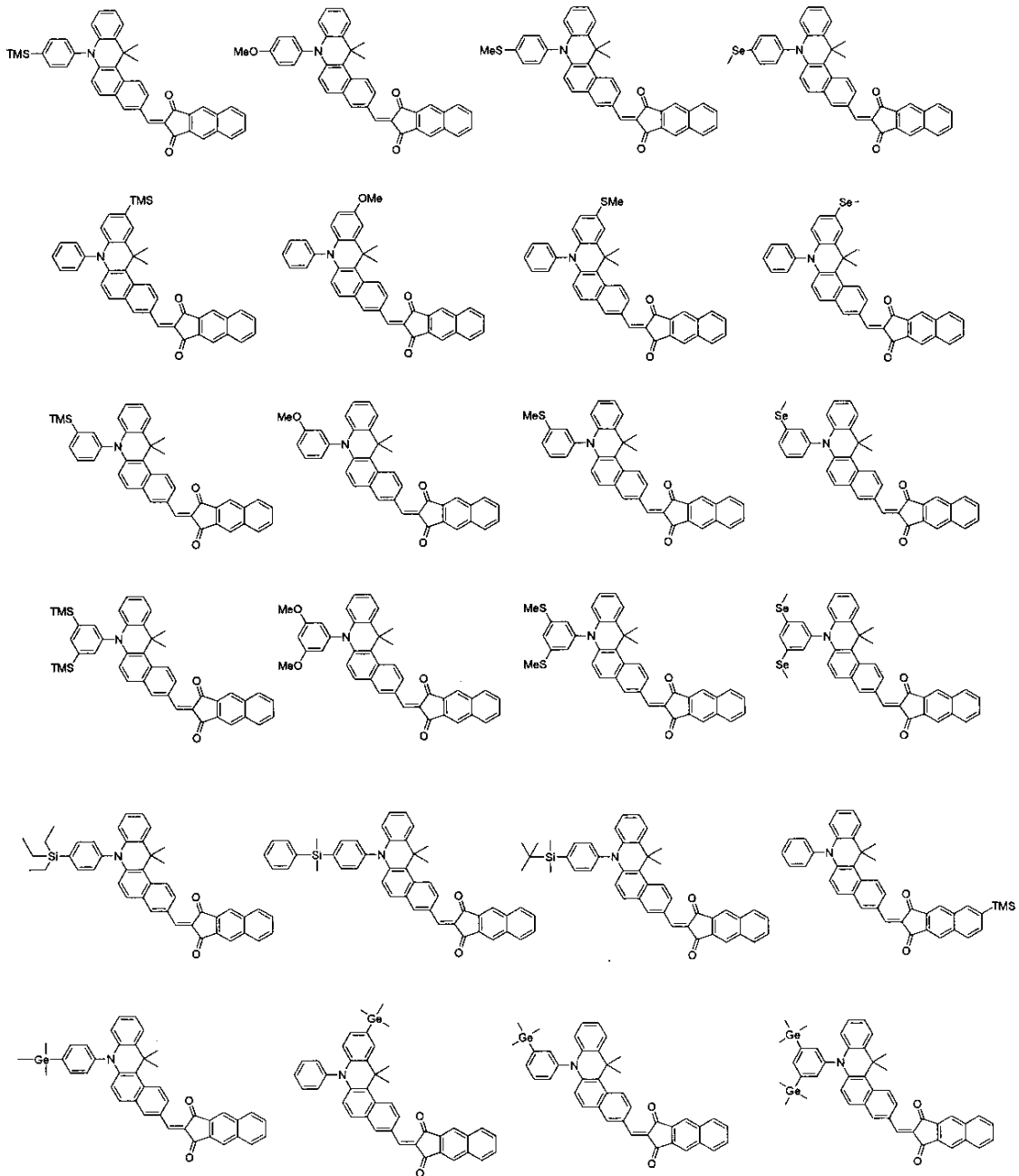
【 0 0 9 5 】

【化 1 9】



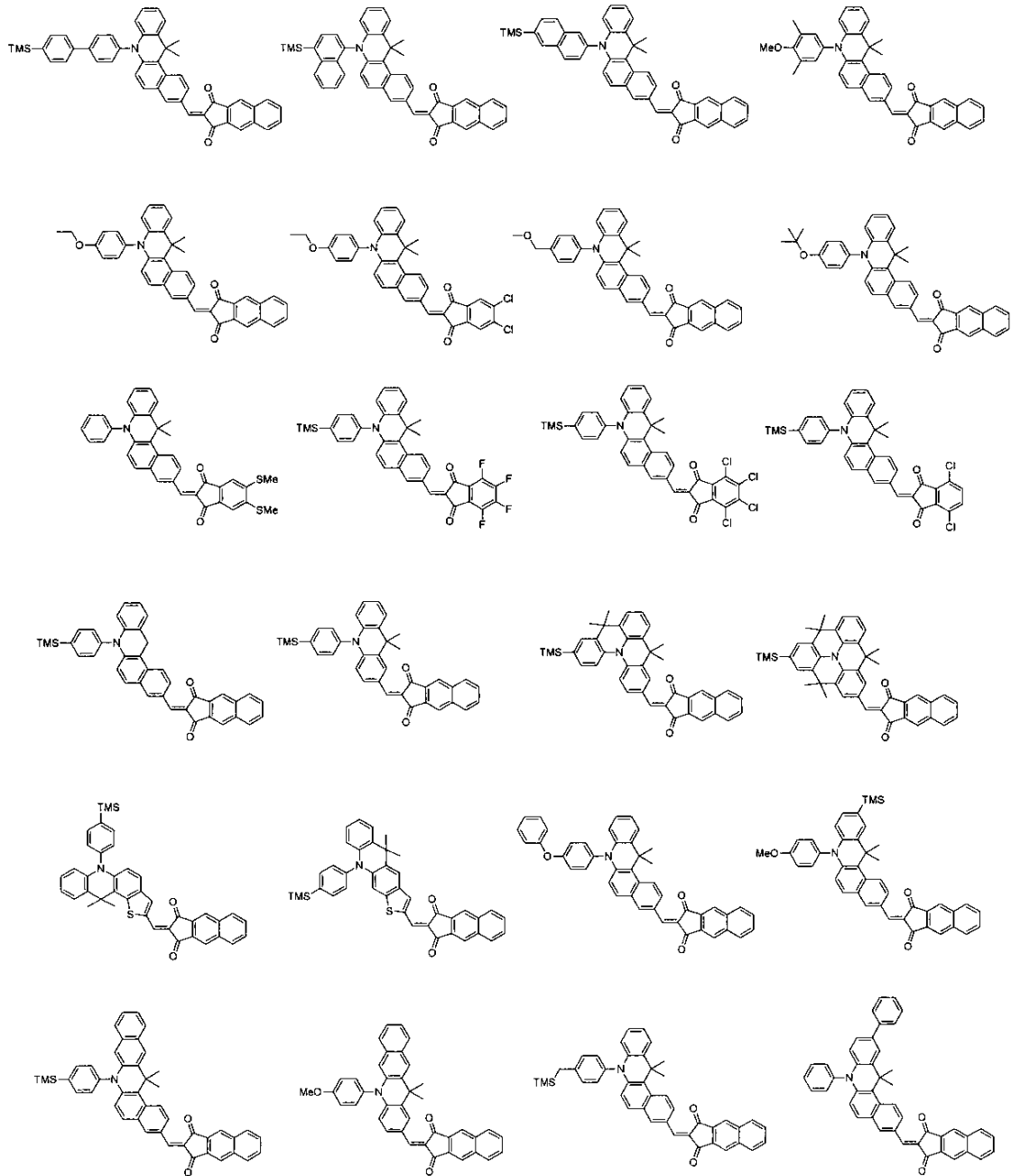
【 0 0 9 6】

【化 20】



【 0 0 9 7 】

【化 2 1】



10

20

30

【0098】

< n型化合物 >

n型有機半導体（n型化合物）は、アクセプター性半導体であり、主に電子輸送性化合物に代表され、電子を受容しやすい性質がある化合物をいう。更に詳しくは、2つの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化合物をいう。したがって、アクセプター性半導体は、電子受容性のある化合物であればいずれの化合物も使用可能である。好ましくは、フラーレンおよびその誘導体からなる群より選択されるフラーレン類、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

40

50

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、ジベンズアゼピン、トリベンズアゼピン等)、ポリアリール化合物、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。

【0099】

上記 n 型化合物としては、フラレンおよびその誘導体からなる群より選択されるフラレン類が好ましい。フラレンとは、フラレン C₆₀、フラレン C₇₀、フラレン C₇₆、フラレン C₇₈、フラレン C₈₀、フラレン C₈₂、フラレン C₈₄、フラレン C₉₀、フラレン C₉₆、フラレン C₂₄₀、フラレン C₅₄₀、ミックスドフラレンを表し、フラ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、または複素環基が好ましい。フラレン誘導体としては、特開 2007-123707 号公報に記載の化合物が好ましい。

10

【0100】

光電変換膜は、上述した p 型化合物（好ましくは、上記式 (W) で表される化合物）とフラレン類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膜内で、p 型化合物と n 型化合物が混合、分散している膜であり、湿式法、乾式法のいずれでも形成できるが、共蒸着法で形成するものが好ましい。ヘテロ接合構造を含有させることにより、光電変換膜のキャリア拡散長が短いという欠点を補い、光電変換膜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。

20

【0101】

p 型化合物とフラレン類の合計の含有量に対するフラレン類の含有量 (= フラレン類の単層換算での膜厚 / (p 型化合物の単層換算での膜厚 + フラレン類の単層換算での膜厚)) が、50 体積% 以上であることが好ましく、55 体積% 以上であることがより好ましく、65 体積% 以上であることがさらに好ましい。上限は特に制限されないが、95 体積% 以下であることが好ましく、90 体積% 以下であることがより好ましい。

30

【0102】

< 成膜方法 >

光電変換膜は、乾式成膜法または湿式成膜法により成膜することができる。乾式成膜法の実例としては、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、または、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。

【0103】

光電変換膜の厚みは特に制限されないが、10 nm 以上 1000 nm 以下が好ましく、50 nm 以上 800 nm 以下がより好ましく、100 nm 以上 500 nm 以下が特に好ましい。

40

【0104】

[電極]

電極（上部電極（透明導電性膜）と下部電極（導電性膜））は、導電性材料から構成される。導電性材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができる。

透明導電性膜を介して光電変換膜に光が入射される場合、上部電極は検知したい光に対し十分透明であることが好ましい。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

50

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または積層物、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、およびこれらと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。

【0105】

TCO (Transparent Conductive Oxide) などの透明導電膜を上部電極とした場合、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、光電変換膜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、反対側の下部電極との間の導通が増すためと考えられる。そのため、アルミなど膜質が比較的劣る電極の場合、リーク電流の増大は生じにくい。上部電極の膜厚を、光電変換膜の膜厚（すなわち、クラックの深さ）に対して制御することにより、リーク電流の増大を大きく抑制できる。上部電極の厚みは、光電変換膜の厚みの1/5以下、好ましくは1/10以下であるようにすることが望ましい。

10

【0106】

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100~10000 / 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）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、光電変換膜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であることが望ましい。

20

【0107】

下部電極は、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。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、チタン、タングステン、アルミ等の金属およびこれらの金属の酸化物や窒化物などの導電性化合物（一例として窒化チタン (TiN) を挙げる）、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、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、およびこれらとITOまたは窒化チタンとの積層物などが挙げられる。

30

【0108】

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-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

【0109】

〔正孔ブロッキング層〕

本発明の光電変換素子は、正孔ブロッキング（ホールブロッキング）層を有してもよい。

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

50

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、ジスチリルアレーン誘導体、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。

正孔ブロッキング層の製造方法は上述した電子ブロッキング層と同様である。

10

【0110】

[基板]

本発明の光電変換素子は、さらに基板を含んでいてもよい。使用される基板の種類は特に制限されず、半導体基板、ガラス基板、またはプラスチック基板を用いることができる。

なお、基板の位置は特に制限されないが、通常、基板上に導電性膜、光電変換膜、および透明導電性膜をこの順で積層する。

【0111】

[封止層]

本発明の光電変換素子は、さらに封止層を含んでいてもよい。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ことがあり、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)などの封止層で光電変換膜全体を被覆して封止することが上記劣化を防止することができる。

20

なお、封止層としては、特開2011-082508号公報の段落[0210]~[0215]に記載に従って、材料の選択および製造を行ってもよい。

【0112】

[光センサ]

光電変換素子の用途として、例えば、光電池と光センサが挙げられるが、本発明の光電変換素子は光センサとして用いることが好ましい。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、上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ものが好ましい。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および駆動部を用いて光画像情報を電気信号に変換し、2次元センサでは、撮像モジュールのように光画像情報を光学系でセンサ上に結像させ電気信号に変換することで撮像素子として機能する。

30

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問題にならない。更にカラーフィルタ設置等の後段の加熱工程が必要ない。光センサは明暗信号を高い精度で電気信号に変換することが重要な性能となるため、光量を電流に変換する効率も重要な性能であるが、暗所で信号を出力するとノイズとなるため、低い暗電流が要求される。更に後段の工程に対する耐性も重要である。

40

【0113】

[撮像素子]

次に、光電変換素子を備えた撮像素子の構成例を説明する。

なお、以下に説明する構成例において、すでに説明した部材などと同様な構成・作用を有する部材等については、図中に同一符号また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

50

。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。

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膜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次元状または二次元状に配列された構成となっている。

【0114】

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、光電変換膜と電子ブロッキング層とからなる光電変換層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。

【0115】

画素電極104は、図1に示した光電変換素子10aの下部電極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の上部電極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の下部電極11および上部電極15間に設けられる層と同じ構成である。

【0116】

基板101は、ガラス基板またはSi等の半導体基板である。基板101上には絶縁層102が形成されている。絶縁層102の表面には複数の画素電極104と複数の接続電極103が形成されている。

【0117】

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。

【0118】

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。

【0119】

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および接続電極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。

【0120】

読み出し回路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み出すものである。読み出し回路116は、例えばCCD、CMOS回路、または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。

【0121】

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

10

20

30

40

50

過効率を向上させるためのものである。

【0122】

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。

【0123】

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。

10

【0124】

撮像素子100の製造方法は、次の通りである。

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の上に、接続部105、106、複数の接続電極103、複数の画素電極104、および絶縁層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。

【0125】

次に、複数の画素電極104上に、電子ブロッキング層と光電変換膜とからなる光電変換層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。

20

【0126】

撮像素子100の製造方法においても、光電変換層107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。

【実施例】

【0127】

以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【0128】

<実施例1>

図1(a)の形態の光電変換素子を作製した。ここで、光電変換素子は、下部電極11、電子ブロッキング層16A、光電変換膜12および上部電極15からなる。

具体的には、ガラス基板上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜して、下部電極11(厚み:30nm)を形成し、さらに下部電極11上に下記化合物(1)を真空加熱蒸着法により成膜して、電子ブロッキング層16A(厚み:100nm)を形成した。

40

さらに、基板の温度を25℃に制御した状態で、電子ブロッキング層16A上に、下記化合物A(p型化合物)およびフラーレン(C₆₀)をそれぞれ単層換算で100nmおよび300nmとなるように真空加熱蒸着により共蒸着して成膜し、光電変換膜12を形成した。なお、光電変換膜の真空蒸着は4×10⁻⁴Pa以下の真空度で行った。

さらに、光電変換膜12上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜して、上部電極15(透明導電性膜)(厚み:10nm)を形成した。上部電極15上に、加熱蒸着により封止層としてSiO₂膜を形成した後、その上にALCVD法により酸化アルミニウム(Al₂O₃)層を形成し、光電変換素子を作製した。

【0129】

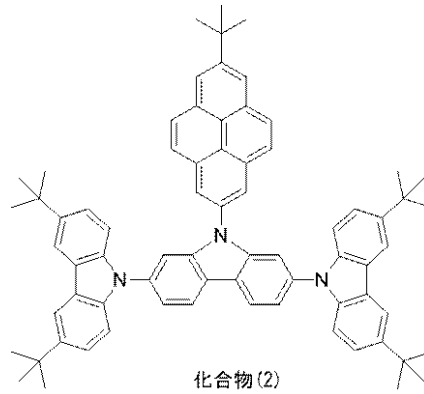
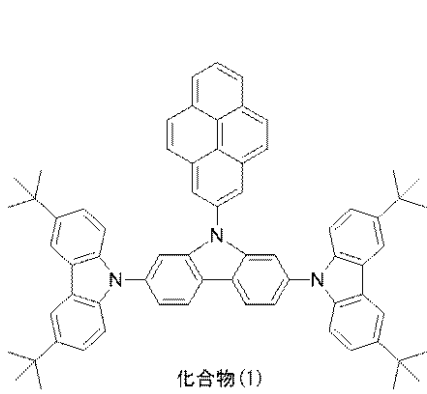
<実施例2~16、比較例1~6>

50

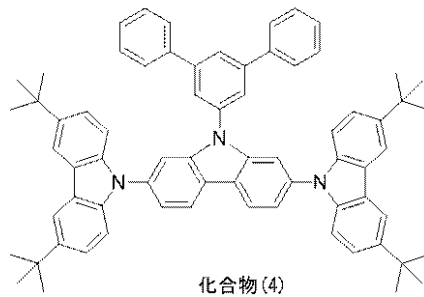
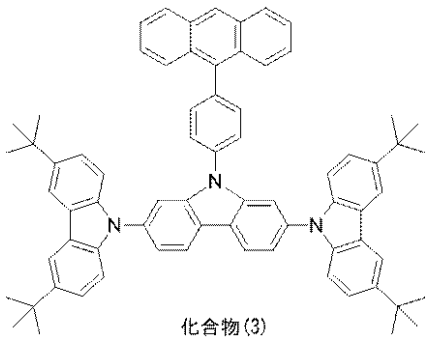
化合物(1)の代わりに表1に示される電子プロッキング材料を使用し、実施例9～16および比較例4～6については化合物Aの代わりに下記化合物B(p型化合物)を使用した以外は、実施例1と同様の手順に従って、光電変換素子を作製した。なお、下記比較化合物4(合計炭素数:34)は蒸着することができず、光電変換素子を作製することができなかった。

【0130】

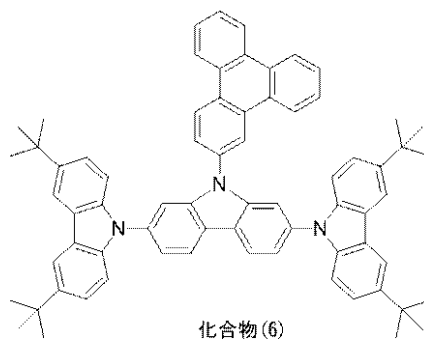
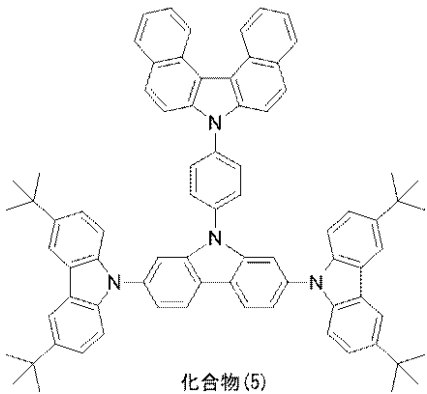
【化22】



10



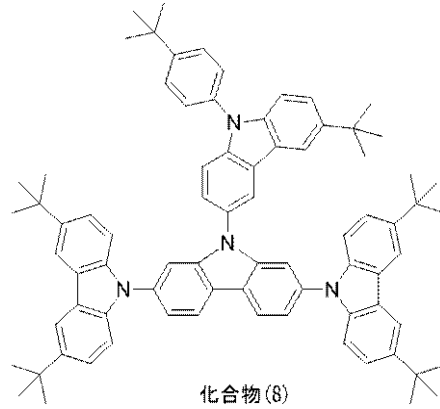
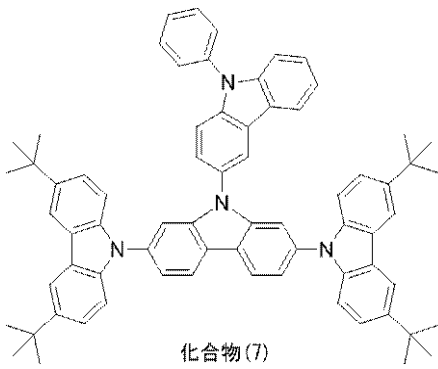
20



30

【0131】

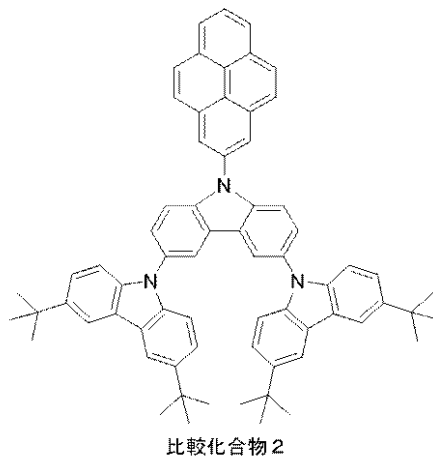
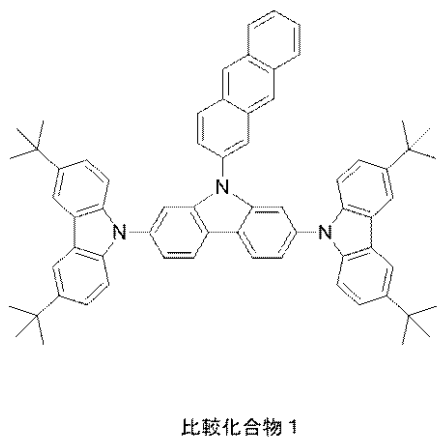
【化23】



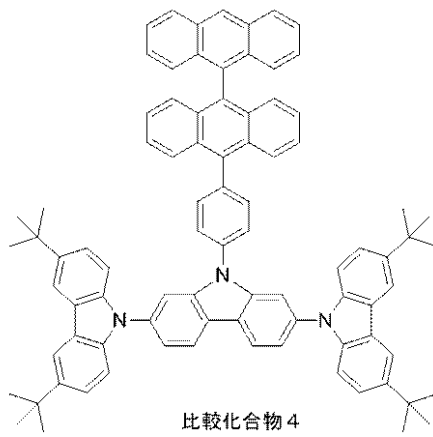
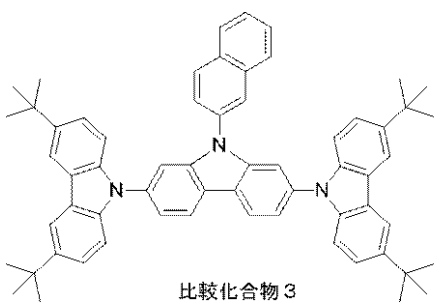
10

【0132】

【化24】



20



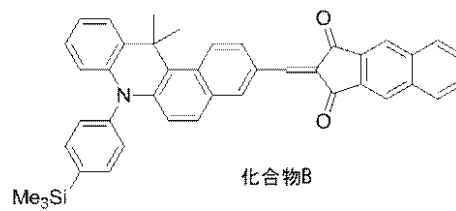
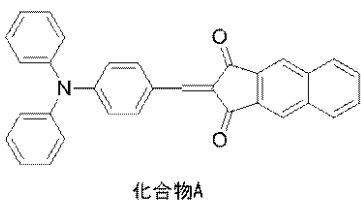
30

【0133】

なお、表1中の合計炭素数は各電子ブロッキング材料の上述した合計炭素数を表す。

【0134】

【化25】



40

【0135】

50

< 耐熱性の評価 >

得られた光電変換素子について、加熱による暗電流値の変化を調べた。

具体的には、各素子について電圧印加時 ($5 \times 10^4 \text{ V/cm}$) の暗電流値を測定した。次いで、各素子をホットプレートで加熱し (215、15 分間)、その後室温まで冷却してから、電圧印加時 ($5 \times 10^4 \text{ V/cm}$) の暗電流値を測定した。そして、加熱前の暗電流値に対する加熱後の暗電流値の相対値を求めた。結果を表 1 に示す (耐熱性)。相対値が小さいほど耐熱性に優れる。

【 0 1 3 6 】

< 応答性の評価 >

得られた光電変換素子について、 $5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ の電場を印加した状態で上部電極 (透明導電性膜) 側から光を照射し、そのときの 0 から 90 % 信号強度への立ち上がり時間を測定した。表 1 に実施例 1 の立ち上がり時間を 1 としたときの相対値を示す (応答性)。相対値が小さいほど、立ち上がり時間が短く、応答性に優れる。

【 0 1 3 7 】

【表 1】

表1	電子ブロッキング材料	合計炭素数	p型化合物	耐熱性	応答性
実施例1	化合物1)	16	化合物A	0.8	1
実施例2	化合物2)	16	化合物A	0.7	1
実施例3	化合物3)	20	化合物A	0.9	1.2
実施例4	化合物4)	18	化合物A	1.1	1.2
実施例5	化合物5)	26	化合物A	0.9	1.2
実施例6	化合物6)	18	化合物A	0.8	1.1
実施例7	化合物7)	18	化合物A	0.9	1.2
実施例8	化合物8)	18	化合物A	1	1.2
実施例9	化合物1)	16	化合物B	0.8	0.9
実施例10	化合物2)	16	化合物B	0.8	0.9
実施例11	化合物3)	20	化合物B	0.9	1
実施例12	化合物4)	18	化合物B	1	1.1
実施例13	化合物5)	26	化合物B	0.9	1.1
実施例14	化合物6)	18	化合物B	0.8	1
実施例15	化合物7)	18	化合物B	0.9	1.2
実施例16	化合物8)	18	化合物B	0.9	1.2
比較例1	比較化合物1	14	化合物A	1.5	1.6
比較例2	比較化合物2	16	化合物A	1.8	1.9
比較例3	比較化合物3	10	化合物A	2.2	1.7
比較例4	比較化合物1	14	化合物B	1.4	1.5
比較例5	比較化合物2	16	化合物B	1.7	1.6
比較例6	比較化合物3	10	化合物B	1.9	1.5

【 0 1 3 8 】

表 1 から分かるように、電子ブロッキング層が上述した式 (1) で表される化合物を含有しない比較例 1 ~ 6 と比較して、電子ブロッキング層が上述した式 (1) で表される化合物を含有する実施例 1 ~ 16 は優れた耐熱性および応答性を示した。

なかでも、光電変換膜が上述した式 (W2) で表される化合物を含有する実施例 9 ~ 16 はより優れた応答性を示した。

実施例 1 ~ 8 の対比から、式 (1) 中の R_1 が置換基を有してもよい縮合環芳香族炭化水素基であり、上記縮合環芳香族炭化水素基を構成する縮合環が、4 つ以上のベンゼン環からなる縮合環である実施例 1、2 および 6 はより優れた耐熱性を示した。なかでも、式 (1) 中の R_1 が上述した式 (A) で表される基である実施例 1 および 2 はさらに優れた応答性を示した。

また、実施例 9 ~ 16 の対比から、式 (1) 中の R_1 が置換基を有してもよい縮合環芳香族炭化水素基であり、上記縮合環芳香族炭化水素基を構成する縮合環が、4 つ以上のベンゼン環からなる縮合環である実施例 9、10 および 14 はより優れた耐熱性を示した。なかでも、式 (1) 中の R_1 が上述した式 (A) で表される基である実施例 9 および 10 はさらに優れた応答性を示した。

【 0 1 3 9 】

< 撮像素子の作製 >

図 2 の形態において、C M O S 基板の上に、アモルファス性 I T O 3 0 n m をスパッタ法により成膜後、フォトリソグラフィーにより C M O S 基板上のフォトダイオード (P D) の上にそれぞれ 1 つずつ画素が存在するようにパターニングして画素電極とし、電子ブロッキング層の形成以降は実施例 1 ~ 1 6 および比較例 1 ~ 6 と同様の手順に従って、撮像素子を作製した。その評価も同様に行ったところ、表 1 と同様の結果が得られ、本発明の光電変換素子は撮像素子として使用した場合にも、優れた耐熱性および応答性を示すことが分かった。

【 符号の説明 】

10

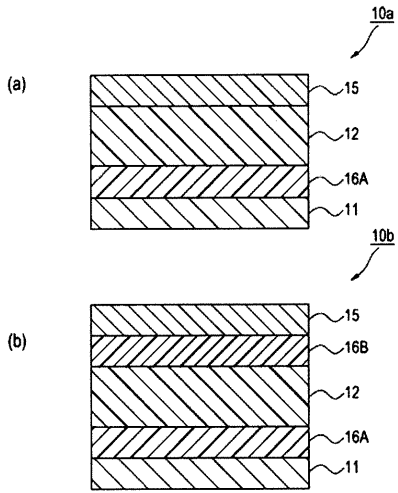
【 0 1 4 0 】

- 1 0 a、1 0 b 光電変換素子
- 1 1 下部電極 (導電性膜)
- 1 2 光電変換膜
- 1 5 上部電極 (透明導電性膜)
- 1 6 A 電子ブロッキング層
- 1 6 B 正孔ブロッキング層
- 1 0 0 撮像素子
- 1 0 1 基板
- 1 0 2 絶縁層
- 1 0 3 接続電極
- 1 0 4 画素電極 (下部電極)
- 1 0 5 接続部
- 1 0 6 接続部
- 1 0 7 光電変換層
- 1 0 8 対向電極 (上部電極)
- 1 0 9 緩衝層
- 1 1 0 封止層
- 1 1 1 カラーフィルタ (C F)
- 1 1 2 隔壁
- 1 1 3 遮光層
- 1 1 4 保護層
- 1 1 5 対向電極電圧供給部
- 1 1 6 読み出し回路

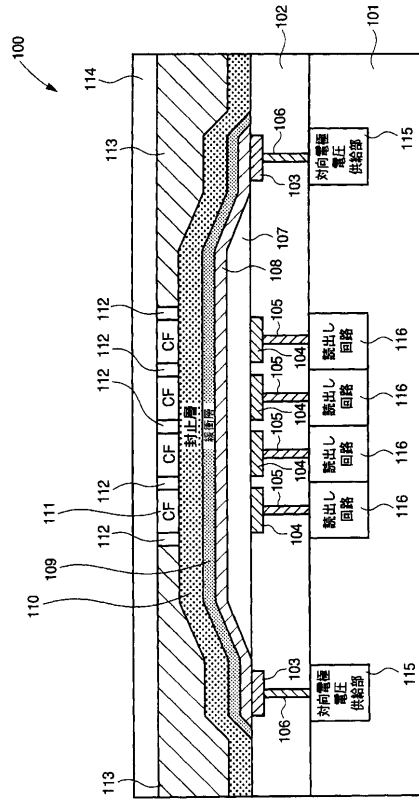
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 山本 陽介
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
- (72)発明者 澤木 大悟
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 磯野 光司

(56)参考文献 特開2011-228623(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/00 - 31/119
H01L 31/18 - 31/20
H01L 51/42 - 51/48
CAplus/REGISTRY(STN)