

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年10月13日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125527 A1

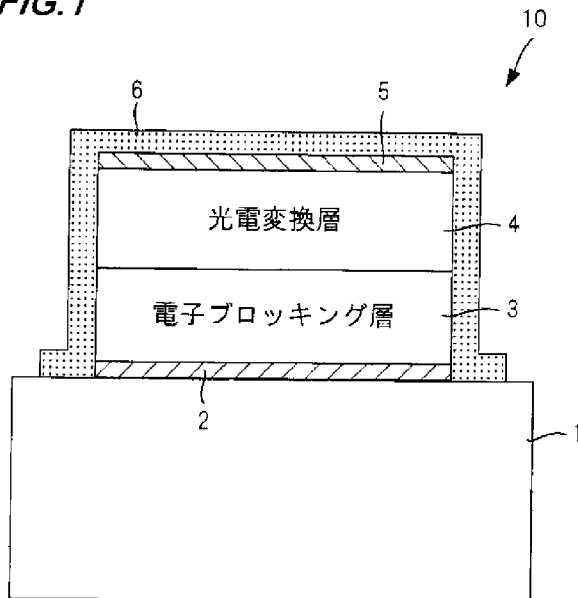
- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
H01L 31/102 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057251
- (22) 国際出願日: 2011年3月24日(24.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-084406 2010年3月31日(31.03.2010) JP
特願 2010-291376 2010年12月27日(27.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM Corporation)
[JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): ▲濱▼野
光正(HAMANO Mitsumasa).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号虎ノ門イーストビルディング9階 航栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, OPTICAL SENSOR, AND IMAGE PICKUP ELEMENT

(54) 発明の名称: 光電変換素子、その製造方法、光センサ、及び撮像素子

FIG. 1



4 PHOTOELECTRIC CONVERSION LAYER
3 ELECTRON BLOCKING LAYER

(57) Abstract: Disclosed are: a photoelectric conversion element which is capable of controlling the absorbance in a red wavelength range of 600 nm or more; and an image pickup element which uses the photoelectric conversion element and has achieved improved color reproducibility. Specifically disclosed are: a photoelectric conversion element, which comprises a pair of electrodes and a photoelectric conversion layer that is arranged between the pair of electrodes, and which is characterized in that the photoelectric conversion layer contains a p-type semiconductor compound and two or more different kinds of unsubstituted fullerenes; and an image pickup element which comprises the photoelectric conversion element.

(57) 要約: 波長600nm以上の赤色領域の吸光度を制御することができる光電変換素子、及び該光電変換素子を用いて色再現性が向上した撮像素子を提供すること。一対の電極と、前記一対の電極間に配置された光電変換層とを含む光電変換素子であって、前記光電変換層がp型半導体化合物と二種類以上の異なる無置換フラーレンを含む光電変換素子。該光電変換素子を含む撮像素子。

WO 2011/125527 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

光電変換素子、その製造方法、光センサ、及び撮像素子

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、その製造方法、光センサ、及び撮像素子に関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子は、一对の電極のうち光透過性を有する透明電極側から入射した光に応じて光電変換層で電荷を生成し、生成された電荷を電極から信号電荷として読み出す素子である。このような光電変換素子を用いた素子として、これまでに、撮像素子、光センサ、太陽電池等が知られている。

特許文献1には、光電変換効率の向上を目的に、p型半導体とn型半導体からなる光電変換層を一对の電極で挟んだ光電変換素子を含有し、該光電変換層にフラーレン又はフラーレン誘導体を含有する撮像素子を開示している。しかしながら、撮像素子の色再現性を向上させる上で、赤色領域（波長600nm以上）の吸光度を制御して吸収の長波長端を制御することが求められるが、特許文献1に記載の方法では長波長端を制御する光電変換素子を作製することは困難であった。

また、特許文献2及び3には、光電変換層に2種類のフラーレンを混合する光電池を開示されており、更に、熱安定性を向上させるために、光電変換層を置換フラーレンと非置換フラーレンを混合する構成とすることも記載されている。しかしながら、特許文献2及び3では、2種のフラーレンのうち一方は置換基を有するフラーレンであり、無置換のフラーレンを2種以上用いることは記載されていない。また、光電池では、撮像素子と異なり、色再現性の向上の必要性はない。実際に、特許文献2及び3には、赤外領域の吸収の長波長端制御に関する記載はなく、また、撮像素子用の光電変換層への適用可能性について具体的な記載も示唆もない。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：日本国特開2007-123707号公報
特許文献2：日本国特表2008-537846号公報
特許文献3：日本国特表2009-506360号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、波長600nm以上の赤色領域の吸光度を制御することができる光電変換素子及びその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、該光電変換素子を用いた光センサ、及び色再現性が向上した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

- [0005] 本発明の上記課題は、下記手段に解決することができる。

[1]

一対の電極と、前記一対の電極間に配置された光電変換層とを含む光電変換素子であって、前記光電変換層がp型半導体化合物と二種類以上の異なる無置換フラーレンを含む光電変換素子。

[2]

前記二種類以上の無置換フラーレンの少なくとも一つが C_n （ n は幾何学的に球状化合物を形成する60以上の整数）である[1]に記載の光電変換素子。

[3]

前記二種類以上の無置換フラーレンの一つが C_{60} である[2]に記載の光電変換素子。

[4]

前記二種類以上の無置換フラーレンの更にもう一つが C_{70} である[3]に記載の光電変換素子。

[5]

前記無置換フラーレンが二種類である [1] ~ [4] のいずれか一項に記載の光電変換素子。

[6]

前記二種類の無置換フラーレンが C_{60} と C_{70} である [5] に記載の光電変換素子。

[7]

前記光電変換層における C_{70} の含有比率が、前記 C_{60} と C_{70} の合計に対して 20 体積%以上 99 体積%以下である [4] 又は [6] に記載の光電変換素子。

[8]

前記 p 型半導体化合物が、クロロホルム溶液中での吸収スペクトルのピーク波長を 600 nm 以下に有し、波長 400 nm から 700 nm までの可視領域において最大モル吸光係数が $30000 M^{-1} cm^{-1}$ 以上である [1] ~ [7] のいずれか一項に記載の光電変換素子。

[9]

波長 λ nm の吸光度を $A(\lambda)$ としたときに、 $A(650)/A(680) > 1.62$ である [1] ~ [8] のいずれか一項に記載の光電変換素子。

[10]

波長 λ nm の吸光度を $A(\lambda)$ としたときに、 $A(630)/A(680) > 2.58$ である [1] ~ [9] のいずれか一項に記載の光電変換素子。

[11]

前記光電変換層における前記 p 型半導体化合物と前記無置換フラーレンとの含有比率（（前記二種類以上の無置換フラーレンの合計の含有量）／（前記 p 型半導体化合物の含有量） $\times 100$ （%））が、50%（体積比率）以上である [1] ~ [10] のいずれか一項に記載の光電変換素子。

[12]

前記光電変換層が乾式成膜法により成膜されたものである [1] ~ [11]

〕のいずれか一項に記載の光電変換素子。

[1 3]

前記乾式成膜法が真空蒸着法である [1 2] に記載の光電変換素子。

[1 4]

[1] ～ [1 3] のいずれか一項に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記 p 型半導体化合物と前記二種類以上の異なる無置換フラーレンを真空加熱蒸着により共蒸着して前記光電変換層を形成する工程を含む、光電変換素子の製造方法。

[1 5]

[1] ～ [1 3] のいずれか一項に記載の光電変換素子を含む光センサ。

[1 6]

[1] ～ [1 3] のいずれか一項に記載の光電変換素子を含む撮像素子。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、赤色領域の吸光度を変化させ、吸収の長波長端を制御した光電変換素子を得られる。該光電変換素子を用いることで、色再現性が向上した撮像素子を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の一実施形態を説明するための光電変換素子の概略構成を示す断面模式図

[図2]本発明の一実施形態を説明するための撮像素子の概略構成を示す断面模式図

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の実施形態について説明する。

<光電変換素子>

本発明の光電変換素子は、一对の電極と、前記一对の電極間に配置された光電変換層とを含む光電変換素子であって、前記光電変換層が p 型半導体化合物と二種類以上の異なる無置換フラーレンを含む。

光電変換層に二種類以上の無置換フラーレンを含有させることにより、波

長600nm以上の赤色領域（好ましくは600nm以上750nm以下）の吸光度を変化させ、吸収の長波長端を制御することができる。このため、撮像素子に最適な赤色領域の分光特性を得ることができ、本発明の光電変換素子を用いることで撮像素子の色再現性を向上させることができる。

[0009] 光電変換層の赤色領域の吸光度の制御は、二種類以上の異なる無置換フラーレンの混合比を変えることで行うことができる。

赤色領域の吸光度としては、波長600nm以上650nm以下の吸光度をできるだけ向上させ、波長680nm以上の吸光度をできるだけ小さいまま維持することが好ましい。これにより、赤外光カットフィルターや信号処理による赤色領域の補正を必要とせず、二種類以上の異なる無置換フラーレンの混合比を変えることで赤色領域の吸光度を微調整し、吸収の長波長端を自由に変化させることができる。

赤色領域の吸光度としては、波長 λ nmの吸光度を $A(\lambda)$ としたときに、 $A(650)/A(680) > 1.62$ であることが好ましく、 $A(650)/A(680) > 1.70$ であることがより好ましい。また、 $A(630)/A(680) > 2.58$ であることが好ましく、 $A(630)/A(680) > 2.71$ であることがより好ましい。赤色領域の吸光度が上記関係を満足する場合、吸収の長波長端が好ましく制御されて撮像素子に適用するのに適した分光特性を得ることができる。そのため、撮像素子の色再現性の向上にとって好ましい。

[0010] 図1は、本発明の一実施形態を説明するための光電変換素子の概略構成を示す断面模式図である。図1に示す光電変換素子10は、基板1と、基板1上に形成された電極2と、電極2上に形成された電子ブロッキング層3と、電子ブロッキング層3上に形成された光電変換層4と、光電変換層4上に形成された電極5と、電極5上に形成された封止層6とを備える。電子ブロッキング層3と光電変換層4によって受光層が形成されている。受光層は、光電変換層4を少なくとも含む層であればよく、また、電子ブロッキング層3以外の層（例えば正孔ブロッキング層）を含む層であってもよい。

- [0011] 基板 1 は、シリコン基板、ガラス基板等である。
- [0012] 電極 2 は、光電変換層 4 で発生した電荷のうちの正孔を捕集するための電極である。電極 2 は、ITO（酸化インジウムスズ）等の導電性材料で構成されている。
- [0013] 光電変換層 4 は、光を受光し、その光量に応じた電荷を発生するものであり、光電変換材料を含んで構成されている。具体的には、光電変換層 4 は、p 型有機半導体（p 型半導体化合物）と、n 型有機半導体として二種類以上の異なる無置換フラーレンとを混合した混合層を少なくとも含む層となっている。混合層とは、複数の材料が混ざり合った又は分散した層のことをいい、例えば、複数の材料を共蒸着することで形成される層である。又は、複数の材料を溶剤に入れて混ぜ合わせ、これを塗布してできた層であってもよい。
- [0014] 受光層に含まれる電子ブロッキング層 3 は、電極 2 から光電変換層 4 に電子が注入されるのを抑制し、光電変換層 4 で発生した電子が電極 2 側に流れるのを阻害するための層である。電子ブロッキング層 3 は、有機材料又は無機材料、あるいはその両方を含んで構成されている。
- [0015] 電極 5 は、光電変換層 4 で発生した電荷のうちの電子を捕集する電極である。電極 5 は、光電変換層 4 に光を入射させるために、光電変換層 4 が感度を持つ波長の光に対して十分に透明な導電性材料（例えば ITO）を用いる。電極 5 及び電極 2 間にバイアス電圧を印加することで、光電変換層 4 で発生した電荷のうち、正孔を電極 2 に、電子を電極 5 に移動させることができる。
- [0016] 封止層 6 は、水、酸素等の有機材料を劣化させる因子が有機材料を含む光電変換層 4 に侵入するのを防ぐための層である。封止層 6 は、電極 2、電子ブロッキング層 3、光電変換層 4、及び電極 5 を覆って形成されている。
- [0017] このように構成された光電変換素子 10 では、電極 5 を光入射側の電極としており、電極 5 上方から光が入射すると、この光が電極 5 を透過して光電変換層 4 に入射し、ここで電荷が発生する。発生した電荷のうちの正孔は電

極 2 に移動する。この電極 2 に移動した正孔を、その量に応じた電圧信号に変換して読み出すことで、光を電圧信号に変換して取り出すことができる。

[0018] なお、電子ブロッキング層 3 は、複数層で構成してあってもよい。このようにすることで、電子ブロッキング層 3 を構成する各層の間に界面ができ、各層に存在する中間準位に不連続性が生じる。この結果、中間準位等を介した電荷の移動がしにくくなるため、電子ブロッキング効果を高めることができる。但し、電子ブロッキング層 3 を構成する各層が同一材料であると、各層に存在する中間準位が全く同じとなる場合も有り得るため、電子ブロッキング効果を更に高めるために、各層を構成する材料を異なるものにするのが好ましい。

[0019] また、電極 2 において電子を捕集し、電極 5 において正孔を捕集するようにバイアス電圧を印加してもよい。この場合には、電子ブロッキング層 3 の代わりに正孔ブロッキング層を設ければよい。正孔ブロッキング層は、電極 2 から光電変換層 4 に正孔が注入されるのを抑制し、光電変換層 4 で発生した正孔が電極 2 側に流れてしまうのを阻害するための有機材料で構成された層とすればよい。正孔ブロッキング層も複数層にすることで、正孔ブロッキング効果を高めることができる。

[0020] また、電極 5 で捕集された電子又は正孔をその量に応じた電圧信号に変換して外部に取り出すようにしてもよい。この場合には、電極 5 と光電変換層 4 との間に電子ブロッキング層又は正孔ブロッキング層を設ければよい。いずれの場合も、電極 2 と電極 5 で挟まれた部分が受光層となる。

[0021] 次に、光電変換素子 10 の製造方法の一例について説明する。

[0022] まず、基板 1 の上に ITO を例えばスパッタ法により成膜して電極 2 を形成する。次に、電極 2 上に電子ブロッキング材料を例えば蒸着により成膜して、電子ブロッキング層 3 を形成する。

[0023] 次に、電子ブロッキング層 3 上に、光電変換層 4 を成膜する。光電変換層 4 の成膜は例えば真空蒸着法により行うことができる。具体的には、p 型有機半導体と二種類以上の異なる無置換フラレンとを真空加熱蒸着により共

蒸着して光電変換層 4 を形成することができる。

[0024] 次に、光電変換層 4 上に、例えば ITO をスパッタ法により成膜して電極 5 を形成する。次に、電極 5 及び基板 1 上に酸化シリコンを例えば蒸着により成膜して、封止層 6 を形成する。

[0025] 本製造方法においては、電極 2 の形成工程、電子ブロッキング層 3 の形成工程、光電変換層 4 の形成工程、電極 5 の形成工程、及び封止層 6 の形成工程の各工程において、成膜中に水及び酸素等の膜の劣化因子が膜に混入して膜の性質が劣化してしまうこと等を防ぐために、該各工程を真空下で実施することが好ましい。

[0026] 光電変換素子 10 は、光センサや撮像素子に用いることができる。

赤色領域の吸光度を制御した本発明の光電変換素子を用いることで、色再現性に優れた撮像素子を得ることができる。

[0027] 次に、光電変換素子 10 を用いた撮像素子の構成例について説明する。

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。

[0028] 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。

[0029] 図 2 に示す撮像素子 100 は、基板 101 と、絶縁層 102 と、接続電極 103 と、画素電極 104 と、接続部 105 と、接続部 106 と、受光層 107 と、対向電極 108 と、緩衝層 109 と、封止層 110 と、カラーフィルタ (CF) 111 と、隔壁 112 と、遮光層 113 と、保護層 114 と、対向電極電圧供給部 115 と、読み出し回路 116 とを備える。

[0030] 画素電極 104 は、図 1 に示した光電変換素子 10 の電極 2 と同じ機能を有する。対向電極 108 は、図 1 に示した光電変換素子 10 の電極 5 と同じ

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

[0031] 基板 101 は、ガラス基板又は Si 等の半導体基板である。基板 101 上には絶縁層 102 が形成されている。絶縁層 102 の表面には複数の画素電極 104 と複数の接続電極 103 が形成されている。

[0032] 受光層 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。

[0033] 対向電極 108 は、受光層 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、受光層 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 緩衝層 109 は、対向電極 108 上に、対向電極 108 を覆って形成され

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

[0037] 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受光層 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。

[0038] このように構成された撮像素子 100 では、光が入射すると、この光が受光層 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。

[0039] 撮像素子 100 の製造方法は、次の通りである。

[0040] 対向電極電圧供給部 115 と読み出し回路 116 が形成された回路基板上に、接続部 105、106、複数の接続電極 103、複数の画素電極 104、及び絶縁層 102 を形成する。複数の画素電極 104 は、絶縁層 102 の表面に例えば正方格子状に配置する。

[0041] 次に、複数の画素電極 104 上に、受光層 107 を例えば真空加熱蒸着法によって形成する。次に、受光層 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。

[0042] 以下では、上述した光電変換素子の構成要素（電子ブロッキング層 3、正孔ブロッキング層、光電変換層 4、電極 2、電極 5、封止層 6）の詳細について説明する。

[0043] [光電変換層]

光電変換層 4 は p 型半導体化合物と二種類以上の異なる無置換フラーレンを含む。

光電変換層の膜厚は特に制限されないが、 $10\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ が好ましく、 $100\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ がより好ましい。

[0044] 光電変換層 4 は、乾式成膜法又は湿式成膜法により形成することができる。乾式成膜法は、均一な膜形成が容易であり不純物が混入し難い点、また、膜厚コントロールや異種材料に積層が容易である点で好ましい。

[0045] 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。好ましくは真空蒸着法であり、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。蒸着法により、光電変換層 4 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。

[0046] 光電変換層 4 を乾式成膜法により形成する場合、形成時の真空度は、光電変換層形成時の素子特性の劣化を防止することを考慮すると、 $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 以下が好ましく、 $4 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下が更に好ましく、 $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下が特に好ましい。

[0047] 光電変換層 4 を構成する無置換フラーレンとは、 C_n (n は幾何学的に球状化合物を形成する60以上の整数)、ミックスドフラーレン、フラーレンナノチューブなどが挙げられる。赤色領域での吸光度制御の上で好ましくは、 C_n である。

C_n としては、フラーレン C_{60} 、フラーレン C_{70} 、フラーレン C_{76} 、フラーレン C_{78} 、フラーレン C_{80} 、フラーレン C_{82} 、フラーレン C_{84} 、フラーレン C_{90} 、フラーレン C_{96} 、フラーレン C_{240} 、フラーレン C_{540} などが挙げられる。好ましくは、フラーレン C_{60} 、フラーレン C_{70} 、フラーレン C_{76} であり、より好ましくはフラーレン C_{60} 、フラーレン C_{70} である。

[0048] 光電変換層 4 には、異なる無置換フラーレンの種類を二種類以上用いるが

、赤色領域での吸光度制御の上で、少なくとも一つが C_n （ n は幾何学的に球状化合物を形成する60以上の整数）であることが好ましい。より好ましくは少なくとも一つがフラーレン C_{60} であることであり、更に好ましくはフラーレン C_{60} に加え、少なくとも更にもう一つがフラーレン C_{70} であることである。また、赤色領域での吸光度制御の上で、無置換フラーレンの種類は二種類であることが好ましく、該二種類の無置換フラーレンとしてはフラーレン C_{60} 、フラーレン C_{70} であることが好ましい。

[0049] フラーレン C_{60} とフラーレン C_{70} とを併用する場合、赤色領域の吸光度を制御して好ましい光電変換効率を得る上で、光電変換層4における C_{70} の含有比率が、 C_{60} と C_{70} の合計に対して1体積%以上99体積%以下であることが好ましく、20体積%以上99体積%以下であることがより好ましく、40体積%以上99体積%以下であることが更に好ましい。

[0050] 光電変換層4が無置換フラーレンを含むことで、フラーレン分子を経由して、光電変換により発生した電荷を電極2又は電極5まで速く輸送できる。フラーレン分子が連なった状態になって電子の経路が形成されていると、電子輸送性が向上して光電変換素子の高速応答性が実現可能となる。このためにはフラーレンの含有比率〔フラーレン（二種類以上の合計）／p型半導体化合物×100（%）〕が光電変換層4に50体積%以上含まれていることが好ましい。また、フラーレンの含有比率が光電変換層4に85体積%以下含まれていることが、p型有機半導体の接合界面と励起子解離効率の維持の観点で好ましい。

[0051] 光電変換層4において、無置換フラーレンと共に混合されるp型有機半導体として、特許第4213832号公報等に記載されたトリアリールアミン化合物を用いると光電変換素子の高SN比が発現可能になり、特に好ましい。光電変換層4内のフラーレンの比率が大きすぎると該トリアリールアミン化合物が少なくなると入射光の吸収量が低下する。これにより光電変換効率が減少するので、光電変換層4に含まれるフラーレンの前記含有比率は85体積%以下の組成であることが好ましい。

[0052] p型有機半導体（p型半導体化合物）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、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができる。なお、これに限らず、n型有機半導体として用いた有機化合物よりもイオン化ポテンシャルの小さい有機化合物であればドナー性有機半導体として用いてよい。

[0053] p型有機半導体としてはいかなる有機色素を用いてもよいが、好ましいものとしては、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素（ゼロメチンメロシアニン（シンプルメロシアニン）を含む）、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、ペリノン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェ

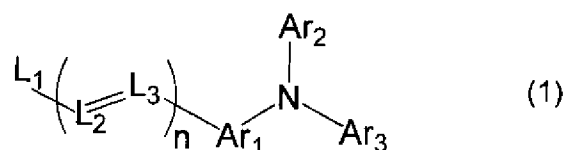
ニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ジケトピロロピロール色素、ジオキササン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素、縮合芳香族炭素環系色素（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）が挙げられる。

[0054] p型有機半導体は、クロロホルム溶液中（濃度 $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ ）での吸収スペクトルのピーク波長を 600nm 以下に有し、波長 400nm から 700nm までの可視領域において最大モル吸光係数が $30000 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましい。これは、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ためである。

ピーク波長は、 $450 \sim 600 \text{nm}$ がより好ましく、 $480 \sim 600 \text{nm}$ が更に好ましい。可視領域における最大モル吸光係数は $35000 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上がより好ましく、 $40000 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上が更に好ましい。

[0055] p型有機半導体は下記一般式（1）で表される化合物であることが好ましい。

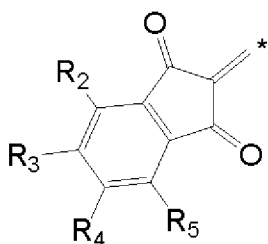
[0056] [化1]



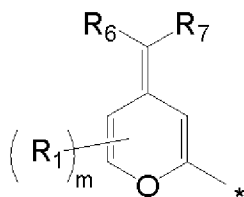
[0057] （式中、 L_2 、 L_3 は、それぞれメチン基を表す。 n は $0 \sim 2$ の整数を表す。 Ar_1 は、2価の置換アリーレン基、又は無置換アリーレン基を表す。 Ar_2 、 Ar_3 は、それぞれ独立に、置換アリール基、無置換アリール基、置換アルキル基、無置換アルキル基、置換ヘテロアリール基、又は無置換ヘテロアリール基を表す。 L_1 は下記一般式（2）と結合するメチン基又は（3）で表される基を表す。

[0058]

[化2]



(2)



(3)

[0059] (式中、 R_1 、 $R_2 \sim R_7$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、隣接するものが互いに結合して環を形成してもよい。 m は1～3の整数を表す。 m が2以上のとき複数の R_1 は同じでも異なってもよい。一般式(2)中の*は L_1 に結合する結合位置を表し、一般式(3)中の*は L_2 又は A_{r1} に結合する結合位置を表す。)

[0060] A_{r1} 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、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、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、ナフチレン基が好ましい。

[0061] A_{r2} 、 A_{r3} が表すアリアル基としては、それぞれ独立に、好ましくは炭素数6～30のアリアル基であり、より好ましくは炭素数6～18のアリアル基である。該アリアル基は、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のアリアル基を有していてもよい炭素数6～18のアリアル基である。例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、アンスリル基、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、ナフチル基が好ましい。

[0062] A_{r2} 、 A_{r3} が表すアルキル基としては、好ましくは炭素数1～6のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基が挙げられ、メチル基又はエチル基が好ましく、メ

チル基がより好ましい。

[0063] $A r_2$ 、 $A r_3$ が表すヘテロアリール基としては、それぞれ独立に、好ましくは炭素数3～30のヘテロアリール基であり、より好ましくは炭素数3～18のヘテロアリール基である。該ヘテロアリール基は、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3～18のヘテロアリール基である。また、 $A r_2$ 、 $A r_3$ が表すヘテロアリール基は縮環構造であってもよく、フラン環、チオフェン環、セレノフェン環、シロール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環から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。

[0064] $A r_1$ 、 $A r_2$ 、 $A r_3$ 、 R_1 、 $R_2 \sim R_7$ のうち隣接するものは互いに連結して環を形成しても良い。該環は、ヘテロ原子、アルキレン基、芳香族環等で形成される環が好ましい。例えば、アリール基（例えば、一般式（1）の $A r_1$ 、 $A r_2$ 、 $A r_3$ ）の2つが単結合又は連結基を介して連結することで、窒素原子（一般式（1）のN）とともに形成される環が挙げられる。該連結基としては、ヘテロ原子（例えば、 $-O-$ 、 $-S-$ など）、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基など）、及びこれらの組み合わせからなる基が挙げられ、 $-S-$ 、メチレン基が好ましい。

該環は更に置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～4のアルキル基、より好ましくはメチル基）が挙げられ、複数の該置換基が互いに連結して更に環（例えば、ベンゼン環など）を形成してもよい。

また、 R_3 及び R_4 が互いに連結して環を形成していることも好ましく、該環としてはベンゼン環が好ましい。

更にまた、 R_1 については、複数ある場合（ m が2以上）に該複数の R_1 の

うち隣接するものは互いに連結して環を形成することができ、該環としてはベンゼン環が好ましい。

[0065] $A r_1$ 、 $A r_2$ 、 $A r_3$ が置換基を有する場合の当該置換基、及び、 R_1 、 $R_2 \sim R_7$ が表す置換基としては、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）、置換アルキル基、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、置換アリール基、複素環基（ヘテロ環基といっても良い）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-B(OH)_2$ ）、ホスファト基（ $-OPO(OH)_2$ ）、スルファト基（ $-OSO_3H$ ）、その他の公知の置換基が挙げられる。 R_1 、 $R_2 \sim R_7$ は、特に、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ヘテロアリール基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子が好ましい。 R_1 としてはアルキル基、アリール基がより好ましい。 R_6 及び R_7 としては、シアノ基がより好ましい。

上記置換アルキル基や置換アリール基が有する置換基としては、上記で列挙した置換基が挙げられ、アルキル基（好ましくは炭素数1～4のアルキル基、より好ましくはメチル基）やアリール基（炭素数6～18のアリール基

、より好ましくはフェニル基）が好ましい。

[0066] R_1 、 $R_2 \sim R_7$ が表すアルキル基としては、好ましくは炭素数1～6のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基が挙げられる。 $R_2 \sim R_7$ としては、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。 R_1 としては、メチル基、エチル基又は t -ブチル基が好ましく、メチル基、又は t -ブチル基がより好ましい。

n は0又は1が好ましい。

[0067] R_1 、 $R_2 \sim R_7$ 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、ナフチル基、又はアントラセニル基が好ましい。

[0068] R_1 、 $R_2 \sim R_7$ が表すヘテロアリール基としては、それぞれ独立に、好ましくは炭素数3～30のヘテロアリール基であり、より好ましくは炭素数3～18のヘテロアリール基である。該ヘテロアリール基は、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3～18のヘテロアリール基である。また、 R_1 、 $R_2 \sim R_7$ が表すヘテロアリール基は5員、6員又は7員の環又はその縮合環からなるヘテロアリール基が好ましい。ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子挙げられる。ヘテロアリール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、トリアジン環等が挙げられる。

縮合環としては、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、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、チエノチオフェン環、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、プテリジン環等が挙げられる。

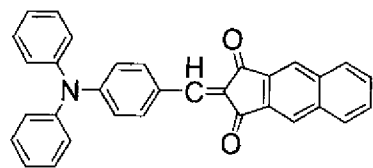
[0069] m は1～3の整数を表し、好ましくは1又は2、より好ましくは1である。

[0070] 一般式(1)で表される化合物の中でも、以下の化合物が特に好ましい。

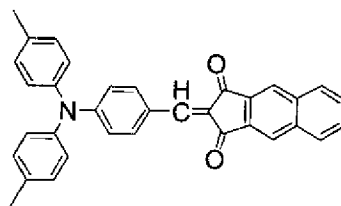
[0071]

[化3]

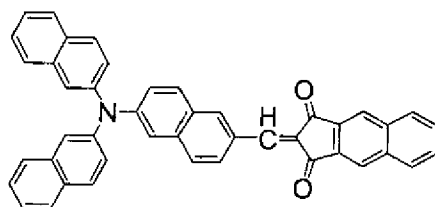
化合物 1



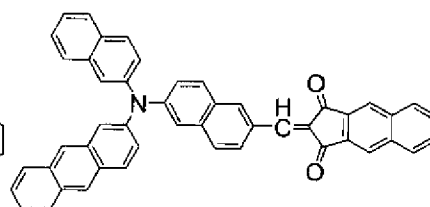
化合物 2



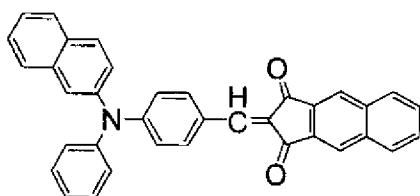
化合物 3



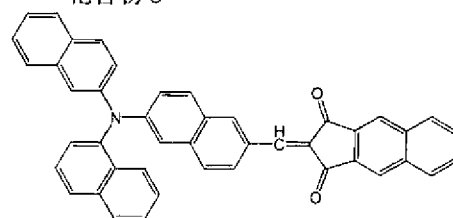
化合物 4



化合物 5

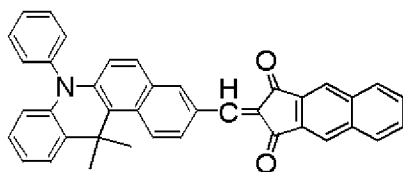


化合物 6

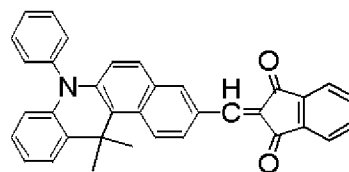


[0072] [化4]

化合物 7



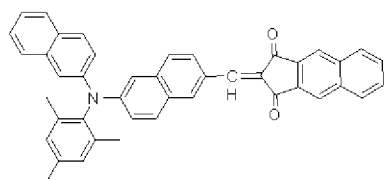
化合物 8



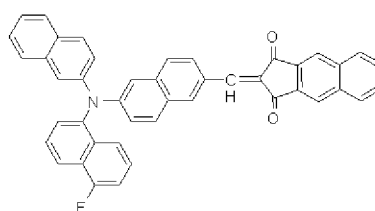
[0073]

[化5]

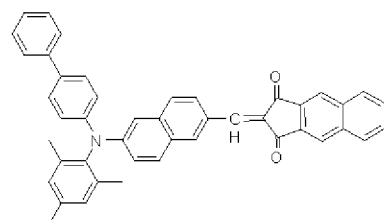
化合物9



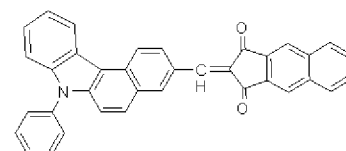
化合物10



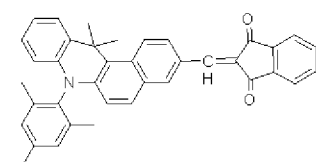
化合物11



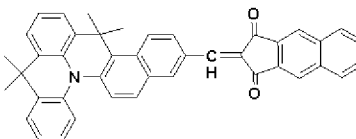
化合物12



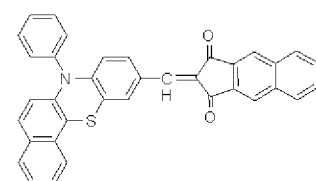
化合物13



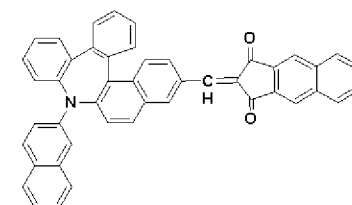
化合物14



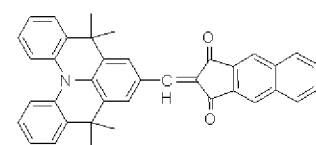
化合物15



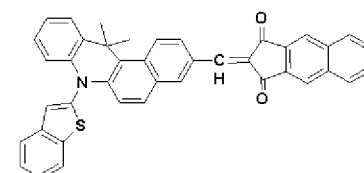
化合物16



化合物17



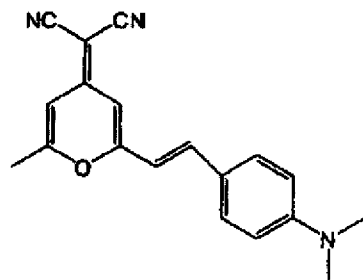
化合物18



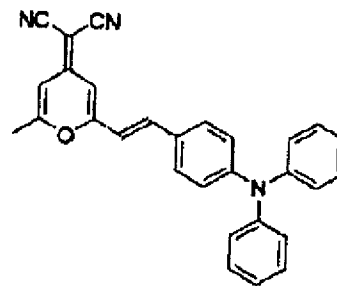
[0074]

[化6]

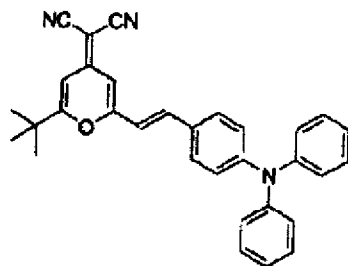
化合物 19



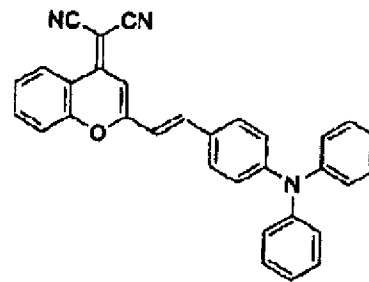
化合物 20



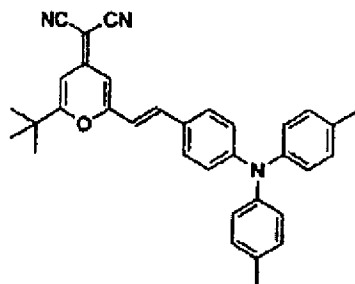
化合物 21



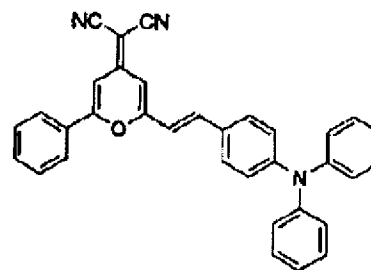
化合物 22



化合物 23



化合物 24



[0075] [電子ブロッキング層]

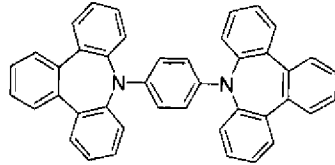
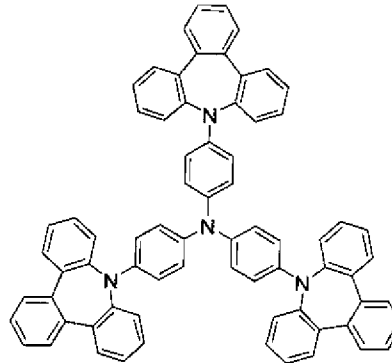
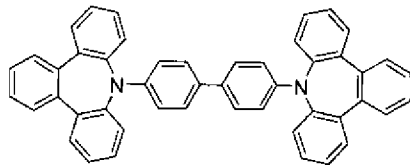
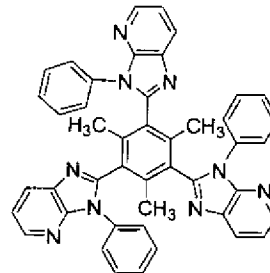
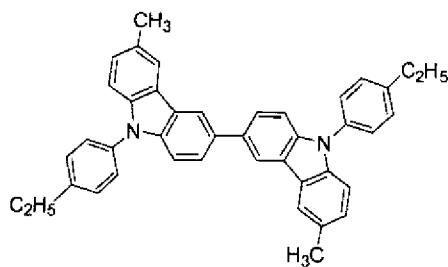
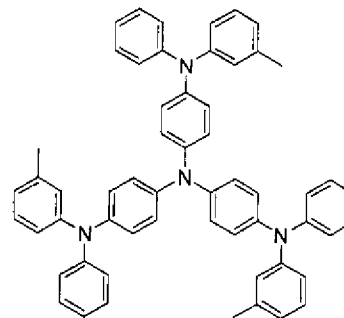
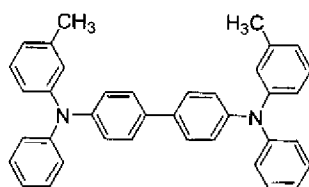
電子ブロッキング層 3 には、電子供与性有機材料を用いることができる。具体的には、低分子材料では、N, N' -ビス (3-メチルフェニル) - (1, 1' -ビフェニル) - 4, 4' -ジアミン (TPD) や 4, 4' -ビス [N - (ナフチル) - N - フェニル - アミノ] ビフェニル (α -NPD) 等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テ

トラヒドロイミダゾール、ポリアリーールアルカン、ブタジエン、4, 4', 4''-トリス（N-（3-メチルフェニル）N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（m-MTDATA）、ポルフィン、テトラフェニルポルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポリフィリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジザゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、フルオレン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体などを用いることができ、高分子材料では、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、ジアセチレン等の重合体や、その誘導体を用いることができる。電子供与性化合物でなくとも、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。

[0076] 具体的には、例えば、特開2008-72090号公報に記載された下記の化合物を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記の E_a はその材料の電子親和力、 I_p はその材料のイオン化ポテンシャルを示す。EB-1, 2, ...の「EB」は「電子ブロッキング」の略である。

[0077]

[化7]

EB-1 : $E_a=1.9$, $I_p=4.9$ EB-2 : $E_a=1.7$, $I_p=4.7$ EB-3 : $E_a=1.9$, $I_p=5.2$ EB-4 : $E_a=2.1$, $I_p=5.4$ EB-5 : $E_a=2.1$, $I_p=5.8$ m-MTDATA : $E_a=1.9$, $I_p=5.1$ TPD : $E_a=2.3$, $I_p=5.5$ 

[0078] 電子ブロッキング層3としては無機材料を用いることもできる。一般的に、無機材料は有機材料よりも誘電率が大きいため、電子ブロッキング層3に用いた場合に、光電変換層4に電圧が多くかかるようになり、光電変換効率を高くすることができる。電子ブロッキング層3となりうる材料としては、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化クロム銅、酸化マンガ、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。

[0079] 複数層からなる電子ブロッキング層 3 において、複数層のうち光電変換層 4 と隣接する層が該光電変換層 4 に含まれる p 型有機半導体と同じ材料からなる層であることが好ましい。電子ブロッキング層 3 にも同じ p 型有機半導体を用いることで、光電変換層 4 と隣接する層の界面に中間準位が形成されるのを抑制し、暗電流を更に抑制することができる。

[0080] 電子ブロッキング層 3 が単層の場合にはその層を無機材料からなる層とすることができ、又は、複数層の場合には 1 つ又は 2 以上の層を無機材料からなる層とすることができる。

[0081] [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。

[0082] [画素電極]

電極 2 (画素電極 104) の材料としては、例えば、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物、有機導電性化合物、これらの混合物等が挙げられる。具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム

錫（I T O）、酸化インジウム亜鉛（I Z O）、酸化インジウムタングステン（I W O）、酸化チタン等の導電性金属酸化物、T i N等の金属窒化物、金（A u）、白金（P t）、銀（A g）、クロム（C r）、ニッケル（N i）、アルミニウム（A l）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I T Oとの積層物、などが挙げられる。透明導電膜の材料として特に好ましいのは、I T O、I Z O、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫（A T O）、弗素ドープ酸化錫（F T O）、酸化亜鉛、アンチモンドープ酸化亜鉛（A Z O）、ガリウムドープ酸化亜鉛（G Z O）のいずれかの材料である。

[0083] 電極2の端部において該電極2の膜厚に相当する段差が急峻だったり、該電極2の表面に顕著な凹凸が存在したり、該電極2上に微小な塵埃（パーティクル）が付着したりすると、該電極2上の層が所望の膜厚より薄くなったり亀裂が生じたりする。そのような状態で該層上に電極5（対向電極108）を形成すると、欠陥部分における該電極2と該電極5の接触や電界集中により、暗電流の増大や短絡などの画素不良が発生する。更に、上記の欠陥は、電極2とその上の層の密着性や光電変換素子10の耐熱性を低下させるおそれがある。

[0084] 上記の欠陥を防止して素子の信頼性を向上させるためには、電極2の表面粗さR_aが0.6nm以下であることが好ましい。電極2の表面粗さR_aが小さいほど、表面の凹凸が小さいことを意味し、表面平坦性が良好である。また、電極2上のパーティクルを除去するため、電子ブロッキング層3を形成する前に、半導体製造工程で利用されている一般的な洗浄技術により、基板を洗浄することが特に好ましい。

[0085] [対向電極]

電極5（対向電極108）の材料としては、例えば、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物、有機導電性化合物、これらの混合物等が挙げられる。具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム

錫（I T O）、酸化インジウム亜鉛（I Z O）、酸化インジウムタングステン（I W O）、酸化チタン等の導電性金属酸化物、T i N等の金属窒化物、金（A u）、白金（P t）、銀（A g）、クロム（C r）、ニッケル（N i）、アルミニウム（A l）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I T Oとの積層物、などが挙げられる。透明導電膜の材料として特に好ましいのは、I T O、I Z O、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫（A T O）、弗素ドープ酸化錫（F T O）、酸化亜鉛、アンチモンドープ酸化亜鉛（A Z O）、ガリウムドープ酸化亜鉛（G Z O）のいずれかの材料である。

[0086] [封止層]

封止層6（封止層110）としては次の条件が求められる。

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

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

第三に、封止層6を形成する際は既に形成された光電変換層を劣化させない。

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

[0087] 封止層6は、単一材料からなる薄膜で構成することもできるが、多層構成にして各層に別々の機能を付与することで、封止層6全体の応力緩和、製造工程中の発塵等によるクラック、ピンホールなどの欠陥発生の抑制、材料開発の最適化が容易になることなどの効果が期待できる。例えば、封止層6は、水分子などの劣化因子の浸透を阻止する本来の目的を果たす層の上に、その層で達成することが難しい機能を持たせた「封止補助層」を積層した2層

構成を形成することができる。３層以上の構成も可能だが、製造コストを勘案するとなるべく層数は少ない方が好ましい。

[0088] [原子層堆積法による封止層 6 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、各種真空成膜技術で形成されている。もっとも、これら従来の封止層は、基板表面の構造物、基板表面の微小欠陥、基板表面に付着したパーティクルなどによる段差において、薄膜の成長が困難なので（段差が影になるので）平坦部と比べて膜厚が顕著に薄くなる。このために段差部分が劣化因子の浸透する経路になってしまう。この段差を封止層で完全に被覆するには、平坦部において $1\ \mu\text{m}$ 以上の膜厚になるように成膜して、封止層全体を厚くすることが好ましい。

[0089] 画素寸法が $2\ \mu\text{m}$ 未満、特に $1\ \mu\text{m}$ 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 $1\ \mu\text{m}$ 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。

[0090] 原子層堆積（ALD）法は、CVD 法の一つで、薄膜材料となる有機金属化合物分子、金属ハロゲン化物分子、金属水素化物分子の基板表面への吸着／反応と、それらに含まれる未反応基の分解を、交互に繰返して薄膜を形成する技術である。基板表面へ薄膜材料が到達する際は上記低分子の状態なので、低分子が入り込めるごくわずかな空間さえあれば薄膜が成長可能である。そのために、従来の薄膜形成法では困難であった段差部分を完全に被覆し（段差部分に成長した薄膜の厚さが平坦部分に成長した薄膜の厚さと同じ）

、すなわち段差被覆性が非常に優れる。そのため、基板表面の構造物、基板表面の微小欠陥、基板表面に付着したパーティクルなどによる段差を完全に被覆できるので、そのような段差部分が光電変換材料の劣化因子の浸入経路にならない。封止層 6 の形成を原子層堆積法で行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。

[0091] 原子層堆積法で封止層 6 を形成する場合は、先述した封止層 6 に好ましいセラミクスに対応した材料を適宜選択できる。もっとも、本発明の光電変換層は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。

[0092] [封止補助層]

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

[0093] 一方で、原子層堆積法のような CVD 法で形成した薄膜は内部応力が非常に大きな引張応力を持つ例が多く、半導体製造工程のように、断続的な加熱、冷却が繰返される工程や、長期間の高温／高湿度雰囲気下での保存／使用により、薄膜自体に亀裂の入る劣化が発生することがある。

[0094] 上記のような原子層堆積法で形成した封止層 6 の問題点を克服するために、例えば、スパッタ法などの物理的气相成膜（PVD）法で成膜した耐薬品性に優れる金属酸化物、金属窒化物、金属窒化酸化物などのセラミックスのいずれか 1 つを含む封止補助層を設ける構成が好ましい。ここで、原子層堆積法で形成されたものを第一封止層とし、該第一封止層上に、PVD法で形成され、金属酸化物、金属窒化物、金属窒化酸化物のいずれか 1 つを含むものを第二封止層とする。こうすれば、封止層 6 全体の耐薬品性を向上させることが容易になる。更に、スパッタ法などのPVD法で成膜したセラミックスは大きな圧縮応力を持つことが多く、原子層堆積法で形成した該第一封止層の引張応力を相殺することができる。従って、封止層 6 全体の応力が緩和され、封止層 6 自体の信頼性が高まるのみならず、封止層 6 の応力が光電変換層などの性能を悪化させ又は破壊してしまう不良の発生を、顕著に抑制することが可能になる。

[0095] 特に、第一封止層上に、スパッタ法で形成された、酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素のいずれか 1 つを含む第二封止層とを有する構成とすることが好ましい。

[0096] 第一封止層は、膜厚が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、第一封止層は、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタンのいずれかを含むことが好ましい。

実施例

[0097] 以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0098] （実施例 1）

以下のとおり、一対の電極間に、光電変換層と電子ブロッキング層とを有する光電変換素子を含む固体撮像素子を作製した。

即ち、読み出し回路としてCMOS回路が形成されたシリコン基板上に、アモルファス性ITOをスパッタ法により成膜後、フォトリソグラフィによりCMOSのフォトダイオード（PD）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（下部電極）とした。その上に、前記E B-3を真空加熱蒸着により成膜して厚み100nmの電子ブロッキング層を形成した。その上に、前記化合物6（p型半導体化合物）とフラレーンC₆₀とフラレーンC₇₀を三源蒸着にてそれぞれ真空加熱蒸着により成膜して、厚み400nmの光電変換層を形成した。光電変換層中のフラレーンC₆₀とフラレーンC₇₀との体積比率は3：1となるようにした。光電変換層中の化合物6とフラレーン（フラレーンC₆₀及びフラレーンC₇₀の合計）との体積比率は1：2であった。光電変換層上に、上部電極としてスパッタ法によりアモルファス性ITOを厚み10nmで成膜して透明電極（上部電極）とすることにより、固体撮像素子を作製した。上部電極上には、封止層として加熱蒸着による酸化シリコン膜を形成し、更にその上にALD法により酸化アルミニウム膜を形成した。

[0099] なお、化合物6のクロロホルム溶液中（濃度 $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ ）での吸収スペクトルを島津製作所社製UV-2550により測定したところ、ピーク波長は539nmであった。また、波長400nmから700nmまでの可視領域における最大モル吸光係数は $50000 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ であった。

[0100] （実施例2）

実施例1において、光電変換層中のフラレーンC₆₀とフラレーンC₇₀との体積比率が1：1となるようにした以外は、実施例1と同様にして固体撮像素子を作製した。

[0101] （実施例3）

実施例1において、光電変換層中のフラレーンC₆₀とフラレーンC₇₀との体積比率が1：3となるようにした以外は、実施例1と同様にして固体撮像素子を作製した。

[0102] （実施例4）

実施例1において、光電変換層中のフラレーンC₆₀とフラレーンC₇₀との体積比率が49：2となるようにした以外は、実施例1と同様にして固体撮像素子を作製した。

[0103] (実施例 5)

実施例 1 において、光電変換層中のフラレン C_{60} とフラレン C_{70} との体積比率が 1 : 99 となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして固体撮像素子を作製した。

[0104] (実施例 6)

実施例 1 において、光電変換層中の化合物 6 が前記化合物 7 となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして固体撮像素子を作製した。

[0105] (実施例 7)

実施例 3 において、光電変換層中の化合物 6 が前記化合物 7 となるようにした以外は、実施例 3 と同様にして固体撮像素子を作製した。

[0106] なお、化合物 7 のクロロホルム溶液中（濃度 $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ ）での吸収スペクトルを島津製作所社製 UV-2550 により測定したところ、ピーク波長は 563 nm であった。また、波長 400 nm から 700 nm までの可視領域における最大モル吸光係数は $56000 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ であった。

[0107] (実施例 8)

実施例 1 において、光電変換層中のフラレンをフラレン C_{60} とフラレン C_{70} とフラレン C_{76} の体積比率が 98 : 4 : 1 となるように四源蒸着した以外は、実施例 1 と同様にして固体撮像素子を作製した。

[0108] (比較例 1)

実施例 1 において、光電変換層中をフラレン C_{60} とフラレン C_{70} との体積比率が 1 : 0 となるようにした（即ち、化合物 6 とフラレン C_{60} のみを共蒸着した）以外は、実施例 1 と同様にして固体撮像素子を作製した。

[0109] (比較例 2)

実施例 1 において、光電変換層中をフラレン C_{60} とフラレン C_{70} との体積比率が 0 : 1 となるようにした（即ち、化合物 6 とフラレン C_{70} のみを共蒸着した）以外は、実施例 1 と同様にして固体撮像素子を作製した。

[0110] 各実施例及び比較例における各光電変換層の吸光度を日立ハイテクノロジーズ社製 U-3310 により測定した。赤色領域（吸収の長波長端領域）で

の吸光度 A (λ nm) の比率を下記表 1 に示す。

また、各素子の波長 630 nm における外部量子効率（比較例 1 を 100 としたときの相対値）を下記表 1 に示す。なお、外部量子効率測定の際に各素子には 2×10^5 V/cm の電場を印加した。また、各素子の波長 680 nm の吸光度（比較例 1 を 100 としたときの相対値）を下記表 1 に示す。

[0111] [表1]

	光電変換層 に使用した 化合物	光電変換層に使用した フラーレン (含有体積比率)	吸光度比 $A(650)/A(680)$	吸光度比 $A(630)/A(680)$	波長630nmの時の 外部量子効率 (相対値)	波長680nm の吸光度
実施例1	化合物 6	$C_{60} : C_{70} = 3 : 1$	1.71	2.72	109	120
実施例2	化合物 6	$C_{60} : C_{70} = 1 : 1$	1.78	2.74	120	135
実施例3	化合物 6	$C_{60} : C_{70} = 1 : 3$	1.81	2.78	130	165
実施例4	化合物 6	$C_{60} : C_{70} = 49 : 2$	1.64	2.59	101	105
実施例5	化合物 6	$C_{60} : C_{70} = 1 : 99$	1.84	2.81	140	193
実施例6	化合物 7	$C_{60} : C_{70} = 3 : 1$	1.72	2.73	130	123
実施例7	化合物 7	$C_{60} : C_{70} = 1 : 3$	1.83	2.8	144	170
実施例8	化合物 6	$C_{60} : C_{70} : C_{76} = 98 : 4 : 1$	1.64	2.59	102	109
比較例1	化合物 6	$C_{60} : C_{70} = 1 : 0$	1.62	2.58	100	100
比較例2	化合物 6	$C_{60} : C_{70} = 0 : 1$	1.84	2.80	140	198

[0112] 表 1 に示す結果より、光電変換層に二種類以上の異なる無置換フラーレンを用いることで、長波領域（赤色領域）での吸光度を微調整し、吸収の長波長端を制御できることが分かる。更に、撮像素子における該領域での光電変換効率（外部量子効率）をフラーレン C_{60} のみを共蒸着した場合と比べて向上させることができることが分かる。また、フラーレン C_{70} のみを共蒸着した場合と比べて波長 680 nm の吸光度を小さくすることができる。これにより、色再現性のよい撮像素子を得ることができる。

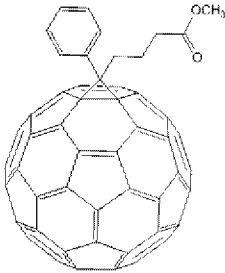
[0113] (比較例 3)

また、実施例 1 において、光電変換層中のフラーレン C_{60} と置換フラーレンである PCBM を体積比率が 1 : 1 となるように作製を試みたが、蒸着途中で PCBM の蒸着レートが低下し、目標膜厚に到達できず素子を作製できなかった。このように、置換フラーレンを成膜する場合、分解などの影響で成膜レートを一定にすることが難しく、無置換フラーレンと置換フラーレンを含む光電変換膜作成において、フラーレン含有比率を細かく制御すること

は困難であり、赤色領域の吸光度を制御することができない。

P C B M : (下記に化合物)

[0114] [化8]



産業上の利用可能性

[0115] 本発明によれば、赤色領域の吸光度を変化させ、吸収の長波長端を制御した光電変換素子が得られる。該光電変換素子を用いることで、色再現性が向上した撮像素子を得ることができる。

[0116] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2010年3月31日出願の日本特許出願（特願2010-084406）及び、2010年12月27日出願の日本特許出願（特願2010-291376）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0117] 1 基板
2、5 電極
3 電子ブロッキング層
4 光電変換層
6 封止層
10 光電変換素子

請求の範囲

- [請求項1] 一対の電極と、前記一対の電極間に配置された光電変換層とを含む光電変換素子であって、前記光電変換層がp型半導体化合物と二種類以上の異なる無置換フラーレンを含む光電変換素子。
- [請求項2] 前記二種類以上の無置換フラーレンの少なくとも一つが C_n （ n は幾何学的に球状化合物を形成する60以上の整数）である請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記二種類以上の無置換フラーレンの一つが C_{60} である請求項2に記載に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記二種類以上の無置換フラーレンの更にもう一つが C_{70} である請求項3に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記無置換フラーレンが二種類である請求項1～4のいずれか一項に記載に記載の光電変換素子。
- [請求項6] 前記二種類の無置換フラーレンが C_{60} と C_{70} である請求項5に記載の光電変換素子。
- [請求項7] 前記光電変換層における C_{70} の含有比率が、前記 C_{60} と C_{70} の合計に対して20体積%以上99体積%以下である請求項4又は6に記載の光電変換素子。
- [請求項8] 前記p型半導体化合物が、クロロホルム溶液中での吸収スペクトルのピーク波長を600nm以下に有し、波長400nmから700nmまでの可視領域において最大モル吸光係数が $30000M^{-1}cm^{-1}$ 以上である請求項1～7のいずれか一項に記載に記載の光電変換素子。
- [請求項9] 波長 λ nmの吸光度を $A(\lambda)$ としたときに、 $A(650)/A(680) > 1.62$ である請求項1～8のいずれか一項に記載に記載の光電変換素子。
- [請求項10] 波長 λ nmの吸光度を $A(\lambda)$ としたときに、 $A(630)/A(680) > 2.58$ である請求項1～9のいずれか一項に記載に記載

の光電変換素子。

[請求項11] 前記光電変換層における前記 p 型半導体化合物と前記無置換フラーレンとの含有比率（（前記二種類以上の無置換フラーレンの合計の含有量）／（前記 p 型半導体化合物の含有量）× 100（%））が、50%（体積比率）以上である請求項 1～10 のいずれか一項に記載に記載の光電変換素子。

[請求項12] 前記光電変換層が乾式成膜法により成膜されたものである請求項 1～11 のいずれか一項に記載に記載の光電変換素子。

[請求項13] 前記乾式成膜法が真空蒸着法である請求項 12 に記載に記載の光電変換素子。

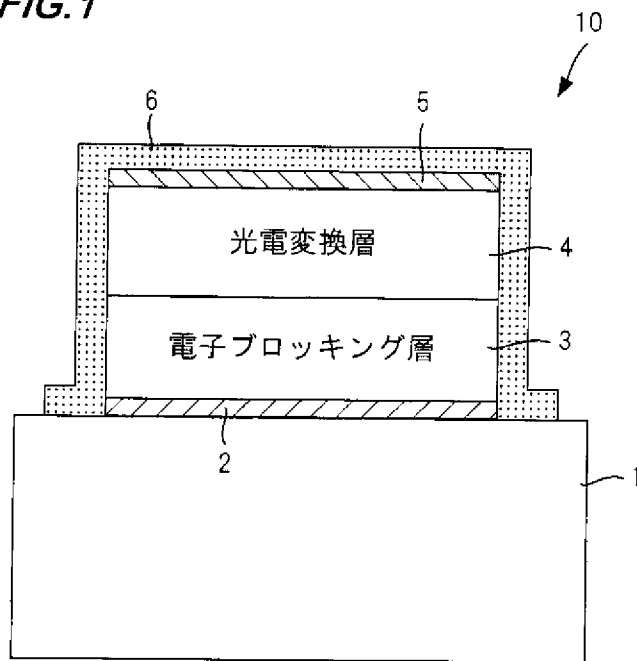
[請求項14] 請求項 1～13 のいずれか一項に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記 p 型半導体化合物と前記二種類以上の異なる無置換フラーレンを真空加熱蒸着により共蒸着して前記光電変換層を形成する工程を含む、光電変換素子の製造方法。

[請求項15] 請求項 1～13 のいずれか一項に記載の光電変換素子を含む光センサ。

[請求項16] 請求項 1～13 のいずれか一項に記載の光電変換素子を含む撮像素子。

[図1]

FIG. 1



[図2]

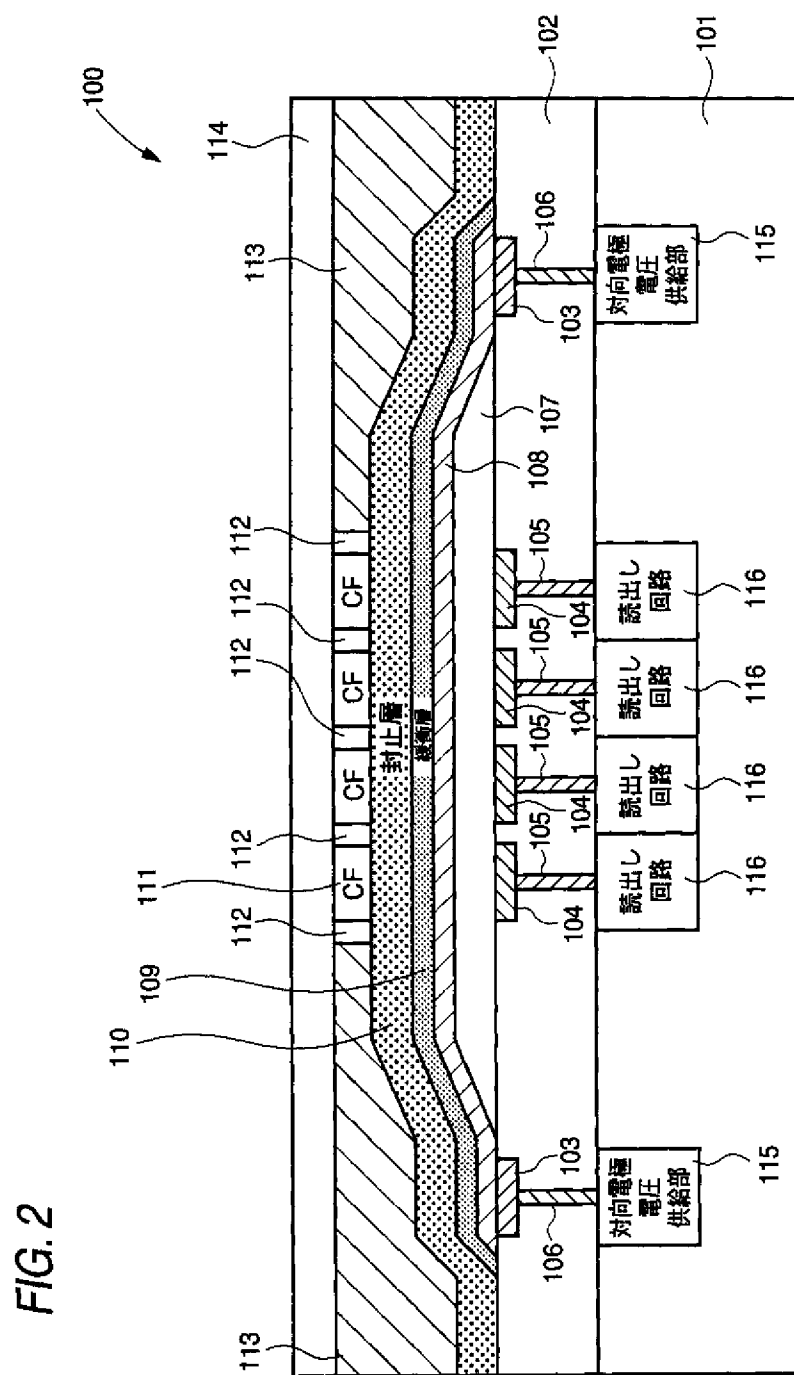


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42(2006.01)i, H01L31/102(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-537846 A (Konarka Technologies, Inc.), 25 September 2008 (25.09.2008), & US 2005/0257827 A1 & US 2005/0268962 A1 & US 2006/0005876 A1 & US 2006/0076048 A1 & WO 2006/101814 A2 & US 2007/0012349 A1 & US 2007/0062577 A1 & EP 1861881 A	1-16
X	WO 2008/081845 A1 (Frontier Carbon Corp.), 10 July 2008 (10.07.2008), & JP 2008-202029 A & KR 10-2009-0093975 A & EP 2098549 A1	1-16
Y	JP 2009-105336 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 May 2009 (14.05.2009), (Family: none)	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 May, 2011 (23.05.11)

Date of mailing of the international search report
14 June, 2011 (14.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/42(2006.01)i, H01L31/102(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-537846 A (コナルカ) 2008.09.25, & US 2005/0257827 A1 & US 2005/0268962 A1 & US 2006/0005876 A1 & US 2006/0076048 A1 & WO 2006/101814 A2 & US 2007/0012349 A1 & US 2007/0062577 A1 & EP 1861881 A	1-16
X	WO 2008/081845 A1 (フロンティアカーボン) 2008.07.10, & JP 2008-202029 A & KR 10-2009-0093975 A & EP 2098549 A1	1-16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

濱田 聖司

2 K

9 2 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-105336 A (三菱化学) 2009.05.14, (ファミリーなし)	1-16