



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월14일
(11) 등록번호 10-2190596
(24) 등록일자 2020년12월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
H01L 31/0256 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 51/0065 (2013.01)
H01L 27/14643 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7017528
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월18일
심사청구일자 2020년08월24일
- (85) 번역문제출일자 2017년06월26일
- (65) 공개번호 10-2017-0104999
- (43) 공개일자 2017년09월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/085503
- (87) 국제공개번호 WO 2016/111140
국제공개일자 2016년07월14일
- (30) 우선권주장
JP-P-2015-002862 2015년01월09일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2011009622 A
JP2007335760 A
JP2012519382 A
KR1020130024376 A

- (73) 특허권자
도레이 카부시카가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2조메 1-1
- (72) 발명자
우메하라 마사아키
일본 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1방 1고 도레이 카부시카가이샤 시가지교쵸 나이
토미나가 츠요시
서울특별시 마포구 성암로 330 DMC첨단산업센터 617호
권 진우
서울특별시 마포구 성암로 330 DMC첨단산업센터 617호
- (74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 15 항

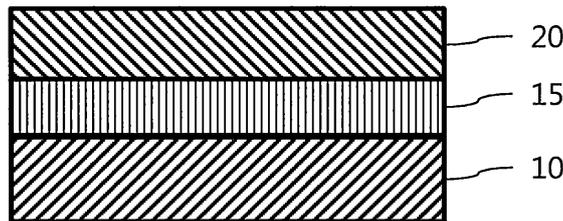
심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 광전 변환 소자 및 이것을 사용한 이미지 센서

(57) 요약

제 1 전극과 제 2 전극 사이에 적어도 한 층의 유기층이 존재하는 광전 변환 소자로서, 상기 유기층에 골격이 동일하며 치환기가 다른 적어도 2종의 화합물을 조합하여 포함하는 광전 변환 소자이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0052 (2013.01)

H01L 51/0054 (2013.01)

H01L 51/0073 (2013.01)

H01L 51/4206 (2013.01)

H01L 2031/0344 (2013.01)

Y02E 10/549 (2020.08)

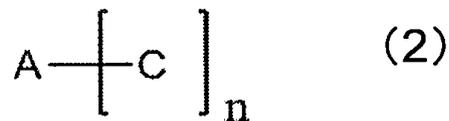
명세서

청구범위

청구항 1

제 1 전극과 제 2 전극 사이에 적어도 한 층의 유기층이 존재하는 광전 변환 소자로서,

상기 유기층에 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 광전 변환 소자.

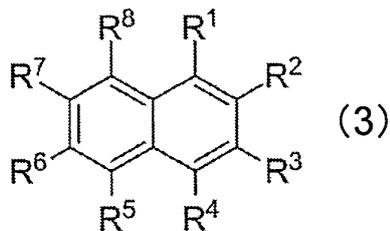


[식 중, A는 일반식(3)으로 나타내어지는 기이며,

B는 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아미노기, 푸라닐기, 티오펜기, 피롤릴기, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜기, 인돌릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜기 및 카르바졸릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이며,

C는 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기이거나 또는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 아릴기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이며 할로젠 또는 시아노기로 치환된 것이며,

m 및 n은 각각 1~4의 정수를 나타낸다.



여기에서, R¹~R⁸은 각각 동일해도 달라도 좋고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다. R¹~R⁸은 인접하는 기가 서로 결합하여 단환 또는 축합환을 형성해도 좋다.

단, 일반식(1)에 있어서는 R¹~R⁸ 및 R¹~R⁸ 중 임의의 인접한 기가 서로 결합하여 형성한 축합환 중 어느 m개의 위치에 있어서 B와 연결하고, 일반식(2)에 있어서는 R¹~R⁸ 및 R¹~R⁸ 중 임의의 인접한 기가 서로 결합하여 형성한 축합환 중 어느 n개의 위치에 있어서 C와 연결한다.

또한, 일반식(1)에 있어서의 A와 일반식(2)에 있어서의 A는 동일한 기이다]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

일반식(3)의 $R^1 \sim R^8$ 에 있어서 인접하는 기가 서로 결합하여 전체로 3~6환으로 이루어지는 축합환을 형성하는 것을 특징으로 하는 광전 변환 소자.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

일반식(3)이 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 피렌, 크리센, 트리페닐렌, 플루오란텐, 벤조플루오란텐, 페릴렌, 펜타센, 헥사센 중으로부터 선택되는 환 구조인 광전 변환 소자.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식(1)으로 나타내어지는 화합물의 이온화 포텐셜(I_{p1})과 전자 친화력(E_{a1}), 및 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 이온화 포텐셜(I_{p2})과 전자 친화력(E_{a2})이 $I_{p1} < I_{p2}$ 이며 또한 $E_{a1} < E_{a2}$ 인 광전 변환 소자.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식(1)으로 나타내어지는 화합물의 흡수 스펙트럼의 극대값과, 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 흡수 스펙트럼의 극대값의 차가 50nm 이하인 광전 변환 소자.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식(1)으로 나타내어지는 화합물의 흡수 스펙트럼의 반값폭과, 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 흡수 스펙트럼의 반값폭이 모두 25nm 이상 100nm 이하인 광전 변환 소자.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기층이 복수층으로 구성되고, 그들 중 한 층에 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 양쪽이 포함되는 광전 변환 소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 유기층 중 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 양쪽이 포함되는 층이 그들에 의한 벌크 헤테로 접합층인 것을 특징으로 하는 광전 변환 소자.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 상기 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 혼합비가 1:3~3:1인 광전 변환 소자.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기층의 막 두께가 20nm 이상 200nm 이하인 광전 변환 소자.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기층에 전계를 인가하는 전압 인가부를 더 구비한 광전 변환 소자.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 전압 인가부는 상기 유기층에 10^5V/m 이상 10^9V/m 이하의 전계를 인가하는 것인 광전 변환 소자.

청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 광전 변환 소자를 포함하는 이미지 센서.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

2종류 이상의 광전 변환 소자로 구성되며, 그 중 적어도 1종류의 광전 변환 소자가 제 1 항에 기재된 광전 변환 소자인 이미지 센서.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 2종류 이상의 광전 변환 소자가 적층 구조를 가지며, 그 중 적어도 1종류의 광전 변환 소자가 제 1 항에 기재된 광전 변환 소자인 이미지 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광을 전기 에너지로 변환할 수 있는 광전 변환 소자 및 이것을 사용한 이미지 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광을 전기 에너지로 변환할 수 있는 광전 변환 소자는 태양 전지, 이미지 센서 등에 이용할 수 있다. 특히, 광전 변환 소자에서 입사광으로부터 발생한 전류를 CCD나 CMOS 회로에서 판독하는 이미지 센서가 널리 사용되어 있다.

[0003] 종래, 광전 변환 소자를 사용한 이미지 센서에서는 광전 변환막을 구성하는 재료로서 무기물을 이용하고 있었다. 그러나, 무기물은 색의 선택성이 낮기 때문에 컬러 필터를 사용하여 입사광에 적, 녹 및 청의 각 색을 선택적으로 투과시켜 광전 변환막으로 각각의 광을 흡수할 필요가 있었다. 그러나, 컬러 필터를 사용하면 잘은 대상을 촬영했을 때에 대상물의 피치가 촬영 소자의 피치와 간섭하여 본래의 화상과는 다른 화상(이것을 모아레 결함이라고 함)이 발생한다. 그것을 억제하기 위해서 광학 렌즈 등이 필요해지지만, 컬러 필터와 광학 렌즈에 의해 광이용 효율 및 개구율이 낮아지는 단점이 있다.

[0004] 한편, 최근 이미지 센서의 고해상도 요구가 높아져 오고 있으며, 화소의 미세화가 진행되어 있다. 그 때문에 화소의 사이즈는 보다 작아지지만, 작아짐으로써 각 화소의 광전 변환 소자에 도달하는 광량이 감소하기 때문에 감도의 저하가 문제가 된다.

[0005] 이를 해결하기 위해서 유기 화합물을 사용한 광전 변환 소자의 연구가 이루어져 있다. 유기 화합물은 분자 구조의 설계에 의해 입사하는 광 중 특정 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수할 수 있는 점에서 컬러 필터가 불필요해진다. 또한, 흡수 계수가 높은 점에서 광이용 효율을 높게 하는 것이 가능하다.

[0006] 유기 화합물을 사용한 광전 변환 소자로서는 구체적으로는 양극에 끼워진 광전 변환막에 pn 접합 구조나 벌크 헤테로접선 구조를 도입한 구성의 소자가 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1~3 참조). 또한, 암전류의 저하 때문에 전하 저지층을 삽입한 구성의 소자도 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 4 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2009-290190호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2011-077198호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2002-076391호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허공개 평 5-129576호 공보

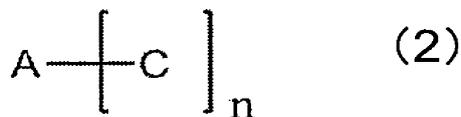
발명의 내용

[0008] 그러나, 유기 화합물을 사용한 광전 변환 소자는 특히 이미지 센서 용도에 대해서는 원리적으로 그 우위성은 확 인할 수 있지만, 실용화를 향한 기술적인 과제가 많다.

[0009] 구체적으로는 2종류 이상의 광전 변환 재료로 구성될 경우, 흡수 파장 범위가 넓어져 특정색의 선택적 흡수가 어려워지는 것이 과제로 되어 있다. 또한, 결합이 적은 안정된 막을 형성하여 암전류를 저감시키는 것이 과제로 되어 있다. 또한, 정공과 전자의 수송 밸런스를 최적화하여 광전 변환 효율을 향상하는 것이 과제로 되어 있다.

[0010] 그래서, 본 발명은 이들 종래 기술의 문제를 해결하고, 높은 색 선택성을 나타내고, 암전류가 작으며, 또한 광 전 변환 효율이 높은 광전 변환 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 본 발명은 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 적어도 한 층의 유기층이 존재하는 광전 변환 소자로서, 상기 유기층 에 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 광전 변환 소자이다.

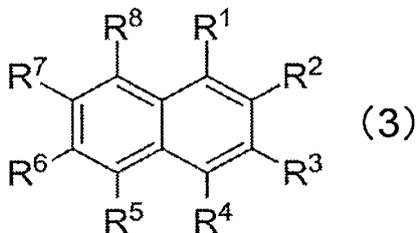


[0012]
[0013] [식 중, A는 일반식(3)으로 나타내어지는 기이며,

[0014] B는 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아미노기, 푸라닐기, 티오펜닐기, 피롤릴기, 벤조 푸라닐기, 벤조티오펜닐기, 인돌릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜닐기 및 카르바졸릴기로 이루어지는 군으로 부터 선택되는 기이며,

[0015] C는 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기이거나 또는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐 기, 알키닐기, 아릴기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로서 할로겐 또는 시아노기로 치환 된 것이며,

[0016] m 및 n은 각각 1~4의 정수를 나타낸다.



[0017]
[0018] 여기에서, R¹~R⁸은 각각 동일해도 달라도 좋고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐 기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다. R¹~R⁸은 인접하는 기가 서로 결합하여 단환 또는 축합 환을 형성해도 좋다.

[0019] 단, 일반식(1)에 있어서는 $R^1 \sim R^8$ 및 $R^1 \sim R^8$ 중 임의의 인접한 기가 서로 결합하여 형성한 단환 또는 축합환 중 어느 하나의 m개의 위치에 있어서 B와 연결하고, 일반식(2)에 있어서는 $R^1 \sim R^8$ 및 $R^1 \sim R^8$ 중 임의의 인접한 기가 서로 결합하여 형성한 단환 또는 축합환 중 어느 하나의 n개의 위치에 있어서 C와 연결한다.

[0020] 또한, 일반식(1)에 있어서의 A와 일반식(2)에 있어서의 A는 동일한 기이다]

[0021] (발명의 효과)

[0022] 본 발명에 의해 높은 색 선택성을 나타내고, 암전류가 작고, 고휘도 변환 효율을 갖는 광전 변환 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 광전 변환 소자의 일례를 나타내는 모식 단면도이다.

도 2는 본 발명의 광전 변환 소자의 일례를 나타내는 모식 단면도이다.

도 3은 본 발명의 광전 변환 소자의 일례를 나타내는 모식 단면도이다.

도 4는 본 발명의 광전 변환 소자의 일례를 나타내는 모식 단면도이다.

도 5는 1종류의 화합물로 구성되는 광전 변환층의 분자 배향 상태를 나타내는 모식도이다.

도 6은 본 발명에 있어서의 광전 변환층의 분자 배향 상태를 나타내는 모식도이다.

도 7은 골격이 다른 2종류의 화합물로 구성되는 광전 변환층의 분자 배향 상태를 나타내는 모식도이다.

도 8은 광전 변환층이 요철 구조를 갖는 광전 변환 소자의 일례를 나타내는 모식 단면도이다.

도 9는 본 발명의 이미지 센서에 있어서의 광전 변환 소자의 적층 구조의 일례를 나타내는 모식 단면도이다.

도 10은 본 발명의 이미지 센서에 있어서의 광전 변환 소자의 적층 구조의 일례를 나타내는 모식 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] <광전 변환 소자>

[0025] 본 발명의 광전 변환 소자는 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 적어도 한 층의 유기층이 존재하고, 광을 전기 에너지로 변환하는 광전 변환 소자로서, 그 유기층에 후술하는 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 것이다.

[0026] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물은 모두 가시 영역에 있어서의 광의 흡수 계수가 높은 점에서 바람직하다. 가시 영역이란 파장 400nm~700nm의 범위이다.

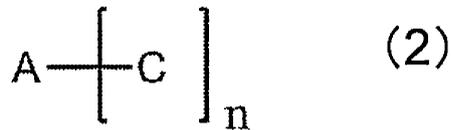
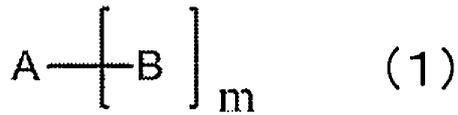
[0027] 도 1~도 4에 본 발명의 광전 변환 소자의 예를 나타낸다. 도 1은 제 1 전극(10)과 제 2 전극(20), 및 그들 사이에 개재하는 적어도 한 층의 유기층(15)을 갖는 광전 변환 소자의 예이다. 상기 유기층에 광을 전기 에너지로 변환하는 광전 변환층이 포함된다. 이하, 제 1 전극(10)이 음극, 제 2 전극(20)이 양극인 경우를 예로 들어 설명한다.

[0028] 음극과 양극 사이에는 광전 변환층 1층만으로 이루어지는 구성 이외에 도 2~도 4와 같이 전하 저지층을 삽입해도 좋다. 전하 저지층이란 전자 또는 정공을 블록하는 기능을 갖는 층이며, 음극과 광전 변환층 사이에 삽입되는 경우에는 전자 저지층(13)으로서 양극과 광전 변환층 사이에 삽입되는 경우에는 정공 저지층(17)으로서 기능한다. 광전 변환 소자는 이들 층 중 어느 1층만을 포함하고 있어도 좋고, 양쪽을 포함하고 있어도 좋다.

[0029] 광전 변환층이 2종 이상의 광전 변환 재료로 구성될 경우, 상기 광전 변환층은 2종 이상의 광전 변환 재료가 혼합된 1층이어도 좋고, 각각 1종 이상의 광전 변환 재료로 이루어지는 층이 적층된 복수층이어도 좋다. 또한, 혼합층과 각각의 단독 층이 적층된 구성이어도 좋다.

[0030] (일반식(1)과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물)

[0031] 본 발명에 있어서의 일반식(1) 및 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물에 대해서 상세를 설명한다.



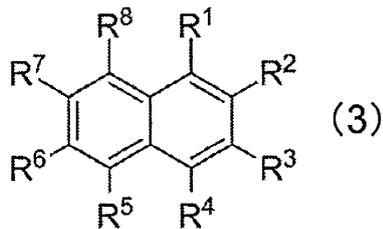
[0032]

[0033] 식 중, A는 일반식(3)으로 나타내어지는 기이며,

[0034] B는 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아미노기, 푸라닐기, 티오펜닐기, 피롤릴기, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜닐기, 인돌릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜닐기 및 카르바졸릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이며,

[0035] C는 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기이거나 또는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 아릴기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로서 할로젠 또는 시아노기로 치환된 것이며,

[0036] m 및 n은 각각 1~4의 정수를 나타낸다.



[0037]

[0038] 여기에서, R¹~R⁸은 각각 동일해도 달라도 좋고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다. R¹~R⁸은 인접하는 기가 서로 결합하여 단환 또는 축합환을 형성해도 좋다.

[0039] 단, 일반식(1)에 있어서의 R¹~R⁸ 및 R¹~R⁸ 중 임의의 인접한 기가 서로 결합하여 형성한 단환 또는 축합환 중 어느 하나의 m개의 위치에 있어서 B와 연결하고, 일반식(2)에 있어서의 R¹~R⁸ 및 R¹~R⁸ 중 임의의 인접한 기가 서로 결합하여 형성한 단환 또는 축합환 중 어느 n개의 위치에 있어서 C와 연결한다.

[0040] 또한, 일반식(1)에 있어서의 A와 일반식(2)에 있어서의 A는 동일한 기이다.

[0041] 이들 치환기 중, 수소는 중수소이어도 좋다. 또한, 알킬기란, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등의 포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 치환되어 있을 경우의 추가의 치환기에는 특별히 제한은 없고, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있다. 이 점은 이후의 기재에도 공통된다. 또한, 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 입수의 용이성이나 비용의 점으로부터 통상 1개 이상 20개 이하, 보다 바람직하게는 1개 이상 8개 이하의 범위이다.

[0042] 시클로알킬기란, 예를 들면 시클로프로필, 시클로헥실, 노보닐, 아다만틸 등의 포화 지환식 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알킬기 부분의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 3개 이상 20개 이하의 범위이다.

[0043] 알케닐기란, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 부타디에닐기 등의 2중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알케닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만,

통상 2개 이상 20개 이하의 범위이다.

- [0044] 시클로알케닐기란, 예를 들면 시클로펜테닐기, 시클로헥사디에닐기, 시클로헥세닐기 등의 2중 결합을 포함하는 불포화 지환식 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 시클로알케닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 2개 이상 20개 이하의 범위이다.
- [0045] 알킬닐기란, 예를 들면 에틸닐기 등의 3중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알킬닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 2개 이상 20개 이하의 범위이다.
- [0046] 아릴기란, 예를 들면 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 플루오레닐기, 페난트릴 기, 트리페닐레닐기, 터페닐기 등의 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 6개 이상 40개 이하의 범위이다.
- [0047] 알콕시기란, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등의 에테르 결합을 통해 지방족 탄화수소기가 결합한 관능기를 나타낸다. 이 지방족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 1개 이상 20개 이하의 범위이다.
- [0048] 알킬티오기란 알콕시기의 에테르 결합의 산소원자가 황원자로 치환된 것이다. 알킬티오기의 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알킬티오기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 1개 이상 20개 이하의 범위이다.
- [0049] 아릴에테르기란, 예를 들면 페녹시기 등 에테르 결합을 개재한 방향족 탄화수소기가 결합한 관능기를 나타내고, 방향족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 아릴에테르기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 6개 이상 40개 이하의 범위이다.
- [0050] 아릴티오에테르기란 아릴에테르기의 에테르 결합의 산소원자가 황원자로 치환된 것이다. 아릴에테르기에 있어서의 방향족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 아릴에테르기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 6개 이상 40개 이하의 범위이다.
- [0051] 아미노기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋고, 치환기로서는, 예를 들면 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0052] 푸라닐기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋고, 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0053] 티오펜닐기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋고, 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0054] 피롤릴기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋고, 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0055] 벤조푸라닐기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋고, 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0056] 벤조티오펜닐기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋고, 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0057] 인돌릴기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋고, 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0058] 디벤조푸라닐기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋고, 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0059] 디벤조티오펜닐기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋고, 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0060] 카르바졸릴기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋고, 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0061] 헤테로아릴기란 푸라닐기, 티오펜닐기, 피리딜기, 퀴놀리닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 나

프티리딜기, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜기, 인돌릴기 등의 탄소 이외의 원자를 1개 또는 복수개 환 내에 갖는 환상 방향족기를 나타내고, 이것은 무치환이어도 치환되어 있어도 상관없다. 헤테로아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 2개 이상 30개 이하의 범위이다.

- [0062] 할로겐이란 불소, 염소, 브롬, 요오드를 나타낸다.
- [0063] $R^1 \sim R^8$ 중 어느 하나의 위치에 있어서 B 또는 C와 연결한다면 A의 나프탈렌환에 있어서 $R^1 \sim R^8$ 이 결합하고 있는 근원의 탄소원자와 B 또는 C가 직접 결합하는 것을 말한다.
- [0064] $R^1 \sim R^8$ 중 임의의 인접한 기가 서로 결합하여 형성한 단환 또는 축합환 중 어느 하나의 위치에 있어서 B 또는 C와 연결한다면 그 단환 또는 축합환의 모골격을 구성하는 탄소원자 중 어느 하나와 B 또는 C가 직접 결합하는 것을 말한다. 예를 들면, R^2 와 R^3 이 서로 결합하여 6원환을 형성하고 있는 것으로 하면, 그 6원환에 있어서 또 다른 원자와 결합 가능한 4개의 탄소원자 중 어느 1개 이상과 B 또는 C가 직접 결합하는 경우를 말한다.
- [0065] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 분자 내에 B로 나타내어지는 기를 갖고 있다. B가 나타내는 기는 상술한 바와 같지만, 이들은 전자 공여성의 기이다. 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 분자 내에 전자 공여성인 B를 포함함으로써 높은 정공 수송성을 갖는다. 그 때문에 광전 변환층에서 발생한 정공을 전극층에 효율 좋게 운반할 수 있고, 높은 광전 변환 효율을 얻을 수 있다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물에 있어서 분자 내에 B를 포함함으로써 분자간 상호 작용이 억제되어 흡수 스펙트럼의 폭이 좁아진다. 따라서, 흡수 파장의 선택성이 좋아진다. 또한, 분자의 응집을 방지할 수 있기 때문에 경시적으로 안정된 높은 광전 변환 효율이 얻어진다.
- [0066] B는 아미노기, 푸라닐기, 티오펜기, 피롤릴기, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜기, 인돌릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜기 및 카르바졸릴기, 페녹시기, 메톡시기, 메틸티오기 및 페닐티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하다. 이 경우, B의 수가 증가함으로써 공역이 더 연장되기 때문에 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물의 극대 흡수 파장을 임의로 선택하는 것이 가능해진다.
- [0067] 그 중에서도 B는 벤조푸라닐기, 벤조티오펜기, 인돌릴기, 디벤조푸라닐기, 페녹시기, 메톡시기, 메틸티오기 및 페닐티오기가 보다 바람직하고, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜기, 인돌릴기가 보다 바람직하고, 벤조푸라닐기가 특히 바람직하다.
- [0068] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물이 복수의 B를 포함할 경우, 각각의 B는 동일해도 달라도 좋다.
- [0069] 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물은 분자 내에 C로 나타내어지는 기를 갖고 있다. C가 나타내는 기는 상술한 바와 같지만, 이들은 전자 수용성의 기이다. 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물은 분자 내에 전자 수용성인 C를 포함함으로써 높은 전자 수송성을 갖는다. 그 때문에 광전 변환층에서 발생한 전자를 전극층으로 효율 좋게 운반할 수 있고, 높은 광전 변환 효율을 얻을 수 있다. 또한, 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물에 있어서, 분자 내에 C를 포함함으로써 분자 간 상호 작용이 억제되어 흡수 스펙트럼의 폭이 좁아진다. 따라서, 흡수 파장의 선택성이 좋아진다. 또한, 분자의 응집을 방지할 수 있기 때문에 경시적으로 안정된 높은 광전 변환 효율이 얻어진다.
- [0070] C는 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기이거나, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 헤테로아릴기이며 할로젠 또는 시아노기로 치환된 것이 바람직하다. 이 경우, C의 수가 증가함으로써 공역이 더 연장되기 때문에 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 극대 흡수 파장을 임의로 선택하는 것이 가능해진다.
- [0071] 여기에서의 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기로서는 피리미딜기가 바람직하다. 여기에서의 아릴기로서는 페닐기가 바람직하다. 여기에서의 헤테로아릴기로서는 피리미딜기가 바람직하다.
- [0072] 그 중에서도 C는 알케닐기, 아릴기 또는 헤테로아릴기이며 시아노기로 치환된 것이 바람직하고, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 로 나타내어지는 기, 시아노기로 치환된 페닐기, 시아노기로 치환된 피리미딜기가 특히 바람직하다.
- [0073] 또한, C는 알킬기 또는 아릴기 있어서 할로겐으로 치환된 것도 마찬가지로 바람직하고, 불소로 치환된 것이 전자 수용성이 가장 높은 점에서 보다 바람직하고, 불소로 치환된 페닐기가 특히 바람직하다.
- [0074] 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물이 복수의 C를 포함할 경우, 각각의 C는 동일해도 달라도 좋다.
- [0075] 또한, $R^1 \sim R^8$ 중 나머지의 기는 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기 및 아릴기 중

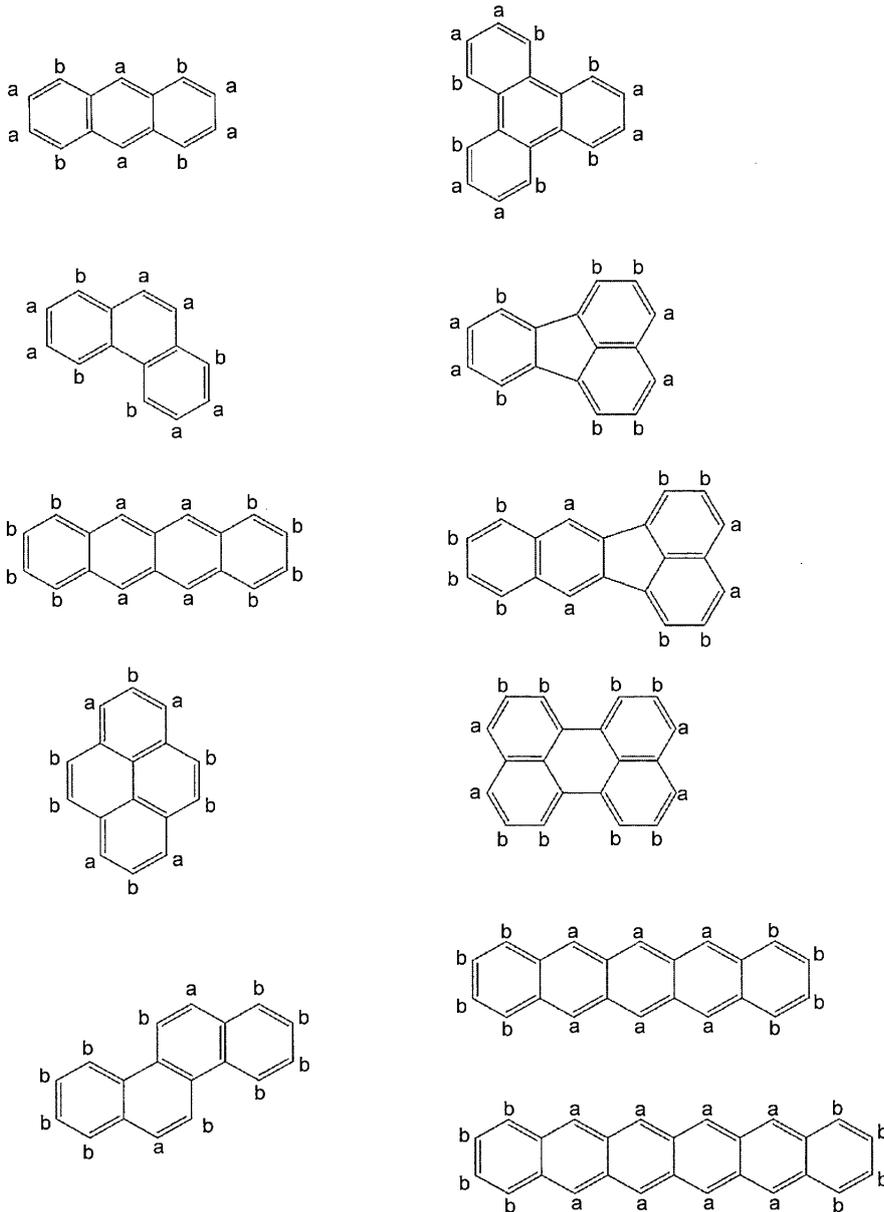
으로부터 어느 기를 선택해도 좋다. 진공 증착이 용이해진다는 관점으로부터 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물 및 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 분자량이 300~700이 되도록 치환기가 적당히 조합되는 것이 바람직하다. 이들 기 중에서도 흡수 스펙트럼에 있어서 좁은 반값폭을 얻기 쉬운 점에서 수소가 바람직하다.

[0076] 일반식(3)으로 나타내어지는 기에 있어서, R^1 ~ R^8 은 임의의 인접하는 기(예를 들면, 일반식(3)의 R^1 과 R^2)가 서로 결합하여 공역의 축합환을 형성해도 좋다. 특히 일반식(3)으로 나타내어지는 골격은 π 전자 상호 작용의 형성에 의해 전하 수송 성 향상에 크게 기여한다. 그리고 형성된 축합환의 환 수는 전체적으로 3환 이상이 됨으로써 전하 수송성의 향상 효과가 현저해진다. 또한, 3환 이상의 축합환이면 가시 영역에서의 흡수 파장과 높은 전하 수송성을 갖게 하는 것이 가능해진다.

[0077] 높은 전하 수송성을 실현하기 위해서는 바람직하게는 A가 전체로 3~6환으로 이루어지는 축합환을 형성하는 것이며, 보다 바람직하게는 A가 전체로 4~6환으로 이루어지는 축합환을 형성하는 것이며, 더 바람직하게는 A가 전체로 4~5환으로 이루어지는 축합환을 형성하는 것이며, 특히 바람직하게는 A가 전체로 4환으로 이루어지는 축합환을 형성하는 것이다. 환 수를 이들 범위로 설정함으로써 진공 증착에 최적의 분자량이 된다. 또한, 환 수가 증가함으로써 공역이 연장되기 때문에 흡수 스펙트럼이 장파장화되므로 환 수를 조정하여 흡수 파장을 임의로 설정하는 것도 가능하다.

[0078] 축합환의 구성 원소로서는 정공과 전자를 함께 수송 가능한 재료가 되는 점에서 탄소가 바람직하다. 단, 에너지 준위를 조정하는 경우나, 정공 또는 전자 중 어느 하나의 수송성을 높이는 경우는 이것에 한정되지 않고, 탄소 이외에도 질소, 산소, 황, 인 및 규소로 선택되는 원소를 포함하는 구성을 취해도 좋다. 또한, 축합환이 별도의 환과 더 축합해도 좋다.

[0079] 바람직한 일반식(3)으로 나타내어지는 골격의 예로서는 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 피렌, 크리센, 트리페닐렌, 플루오란텐, 벤조플루오란텐, 페틸렌, 펜타센, 헥사센 등의 환 구조를 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 이들 골격을 사용할 경우, 치환기 B 및 치환기 C의 연결 위치는 결합 가능한 탄소원자와 연결하는 것이면 어느 위치에서도 좋지만, 합성의 용이함의 관점으로부터 이하에 나타내는 골격의 결합 위치 중 a의 개소를 사용하는 것이 바람직하다.



[0080]

[0081]

일반식(3)으로 나타내어지는 골격에 결합하는 치환기 B의 수 m 이나 치환기 C의 수 n 은 특별히 한정되지 않지만, 통상 1 이상 8 이하의 범위이다. 치환기 B나 치환기 C의 수를 늘림으로써 일반식(1) 및 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 흡수 스펙트럼이 장파장화된다. 그래서, 치환기 B나 치환기 C의 수를 조정함으로써 일반식(1) 및 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 극대 흡수 파장을 임의로 선택하는 것이 가능하다.

[0082]

m 및 n 은 색 선택성 향상의 관점으로부터 일반식(1) 및 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 흡수 스펙트럼이 같은 파장 범위가 되도록 설정되는 것이 바람직하다. 같은 파장 범위란 엄밀하게 같은 것을 필요로 하는 것은 아니다. 구체적으로는 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물의 극대값과, 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 흡수 스펙트럼의 극대값의 차가 50nm 이하인 것이 바람직하다.

[0083]

일례로서는 $m=n$ 인 것이 바람직하다.

[0084]

또한, 예를 들면 치환기 B로서 벤조푸라닐기, 치환기 C로서 디시아노비닐기를 사용한 경우에는 디시아노비닐기의 편이 장파장 시프트되기 쉬운 점에서 $m>n$ 인 것이 바람직하고, $m=n+2$ 인 것이 더욱 바람직하다. 이와 같이, 치환기 B와 치환기 C에서 흡수 스펙트럼의 시프트 폭이 다를 경우에는 반드시 $m=n$ 이 아니어도 좋다.

[0085]

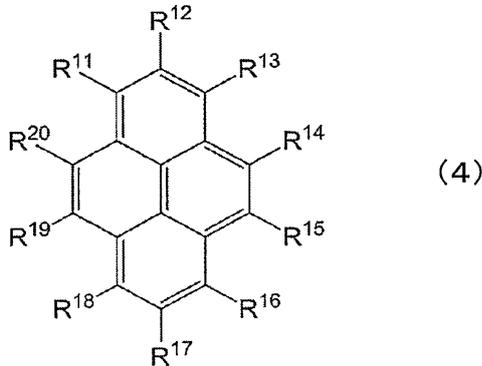
m 은 보다 바람직하게는 1~3이며, 더 바람직하게는 3이다. n 은 보다 바람직하게는 1~3이며, 더 바람직하게는 1이다.

[0086]

치환기 B나 치환기 C가 일반식(3)으로 나타내어지는 골격에 복수 결합할 경우에는 각각의 치환기는 동일한 종류

이어도 다른 종류이어도 좋다.

[0087] 이들 골격 중에서 피렌, 페릴렌, 펜타센, 헥사센은 전하 수송능이 양호한 점에서 바람직하고, 특히 일반식(4)으로 나타내어지는 피렌은 합성의 용이함, 높은 광 흡수 계수, 우수한 파장 선택성의 점으로부터 바람직한 골격으로서 들 수 있다.



[0088]

[0089] 여기에서, 일반식(4)의 R¹¹~R²⁰은 각각 동일해도 달라도 좋고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다. R¹¹~R²⁰은 인접하는 기가 서로 결합하여 단환 또는 축합환을 형성해도 좋다. 단, 일반식(4)에 있어서는 R¹¹~R²⁰ 및 R¹¹~R²⁰ 중 임의의 인접한 기가 서로 결합하여 형성한 축합환 중 어느 하나의 위치에 있어서 치환기 B 또는 치환기 C 중 어느 하나와 연결한다.

[0090] 치환기 B 및 치환기 C는 일반식(4)으로 나타내어지는 피렌 골격의 R¹¹~R²⁰ 중 어느 위치에 배치되어도 좋지만, 합성의 용이함으로부터 R¹¹, R¹³, R¹⁶ 및 R¹⁸ 중 적어도 하나의 위치 또는 R¹² 및 R¹⁷ 중 적어도 하나의 위치에 치환되는 것이 바람직하다. 또한, 치환기 B 및 치환기 C의 위치를 R¹¹, R¹³, R¹⁶, R¹⁸에 배치하면 전자구름의 확대가 양호해지기 때문에 전하 수송성이 향상되는 점에서 보다 바람직하다.

[0091] 피렌 골격에 배치하는 치환기의 수는 목적으로 하는 흡수 파장에 따라 임의로 설정된다. 진공 증착이 용이해지도록 화합물의 분자량이 300~700이 되도록 설정되는 점에서 B이 C의 수도 포함하여 통상 1 이상 4 이하이다.

[0092] R¹¹~R²⁰은 상기 중에서도 수소 또는 아릴기인 것이 바람직하다. 특히, R¹¹, R¹³, R¹⁶ 및 R¹⁸ 중 치환기 B 및 치환기 C가 아닌 부분(이들을 「나머지 R」이라고 함)이 수소 또는 아릴기인 것이 바람직하다. 또한, 나머지 R은 전부 수소인 것이 특히 바람직하다.

[0093] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물은 광전 변환 소자에 있어서 유기층 중의 어느 층에 포함되어 있어도 좋고, 유기층이 복수층으로 구성되고, 그들 중 한 층에 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물 양쪽이 포함되는 것이 바람직하다.

[0094] 또한, 그 층은 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물에 의한 벌크 헤테로 접합층인 것이 바람직하다. 벌크 헤테로 접합층에 대해서는 후술한다.

[0095] 또한, 그 층은 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 혼합비가 1:3~3:1인 것이 바람직하다.

[0096] 광전 변환층의 구성으로서 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물을 공증착 등의 방법에 의해 동일층 내에 혼합시킨 벌크 헤테로 접합층인 것이 바람직하다. 벌크 헤테로 접합층을 형성함으로써 광전 변환층이 안정된 아모퍼스 구조를 형성할 수 있다.

[0097] 또한, 벌크 헤테로 접합층이란 2종 이상의 화합물이 1층 중에 랜덤하게 혼합되어 화합물끼리가 나노 레벨로 접합한 구조이다. 또한, 아모퍼스란 비결정성이며 또한 박막 표면이 평탄한 구조이다. 그리고, 이 광전 변환층이 안정된 아모퍼스 구조를 형성함으로써 광전 변환 소자에 있어서 광을 조사하지 않을 때에 흐르는 전류(이것을 「암전류」라고 함)를 저감시킬 수 있다. 암전류를 저감시키면 광 조사 시에 흐르는 전류(이것을 「광전류」라고 함)와 암전류의 콘트라스트가 증대하기 때문에 노이즈가 적은 고성능의 촬영 소자를 실현할 수 있다.

[0098] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물이 벌크 헤테로 접합층을 형성함으로써

써 안정된 아모퍼스 구조를 형성하는 이유를 도 5~도 8을 사용하여 설명한다.

- [0099] 도 5~도 7은 광전 변환막에 있어서의 화합물 분자의 배향 상태를 나타낸 모식도이다. 또한, 도 8은 광전 변환 소자의 모식 단면도이다.
- [0100] 우선, 도 5(a)에 나타내는 바와 같이 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물(31)에서만 형성된 광전 변환막의 경우나, 도 5(b)에 나타내는 바와 같이 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물(32)에서만 형성된 광전 변환막은 동일 분자의 π 전자 간에 약한 인력이 작용하기 때문에 분자가 규칙 바르게 배열된 응집 구조가 된다. 그 때문에 광전 변환막은 결정화되기 쉽다. 광전 변환막이 결정화함으로써 광전 변환층의 표면은 도 8에 나타내는 바와 같은 요철 구조가 된다. 그러면, 광전 변환 소자에 있어서 광전 변환막에 전계를 인가했을 때에 요철 구조의 막 두께가 얇은 부분에 집중적으로 전계가 가해지기 쉬워지는 점에서 암전류의 증가를 야기한다.
- [0101] 한편, 도 6에 나타내는 바와 같이 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물(31)과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물(32)이 랜덤하게 혼합된 벌크 헤테로 접합층의 경우, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물은 가령 동일 골격을 갖고 있어도 치환기가 각각 다르기 때문에 응집 구조를 취하기 어려워지기 쉽다. 그 결과, 아모퍼스한 광전 변환막이 형성된다. 아모퍼스한 광전 변환막이 형성되면, 막 표면은 도 4에 도시하는 바와 같이 평탄한 구조가 되기 때문에 광전 변환 소자에 있어서 광전 변환막 전체에 균일한 전계가 가해져 암전류를 저감시키는 것이 가능해진다.
- [0102] 또한, 도 7에 나타내는 바와 같이 골격이 다른 화합물(33)과 화합물(34)로 형성된 광전 변환막의 경우, 광전 변환층의 일부는 아모퍼스 구조가 되지만, 동일 골격의 화합물끼리 응집 구조를 취하기 쉬워진다. 그 때문에 광전 변환막이 결정화되기 쉽고, 광전 변환층의 표면은 도 8과 마찬가지로 요철 구조가 되기 쉽다. 그 때문에 광전 변환 소자에 있어서 광전 변환막에 전계를 인가했을 때에 요철 구조의 막 두께가 얇은 부분에 집중적으로 전계가 가해지기 쉬워지는 점에서 암전류의 증가를 야기한다.
- [0103] 따라서, 골격이 동일하며, 치환기가 다른 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물을 조합하여 동일층 내에 혼합시킨 광전 변환층의 구성이 가장 바람직한 형태이다.
- [0104] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 혼합비는 정공과 전자의 수송 밸런스의 관점에서부터 몰비로 (일반식(1)으로 나타내어지는 화합물):(일반식(2)으로 나타내어지는 화합물)=1:3~3:1의 범위로 하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 (일반식(1)으로 나타내어지는 화합물):(일반식(2)으로 나타내어지는 화합물)=2:3~3:2이며, 보다 바람직하게는 (일반식(1)으로 나타내어지는 화합물):(일반식(2)으로 나타내어지는 화합물)=1:1이다.
- [0105] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물은 전하 수송성이 높은 일반식(3)으로 나타내어지는 방향족 축합 다환 골격을 갖고 있기 때문에 효율 좋게 전하를 운반할 수 있다. 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물의 전하 이동도(즉, 정공 이동도)와 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 전하 이동도(즉, 전자 이동도)는 각각 $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 각각 $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상, 더 바람직하게는 각각 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상이다.
- [0106] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물은 같은 골격을 갖고 있기 때문에 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물의 정공 이동도와 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 전자 이동도에 큰 차이가 생기지 않는다. 그 때문에 정공과 전자의 수송 밸런스가 양호해져 광전 변환 효율의 향상으로 이어진다.
- [0107] 또한, 본 명세서에 있어서의 전하 이동도란 공간 전하 제한 전류법(SCLC법)에 의해 측정된 이동도이다. 참고 문헌으로서는 Adv. Funct. Mater., Vol. 16(2006)의 701페이지 등을 들 수 있다.
- [0108] 유기층의 막 두께는 전류 리크의 억제나 소비 전력의 저하의 관점에서부터 20nm 이상 200nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0109] 또한, 일반적으로 유기 박막의 흡수 스펙트럼의 형상은 골격의 종류에 따라 크게 변화되지만 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과, 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물은 분자 내에 같은 골격인 일반식(3)의 구조를 갖고 있기 때문에 각각의 흡수 스펙트럼의 형상은 거의 유사형이 된다. 그 때문에 본 발명과 같이 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물이 모두 광전 변환층에 포함되는 구성인 경우, 흡수 스펙트럼의 형상이 샤프해져 색 선택성을 향상하는 것이 가능해진다.
- [0110] 한편, 골격의 종류가 다른 화합물끼리를 조합하여 광전 변환층을 형성할 경우, 각각 화합물의 흡수 스펙트럼의

형상이 다르기 때문에 흡수 스펙트럼의 형상이 브로드해지기 쉽지만, 이것은 태양 전지 등과 같이 가시 영역 전체의 광을 흡수하는 용도에 적합하게 사용되는 것이다.

- [0111] 이미지 센서에 적용할 경우에는 적색광·녹색광·청색광 등과 같이 특정 파장 영역의 광을 각각 선택적으로 흡수할 필요가 있으므로 색 선택성이 양호한 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물이 동일층 내에 혼합시킨 광전 변환층의 구성이 가장 바람직한 형태라고 할 수 있다.
- [0112] 여기에서, 적색광이란 대략 580~720nm의 파장 영역, 녹색광이란 대략 480~620의 파장 영역, 청색광이란 대략 380~520nm의 파장 영역을 나타낸다.
- [0113] 이미지 센서로서 색 선택성을 양호하게 하기 위해서는 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물 양쪽을 포함하는 광전 변환층의 흡수 스펙트럼이 이들 적색광·녹색광·청색광의 각 파장 영역에 있는 것이 바람직하다.
- [0114] 즉, 적색광의 경우에는 상기 광전 변환층의 흡수 스펙트럼이 대략 580~720nm의 파장 영역에 있는 것이 바람직하다. 마찬가지로 녹색광의 경우에는 대략 480~620의 파장 영역에, 청색광의 경우에는 대략 380~520nm의 파장 영역에 있는 것이 바람직하다.
- [0115] 이 때문에 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물을 포함하는 광전 변환층의 흡수 스펙트럼의 반값 폭은 120nm 이하인 것이 바람직하고, 100nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0116] 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물 각각의 흡수 스펙트럼의 반값 폭은 양호한 색 선택성과 색 재현성을 양립시키는 관점으로부터 모두 25nm 이상 100nm 이하인 것이 바람직하고, 40nm 이상 100nm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0117] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물의 흡수 스펙트럼의 극대값과, 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 흡수 스펙트럼의 극대값의 차는 50nm 이하인 것이 바람직하고, 40nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 이에 따라 흡수 스펙트럼의 피크가 단일이 되어 색 선택성이 향상한다.
- [0118] 이어서, 광전 변환 소자를 구성하는 광전 변환층에 대하여 설명한다.
- [0119] (광전 변환층)
- [0120] 광전 변환층이란 입사광을 흡수하여 전하를 발생시키는 광전 변환이 생기는 층이다. 이것은 단독의 광전 변환 재료로 구성되어도 좋지만, p형 반도체 재료와 n형 반도체 재료로 구성되는 것이 바람직하다. 이때, p형 반도체 재료와 n형 반도체 재료는 각각 단독이어도 복수이어도 좋다. 광전 변환층에서는 광전 변환 재료가 광을 흡수하여 여기자를 형성한 후, 전자와 정공이 각각 n형 반도체 재료와 p형 반도체 재료에 의해 분리된다. 이렇게 분리된 전자와 정공은 각각 전도 준위와 가전자준위를 통해 양극까지 흘러 전기 에너지를 발생시킨다.
- [0121] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물은 가시 영역에서의 높은 광 흡수 계수와 높은 전하 수송성을 갖는 점에서 유기층 중에서도 특히 광전 변환층에 사용되는 것이 바람직하다. 또한, 광전 변환층이 2종류 이상의 광전 변환 소자 재료로 구성되어 있고, 그 중 2종류가 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0122] 광전 변환층이 p형 반도체 재료 및 n형 반도체 재료의 2종류의 광전 변환 재료로 구성될 경우, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 p형 반도체 재료로서 사용되는 것이 바람직하고, 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물은 n형 반도체 재료로서 사용되는 것이 바람직하다. 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 분자 내에 전자 공여성인 B를 포함하는 점에서 전자보다 정공을 수송하기 쉬운 성질을 갖고 있고, 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물은 분자 내에 전자 수용성인 C를 포함하는 점에서 정공보다 전자를 수송하기 쉬운 성질을 가지고 있기 때문이다.
- [0123] 여기에서 말하는 n형 반도체 재료란 전자 수용성이 있어 전자를 수송하기 쉬운 성질(전자 친화력이 큼)을 갖는 전자 수송성의 반도체 재료를 나타낸다. p형 반도체 재료란 전자 공여성이 있어 전자를 방출하기 쉬운 성질(이온화 퍼텐셜이 작음)을 갖는 정공 수송성의 반도체 재료를 나타낸다.
- [0124] 즉, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물의 이온화 퍼텐셜을 I_{p1} , 전자 친화력을 E_{a1} 로 나타내고, 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 이온화 퍼텐셜을 I_{p2} , 전자 친화력을 E_{a2} 로 나타내면, $I_{p1} < I_{p2}$ 이며 또한 $E_{a1} < E_{a2}$ 가 되는 것이 바람직하다. 이 구성을 채용함으로써 광전 변환 소자로서 고효율이며 우수한 기능을 발휘할 수 있다. 이것

은 입사광에 의해 생성한 정공과 전자가 소멸하기 전에 정공과 전자가 각각 p형 반도체와 n형 반도체를 흘러가기 때문이다.

- [0125] 여기서, 이온화 포텐셜이란 화합물 분자의 궤도 중 가장 에너지가 높은 점유 궤도와 진공 준위의 에너지 차로 정의되고, 자외광 전자 분광법을 사용하여 그 값이 측정된다. 또한, 전자 친화력이란 화합물의 분자의 궤도 중 가장 에너지가 낮은 공궤도와 진공 준위의 에너지 차로 정의되며, 이온화 포텐셜의 측정값과 밴드 갭의 측정값의 차로부터 구해진다.
- [0126] 또한, 밴드 갭을 E(eV), 자외·가시 분광법에 의해 측정된 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측의 흡수 단파장을 λ (nm)로 나타내면, 밴드 갭은 $E=1240/\lambda$ 가 되는 식에 대입하여 구해진다.
- [0127] 본 발명의 광전 변환 소자는 광전 변환층에 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물 및 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물만을 포함하는 구성에는 한정되지 않는다. 예를 들면, 전자 저지층의 정공 수송성을 향상시키거나 캐리어 발생수를 늘리거나 하기 위해서 광전 변환층에 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물 및 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물 양쪽을 포함하며, 또한 전자 저지층에 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 포함하는 구성이어도 좋다. 또한, 정공 저지층의 전자 수송성을 향상시키거나 캐리어 발생수를 늘리거나 하기 위해서 광전 변환층에 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물 및 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물 양쪽을 포함하며, 또한 정공 저지층에 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물을 포함하는 구성이어도 좋다. 또한, 소자 전체의 광 흡수성을 향상시킬 목적으로 전자 저지층이나 정공 저지층에 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물 및 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물 양쪽을 포함하는 구성이어도 좋다.
- [0128] 광전 변환층을 구성하는 광전 변환 재료는 상술한 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물만으로 구성되는 것이 바람직하지만, 이것에 한정되지 않는다. 캐리어 밸런스나 광 흡수대의 조정 또는 광 흡수 효율 향상을 위하여 이전부터 광전 변환 재료로서 알려져 있던 재료를 광전 변환층에 더 포함해도 좋다.
- [0129] 예를 들면, p형 반도체 재료는 이온화 포텐셜이 비교적 작고, 전자 공여성이 있어 정공 수송성 화합물이면 어느 유기 화합물이어도 좋다. p형 유기 반도체 재료의 예로서는 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 트리페닐렌, 페릴렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인덴 등의 축합 다환 방향족 유도체를 갖는 화합물이나 그 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 푸란 유도체, 티오펜 유도체, 피롤 유도체, 벤조푸란 유도체, 벤조티오펜 유도체, 인돌 유도체, 피라졸린 유도체, 디벤조푸란 유도체, 디벤조티오펜 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐-1,1'-디아민 등의 방향족 아민 유도체, 스티릴아민 유도체, 벤지딘 유도체, 폴피린 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 퀴나크리돈 유도체 등을 들 수 있다. 특히, 축합 다환 방향족 유도체를 갖는 화합물이나, 퀴나크리돈 유도체는 정공 수송성이 우수하므로 바람직한 재료이다.
- [0130] 폴리머계에서는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리티오펜 유도체를 들 수 있지만 특히 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0131] 바람직한 p형 반도체 재료로서는 상기 재료군을 사용할 수 있지만 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0132] n형 반도체 재료는 전자 친화력이 높고, 전자 수송성의 화합물이면 어느 재료이어도 좋다. n형 반도체 재료의 예로서는 나프탈렌, 안트라센 등의 축합 다환 방향족 유도체, 4,4'-비스(디페닐에테닐)비페닐로 대표되는 스티릴계 방향족 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 피롤로피롤 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 방향족 아세틸렌 유도체, 알다진 유도체, 피로메텐 유도체, 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체, 이미다졸, 티아졸, 티아디아졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸 등의 아졸 유도체 및 그 금속착체, 안트라퀴논이나 디페노퀴논 등의 퀴논 유도체, 인옥사이드 유도체, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III) 등의 퀴놀리놀 착체, 벤조퀴놀리놀 착체, 히드록시아졸 착체, 아조메틴 착체, 트로폴론 금속 착체 및 플라보놀 금속 착체 등의 각종 금속 착체를 들 수 있다.
- [0133] 또한, 분자 내에 니트로기, 시아노기, 할로겐 또는 트리플루오로메틸기를 갖는 유기 화합물이나, 퀴논계 화합물, 말레산 무수물, 프탈산 무수물 등의 산 무수물계 화합물, C60, PCBM 등의 풀러렌 및 풀러렌 유도체 등도 들 수 있다.
- [0134] 또한, 탄소, 수소, 질소, 산소, 규소, 인 중으로부터 선택되는 원소로 구성되며, 전자 수용성 질소를 포함하는 헤테로아릴환 구조를 갖는 화합물도 들 수 있다. 여기에서 말하는 전자 수용성 질소란 인접 원자와의 사이에 다중 결합을 형성하고 있는 질소원자를 나타낸다. 질소원자가 높은 전자 음성도를 갖는 점에서 상기 다중 결합은 전자 수용적인 성질을 갖는다. 그 때문에, 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환은 높은 전자 친화성을

갖고, n형 반도체 재료로서 바람직하다.

- [0135] 전자 수용성 질소를 포함하는 헤테로아릴환으로서는, 예를 들면 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환, 퀴놀린환, 퀴녹살린환, 나프티리딘환, 피리미도피리미딘환, 벤조퀴놀린환, 페난트롤린환, 이미다졸환, 옥사졸환, 옥사디아졸환, 트리아졸환, 티아졸환, 티아디아졸환, 벤조옥사졸환, 벤조티아졸환, 벤즈이미다졸환, 페난트로이미다졸환 등을 들 수 있다.
- [0136] 이들 헤테로아릴환 구조를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 벤즈이미다졸 유도체, 벤즈옥사졸 유도체, 벤즈티아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 피라진 유도체, 페난트롤린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 퀴놀린 유도체, 벤조퀴놀린 유도체, 비피리딘이나 터피리딘 등의 올리고피리딘 유도체, 퀴녹살린 유도체 및 나프티리딘 유도체 등을 바람직한 화합물로서 들 수 있다. 그 중에서도 트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠 등의 이미다졸 유도체, 1,3-비스[(4-tert-부틸페닐)1,3,4-옥사디아졸릴]페닐렌 등의 옥사디아졸 유도체, N-나프틸-2,5-디페닐-1,3,4-트리아졸 등의 트리아졸 유도체, 바소쿠프로인이나 1,3-비스(1,10-페난트롤린-9-일)벤젠 등의 페난트롤린 유도체, 2,2'-비스(벤조[h]퀴놀린-2-일)-9,9'-스피로비플루오렌 등의 벤조퀴놀린 유도체, 2,5-비스(6'-(2',2"-비피리딜))-1,1-디메틸-3,4-디페닐실롤 등의 비피리딘 유도체, 1,3-비스(4'-(2,2' : 6'2"-터피리디닐))벤젠 등의 터피리딘 유도체, 비스(1-나프틸)-4-(1,8-나프티리딘-2-일)페닐포스핀옥사이드 등의 나프티리딘 유도체가 전자 수송능의 관점으로부터 바람직하게 사용된다.
- [0137] 바람직한 n형 반도체 재료로서는 상기 재료군을 사용할 수 있지만 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0138] 이어서, 광전 변환 소자를 구성하는 전극이나 전하 저지층에 대하여 설명한다.
- [0139] (양극 및 음극)
- [0140] 본 발명의 광전 변환 소자에 있어서, 음극과 양극은 소자 중에서 제작된 전자 및 정공을 흘려 충분히 전류를 흐르게 하기 위한 역할을 갖는 것이다. 이들은 광을 광전 변환층에 들어가게 하기 위해서 적어도 한쪽은 투명 또는 반투명한 것이 바람직하다. 통상 기판 상에 형성되는 음극을 투명 전극으로 하는 것이 바람직하다.
- [0141] 음극은 정공을 광전 변환층으로부터 효율 좋게 추출할 수 있어 투명한 재료이면 좋다. 재료로서는 산화주석, 산화인듐, 산화주석인듐(ITO) 등의 도전성 금속 산화물, 또는 금, 은, 크롬 등의 금속, 요오드화구리, 황화구리 등의 무기 도전성 물질, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 폴리머 등이 바람직하고, ITO 유리나 네사 유리를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0142] 투명 전극의 저항은 소자로 제작된 전류를 충분히 흘릴 수 있는 정도이면 좋고, 소자의 광전 변환 효율의 관점으로부터는 저저항인 것이 바람직하다. 예를 들면, 300Ω/□ 이하의 ITO 기판이면 소자 전극으로서 기능하므로 저저항품을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0143] ITO의 두께는 저항값에 맞춰서 임의로 선택할 수 있지만, 통상 50~300nm 사이에서 사용되는 경우가 많다. ITO막 형성 방법은 전자선 빔법, 스퍼터링법, 화학 반응법 등 특별히 제한을 받는 것은 아니다.
- [0144] 유리 기판은 소다라임 유리, 무알칼리 유리 등이 사용되며, 또한 두께도 기계적 강도를 유지하는데도 충분한 두께가 있으면 좋으므로 0.5mm 이상이면 충분하다. 유리의 재질은 유리로부터의 용출 이온이 적은 편이 좋으므로 무알칼리 유리가 바람직하고, 또한 SiO₂ 등의 배리어 코팅을 실시한 소다라임 유리도 사용할 수 있다. 또한, 음극이 안정적으로 기능하는 것이라면 기판은 유리일 필요는 없고, 예를 들면 플라스틱 기판 상에 양극을 형성해도 좋다.
- [0145] 양극은 전자를 광전 변환층으로부터 효율 좋게 추출할 수 있는 물질이 바람직하고, 백금, 금, 은, 구리, 철, 주석, 아연, 알루미늄, 인듐, 크롬, 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 세슘, 스트론튬 등을 들 수 있다. 전자 추출 효율을 들어 소자 특성을 향상시키기 위해서는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 세슘과 같은 저일함수 금속 또는 이들을 포함하는 합금이 유효하다.
- [0146] 후술하는 정공 저지층으로서 사용되는 화합물에 미량의 리튬이나 마그네슘, 세슘(진공 증착의 막 두께 측정기 표시에서 1nm 이하)을 도핑한 것을 안정성이 높은 양극으로서 사용하는 방법도 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0147] 또한, 불화 리튬과 같은 무기염의 사용도 가능하다.
- [0148] 또한, 전극 보호를 위해서 백금, 금, 은, 구리, 철, 주석, 알루미늄, 인듐 등의 금속 또는 이들 금속을 사용한 합금, 그리고 실리카, 티타니아, 질화규소 등의 무기물, 폴리비닐알코올, 염화비닐, 탄화수소계 고분자 등을 적

층하는 것이 바람직하다.

- [0149] 전극의 제작법으로서는 저항 가열법, 전자선 빔법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 코팅법 등이 바람직하다.
- [0150] 또한, 이미지 센서로서 사용하는 경우에 있어서는 양극에 대하여 음극이 부의 전위가 되도록 외부로부터 전계를 인가하는 것이 바람직하다. 광전 변환층에 있어서 발생한 전자가 양극측에 정공이 음극측으로 유도되기 쉬워지므로 광전 변환 효율을 향상시키는 효과가 발생하기 때문이다. 따라서, 광전 변환 소자는 유기층에 전압을 인가하는 전압 인가부를 구비하는 것이 바람직하다.
- [0151] 이 경우, 인가 전압으로서는 광전 변환 효율을 향상시켜 전류 리크를 억제하는 관점으로부터 10^5V/m 이상 10^9V/m 이하인 것이 바람직하다.
- [0152] 또한, 양극과 음극 사이에 전계를 인가하지 않아도 양극과 음극을 연결하여 폐회로로 했을 때에 내장 전계에 의해 광전 변환 소자에 전하가 흐르므로 본 발명의 광전 변환 소자를 광기 전력성 소자로서 사용하는 것도 가능하다.
- [0153] (전하 저지층)
- [0154] 전하 저지층이란 광전 변환층에서 광전 변환된 전자 및 정공을 효율 좋게 또한 안정되게 전극으로부터 인출하기 위해서 사용되는 층이며, 전자를 저지하는 전자 저지층과 정공을 저지하는 정공 저지층을 들 수 있다. 이들은 무기물로 구성되어도 좋고, 유기 화합물로 구성되어도 좋다. 또한, 무기물과 유기 화합물의 혼합층으로 이루어 지져 있어도 좋다.
- [0155] 정공 저지층이란 광전 변환층에서 생성된 정공이 양극측으로 흘러 전자와 재결합하는 것을 저지하기 위한 층이다. 각 층을 구성하는 재료의 종류에 따라서는 이 층을 삽입함으로써 정공과 전자의 재결합이 억제되어 광전 변환 효율이 향상한다. 따라서, 정공 저지성 재료는 광전 변환 재료보다 HOMO 레벨이 에너지적으로 낮은 것이 좋다.
- [0156] 광전 변환층으로부터의 정공의 이동을 효율 좋게 저지할 수 있는 화합물이 바람직하고, 구체적으로는 8-히드록시퀴놀린알루미늄으로 대표되는 퀴놀리놀 유도체 금속 착체, 트로폴론 금속착체, 플라보놀 금속착체, 페틸렌 유도체, 페리논 유도체, 나프탈렌 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 알다진 유도체, 비스스티릴 유도체, 피라진 유도체, 비피리딘, 터피리딘 등의 올리고 피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체, 퀴놀린 유도체, 방향족 인옥사이드 화합물 등이 있다. 이들의 정공 저지 재료는 단독으로도 사용되지만, 다른 정공 저지 재료와 적층 또는 혼합해서 사용해도 상관없다.
- [0157] 전자 저지층이란 광전 변환층에서 생성된 전자가 음극측으로 흘러 정공과 재결합하는 것을 저지하기 위한 층이다. 각 층을 구성하는 재료의 종류에 따라서는 이 층을 삽입함으로써 정공과 전자의 재결합이 억제되어 광전 변환 효율이 향상한다. 따라서, 전자 저지성 재료는 광전 변환 재료보다 LUMO 레벨이 에너지적으로 높은 것이 좋다.
- [0158] 광전 변환층으로부터의 전자의 이동을 효율 좋게 저지할 수 있는 화합물이 바람직하고, 구체적으로는 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-4,4'-디페닐-1,1'-디아민, N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐-1,1'-디아민 등의 트리페닐아민류, 비스(N-알킬카르바졸) 또는 비스(N-알킬카르바졸)류, 피라졸린 유도체, 스틸벤계 화합물, 디스티릴 유도체, 히드라존계 화합물, 옥사디아졸 유도체나 프탈로시아닌 유도체, 폴피린 유도체로 대표되는 복소환 화합물, 폴리머계에서는 상기 단량체를 측쇄에 갖는 폴리카보네이트나 스티렌 유도체, 폴리비닐카르바졸, 폴리실란, PEDOT/PSS 등을 들 수 있지만, 소자 제작에 필요한 박막을 형성하고, 광전 변환층으로부터 정공을 추출할 수 있고, 또한 정공을 수송할 수 있는 화합물이면 좋다. 이들 전자 저지 재료는 단독이어도 사용되지만, 다른 전자 저지 재료와 적층 또는 혼합해서 사용해도 상관없다.
- [0159] 이상의 정공 저지층, 전자 저지층은 단독 또는 2종류 이상의 재료를 적층, 혼합하거나 고분자 결합체로서 폴리염화비닐, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리(N-비닐카르바졸), 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부타디엔, 탄화수소수지, 케톤 수지, 페녹시 수지, 폴리술폰, 폴리아미드, 에틸셀룰로오스, 아세트산비닐, ABS 수지, 폴리우레탄 수지 등의 용제 가용성 수지나, 페놀 수지, 크실렌 수지, 석유 수지, 우레아 수지, 멜라민수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지 등의 경화성 수지 등에 분산시켜서 사용하는 것도 가능하다.
- [0160] 유기층의 형성 방법은 저항 가열 증착, 전자빔 증착, 스퍼터링, 분자 적층법, 코팅법 등 특별히 한정되는 것은

아니지만, 통상은 저항 가열 증착, 전자빔 증착이 특성면에서 바람직하다.

[0161] <이미지 센서>

[0162] 본 발명의 광전 변환 소자는 이미지 센서에 적합하게 이용할 수 있다. 이미지 센서는 광학적인 영상을 전기적인 신호로 변환하는 반도체 소자이다. 일반적으로 이미지 센서는 광을 전기 에너지로 변환하는 상술한 광전 변환 소자와 전기 에너지를 전기 신호로 판독하는 회로로 구성된다. 이미지 센서의 용도에 의해 복수의 광전 변환 소자를 일차원 직선 또는 이차원 평면에 배열할 수 있다.

[0163] 모노 컬러의 이미지 센서의 경우에는 1종의 광전 변환 소자로 구성되어도 좋다. 컬러 이미지 센서의 경우에는 2종 이상의 광전 변환 소자로 구성되며, 예를 들면 적색광을 검출하는 광전 변환 소자, 녹색광을 검출하는 광전 변환 소자, 및 청색광을 검출하는 광전 변환 소자로 구성된다. 각 색의 광전 변환 소자는 적층 구조를 갖는, 즉 하나의 화소에 적층되어 있어도 좋고, 가로로 배열되어 매트릭스 구조로 구성되어도 좋다.

[0164] 또한, 광전 변환 소자가 하나의 화소에 적층된 구조의 경우에는 도 9에 나타내는 바와 같이 녹색광을 검출하는 광전 변환 소자(42), 청색광을 검출하는 광전 변환 소자(43), 적색광을 검출하는 광전 변환 소자(41)를 순차 적층한 3층 구조이어도 좋고, 도 10에 나타내는 바와 같이 녹색광을 검출하는 광전 변환 소자(42)를 상층에 전면 배치하고, 적색광을 검출하는 광전 변환 소자(41), 청색광을 검출하는 광전 변환 소자(43)를 매트릭스 구조로 형성된 2층 구조이어도 좋다. 이들 구조는 녹색광을 검출하는 광전 변환 소자가 입사광에 대하여 가장 가까운 층에 배치되어 있는 것이다.

[0165] 각 색의 적층의 순서는 이들에 한정되지 않고, 도 9와는 달라도 좋다. 최상층의 광전 변환 소자가 특정 색을 흡수하며, 또한 특정 색 이외의 장파장 광 및 단파장 광을 투과시키는 색 필터로서의 기능을 갖는 관점으로부터 녹색의 광전 변환 소자를 최상층에 배치하는 구성이 바람직하다. 또한, 단파장의 검출하기 용이함의 관점에서 청색의 광전 변환 소자를 최상층에 배치하는 구성을 취해도 좋다.

[0166] 또한, 매트릭스 구조의 경우에는 베이어 배열, 허니콤 배열, 스트라이프형상 배열, 델타 배열 등의 배열로부터 선택할 수 있다. 또한, 녹색광을 검출하는 광전 변환 소자에 유기 광전 변환 재료를 사용하여 적색광을 검출하는 광전 변환 소자 및 청색광을 검출하는 광전 변환 소자에 대해서는 종래 사용되어 있는 무기계의 광전 변환 재료나 유기 광전 변환 재료로 적당히 조합하여 사용해도 좋다.

[0167] 본 발명의 이미지 센서는 2종류 이상의 광전 변환 소자로 구성되며, 그 중 적어도 1종류의 광전 변환 소자가 상술한 광전 변환 소자인 것이 바람직하다. 또한, 그 2종류 이상의 광전 변환 소자가 적층 구조를 갖고 있는 것이 바람직하다. 특히, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물과, 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물로 구성되는 광전 변환층은 특정 파장 영역을 선택적으로 검출하는 능력이 우수하다. 따라서, 본 발명의 이미지 센서는 적색광, 녹색광, 청색광을 검출하는 광전 변환 소자로 구성되고, 상기 적층 구조 중 적어도 1종류의 광전 변환 소자가 이들 색의 광을 검출하는 광전 변환 소자인 것이 바람직하다.

[0168] 실시예

[0169] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 실시예 및 비교예에서 사용하는 화합물의 이온화 포텐셜은 AC-2(RIKEN KEIKI Co., Ltd.제)를 사용하여 측정했다. 또한, 전자 친화력은 U-3200형 분광광도계(Hitachi, Ltd.제)에 의해 측정된 흡수 스펙트럼을 이용함으로써 산출했다.

[0170] 실시예 1

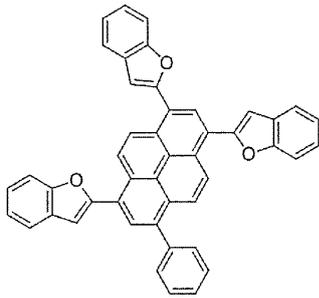
[0171] 모두 동일 골격을 갖는 화합물 D-1 및 화합물 A-1을 사용한 광전 변환 소자를 다음과 같이 제작했다.

[0172] ITO 투명 도전막을 150nm 퇴적시킨 유리 기판(Asahi Glass Co., Ltd.제, 15Ω/□, 전자빔 증착품)을 30×40mm로 절단, 예칭을 행했다. 연어진 기판을 아세톤, "Semico Clean(등록상표) 56"(Furuuchi Chemical Corporation 제)으로 각각 15분간 초음파 세정하고 나서 초순수로 세정했다. 계속해서, 이소프로필알코올로 15분간 초음파 세정하고 나서 열 배탈올에 15분간 침지시켜 건조시켰다. 이 기판을 소자를 제작하기 직전에 1시간 UV-오존처리했다.

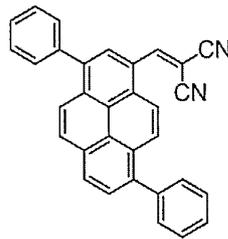
[0173] 이어서, 스핀코트법에 의해 전자 저지층으로서 PEDOT/PSS(Clevios™ P VP AI4083)를 30nm 도포했다. 이 기판을 진공 증착 장치 내에 설치하고, 장치 내의 진공도가 5×10^{-5} Pa 이하가 될 때까지 배기한 후, 광전 변환층으로서 p형 반도체 재료인 화합물 D-1과 n형 반도체 재료인 화합물 A-1을 증착 속도비 1:1로 70nm 공증착했다. 이어서, 알루미늄을 60nm 증착해서 양극으로 하여 2×2mm의 광전 변환 소자를 제작했다. 여기에서 말하는 막 두께는 수

정발진식 막 두께 모니터 표시값이다.

- [0174] 또한, 흡수 스펙트럼 측정용의 기판 제작을 위해서 광전 변환층의 증착과 동시에 동일 챔버 내에 석영 기판을 두고, 70nm의 박막을 제작했다.
- [0175] 석영 기판 상의 증착막의 400nm~700nm의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과, 광 흡수 특성은 이하와 같이 되었다. 또한, 흡수 계수는 Lambert-Beer Law에 의해 계산했다.
- [0176] 최대 흡수 파장: 471nm
- [0177] 최대 흡수 파장에 있어서의 반값폭: 98nm
- [0178] 최대 흡수 파장에 있어서의 흡수 계수: $6.41 \times 10^4 / \text{cm}$.
- [0179] 광전 변환 소자에 바이어스 전압(-3V)을 인가했을 때의 분광 감도 특성, 광전류값, 암전류값은 이하와 같이 되었다. 또한, 여기에서의 ON/OFF비란 (최대 감도 파장에 있어서의 광전류값)/(암전류값)이다.
- [0180] 최대 감도 파장: 460nm
- [0181] 최대 감도 파장에 있어서의 외부 양자 효율: 40%.
- [0182] 최대 감도 파장에 있어서의 광전류값: $5.0 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$
- [0183] 암전류값: $4.9 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$
- [0184] ON/OFF비: 101



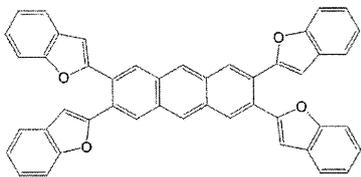
D-1



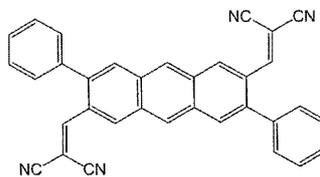
A-1

- [0185]
- [0186] 실시예 2~11

[0187] 광전 변환층을 증착할 때 화합물 D-1, 화합물 A-1 대신에 표 1에 나타내는 p형 반도체 재료 및 n형 반도체 재료의 조합으로 증착한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 광전 변환 소자를 제작했다. 결과를 표 1~표 2에 나타낸다.

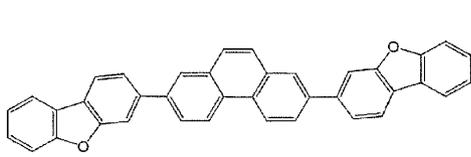


D-2

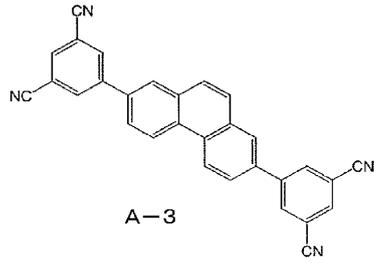


A-2

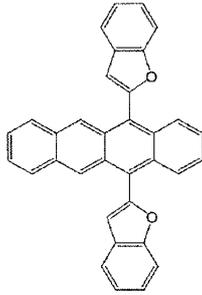
- [0188]



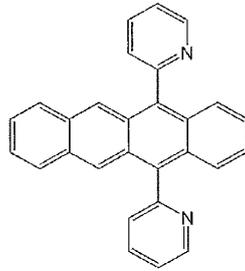
D-3



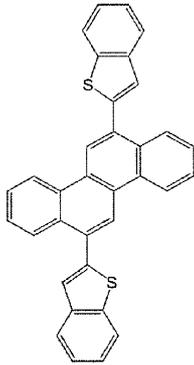
A-3



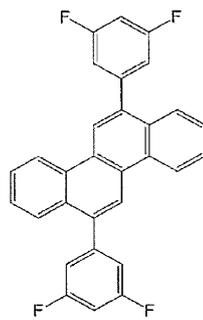
D-4



A-4

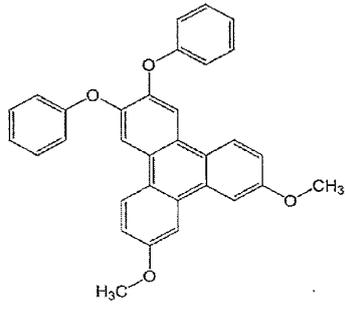


D-5

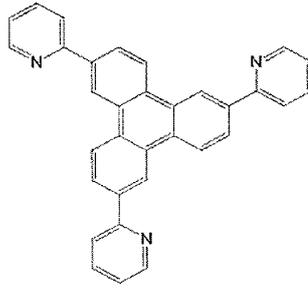


A-5

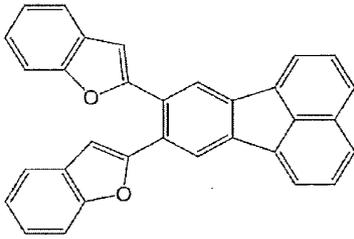
[0189]



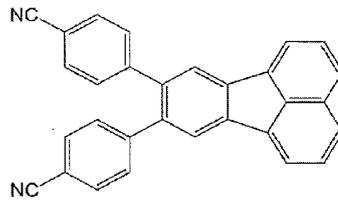
D-6



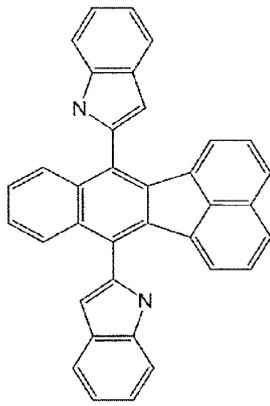
A-6



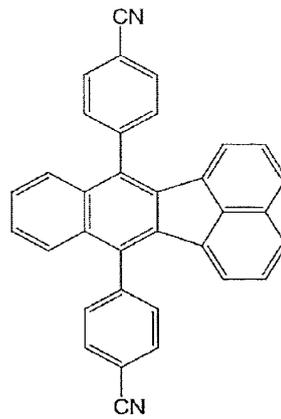
D-7



A-7

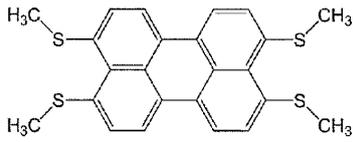


D-8

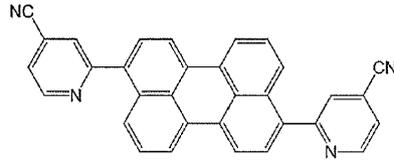


A-8

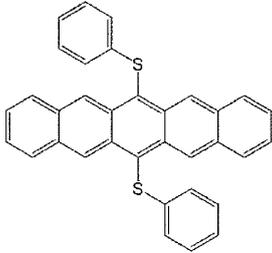
[0190]



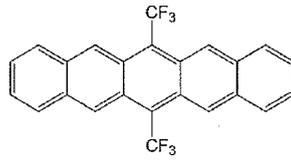
D-9



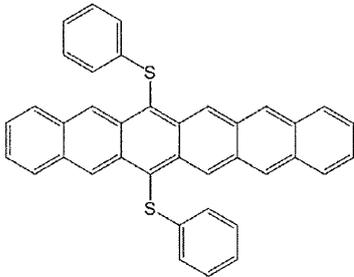
A-9



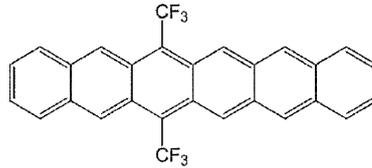
D-10



A-10



D-11



A-11

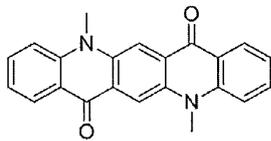
[0191]

[0192]

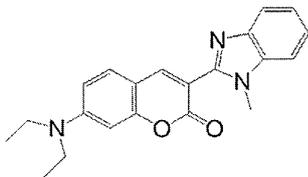
비교예 1~3

[0193]

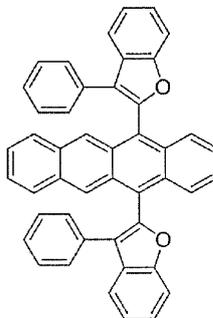
광전 변환층을 증착할 때 화합물 D-1 대신에 화합물 A-1과는 다른 골격을 갖는 화합물 D-12, D-13, D-14 중 어느 하나를 증착한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 광전 변환 소자를 제작했다. 결과를 표 1~표 2에 나타낸다. 최대 흡수 파장에 있어서의 반값폭이 실시예 1에 비해 커졌으므로 색 선택성이 나쁜 소자가 되었다. 또한, 정공 수송성과 전자 수송성의 밸런스가 무너져 실시예 1에 비해 최대 감도 파장에 있어서의 외부 양자 효율이 저하되었다. 또한, 암전류값이 실시예 1에 비해 커졌으므로 ON/OFF비가 저하되었다.



D-12



D-13



D-14

[0194]

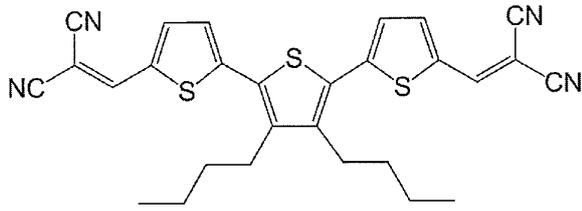
[0195]

비교예 4

[0196]

광전 변환층을 증착할 때 화합물 A-1 대신에 화합물 D-1과는 다른 골격을 갖는 화합물 A-15를 증착한 것 이외에

는 실시예 1과 마찬가지로 하여 광전 변환 소자를 제작했다. 결과를 표 1~표 2에 나타낸다. 최대 감도 파장에 있어서의 외부 양자 효율은 향상되었지만, 최대 흡수 파장에 있어서의 반값폭이 실시예와 비교해 커졌으므로 색 선택성이 나쁜 소자가 되었다. 또한, 실시예 1에 비해 ON/OFF비가 저하되었다.



A-15

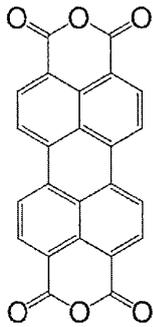
[0197]

[0198]

비교예 5

[0199]

광전 변환층을 증착할 때 화합물 D-1 대신에 화합물 A-1과는 다른 골격을 갖는 화합물 A-16을 증착한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 광전 변환 소자를 제작했다. 결과를 표 1~표 2에 나타낸다. 최대 흡수 파장에 있어서의 반값폭이 실시예 1에 비해 커졌으므로 색 선택성이 나쁜 소자가 되었다. 또한, 정공 수송성과 전자 수송성의 밸런스가 무너져 실시예 1에 비해 최대 감도 파장에 있어서의 외부 양자 효율이 저하되었다. 또한, 암전류값이 실시예 1에 비해 커졌으므로 ON/OFF비가 저하되었다.



A-16

[0200]

[0201]

비교예 6, 7

[0202]

광전 변환층을 증착할 때 화합물 D-1 및 화합물 A-1 중 어느 한쪽만을 증착한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 광전 변환 소자를 제작했다. 결과를 표 1~표 2에 나타낸다. 최대 감도 파장에 있어서의 외부 양자 효율이 실시예 1에 비해 저하되었다. 또한, 암전류값이 실시예 1과 비교해서 커졌으므로 ON/OFF비가 저하되었다.

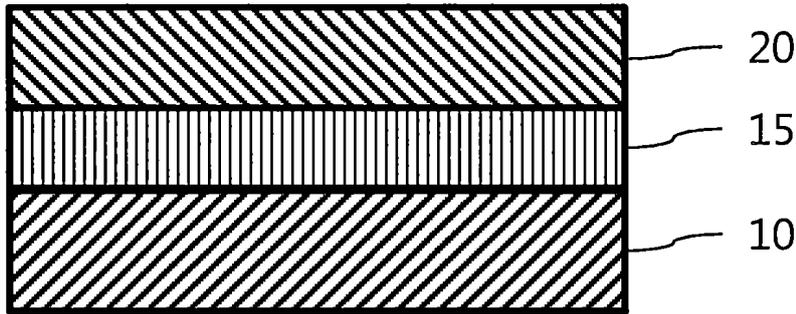
표 1

p형 반도체 재료							n형 반도체 재료						
종류	흡수 극대 파장 (nm)	반광폭 (nm)	정공 이동도 (cm ² /vs)	이온화 포텐셜 (eV)	전자 친화력 (eV)	종류	흡수 극대 파장 (nm)	반광폭 (nm)	전자 이동도 (cm ² /vs)	이온화 포텐셜 (eV)	전자 친화력 (eV)		
실시예 1	D-1	453	99	8.5 × 10 ⁻⁶	5.5	3.2	A-1	489	100	1.5 × 10 ⁻⁸	6.0	3.8	
실시예 2	D-2	446	83	4.7 × 10 ⁻⁷	5.5	3.3	A-2	460	89	1.6 × 10 ⁻⁷	6.0	3.7	
실시예 3	D-3	421	50	4.9 × 10 ⁻⁶	5.7	2.9	A-3	404	42	4.3 × 10 ⁻⁸	6.4	3.5	
실시예 4	D-4	524	98	1.4 × 10 ⁻⁷	5.6	3.3	A-4	503	84	3.8 × 10 ⁻⁷	6.0	3.7	
실시예 5	D-5	422	44	3.3 × 10 ⁻⁷	5.5	2.7	A-5	420	47	8.2 × 10 ⁻⁷	5.9	3.2	
실시예 6	D-6	550	54	6.1 × 10 ⁻⁶	5.4	3.3	A-6	539	51	3.1 × 10 ⁻⁶	5.9	3.7	
실시예 7	D-7	462	69	3.8 × 10 ⁻⁶	5.7	3.2	A-7	488	59	8.9 × 10 ⁻⁷	6.3	3.8	
실시예 8	D-8	470	70	2.4 × 10 ⁻⁶	5.8	3.2	A-8	457	75	1.4 × 10 ⁻⁶	6.4	3.8	
실시예 9	D-9	522	97	2.2 × 10 ⁻⁴	5.5	3.3	A-9	513	96	3.6 × 10 ⁻⁴	6.2	4.1	
실시예 10	D-10	456	94	9.3 × 10 ⁻³	5.5	3.3	A-10	444	83	5.6 × 10 ⁻³	6.0	3.8	
실시예 11	D-11	501	96	8.6 × 10 ⁻⁴	5.5	3.3	A-11	465	87	4.9 × 10 ⁻⁴	6.0	3.8	
비교예 1	D-12	538	71	2.5 × 10 ⁻⁹	5.4	3.2	A-1	489	100	1.5 × 10 ⁻⁶	6.0	3.8	
비교예 2	D-13	417	81	1.5 × 10 ⁻⁸	5.4	2.8	A-1	489	100	1.5 × 10 ⁻⁶	6.0	3.8	
비교예 3	D-14	512	103	1.3 × 10 ⁻⁸	5.6	3.3	A-1	489	100	1.5 × 10 ⁻⁶	6.0	3.8	
비교예 4	D-1	453	99	8.5 × 10 ⁻⁶	5.5	3.2	A-15	533	163	1.1 × 10 ⁻⁵	5.9	4.0	
비교예 5	D-1	453	99	8.5 × 10 ⁻⁶	5.5	3.2	A-16	483	140	2.2 × 10 ⁻³	6.9	4.7	
비교예 6	D-1	453	99	8.5 × 10 ⁻⁶	5.5	3.2							
비교예 7							A-1	489	100	1.5 × 10 ⁻⁶	6.0	3.8	

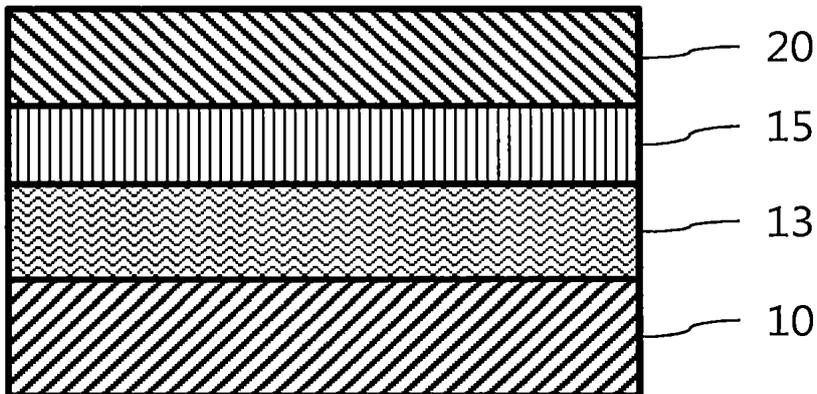
- 32 : 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물의 분자
- 33 : 특정 골격을 갖는 화합물의 분자
- 34 : 화합물 분자(33)와는 다른 골격을 갖는 화합물의 분자
- 41 : 적색광을 검출하는 광전 변환 소자
- 42 : 녹색광을 검출하는 광전 변환 소자
- 43 : 청색광을 검출하는 광전 변환 소자

도면

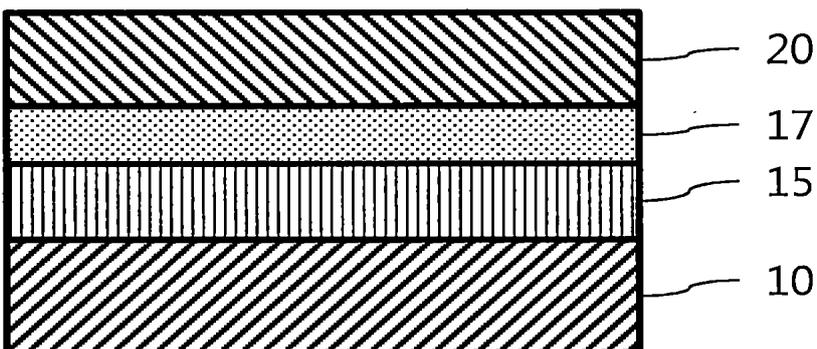
도면1



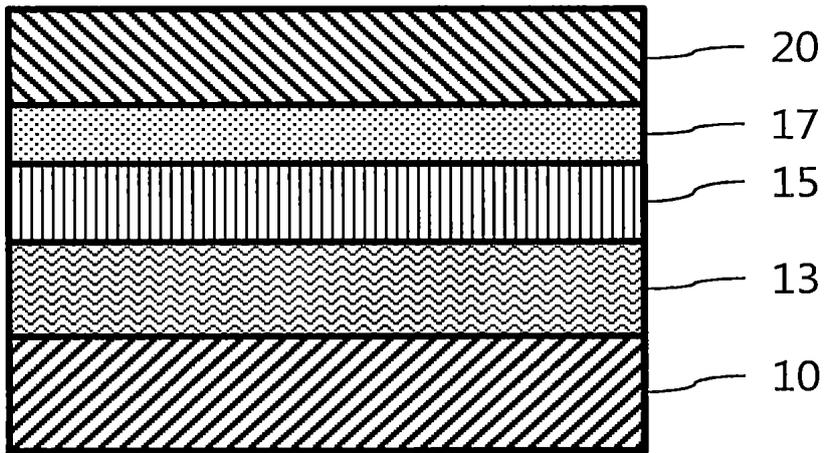
도면2



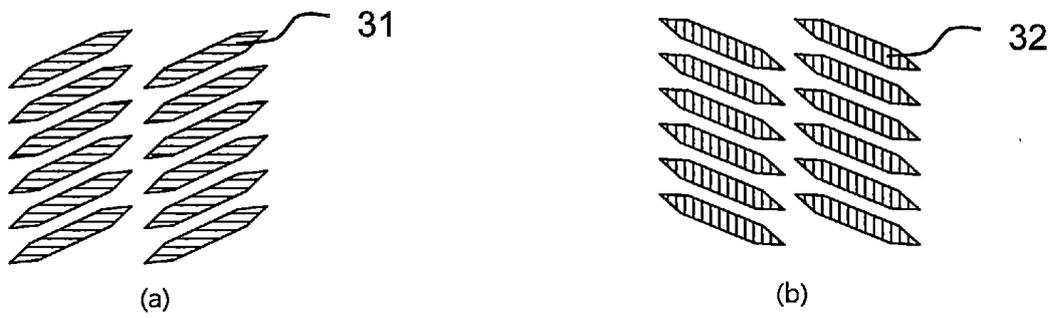
도면3



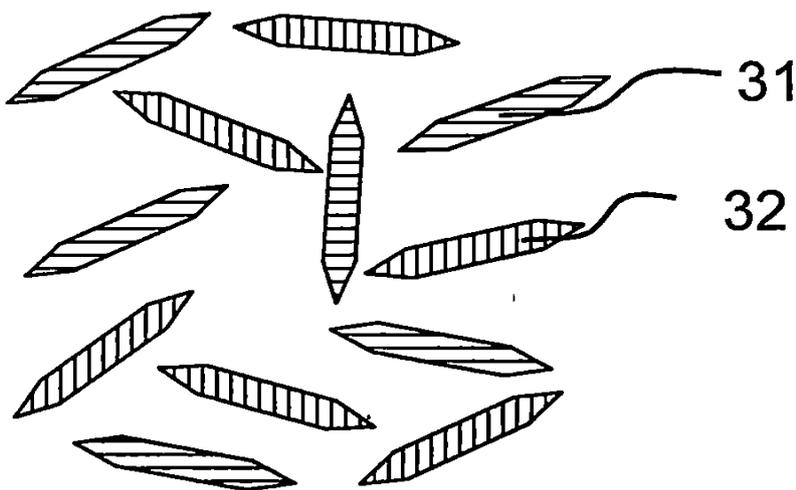
도면4



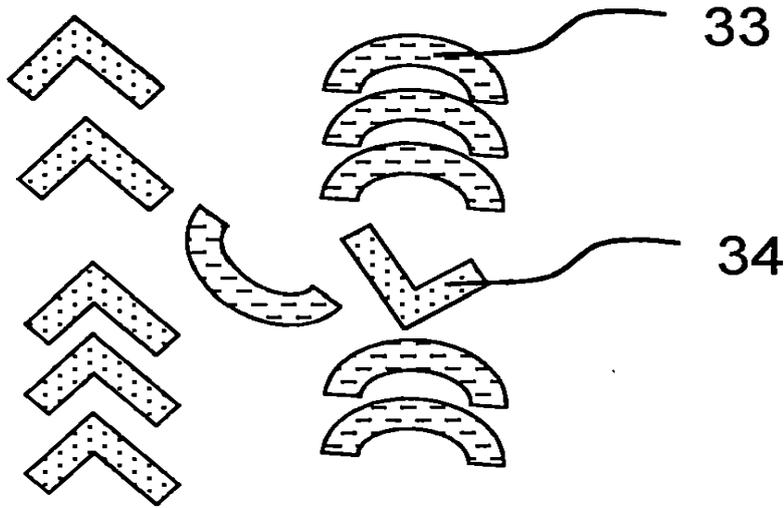
도면5



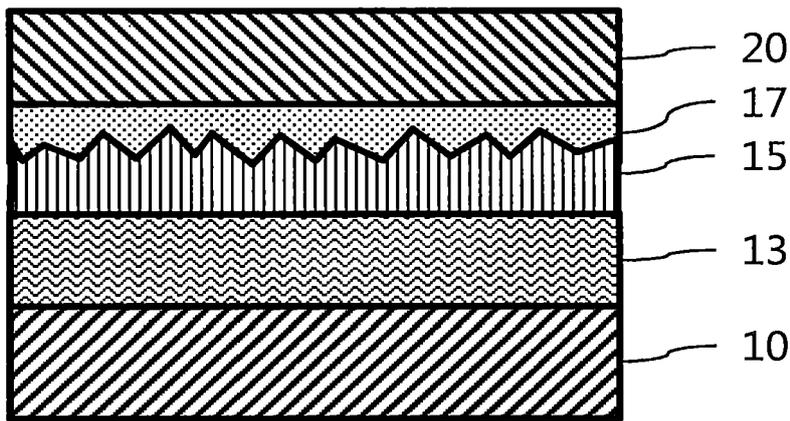
도면6



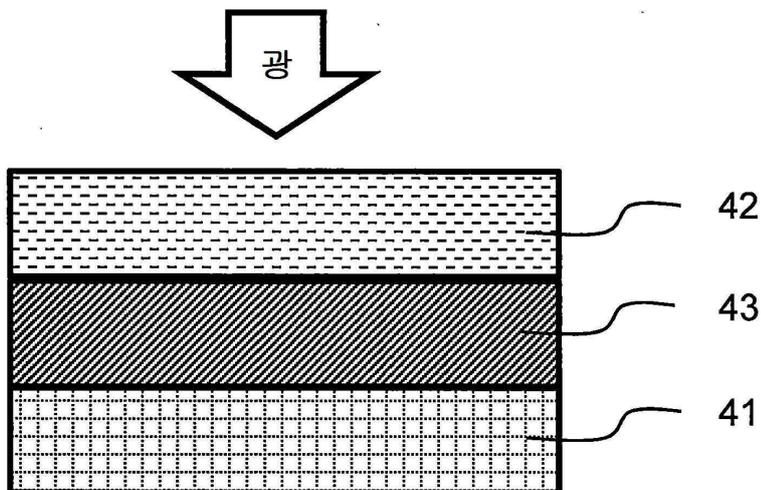
도면7



도면8



도면9



도면10

