

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-100042
(P2021-100042A)

(43) 公開日 令和3年7月1日(2021.7.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 51/42 (2006.01)	HO 1 L 31/08 T	4 M 1 1 8
HO 1 L 27/146 (2006.01)	HO 1 L 27/146 C	5 F 8 4 9
HO 1 L 27/30 (2006.01)	HO 1 L 27/30	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 25 頁)

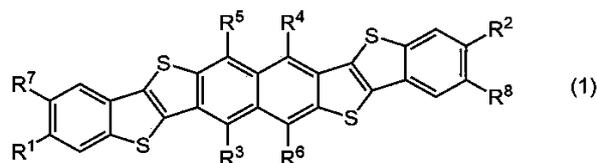
(21) 出願番号	特願2019-231003 (P2019-231003)	(71) 出願人	000004086
(22) 出願日	令和1年12月23日 (2019.12.23)		日本化薬株式会社
			東京都千代田区丸の内二丁目1番1号
		(72) 発明者	橋本 雄太
			東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社内
		(72) 発明者	薬師寺 秀典
			東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社内
		(72) 発明者	貞光 雄一
			東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社内
		Fターム(参考)	4M118 AA10 AB01 BA05 CA14 CA22 CB14 CB20 HA25 5F849 AB11 XA45 XA46 XA47

(54) 【発明の名称】 有機光電変換素子用材料、有機光電変換素子及びこれらを用いた有機撮像素子

(57) 【要約】

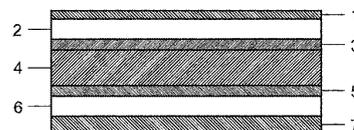
【課題】 光電変換部に用いることにより極大吸収波長が500乃至600nmの緑色光を選択的に吸収し、プロセス温度に対する耐熱性にも優れる有機光電変換素子用材料、及び該有機光電変換素子用材料を含み、高い電圧を印加しても素子の破壊を伴うことなしに明確な明暗比を示して駆動する有機光電変換素子を提供すること。

【解決手段】 下記式(1)で表される有機化合物を含む有機光電変換素子用材料。



(式(1)中のR¹乃至R⁸はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基を表す。ただし、R¹乃至R⁸のすべてが水素原子の場合を除く。)

【選択図】 図1

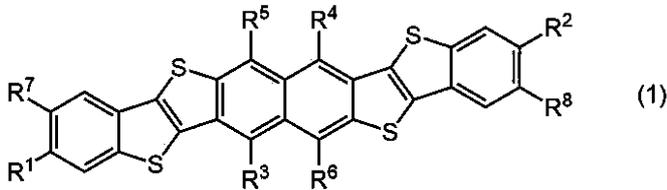


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)

【化 1】



10

(式(1)中の R^1 乃至 R^8 はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基を表す。ただし、 R^1 乃至 R^8 のすべてが水素原子の場合を除く。)

で表される有機化合物を含む有機光電変換素子用材料。

【請求項 2】

R^1 乃至 R^4 の少なくとも一つが置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基であり、 R^5 乃至 R^8 が水素原子である請求項1に記載の有機光電変換素子用材料。

【請求項 3】

R^1 及び R^2 の少なくとも一方が置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基であり、 R^3 及び R^4 が水素原子である請求項2に記載の有機光電変換素子用材料。

20

【請求項 4】

R^3 及び R^4 の少なくとも一方が置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基であり、 R^1 及び R^2 が水素原子である請求項2に記載の有機光電変換素子用材料。

【請求項 5】

請求項1乃至4のいずれか一項に記載の有機光電変換素子用材料を含む有機薄膜。

【請求項 6】

光吸収帯の極大吸収波長を500乃至600nmに有する請求項5に記載の有機薄膜。

30

【請求項 7】

請求項1乃至4のいずれか一項に記載の有機光電変換素子用材料、又は請求項5若しくは6に記載の有機薄膜を含む有機光電変換素子。

【請求項 8】

請求項7に記載の有機光電変換素子を備えた光センサ。

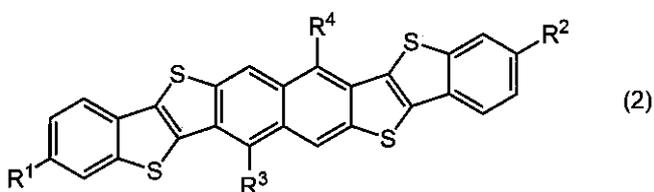
【請求項 9】

請求項7に記載の有機光電変換素子を備えた有機撮像素子。

【請求項 10】

下記式(2)

【化 2】



40

(式(2)中の R^1 乃至 R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基を表す。ただし、 R^3 および R^4 の両方が水素原子の場合を除く。)

で表される有機化合物。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機光電変換素子用材料、有機光電変換素子及びこれらを用いた有機撮像素子に関する。より詳しくは、置換基を有するビス[1]ベンゾチエノ[2,3-d;2',3'-d']ナフト[2,3-b;6,7-b']ジチオフェン(以下「BBTNDT」と称す)を用いた有機光電変換素子用材料、有機光電変換素子及び有機撮像素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロニクスデバイスは、原材料に希少金属などを含まず、安定した供給が可能であるのみならず、無機材料には無い屈曲性や湿式成膜法による製造が可能なる点から、近年研究開発がなされている。有機エレクトロニクスデバイスの具体例としては有機EL素子、有機太陽電池素子、有機光電変換素子、有機トランジスタ素子等が挙げられ、これら以外もデバイスとしての性能は勿論のこと、有機化合物の特色を活かした様々な用途が検討されている。

【0003】

上記デバイスのうち、有機光電変換素子は光センサ等に利用されており、例えば撮像素子として用いることが検討されている。現在、既存の無機材料を用いた撮像素子は3板式、単板式のものが知られている。この内、3板式のものは光をプリズムにより赤、緑、青の三原色に分離し、それぞれの光を別々に撮像デバイスで光電変換している。この為、感度には優れるもののデバイスの小型化が困難である。他方、単板式は撮像デバイスにカラーフィルタを設けた構造をとり、小型化が可能であるが、解像度が劣る。

【0004】

以上の背景から、今日では有機化合物を用いた光電変換膜(光電変換層)を積層した有機撮像素子の検討がなされている(特許文献1、特許文献2)。このような有機撮像素子は、上記三原色の内、一つの光を選択的に吸収し、他の光を透過するような有機材料を積層した構造であり、赤、緑、青の波長領域を選択的に吸収する光電変換層、即ち、薄膜とした時の有機材料の吸収帯の範囲が600乃至700nmである赤色光電変換層、500乃至600nmである緑色光電変換層、そして400乃至500nmである青色光電変換層の積層構造から成る。このような有機撮像素子は小型化、高解像度化が期待できる点で魅力的であり、次代の撮像デバイスへの展開について期待されている。

【0005】

近年の撮像素子や光センサの性能向上要求に対して、積層タイプの有機撮像素子の。緑色光電変換部に用いられる材料として、ジヒドロアクリジン誘導体(特許文献2)、ローダミン6G(非特許文献1、特許文献3)、キナクリドン誘導体(非特許文献2、特許文献4)、サブフタロシアン誘導体(特許文献5、6)及びピロメテン誘導体(特許文献7)等が検討されている。また、有機撮像素子の高コントラスト化や省電力化を企図して、暗電流を低減させることで撮像素子の性能を向上させるという観点から、光電変換部からのリーク電流を減らす目的で、光電変換部と電極部間にキャリアブロック層として正孔ブロック層や電子ブロック層を挿入する試みもなされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2003-158254号公報

【特許文献2】国際公開WO2019/176754号

【特許文献3】特開2016-157744号公報

【特許文献4】特開2015-233117号公報

【特許文献5】特開2016-63084号公報

【特許文献6】国際公開2017/122538号

10

20

30

40

50

【特許文献7】国際公開2015/119039号

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】映像情報メディア学会誌2006、60(3)、291-294

【非特許文献2】日本写真学会誌2008、71(2)、75-8

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

光電変換素子に求められる性能の一つに光の入射に対する応答速度がある。

光電変換素子は素子に光が入射した時に流れる明電流と、光を受けていない状態で流れる暗電流との強度比（明暗比）が大きいほどに明確なオンオフを示すことができる。明電流は素子への光照射に追従する形でその強度が変化するが、通常は光照射強度の変化に対して多少の遅延を伴って電流強度の変化が起きる。光電変換素子への光照射に対する応答速度が遅いほど光と電流との間の誤差が生じてしまい、光照射を行っている状態から照射を止めてもすぐに暗電流の強度まで下がらず、一定時間暗電流以上の強度の電流が流れる。その結果、応答速度が遅い光電変換素子を用いた撮像素子で撮像すると、映像のぶれや残像などが起こる。つまり、鮮明で解像度の高い撮像を行うためには光電変換素子の光に対する応答速度が重要となる。

10

【0009】

応答速度を向上させる手段として、光電変換素子に電圧を印加する方法がある。電圧を印加することにより、光照射によって発生した光電変換部中のキャリアを迅速に電極まで取り出すことができ、結果として光に対する応答速度を上げることができる。しかしながら、印加する電圧を上げていくにつれて暗電流も増大していくため、結果的に明暗比が低下して光電変換素子としての機能が低下するのみならず、過大な電圧の印加は光電変換素子の破壊につながる可能性もある。したがって、応答速度の改善を図るためには一定以上の電圧に対しても影響を受けることなく光電変換材料として機能する、高い耐電圧性能を有する材料が望まれる。

20

【0010】

本発明は、上記の実情に鑑み、光電変換部に用いることにより極大吸収波長が500乃至600nmの緑色光を選択的に吸収し、プロセス温度に対する耐熱性にも優れる有機光電変換素子用材料、及び該有機光電変換素子用材料を含み、高い電圧を印加しても素子の破壊を伴うことなしに明確な明暗比を示して駆動する有機光電変換素子を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

斯かる問題を克服すべく鋭意検討を行った結果、本発明者らは置換基を有する一群のBBTNDT誘導体を含む有機光電変換素子用材料を光電変換素子の光電変換部に用いることにより上記の課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

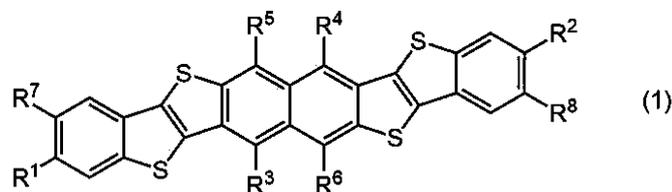
即ち、本発明は、

[1] 下記式(1)

40

【0012】

【化1】



【0013】

(式(1)中のR¹乃至R⁸はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキ

50

ル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基を表す。ただし、 R^1 乃至 R^8 のすべてが水素原子の場合を除く。) で表される有機化合物を含む有機光電変換素子用材料、

[2] R^1 乃至 R^4 の少なくとも一つが置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基であり、 R^5 乃至 R^8 が水素原子である前項 [1] に記載の有機光電変換素子用材料、

[3] R^1 及び R^2 の少なくとも一方が置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基であり、 R^3 及び R^4 が水素原子である前項 [2] に記載の有機光電変換素子用材料、

[4] R^3 及び R^4 の少なくとも一方が置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基であり、 R^1 及び R^2 が水素原子である前項 [2] に記載の有機光電変換素子用材料、

[5] 前項 [1] 乃至 [4] のいずれか一項に記載の有機光電変換素子用材料を含む有機薄膜、

[6] 光吸収帯の極大吸収波長を 500 乃至 600 nm に有する前項 [5] に記載の有機薄膜

[7] 前項 [1] 乃至 [4] のいずれか一項に記載の有機光電変換素子用材料、又は前項 [5] 若しくは [6] に記載の有機薄膜を含む有機光電変換素子、

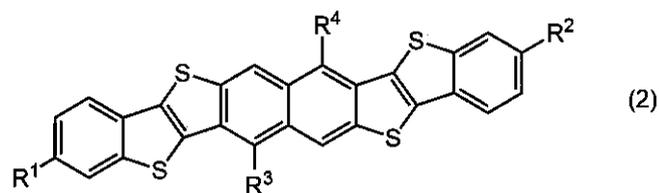
[8] 前項 [7] に記載の有機光電変換素子を備えた光センサ、

[9] 前項 [7] に記載の有機光電変換素子を備えた有機撮像素子、及び

[10] 下記式 (2)

【 0014 】

【 化 2 】



【 0015 】

(式 (2) 中の R^1 乃至 R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基を表す。ただし、 R^3 および R^4 の両方が水素原子の場合を除く。) で表される有機化合物、

に関する。

【 発明の効果 】

【 0016 】

一般式 (1) で表される有機化合物を含む本発明の有機光電変換素子用材料を用いた有機光電変換素子は、光吸収帯の極大吸収波長が 500 乃至 600 nm の緑色光を選択的に吸収することができ、且つ優れた光電流応答性を示すことから、緑色光用の有機光電変換素子や有機撮像素子等に好適に用いることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0017 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の有機光電変換素子の実施態様を例示した断面図を示す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0018 】

以下に本発明について詳細に説明する。ここに記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づくものである一方、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。

【 0019 】

本発明の有機光電変換素子用材料は、下記式 (1) で表される有機化合物を含むことを特徴とする。

10

20

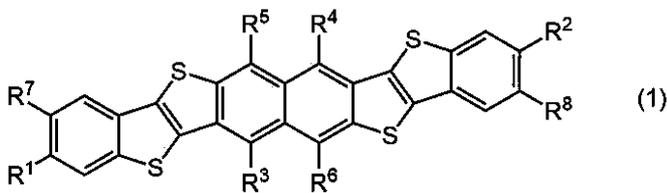
30

40

50

【0020】

【化3】



【0021】

式(1)中の R^1 乃至 R^8 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は芳香族基を表す。ただし、 R^1 乃至 R^8 のすべてが水素原子の場合を除く。

10

【0022】

一般式(1)中の R^1 乃至 R^8 が表すアルキル基は、飽和脂肪族炭化水素基であれば直鎖状、分岐鎖及び環状の何れにも限定されない。また、アルキル基の炭素数も特に限定されないが、好ましくは1乃至20、より好ましくは1乃至8、更に好ましくは1乃至4である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

20

【0023】

一般式(1)中の R^1 乃至 R^8 が表すアルキル基は、置換基を有していてもよい。ここで言う「置換基を有するアルキル基」とは、アルキル基中の水素原子が置換基や水素以外の原子で置換されたアルキル基を意味し、置換位置と置換基数に制限はない。

アルキル基が有する置換基にも特に制限はないが、例えばアルコキシ基、芳香族基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル置換アミノ基、アリール置換アミノ基等が挙げられる。

【0024】

R^1 乃至 R^8 が表すアルキル基が置換基として有していてもよいアルコキシ基は、酸素原子とアルキル基が結合した置換基であり、アルコキシ基中の酸素原子の数、酸素原子の結合位置及び分岐数は特に限定されない。アルコキシ基中のアルキル基の具体例としては、一般式(1)中の R^1 乃至 R^8 が表すアルキル基の具体例と同じものが挙げられる。

30

【0025】

R^1 乃至 R^8 が表すアルキル基が置換基として有していてもよい芳香族基とは、芳香性を有する化合物から水素原子を一つ除いた残基であり、その具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、インデニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基及びピレニル基等の芳香族炭化水素基や、フラニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、チエニル基、チエノチエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、キノリル基、インドリル基及びカルバゾリル基等の複素環芳香族基等が挙げられ、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、ベンゾフラニル基又はベンゾチエニル基が好ましく、フェニル基又はベンゾチエニル基がより好ましい。

40

【0026】

R^1 乃至 R^8 が表すアルキル基が置換基として有していてもよいハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子又は塩素原子が好ましい。

R^1 乃至 R^8 が表すアルキル基が置換基として有していてもよいアルキル置換アミノ基は、アミノ基の有する水素原子の一つ又は二つがアルキル基で置換された置換基(モノアルキル置換アミノ基又はジアルキル置換アミノ基)であり、アルキル置換アミノ基中のアルキル基の具体例としては、一般式(1)中の R^1 乃至 R^8 が表すアルキル基の具体例と同じものが挙げられる。

50

【0027】

R¹乃至R⁸が表すアルキル基が置換基として有していてもよいアリール置換アミノ基は、アミノ基の有する水素原子の一つ又は二つがアリール基で置換された置換基（モノアリール置換アミノ基又はジアリール置換アミノ基）であり、アリール置換アミノ基中のアリール基の具体例としては、一般式（1）中のR¹乃至R⁸が表す芳香族基の項に記載した芳香族炭化水素基の具体例と同じものが挙げられる。

【0028】

一般式（1）中のR¹乃至R⁸が表す芳香族基の具体例としては、R¹乃至R⁸が表すアルキル基が置換基として有していてもよい芳香族基の具体例と同じものが挙げられ、好ましいものもR¹乃至R⁸が表すアルキル基が置換基として有していてもよい芳香族基の好ましいものと同じである。

10

【0029】

一般式（1）中のR¹乃至R⁸が表す芳香族基は、置換基を有していてもよい。ここで言う「置換基を有する芳香族基」とは、芳香族基中の水素原子が置換基や水素以外の原子で置換された芳香族基を意味し、置換位置と置換基数に制限はない。

芳香族基が有する置換基にも特に制限はないが、例えばアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、芳香族基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基、アルキル置換アミノ基、アリール置換アミノ基、非置換アミノ基（NH₂基）、シアノ基、スルホ基、アシル基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、又はアルキルカルバモイル基等が挙げられる。

20

【0030】

R¹乃至R⁸が表す芳香族基が置換基として有していてもよいアルキル基の具体例としては、一般式（1）中のR¹乃至R⁸が表すアルキル基の具体例と同じものが挙げられる。

R¹乃至R⁸が表す芳香族基が置換基として有していてもよいアルコキシ基、芳香族基、ハロゲン原子、アルキル置換アミノ基及びアリール置換アミノ基の具体例としては、R¹乃至R⁸が表すアルキル基が置換基として有していてもよいアルコキシ基、芳香族基、ハロゲン原子、アルキル置換アミノ基及びアリール置換アミノ基の具体例と同じものが挙げられる。

30

【0031】

R¹乃至R⁸が表す芳香族基が置換基として有していてもよいアルキルチオ基は、硫黄原子とアルキル基が結合した置換基であり、アルキルチオ基中の硫黄原子の数、硫黄原子の結合位置及び分岐数は特に限定されない。アルキルチオ基中のアルキル基の具体例としては、一般式（1）中のR¹乃至R⁸が表すアルキル基の具体例と同じものが挙げられる。

R¹乃至R⁸が表す芳香族基が置換基として有していてもよいアシル基は、カルボニル基と芳香族基又はアルキル基が結合した置換基であり、アシル基中の芳香族基の具体例としては、R¹乃至R⁸が表すアルキル基が置換基として有していてもよい芳香族基の具体例と同じものが挙げられ、また、アシル基中のアルキル基の具体例としては、一般式（1）中のR¹乃至R⁸が表すアルキル基の具体例と同じものが挙げられる。

40

R¹乃至R⁸が表す芳香族基が置換基として有していてもよいアルキルスルファモイル基及びアルキルカルバモイル基中のアルキル基の具体例としては、一般式（1）中のR¹乃至R⁸が表すアルキル基の具体例と同じものが挙げられる。

【0032】

一般式（1）におけるR¹乃至R⁸としては、R¹乃至R⁴のいずれか一つあるいは複数が置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基であり且つR⁵乃至R⁸が水素原子であること好ましく、R¹及びR²のいずれか一つあるいは両方が置換若しくは無置換のアルキル基又は置換若しくは無置換の芳香族基であり且つR³乃至R⁸が水素原子であるか、R³及びR⁴のいずれか一つあるいは両方が置換若しくは無置換のアルキル基又は置換若しくは無置換の芳香族基であり且つR¹、R²、R⁵乃至R⁸

50

が水素原子であることがより好ましく、 R^1 及び R^2 が同じ置換若しくは無置換のアルキル基又は同じ置換若しくは無置換の芳香族基であり且つ R^3 乃至 R^8 が水素原子であるか、 R^3 及び R^4 が同じ置換若しくは無置換のアルキル基又は同じ置換若しくは無置換の芳香族基であり且つ R^1 、 R^2 、 R^5 乃至 R^8 が水素原子であることが更に好ましい。

尚、上記の好ましい態様において、アルキル基が有する置換基は、芳香族基及びハロゲン原子からなる群より選択される一種以上であることが好ましい、芳香族基が有する置換基はアルキル基、芳香族基及びハロゲン原子からなる群より選択される一種以上であることが好ましい。

【0033】

上記式(1)で示される有機化合物は公知の方法(例えば、非特許文献 Chem. Mater. 2015, 27, 5049-5057)と同様の反応工程で合成可能である。式(1)で表される有機化合物の精製方法は特に限定されず、例えば洗浄、再結晶、カラムクロマトグラフィー、真空昇華等が採用でき、必要に応じてこれらの方法を組み合わせることができる。

10

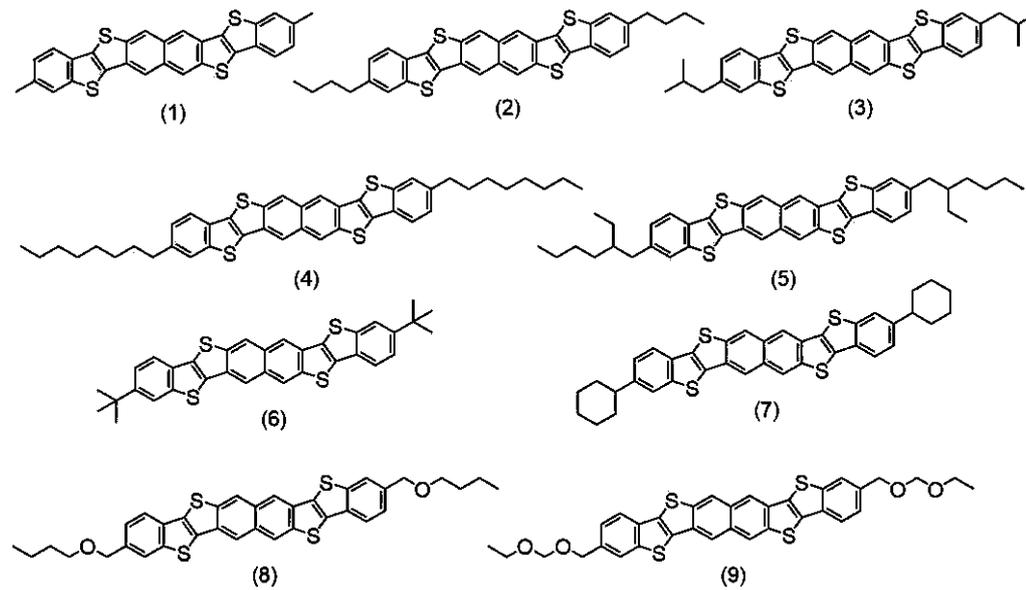
【0034】

上記式(1)で示される有機化合物の具体例として化合物(1)から化合物(163)を以下に示すが、本発明における式(1)で表される有機化合物はこれに限定されるものではない。尚、具体例として示した構造式は共鳴構造の一つを表したものに過ぎず、図示した共鳴構造に限定されない。

20

【0035】

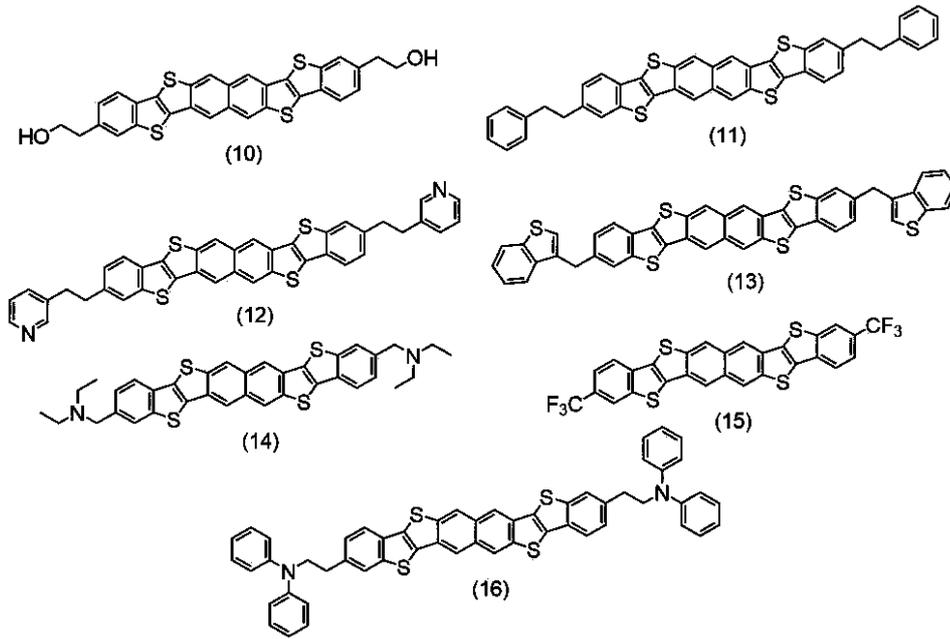
【化4】



30

【0036】

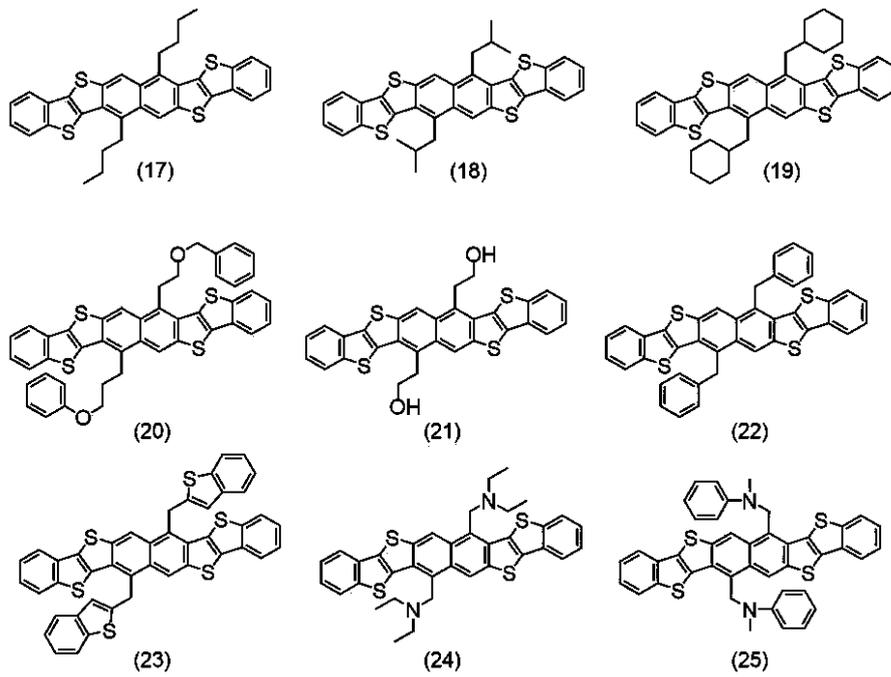
【化5】



10

【0037】

【化6】

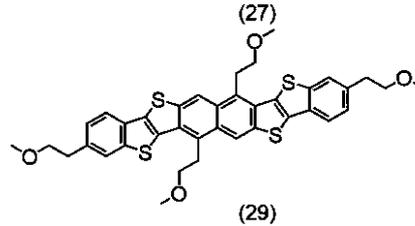
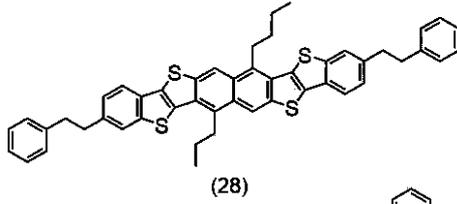
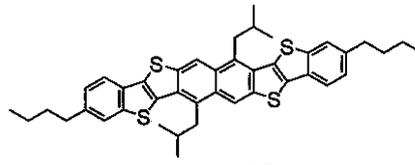
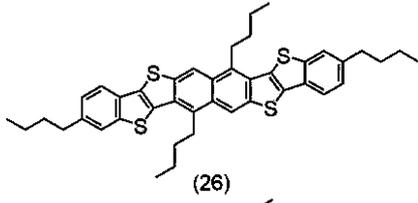


20

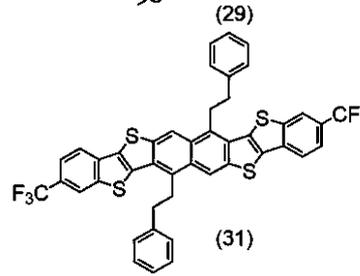
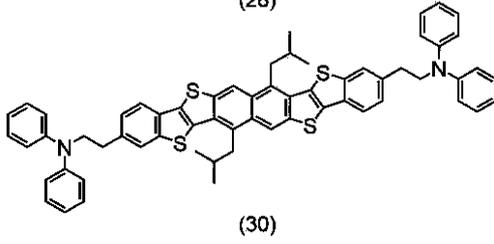
30

【0038】

【化7】

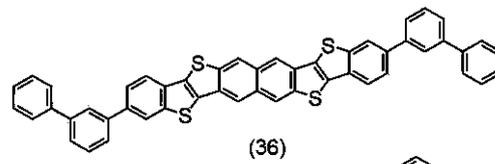
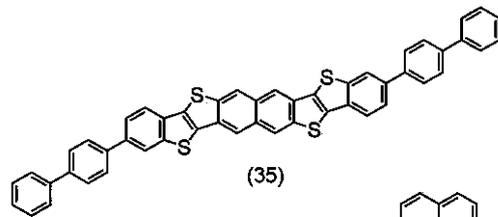
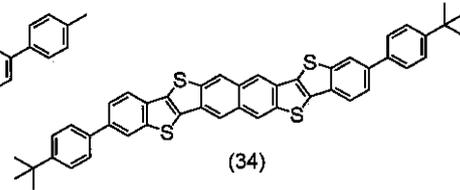
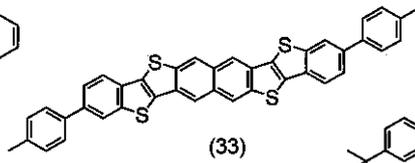
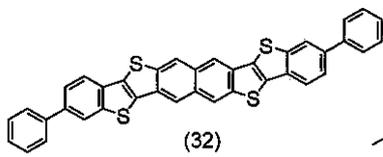


10

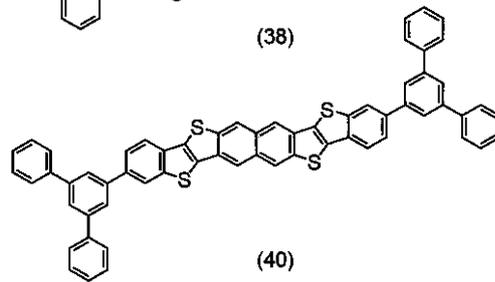
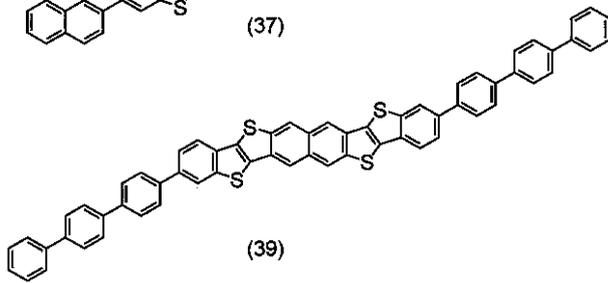
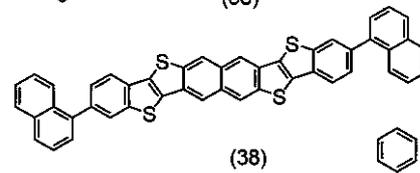
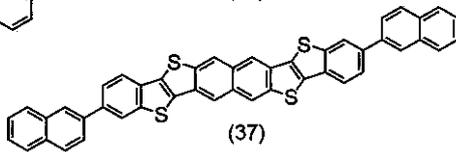


【0039】
【化8】

20



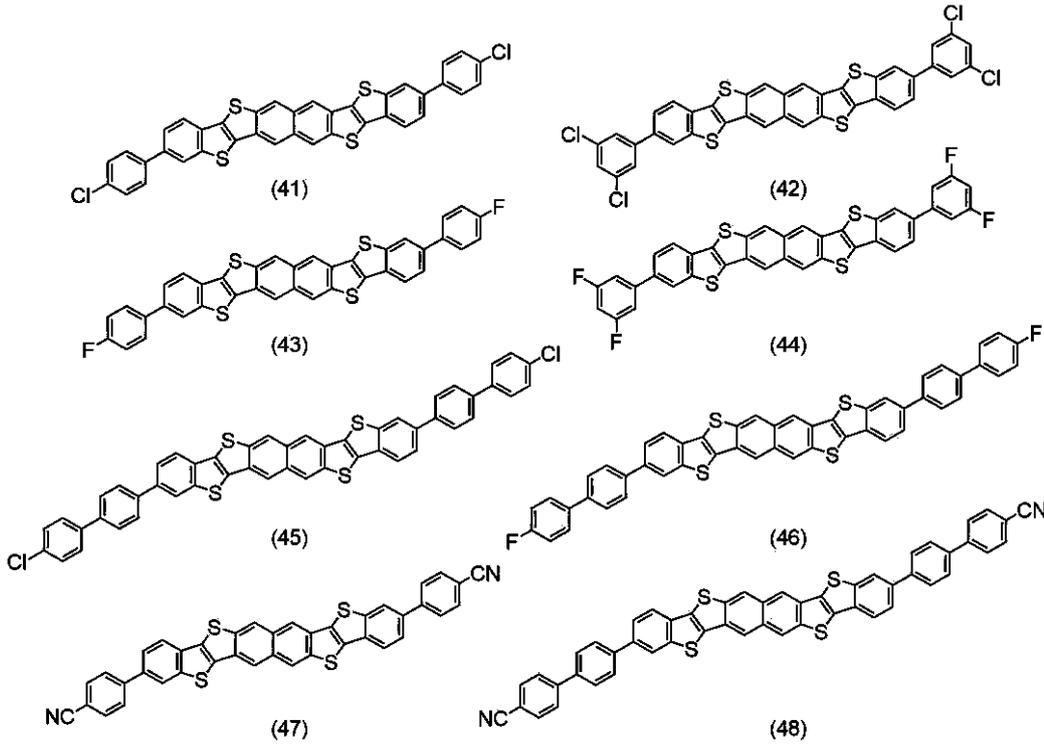
30



40

【0040】

【化 9】

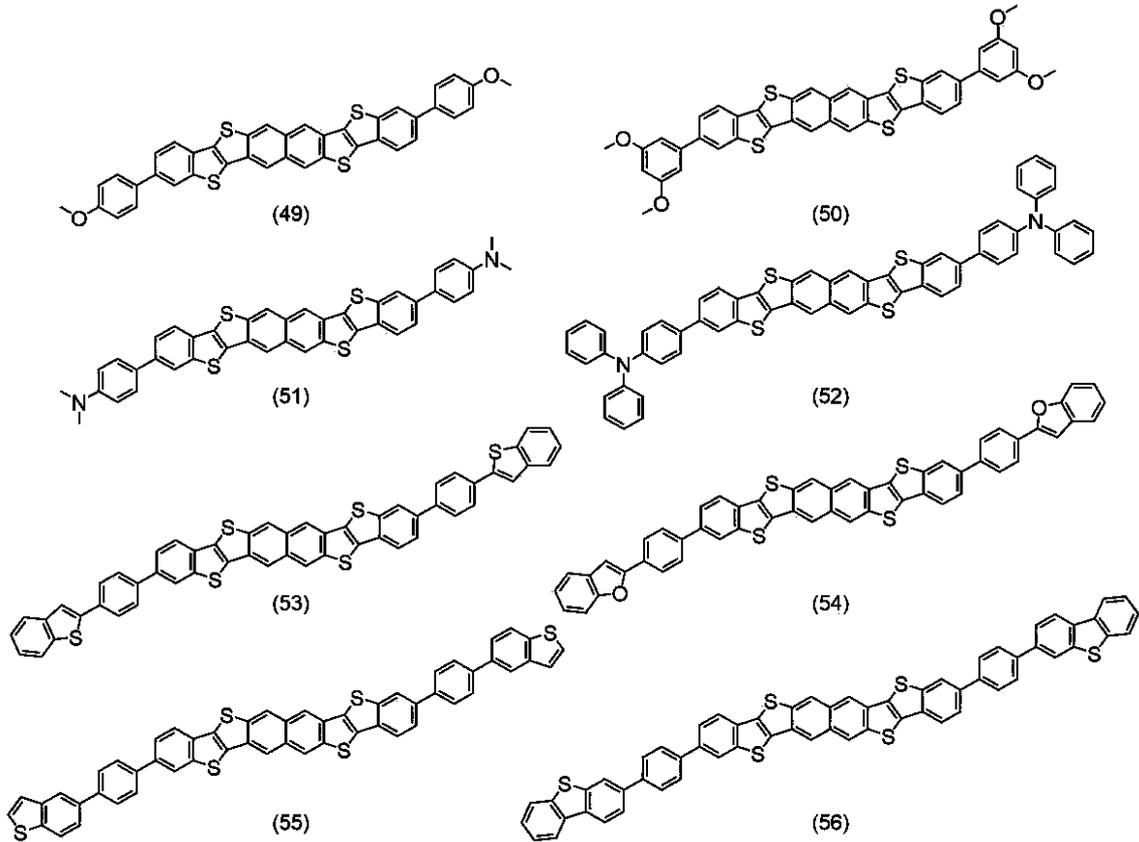


10

20

【 0 0 4 1】

【化 1 0】

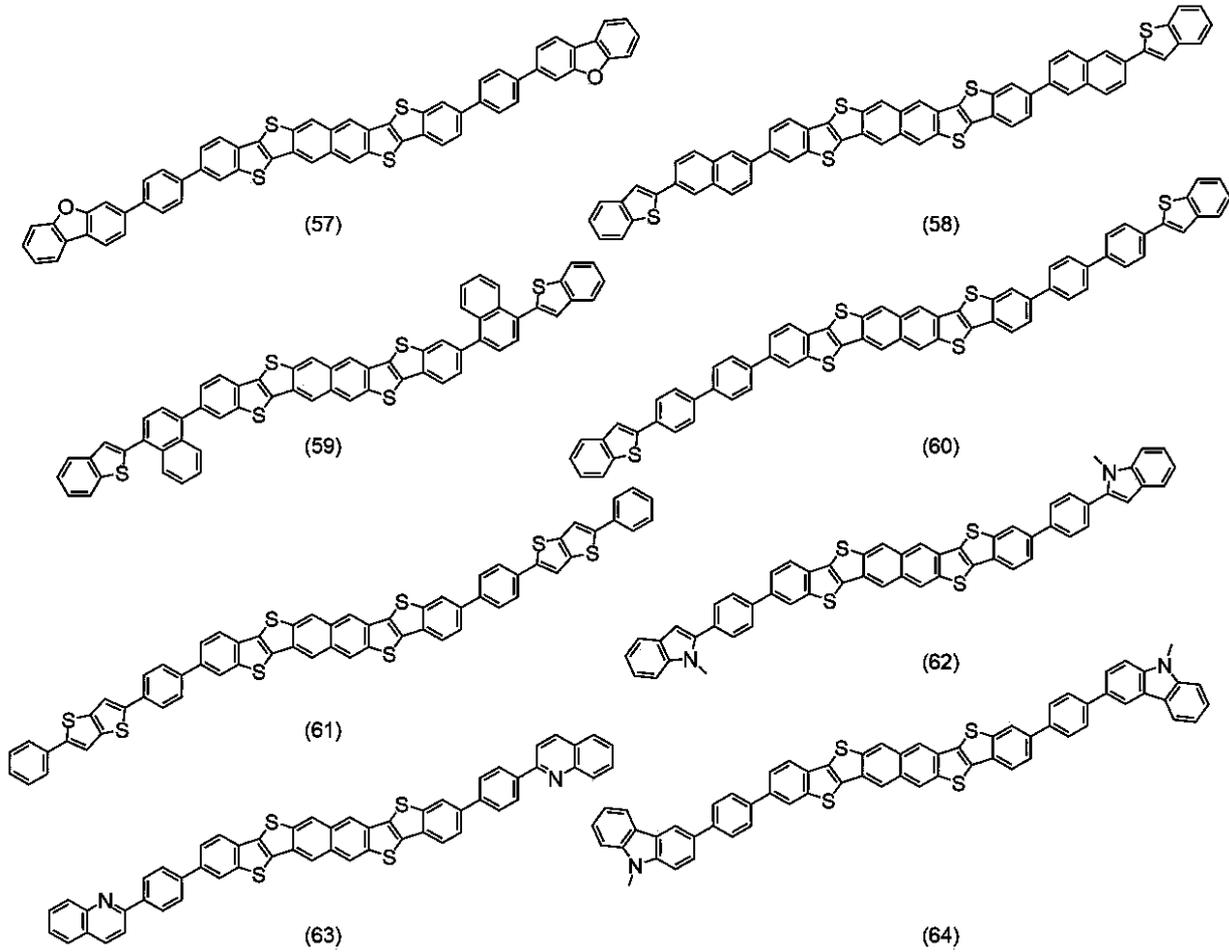


30

40

【 0 0 4 2】

【化 1 1】

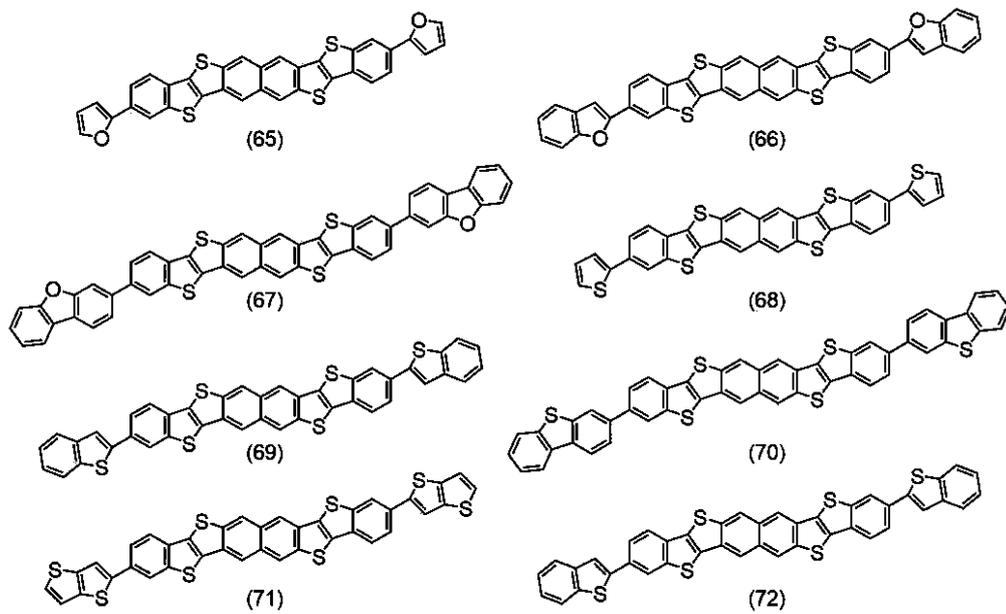


10

20

【 0 0 4 3】

【化 1 2】

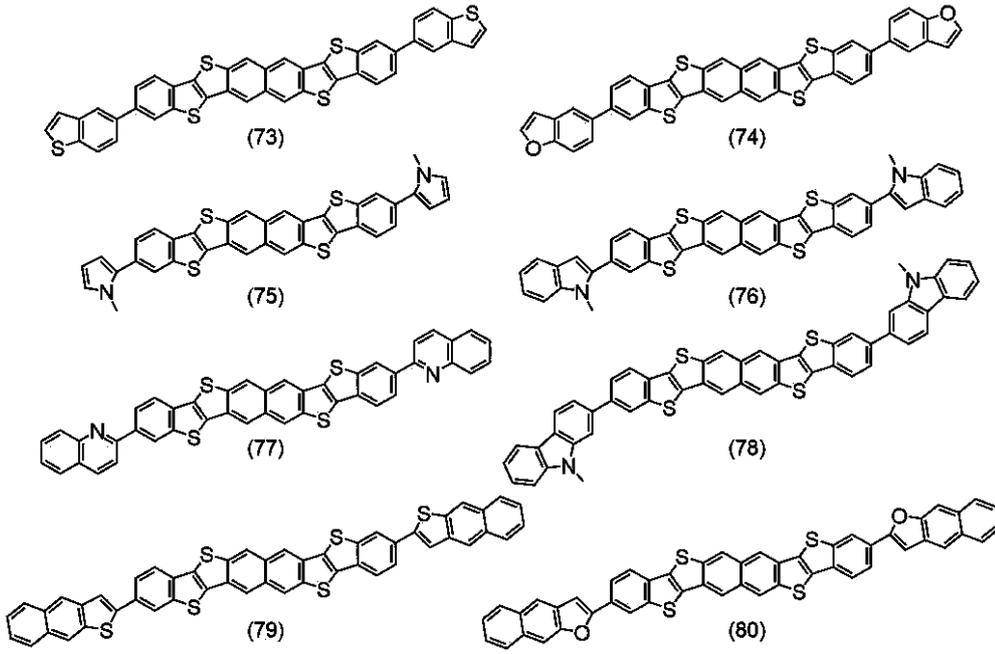


30

40

【 0 0 4 4】

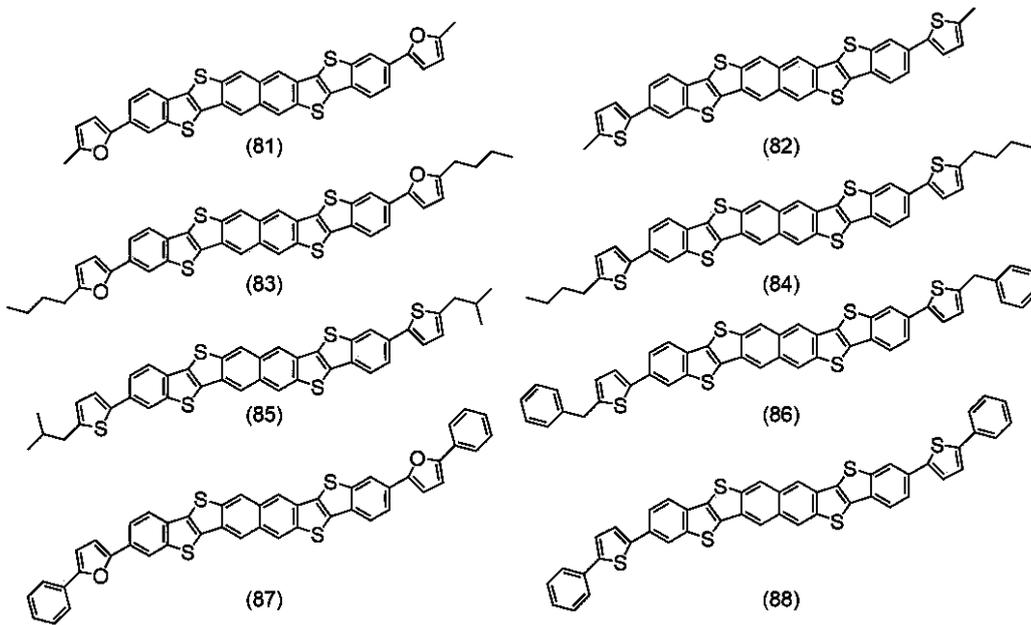
【化 1 3】



10

【 0 0 4 5】

【化 1 4】

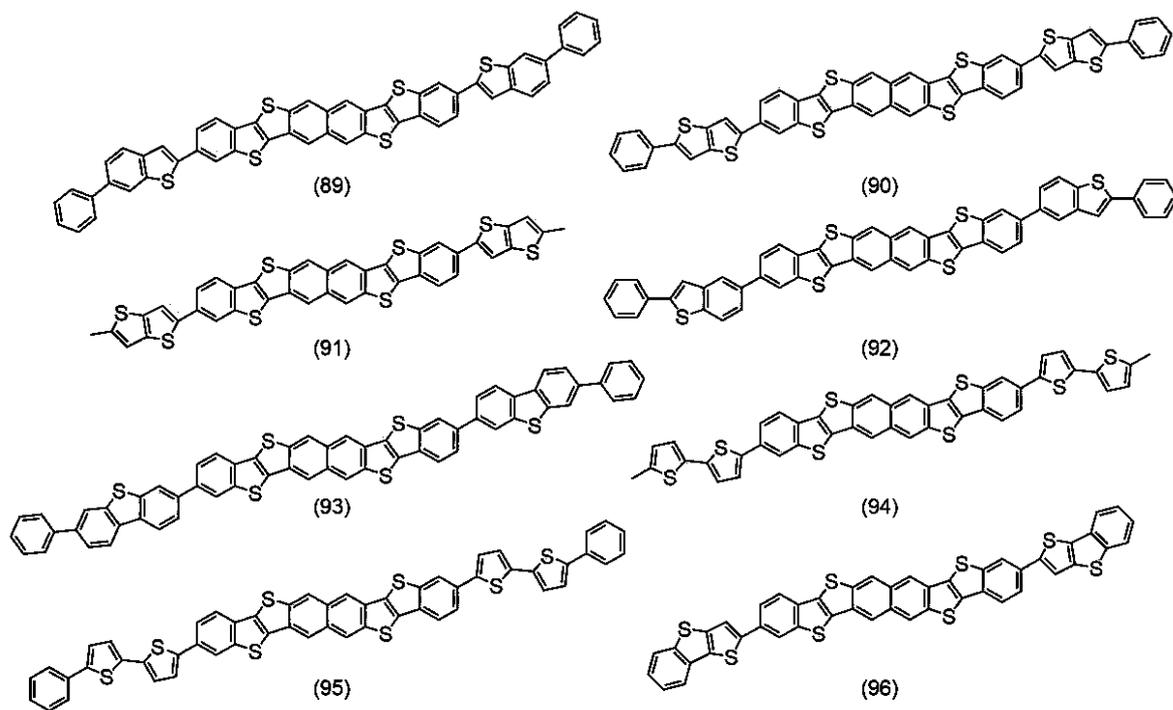


20

30

【 0 0 4 6】

【化 1 5】

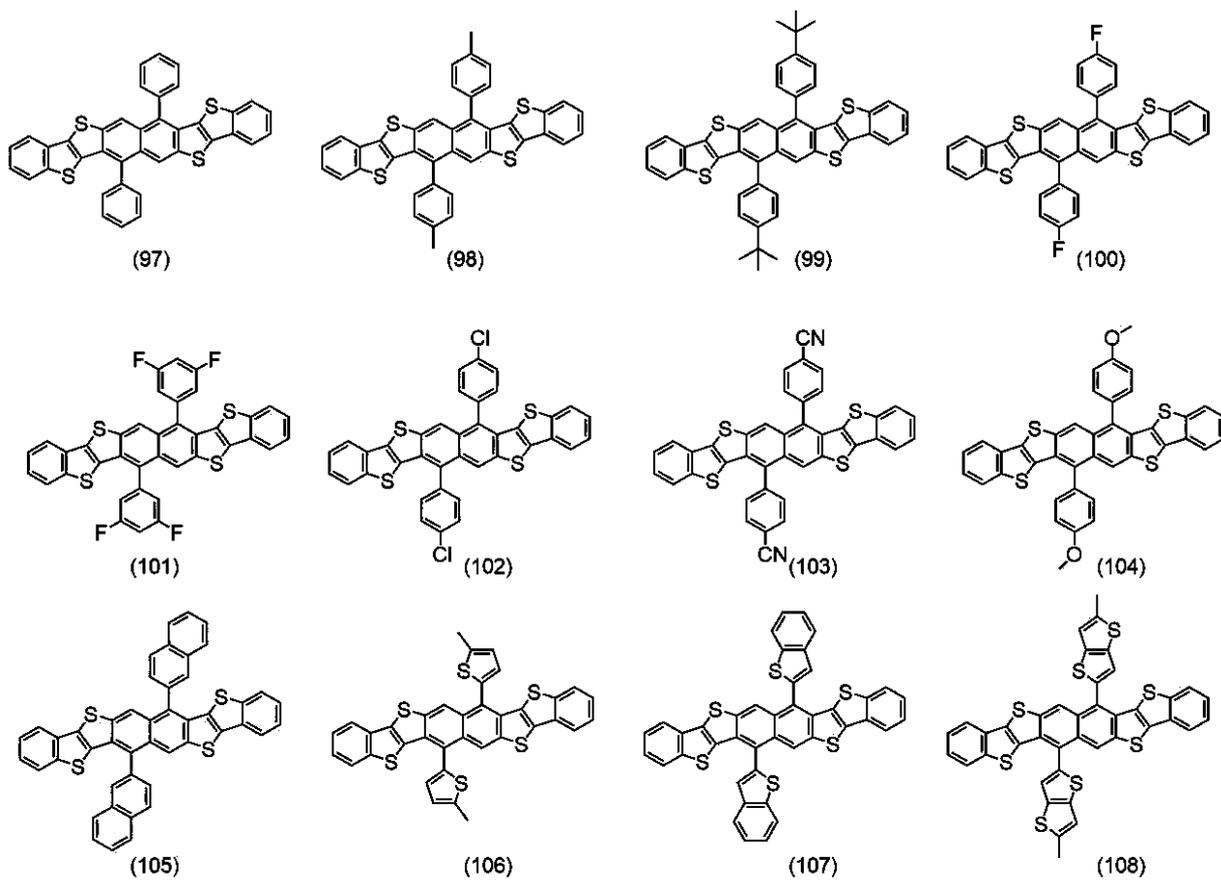


10

20

【 0 0 4 7】

【化 1 6】

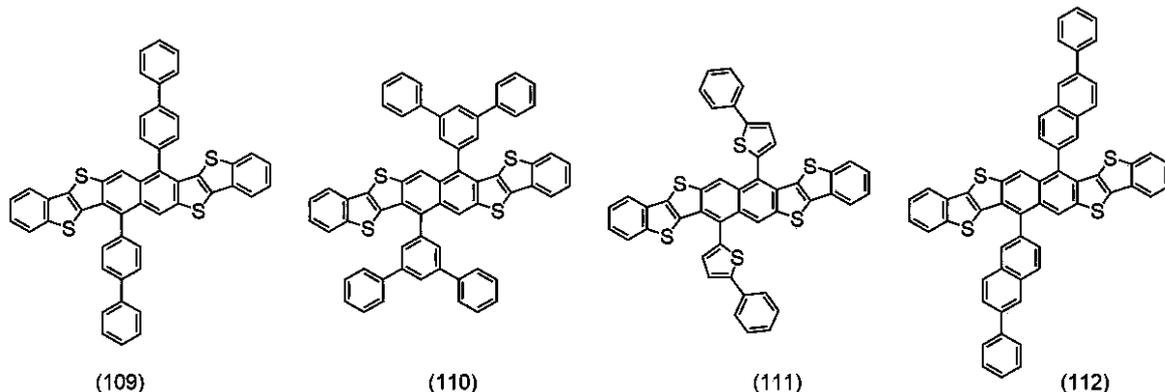


30

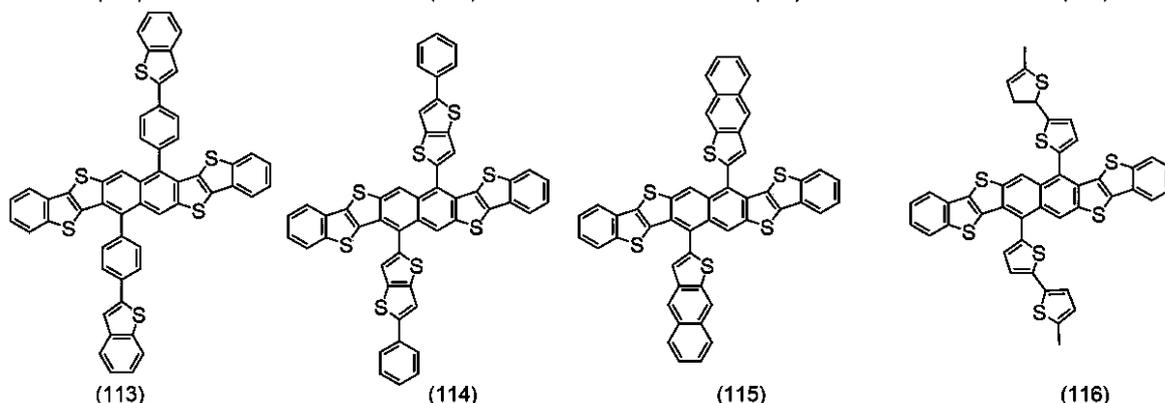
40

【 0 0 4 8】

【化 1 7】



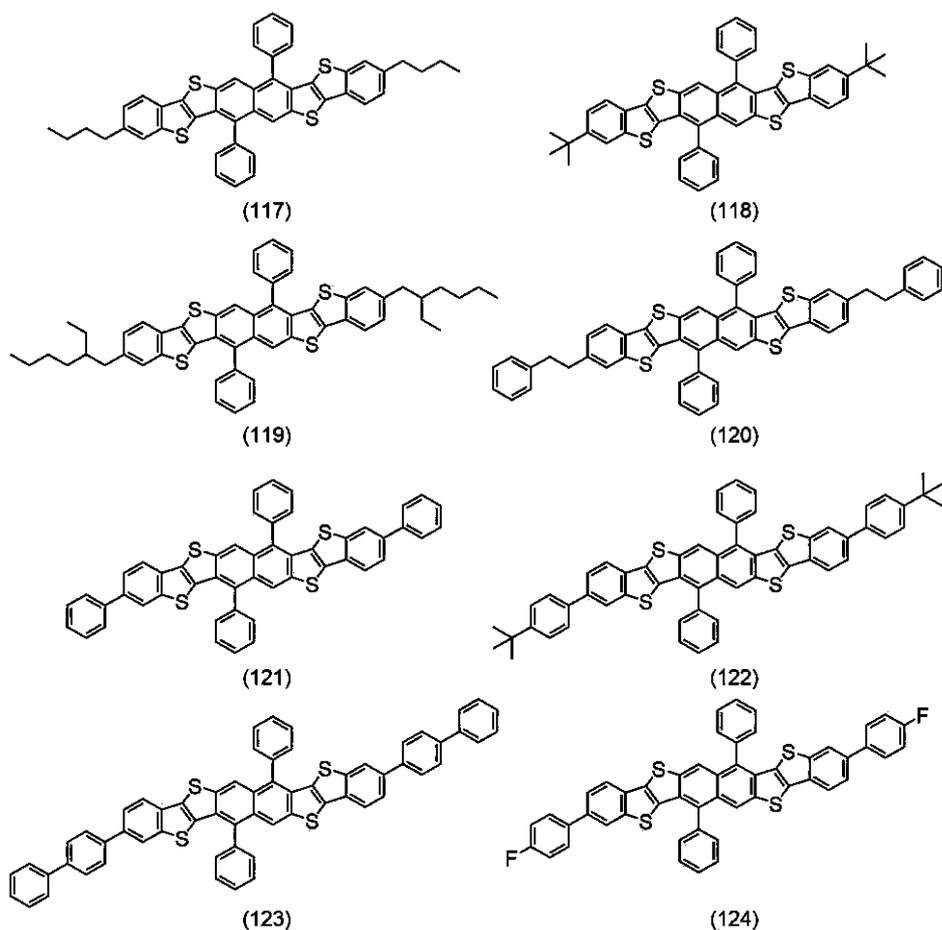
10



20

【 0 0 4 9】

【化 1 8】



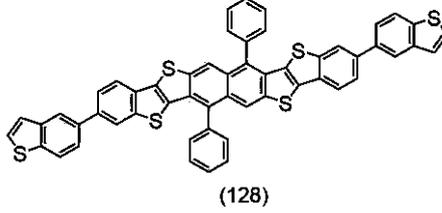
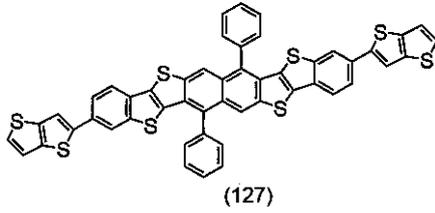
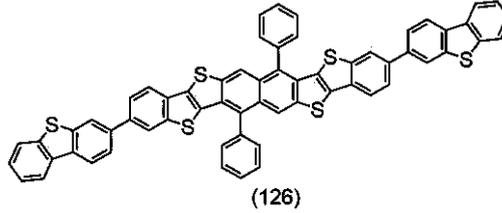
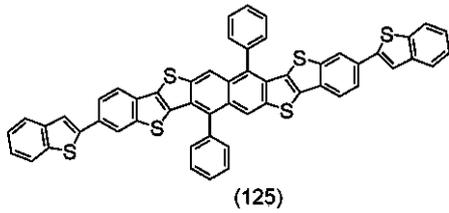
30

40

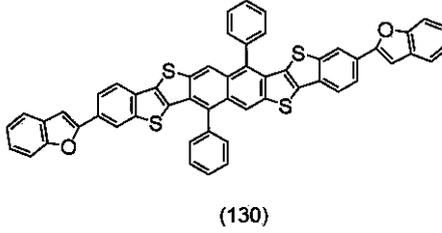
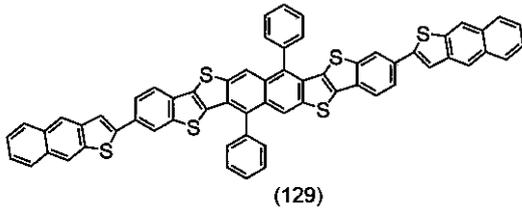
【 0 0 5 0】

50

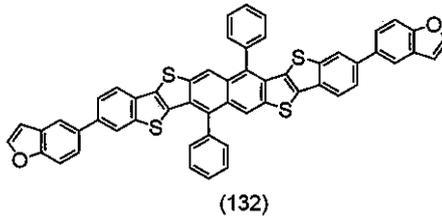
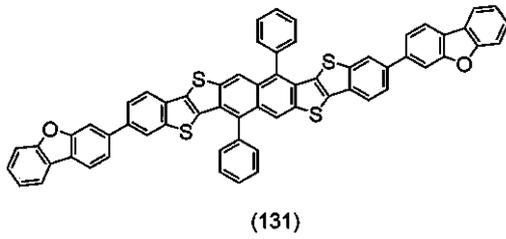
【化 1 9】



10

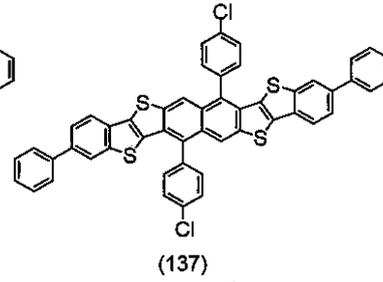
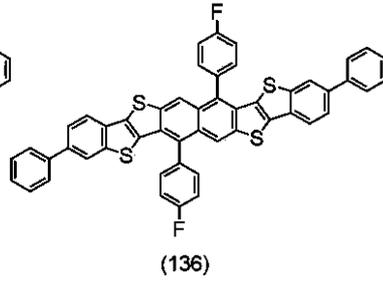
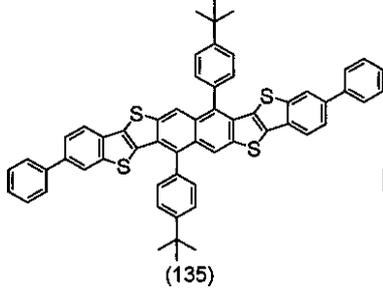
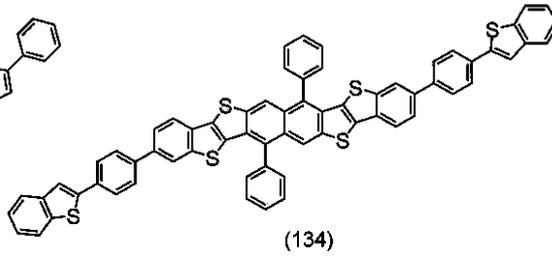
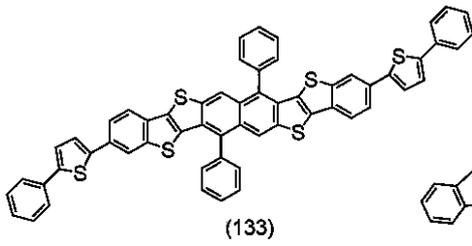


20

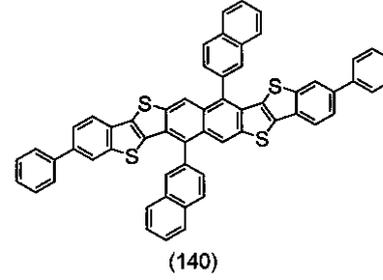
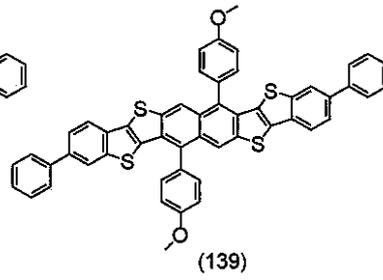
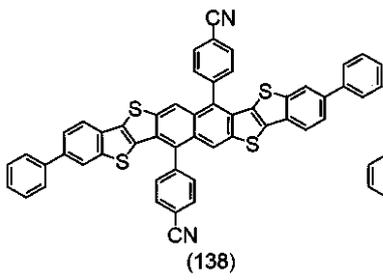


【 0 0 5 1 】

【化 2 0】



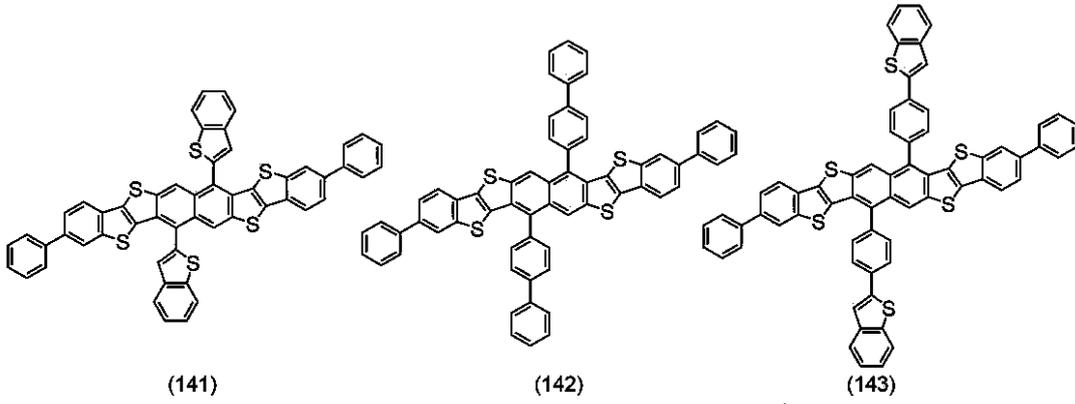
10



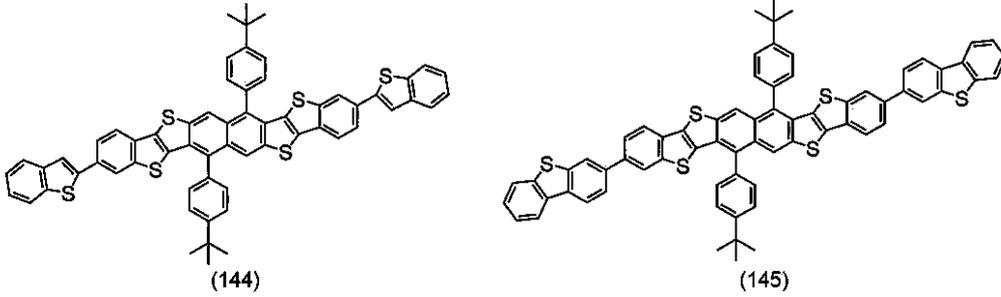
20

【 0 0 5 2】

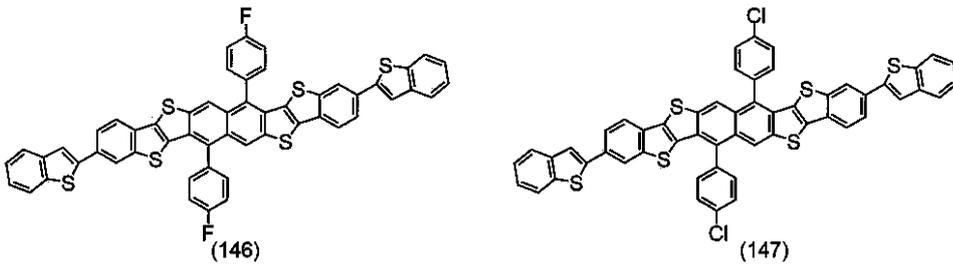
【化 2 1】



10

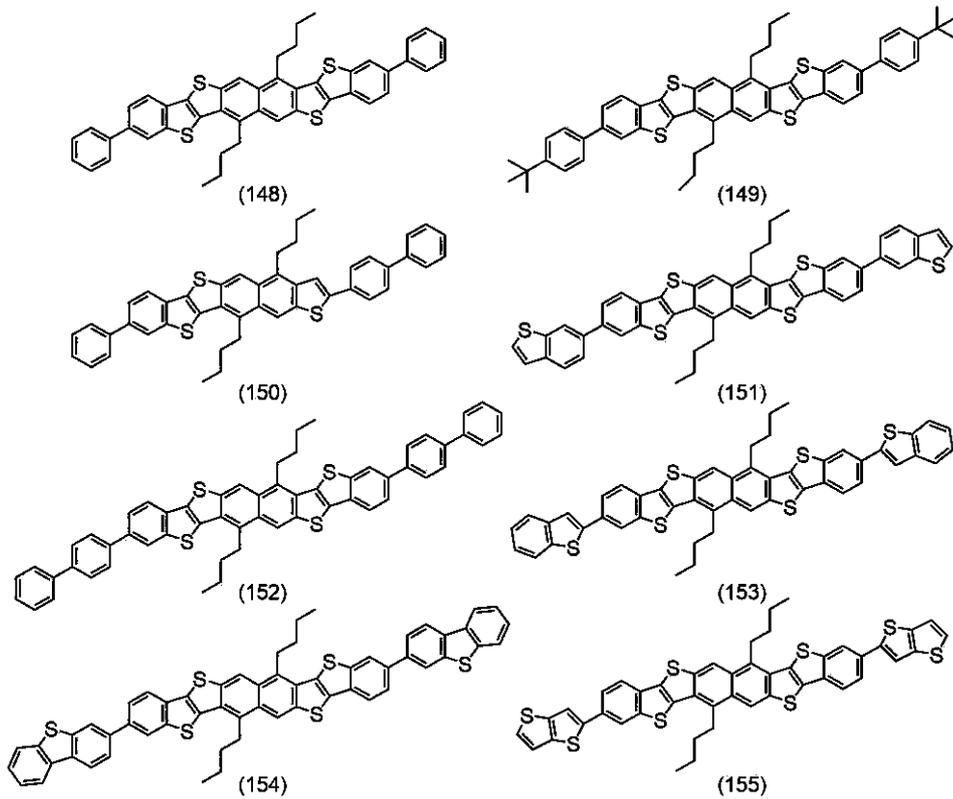


20



【 0 0 5 3】

【化 2 2】



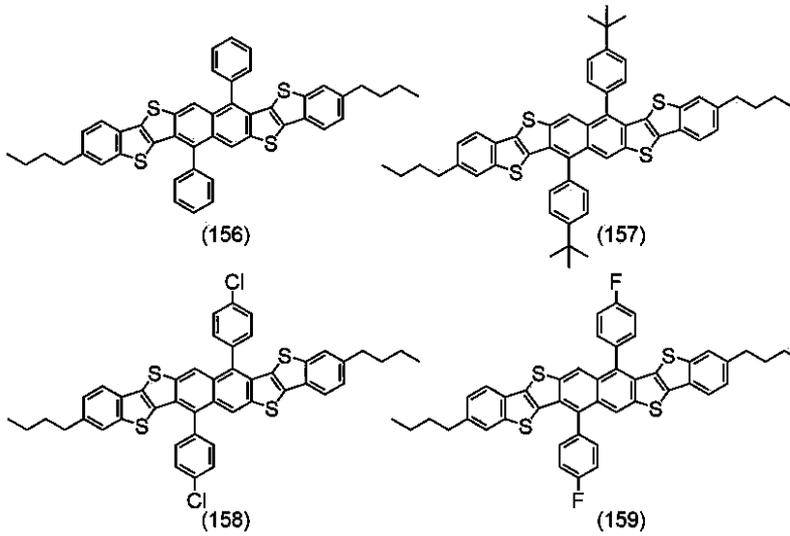
30

40

50

【 0 0 5 4 】

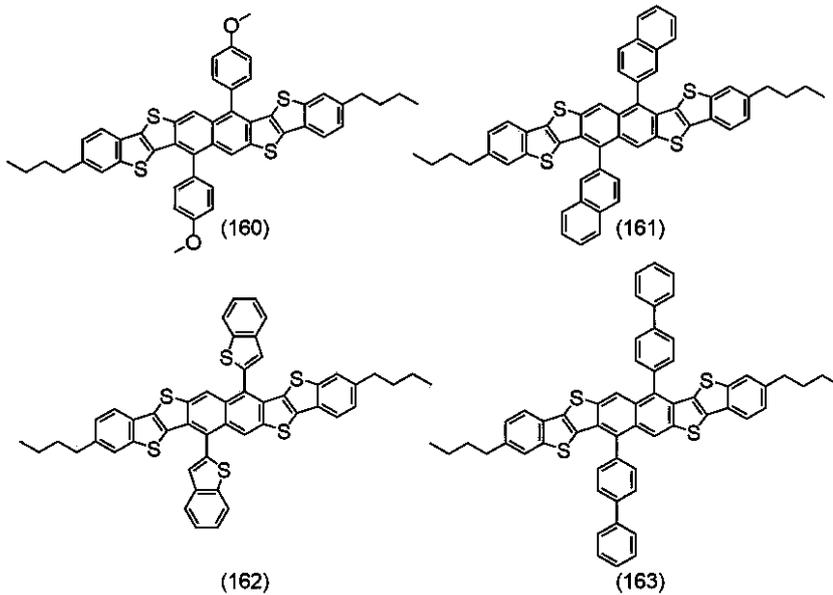
【 化 2 3 】



10

【 0 0 5 5 】

【 化 2 4 】



20

30

【 0 0 5 6 】

本発明の有機光電変換素子用材料には、本発明の効果を損なわない範囲であれば上記式(1)で表される有機化合物以外の成分、例えば従来公知の有機半導体材料等を併用してもよい。

本発明の有機光電変換素子用材料における式(1)で表される有機化合物の含有量は、通常は有機光電変換素子用材料の固形分100質量部中に50質量%以上であり、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましく、99質量%以上が特に好ましい。

40

【 0 0 5 7 】

本発明の有機光電変換素子用材料を含む本発明の有機薄膜は、分光光度計による波長-吸光度の測定結果における極大吸収波長を500乃至600nmに有すること、即ち緑色光を吸収する有機薄膜であることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

本発明の有機薄膜の形成方法としては、一般的な乾式成膜法や湿式成膜法が挙げられる。具体的には乾式成膜法(真空プロセス)である抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッ

50

タリング、分子積層法、湿式成膜法（溶液プロセス）であるキャストリング、スピニング、ディップコーティング、ブレードコーティング、ワイヤバーコーティング、スプレーコーティング等のコーティング法、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィの手法等が挙げられ、これらの手法を複数組み合わせた方法を採用してもよい。有機薄膜の厚みは、本発明の有機光電変換素子用材料（式（１）で表される有機化合物）の抵抗値・電荷移動度にもよるので限定することはできないが、通常は0.5乃至5,000nmの範囲であり、好ましくは1乃至1,000nmの範囲、より好ましくは5乃至500nmの範囲である。

【0059】

本発明の有機光電変換素子用材料又は本発明の薄膜を用いて有機エレクトロニクスデバイスを作製することができる。有機エレクトロニクスデバイスとしては、例えば、薄膜トランジスタ、有機光電変換素子、有機太陽電池素子、有機EL素子、有機発光トランジスタ素子、有機半導体レーザー素子などが挙げられるが、本発明では特に有機光電変換素子に着目した。ここでは有機光電変換素子（光センサ、有機撮像素子を含む）について説明する。

【0060】

本発明の有機光電変換素子は、本発明の有機光電変換素子用材料又は本発明の有機薄膜（以下、「本発明の有機光電変換素子用材料又は本発明の有機薄膜」を、単に「本発明の有機材料」と記載する）を含む。特に有機光電変換素子の光電変換層に好適に用いることができる。緑色光用の光電変換素子は、先に述べた有機薄膜の形成方法である一般的な乾式成膜法や湿式成膜法により成膜した有機薄膜において、分光光度計による波長-吸光度の測定結果における可視光領域（380乃至780nm）の光吸収帯のうち、一般的にmaxと称され、主たる光吸収帯の最も吸光度の高い波長位置を意味する極大吸収波長を500乃至600nm、好ましくは520乃至580nm、より好ましくは530乃至570nmに有する。

【0061】

有機光電変換素子は、対向する一对の電極膜間に光電変換部（膜）を配置した素子であって、電極膜の上方から光が光電変換部に入射されるものである。光電変換部は前記の入射光に応じて電子と正孔を発生するものであり、半導体により前記電荷に応じた信号が読み出され、光電変換膜部の吸収波長に応じた入射光量を示す素子である。光が入射しない側の電極膜には読み出しのためのトランジスタが接続される場合もある。有機光電変換素子がアレイ状に多数配置されている場合、入射光量に加え入射位置情報をも示すため、撮像素子となる。又、より光源近くに配置された光電変換素子が、光源側から見てその背後に配置された光電変換素子の吸収波長を遮蔽しない（透過する）場合は、複数の光電変換素子を積層して用いてもよい。

【0062】

本発明において、本発明の有機材料は光電変換部の構成材料として用いることができる。光電変換部は、光電変換層と、電子輸送層、正孔輸送層、電子ブロック層、正孔ブロック層、結晶化防止層及び層間接触改良層等から成る群より選択される一種又は複数種の光電変換層以外の有機薄膜層とから成ることが多い。本発明の有機材料は光電変換層の有機薄膜層として用いることが好ましいが、上記した光電変換部の光電変換層以外の有機薄膜層（特に、電子輸送層、正孔輸送層、電子ブロック層、正孔ブロック層）として利用することも可能である。これらの有機薄膜層は積層構造でも異なる材料を共蒸着して成る有機薄膜でもよく、更には共蒸着膜と単膜のそれぞれを単数又は複数組み合わせた積層膜であってもよい。

【0063】

本発明の有機光電変換素子に用いられる電極膜は、後述する光電変換部に含まれる光電変換層が、正孔輸送性を有する場合や光電変換層以外の有機薄膜層が正孔輸送性を有する正孔輸送層である場合は、該光電変換層やその他の有機薄膜層から正孔を取り出してこれ

10

20

30

40

50

を捕集する役割を果たし、又光電変換部に含まれる光電変換層が電子輸送性を有する場合や、有機薄膜層が電子輸送性を有する電子輸送層である場合は、該光電変換層やその他の有機薄膜層から電子を取り出して、これを吐出する役割を果たすものである。依って、電極膜として用い得る材料は、ある程度の導電性を有するものであれば特に限定されないが、隣接する光電変換層やその他の有機薄膜層との密着性や電子親和力、イオン化ポテンシヤル、安定性等を考慮して選択することが好ましい。電極膜として用い得る材料としては、例えば、酸化錫（NES A）、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）及び酸化亜鉛インジウム（IZO）等の導電性金属酸化物；金、銀、白金、クロム、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル及びタンゲステン等の金属；ヨウ化銅及び硫化銅等の無機導電性物質；ポリチオフェン、ポリピロール及びポリアニリン等の導電性ポリマー；炭素等が挙げられる。これらの材料は、必要により複数を混合して用いてもよいし、複数を2層以上に積層して用いてもよい。電極膜に用いる材料の導電性も、光電変換素子の受光を必要以上に妨げなければ特に限定されないが、光電変換素子の信号強度や、消費電力の観点から出来るだけ高いことが好ましい。例えばシート抵抗値が300 / 以下の導電性を有するITO膜であれば、電極膜として充分機能するが、数 / 程度の導電性を有するITO膜を備えた基板の市販品も入手可能となっていることから、この様な高い導電性を有する基板を使用することが望ましい。ITO膜（電極膜）の厚さは導電性を考慮して任意に選択することができるが、通常5乃至500nm、好ましくは10乃至300nm程度である。ITOなどの膜を形成する方法としては、従来公知の蒸着法、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法及び塗布法等が挙げられる。基板上に設けられたITO膜には必要に応じUV-オゾン処理やプラズマ処理等を施してもよい。

10

20

【0064】

電極膜のうち、少なくとも光が入射する側の何れか一方に用いられる透明電極膜の材料としては、ITO、IZO、SnO₂、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）、ZnO、AZO（Alドープ酸化亜鉛）、GZO（ガリウムドープ酸化亜鉛）、TiO₂、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）等が挙げられる。光電変換層の吸収ピーク波長における透明電極膜を介して入射した光の透過率は、60%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、95%以上であることが特に好ましい。

【0065】

また、検出する波長の異なる光電変換層を複数積層する場合、それぞれの光電変換層の間に用いられる電極膜（これは上記記載の一对の電極膜以外の電極膜である）は、それぞれの光電変換層が検出する光以外の波長の光を透過させる必要があり、該電極膜には入射光の90%以上を透過する材料を用いることが好ましく、95%以上の光を透過する材料を用いることがより好ましい。

30

【0066】

電極膜はプラズマフリーで作製することが好ましい。プラズマフリーでこれらの電極膜を作成することにより、電極膜が設けられる基板にプラズマ与える影響が低減され、光電変換素子の光電変換特性を良好にすることができる。ここで、プラズマフリーとは、電極膜の成膜時にプラズマが発生しないか、又はプラズマ発生源から基板までの距離が2cm以上、好ましくは10cm以上、更に好ましくは20cm以上であり、基板に到達するプラズマが減ぜられるような状態を意味する。

40

【0067】

電極膜の成膜時にプラズマが発生しない装置としては、例えば、電子線蒸着装置（EB蒸着装置）やパルスレーザー蒸着装置等が挙げられる。EB蒸着装置を用いて透明電極膜の成膜を行う方法をEB蒸着法と称し、パルスレーザー蒸着装置を用いて透明電極膜の成膜を行う方法をパルスレーザー蒸着法と称する。

【0068】

成膜中プラズマを減ずることが出来るような状態を実現できる装置としては、例えば、対向ターゲット式スパッタ装置やアークプラズマ蒸着装置等が考えられる。

【0069】

50

透明導電膜を電極膜（例えば第一の導電膜）とした場合、DCショート、あるいはリーク電流の増大が生じる場合がある。この原因の一つは、光電変換層に発生する微細なクラックがTCO（Transparent Conductive Oxide）などの緻密な膜によって被覆され、透明導電膜とは反対側の電極膜との間の導通が増すためと考えられる。そのため、Alなど膜質が比較して劣る材料を電極に用いた場合、リーク電流の増大は生じにくい。電極膜の膜厚を、光電変換層の膜厚（クラックの深さ）に応じて制御することにより、リーク電流の増大を抑制することができる。

【0070】

通常、導電膜を所定の値より薄くすると、急激な抵抗値の増加が起こる。本実施形態の光センサ用光電変換素子における導電膜のシート抵抗は、通常100乃至10,000 / であり、膜厚の自由度が大きい。又、透明導電膜が薄いほど吸収する光の量が少なくなり、一般に光透過率が高くなる。光透過率が高くなると、光電変換層で吸収される光が増加して光電変換能が向上するため非常に好ましい。

10

【0071】

本発明の有機光電変換素子が有する光電変換部は、光電変換層及び光電変換層以外の有機薄膜層を含む場合もある。光電変換部を構成する光電変換層には一般的に有機半導体膜が用いられるが、その有機半導体膜は一層若しくは複数の層であってもよく、一層の場合は、P型有機半導体膜、N型有機半導体膜、又はそれらの混合膜（バルクヘテロ構造）が用いられる。一方、複数の層である場合は、2乃至10層程度であり、P型有機半導体膜、N型有機半導体膜、又はそれらの混合膜（バルクヘテロ構造）の何れかを積層した構造であり、層間にバッファ層が挿入されていてもよい。

20

【0072】

本発明の有機光電変換素子において、光電変換部を構成する光電変換層以外の有機薄膜層は、光電変換層以外の層、例えば、電子輸送層、正孔輸送層、電子ブロック層、正孔ブロック層、結晶化防止層又は層間接触改良層等としても用いられる。特に電子輸送層、正孔輸送層、電子ブロック層及び正孔ブロック層から成る群より選択される一種以上の薄膜層として用いることにより、弱い光エネルギーでも効率よく電気信号に変換する素子が得られるため好ましい。

【0073】

また、有機撮像素子は一般的には高コントラスト化や省電力化を目的として、暗電流の低減により性能向上を目指すと考えられる。この為、層構造内にキャリアブロック層を挿入する手法が用いられており、素子としては多層構造となる。この為、光電変換色素子用材料としては、例えば抵抗加熱蒸着の様な手法による薄膜作成が可能であることが望ましい。尚、上記のキャリアブロック層は、有機エレクトロニクスデバイス分野では一般に用いられており、それぞれデバイスの構成膜中において正孔若しくは電子の逆移動を制御する機能を有する。

30

【0074】

電子輸送層は、光電変換層で発生した電子を電極膜へ輸送する役割と、電子輸送先の電極膜から光電変換層に正孔が移動するのをブロックする役割とを果たす。正孔輸送層は、発生した正孔を光電変換層から電極膜へ輸送する役割と、正孔輸送先の電極膜から光電変換層に電子が移動するのをブロックする役割とを果たす。電子ブロック層は、電極膜から光電変換層への電子の移動を妨げ、光電変換層内での再結合を防ぎ、暗電流を低減する役割を果たす。正孔ブロック層は、電極膜から光電変換層への正孔の移動を妨げ、光電変換層内での再結合を防ぎ、暗電流を低減する機能を有する。

40

【0075】

図1に本発明の有機光電変換素子の代表的な素子構造を示すが、本発明はこの構造に限定されるものではない。図1の態様例においては、1が絶縁部、2が一方の電極膜、3が電子ブロック層、4が光電変換層、5が正孔ブロック層、6が他方の電極膜、7が絶縁基材又は他の有機光電変換素子をそれぞれ表す。図中には読み出し用のトランジスタを記載していないが、2又は6の電極膜と接続されていればよく、更には光電変換層4が透明で

50

あれば、光が入射する側とは反対側の電極膜の外側に成膜されていてもよい。有機光電変換素子への光の入射は、光電変換層4を除く構成要素が、光電変換層の主たる吸収波長の光を入射することを極度に阻害することがなければ、上部若しくは下部からの何れからでもよい。

【実施例】

【0076】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。実施例中の有機光電変換素子の電流電圧の印加測定は、半導体パラメータアナライザ4200-SCS(ケースレーインズツルメンツ社製)を用いて行った。入射光の照射はPVL-3300(朝日分光社製)により、照射光半値幅20nmにて行った。実施例中の明暗比は、光照射を行った場合の電流値を同電圧印加時に於ける暗所での電流値で割ったものを意味する。

10

【0077】

実施例1(上記具体例の化合物(32)を用いた有機光電変換素子の作製と評価)

ITO透明導電ガラス(ジオマテック(株)製、ITO膜厚150nm)に、具体例に示した化合物(32)を抵抗加熱真空蒸着により膜厚200nmで成膜した。その上に、電極としてアルミニウムを100nm真空成膜し、本発明の有機光電変換素子を作製した。ITOとアルミニウムを電極として、5Vの電圧を印加した際の、暗所での電流は $1.48 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ であった。また、5Vの電圧を印加し、波長500nmの光を照射した時の電流は $1.80 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ であった。前記の測定結果から算出した5V電圧印加時の明暗比(明電流値を暗電流値で割った値)は 1.22×10^4 であった。

20

【0078】

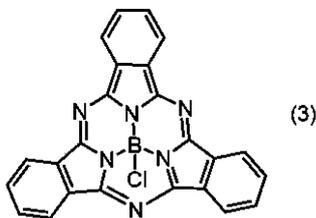
比較例1(サブファロシアニンを用いた有機光電変換素子の作製と評価)

具体例の化合物(32)の代わりに下記式(3)で表される化合物を用いた以外は実施例1に準じた方法で、比較用の有機光電変換素子を作製した。実施例1と同じ方法で測定した暗所での電流は $1.01 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 、光照射時の電流は $1.45 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 、測定結果から算出した明暗比は 1.44×10^3 であった。

【0079】

【化25】

30



【0080】

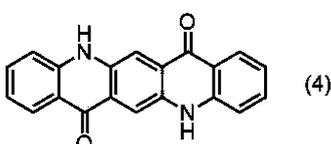
比較例2(キナクリドンを用いた有機光電変換素子の作製と評価)

具体例の化合物(32)の代わりに下記式(4)で表される化合物を用いた以外は実施例1に準じた方法で、比較用の有機光電変換素子を作製した。実施例1と同じ方法で測定した暗所での電流は $5.12 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 、光照射時の電流は $1.06 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 、測定結果から算出した明暗比は 2.08×10^3 であった。

40

【0081】

【化26】



【0082】

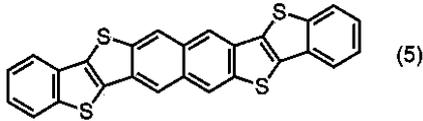
50

比較例 3 (BBTNDT を用いた有機光電変換素子の作製と評価)

具体例の化合物 (32) の代わりに下記式 (5) で表される化合物を用いた以外は実施例 1 に準じた方法で、比較用の有機光電変換素子を作製した。実施例 1 と同じ方法で測定した暗所での電流は $1.11 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 、光照射時の電流は $1.01 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 、測定結果から算出した明暗比は 1.17 であった。

【0083】

【化 27】



10

【0084】

上記実施例 1 および比較例 1 乃至 3 で得られた有機光電変換素子に 0 V から 10 V までの電圧を印加し、暗所での電流値および波長 500 nm の光を照射した時の電流値を測定し、印加電圧が 5 V および 10 V の場合における明暗比を算出し、これを測定 1 回目の結果とした。次に前記 1 回目の測定に供したそれぞれの有機光電変換素子に、再度 0 V から 10 V まで電圧を印加して 1 回目と同じ方法で明暗比を算出し、これを測定 2 回目の結果とした。結果を表 1 に示した。

【0085】

【表 1】

20

表 1 有機光電変換素子の電圧耐性評価結果

	測定 1 回目		測定 2 回目	
	印加電圧		印加電圧	
光電変換素子	5 V	10 V	5 V	10 V
実施例 1	1.22×10^4	1.16×10^3	1.24×10^4	1.25×10^3
比較例 1	1.44×10^3	5.67	1.41×10^3	5.51
比較例 2	2.08×10^3	3.76	2.11×10^3	3.71
比較例 3	1.17	測定不可	測定不可	測定不可

30

※測定不可：光電変換素子が破壊され正確な電流値が測定できなかった

【0086】

表 1 の結果より、式 (1) で表される有機化合物 (BBTNDT 誘導体) を含む有機光電変換素子用材料を光電変換部とした実施例 1 の本発明の有機光電変換素子は、緑色光電変換素子用材料として公知のサブタロシアニンやキナクリドンを用いて作製した比較例 1 および 2 の有機光電変換素子よりも、5 V 印加時及び 10 V 印加時共に高い明暗比を示しており、光電変換素子として駆動することがわかった。また、無置換の BBTNDT を用いて作製した比較例 3 の光電変換素子は、一度 10 V の電圧を印加すると素子が破壊されて光電変換素子として駆動しなくなってしまうのに対して、実施例 1 の本発明の有機光電変換素子が電圧に対して高い耐性を有していることが明らかとなった。

40

これらの結果から、本発明の有機光電変換素子用材料を用いて作製した有機光電変換素子は、撮像素子用の光電変換素子に求められる高い明暗比を奏するだけでなく、撮像素子の応答速度向上を目的として高電圧を印加した場合でも素子が破壊されることなく機能することから、緑色光電変換素子用材料として優れた性能を有している。

【符号の説明】

【0087】

(図 1)

- 1 絶縁部
- 2 上部電極

50

- 3 電子ブロック層
- 4 光電変換層
- 5 正孔ブロック層
- 6 下部電極
- 7 絶縁基材若しくは他光電変換素子

【 図 1 】

