

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5597450号
(P5597450)

(45) 発行日 平成26年10月1日(2014.10.1)

(24) 登録日 平成26年8月15日(2014.8.15)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 31/10 (2006.01)	HO 1 L 31/10 A
HO 1 L 51/46 (2006.01)	HO 1 L 31/04 154C
HO 1 L 27/146 (2006.01)	HO 1 L 31/04 168
	HO 1 L 27/14 E

請求項の数 15 (全 68 頁)

(21) 出願番号	特願2010-127391 (P2010-127391)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成22年6月3日(2010.6.3)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2011-176259 (P2011-176259A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成23年9月8日(2011.9.8)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成25年1月11日(2013.1.11)		弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2009-134017 (P2009-134017)	(74) 代理人	100151194
(32) 優先日	平成21年6月3日(2009.6.3)		弁理士 尾澤 俊之
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100164758
(31) 優先権主張番号	特願2010-17477 (P2010-17477)		弁理士 長谷川 博道
(32) 優先日	平成22年1月28日(2010.1.28)	(72) 発明者	三ッ井 哲朗
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	野村 公篤
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子及び撮像素子

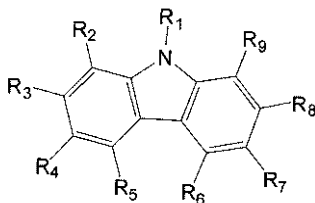
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明導電性膜と、光電変換膜と、導電性膜とを有する光電変換素子であって、前記光電変換膜が、光電変換層と電子ブロッキング層とを含み、前記電子ブロッキング層に、下記一般式(i)で表される化合物を含む、光電変換素子。

一般式(i)

【化1】



(式中、R₁は、シクロアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。R₂~R₉は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。ただし、R₃及びR₈、又は、R₄及びR₇は、それぞれ独立にアゼピニル基又はカルbazolリル基である。)

【請求項2】

前記光電変換膜が更に電子親和力(E_a)が4.0eV以上の材料を含み、前記光電変

換膜において、前記一般式 (i) で表される化合物と、前記電子親和力 (E a) が 4 . 0 e V 以上の材料が接触した状態である、請求項 1 に記載の光電変換素子。

【請求項 3】

前記一般式 (i) で表される化合物が、5 個以上の環からなる縮合環構造を含まない、請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 4】

前記一般式 (i) において、R₁ がアリール基である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 5】

前記一般式 (i) において、R₃ 及び R₈ が、それぞれ独立に、アゼピニル基、又はカルバゾリル基である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の光電変換素子。 10

【請求項 6】

前記一般式 (i) において、R₃ 及び R₈ が、それぞれ独立に炭素数 1 から 12 のアルキル基が置換したカルバゾリル基であって、該アルキル基はヘテロ環化合物を連結基として結合していてもよい、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 7】

前記一般式 (i) において、R₂、R₅、R₆、及び R₉ が水素原子である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 8】

前記一般式 (i) において、R₄ 及び R₇ が水素原子である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の光電変換素子。 20

【請求項 9】

前記一般式 (i) で表される化合物のイオン化ポテンシャル (I p) が 5 . 7 e V 未満である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 10】

前記一般式 (i) で表される化合物のイオン化ポテンシャル (I p) が 4 . 9 e V 以上である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 11】

前記一般式 (i) で表される化合物の分子量が 500 以上 2000 以下である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の光電変換素子。 30

【請求項 12】

前記一般式 (i) で表される化合物の Time of Flight (T O F) 法を用いて測定した移動度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 13】

前記電子親和力 (E a) が 4 . 0 e V 以上の材料が、フラーレン又はフラーレン誘導体である、請求項 2 ~ 12 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 14】

前記導電性膜、前記光電変換膜、及び前記透明導電性膜が、この順に積層された、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の光電変換素子。 40

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光電変換素子を備えた撮像素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電変換素子及び撮像素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

固体撮像素子としては、半導体中に光電変換部位を 2 次元的に配列して画素とし、各画素で光電変換により発生した信号を C C D や C M O S 形式により電荷転送、読み出す、平 50

面型受光素子が広く用いられている。従来の光電変換部位は、一般にSiなどの半導体中にPN接合を形成するなどして形成されている。

近年、多画素化が進む中で画素サイズが小さくなっており、フォトダイオード部の面積が小さくなり、開口率の低下、集光効率の低下が問題になっている。開口率等を向上させる手法として、有機材料を用いた有機光電変換膜を有する固体撮像素子が検討されている。

【0003】

有機光電変換膜において、高光電変換効率（高励起子解離効率）の発現のために、フラレン又はフラレン誘導体を用いたバルクヘテロ構造を導入する技術が知られている。

例えば特許文献1において、フラレン又はフラレン誘導体を含有する光電変換膜が開示されている。

【0004】

また、太陽電池において用いられる有機光電変換素子では、電力を取り出すことを目的とするため外部電界は加えないが、固体撮像素子の可視光センサとして使用される光電変換素子では、光電変換効率を最大限に引き出す必要があり、光電変換効率向上や応答速度向上のために外部から電圧を印加する場合がある。

光電変換効率向上や応答速度向上のために外部から電圧を印加すると、外部電界により電極からの正孔注入若しくは電子注入が生じ、これによって暗電流が増加することが問題となる。

【0005】

光電変換素子において通常電極として用いられる材料は、仕事関数(WF)が4.5eV前後の値のものが多く(例えば、ITO)、例えば、光電変換膜の材料としてフラレンを用いた場合には、電極のWFとフラレン(C₆)LUMO間のエネルギーギャップが小さくなるため、特に電子が電極から光電変換膜部に注入されやすく、暗電流の増加が顕著となる。

注入電流による暗電流増加の防止に関しては、光電変換層に電荷が注入されるのを抑制する電荷ブロッキング層を設けることにより、効率良く注入キャリアを防止し、暗電流を低減する技術が開示されている(特許文献2)。

【0006】

また、特許文献3、4において、カルバゾール骨格を有する有機材料が開示されているが、光電変換素子の電荷ブロッキング層等として用いる記載は一切ない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2007-123707号公報

【特許文献2】特開2008-72090号公報

【特許文献3】特開2005-290000号公報

【特許文献4】米国特許第6,649,772号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献2のように、電荷ブロッキング層を設けた場合、高光電変換効率、高速応答性を実現するためには、ブロッキング能だけでなく、高い電荷輸送性であることが必要である。

また、製造プロセスへの適用や保存性の向上を考慮すると、電荷ブロッキング層は、高い耐熱性を有する必要があるが、カラーフィルター設置、あるいはハンダリフローのプロセス温度である加熱条件に耐えうるということが重要である。

すなわち、電荷ブロッキング層を形成する場合、例えば電子ブロッキング層の場合、低Ea(電子親和力)、高ホール輸送性、高耐熱性等を満たすように材料設計を行う必要が

10

20

30

40

50

あるが、これらの要求を満たすには構造が大きく制限されることになる。

【0009】

その他にも、素子構成中で適当に使用できるよう、エネルギー準位の位置が好ましい値になるような分子設計を考慮する必要がある。

Ip (イオン化ポテンシャル) が浅い材料と、Eaの深い材料 (例えば、フラレンC₆₀) を接触させると、Ipが浅い材料層のHOMOからEaの深い材料層のLUMOに熱励起によりバルク内で電荷 (電子、正孔) が発生し (湧き出し電荷)、膜中の暗時のキャリア (電荷) が増大する事となり、ノイズ源である暗電流が増大する。フラレンC₆₀と接触する電子プロッキング層のIpは、十分大きい必要があり、かつ、フラレンC₆₀バルクヘテロ層中でホールを輸送する材料 (p型材料) のHOMOからホールを障壁なく受け取れる程度に小さい必要がある。即ち、電子プロッキング層のIpはかなり限定された値になるよう設計しなければならず、上記のように元々自由度が小さかった材料設計に、更に大きな制約を加えなければならなかった。

10

【0010】

上記特許文献1及び2においては、いずれも電荷プロッキング層と光電変換層の界面からの湧き出しキャリアについて言及されていない。これまで、上記湧き出し電荷を好ましく抑制できるような材料設計手段について開示した例はなかった。

【0011】

本発明は、上記のような問題点を改善すべくなされたものであり、その目的は、光電変換膜中の異なる材料の界面において生じる湧き出し電荷 (電子、正孔) を抑制し、暗電流を効果的に減少させることが可能な光電変換素子及びそのような光電変換素子を備えた撮像素子を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明による鋭意検討の結果、Eaの大きい材料を含む光電変換膜を含む光電変換素子において、該Eaの大きい材料と接触する材料 (層) に下記一般式で表される化合物を使用することにより、該Eaの大きい材料と、それと接触する材料 (層) との界面において生じる湧き出し電荷 (電子、正孔) を抑制し、暗電流を効果的に抑制でき、加熱によっても実用上問題が顕在化しない程度であることを見出した。また、下記一般式で表される化合物は、同Ipを有する従来の材料に比べて暗電流抑制効果が高いので、許容されるIpをより小さくすることができ、分子構造中に使用できる置換基の選択肢が多くなるため、分子設計の自由度を向上させることができる。

30

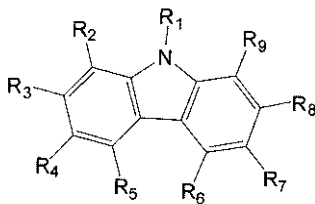
すなわち、上記課題は以下の手段によって解決することができる。

< 1 >

透明導電性膜と、光電変換膜と、導電性膜とを有する光電変換素子であって、前記光電変換膜が、光電変換層と電子プロッキング層とを含み、前記電子プロッキング層に、下記一般式 (i) で表される化合物を含む、光電変換素子。

一般式 (i)

【化1】



40

(式中、R₁は、シクロアルキル基、アリアル基、又は複素環基を表す。R₂~R₉は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。ただし、R₃及びR₈、又は、R₄及びR₇は、それぞれ独立にアゼビニル基又はカルバゾリル基である。)

50

< 2 >

前記光電変換膜が更に電子親和力 (E a) が 4 . 0 e V 以上の材料を含み、前記光電変換膜において、前記一般式 (i) で表される化合物と、前記電子親和力 (E a) が 4 . 0 e V 以上の材料が接触した状態である、< 1 > に記載の光電変換素子。

< 3 >

前記一般式 (i) で表される化合物が、5 個以上の環からなる縮合環構造を含まない、< 1 > 又は < 2 > に記載の光電変換素子。

< 4 >

前記一般式 (i) において、R₁ がアリール基である、< 1 > ~ < 3 > のいずれか一項に記載の光電変換素子。

10

< 5 >

前記一般式 (i) において、R₃ 及び R₈ が、それぞれ独立に、アゼピニル基、又はカルバゾリル基である、< 1 > ~ < 4 > のいずれか一項に記載の光電変換素子。

< 6 >

前記一般式 (i) において、R₃ 及び R₈ が、それぞれ独立に炭素数 1 から 12 のアルキル基が置換したカルバゾリル基であって、該アルキル基はヘテロ環化合物を連結基として結合していてもよい、< 1 > ~ < 4 > のいずれか一項に記載の光電変換素子。

< 7 >

前記一般式 (i) において、R₂、R₅、R₆、及び R₉ が水素原子である、< 1 > ~ < 6 > のいずれか一項に記載の光電変換素子。

20

< 8 >

前記一般式 (i) において、R₄ 及び R₇ が水素原子である、< 1 > ~ < 7 > のいずれか一項に記載の光電変換素子。

< 9 >

前記一般式 (i) で表される化合物のイオン化ポテンシャル (I p) が 5 . 7 e V 未満である、< 1 > ~ < 8 > のいずれか一項に記載の光電変換素子。

< 10 >

前記一般式 (i) で表される化合物のイオン化ポテンシャル (I p) が 4 . 9 e V 以上である、< 1 > ~ < 9 > のいずれか一項に記載の光電変換素子。

< 11 >

前記一般式 (i) で表される化合物の分子量が 500 以上 2000 以下である、< 1 > ~ < 10 > のいずれか一項に記載の光電変換素子。

30

< 12 >

前記一般式 (i) で表される化合物の Time of Flight (TOF) 法を用いて測定した移動度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上である、< 1 > ~ < 11 > のいずれか一項に記載の光電変換素子。

< 13 >

前記電子親和力 (E a) が 4 . 0 e V 以上の材料が、フラーレン又はフラーレン誘導体である、< 2 > ~ < 12 > のいずれか一項に記載の光電変換素子。

< 14 >

前記導電性膜、前記光電変換膜、及び前記透明導電性膜が、この順に積層された、< 1 > ~ < 13 > のいずれか一項に記載の光電変換素子。

40

< 15 >

< 1 > ~ < 14 > のいずれか一項に記載の光電変換素子を備えた撮像素子。

本発明は前記 < 1 > ~ < 15 > に記載した事項に関するものであるが参考のためにそれ以外の事項 (たとえば下記 (1) ~ (18) に記載した事項など) についても記載している。

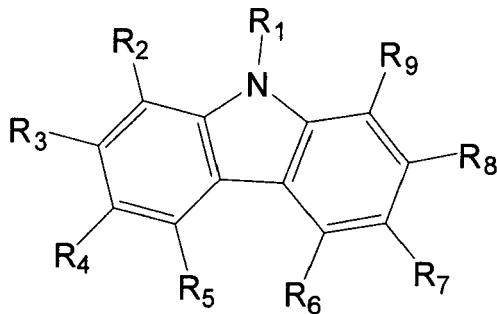
(1) 透明導電性膜と、光電変換膜と、導電性膜とを有する光電変換素子であって、前記光電変換膜が、下記一般式 (i) で表される化合物を含む、光電変換素子。

一般式 (i)

50

【 0 0 1 3 】

【 化 1 】



10

【 0 0 1 4 】

(式中、 R_1 は、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $R_2 \sim R_9$ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。ただし、 R_3 、 R_4 、 R_7 及び R_8 のうち少なくとも2つが、それぞれ独立にアリール基、複素環基、又は $-N(R_a)(R_b)$ を表す。 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、 R_a 及び R_b の少なくともいずれかは、アリール基又は複素環基を表す。)

(2) 前記光電変換膜が更に電子親和力 (E_a) が 4.0 eV 以上の材料を含み、前記光電変換膜において、前記一般式 (i) で表される化合物と、前記電子親和力 (E_a) が 4.0 eV 以上の材料が接触した状態である、上記 (1) に記載の光電変換素子。

20

(3) 前記一般式 (i) で表される化合物が、5個以上の環からなる縮合環構造を含まない、上記 (1) 又は (2) に記載の光電変換素子。

(4) 前記一般式 (i) において、 R_1 がアリール基である、上記 (1) ~ (3) のいずれか一つに記載の光電変換素子。

(5) 前記一般式 (i) において、 R_3 、 R_4 、 R_7 及び R_8 のうち少なくとも2つが、それぞれ独立に $-N(R_a)(R_b)$ 、アゼピニル基、又はカルバゾリル基であって、 R_a 及び R_b の少なくともいずれかがフルオレニル基である、上記 (1) ~ (4) のいずれか一つに記載の光電変換素子。

(6) 前記一般式 (i) において、 R_3 、 R_4 、 R_7 及び R_8 のうち少なくとも2つが、それぞれ独立に $-N(R_a)(R_b)$ であって、 R_a 及び R_b の少なくともいずれかがフルオレニル基である、上記 (1) ~ (4) のいずれか一つに記載の光電変換素子。

30

(7) 前記一般式 (i) において、 R_3 及び R_8 が、それぞれ独立に $-N(R_a)(R_b)$ 、アゼピニル基、又はカルバゾリル基である、上記 (1) ~ (4) のいずれか一つに記載の光電変換素子。

(8) 前記一般式 (i) において、 R_3 及び R_8 が、それぞれ独立に炭素数1から12のアルキル基が置換したカルバゾリル基であって、該アルキル基はヘテロ環化合物を連結基として結合していても良い、上記 (1) ~ (4) のいずれか一つに記載の光電変換素子。

(9) 前記一般式 (i) において、 R_2 、 R_5 、 R_6 、及び R_9 が水素原子である、上記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の光電変換素子。

(10) 前記一般式 (i) において、 R_4 及び R_7 が水素原子である、上記 (1) ~ (8) のいずれか一つに記載の光電変換素子。

40

(11) 前記一般式 (i) で表される化合物のイオン化ポテンシャル (I_p) が 5.7 eV 未満である、上記 (1) ~ (10) のいずれか一つに記載の光電変換素子。

(12) 前記一般式 (i) で表される化合物のイオン化ポテンシャル (I_p) が 4.9 eV 以上である、上記 (1) ~ (11) のいずれか一つに記載の光電変換素子。

(13) 前記一般式 (i) で表される化合物の分子量が 500 以上 2000 以下である、上記 (1) ~ (12) のいずれか一つに記載の光電変換素子。

(14) 前記一般式 (i) で表される化合物の Time of Flight (TOF) 法を用いて測定した移動度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上である、(1) ~ (13) のいずれかに記載の光電変換素子。

50

(15) 前記光電変換膜が光電変換層と電子ブロッキング層とを含み、前記電子ブロッキング層に前記一般式(i)で表される化合物を含む、上記(1)~(14)のいずれかに記載の光電変換素子。

(16) 前記電子親和力(Ea)が4.0 eV以上の材料が、フラーレン又はフラーレン誘導体である、上記(2)~(15)のいずれかに記載の光電変換素子。

(17) 前記導電性膜、前記光電変換膜、及び前記透明導電性膜が、この順に積層された、上記(1)~(16)のいずれかに記載の光電変換素子。

(18) 上記(1)~(17)のいずれかに記載の光電変換素子を備えた撮像素子。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、光電変換膜中の異なる材料の界面において生じる湧き出し電荷(電子、正孔)を抑制し、暗電流を効果的に減少させることが可能な光電変換素子及び撮像素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】光電変換素子の構成例の一例を示す断面模式図である。

【図2】撮像素子の1画素分の断面模式図である。

【図3】他の構成例の撮像素子の1画素分の断面模式図である。

【図4】他の構成例の撮像素子の1画素分の断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

[光電変換素子]

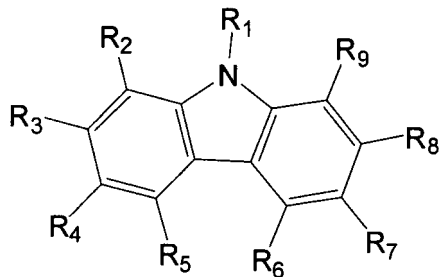
本発明の光電変換素子は、透明導電性膜と、光電変換膜と、導電性膜とを含む。好ましい態様は、前記導電性膜、前記光電変換膜、及び前記透明導電性膜が、この順に積層されたものである。

更に、本発明の光電変換素子は、光電変換膜に下記一般式(i)で表される化合物を含む。

一般式(i)

【0018】

【化2】



【0019】

(式中、R₁は、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。R₂~R₉は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。ただし、R₃、R₄、R₇及びR₈のうち少なくとも2つが、それぞれ独立にアリール基、複素環基、又は-N(Ra)(Rb)を表す。Ra及びRbは、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、Ra及びRbの少なくともいずれかは、アリール基又は複素環基を表す。)

【0020】

光電変換膜中に前記一般式(i)の化合物を含む態様としては特に限定されないが、一般式(i)の化合物以外の有機材料を更に含んでもよい。該有機材料として、例えば、p型有機半導体及びn型有機半導体の少なくとも一方を含有させることができる。また、該有機材料としては、電子親和力(Ea)が大きい材料を含むことが好ましく、光電変換膜に更に電子親和力(Ea)が大きい材料(好ましくはEaが4.0 eV以上の材料)を含

10

20

30

40

50

む場合、この電子親和力 (E_a) が大きい材料と前記一般式 (i) の化合物とが接触した状態となるようにすることが好ましい。電子親和力 (E_a) が大きい材料と接触した状態で前記一般式 (i) の化合物を含むことにより、両材料の界面における湧き出し電荷 (電子、正孔) の発生を効果的に抑制することができる。なお、電子親和力 (E_a) が 4.0 eV 以上の材料としては、後述のフラーレン又はフラーレン誘導体が好ましい。

より具体的には、以下のような態様の光電変換素子が好ましい。

(1) 光電変換膜が、光電変換層と電荷ブロッキング層 (電子ブロッキング層、正孔ブロッキング層の一方、若しくは両方) を含み、光電変換層に電子親和力 (E_a) が大きい材料を含有し、電荷ブロッキング層の少なくとも一方が一般式 (i) の化合物からなる態様。

10

(2) 光電変換膜が、光電変換層及び電荷ブロッキング層と、更に光電変換層と電荷ブロッキング層との間に配置される有機層を含み、光電変換層に電子親和力 (E_a) が大きい材料を含有し、前記有機層が一般式 (i) の化合物からなる態様。

上記 (1) の態様では、一般式 (i) の化合物からなる電荷ブロッキング層により、電荷ブロッキング層と光電変換層間の湧き出し電荷を抑制しつつ、かつ電極からの電荷の注入を防止することができ、上記 (2) の態様では、電荷ブロッキング層と光電変換層が直接接触することで該層間で湧き出し電荷が発生するのを防止することができる。

【0021】

以下、本発明に係る光電変換素子の好適な実施形態の一例を説明する。

図1に、本実施形態に係る光電変換素子の構成例を示す。

20

図1(a)に示す光電変換素子10aは、下部電極11上に、電子ブロッキング層16Aと、光電変換層12と、上部電極15がこの順に積層されたものである。

図1(b)に示す光電変換素子10bは、下部電極11上に、電子ブロッキング層16Aと、光電変換層12と、正孔ブロッキング層16Bと、上部電極15がこの順に積層されたものである。図1(a)、(b)中の電子ブロッキング層、光電変換層、正孔ブロッキング層の積層順は、用途、特性に応じて逆にしても構わない。

【0022】

本実施形態に係る光電変換素子を構成する要素について説明する。

(電極)

電極 (上部電極 (透明導電性膜) 15 と下部電極 (導電性膜) 11) は、導電性材料から構成される。導電性材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物などを用いることができる。

30

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

40

【0023】

下部電極11は、用途に応じて、透明性を持たせる場合と、逆に透明を持たせず光を反射させるような材料を用いる場合等がある。具体的には、アンチモンやフッ素等をドーブした酸化錫 (ATO、FTO)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫 (ITO)、酸化亜鉛インジウム (IZO) 等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル、チタン、タングステン、アルミ等の金属及びこれらの金属の酸化物や窒化物などの導電性化合物、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITOとの積層物などが挙げられる。

50

【0024】

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

電極の材料がITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、酸化インジウム錫の分散物の塗布などの方法で形成することができる。更に、ITOを用いて作製された膜に、UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。

【0025】

上部電極15はプラズマフリーで作製することが好ましい。プラズマフリーで上部電極15を作成することで、プラズマが基板に与える影響を少なくすることができ、光電変換特性を良好にすることができる。ここで、プラズマフリーとは、上部電極15の成膜中にプラズマが発生しないか、又はプラズマ発生源から基体までの距離が2cm以上、好ましくは10cm以上、更に好ましくは20cm以上であり、基体に到達するプラズマが減るような状態を意味する。

【0026】

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

【0027】

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

【0028】

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

【0029】

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

10

20

30

40

50

、更に好ましくは5～20nmである事が望ましい。

【0030】

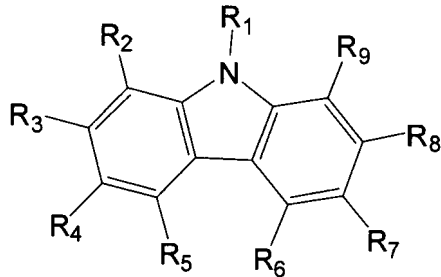
(電荷ブロッキング層)

本実施形態に係る電荷ブロッキング層は、下記一般式(i)で表されるカルバゾール骨格を有する化合物(以下、「一般式(i)の化合物」という)を含有することが好ましい。Eaの大きな材料を含む光電変換層に接するブロッキング層の材料として一般式(i)の化合物を用いる事が本発明の好ましい実施態様の1つである。

一般式(i)

【0031】

【化3】



【0032】

式中、R₁は、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。R₂～R₉は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。ただし、R₃、R₄、R₇及びR₈のうち少なくとも2つが、それぞれ独立にアリール基、複素環基、又は-N(R_a)(R_b)を表す。R_a及びR_bは、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、R_a及びR_bの少なくともいずれかは、アリール基又は複素環基を表す。

R₁～R₉のうち、隣接するもの同士が互いに結合して環を形成してもよい。環としては後述の環Rが挙げられる。

【0033】

一般式(i)で表される化合物を電荷ブロッキング層に用いることで、深いEa(大きいEa)の材料を含む光電変換層と接触させても、沸きだし電荷が発生しにくい界面を形成することが可能である。電子ブロッキング層を考えた場合、接触界面は、電子ブロッキング材料の分子構造により形成される状態が異なり、例えば、一般にホール輸送材料として用いられるトリフェニルジアミン構造、若しくはその一部が縮環した構造の分子に対し、mMTDA TAなどのスターバースト型構造を用いると、同じIpであっても、沸き出し電荷が大きくなり、暗電流が増大する。上記一般式(i)の分子構造に規定することで、逆にトリフェニルジアミン誘導体など、一般に用いられるホール輸送性材料より、同じIpでも、沸き出し電荷量を小さく抑制できる。そのため、一般式(i)のカルバゾール母核構造を基本骨格とすることで、Ipがより小さい材料でも暗電流抑制が可能となり、高耐熱性、高ホール輸送性のための分子設計がより容易になる。

【0034】

R₁は、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。R₁は、置換基を有していてもよい。その置換基としては後述の置換基Wが挙げられる。好ましい置換基は、アルキル基、アリール基、複素環基である。R₁がアリール基又は複素環基である場合は、これらが有する置換基としてはアルキル基(より好ましくは炭素数1～20、更に好ましくは炭素数1～10)も好ましい。

R₁がアルキル基である場合、アルキル基は、直鎖状・分岐状のアルキル基でもよいし、環状のアルキル基(シクロアルキル基)でもよいが、好ましくはシクロアルキル基である。

炭素数は、R₁中にカルバゾール骨格が含まれない場合は、好ましくは4～20であり、より好ましくは5～16であり、R₁中にカルバゾール骨格が含まれる場合は、好ましくは19～35であり、より好ましくは20～31である。

10

20

30

40

50

具体的には、シクロアルキル基としては、シクロアルキル基（シクロピロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、シクロアルケニル基（2-シクロヘキセン-1-イル基等）等が挙げられる。

【0035】

R₁がアリール基である場合、アリール基としては、R₁中にカルバゾール骨格が含まれない場合は、好ましくは炭素数6～20の置換、又は無置換のアリール基であり、より好ましくは6～16の置換、又は無置換のアリール基であり、R₁中にカルバゾール骨格が含まれる場合は、好ましくは炭素数21～35の置換、又は無置換のアリール基であり、より好ましくは21～31の置換、又は無置換のアリール基である。より具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。

10

R₁が複素環基である場合、複素環基としては、5員又は6員の複素環基が挙げられ、具体的には、フリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、アゼピニル基、カルバゾリル基等が挙げられる。

アリール基又は複素環基は、2～4個の単環からなる縮合環を含んでいてもよい。

R₁として好ましくは置換、又は無置換のアリール基又は置換、又は無置換の複素環基であり、より好ましくは置換、又は無置換のアリール基であり、最も好ましくはフェニル基、p-メチルフェニル基、m-メチルフェニル基である。

【0036】

R₂～R₉は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。ただし、R₃、R₄、R₇及びR₈のうち少なくとも2つは、それぞれ独立にアリール基、複素環基、又は-N(R_a)(R_b)を表す。R_a及びR_bは、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、R_a及びR_bの少なくともいずれかは、アリール基又は複素環基を表す。

20

R₂～R₉が置換基を表す場合、この置換基は後述の置換基Wが挙げられる。この場合、更に置換基を有していてもよく、さらなる置換基としては後述の置換基Wが挙げられる。

【0037】

R₃、R₄、R₇及びR₈は、好ましくは、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～30アルキル基若しくはアルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アシル基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、ニトロ基、スルホニル基、アリール基、複素環基、又は置換アミノ基-N(R_a)(R_b)であり、特にR₃、R₈がアリール基、複素環基、又は置換アミノ基-N(R_a)(R_b)であり、R₄、R₇が水素原子、炭素数1～30アルキル基若しくはアルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アシル基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、ニトロ基、スルホニル基であることが好ましく、より好ましくは、R₄、R₇が水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基であり、更に好ましくはR₄、R₇が水素原子である。

30

なお、R_a及びR_bは、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、R_a及びR_bの少なくともいずれかは、アリール基又は複素環基を表す。アリール基又は複素環基は、2～4個の単環からなる縮合環を含んでいてもよい。

【0038】

R₃、R₄、R₇、R₈、R_a及びR_bが表すアリール基は、好ましくは炭素数6～30であり、より好ましくは6～12である。より具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基が挙げられる。

40

R₃、R₄、R₇、R₈、R_a及びR_bが表す複素環基は、好ましくは、フリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、アゼピニル基、カルバゾリル基であり、より好ましくは、アゼピニル基、カルバゾリル基である。

【0039】

上記アリール基又は複素環基は、さらなる置換基を有していてもよい。これらの基に対する置換基としては、具体的には後述の置換基Wが挙げられ、中でもフッ素原子、塩素原

50

子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基（-NRR）、トリフルオロメチル基、アリール基、複素環基が好ましく、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、複素環基又は置換アミノ基がより好ましい。炭素数1～6のアルキル基、アリール基（炭素数1～6のアルキル基により置換されていてもよい）、複素環基（炭素数1～6のアルキル基により置換されていてもよい）はより更に好ましく、メチル基、エチル基、t-ブチル基が特に好ましく、t-ブチル基が最も好ましい。これらの置換基は連結基を介して結合していても良く、連結基としては、上記アリール基、複素環基が挙げられ、複素環基が好ましく、カルバゾリル基が特に好ましい。

なお、置換アミノ基の各Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び複素環基を表す（但し、Rが両方とも水素原子である場合を除く。）。好ましくは、アリール基又は複素環基である。

10

【0040】

R₃、R₄、R₇、及びR₈が-N(Ra)(Rb)である場合、-N(Ra)(Rb)のRa及びRbの少なくともいずれかは、アリール基又は複素環基が好ましい。また、Ra及びRbはいずれもアリール基又は複素環基であることが好ましく、R₃、R₄、R₇及びR₈のうち少なくとも2つが、それぞれ独立に-N(Ra)(Rb)であって、Ra及びRbの少なくともいずれかがフルオレニル基である。

好ましいアリール基及び複素環基としては上記のものが挙げられる。また、アリール基及び複素環基はさらなる置換基を有していてもよく、さらなる置換基としては置換基Wがあげられ、好ましい範囲も同様である。

20

Ra及びRbは、より好ましくはアリール基であり、更に好ましくは、フルオレニル基であり、最も好ましくは9,9-ジアルキルフルオレニル基である。

【0041】

R₃、R₄、R₇、及びR₈としてより好ましくは、R₃、R₄、R₇及びR₈のうち少なくとも2つが、それぞれ独立に、アリール基、複素環基、又は-N(Ra)(Rb)であり、更に好ましくは-N(Ra)(Rb)、アゼピニル基、又はカルバゾリル基であり、最も好ましくは-N(Ra)(Rb)であって、Ra及びRbがフルオレニルである。

また、R₃、R₄、R₇、及びR₈のうち、R₃及びR₈又はR₄及びR₇が、それぞれ独立に、アリール基、複素環基、又は-N(Ra)(Rb)であることが好ましく、-N(Ra)(Rb)、アゼピニル基、又はカルバゾリル基であることがより好ましく、カルバゾリル基であることが最も好ましい。

30

【0042】

R₂、R₅、R₆、R₉は、好ましくは、水素原子、炭素数1～30のアルキル基若しくはアルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アシル基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、ニトロ基、スルホニル基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基であり、更に好ましくは水素原子である。

R₂、R₅、R₆、R₉が表すアリール基、複素環基としては上述のものが挙げられる。

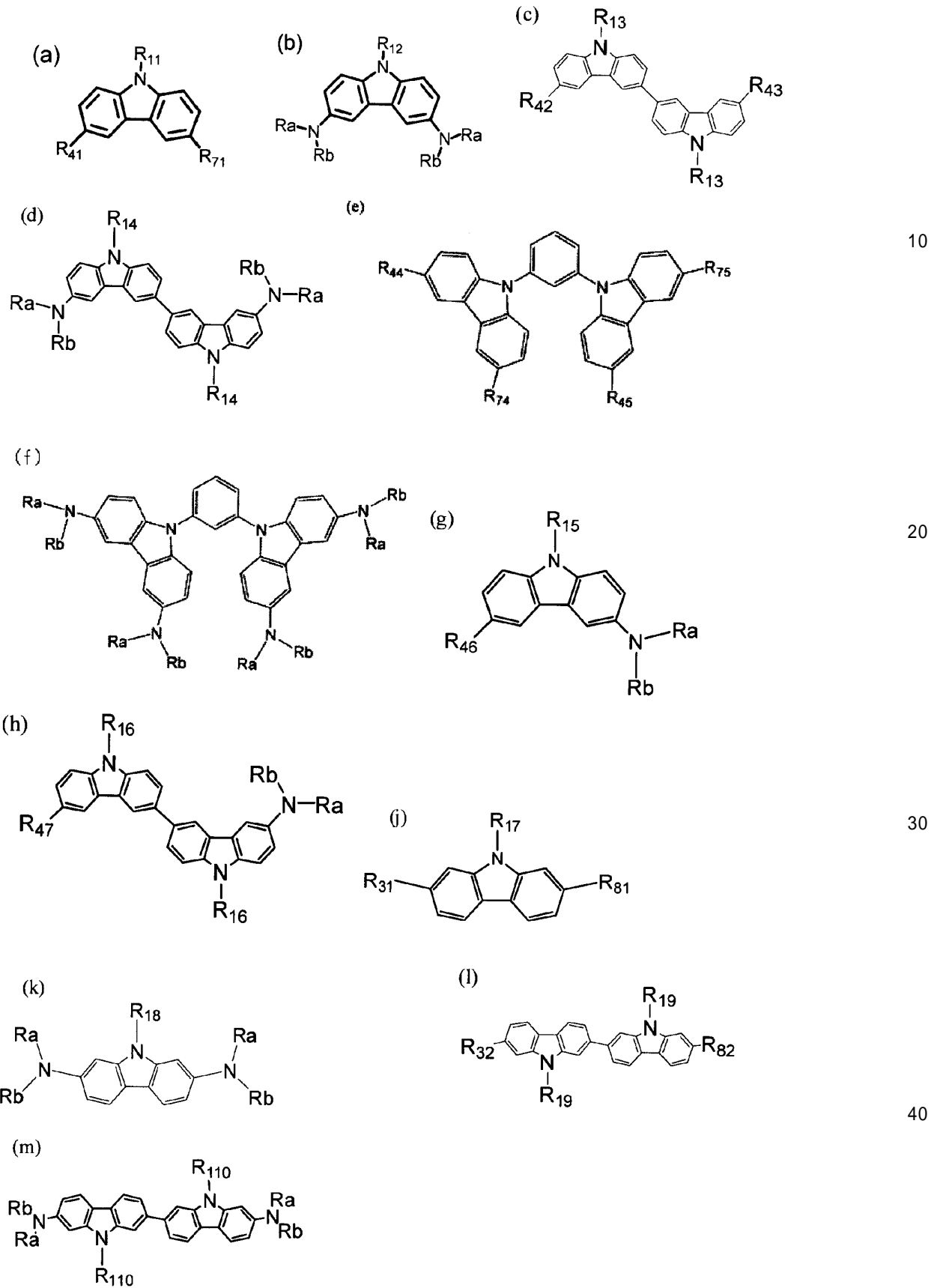
40

【0043】

一般式(i)の化合物は、下記の一般式(a)～(h)、(j)～(m)のいずれかで表される化合物であることが好ましい。中でも、一般式(a)、(b)、(h)、(j)(k)、(l)が好ましい。

【0044】

【化4】



【0045】

(一般式(a)~(h)、(j)~(m)中、 $R_{11} \sim R_{19}$ 、 R_{110} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 $R_{41} \sim R_{47}$ 、 R_{71} 、 R_{74} 、 R_{75} 、 R_{81} 、 R_{82} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 R_a 、 R_b は水素原子又は置換基を表す。)

【0046】

一般式(a)~(h)、(j)~(m)における R_{11} ~ R_{19} 、 R_{110} 、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に後述の部分構造A1~A15を表すことが好ましい。

R_{31} 、 R_{32} 、 R_{41} ~ R_{47} 、 R_{71} 、 R_{74} 、 R_{75} 、 R_{81} 、 R_{82} はそれぞれ独立に後述の部分構造A1~A15、部分構造N1~N13のいずれかを表すことが好ましい。

【0047】

一般式(i)の化合物のイオン化ポテンシャル(I_p)は、電子ブロッキング層として用いる場合、光電変換層中のホール輸送を担う材料から障壁なくホールを受け取る必要があるため、該光電変換層中のホール輸送を担う材料の I_p より小さい必要がある。特に、可視域に感度を有するような吸収の材料を選択した場合、より多くの材料に適合するためには、一般式(i)の化合物のイオン化ポテンシャルは5.7eV未満であることが好ましく、5.5eV未満であることがより好ましい。 I_p が5.7eV未満であることにより、電荷輸送に対し障壁を発生させず、高い電荷捕集効率、高速応答性を発現させるとの効果が得られる。

また、 I_p は、4.9eV以上であることが好ましく、5.0eV以上であることがより好ましい。 I_p が4.9eV以上であることにより、より高い暗電流抑制効果が得られる。

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

一般式(i)の化合物の I_p は、カルバゾール骨格に結合する置換基を変えること等により前記範囲とすることができる。

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

一般式(i)の化合物の I_p は、カルバゾール骨格に結合する置換基を変えること等により前記範囲とすることができる。

【0048】

なお、深い E_a の材料を含む光電変換層に対し、強く相互作用する構造の材料を用いると、沸き出し電荷が界面で形成されやすい。例えば、深い E_a の材料と接触する分子について、平面性が高い材料を用いると、平面状に形成された電子と深い E_a の材料の分子軌道が相互作用しやすい傾向になり、沸き出し電荷が増大する界面が形成されやすい。そのため、一般式(i)の化合物は、5個以上の環からなる縮合環構造を含まないことが好ましい。また、分子間相互作用を抑制する意味で、立体障害を付与することも可能であるが、嵩だか過ぎる立体障害は、界面での信号電荷輸送を阻害するので、この点からも、5個以上の環からなる縮合環構造を含まないことが好ましい。

【0049】

以下、一般式(i)で表される化合物の具体例を示すが、本発明は以下の具体例には限定されない。また、式(a)~(h)及び(j)~(m)において、「 R_{41} と R_{71} 」、「 R_a と R_b 」、「 R_{44} 、 R_{45} と R_{74} 、 R_{75} 」、「 R_{31} と R_{81} 」、「 R_{32} と R_{82} 」等がそれぞれ同一でない場合について、例示した構造以外の「 R_{41} と R_{71} 」、「 R_a と R_b 」、「 R_{44} 、 R_{45} と R_{74} 、 R_{75} 」、「 R_{31} と R_{81} 」、「 R_{32} と R_{82} 」等の組み合わせも可能である。

なお、以下の化合物例におけるN1~N13及びA1~A15の部分構造は以下のものを示す。

【0050】

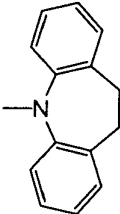
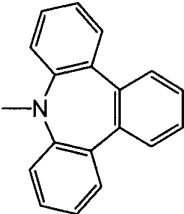
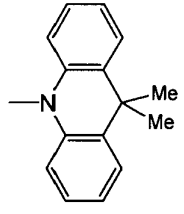
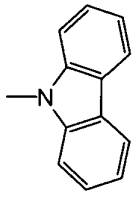
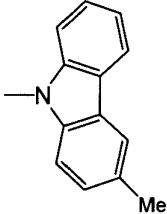
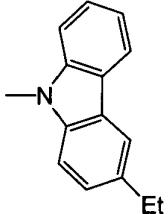
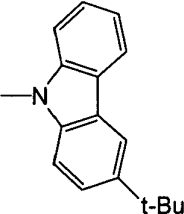
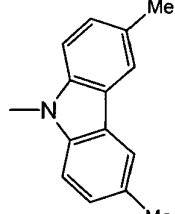
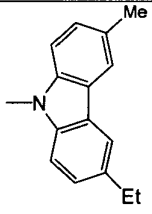
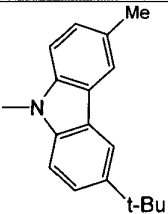
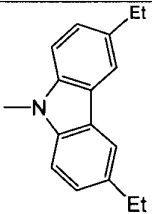
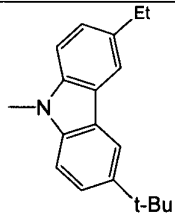
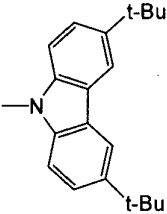
10

20

30

40

【化5】

N1	N2	N3	N4
			
N5	N6	N7	N8
			
N9	N10	N11	N12
			
N13			
			

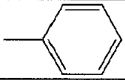
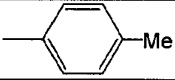

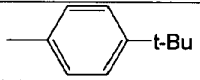
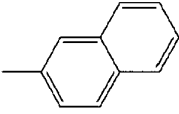
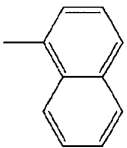
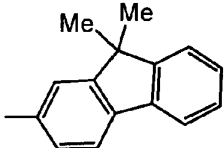
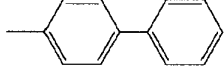
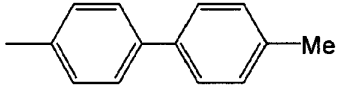
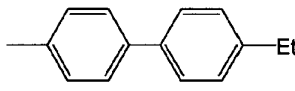
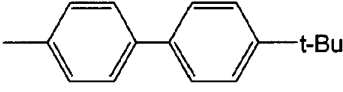
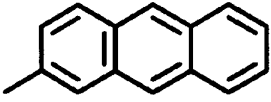
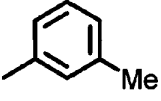
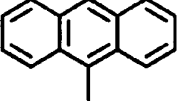
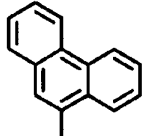
10

20

30

【0051】

【化6】

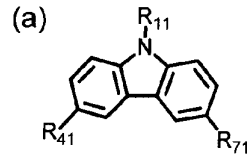
A1 	A2 	A3 	A4 
A5 	A6 	A7 	A8 
A9 		A10 	
A11 		A12 	
A13 	A14 		A15 

10

20

【0052】

【化7】



化合物番号	R ₁₁	R ₄₁	R ₇₁	化合物番号	R ₁₁	R ₄₁	R ₇₁
a-1	A1	N1	N1	a-27	A1	N2	N4
a-2	A1	N2	N2	a-28	A1	N2	N5
a-3	A1	N3	N3	a-29	A1	N2	N11
a-4	A1	N4	N4	a-30	A1	N2	N13
a-5	A1	N5	N5	a-31	A1	N13	N1
a-6	A1	N6	N6	a-32	A1	N13	N2
a-7	A1	N7	N7	a-33	A1	N13	N3
a-8	A1	N8	N8	a-34	A1	N13	N4
a-9	A1	N9	N9	a-35	A1	N13	N5
a-10	A1	N10	N10	a-36	A1	N13	N11
a-11	A1	N11	N11	a-37	A2	N1	N1
a-12	A1	N12	N12	a-38	A2	N2	N2
a-13	A1	N13	N13	a-39	A2	N3	N3
a-14	A1	A1	A1	a-40	A2	N4	N4
a-15	A1	A2	A2	a-41	A2	N5	N5
a-16	A1	A3	A3	a-42	A2	N6	N6
a-17	A1	A4	A4	a-43	A2	N7	N7
a-18	A1	A5	A5	a-44	A2	N8	N8
a-19	A1	A6	A6	a-45	A2	N9	N9
a-20	A1	A7	A7	a-46	A2	N10	N10
a-21	A1	A8	A8	a-47	A2	N11	N11
a-22	A1	A9	A9	a-48	A2	N12	N12
a-23	A1	A10	A10	a-49	A2	N13	N13
a-24	A1	A11	A11	a-50	A5	N13	N13
a-25	A1	N2	N1	a-51	A12	N13	N13
a-26	A1	N2	N3				

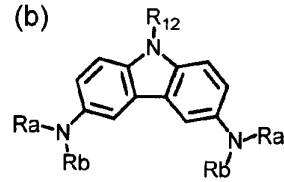
10

20

30

【0053】

【化 8】



化合物番号	R ₁₂	Ra	Rb	化合物番号	R ₁₂	Ra	Rb
b-1	A1	A1	A1	b-23	A1	A8	A2
b-2	A1	A2	A2	b-24	A1	A8	A3
b-3	A1	A3	A3	b-25	A1	A8	A4
b-4	A1	A4	A4	b-26	A1	A8	A5
b-5	A1	A5	A5	b-27	A1	A8	A6
b-6	A1	A6	A6	b-28	A1	A8	A7
b-7	A1	A7	A7	b-29	A1	A8	A9
b-8	A1	A8	A8	b-30	A1	A8	A10
b-9	A1	A9	A9	b-31	A1	A8	A11
b-10	A1	A10	A10	b-32	A2	A1	A1
b-11	A1	A11	A11	b-33	A2	A2	A2
b-12	A1	A7	A1	b-34	A2	A3	A3
b-13	A1	A7	A2	b-35	A2	A4	A4
b-14	A1	A7	A3	b-36	A2	A5	A5
b-15	A1	A7	A4	b-37	A2	A6	A6
b-16	A1	A7	A5	b-38	A2	A7	A7
b-17	A1	A7	A6	b-39	A2	A8	A8
b-18	A1	A7	A8	b-40	A2	A9	A9
b-19	A1	A7	A9	b-41	A2	A10	A10
b-20	A1	A7	A10	b-42	A2	A11	A11
b-21	A1	A7	A11	b-43	A5	A7	A7
b-22	A1	A8	A1	b-44	A7	A5	A5

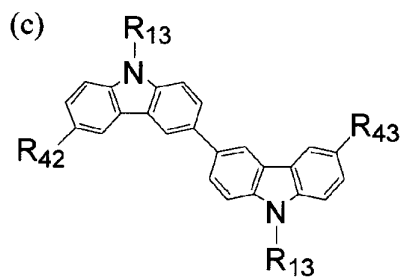
10

20

【 0 0 5 4 】

30

【化9】



化合物番号	R ₁₃	R ₄₂	R ₄₃	化合物番号	R ₁₃	R ₄₂	R ₄₃
c-1	A1	N1	N1	c-26	A1	N2	N3
c-2	A1	N2	N2	c-27	A1	N2	N4
c-3	A1	N3	N3	c-28	A1	N2	N5
c-4	A1	N4	N4	c-29	A1	N2	N11
c-5	A1	N5	N5	c-30	A1	N2	N13
c-6	A1	N6	N6	c-31	A1	N13	N1
c-7	A1	N7	N7	c-32	A1	N13	N2
c-8	A1	N8	N8	c-33	A1	N13	N3
c-9	A1	N9	N9	c-34	A1	N13	N4
c-10	A1	N10	N10	c-35	A1	N13	N5
c-11	A1	N11	N11	c-36	A1	N13	N11
c-12	A1	N12	N12	c-37	A2	N1	N1
c-13	A1	N13	N13	c-38	A2	N2	N2
c-14	A1	A1	A1	c-39	A2	N3	N3
c-15	A1	A2	A2	c-40	A2	N4	N4
c-16	A1	A3	A3	c-41	A2	N5	N5
c-17	A1	A4	A4	c-42	A2	N6	N6
c-18	A1	A5	A5	c-43	A2	N7	N7
c-19	A1	A6	A6	c-44	A2	N8	N8
c-20	A1	A7	A7	c-45	A2	N9	N9
c-21	A1	A8	A8	c-46	A2	N10	N10
c-22	A1	A9	A9	c-47	A2	N11	N11
c-23	A1	A10	A10	c-48	A2	N12	N12
c-24	A1	A11	A11	c-49	A2	N13	N13
c-25	A1	N2	N1				

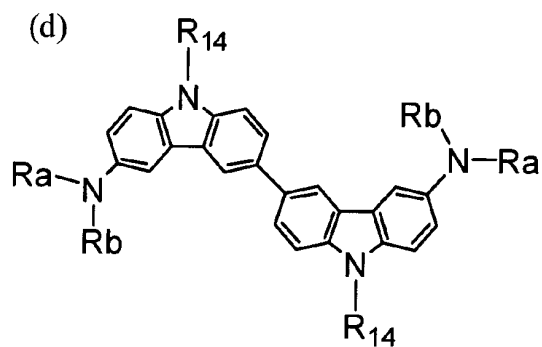
【0055】

10

20

30

【化10】



10

化合物番号	R ₁₄	Ra	Rb	化合物番号	R ₁₄	Ra	Rb
d-1	A1	A1	A1	d-22	A1	A8	A1
d-2	A1	A2	A2	d-23	A1	A8	A2
d-3	A1	A3	A3	d-24	A1	A8	A3
d-4	A1	A4	A4	d-25	A1	A8	A4
d-5	A1	A5	A5	d-26	A1	A8	A5
d-6	A1	A6	A6	d-27	A1	A8	A6
d-7	A1	A7	A7	d-28	A1	A8	A7
d-8	A1	A8	A8	d-29	A1	A8	A9
d-9	A1	A9	A9	d-30	A1	A8	A10
d-10	A1	A10	A10	d-31	A1	A8	A11
d-11	A1	A11	A11	d-32	A2	A1	A1
d-12	A1	A7	A1	d-33	A2	A2	A2
d-13	A1	A7	A2	d-34	A2	A3	A3
d-14	A1	A7	A3	d-35	A2	A4	A4
d-15	A1	A7	A4	d-36	A2	A5	A5
d-16	A1	A7	A5	d-37	A2	A6	A6
d-17	A1	A7	A6	d-38	A2	A7	A7
d-18	A1	A7	A8	d-39	A2	A8	A8
d-19	A1	A7	A9	d-40	A2	A9	A9
d-20	A1	A7	A10	d-41	A2	A10	A10
d-21	A1	A7	A11	d-42	A2	A11	A11

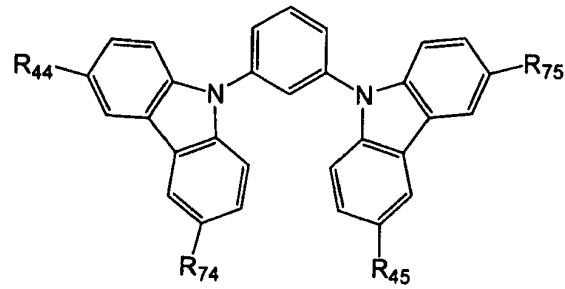
20

30

【0056】

【化 1 1】

(e)



10

化合物番号	R ₄₄	R ₄₅	R ₇₄	R ₇₅
e-1	N1	N1	N1	N1
e-2	N2	N2	N2	N2
e-3	N3	N3	N3	N3
e-4	N4	N4	N4	N4
e-5	N5	N5	N5	N5
e-6	N6	N6	N6	N6
e-7	N7	N7	N7	N7
e-8	N8	N8	N8	N8
e-9	N9	N9	N9	N9
e-10	N10	N10	N10	N10
e-11	N11	N11	N11	N11
e-12	N12	N12	N12	N12
e-13	N13	N13	N13	N13
e-14	N2	N2	N1	N1
e-15	N2	N2	N3	N3
e-16	N2	N2	N4	N4
e-17	N2	N2	N5	N5
e-18	N2	N2	N11	N11
e-19	N2	N2	N13	N13
e-20	N13	N13	N1	N1
e-21	N13	N13	N2	N2
e-22	N13	N13	N3	N3
e-23	N13	N13	N4	N4
e-24	N13	N13	N5	N5
e-25	N13	N13	N11	N11

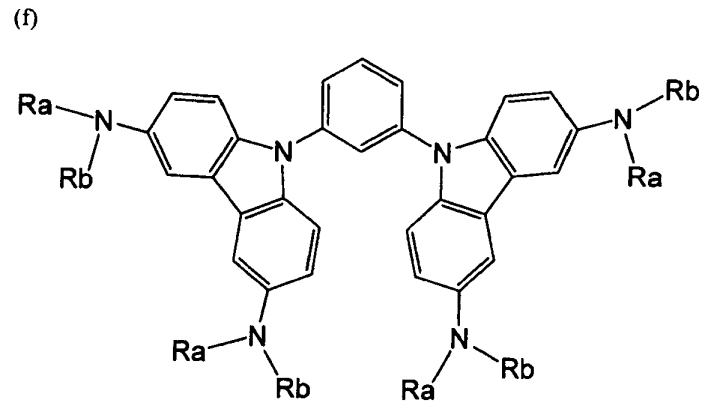
20

30

40

【 0 0 5 7 】

【化 1 2】



10

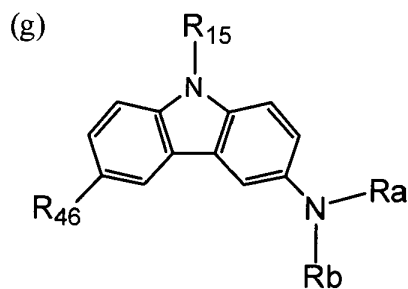
化合物番号	Ra	Rb	化合物番号	Ra	Rb
f-1	A1	A1	f-17	A7	A6
f-2	A2	A2	f-18	A7	A8
f-3	A3	A3	f-19	A7	A9
f-4	A4	A4	f-20	A7	A10
f-5	A5	A5	f-21	A7	A11
f-6	A6	A6	f-22	A8	A1
f-7	A7	A7	f-23	A8	A2
f-8	A8	A8	f-24	A8	A3
f-9	A9	A9	f-25	A8	A4
f-10	A10	A10	f-26	A8	A5
f-11	A11	A11	f-27	A8	A6
f-12	A7	A1	f-28	A8	A7
f-13	A7	A2	f-29	A8	A9
f-14	A7	A3	f-30	A8	A10
f-15	A7	A4	f-31	A8	A11
f-16	A7	A5			

20

30

【 0 0 5 8】

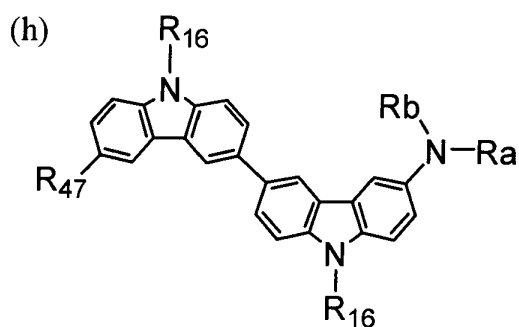
【化13】



化合物番号	R ₁₅	R ₄₆	R _a	R _b	化合物番号	R ₁₅	R ₄₆	R _a	R _b
g-1	A1	N1	A5	A5	g-12	A1	N8	A6	A6
g-2	A1	N2	A5	A5	g-13	A1	N11	A6	A6
g-3	A1	N3	A5	A5	g-14	A1	N13	A6	A6
g-4	A1	N4	A5	A5	g-15	A1	N1	A5	A6
g-5	A1	N8	A5	A5	g-16	A1	N2	A5	A6
g-6	A1	N11	A5	A5	g-17	A1	N3	A5	A6
g-7	A1	N13	A5	A5	g-18	A1	N4	A5	A6
g-8	A1	N1	A6	A6	g-19	A1	N8	A5	A6
g-9	A1	N2	A6	A6	g-20	A1	N11	A5	A6
g-10	A1	N3	A6	A6	g-21	A1	N13	A5	A6
g-11	A1	N4	A6	A6					

【0059】

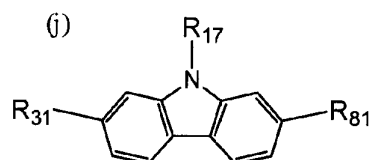
【化14】



化合物番号	R ₁₆	R ₄₇	R _a	R _b	化合物番号	R ₁₆	R ₄₇	R _a	R _b
h-1	A1	N1	A5	A5	h-12	A1	N8	A6	A6
h-2	A1	N2	A5	A5	h-13	A1	N11	A6	A6
h-3	A1	N3	A5	A5	h-14	A1	N13	A6	A6
h-4	A1	N4	A5	A5	h-15	A1	N1	A5	A6
h-5	A1	N8	A5	A5	h-16	A1	N2	A5	A6
h-6	A1	N11	A5	A5	h-17	A1	N3	A5	A6
h-7	A1	N13	A5	A5	h-18	A1	N4	A5	A6
h-8	A1	N1	A6	A6	h-19	A1	N8	A5	A6
h-9	A1	N2	A6	A6	h-20	A1	N11	A5	A6
h-10	A1	N3	A6	A6	h-21	A1	N13	A5	A6
h-11	A1	N4	A6	A6					

【0060】

【化 1 5】



化合物番号	R ₁₇	R ₃₁	R ₈₁	化合物番号	R ₁₇	R ₃₁	R ₈₁
j-1	A1	N1	N1	j-27	A1	N2	N4
j-2	A1	N2	N2	j-28	A1	N2	N5
j-3	A1	N3	N3	j-29	A1	N2	N11
j-4	A1	N4	N4	j-30	A1	N2	N13
j-5	A1	N5	N5	j-31	A1	N13	N1
j-6	A1	N6	N6	j-32	A1	N13	N2
j-7	A1	N7	N7	j-33	A1	N13	N3
j-8	A1	N8	N8	j-34	A1	N13	N4
j-9	A1	N9	N9	j-35	A1	N13	N5
j-10	A1	N10	N10	j-36	A1	N13	N11
j-11	A1	N11	N11	j-37	A13	N1	N1
j-12	A1	N12	N12	j-38	A13	N2	N2
j-13	A1	N13	N13	j-39	A13	N3	N3
j-14	A1	A1	A1	j-40	A13	N4	N4
j-15	A1	A2	A2	j-41	A13	N5	N5
j-16	A1	A3	A3	j-42	A13	N6	N6
j-17	A1	A4	A4	j-43	A13	N7	N7
j-18	A1	A5	A5	j-44	A13	N8	N8
j-19	A1	A6	A6	j-45	A13	N9	N9
j-20	A1	A7	A7	j-46	A13	N10	N10
j-21	A1	A8	A8	j-47	A13	N11	N11
j-22	A1	A9	A9	j-48	A13	N12	N12
j-23	A1	A10	A10	j-49	A13	N13	N13
j-24	A1	A11	A11	j-50	A5	N13	N13
j-25	A1	N2	N1	j-51	A12	N13	N13
j-26	A1	N2	N3	j-52	A5	N3	N3

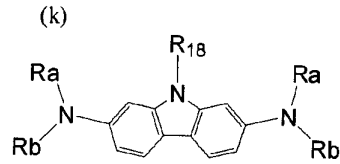
10

20

30

【 0 0 6 1 】

【化 1 6】



化合物番号	R ₁₈	R _a	R _b	化合物番号	R ₁₈	R _a	R _b
k-1	A1	A1	A1	k-23	A1	A8	A2
k-2	A1	A2	A2	k-24	A1	A8	A3
k-3	A1	A3	A3	k-25	A1	A8	A4
k-4	A1	A4	A4	k-26	A1	A8	A5
k-5	A1	A5	A5	k-27	A1	A8	A6
k-6	A1	A6	A6	k-28	A1	A8	A7
k-7	A1	A7	A7	k-29	A1	A8	A9
k-8	A1	A8	A8	k-30	A1	A8	A10
k-9	A1	A9	A9	k-31	A1	A8	A11
k-10	A1	A10	A10	k-32	A13	A1	A1
k-11	A1	A11	A11	k-33	A13	A2	A2
k-12	A1	A7	A1	k-34	A13	A3	A3
k-13	A1	A7	A2	k-35	A13	A4	A4
k-14	A1	A7	A3	k-36	A13	A5	A5
k-15	A1	A7	A4	k-37	A13	A6	A6
k-16	A1	A7	A5	k-38	A13	A7	A7
k-17	A1	A7	A6	k-39	A13	A8	A8
k-18	A1	A7	A8	k-40	A13	A9	A9
k-19	A1	A7	A9	k-41	A13	A10	A10
k-20	A1	A7	A10	k-42	A13	A11	A11
k-21	A1	A7	A11	k-50	A12	A5	A6
k-22	A1	A8	A1				

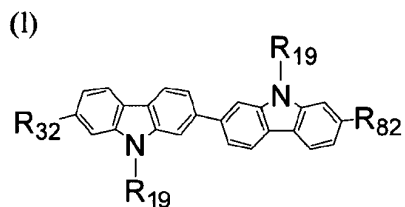
10

20

【 0 0 6 2】

30

【化 1 7】



化合物番号	R ₁₉	R ₃₂	R ₈₂	化合物番号	R ₁₉	R ₃₂	R ₈₂
l-1	A1	N1	N1	l-26	A1	N2	N3
l-2	A1	N2	N2	l-27	A1	N2	N4
l-3	A1	N3	N3	l-28	A1	N2	N5
l-4	A1	N4	N4	l-29	A1	N2	N11
l-5	A1	N5	N5	l-30	A1	N2	N13
l-6	A1	N6	N6	l-31	A1	N13	N1
l-7	A1	N7	N7	l-32	A1	N13	N2
l-8	A1	N8	N8	l-33	A1	N13	N3
l-9	A1	N9	N9	l-34	A1	N13	N4
l-10	A1	N10	N10	l-35	A1	N13	N5
l-11	A1	N11	N11	l-36	A1	N13	N11
l-12	A1	N12	N12	l-37	A13	N1	N1
l-13	A1	N13	N13	l-38	A13	N2	N2
l-14	A1	A1	A1	l-39	A13	N3	N3
l-15	A1	A2	A2	l-40	A13	N4	N4
l-16	A1	A3	A3	l-41	A13	N5	N5
l-17	A1	A4	A4	l-42	A13	N6	N6
l-18	A1	A5	A5	l-43	A13	N7	N7
l-19	A1	A6	A6	l-44	A13	N8	N8
l-20	A1	A7	A7	l-45	A13	N9	N9
l-21	A1	A8	A8	l-46	A13	N10	N10
l-22	A1	A9	A9	l-47	A13	N11	N11
l-23	A1	A10	A10	l-48	A13	N12	N12
l-24	A1	A11	A11	l-49	A13	N13	N13
l-25	A1	N2	N1				

【 0 0 6 3】

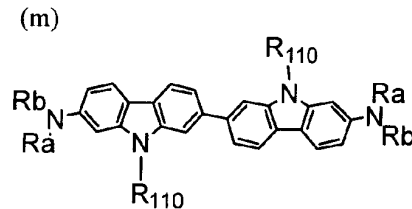
10

20

30

40

【化 1 8】



化合物番号	R ₁₁₀	Ra	Rb	化合物番号	R ₁₁₀	Ra	Rb
m-1	A1	A1	A1	m-22	A1	A8	A1
m-2	A1	A2	A2	m-23	A1	A8	A2
m-3	A1	A3	A3	m-24	A1	A8	A3
m-4	A1	A4	A4	m-25	A1	A8	A4
m-5	A1	A5	A5	m-26	A1	A8	A5
m-6	A1	A6	A6	m-27	A1	A8	A6
m-7	A1	A7	A7	m-28	A1	A8	A7
m-8	A1	A8	A8	m-29	A1	A8	A9
m-9	A1	A9	A9	m-30	A1	A8	A10
m-10	A1	A10	A10	m-31	A1	A8	A11
m-11	A1	A11	A11	m-32	A13	A1	A1
m-12	A1	A7	A1	m-33	A13	A2	A2
m-13	A1	A7	A2	m-34	A13	A3	A3
m-14	A1	A7	A3	m-35	A13	A4	A4
m-15	A1	A7	A4	m-36	A13	A5	A5
m-16	A1	A7	A5	m-37	A13	A6	A6
m-17	A1	A7	A6	m-38	A13	A7	A7
m-18	A1	A7	A8	m-39	A13	A8	A8
m-19	A1	A7	A9	m-40	A13	A9	A9
m-20	A1	A7	A10	m-41	A13	A10	A10
m-21	A1	A7	A11	m-42	A13	A11	A11

【 0 0 6 4 】

一般式 (i) で表される化合物の分子量は、好ましくは、500以上2000以下であり、より好ましくは、500以上1500以下である。分子量が500以上2000以下であることにより、材料の蒸着が可能となり、耐熱性をより高くすることができる。

また、一般式 (i) で表される化合物は、公知の方法に従って合成することができるが、例えば、特開2005-290000号公報に記載の方法に従って合成することが可能である。特にハロゲン（臭素が好ましい）置換カルバゾールとアミノ化合物（上記N1～N13等）をパラジウム触媒（酢酸パラジウム（II）等）及び配位子（トリアルキルフォスフィン、トリアリールフォスフィン等）及び塩基（アルカリ炭酸塩、アルカリアルコラート等）存在下、芳香族系溶媒（トルエン、キシレン等）を用いて、窒素気流下、60から加熱還流条件で3-24時間反応させる方法が有用である。通常の目的物取り出し法（抽出法、カラムクロマトグラフィー法、再結晶法）を適宜用いて精製した後、真空化、微量の不活性ガス（アルゴン、窒素）フロー化、昇華若しくは蒸留によって更に精製する事ができる。

【 0 0 6 5 】

一般式 (i) で表される化合物のTOF法を用いて測定した移動度は、 3×10^5 V/cmの電界強度において 1×10^{-5} cm²/Vs以上が好ましく、 3×10^{-5} cm²/Vs以上が好ましく、 1×10^{-4} cm²/Vs以上が特に好ましい。TOFによる移動度は、一般的な方法で求められるが、例として、約1μmの膜厚である化合物膜をガラス基板上で透明電極で挟持した素子を作製し、これに $1 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5$ V/cmの電界を印加し、紫外パルス光を照射し、発生した光電流をオシロスコープで測定し、光電流の波形を解析することで得られる。参考にするべき文献としてJOURNAL OF

10

20

30

40

50

APPLIED PHYSICS 103巻, 093705頁 2008年を挙げる。

【0066】

一般式(i)の化合物の使用量としては、電荷ブロッキング層として用いる場合、単層換算で10nm以上300nm以下が好ましく、更に好ましくは30nm以上150nm以下、特に好ましくは50nm以上100nm以下である。光電変換層と電荷ブロッキング層の間に挿入する層として用いる場合は、単層換算で好ましくは100nm以下、より好ましくは50nm以下、更に好ましくは20nm以下である。

【0067】

また、一般式(i)の化合物を含有する電荷ブロッキング層は、電子ブロッキング層及び正孔ブロッキング層のいずれでもよいが、電子ブロッキング層であることが好ましい。なぜなら、電子ブロッキング層において、電極と接する部分では、電極からの電子注入を抑制するため十分小さな E_a を有する事が必要であり、それに伴い該部分の I_p は結果として比較的小さくなる傾向があること、また、電子ブロッキング層の光電変換層に接する部分においては、光電変換層から電子ブロッキング層にホールをエネルギー障壁なく受け取るために、光電変換層中のホール輸送部分の I_p より、小さい I_p に設計しなければならないことなどの理由から、電子ブロッキングを構成する材料は I_p を比較的小さく設計せざるを得ない場合が多く、その場合、一般式(i)の材料を用いると、光電変換層中の E_a が大きい材料と接触した場合に、同じ I_p でも、沸き出し電荷をより抑制した形で用いる事ができるからである。

【0068】

なお、図1(b)に示す態様のように正孔ブロッキング層を有する場合、正孔ブロッキング層を形成するための材料としては、電子受容性材料を用いることが好ましい。

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

具体的には、以下の化合物が好ましい。なお、以下の具体例において、 E_a はその材料の電子親和力(eV)及び I_p はその材料のイオン化ポテンシャル(eV)を示す。

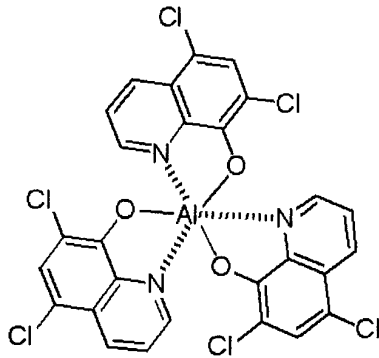
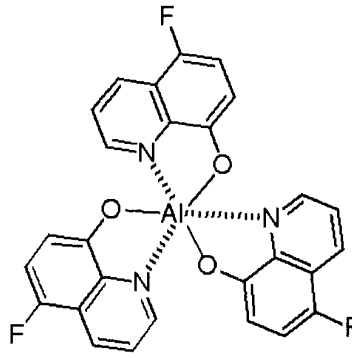
【0069】

10

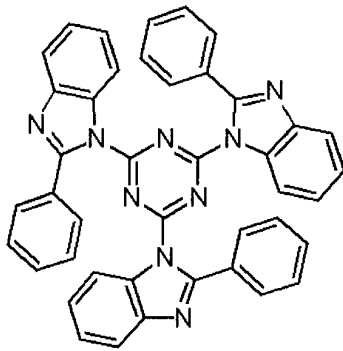
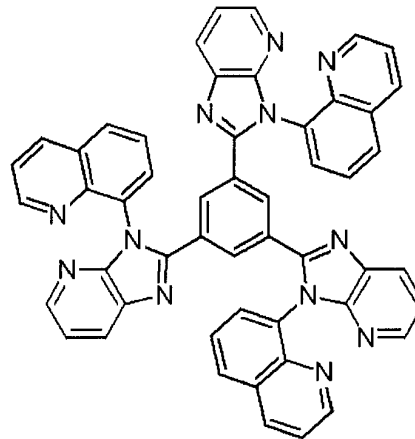
20

30

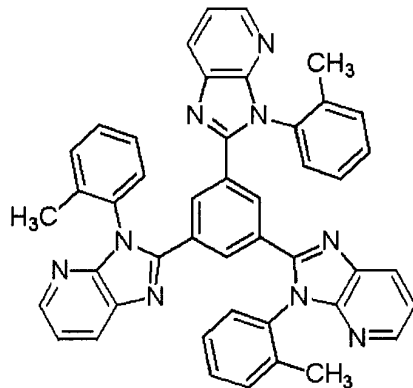
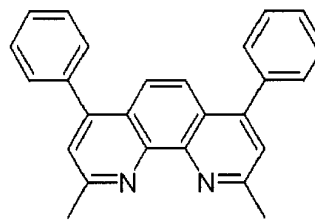
【化19】

HB-1: $E_a=3.5$, $I_p=6.2$ HB-2: $E_a=3.3$, $I_p=6.0$ 

10

HB-3: $E_a=3.7$, $I_p=7.2$ HB-4: $E_a=3.6$, $I_p=7.6$ 

20

HB-5: $E_a=3.6$, $I_p=7.6$ BCP: $E_a=3.2$, $I_p=6.7$ 

30

【0070】

電荷ブロッキング層は、蒸着により形成することができる。蒸着は、物理蒸着（PVD）、化学蒸着（CVD）のいずれでもよいが、真空蒸着等の物理蒸着が好ましい。真空蒸着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。

40

電荷ブロッキング層の厚みは、10 nm以上300 nm以下が好ましく、更に好ましくは30 nm以上150 nm以下、特に好ましくは50 nm以上100 nm以下である。10 nm以上とすることにより、好適な暗電流抑制効果が得られ、300 nm以下とすることにより、好適な光電変換効率を得られる。

なお、電荷ブロッキング層は複数層形成してもよい。

【0071】

（光電変換層）

50

また、光電変換層 1 2 を構成する有機材料は、p 型有機半導体及び n 型有機半導体の少なくとも一方を含んでいることが好ましい。また、本発明の効果は、光電変換層に電子親和力 (E_a) が 4.0 eV 以上の材料を含む場合に特に大きな効果が発現する。電子親和力 (E_a) が 4.0 eV 以上の材料としては、後述の n 型有機半導体が挙げられる。

【0072】

p 型有機半導体 (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、オキシノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリール化合物、縮合芳香族炭素環化合物 (ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体)、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができる。なお、これに限らず、上記したように、n 型 (アクセプター性) 化合物として用いた有機化合物よりもイオン化ポテンシャルの小さい有機化合物であればドナー性有機半導体として用いてよい。

【0073】

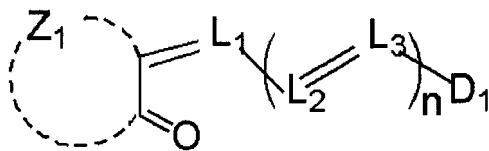
上記の中でも、好ましいのはトリアリールアミン化合物である。

また、下記一般式 (I) で表される化合物が好ましく、下記一般式 (I) で表されるトリアリールアミン化合物がより好ましい。

【0074】

一般式 (I)

【化 20】



【0075】

式中、Z₁ は 5 又は 6 員環を形成するのに必要な原子群を表す。L₁、L₂、L₃ はそれぞれ無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。D₁ は原子群を表す。n は 0 以上の整数を表す。

一般式 (I) 中、Z₁ は 5 又は 6 員環を形成するのに必要な原子群を表す。

【0076】

Z₁ は 5 又は 6 員環を形成するのに必要な原子群を表し、形成される環としては、通常メロシアニン色素で酸性核として用いられるものが好ましく、その具体例としては例えば以下のものが挙げられる。

【0077】

(a) 1, 3 - ジカルボニル核：例えば 1, 3 - イングンジオン核、1, 3 - シクロヘキサンジオン、5, 5 - ジメチル - 1, 3 - シクロヘキサンジオン、1, 3 - ジオキサソ - 4, 6 - ジオン等。(b) ピラゾリノン核：例えば 1 - フェニル - 2 - ピラゾリン - 5 - オン、3 - メチル - 1 - フェニル - 2 - ピラゾリン - 5 - オン、1 - (2 - ベンゾチアゾイル) - 3 - メチル - 2 - ピラゾリン - 5 - オン等。(c) イソオキサゾリノン核：例えば 3 - フェニル - 2 - イソオキサゾリン - 5 - オン、3 - メチル - 2 - イソオキサゾリン - 5 - オン等。(d) オキシインドール核：例えば 1 - アルキル - 2, 3 - ジヒドロ - 2 - オキシインドール等。(e) 2, 4, 6 - トリケトヘキサヒドロピリミジン核：例えばバルピツル酸又は 2 - チオバルピツル酸及びその誘導体等。誘導体としては例えば 1 - メ

10

20

30

40

50

チル、1 - エチル等の1 - アルキル体、1, 3 - ジメチル、1, 3 - ジエチル、1, 3 - ジブチル等の1, 3 - ジアルキル体、1, 3 - ジフェニル、1, 3 - ジ(p - クロロフェニル)、1, 3 - ジ(p - エトキシカルボニルフェニル)等の1, 3 - ジアリアル体、1 - エチル - 3 - フェニル等の1 - アルキル - 1 - アリアル体、1, 3 - ジ(2 - ピリジル)等の1, 3位ジヘテロ環置換体等が挙げられる。(f) 2 - チオ - 2, 4 - チアゾリジンジオン核：例えばローダニン及びその誘導体等。誘導体としては例えば3 - メチルローダニン、3 - エチルローダニン、3 - アリルローダニン等の3 - アルキルローダニン、3 - フェニルローダニン等の3 - アリアルローダニン、3 - (2 - ピリジル)ローダニン等の3位ヘテロ環置換ローダニン等が挙げられる。

【0078】

(g) 2 - チオ - 2, 4 - オキサゾリジンジオン(2 - チオ - 2, 4 - (3H, 5H) - オキサゾールジオン核：例えば3 - エチル - 2 - チオ - 2, 4 - オキサゾリジンジオン等。(h) チアナフテノン核：例えば3(2H) - チアナフテノン - 1, 1 - ジオキサイド等。(i) 2 - チオ - 2, 5 - チアゾリジンジオン核：例えば3 - エチル - 2 - チオ - 2, 5 - チアゾリジンジオン等。(j) 2, 4 - チアゾリジンジオン核：例えば2, 4 - チアゾリジンジオン、3 - エチル - 2, 4 - チアゾリジンジオン、3 - フェニル - 2, 4 - チアゾリジンジオン等。(k) チアゾリン - 4 - オン核：例えば4 - チアゾリノン、2 - エチル - 4 - チアゾリノン等。(l) 2, 4 - イミダゾリジンジオン(ヒダントイン)核：例えば2, 4 - イミダゾリジンジオン、3 - エチル - 2, 4 - イミダゾリジンジオン等。(m) 2 - チオ - 2, 4 - イミダゾリジンジオン(2 - チオヒダントイン)核：例えば2 - チオ - 2, 4 - イミダゾリジンジオン、3 - エチル - 2 - チオ - 2, 4 - イミダゾリジンジオン等。(n) イミダゾリン - 5 - オン核：例えば2 - プロピルメルカプト - 2 - イミダゾリン - 5 - オン等。(o) 3, 5 - ピラゾリジンジオン核：例えば1, 2 - ジフェニル - 3, 5 - ピラゾリジンジオン、1, 2 - ジメチル - 3, 5 - ピラゾリジンジオン等。(p) ベンゾチオフェン - 3 - オン核：例えばベンゾチオフェン - 3 - オン、オキソベンゾチオフェン - 3 - オン、ジオキソベンゾチオフェン - 3 - オン等。(q) インダノン核：例えば1 - インダノン、3 - フェニル - 1 - インダノン、3 - メチル - 1 - インダノン、3, 3 - ジフェニル - 1 - インダノン、3, 3 - ジメチル - 1 - インダノン等。

【0079】

Z₁で形成される環として好ましくは、1, 3 - ジカルボニル核、ピラゾリノン核、2, 4, 6 - トリケトヘキサヒドロピリミジン核(チオケトン体も含み、例えばバルピツル酸核、2 - チオバルピツル酸核)、2 - チオ - 2, 4 - チアゾリジンジオン核、2 - チオ - 2, 4 - オキサゾリジンジオン核、2 - チオ - 2, 5 - チアゾリジンジオン核、2, 4 - チアゾリジンジオン核、2, 4 - イミダゾリジンジオン核、2 - チオ - 2, 4 - イミダゾリジンジオン核、2 - イミダゾリン - 5 - オン核、3, 5 - ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフェン - 3 - オン核、インダノン核であり、より好ましくは1, 3 - ジカルボニル核、2, 4, 6 - トリケトヘキサヒドロピリミジン核(チオケトン体も含み、例えばバルピツル酸核、2 - チオバルピツル酸核)、3, 5 - ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフェン - 3 - オン核、インダノン核であり、更に好ましくは1, 3 - ジカルボニル核、2, 4, 6 - トリケトヘキサヒドロピリミジン核(チオケトン体も含み、例えばバルピツル酸核、2 - チオバルピツル酸核)であり、特に好ましくは1, 3 - インダンジオン核、バルピツル酸核、2 - チオバルピツル酸核及びそれらの誘導体である。

【0080】

Z₁により形成される環として好ましいものは下記の式で表される。

【0081】

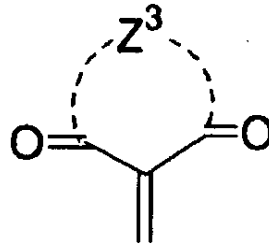
10

20

30

40

【化 2 1】



10

【 0 0 8 2】

Z^3 は 5 ないし 6 員環を形成するに必要な原子群を表す。 Z^3 としては上記 Z_1 により形成される環中から選ぶことができ、好ましくは 1, 3 - ジカルボニル核、2, 4, 6 - トリケトヘキサヒドロピリミジン核 (チオケトン体も含む) であり、特に好ましくは 1, 3 - インダンジオン核、バルビツル酸核、2 - チオバルビツル酸核及びそれらの誘導体である。

【 0 0 8 3】

アクセプター部同士の相互作用を制御する事により、 C_{60} と共蒸着膜とした際、高い正孔輸送性を発現させる事ができることを見出した。アクセプター部の構造、及び立体障害となる置換基の導入により相互作用の制御を行う事が可能である。バルビツル酸核、2 - チオバルビツル酸核において、2 つの N 位の水素を好ましくは 2 つとも、置換基により置換する事で好ましく分子間相互作用を制御する事が可能であり、置換基としては後述の置換基 W があげられるが、より好ましくはアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基である。

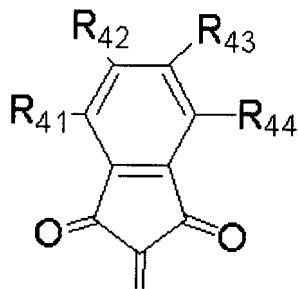
20

Z_1 により形成される環が 1, 3 - インダンジオン核の場合、下記一般式 (IV) で示される基又は下記一般式 (V) で示される基である場合が好ましい。

一般式 (IV)

【 0 0 8 4】

【化 2 2】



30

【 0 0 8 5】

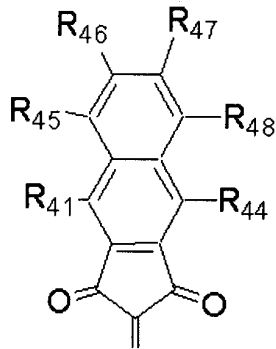
$R_{41} \sim R_{44}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

40

一般式 (V)

【 0 0 8 6】

【化23】



10

【0087】

R_{41} 、 R_{44} 、 $R_{45} \sim R_{48}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

【0088】

前記一般式 (IV) で示される基の場合、 $R_{41} \sim R_{44}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては例えば置換基 W として挙げたものが適用できる。また、 $R_{41} \sim R_{44}$ はそれぞれ隣接するものが、結合して環を形成することができ、 R_{42} と R_{43} が結合して環 (例えば、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環) を形成する場合は好ましい。 $R_{41} \sim R_{44}$ としては全てが水素原子である場合は好ましい。

20

前記一般式 (IV) で示される基が前記一般式 (V) で示される基である場合は好ましい。

前記一般式 (V) で示される基の場合、 R_{41} 、 R_{44} 、 $R_{45} \sim R_{48}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては例えば置換基 W として挙げたものが適用できる。 R_{41} 、 R_{44} 、 $R_{45} \sim R_{48}$ としては全てが水素原子である場合は好ましい。

【0089】

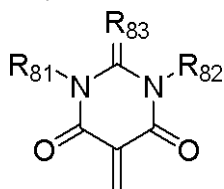
Z_1 により形成される環が 2, 4, 6 - トリケトヘキサヒドロピリミジン核 (チオケトン体も含む) の場合、下記一般式 (VI) で示される基である場合は好ましい。

一般式 (VI)

30

【0090】

【化24】



【0091】

R_{81} 、 R_{82} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_{83} は、酸素原子、硫黄原子又は置換基を表す。

40

【0092】

前記一般式 (VI) で示される基の場合、 R_{81} 、 R_{82} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては例えば置換基 W として挙げたものが適用できる。 R_{81} 、 R_{82} としてはそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基 (2 - ピリジル等) が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基 (例えばメチル、エチル、n - プロピル、t - ブチル) を表す場合がより好ましい。

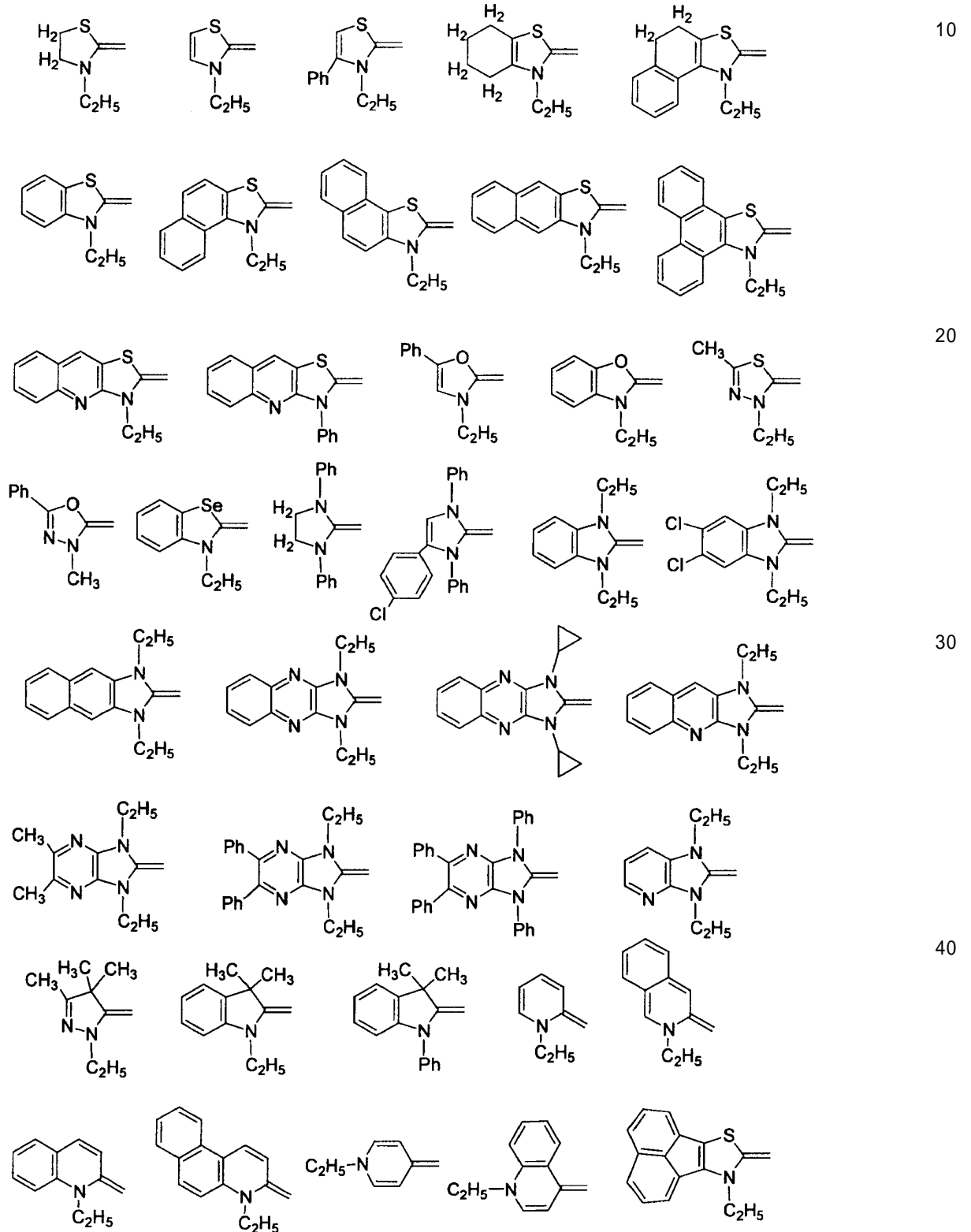
R_{83} は、酸素原子、硫黄原子又は置換基を表すが、 R_{83} としては酸素原子、又は硫黄原子を表す場合が好ましい。前記置換基としては結合部が窒素原子であるものと炭素原子であるものが好ましく、窒素原子の場合はアルキル基 (炭素数 1 ~ 12) 若しくはアリール基 (炭素数 6 ~ 12) が好ましく、具体的にはメチルアミノ基、エチルアミノ基、ブ

50

チルアミノ基、ヘキシルアミノ基、フェニルアミノ基、又はナフチルアミノ基が挙げられる。炭素原子の場合は更に少なくとも一つの電子吸引性基が置換していれば良く、電子吸引性基としてはカルボニル基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、又はホスホリル基が挙げられ、更に置換基を有している場合が良い。この置換基としては前記Wが挙げられる。R₈₃としては、該炭素原子を含む5員環又は6員環を形成するものが好ましく、具体的には下記構造のものが挙げられる。

【0093】

【化25】



10

20

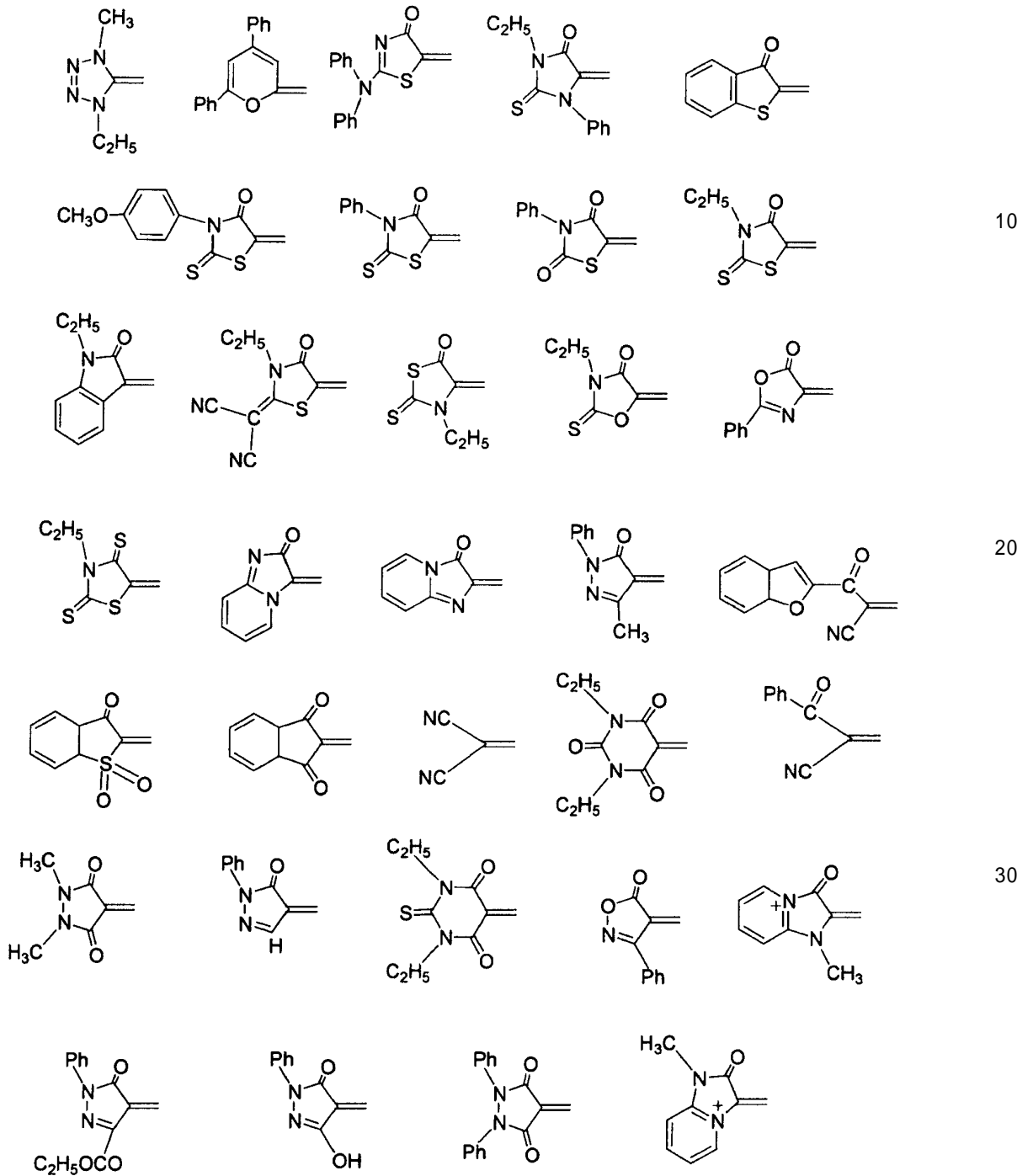
30

40

50

【 0 0 9 4 】

【 化 2 6 】



【 0 0 9 5 】

上記の基中の Ph はフェニル基を表す。

L_1 、 L_2 、 L_3 はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。置換メチン基同士が結合して環（例、6員環例えばベンゼン環）を形成してもよい。置換メチン基の置換基は置換基 W が挙げられるが、 L_1 、 L_2 、 L_3 は全てが無置換メチン基である場合が好ましい。

【 0 0 9 6 】

n は 0 以上の整数を表し、好ましくは 0 以上 3 以下の整数を表し、より好ましくは 0 である。 n を増大させた場合、吸収波長域が長波長にする事ができるか、熱による分解温度が低くなる。可視域に適切な吸収を有し、かつ蒸着成膜時の熱分解を抑制する点で $n = 0$

が好ましい。

【0097】

D_1 は原子群を表す。前記 D_1 は $-NR^a(R^b)$ を含む基であることが好ましく、更に、前記 D_1 が $-NR^a(R^b)$ が置換したアリール基（好ましくは、置換してよい、フェニル基又はナフチル基）を表す場合が好ましい。 R^a 、 R^b はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、 R^a 、 R^b で表される置換基は置換基Wが挙げられるが、好ましくは、脂肪族炭化水素基（好ましくは置換されてよいアルキル基、アルケニル基）、アリール基（好ましくは置換されてよいフェニル基）、又はヘテロ環基である。前記ヘテロ環としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサジアゾール等の5員環が好ましい。

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

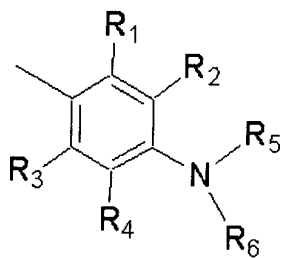
R^a 、 R^b は互いに置換基同士が結合して環（好ましくは5員又は6員環、より好ましくは6員環）を形成してもよく、また、 R^a 、 R^b はそれぞれがL(L_1 、 L_2 、 L_3 のいずれかを表す)中の置換基と結合して環（好ましくは5員又は6員環、より好ましくは6員環）を形成してもよい。

D_1 はパラ位にアミノ基が置換したアリール基（好ましくはフェニル基）である場合が好ましい。この場合、下記一般式(II)で示されることが好ましい。該アミノ基は置換されていてもよい。該アミノ基の置換基としては、置換基Wが挙げられるが、脂肪族炭化水素基（好ましくは置換されてよいアルキル基）が好ましく、アミノ基はアリール基が2つ置換した、いわゆるジアリール基置換のアミノ基が好ましく、この場合、下記一般式(III)で示されることが好ましい。更に該アミノ基の置換基（好ましくは置換されてよいアルキル基、アルケニル基）はアリール基の芳香環（好ましくはベンゼン環）骨格の水素原子、又は置換基と結合して環（好ましくは6員環）を形成してもよい。

一般式(II)

【0098】

【化27】



【0099】

式中、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。また R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、 R_5 と R_6 、 R_2 と R_5 、 R_4 と R_6 がそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

一般式(III)

【0100】

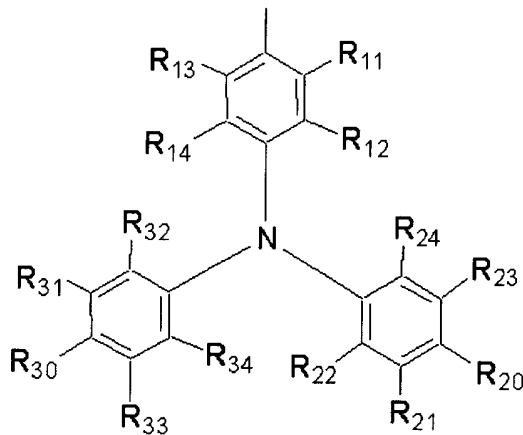
10

20

30

40

【化28】



10

【0101】

式中、 $R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{20} \sim R_{24}$ 、 $R_{30} \sim R_{34}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。また $R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{20} \sim R_{24}$ 、 $R_{30} \sim R_{34}$ がそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

【0102】

R^a 、 R^b が脂肪族炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基の場合の置換基として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルホニル基、シリル基、芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、芳香族ヘテロ環基である。具体例は置換基Wで挙げたものが適用できる。

20

【0103】

R^a 、 R^b として好ましくはアルキル基、アリール基、又は芳香族ヘテロ環基である。 R^a 、 R^b として特に好ましくはアルキル基、Lと連結して環を形成するアルキレン基、又はアリール基であり、より好ましくは炭素数1～8のアルキル基、Lと連結して5ないし6員環を形成するアルキレン基、又は置換若しくは無置換のフェニル基であり、更に好ましくは炭素数1～8のアルキル基、又は置換若しくは無置換のフェニル基である。

30

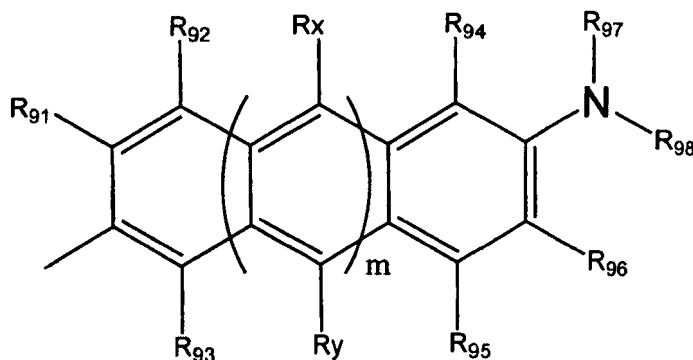
【0104】

前記D₁が下記的一般式(VII)で示される場合も好ましい。

一般式(VII)

【0105】

【化29】



40

【0106】

式中、 $R_{91} \sim R_{98}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。mは0以上の整

50

数を表す。mは0又は1である場合が好ましい。R_x、R_yは、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、mが2以上の場合、各6員環に結合するR_x、R_yは異なる置換基であっても良い。また、R₉₁とR₉₂、R₉₂とR_xと、R_xとR₉₄、R₉₄とR₉₇、R₉₃とR_y、R_yとR₉₅、R₉₅とR₉₆、R₉₇とR₉₈はそれぞれ互いに独立して環を形成しても良い。また、L₃(nが0のときはL₁)との結合部は、R₉₁、R₉₂、R₉₃の位置でも良く、その場合、一般式(VII)中のL₃との結合部として表記されている部位に、それぞれR₉₁、R₉₂、R₉₃に相当する置換基又は水素原子が結合し、隣接するR同士は結合して環を形成しても良い。ここで、「隣接するR同士は結合して環を形成しても良い。」とは、例えば、R₉₁がL₃(nが0のときはL₁)との結合部になる場合、一般式(VII)の結合部にはR₉₀が結合しているとするR₉₀とR₉₃とが結合し環を形成してもよく、また、R₉₂がL₃(nが0のときはL₁)との結合部になる場合、一般式(VII)の結合部にはR₉₀が結合しているとするR₉₀とR₉₁、R₉₀とR₉₃とがそれぞれ結合し環を形成してもよく、また、R₉₃がL₃(nが0のときはL₁)との結合部になる場合、一般式(VII)の結合部にはR₉₀が結合しているとするR₉₀とR₉₁、R₉₁とR₉₂とがそれぞれ結合し環を形成してもよいことを言う。

10

上記の環はベンゼン環である場合が好ましい。

R₉₁ ~ R₉₈、R_x、R_yの置換基は置換基Wが挙げられる。

R₉₁ ~ R₉₆はいずれも水素原子である場合が好ましく、R_x、R_yはいずれも水素原子である場合が好ましい。R₉₁ ~ R₉₆は水素原子であり、かつR_x、R_yも水素原子である場合が好ましい。

20

前記R₉₇及びR₉₈は、それぞれ独立に、置換基されてよいフェニル基を表す場合が好ましく、該置換基としては置換基Wが挙げられるが、好ましくは無置換フェニル基である。

mは0以上の整数を表すが、0又は1が好ましい。

【0107】

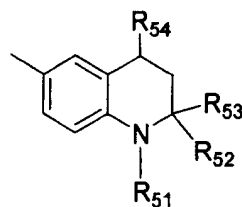
前記D₁が一般式(VIII)、(IX)又は(X)で表される基である場合も好ましい。

一般式(VIII)

【0108】

【化30】

30



【0109】

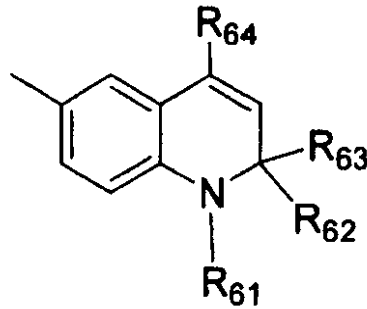
式中、R₅₁ ~ R₅₄はそれぞれ独立に、水素又は置換基を表す。該置換基として置換基Wが挙げられる。R₅₂とR₅₃、R₅₁とR₅₂はそれぞれ連結して環を形成してもよい。

40

一般式(IX)

【0110】

【化31】



10

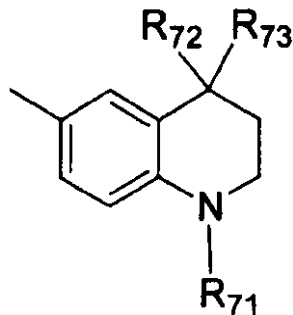
【0111】

式中、 $R_{61} \sim R_{64}$ はそれぞれ独立に、水素又は置換基を表す。該置換基として置換基Wが挙げられる。 R_{62} と R_{63} 、 R_{61} と R_{62} はそれぞれ連結して環を形成してもよい。

一般式(X)

【0112】

【化32】



20

【0113】

式中、 $R_{71} \sim R_{73}$ はそれぞれ独立に、水素又は置換基を表す。該置換基として置換基Wが挙げられる。 R_{72} と R_{73} はそれぞれ連結して環を形成してもよい。

【0114】

前記D₁は前記一般式(II)又は(III)で示される基がより好ましく用いられる。

30

一般式(II)中、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。また R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、 R_5 と R_6 、 R_2 と R_5 、 R_4 と R_6 がそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

$R_1 \sim R_4$ における置換基は置換基Wが挙げられるが、好ましくは $R_1 \sim R_4$ が水素原子、又は R_2 と R_5 若しくは R_4 と R_6 が5員環を形成する場合であり、より好ましくは $R_1 \sim R_4$ のいずれもが水素原子である場合である。

R_5 、 R_6 における置換基は置換基Wが挙げられるが、置換基の中でも、置換若しくは無置換のアリール基が好ましく、置換アリール基の置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチレン基、フェナントリル基、アントリル基)が好ましい。 R_5 、 R_6 は好ましくはフェニル基、アルキル置換フェニル基、フェニル置換フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基又はフルオレニル基(好ましくは9,9'-ジメチル-2-フルオレニル基)である。

40

一般式(III)中、 $R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{20} \sim R_{24}$ 、 $R_{30} \sim R_{34}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。また $R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{20} \sim R_{24}$ 、 $R_{30} \sim R_{34}$ がそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。その環形成の例としては、 R_{11} と R_{12} 、 R_{13} と R_{14} が結合してベンゼン環を、 $R_{20} \sim R_{24}$ の隣接する2つ(R_{24} と R_{23} 、 R_{23} と R_{20} 、 R_{20} と R_{21} 、 R_{21} と R_{22})が結合してベンゼン環を、 $R_{30} \sim R_{34}$ の隣接する2つ(R_{34} と R_{33} 、 R_{33} と R_{30} 、 R_{30} と R_{31} 、

50

R_{31} と R_{32}) が結合してベンゼン環を、 R_{22} と R_{34} が結合してN原子と共に5員環を形成する場合は挙げられる。

$R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{20} \sim R_{24}$ 、 $R_{30} \sim R_{34}$ で表される置換基は置換基Wが挙げられるが、好ましくはアルキル基（例えば、メチル基、エチル基）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基）であり、これらの基は更に置換基W（好ましくはアリール基）が置換していてもよい。中でも、 R_{20} 、 R_{30} が置換基である場合が好ましく、かつ、その他の $R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{21} \sim R_{24}$ 、 $R_{31} \sim R_{34}$ は水素原子である場合がより好ましい。

【0115】

一般式(I)で表される化合物は、特開2000-297068号公報に記載の化合物であり、前記公報に記載のない化合物も、前記公報に記載の合成方法に準じて製造することができる。

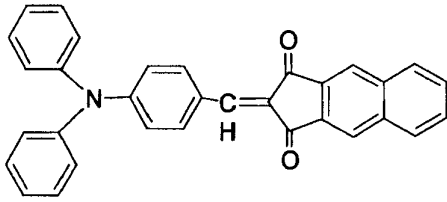
10

以下に、一般式(I)で示される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

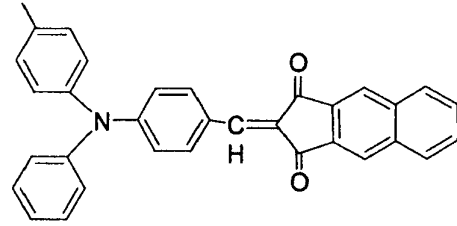
【0116】

【化 3 3】

(1)

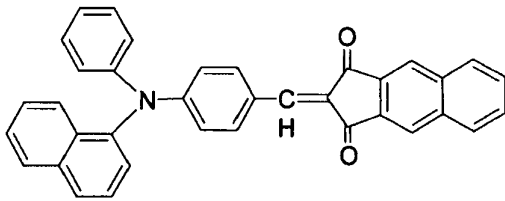


(2)

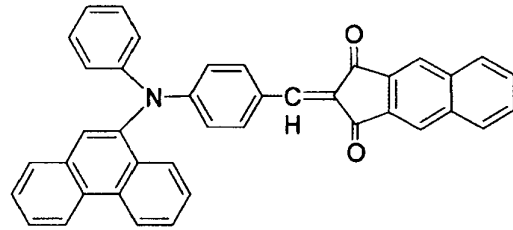


10

(3)

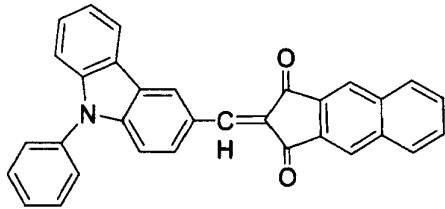


(4)

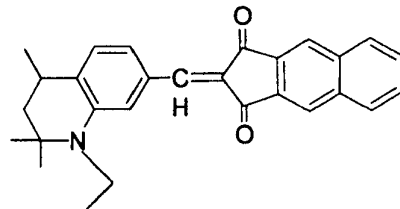


20

(5)

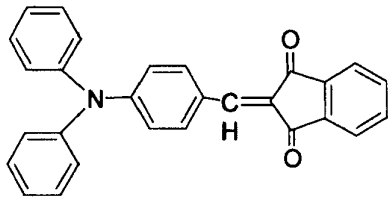


(6)

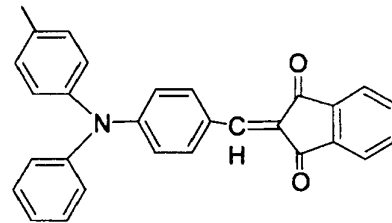


30

(7)



(8)

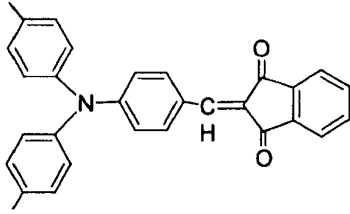


40

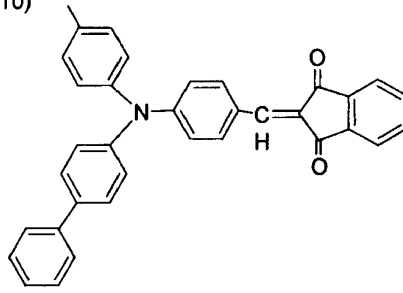
【 0 1 1 7】

【化 3 4】

(9)

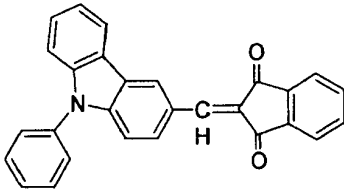


(10)

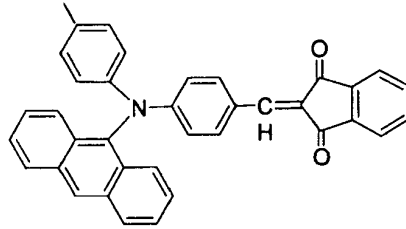


10

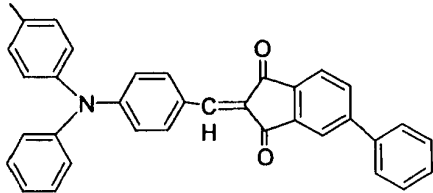
(11)



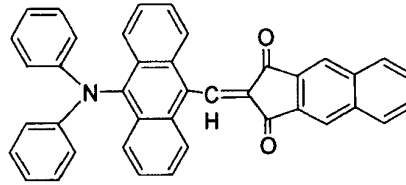
(12)



(13)

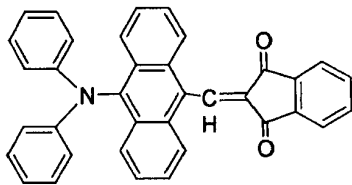


(14)

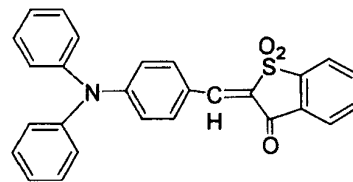


20

(15)

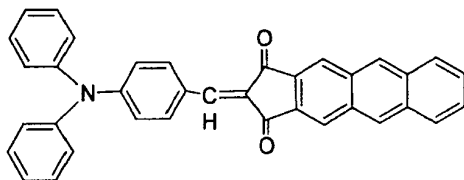


(16)



30

(17)

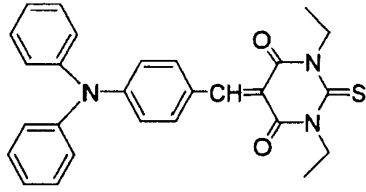


40

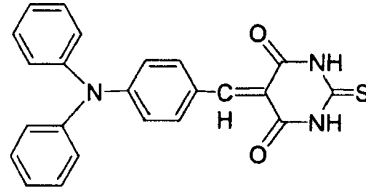
【 0 1 1 8 】

【化 3 5】

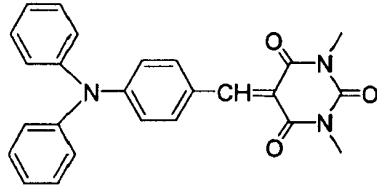
(18)



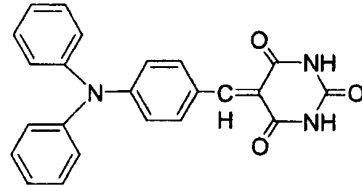
(19)



(20)

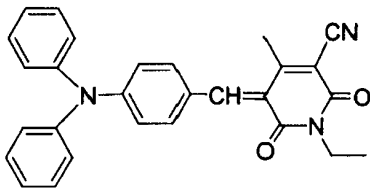


(21)

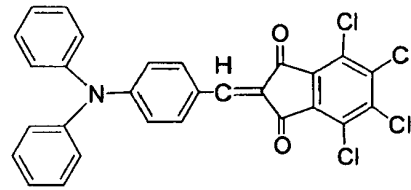


10

(22)

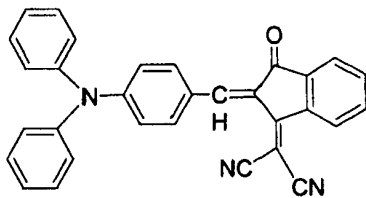


(23)

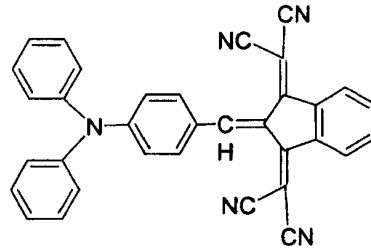


20

(24)

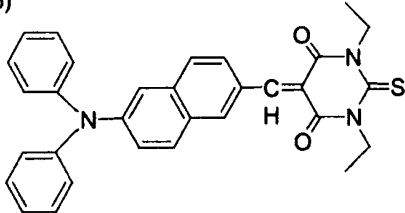


(25)

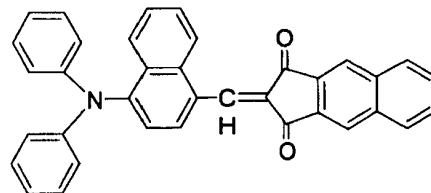


30

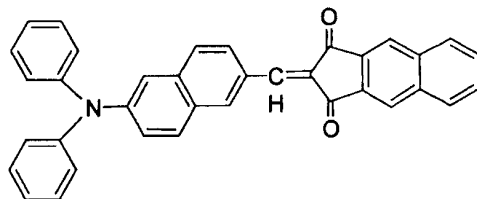
(26)



(27)



(28)

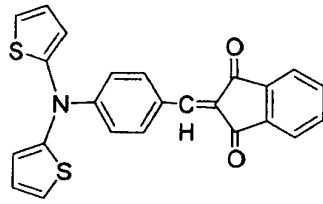


40

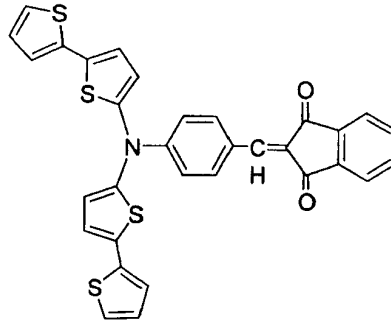
【 0 1 1 9 】

【化 3 6】

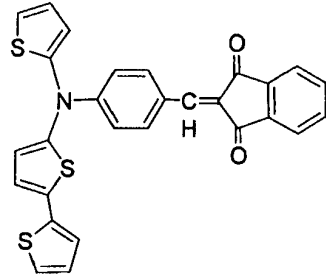
(29)



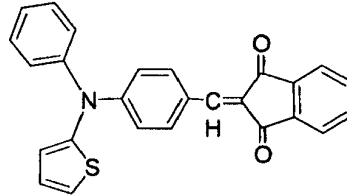
(30)



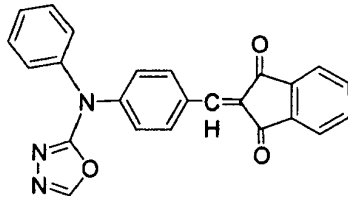
(31)



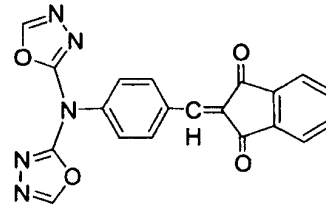
(32)



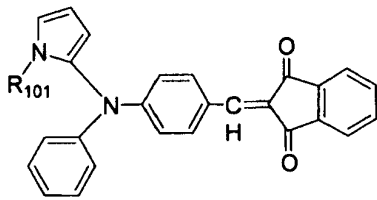
(33)



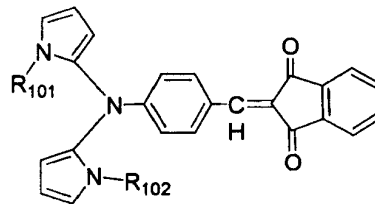
(34)



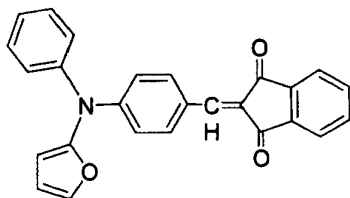
(35)



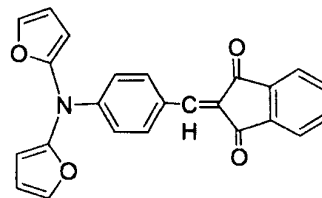
(36)



(37)



(38)



10

20

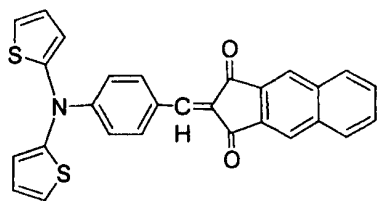
30

40

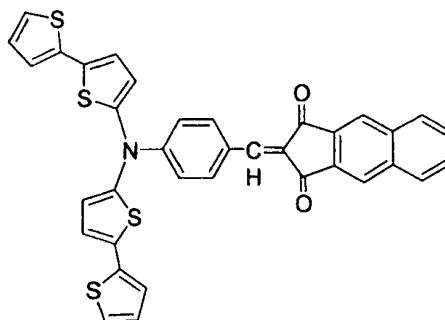
【 0 1 2 0 】

【化 3 7】

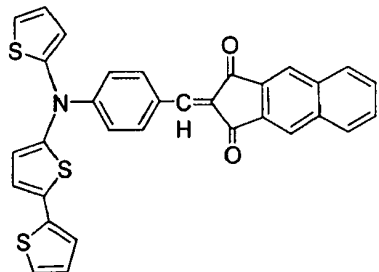
(39)



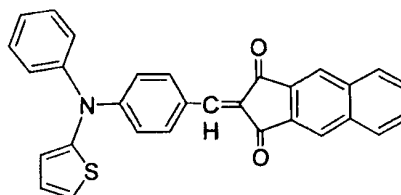
(40)



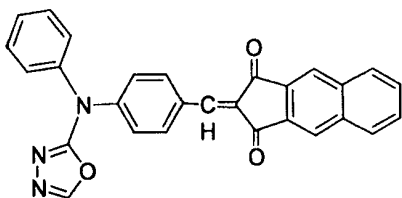
(41)



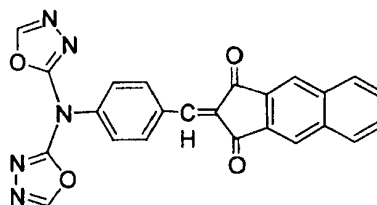
(42)



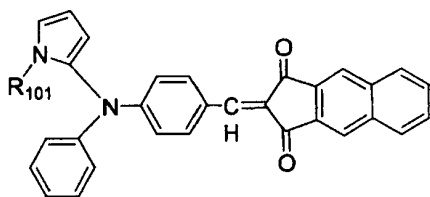
(43)



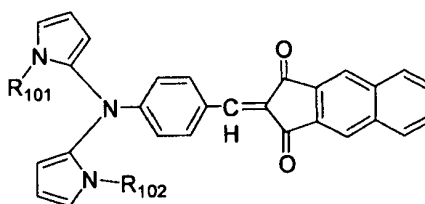
(44)



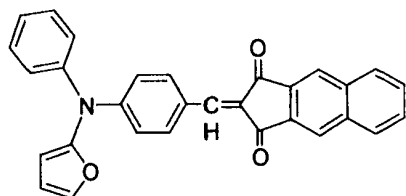
(45)



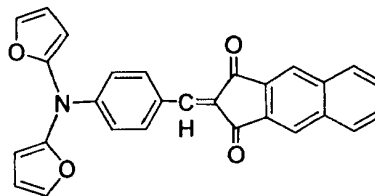
(46)



(47)



(48)



【 0 1 2 1 】

10

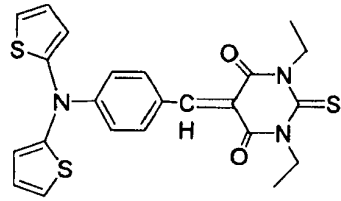
20

30

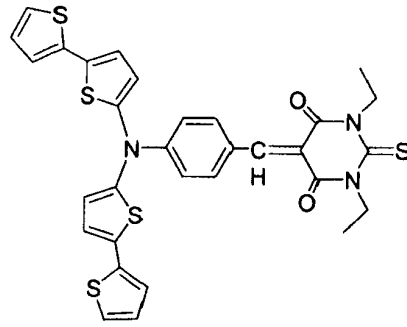
40

【化 3 8】

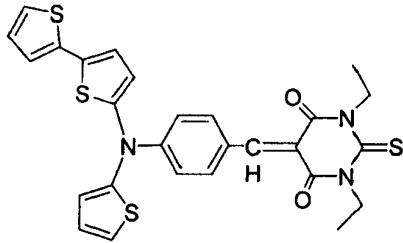
(49)



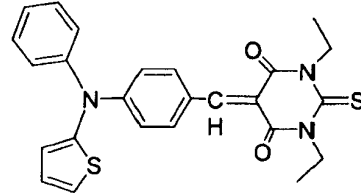
(50)



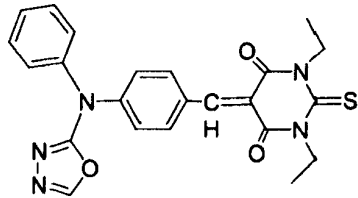
(51)



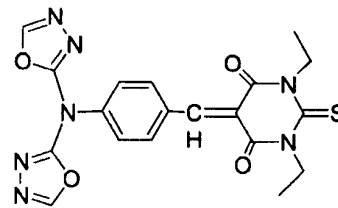
(52)



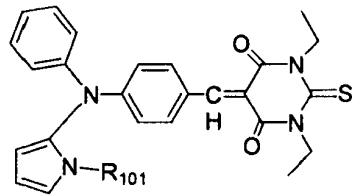
(53)



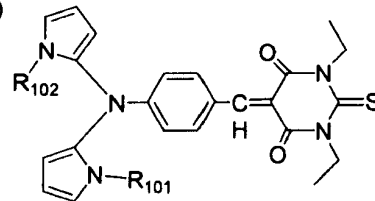
(54)



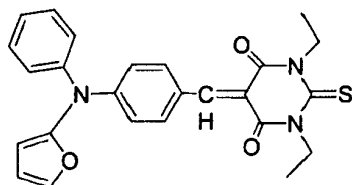
(55)



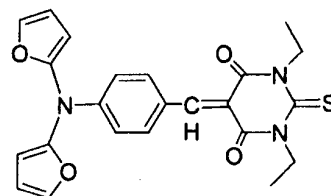
(56)



(57)



(58)



10

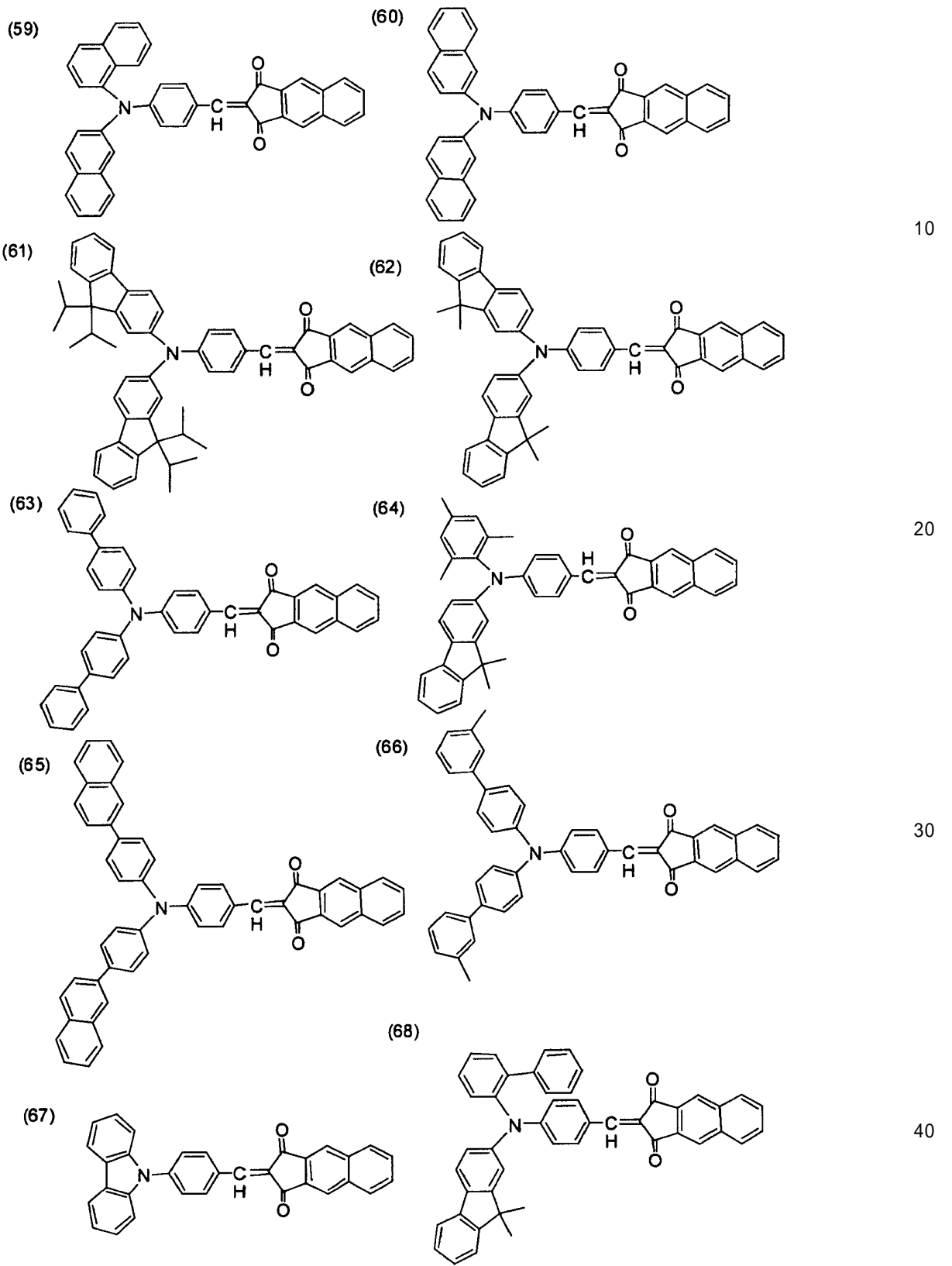
20

30

40

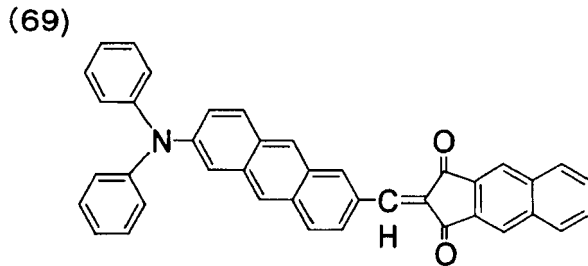
【 0 1 2 2】

【化 3 9】



【 0 1 2 3 】

【化40】



10

【0124】

上記例示化合物中、 R_{101} 、 R_{102} はそれぞれ独立に水素原子、又は置換基を表す。置換基としては置換基Wが挙げられるが、アルキル基、又はアリール基が好ましい。

【0125】

n型有機半導体(化合物)は、アクセプター性有機半導体(化合物)であり、主に電子輸送性有機化合物に代表され、電子を受容しやすい性質がある有機化合物をいう。更詳しくは2つの有機化合物を接触させて用いたときに電子親和力の大きい方の有機化合物をいう。

したがって、アクセプター性有機化合物は、電子受容性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、縮合芳香族炭素環化合物(ナフタレン、アントラセン、フラレーン、フェナントレン、テトラセン、ピレン、ペリレン、フルオランテン、又はこれらの誘導体)、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する5ないし7員のヘテロ環化合物(例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピラリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンズアゼピン、トリベンズアゼピン等)、ポリアリーレン化合物、フルオレン化合物、シクロペンタジエン化合物、シリル化合物、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体などが挙げられる。なお、これに限らず、上記したように、ドナー性有機化合物として用いた有機化合物よりも電子親和力の大きな有機化合物であればアクセプター性有機半導体として用いてよい。

20

30

【0126】

n型有機半導体としては、フラレーン又はフラレーン誘導体を用いることが好ましい。

【0127】

フラレーンとは、フラレーン C_{60} 、フラレーン C_{70} 、フラレーン C_{76} 、フラレーン C_{78} 、フラレーン C_{80} 、フラレーン C_{82} 、フラレーン C_{84} 、フラレーン C_{90} 、フラレーン C_{96} 、フラレーン C_{240} 、フラレーン C_{540} 、ミックスドフラレーン、フラレーンナノチューブを表し、フラレーン誘導体とはこれらに置換基が付加された化合物のことを表す。置換基としては、アルキル基、アリール基、又は複素環基が好ましい。

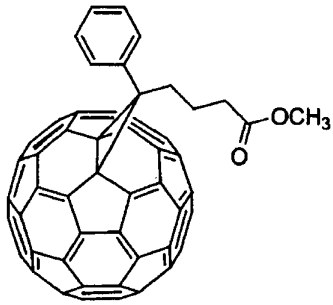
40

フラレーン誘導体としては、以下の化合物が好ましい。

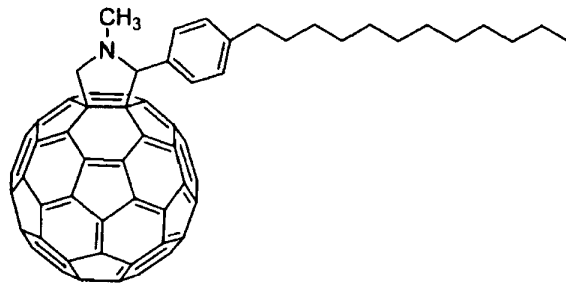
【0128】

【化 4 1】

(1)

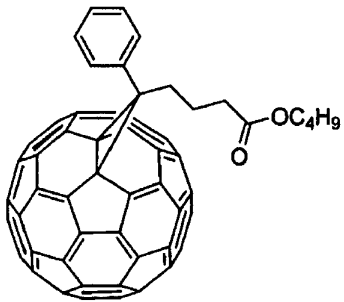


(4)

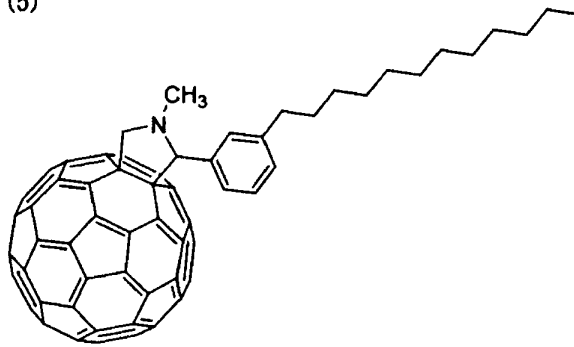


10

(2)

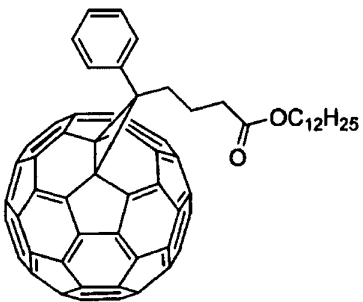


(5)

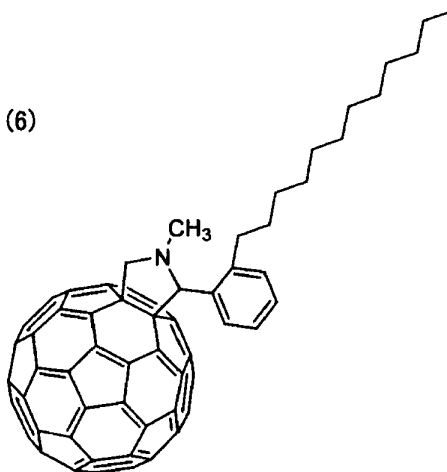


20

(3)



(6)

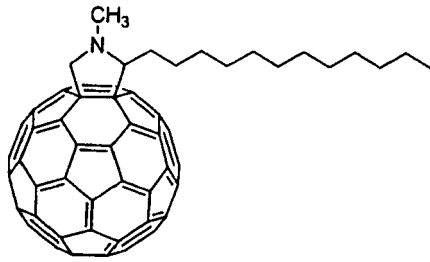


30

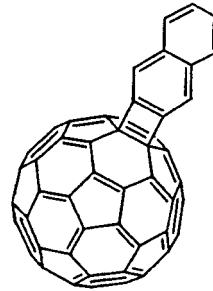
【 0 1 2 9 】

【化 4 2】

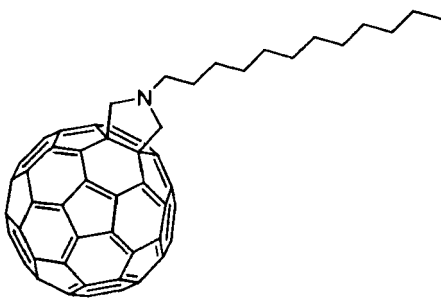
(7)



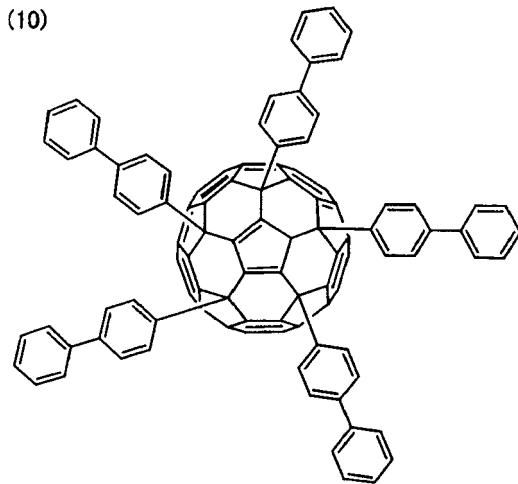
(9)



(8)



(10)



10

20

【 0 1 3 0 】

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

30

フラーレン及びフラーレン誘導体の含有量は、p型材料との混合層中において、それ以外に混合膜を形成する材料の量の50%以上の量(モル比)であることが好ましく、200%以上の量(モル比)であることが更に好ましく、300%以上の量(モル比)であることが特に好ましい。

【 0 1 3 1 】

〔撮像素子〕

次に、光電変換素子を備えた撮像素子の構成例を説明する。なお、以下に説明する構成例において、すでに説明した部材などと同様な構成・作用を有する部材等については、図中に同一符号又は相当符号を付すことにより、説明を簡略化或いは省略する。

40

【 0 1 3 2 】

(撮像素子の第1構成例)

図2は、撮像素子の1画素分の断面模式図である。

撮像素子100は、1画素が同一平面上でアレイ状に多数配置されたものであり、この1画素から得られる信号によって画像データの1つの画素データを生成することができる。

【 0 1 3 3 】

図2に示す撮像素子の1画素は、n型シリコン基板1と、n型シリコン基板1上に形成

50

された透明な絶縁膜 7 と、絶縁膜 7 上に形成された下部電極 101、下部電極 101 上に形成された光電変換層 102 と、光電変換層 102 上に形成された透明電極材料を含む上部電極 104 とを有する光電変換素子を備えている。光電変換素子上には開口の設けられた遮光膜 14 が形成されている。上部電極 104 上には透明な絶縁膜 105 形成されている。なお、遮光部 104 は絶縁膜 7 中に形成されている形式も好ましい。

【0134】

n 型シリコン基板 1 内には、その浅い方から p 型不純物領域（以下、p 領域と略す）4 と、n 型不純物領域（以下、n 領域と略す）3 と、p 領域 2 がこの順に形成されている。p 領域 4 の遮光膜 14 によって遮光されている部分の表面部には、高濃度の p 領域 6 が形成され、p 領域 6 の周りは n 領域 5 によって囲まれている。

10

【0135】

p 領域 4 と n 領域 3 との pn 接合面の n 型シリコン基板 1 表面からの深さは、青色光を吸収する深さ（約 $0.2 \mu\text{m}$ ）となっている。したがって、p 領域 4 と n 領域 3 は、青色光を吸収してそれに応じた電荷を蓄積するフォトダイオード（B フォトダイオード）を形成する。

【0136】

p 領域 2 と n 型シリコン基板 1 との pn 接合面の n 型シリコン基板 1 表面からの深さは、赤色光を吸収する深さ（約 $2 \mu\text{m}$ ）となっている。したがって、p 領域 2 と n 型シリコン基板 1 は、赤色光を吸収してそれに応じた電荷を蓄積するフォトダイオード（R フォトダイオード）を形成する。

20

【0137】

p 領域 6 は、絶縁膜 7 に開けられた開口に形成された接続部 9 を介して下部電極 101 と電氣的に接続されている。下部電極 101 で捕集された正孔は、p 領域 6 の電子と再結合するため、捕集した正孔の数に応じ、p 領域 6 にリセット時に蓄積された電子が減少することとなる。接続部 9 は、下部電極 101 と p 領域 6 以外とは絶縁膜 8 によって電氣的に絶縁される。

【0138】

p 領域 2 に蓄積された電子は、n 型シリコン基板 1 内に形成された p チャネル MOS トランジスタからなる MOS 回路（不図示）によってその電荷量に応じた信号に変換され、p 領域 4 に蓄積された電子は、n 領域 3 内に形成された p チャネル MOS トランジスタからなる MOS 回路（不図示）によってその電荷量に応じた信号に変換され、p 領域 6 に蓄積されている電子は、n 領域 5 内に形成された p チャネル MOS トランジスタからなる MOS 回路（不図示）によってその電荷量に応じた信号に変換されて、撮像素子 100 外部へと出力される。各 MOS 回路は配線 10 によって図示しない信号読み出しパッドに接続される。なお、p 領域 2、p 領域 4 に引き出し電極を設け、所定のリセット電位をかけると、各領域が空乏化し、各 pn 接合部の容量は限りなく小さい値になる。これにより、接合面に生じる容量を極めて小さくすることができる。

30

【0139】

このような構成により、光電変換層 102 で G 光を光電変換し、n 型シリコン基板 1 中の B フォトダイオードと R フォトダイオードで B 光及び R 光を光電変換することができる。また上部で G 光がまず吸収されるため、B - G 間及び G - R 間の色分離は優れている。これが、シリコン基板内に 3 つの PD を積層し、シリコン基板内で BGR 光を全て分離する形式の撮像素子に比べ、大きく優れた点である。なお、上記基板 1、各領域 2 ~ 6 について、それぞれ、p 型と n 型を逆にすることにより下部電極 101 で電子を捕集する形式にすることも可能である。また、領域 2、3 を省略し、絶縁膜 105 上、若しくはその下にカラーフィルターを形成することで、該カラーフィルターで BGR の色分離を行い、各画素それぞれに該当する光に対し光電変換層 102 で光電変換して各画素で BGR それぞれの光を検出する形式も可能である。その場合、下部電極 101 は BGR 各光を透過しない事が望ましく、例えば、Al、Mo、TiN などが好ましく用いられる。

40

【0140】

50

(撮像素子の第2構成例)

本実施形態では、図3の撮像素子のようにシリコン基板1内に2つのフォトダイオードを積層する構成ではなく、入射光の入射方向に対して垂直な方向に2つのフォトダイオードを配列して、p型シリコン基板内で2色の光を検出するようにしたものである。

【0141】

図3は、本構成例の撮像素子の1画素分の断面模式図である。

なお、図2の撮像素子例の場合と同様に、図3中の各領域についてp型とn型を逆転させることにより、下部電極101で電子を捕集する形式にすることも可能である。

図3に示す撮像素子200の1画素は、n型シリコン基板17と、n型シリコン基板17上方に形成された下部電極101、下部電極101上に形成された光電変換層102と、該光電変換層102上に形成された上部電極104とを有する光電変換素子を備えている。光電変換素子上には開口の設けられた遮光膜34が形成されている。また、上部電極104上には透明な絶縁膜33が形成されている。なお、遮光部34は絶縁膜24中に形成されている形式も好ましい。

【0142】

遮光膜34の開口下方のn型シリコン基板17表面には、n領域19とp領域18からなるフォトダイオードと、n領域21とp領域20からなるフォトダイオードとが、n型シリコン基板17表面に並んで形成されている。n型シリコン基板17表面上の任意の面方向が、入射光の入射方向に対して垂直な方向となる。

【0143】

n領域19とp領域18からなるフォトダイオードの上方には、透明な絶縁膜24を介してB光を透過するカラーフィルタ28が形成され、その上に下部電極101が形成されている。n領域21とp領域20からなるフォトダイオードの上方には、透明な絶縁膜24を介してR光を透過するカラーフィルタ29が形成され、その上に下部電極101が形成されている。カラーフィルタ28, 29の周囲は、透明な絶縁膜25で覆われている。

【0144】

n領域19とp領域18からなるフォトダイオードは、カラーフィルタ28を透過したB光を吸収してそれに応じた電子を発生し、発生した電子をp領域18に蓄積する基板内光電変換部として機能する。n領域21とp領域20からなるフォトダイオードは、カラーフィルタ29を透過したR光を吸収してそれに応じた電子を発生し、発生した電子をp領域20に蓄積する基板内光電変換部として機能する。

【0145】

n型シリコン基板17表面の遮光膜34によって遮光されている部分には、p領域23が形成され、p領域23の周りはn領域22によって囲まれている。

【0146】

p領域23は、絶縁膜24, 25に開けられた開口に形成された接続部27を介して下部電極101と電氣的に接続されている。下部電極101で捕集された正孔は、p領域23の電子と再結合するため、捕集した正孔の数に応じ、p領域23にリセット時に蓄積された電子が減少することとなる。接続部27は、下部電極101とp領域23以外とは絶縁膜26によって電氣的に絶縁される。

【0147】

p領域18に蓄積された電子は、n型シリコン基板17内に形成されたpチャネルMOSトランジスタからなるMOS回路(不図示)によってその電荷量に応じた信号に変換され、p領域20に蓄積された電子は、n型シリコン基板17内に形成されたpチャネルMOSトランジスタからなるMOS回路(不図示)によってその電荷量に応じた信号に変換され、p領域23に蓄積されている電子は、n領域22内に形成されたnチャネルMOSトランジスタからなるMOS回路(不図示)によってその電荷量に応じた信号に変換されて、撮像素子200外部へと出力される。各MOS回路は配線35によって図示しない信号読み出しパッドに接続される。

なお、信号読み出し部は、MOS回路ではなくCCDとアンプによって構成してもよい。

つまり、p領域18、p領域20、及びp領域23に蓄積された電子をn型シリコン基板17内に形成したCCDに読み出し、これをCCDでアンプまで転送して、アンプからその電子に応じた信号を出力させるような信号読み出し部であってもよい。

【0148】

このように、信号読み出し部は、CCD及びCMOS構造が挙げられるが、消費電力、高速読み出し、画素加算、部分読み出し等の点からは、CMOSの方が好ましい。

なお、図3の撮像素子では、カラーフィルタ28、29によってR光とB光の色分離を行っているが、カラーフィルタ28、29を設けず、p領域20とn領域21のpn接合面の深さと、p領域18とn領域19のpn接合面の深さを各々調整して、それぞれのフォトダイオードでR光とB光を吸収するようにしてもよい。

10

【0149】

n型シリコン基板17と下部電極101との間（例えば絶縁膜24とn型シリコン基板17との間）に、光電変換層102を透過した光を吸収して、該光に応じた電荷を発生しこれを蓄積する無機材料からなる無機光電変換部を形成することも可能である。この場合、n型シリコン基板17内に、この無機光電変換部の電荷蓄積領域に蓄積された電荷に応じた信号を読み出すためのMOS回路を設け、このMOS回路にも配線35を接続しておけばよい。

また、n型シリコン基板17内に設けるフォトダイオードを1つとし、n型シリコン基板17上方に光電変換部を複数積層した構成としてもよい。更に、n型シリコン基板17内に設けるフォトダイオードを複数とし、n型シリコン基板17上方に光電変換部を複数積層した構成としてもよい。また、カラー画像を作る必要がないのであれば、n型シリコン基板17内に設けるフォトダイオードを1つとし、光電変換部を1つだけ積層した構成としてもよい。

20

【0150】

（撮像素子の第3構成例）

本実施形態の撮像素子は、シリコン基板内にフォトダイオードを設けず、シリコン基板上方に複数（ここでは3つ）の光電変換素子を積層した構成である。

【0151】

図4は、本構成例の撮像素子の1画素分の断面模式図である。なお、図2、3の撮像素子例の場合と同様に、図4中の42～47の各領域について、p型とn型を逆転させることにより、下部電極101r、101g、101bで電子を捕集する形式にすることも可能である。

30

図4に示す撮像素子300は、R光電変換素子と、B光電変換素子と、G光電変換素子とをシリコン基板41の上方に順に積層した構成である。

【0152】

R光電変換素子は、シリコン基板41上方に、下部電極101rと、下部電極101r上に形成された光電変換層102rと、該光電変換層102r上に形成された上部電極104rと備える。

【0153】

B光電変換素子は、上記のR光電変換素子の上部電極104r上に積層された下部電極101bと、下部電極101b上に形成された光電変換層102bと、該光電変換層102b上に形成された上部電極104bとを備える。

40

【0154】

G光電変換素子は、上記のB光電変換素子の上部電極104b上に積層された下部電極101gと、下部電極101g上に形成された光電変換層102gと、該光電変換層102g上に形成された上部電極104gを備える。本構成例の撮像素子は、R光電変換素子とB光電変換素子とG光電変換素子とが、この順に積層された構成である。

【0155】

R光電変換素子の上部電極104rとB光電変換素子の下部電極101bとの間に透明な絶縁膜59が形成され、B光電変換素子の上部電極104bとG光電変換素子の下部電

50

極 1 0 1 g との間に透明な絶縁膜 6 3 が形成されている。G 光電変換素子の上部電極 1 0 4 g 上には、開口を除く領域に遮光膜 6 8 が形成され、該上部電極 1 0 4 g と遮光膜 6 8 を覆うように透明な絶縁膜 6 7 が形成されている。

【 0 1 5 6 】

R, G, B の各光電変換素子に含まれる下部電極、光電変換層、及び上部電極は、それぞれ、既に説明した光電変換素子のものと同じ構成とすることができる。ただし、光電変換層 1 0 2 g は、緑色光を吸収してこれに応じた電子及び正孔を発生する有機材料を含むものとし、光電変換層 1 0 2 b は、青色光を吸収してこれに応じた電子及び正孔を発生する有機材料を含むものとし、光電変換層 1 0 2 r は、赤色光を吸収してこれに応じた電子及び正孔を発生する有機材料を含むものとする。

10

【 0 1 5 7 】

シリコン基板 4 1 表面の遮光膜 6 8 によって遮光されている部分には、p 領域 4 3, 4 5, 4 7 が形成され、それぞれの周りは n 領域 4 2, 4 4, 4 6 によって囲われている。

【 0 1 5 8 】

p 領域 4 3 は、絶縁膜 4 8 に開けられた開口に形成された接続部 5 4 を介して下部電極 1 0 1 r と電氣的に接続されている。下部電極 1 0 1 r で捕集された正孔は、p 領域 4 3 の電子と再結合するため、捕集した正孔の数に応じ、p 領域 4 3 にリセット時に蓄積された電子が減少することとなる。接続部 5 4 は、下部電極 1 0 1 r と p 領域 4 3 以外とは絶縁膜 5 1 によって電氣的に絶縁される。

【 0 1 5 9 】

p 領域 4 5 は、絶縁膜 4 8、R 光電変換素子、及び絶縁膜 5 9 を貫通する孔に形成された接続部 5 3 を介して下部電極 1 0 1 b と電氣的に接続されている。下部電極 1 0 1 b で捕集された正孔は、p 領域 4 5 の電子と再結合するため、捕集した正孔の数に応じ、p 領域 4 5 にリセット時に蓄積された電子が減少することとなる。接続部 5 3 は、下部電極 1 0 1 b と p 領域 4 5 以外とは絶縁膜 5 0 によって電氣的に絶縁される。

20

【 0 1 6 0 】

p 領域 4 7 は、絶縁膜 4 8、R 光電変換素子、絶縁膜 5 9、B 光電変換素子、及び絶縁膜 6 3 を貫通する孔に形成された接続部 5 2 を介して下部電極 1 0 1 g と電氣的に接続されている。下部電極 1 0 1 g で捕集された正孔は、p 領域 4 7 の電子と再結合するため、捕集した正孔の数に応じ、p 領域 4 7 にリセット時に蓄積された電子が減少することとなる。接続部 5 2 は、下部電極 1 0 1 g と p 領域 4 7 以外とは絶縁膜 4 9 によって電氣的に絶縁される。

30

【 0 1 6 1 】

p 領域 4 3 に蓄積されている電子は、n 領域 4 2 内に形成された p チャネル MOS トランジスタからなる MOS 回路 (不図示) によってその電荷量に応じた信号に変換され、p 領域 4 5 に蓄積されている電子は、n 領域 4 4 内に形成された p チャネル MOS トランジスタからなる MOS 回路 (不図示) によってその電荷量に応じた信号に変換され、p 領域 4 7 に蓄積されている電子は、n 領域 4 6 内に形成された p チャネル MOS トランジスタからなる MOS 回路 (不図示) によってその電荷量に応じた信号に変換されて、撮像素子 3 0 0 外部へと出力される。各 MOS 回路は配線 5 5 によって図示しない信号読み出しパッドに接続される。なお、信号読み出し部は、MOS 回路ではなく CCD とアンプによって構成してもよい。つまり、p 領域 4 3, 4 5, 4 7 に蓄積された電子をシリコン基板 4 1 内に形成した CCD に読み出し、これを CCD でアンプまで転送して、アンプからその電子に応じた信号を出力させるような信号読み出し部であってもよい。

40

【 0 1 6 2 】

以上の説明において、B 光を吸収する光電変換層とは、例えば、少なくとも 4 0 0 ~ 5 0 0 nm の光を吸収することができ、好ましくはその波長域でのピ - ク波長の吸収率が 5 0 % 以上であるものを意味する。G 光を吸収する光電変換層とは、例えば、少なくとも 5 0 0 ~ 6 0 0 nm の光を吸収することができ、好ましくはその波長域でのピ - ク波長の吸収率が 5 0 % 以上であることを意味する。R 光を吸収する光電変換層とは、例えば、少な

50

くとも600～700nmの光を吸収することができ、好ましくはその波長域でのピーク波長の吸収率が50%以上であることを意味する。

【0163】

[置換基W]

置換基Wについて記載する。

置換基Wとしてはハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、複素環基(ヘテロ環基といっても良い)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル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($-OP(O)(OH)_2$)、スルファト基($-OSO_3H$)、その他の公知の置換基が挙げられる。

【0164】

更に詳しくは、Wは、下記の(1)～(48)などを表す。

(1)ハロゲン原子

例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子

(2)アルキル基 直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルキル基を表す。それらは、(2-a)～(2-e)なども包含するものである。

(2-a)アルキル基

好ましくは炭素数1から30のアルキル基(例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル)

【0165】

(2-b)シクロアルキル基

好ましくは、炭素数3から30の置換又は無置換のシクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル)

(2-c)ビスシクロアルキル基

好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビスシクロアルキル基(例えば、ビスシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル、ビスシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル)

【0166】

(2-d)トリシクロアルキル基

好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のトリシクロアルキル基(例えば、1-アダマンチル)

【0167】

(2-e)更に環構造が多い多環シクロアルキル基

なお、以下に説明する置換基の中のアルキル基(例えばアルキルチオ基のアルキル基)はこのような概念のアルキル基を表すが、更にアルケニル基、アルキニル基も含むこととする。

【0168】

(3)アルケニル基

直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、(3-a)

10

20

30

40

50

~ (3 - c) を包含するものである。

【0169】

(3 - a) アルケニル基

好ましくは炭素数2から30の置換又は無置換のアルケニル基(例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル)

【0170】

(3 - b) シクロアルケニル基

好ましくは、炭素数3から30の置換若しくは無置換のシクロアルケニル基(例えば、2 - シクロペンテン - 1 - イル、2 - シクロヘキセン - 1 - イル)

【0171】

(3 - c) ビシクロアルケニル基

置換又は無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビシクロアルケニル基(例えば、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト - 2 - エン - 1 - イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクト - 2 - エン - 4 - イル)

【0172】

(4) アルキニル基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキニル基(例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)

【0173】

(5) アリール基

好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基(例えばフェニル、p - トリル、ナフチル、m - クロロフェニル、o - ヘキサデカノイルアミノフェニル、フェロセニル)

【0174】

(6) 複素環基

好ましくは、5又は6員の置換若しくは無置換の、芳香族若しくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数2から50の5若しくは6員の芳香族の複素環基である。(例えば、2 - フリル、2 - チエニル、2 - ピリミジニル、2 - ベンゾチアゾリル、2 - カルバゾリル、3 - カルバゾリル、9 - カルバゾリル。なお、1 - メチル - 2 - ピリジニオ、1 - メチル - 2 - キノリニオのようなカチオン性の複素環基でも良い)

【0175】

(7) シアノ基

【0176】

(8) ヒドロキシ基

【0177】

(9) ニトロ基

【0178】

(10) カルボキシ基

【0179】

(11) アルコキシ基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t - ブトキシ、n - オクチルオキシ、2 - メトキシエトキシ)

【0180】

(12) アリールオキシ基

好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2 - メチルフェノキシ、4 - t - ブチルフェノキシ、3 - ニトロフェノキシ、2 - テトラデカノイルアミノフェノキシ)

【0181】

10

20

30

40

50

(1 3) シリルオキシ基

好ましくは、炭素数 3 から 20 のシリルオキシ基 (例えば、トリメチルシリルオキシ、
t - ブチルジメチルシリルオキシ)

【 0 1 8 2 】

(1 4) ヘテロ環オキシ基

好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換若しくは無置換のヘテロ環オキシ基 (例えば、1 -
フェニルテトラゾール - 5 - オキシ、2 - テトラヒドロピラニルオキシ)

【 0 1 8 3 】

(1 5) アシルオキシ基

好ましくはホルミルオキシ基、炭素数 2 から 30 の置換若しくは無置換のアルキルカル
ボニルオキシ基、炭素数 6 から 30 の置換若しくは無置換のアリールカルボニルオキシ基
(例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、
ベンゾイルオキシ、p - メトキシフェニルカルボニルオキシ)

【 0 1 8 4 】

(1 6) カルバモイルオキシ基

好ましくは、炭素数 1 から 30 の置換若しくは無置換のカルバモイルオキシ基 (例えば
、N, N - ジメチルカルバモイルオキシ、N, N - ジエチルカルバモイルオキシ、モルホ
リノカルボニルオキシ、N, N - ジ - n - オクチルアミノカルボニルオキシ、N - n - オ
クチルカルバモイルオキシ)

【 0 1 8 5 】

(1 7) アルコキシカルボニルオキシ基

好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基 (例
えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t - ブトキシカルボニル
オキシ、n - オクチルカルボニルオキシ)

【 0 1 8 6 】

(1 8) アリールオキシカルボニルオキシ基

好ましくは、炭素数 7 から 30 の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルオキ
シ基 (例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p - メトキシフェノキシカルボニルオキシ
、p - n - ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)

【 0 1 8 7 】

(1 9) アミノ基

好ましくは、アミノ基、炭素数 1 から 30 の置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、
炭素数 6 から 30 の置換若しくは無置換のアニリノ基 (例えば、アミノ、メチルアミノ、
ジメチルアミノ、アニリノ、N - メチル - アニリノ、ジフェニルアミノ)

【 0 1 8 8 】

(2 0) アンモニオ基

好ましくは、アンモニオ基、炭素数 1 から 30 の置換若しくは無置換のアルキル、アリ
ール、複素環が置換したアンモニオ基 (例えば、トリメチルアンモニオ、トリエチルアン
モニオ、ジフェニルメチルアンモニオ)

【 0 1 8 9 】

(2 1) アシルアミノ基

好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数 1 から 30 の置換若しくは無置換のアルキルカ
ルボニルアミノ基、炭素数 6 から 30 の置換若しくは無置換のアリールカルボニルアミノ
基 (例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、
ベンゾイルアミノ、3, 4, 5 - トリ - n - オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)

【 0 1 9 0 】

(2 2) アミノカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数 1 から 30 の置換若しくは無置換のアミノカルボニルアミノ (例え
ば、カルバモイルアミノ、N, N - ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N - ジエチル
アミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)

10

20

30

40

50

【 0 1 9 1 】

(2 3) アルコキシカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数 2 から 3 0 の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基 (例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t - ブトキシカルボニルアミノ、n - オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N - メチル - メトキシカルボニルアミノ)

【 0 1 9 2 】

(2 4) アリールオキシカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数 7 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基 (例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p - クロロフェノキシカルボニルアミノ、m - n - オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ)

10

【 0 1 9 3 】

(2 5) スルファモイルアミノ基

好ましくは、炭素数 0 から 3 0 の置換若しくは無置換のスルファモイルアミノ基 (例えば、スルファモイルアミノ、N , N - ジメチルアミノスルホニルアミノ、N - n - オクチルアミノスルホニルアミノ)

【 0 1 9 4 】

(2 6) アルキル若しくはアリールスルホニルアミノ基

好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換若しくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数 6 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールスルホニルアミノ (例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2 , 3 , 5 - トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p - メチルフェニルスルホニルアミノ)

20

【 0 1 9 5 】

(2 7) メルカプト基

【 0 1 9 6 】

(2 8) アルキルチオ基

好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換若しくは無置換のアルキルチオ基 (例えばメチルチオ、エチルチオ、n - ヘキサデシルチオ)

【 0 1 9 7 】

(2 9) アリールチオ基

好ましくは、炭素数 6 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールチオ (例えば、フェニルチオ、p - クロロフェニルチオ、m - メトキシフェニルチオ)

30

【 0 1 9 8 】

(3 0) ヘテロ環チオ基

好ましくは、炭素数 2 から 3 0 の置換又は無置換のヘテロ環チオ基 (例えば、2 - ベンゾチアゾリルチオ、1 - フェニルテトラゾール - 5 - イルチオ)

【 0 1 9 9 】

(3 1) スルファモイル基

好ましくは、炭素数 0 から 3 0 の置換若しくは無置換のスルファモイル基 (例えば、N - エチルスルファモイル、N - (3 - ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N , N - ジメチルスルファモイル、N - アセチルスルファモイル、N - ベンゾイルスルファモイル、N - (N' - フェニルカルバモイル)スルファモイル)

40

【 0 2 0 0 】

(3 2) スルホ基

【 0 2 0 1 】

(3 3) アルキル若しくはアリールスルフィニル基

好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、6 から 3 0 の置換又は無置換のアリールスルフィニル基 (例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p - メチルフェニルスルフィニル)

【 0 2 0 2 】

50

(34) アルキル若しくはアリールスルホニル基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換若しくは無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル)

【0203】

(35) アシル基

好ましくは、ホルミル基、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換若しくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基 (例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-
-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)

10

【0204】

(36) アリールオキシカルボニル基

好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニル基 (例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-t-ブチルフェノキシカルボニル)

【0205】

(37) アルコキシカルボニル基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル)

20

【0206】

(38) カルバモイル基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイル (例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)

【0207】

(39) アリール及びヘテロ環アゾ基

好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換若しくは無置換のヘテロ環アゾ基 (例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ)

30

【0208】

(40) イミド基

好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド

【0209】

(41) ホスフィノ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィノ基 (例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)

【0210】

40

(42) ホスフィニル基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニル基 (例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)

【0211】

(43) ホスフィニルオキシ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニルオキシ基 (例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)

【0212】

(44) ホスフィニルアミノ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニルアミノ基 (例えば

50

、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)

【0213】

(45) ホスフォ基

【0214】

(46) シリル基

好ましくは、炭素数3から30の置換若しくは無置換のシリル基(例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリイソプロピルシリル、t-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)

(47) ヒドラジノ基

好ましくは炭素数0から30の置換若しくは無置換のヒドラジノ基(例えば、トリメチルヒドラジノ)

10

(48) ウレイド基

好ましくは炭素数0から30の置換若しくは無置換のウレイド基(例えばN, N-ジメチルウレイド)

【0215】

上記の置換基Wの中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような置換基の例としては、-CONHSO₂-基(スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基)、-CONHCO-基(カルボニルカルバモイル基)、-SO₂NHSO₂-基(スルフォニルスルファモイル基)が挙げられる。より具体的には、アルキルカルボニルアミノスルホニル基(例えば、アセチルアミノスルホニル)、アリールカルボニルアミノスルホニル基(例えば、ベンゾイルアミノスルホニル基)、アルキルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル)、アリールスルホニルアミノカルボニル基(例えば、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル)が挙げられる。

20

【0216】

[環R]

環Rとしては、芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環や、これらが更に組み合わせられて形成された多環縮合環が挙げられる。例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ピフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、及びフェナジン環が挙げられる。

30

【実施例】

【0217】

以下において、実施例3、4及び7は、それぞれ参考例3、4及び7と読み替えるものとする。

40

[合成例1]

J. Med. Chem., 1973年, 16巻, 1334-1339項に従い、Benz[f]indane-1,3-dioneを合成し、このサンプル2gと4-(N,N-ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒド3.1gをエタノール20ml中で還流下、6時間加熱攪拌し、室温まで冷却した。得られた結晶を濾別、洗浄し、クロロホルム-アセトニトリルから再結晶を行うことで化合物(1)4.3gを得た。

【0218】

[合成例2]

J. Org. Chem. 1991年, 56巻, 3906-3908項に従い、9H-tribenz[b,d,f]azepineを合成した。このサンプル3.2gと

50

2, 6 - ジブromoアントラセン 2 g、t - ブトキシナトリウム 1.4 g、キシレン 50 ml、ビス(トリ - t - ブチルホスフィン)パラジウム(0) 250 mg を窒素下、5 時間還流し、室温まで冷却後、メタノール 150 ml を加えて得られた結晶を濾過し、アセトニトリルで洗浄した。これをトルエン 30 ml、水 50 ml に分散し、1 時間攪拌した後、濾過、アセトニトリル、トルエンで順次洗浄することで化合物(6) 4.2 g を得た。

【0219】

[合成例 3]

ORGANIC LETTERS 2007 年、9 巻、797 - 800 項に従い、3, 6 - ジ - t - ブチルカルバゾールを合成し、このサンプル 3.3 g と酢酸パラジウム 0.2 g、炭酸セシウム 9 g、トリ - t - ブチルホスフィン 1 g、キシレン 50 ml、3, 6 - ジブromo - 9 - フェニルカルバゾール 5 g を、窒素下、5 時間還流し、室温まで冷却後、水 100 ml を加え、トルエン 100 ml で抽出した。濃縮残渣をトルエン - ヘキサン混合溶媒を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、溶液を濃縮した。残渣にメタノール 50 ml を加えて得られた結晶を濾過し、アセトニトリルで洗浄し化合物(2) 6 g を得た。

【0220】

[合成例 4]

Journal of Organic Chemistry, 2005 年、70 巻、5014 - 5019 項に従い、2, 7 - ジブromoカルバゾールを合成し、このサンプル 3.5 g、ヨードベンゼン 6 ml、銅粉末 0.8 g、炭酸カリウム 3 g、1, 2 - ジクロロベンゼン 20 ml、18 - クラウン - 6 - エーテル 1.4 g を加熱還流下、6 時間窒素雰囲気下で攪拌した。室温まで冷却した後、反応液をトルエン - ヘキサン混合溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、2, 7 - ジブromo - 9 - フェニルカルバゾール 1.8 g を得た。このサンプルを合成例 3 と同様に 3, 6 - ジ - t - ブチルカルバゾールと反応させ、化合物(10) を得た。

【0221】

[合成例 5]

合成例 3 における 2, 7 - ジブromoカルバゾールをビス(9, 9' - ジメチルフルオレ - 2 - イル)アミンに置き換えたほかは同様にして化合物(4) を合成した。

【0222】

[合成例 6]

合成例 4 におけるヨードベンゼンを 2 - プロモナフタレン、2 - プロモアントラセンにそれぞれ置き換えた他は同様にして化合物(13) 及び化合物(14) を合成した。

【0223】

[合成例 7]

化合物(5)、(7) ~ (9)、(11)、(12) は上記の方法及び公知の方法を組み合わせて適宜原料、試薬を変更して合成した。

【0224】

上記合成した化合物はいずれも使用前に昇華精製装置 TRS - 1 (アルバック理工) を用いて昇華精製を行った。

【0225】

[実施例 1]

図 2 の形態において、CMOS 基板上に、アモルファス性 ITO 30 nm をスパッタ法により成膜後、フォトリソグラフィーにより CMOS 基板上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 101 とし、化合物(2) を 100 nm の厚さに真空加熱蒸着法により成膜し、電子プロッキング層を形成した。更にその上に、化合物(1) とフラレン(C60) をそれぞれ単層換算で 100 nm、300 nm となるように共蒸着した層を真空加熱蒸着により 25 に CMOS 基板の温度を制御した状態で成膜して、光電変換層を形成した。なお、光電変換層の真空蒸着は 4×10^{-4} Pa 以下の真空度で行った。

10

20

30

40

50

更にその上に、上部電極としてスパッタ法によりアモルファス性ITOを10nm成膜して透明電極を形成し、光電変換素子を有する固体撮像素子を作製した。

なお、化合物(1)の I_p は、単材料層として、別途100nmの厚さに成膜したサンプルを作成し、理研計器製AC-2により測定することにより、5.5eVと求められた。フラーレンの E_a は同様に I_p を求め、膜の光吸収長波端から求めたバンドギャップを I_p から差し引くことにより4.2eVと求められた。

【0226】

[実施例2~12、比較例1~4]

実施例1において、電子ブロッキング層に用いた化合物(2)を表1に示すように変更したこと以外は同様にして、固体撮像素子を作製した。

【0227】

[評価]

表1に、得られた各素子についての、 5×10^4 V/cm電圧印加時の暗電流値(実施例1の暗電流値と1とする相対値)を示す。なお、各材料(化合物(2)~(5)、(7)~(14))の I_p は、各材料をそれぞれ成膜した各単層膜を理研計器製AC-2により測定することにより求め、 E_a は I_p からエネルギーギャップ分のエネルギーを差し引く事により求めた。エネルギーギャップに相当するエネルギーとして、上記単層膜の分光吸収スペクトルの長波端の波長をエネルギー換算した値を用いた。

【0228】

更に、各素子における耐熱性を検証するために、作製した素子を170℃のホットプレート上に20分間放置し、室温まで冷却した後に上記と同様に暗電流値を測定した。表には加熱前の各素子の暗電流値に対する相対値を示す。なお、比較例1においては素子が白濁し、素子中の光電変換膜が結晶化していたことが認められた。

【0229】

【表1】

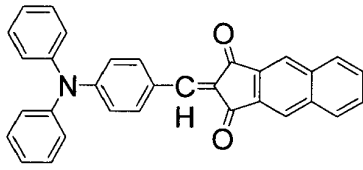
	電子ブロッキング材料			5×10^4 V/cm電圧印加時の暗電流値(相対値)	加熱後の暗電流値(加熱前に対する相対値)
	化合物種	I_p (eV)	E_a (eV)		
実施例1	化合物(2)	5.5	2.3	1	0.9
実施例2	化合物(3)	4.9	2.1	18	1.1
実施例3	化合物(4)	5.1	2.1	2.9	1.6
実施例4	化合物(5)	5.1	2.2	4.7	1.1
実施例5	化合物(7)	5.5	2.3	1.1	1.5
実施例6	化合物(8)	4.9	2.1	18	0.9
実施例7	化合物(9)	5.1	2.1	2.7	0.8
実施例8	化合物(10)	5.3	2.0	1.5	0.8
実施例9	化合物(11)	5.4	2.2	1.9	0.8
実施例10	化合物(12)	5.4	2.2	1.7	1.1
実施例11	化合物(13)	5.4	2.1	1.2	1.1
実施例12	化合物(14)	5.5	2.2	0.7	0.8
比較例1	TPD	5.5	2.3	4.3	170
比較例2	化合物(6)	4.9	2.4	110	5
比較例3	mMTDATA	5.1	1.9	78	26
比較例4	TPT1	5.2	2.2	5.3	11

【0230】

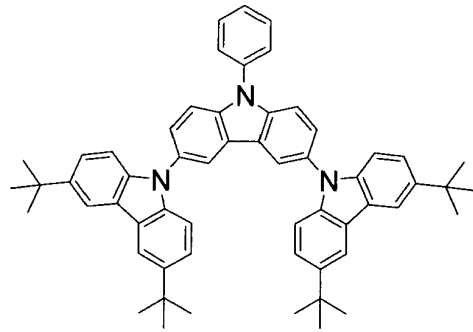
本実施例に使用した化合物を下記に示す。

【 0 2 3 1 】

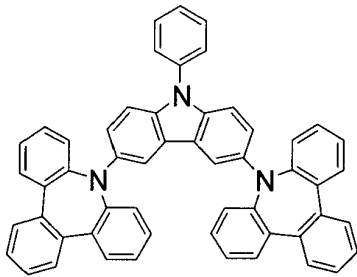
【 化 4 3 】



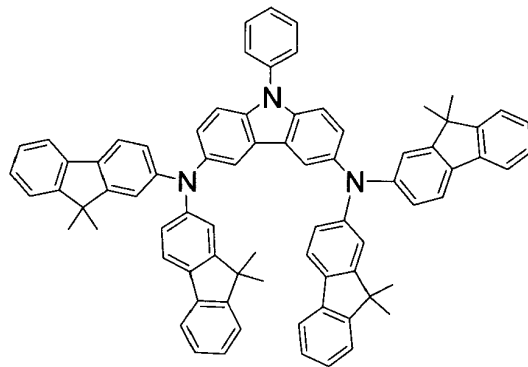
化合物(1)



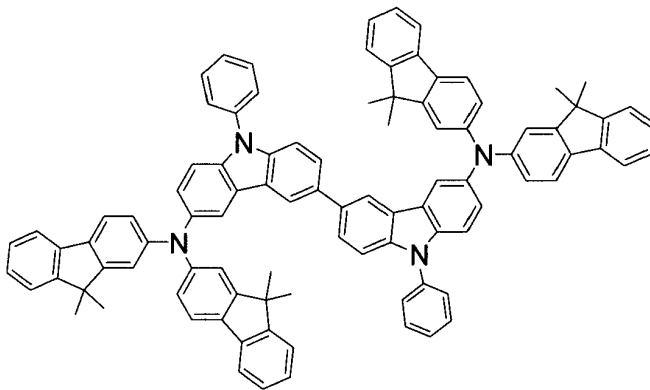
化合物(2)



化合物(3)



化合物(4)



化合物(5)

【 0 2 3 2 】

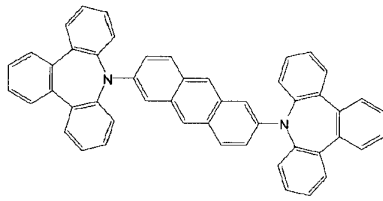
10

20

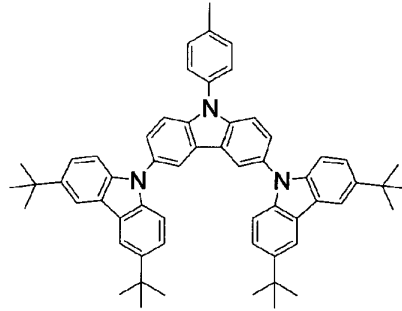
30

40

【化 4 4】

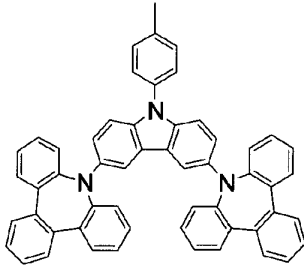


化合物(6)

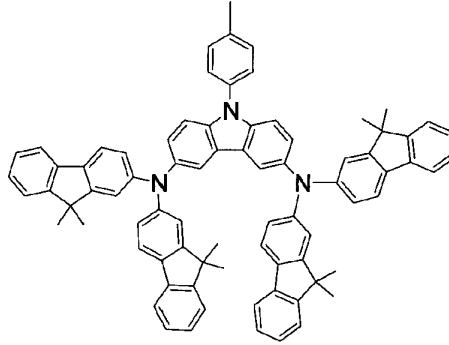


化合物(7)

10

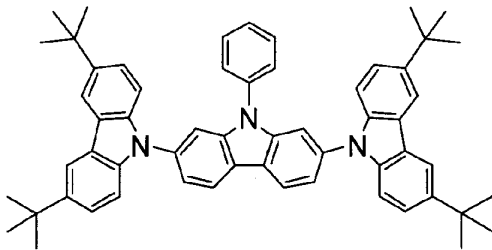


化合物(8)

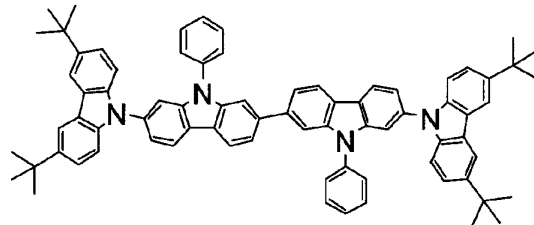


化合物(9)

20

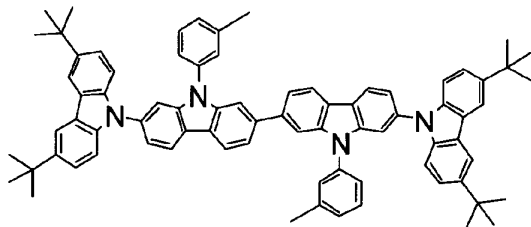


化合物(10)



化合物(11)

30

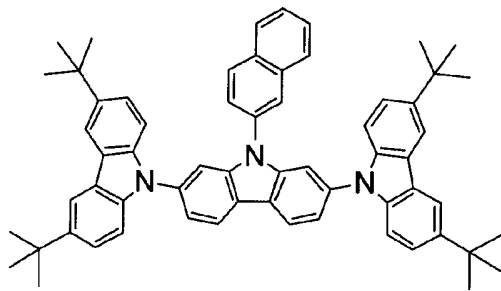


化合物(12)

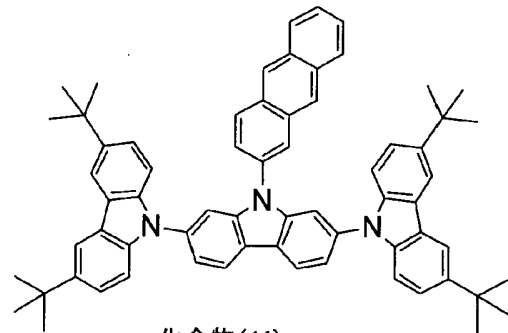
40

【 0 2 3 3 】

【化45】

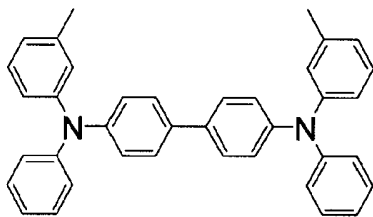


化合物(13)

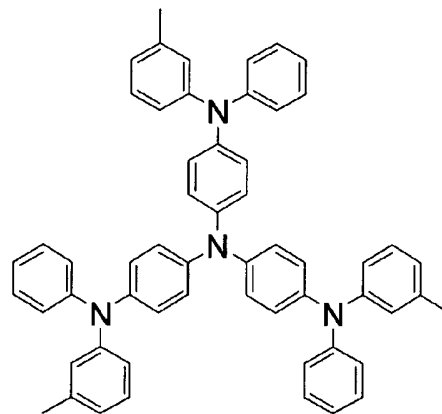


化合物(14)

10

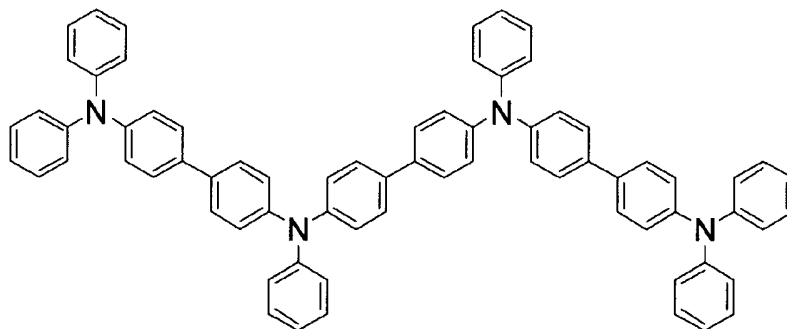


TPD



mMTDATA

20



TPT1

30

【0234】

5×10^4 V/cm程度の電界強度では内部で発生している電荷が暗電流の主な原因であると考えられる。なお、実施例1~12、比較例1~4において、発現する光電変換効率(外部量子効率)は数十%の値を示し、相対値としては1.2~0.7の範囲のものが多く、同等であった。

40

上記表に示すように、実施例の素子は、同じ I_p の比較例に比べると暗電流が非常に低くなっていることがわかる。

従って、本実施例から明らかなように、一般式(i)で表される化合物を用いることで、同 I_p ならより低い暗電流値に、また、同等の暗電流値をより小さい I_p の材料でも実現できる。更に本発明のカルバゾール類を用いることで、加熱後の暗電流増加も小さく、耐熱性が高い素子が得られていることも分かる。

【0235】

50

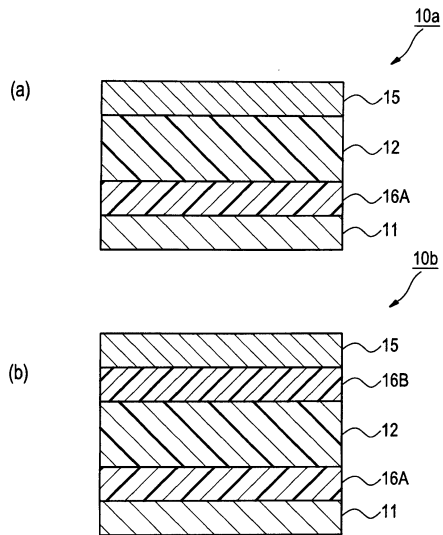
なお、TOF法を用いて化合物(2)及び化合物(4)の移動度を求めると、 $3 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度においてそれぞれ $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

【符号の説明】

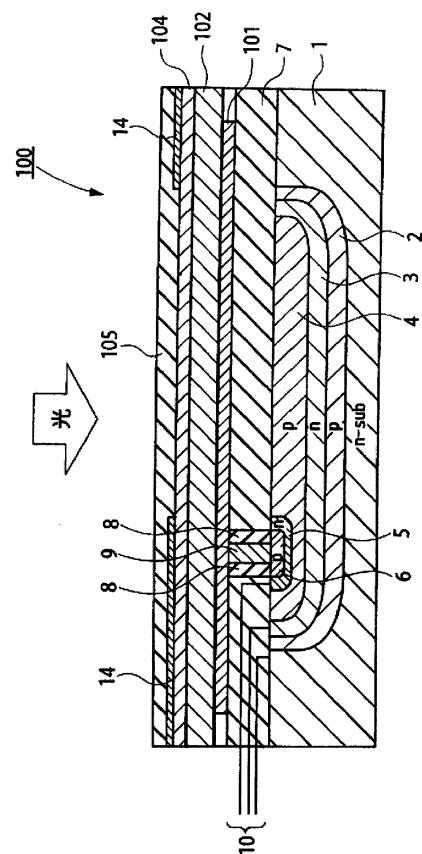
【0236】

- 11 下部電極
- 12 光電変換層(光電変換膜)
- 15 上部電極(透明導電性膜)
- 16A 電子ブロッキング層(導電性膜)
- 16B 正孔ブロッキング層(導電性膜)
- 100, 200, 300 撮像素子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 養父 克行

神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 清水 靖記

(56)参考文献 特開2009-049278(JP,A)

特開2007-081203(JP,A)

特表2008-545630(JP,A)

特開平11-035532(JP,A)

特開平07-053950(JP,A)

特開2009-054605(JP,A)

中国特許第101172963(CN,B)

Jiun-Yi SHEN, Xiang-Lin YANG, Tai-Hsiang HUANG, Jiann T. LIN, Tung-Huei KE, Li-Yin CHEN, Chung-Chih WU, and Ming-Chang P. YEH, Ambipolar Conductive 2,7-Carbazole Derivatives for Electroluminescent Devices, ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 2007年 2月 5日, Volume 17, Issue 6, Pages 983-995

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/42 - 51/56

H01L 31/00 - 31/173

CAplus/REGISTRY(STN)