

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年10月2日(02.10.2014)



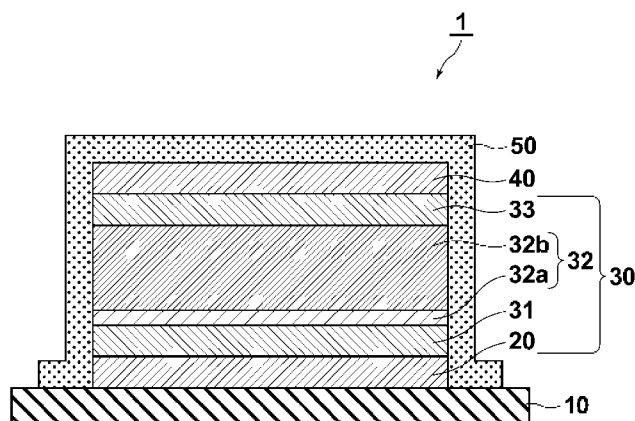
(10) 国際公開番号
WO 2014/156184 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) C07D 487/22 (2006.01)
C07C 225/22 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
C07D 219/02 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
C07D 309/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/001825
- (22) 国際出願日: 2014年3月28日(28.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-073885 2013年3月29日(29.03.2013) JP
特願 2014-011366 2014年1月24日(24.01.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 澤木 大悟(SAWAKI, Daigo); 〒2588577 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 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 柳田 征史, 外(YANAGIDA, Masashi et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜3-18-3 新横浜KSビル 7階 柳田国際特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND IMAGING ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称: 光電変換素子及びそれを用いた撮像素子



(57) Abstract: [Problem] To provide: an organic photoelectric conversion element which has good response speed, carrier transport properties (sensitivity) and heat resistance; and an imaging element which is provided with this organic photoelectric conversion element. [Solution] An organic photoelectric conversion element (1) comprises a light receiving layer (30) that is held between a hole collecting electrode (20) and an electron collecting electrode (40) and contains at least a photoelectric conversion layer (32); and this organic photoelectric conversion element (1) is provided with an electron blocking layer (31) between the hole collecting electrode (20) and the photoelectric conversion layer (32). The photoelectric conversion layer (32) is composed of a first photoelectric conversion layer (32b), which is a bulk hetero layer of an n-type organic semiconductor and a p-type organic semiconductor, and a second photoelectric conversion layer (32a), which is formed in contact with the hole collecting electrode (20)-side surface of the first photoelectric conversion layer (32b). The average value (X2) of the mixing ratio of the n-type organic semiconductor to the p-type organic semiconductor in the second photoelectric conversion layer (32a) is higher than the average value (X1) of that in the photoelectric conversion layer, which is composed of the first photoelectric conversion layer (32b) and the second photoelectric conversion layer (32a).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/156184 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】 応答速度、キャリア輸送性(感度)、耐熱性の良好な有機光電変換素子及びそれを備えた撮像素子を提供する 【解決手段】 有機光電変換素子(1)は、正孔捕集電極(20)と電子捕集電極(40)とに挟持された少なくとも光電変換層(32)を含む受光層(30)を有し、正孔捕集電極(20)と光電変換層(32)との間に電子ブロッキング層(31)を備え、光電変換層(32)が、n型有機半導体とp型有機半導体とのバルクヘテロ層である第1の光電変換層(32b)と、第1の光電変換層(32b)の正孔捕集電極20側の表面に接して形成されてなる第2の光電変換層(32a)とからなり、第2の光電変換層(32a)のp型有機半導体に対するn型有機半導体の混合比率の平均値(X2)が、第1の光電変換層(32b)と第2の光電変換層(32a)とからなる光電変換層の前記平均値(X1)よりも高くなっている。

明 細 書

発明の名称：光電変換素子及びそれを用いた撮像素子

技術分野

[0001] 本発明は有機層からなる光電変換層を有する有機光電変換素子及びそれを備えてなる撮像素子に関するものである。

背景技術

[0002] デジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラ、携帯電話用カメラ、内視鏡用カメラ等に利用されているイメージセンサとして、CCDセンサやCMOSセンサなどの撮像素子が広く知られている。これらの素子には、光電変換層を含む受光層を備えた光電変換素子が備えられている。

[0003] 有機化合物を用いた光電変換素子及びそれを用いた撮像素子の開発が本出願人らによって進められている。上記センサや撮像素子等の用途で用いられる光電変換素子には、光電流／暗電流のS／N比、及び、応答速度、及び光電変換効率（感度）がその性能において重要である。

[0004] 本出願人らは、光電変換効率（感度）の向上を目的として、受光層の一部に、p型有機半導体とフラレン又はフラレン誘導体等のn型半導体との混合層（バルクヘテロ層）を用いた有機光電変換素子を出願している（特許文献1）。

[0005] また、本出願人らは、特許文献2において、受光層の一部にバルクヘテロ層を備えた構成において、電子ブロッキング層の少なくとも一層が、フラレンを含む混合層である光電変換素子を開示している。

[0006] 特許文献3では、バルクヘテロ層において、p型有機半導体に対するフラレン類の混合比を2：1より小さくすることにより、暗電流の発生を抑制し、光電変換効率を向上させた光電変換素子を開示している。

更に、特許文献4では、光電変換層の少なくとも1部がバルクヘテロ層であり、電子捕集電極側のバルクヘテロ層のフラレン類の体積比を多くすることにより暗電流を抑制し、光電変換効率が高くなることが記載されている

。

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2012-94660号公報

特許文献3：特開2012-4578号公報

特許文献4：特開2009-99866号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] バルクヘテロ層の成膜方法としては、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料とを共蒸着する方法が一般によく採用される。共蒸着は、例えば2種類の蒸着源を配してその蒸着量や速度をコントロールしてその所望の組成の膜を形成する。

バルクヘテロ層を共蒸着により成膜した場合に、蒸着条件によって光電変換素子の応答速度や感度が異なることがある。共蒸着は、通常、成膜の制御をシャッターの開閉により行うため、開閉時には、シャッターの開き具合によって成膜される膜組成が変化することがある。膜組成のずれは、応答速度、キャリア輸送性(感度)、耐熱性等の光電変換素子の性能に悪影響を与えることがあるため、かかる影響を極力受けずに成膜を実施することが好ましい。

。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、応答速度、キャリア輸送性(感度)、耐熱性の良好な有機光電変換素子を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の有機光電変換素子は、正孔捕集電極と電子捕集電極とに挟持された少なくとも光電変換層を含む受光層を有する有機光電変換素子であって、正孔捕集電極と光電変換層との間に電子ブロッキング層を備え、

光電変換層が、n型有機半導体とp型有機半導体とのバルクヘテロ層である第1の光電変換層と、

第1の光電変換層の正孔捕集電極側の表面に接して形成されてなる第2の光電変換層とからなり、

第2の光電変換層のp型有機半導体に対するn型有機半導体の混合比率の平均値が、第1の光電変換層と第2の光電変換層とからなる光電変換層のp型有機半導体に対するn型有機半導体の混合比率の平均値よりも高いものである。

[0010] p型有機半導体に対するn型有機半導体の混合比率の平均値は、以下のようにして求めた値とする。

あらかじめ、分光吸収測定によりp型有機半導体単膜、n型有機半導体単膜の吸収スペクトルを測定し、p型、n型の吸収ピークのabsorbanceと膜厚の相関関係を把握しておく。その上でバルクヘテロ膜の分光吸収測定を行ない、p型、n型有機半導体のそれぞれの吸収ピークのabsorbanceから膜厚を算出し、バルクヘテロ中のp型とn型の比を求めることにより算出する。P型、n型の吸収ピークは各材料によって異なっているため、材料毎に吸収ピークを求めておく必要がある。本実施例では光電変換層に用いたp型有機半導体の化合物1, 3, 4は560nmに、化合物5は600nmに吸収ピークをもち、n型有機半導体は400nmに吸収ピークを持つ。本実施例では、分光吸収測定はHITACHI社製UV3360を用いて測定している。

[0011] 第2の光電変換層の厚みは、第1の光電変換層と第2の光電変換層とからなる光電変換層の厚みの0.75%以下であることが好ましい。ここで、各層の厚みとは、各層成膜後に触針膜厚計DEKTAKにて、膜端部の任意の4箇所測定した平均値を意味する。

[0012] 本発明は、正孔捕集電極が下部電極である場合に好適である。また、n型有機半導体としてはフラーレンを含むことが好ましい。本明細書において「フラーレン」とは、「フラーレン及びフラーレン誘導体」を意味するものとする。

p型有機半導体は、下記一般式（1）で表される化合物を含むことが好ましい。

[化1]



（一般式（1）中、Z₁は少なくとも2つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、または5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。L₁、L₂、およびL₃はそれぞれ独立に無置換メチン基、また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。）

[0013] 本発明の撮像素子は、複数の、上記本発明の光電変換素子と、光電変換層で発生した電荷に応じた信号を読み出す信号読出し回路が形成された回路基板とを備えてなる。

発明の効果

[0014] 本発明の光電変換素子は、第1の光電変換層と第2の光電変換層とからなる光電変換層を備えており、第2の光電変換層は正孔捕集電極側の表面に形成されてなり、第1の光電変換層と第2の光電変換層とからなる光電変換層よりも、p型有機半導体に対するn型有機半導体の混合比率の平均値が高い第2の光電変換層を備えた構成としている。かかる構成によれば、光電変換層において、正孔捕集電極側の端部にp型有機半導体の単一組成膜やp型有機半導体組成の多い領域が存在することによる移動度の低下、及びその端部付近における再結合を抑制することができる。従って、本発明の有機光電変換素子は、応答速度、キャリア輸送性(感度)、耐熱性の良好なものとなる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態の光電変換素子の概略構成を示す断面模式図

[図2]本発明の一実施形態の撮像素子の概略構成を示す断面模式図

発明を実施するための形態

[0016] 「光電変換素子」

図面を参照して、本発明にかかる一実施形態の光電変換素子について説明する。図1は、本実施形態の光電変換素子の構成を示す概略断面図である。本明細書の図面において、視認しやすくするため、各部の縮尺は適宜変更して示してある。

[0017] 図1に示されるように、有機光電変換素子1（光電変換素子1）は、基板10と、基板10上に形成された正孔捕集電極20と、正孔捕集電極20上に形成された電子ブロッキング層31と、電子ブロッキング層31上に形成された光電変換層32と、光電変換層32上に形成された正孔ブロッキング層33と、正孔ブロッキング層33上に形成された電子捕集電極40と、電子捕集電極40の表面及び、正孔捕集電極20から電子捕集電極40まで積層された積層体の側面を被覆してなる封止層50とを備える。

[0018] 光電変換素子1において、電子捕集電極40は透明電極であり、電子捕集電極40上方から光が入射すると、この光が電子捕集電極40を透過して光電変換層32に入射し、ここで電荷が発生する。発生した電荷のうちの正孔は正孔捕集電極20に移動し、電子は電子捕集電極40に移動する。

[0019] 電子捕集電極40及び正孔捕集電極20間にバイアス電圧（外部電場）を印加することで、光電変換層32で発生した電荷のうち、正孔を正孔捕集電極20に、電子を電子捕集電極40に移動させることができる。

[0020] 光電変換層32は、電子捕集電極40側の第1の光電変換層32bと、正孔捕集電極側の第2の光電変換層32aとから構成されている。第1の光電変換層32b及び第2の光電変換層32aは、バルクヘテロ層であるが、第2の光電変換層32aについては、n型有機半導体の単層であることもある。

[0021] バルクヘテロ層からなる光電変換層は、バルクヘテロ層におけるn型有機半導体とp型有機半導体の混合比率によって、（1）バルクヘテロ層中のキャリア輸送性、（2）可視光吸収率、（3）電子ブロッキング層との間のキャリア輸送性、（4）耐熱性について最適化することができる。これらの特

性を良好にすることで、耐熱性を有し、且つ、応答速度及び感度が良好な、暗電流の少ない光電変換素子とすることができる。

[0022] (1) バルクヘテロ層中のキャリア輸送性の観点では、バルクヘテロ層中のn型有機半導体の含有率は、40%~80%が好ましい。

[0023] (2) 可視光吸収率の観点では、可視領域に吸収ピーク波長を有するp型有機半導体の量が少ないと、入射光の吸収量が低下する。従って、十分な入射光吸収量を得るためにはp型有機半導体をバルクヘテロ層中に充分混入する必要がある。

[0024] バルクヘテロ層中のn型有機半導体の含有率が多い場合、p型有機半導体を充分混入させると、光電変換層の膜厚が厚くなる。光電変換素子1は、一對の電極間に外部電場を印加して駆動することが出来るが、光電変換層32の膜厚が厚くなると、光電変換素子を駆動するために必要な電圧が高くなってしまふことから、光電変換層32の膜厚はできるだけ薄い方が好ましい。光電変換層32の膜厚は、1000nm以下が好ましく、さらに好ましくは700nm以下、特に好ましくは500nm以下である。従って、可視光吸収性を高くするためにp型有機半導体を充分混入させるためには、光電変換層32中のn型有機半導体の含有率はできるだけ低くすることが好ましい。

(3) 電子ブロッキング層へのキャリア輸送性（正孔輸送性）の観点では、
光電変換層32で発生した光キャリアのうち正孔は、電子ブロッキング層31を経由して正孔捕集電極20で捕集される。

[0025] 電子ブロッキング層31と、光電変換層32aの接触界面において、電子ブロッキング層31を構成する有機半導体と、光電変換層中32a中のp型有機半導体とが混合した領域が形成されると、その混合領域にトラップが形成され、感度、光電変換効率、暗電流特性の低下を引き起こすと考えられる。従って、電子ブロッキング層31側、すなわち、正孔捕集電極側と接触している光電変換層は、p型有機半導体ができるだけ少ない方が好ましい。

(4) 耐熱性の観点では、の光センサに用いる場合、デバイス化するために、カラーフィルターの形成や、ワイヤーボンディング工程等を行う必要がある。これらの工程で、撮像デバイスは200℃以上に加熱されるため、撮像デバイスに用いる有機光電変換膜には200℃以上の耐熱性が必要となる。

[0026] バルクヘテロ層は、n型有機半導体の含有率が高い程、膜が安定となり、耐熱性が向上する。従って、充分高い耐熱性を実現するためには、第1の光電変換層32bにおいてn型有機半導体の含有率は50%以上であることが好ましい。第2の光電変換層32aのn型有機半導体の含有量は、耐熱性の観点からは多い方が好ましい。

[0027] 上記(1)～(4)の観点による検討によれば、応答速度、キャリア輸送性、耐熱性の観点では、バルクヘテロ層中のn型有機半導体含有率はより高い方がよいが、可視光吸収性の観点ではn型有機半導体含有率を下げたバルクヘテロ層の膜厚増加を抑制する方がよい。本発明者は、鋭意検討の結果、(3)に記載したトラップの形成が、応答速度、キャリア輸送性(感度)、耐熱性に大きく影響を及ぼすことを見出した(後記実施例を参照)。

[0028] (3)の観点では、電子ブロッキング層31側(正孔捕集電極側)と接触している光電変換層(バルクヘテロ層)は、できるだけp型有機半導体の含有量が少ないことが好ましく、理論的には、n型有機半導体のみである(バルクヘテロ層ではない単層)ことが好ましいことになる。

そこで本発明者は、正孔捕集電極側の第1の光電変換層32aとして、応答速度、キャリア輸送性(感度)、耐熱性への影響を最小限としうる、組成及び膜厚について検討を行った。

[0029] 通常、隣接するバルクヘテロ層(光電変換層)同士のn型有機半導体含有率の差は、大きすぎると層間のキャリア輸送速度が低下してしまい、光電変換素子の応答速度低下を引き起こす。本発明者は、第2の光電変換層32aの厚みdを、第1の光電変換層と第2の光電変換層とからなる光電変換層32の厚みDの0.75%以下とすることにより、第2の光電変換層をn型有

機半導体の単層とした場合であっても、上記層間のキャリア輸送速度への大きな影響を及ぼすことなく、正孔捕集電極 20 側（電子ブロッキング層側）のトラップの抑制し、応答速度、キャリア輸送性(感度)、耐熱性の良好な有機光電変換素子となることを見出し、本発明を完成した。

[0030] すなわち、有機光電変換素子 1 は、正孔捕集電極 20 と電子捕集電極 40 とに挟持された少なくとも光電変換層 32 を含む受光層 30 を有するものであって、

正孔捕集電極 20 と光電変換層 32 との間に電子ブロッキング層 31 を備え、

光電変換層 32 が、n 型有機半導体と p 型有機半導体とのバルクヘテロ層である第 1 の光電変換層 32 b と、

第 1 の光電変換層 32 b の正孔捕集電極 20 側の表面に接して形成される第 2 の光電変換層 32 a とからなり、

第 2 の光電変換層 32 a の p 型有機半導体に対する n 型有機半導体の混合比率の平均値 $\times 2$ が、第 1 の光電変換層 32 b と第 2 の光電変換層 32 a とからなる光電変換層の前記平均値 $\times 1$ よりも高い構成としている。

以下に、有機光電変換素子 1 の各層の構成について説明する。

[0031] <基板及び電極>

基板 10 としては特に制限なく、シリコン基板、ガラス基板等を用いることができる。

正孔捕集電極 20 は、光電変換層 32 で発生した電荷のうちの正孔を捕集するための電極であり、後記する撮像素子の構成においては画素電極に相当する。正孔捕集電極 20 としては、導電性が良好であれば特に制限されないが、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。

[0032] 具体的には、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物、有機導電性化合物、これらの混合物等が挙げられ、更に具体的には、アンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫 (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（一例として窒化チタン（TiN）を挙げる）、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、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又は窒化チタンとの積層物などが挙げられる。正孔捕集電極20として特に好ましいのは、窒化チタン、窒化モリブデン、窒化タンタル、窒化タングステンのいずれかの材料である。

[0033] 電子捕集電極40は、光電変換層32で発生した電荷のうちの電子を捕集する電極であり、本実施形態では受光側に配された透明電極である。電子捕集電極40としては、光電変換層32に光を入射させるために、光電変換層32が感度を持つ波長の光に対して十分に透明な導電性材料であれば特に制限されないが、光電変換層32に入射する光の絶対量が大きく、外部量子効率を高くするために、透明導電性酸化物（TCO）を用いることが好ましい。電子捕集電極40は、後記する撮像素子の構成においては画素電極に相当する。

[0034] 電子捕集電極40としては、具体的には、ITO、IZO、SnO₂、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）、ZnO、AZO（Alドープ酸化亜鉛）、GZO（ガリウムドープ酸化亜鉛）、TiO₂、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）のいずれかの材料が挙げられる。

[0035] 電子捕集電極40の光透過率は、可視光波長において、60%以上が好ましく、より好ましくは80%以上で、より好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上である。

[0036] 電極（20，40）を形成する方法は特に限定されず、電極材料との適正を考慮して適宜選択することができる。具体的には、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式等により形

成することができる。

[0037] 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（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で形成することができる。更に、ITOを用いて作製された膜に、UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。電極の材料がTiNの場合、反応性スパッタリング法をはじめとする各種の方法が用いられ、更にアニール処理、UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。

[0038] TCOなどの透明導電膜を電子捕集電極40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32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20との間の導通が増すためと考えられる。そのため、Alなど膜質が比較的劣る電極の場合、リーク電流の増大は生じにくい。電子捕集電極40の膜厚を、光電変換層32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。電子捕集電極40の厚みは、光電変換層32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。

[0039] 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100~10000Ω/□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40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32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、電子捕集電極40の膜厚は、5~100nmであることが好ましく、5~20nmである事がより好ましい。

[0040] <受光層>

受光層30は、少なくとも電子ブロッキング層31と光電変換層32を含

む層である。

受光層30の成膜方法は特に制限されず、それぞれの乾式成膜法又は湿式成膜法により形成することができるが、成膜時のすべての工程は真空中で行われることが好ましく、基本的には化合物が直接、外気の酸素、水分と接触しないようにすることが好ましい。かかる成膜方法としては真空蒸着法が挙げられる。真空蒸着法においては、水晶振動子、干渉計等の膜厚モニターを用いて蒸着速度をPIもしくはPID制御することが好ましい。また、2種以上の化合物を同時に蒸着する場合には共蒸着法を用いることができ、共蒸着法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、フラッシュ蒸着等を用いて実施することが好ましい。

[0041] 受光層30を乾式成膜法により形成する場合、形成時の真空度は、受光層形成時の素子特性の劣化を防止することを考慮すると、 1×10^{-3} Pa以下が好ましく、 4×10^{-4} Pa以下がさらに好ましく、 1×10^{-4} Pa以下が特に好ましい。

[0042] 受光層30の厚みは、10 nm以上1000 nm以下が好ましく、さらに好ましくは50 nm以上800 nm以下、特に好ましくは100 nm以上600 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、1000 nm以下とすることにより、好適な光電変換効率（感度）が得られる。

[0043] <<光電変換層>>

既に述べたように、光電変換層32は、第1の光電変換層32bと第2の光電変換層32aとにより構成されている。

第1の光電変換層32bのp型有機半導体に対するn型有機半導体の混合比率X1は、上記のように、キャリア輸送性、可視光吸収率等を考慮して最適化された混合比率であることが好ましい。第1の光電変換層32bは、混合比率が略均一な1層からなる構成でもよいし、比率の異なる複数層から構成されていてもよい。

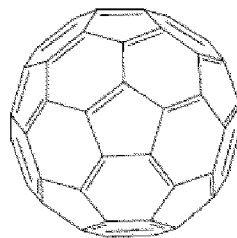
[0044] 第2の光電変換層32aは、第1の光電変換層32bと第2の光電変換層

32bとからなる光電変換層32の混合比率の平均値X1よりも大きい平均値X2を持っている層であればよく、n型有機半導体のみからなる層であってもよい。

第2の光電変換層32aの混合比率X2は、好適化された第1の光電変換層32bの混合比率X1より大きいことから、第2の光電変換層32aの平均膜厚は、できるだけ薄いことが好ましく、厚くとも、第1の光電変換層32bの平均膜厚の0.75%以下の膜厚であることが好ましい（後記実施例を参照）。

[0045] 光電変換層（バルクヘテロ層）32におけるn型有機半導体としては特に制限なく、フラレンC₆₀、フラレンC₇₀、フラレンC₇₆、フラレンC₇₈、フラレンC₈₀、フラレンC₈₂、フラレンC₈₄、フラレンC₉₀、フラレンC₉₆、フラレンC₂₄₀、フラレン₅₄₀、ミックスドフラレン、フラレンナノチューブ等が挙げられる。以下に代表的なフラレンの骨格を示す。

[化2]



また、フラレン誘導体とはこれらに置換基が付加された化合物のことを表す。フラレン誘導体の置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、又は複素環基である。アルキル基として更に好ましくは、炭素数1～12までのアルキル基であり、アリール基、及び複素環基として好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、イ

ンドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、ベンズイミダゾール環、イミダゾピリジン環、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、キサントレン環、フェノキサチン環、フェノチアジン環、またはフェナジン環であり、さらに好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピリジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、またはチアゾール環であり、特に好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、またはピリジン環である。これらはさらに置換基を有していてもよく、その置換基は可能な限り結合して環を形成してもよい。なお、複数の置換基を有しても良く、それらは同一であっても異なってもよい。また、複数の置換基は可能な限り結合して環を形成してもよい。

[0046] バルクヘテロ層32において、n型有機半導体と混合する有機p型半導体は特に制限されないが、吸収スペクトルのピーク波長は、可視領域の光を幅広く吸収するという観点から450nm以上700nm以下であることが好ましく、480nm以上700nm以下がより好ましく、510nm以上680nm以下であることが更に好ましい。光を効率よく利用する観点から、モル吸光係数は高ければ高いほどよい。吸収スペクトル（クロロホルム溶液）が、波長400nmから700nmまでの可視領域において、モル吸光係数は20000M⁻¹cm⁻¹以上が好ましく、30000M⁻¹cm⁻¹以上がより好ましく、40000M⁻¹cm⁻¹以上が更に好ましい。

[0047] p型有機半導体は、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あり、さらに詳しくは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である。従って、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。

[0048] p型有機半導体としては、例えば、トリアリールアミン化合物、ピラン化

合物、キナクリドン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができ、トリアリールアミン化合物、ピラン化合物、キナクリドン化合物、ピロール化合物、フタロシアニン化合物、メロシアニン化合物、縮合芳香族炭素環化合物が好ましい。

[0049] p型有機半導体の好適な材料として例えば、下記一般式（1）で表される化合物が挙げられる。

[化1]



（一般式（1）中、 Z_1 は5又は6員環を形成するのに必要な原子群を表す。 L_1 、 L_2 、及び 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。 D_1 は原子群を表す。 n は0以上の整数を表す。）

[0050] 一般式（1）中、 Z_1 は、少なくとも2つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、又は、5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。5員環、6員環、又は、5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む縮合環としては、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。

[0051] (a) 1, 3-ジカルボニル核：例えば1, 3-インダンジオン核、1, 3-シクロヘキサジオン、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサジ

オン、1, 3-ジオキササン-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：例えばバルビツール酸又は2-チオバルビツール酸及びその誘導体等。誘導体としては例えば1-メチル、1-エチル等の1-アルキル体、1, 3-ジメチル、1, 3-ジエチル、1, 3-ジブチル等の1, 3-ジアルキル体、1, 3-ジフェニル、1, 3-ジ(p-クロロフェニル)、1, 3-ジ(p-エトキシカルボニルフェニル)等の1, 3-ジアリール体、1-エチル-3-フェニル等の1-アルキル-1-アリール体、1, 3-ジ(2-ピリジル)等の1, 3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-アリールローダニン、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。

(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。

[0052] Z1で表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、例えばバルビツール酸核、2-チオバルビツール酸核）、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、例えばバルビツール酸核、2-チオバルビツール酸核）、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、例えばバルビツール酸核、2-チオバルビツール酸核）であり、特に好ましくは1, 3-インダンジオン核、バルビツール酸核、2-チオバルビツール酸核及びそれらの誘導体である。

[0053] 一般式(1)において、 L_1 、 L_2 、及び 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を形成してもよい。環としては6員環（例えば、ベンゼン環等）が挙げられる。置換メチン基の置換基としては後述の置換基Wが挙げられるが、 L_1 、 L_2 及び L_3 は全てが無置換メチン基である場合が好ましい。

[0054] 一般式(1)において、 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ことができるが、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。

[0055] 一般式(1)において、 D_1 は原子群を表す。 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、置換基を有してもよい、フェニル基又はナフチル基）を表す場合が好ましい。 R^a 、及び R^b はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、該置換基としては後述する置換基Wが挙げられるが、好ましくは、脂肪族炭化水素基（好ましくは置換基を有してもよいアルキル基又はアルケニル基）、アリール基、又はヘテロ環基である。

[0056] D_1 が表すアリーレン基としては、好ましくは炭素数6~30のアリーレン基であり、より好ましくは炭素数6~18のアリーレン基である。該アリー

レン基は、後述の置換基Wを有していてもよく、好ましくは炭素数1～4のアルキル基を有していてもよい炭素数6～18のアリーレン基である。例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基、フェナントレニレン基、メチルフェニレン基、ジメチルフェニレン基等が挙げられ、フェニレン基又はナフチレン基が好ましい。

[0057] R a、R bで表される置換基としては後述の置換基Wが挙げられ、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）、アリアル基（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。

[0058] R a、R bが表すアリアル基としては、それぞれ独立に、好ましくは炭素数6～30のアリアル基であり、より好ましくは炭素数6～18のアリアル基である。該アリアル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～18のアリアル基を有していてもよい炭素数6～18のアリアル基である。例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基、フェナントレニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ビフェニル基等が挙げられ、フェニル基又はナフチル基が好ましい。

[0059] R a、R bが表すヘテロ環基としては、それぞれ独立に、好ましくは炭素数3～30のヘテロ環基であり、より好ましくは炭素数3～18のヘテロ環基である。該ヘテロ環基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～18のアリアル基を有していてもよい炭素数3～18のヘテロ環基である。また、R a、R bが表すヘテロ環基は縮環構造であることが好ましく、フラン環、チオフェン環、セレノフェン環、シロール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環から選ばれる環の組み合わせ（同一でも良い）の縮環構造が好ましく、キノリン環、イソキノリン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、チエノチオフェン環、ピチエノベンゼン環、ピチエノチオフェン環が好ましい

。

[0060] D_1 、 R_a 、及び R_b が表すアリーレン基及びアリール基はベンゼン環又は縮環構造であることが好ましく、ベンゼン環を含む縮環構造であることがより好ましく、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環を挙げることができ、ベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環がより好ましくは、ベンゼン環又はナフタレン環が更に好ましい。

[0061] 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基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-B(OH)_2$ ）、ホスファト基（ $-OPO(OPO(OH)_2)$ ）、スルファト基（ $-OSO_3H$ ）、その他の公知の置換基が挙げられる。

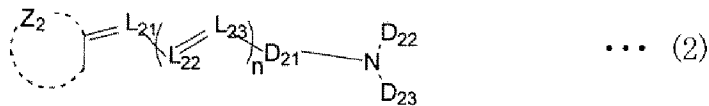
[0062] R_a 、 R_b が置換基（好ましくはアルキル基、アルケニル基）を表す場合、それらの置換基は、 $-NR_a(R_b)$ が置換したアリール基の芳香環（好ましくはベンゼン環）骨格の水素原子、又は置換基と結合して環（好ましくは6員環）を形成してもよい。

[0063] 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（L₁、L₂、L₃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。

[0064] 一般式（1）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。

[0065] 一般式（1）で表される化合物は下記一般式（2）で表される化合物であることが好ましい。

[化3]



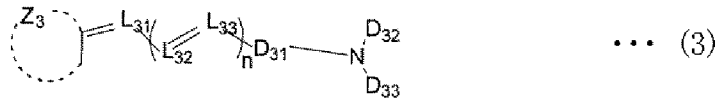
（式中、Z₂、L₂₁、L₂₂、L₂₃、及びnは一般式（1）におけるZ₁、L₁、L₂、L₃、及びnと同義であり、その好ましい例も同様である。D₂₁は置換又は無置換のアリーレン基を表す。D₂₂、及びD₂₃はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。）

D₂₁が表すアリーレン基としては、D₁が表すアリーレン環基と同義であり、その好ましい例も同様である。

[0066] D₂₂、及びD₂₃が表すアリール基としては、それぞれ独立に、R a、及びR bが表すヘテロ環基と同義であり、その好ましい例も同様である。

[0067] 以下に一般式（1）で表される化合物の好ましい具体例を、一般式（3）を用いて示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化4]

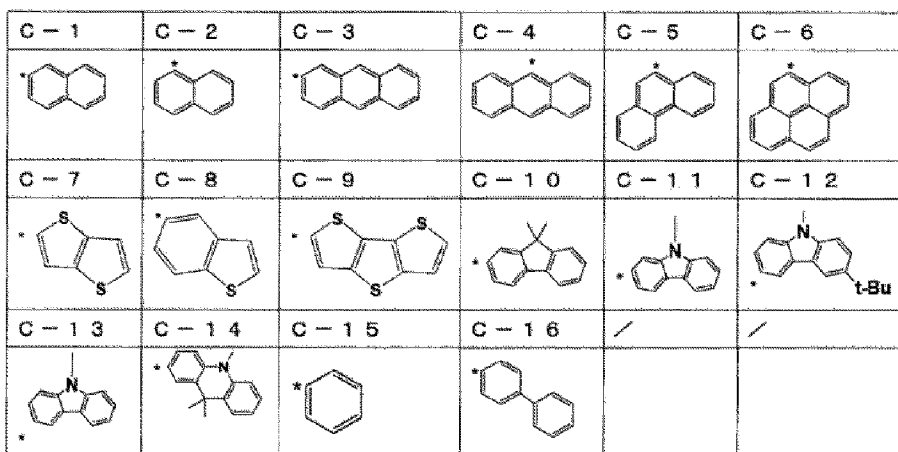
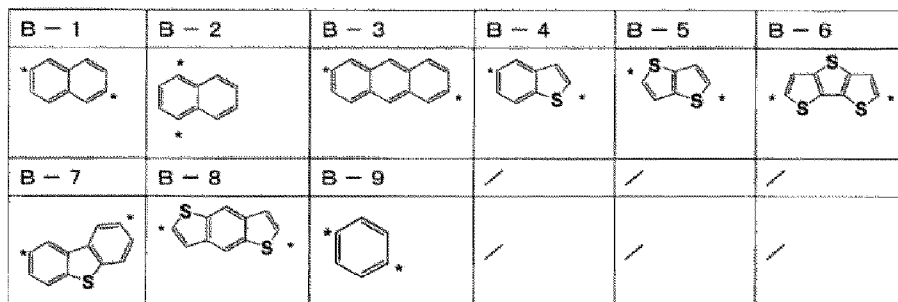
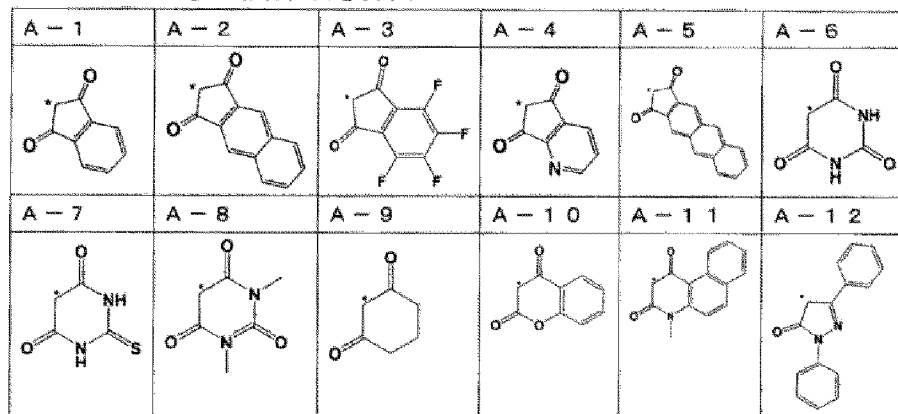


(式(3)中、 Z_3 は下記A-1～A-12のいずれかを表す。 L_{31} がメチレンを表し、 n が0を表す。 D_{31} がB-1～B-9のいずれかであり、 D_{32} 、及び D_{33} がC-1～C-16のいずれかを表す。)

Z_3 としては、A-2が好ましく、 D_{32} 、及び D_{33} はC-1、C-2、C-15、C-16から選択されることが好ましく、 D_{31} はB-1又はB-9であることが好ましい。

[化5]

(表中「*」は結合位置を表す)




特に好ましい p 型有機材料としては、染料若しくは 5 個以上の縮環構造を持たない材料（縮環構造を 0～4 個、好ましくは 1～3 個有する材料）が挙げられる。有機薄膜太陽電池で一般的に使用されている顔料系 p 型材料を用いると、pn 界面での暗時電流が増大しやすい傾向になること、結晶性の粒界でのトラップにより光応答が遅くなりがちであることから、撮像素子用として用いることが難しい。このため、結晶化しにくい染料系の p 型材料、若し

くは5個以上の縮環構造を持たない材料が撮像素子用に好ましく用いることができる。

[0068] 一般式(1)で表される化合物の更に好ましい具体例は、一般式(3)における以下の置換基、連結基及び部分構造の組み合わせであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化6]

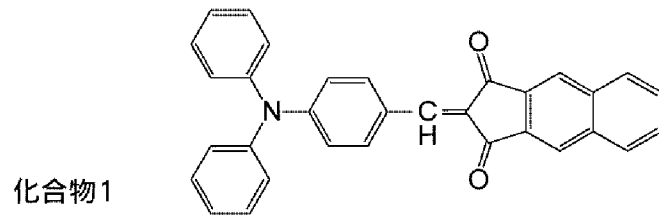
化合物		$L_{3,1}$	n	$D_{3,1}$	$D_{3,2}$	$D_{3,3}$
1	A-1	CH	0	B-9	C-1	C-1
2	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-1
3	A-3	CH	0	B-9	C-15	C-15
4	A-4	CH	0	B-9	C-15	C-15
5	A-5	CH	0	B-9	C-15	C-15
6	A-10	CH	0	B-9	C-15	C-15
7	A-11	CH	0	B-9	C-15	C-15
8	A-6	CH	0	B-1	C-15	C-15
9	A-7	CH	0	B-1	C-15	C-15
10	A-8	CH	0	B-1	C-15	C-15
11	A-9	CH	0	B-1	C-15	C-15
12	A-12	CH	0	B-1	C-15	C-15
13	A-2	CH	0	B-2	C-15	C-15
14	A-2	CH	0	B-3	C-15	C-15
15	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-15
16	A-2	CH	0	B-9	C-16	C-16
17	A-1	CH	0	B-9	C-16	C-16
18	A-2	CH	0	B-9	C-1	C-1
19	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-2
20	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-15
22	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-3
23	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-4
24	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-5
25	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-6
26	A-2	CH	0	B-9	C-7	C-7
27	A-2	CH	0	B-9	C-8	C-8
28	A-2	CH	0	B-1	C-10	C-10
29	A-2	CH	0	B-9	C-11	C-11
30	A-2	CH	0	B-9	C-12	C-12
31	A-2	CH	0	B-4	C-15	C-15
32	A-2	CH	0	B-5	C-15	C-15
33	A-2	CH	0	B-6	C-15	C-15
34	A-2	CH	0	B-7	C-15	C-15
35	A-2	CH	0	B-8	C-15	C-15

ここで、A-1~A-12、B-1~B-9、及びC-1~C-16は既に示したものと同義である。

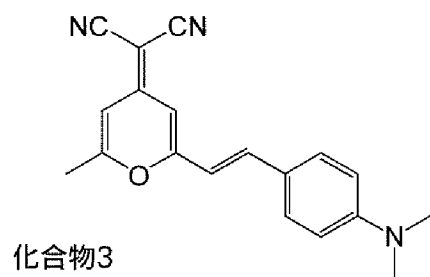
[0069] 以下に一般式(1)で表される化合物の特に好ましい具体例を示すが、本

発明はこれらに限定されるものではない。

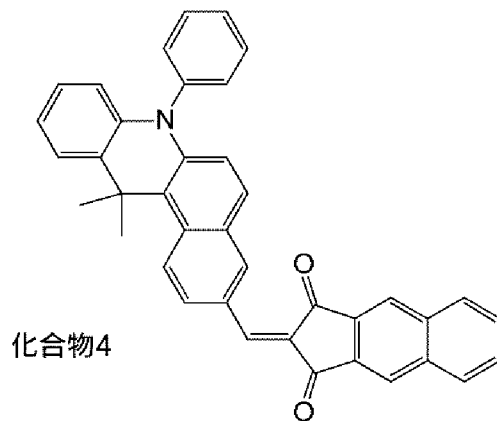
[化7]



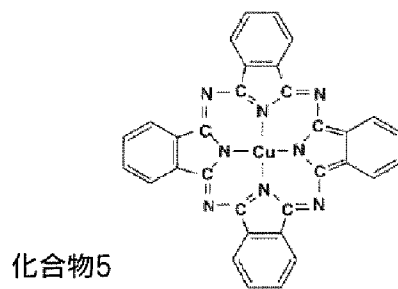
[化8]



[化9]



[化10]



[0070] 光電変換層32は、有機ELの発光層（電気信号を光に変換する層）とは

異なり非発光性の層である。非発光性層とは、可視光領域（波長400nm～730nm）において発光量子効率が1%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.1%以下の層であることを意味する。光電変換層32において、発光量子効率が1%を超えると、センサや撮像素子に適用した場合にセンシング性能又は撮像性能に影響を与えるため、好ましくない。

[0071] <<電子ブロッキング層>>

電子ブロッキング層31は、正孔捕集電極20から光電変換層32に電子が注入されるのを抑制するための層である。有機材料単独膜で構成されてもよいし、複数の異なる有機材料あるいは無機材料の混合膜で構成されていてもよい。

[0072] 電子ブロッキング層31は、複数層で構成してあってもよい。このようにすることで、電子ブロッキング層31を構成する各層の間に界面ができ、各層に存在する中間準位に不連続性が生じる。この結果、中間準位等を介した電荷の移動がしにくくなるため電子ブロッキング効果を高めることができる。但し、電子ブロッキング層31を構成する各層が同一材料であると、各層に存在する中間準位が全く同じとなる場合も有り得るため、電子ブロッキング効果を更に高めるために、各層を構成する材料を異なるものにするのが好ましい。

[0073] 電子ブロッキング層31は、正孔捕集電極20からの電子注入障壁が高くかつ正孔輸送性が高い材料で構成することが好ましい。電子注入障壁としては、隣接する電極の仕事関数よりも、電子ブロッキング層の電子親和力が1eV以上小さいことが好ましい、より好ましくは1.3eV以上、特に好ましいのは1.5eV以上である。

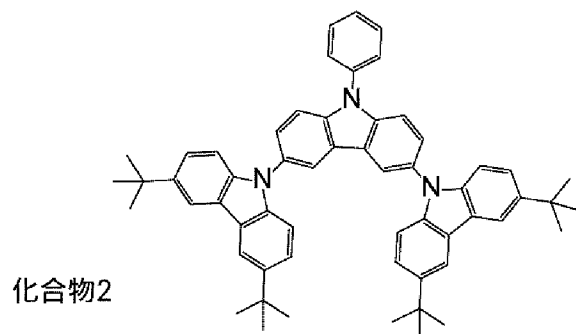
[0074] 電子ブロッキング層31は、正孔捕集電極20と光電変換層32との接触を十分に抑制し、また正孔捕集電極20表面に存在する欠陥やゴミの影響を避けるために、20nm以上であることが好ましく、40nm以上であることがより好ましい。

[0075] 電子ブロッキング層31には、電子供与性有機材料を用いることができる

。具体的には、低分子材料では、N, N' -ビス (3 -メチルフェニル) - (1, 1' -ビフェニル) - 4, 4' -ジアミン (TPD) や4, 4' -ビス [N - (ナフチル) - N - フェニル - アミノ] ビフェニル (α - NPD) 等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリーールアルカン、ブタジエン、4, 4', 4'' -トリス (N - (3 -メチルフェニル) N - フェニルアミノ) トリフェニルアミン (m - MTDA TA)、ポルフィン、テトラフェニルポルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサライド等のポリフィリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジザゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、フルオレン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体などを用いることができ、高分子材料では、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、ジアセチレン等の重合体や、その誘導体を用いることができる。電子供与性化合物でなくとも、十分な正孔輸送性を有する化合物であれば用いることは可能である。具体的には、例えば、特開2008 - 72090号公報に記載された化合物等を好ましく用いることができる。

[0076] 電子ブロッキング層31として好適な化合物の一例を以下に示す。

[化11]



電子ブロッキング層 31 としては無機材料を用いることもできる。一般的に、無機材料は有機材料よりも誘電率が大きいいため、電子ブロッキング層 31 に用いた場合に、光電変換層 32 に電圧が多くかかるようになり、光電変換効率（感度）を高くすることができる。電子ブロッキング層 31 となりうる材料としては、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化クロム銅、酸化マンガ、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化ガリウム銅、酸化ストロンチウム銅、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化インジウム銅、酸化インジウム銀、酸化イリジウム等がある。

[0077] 電子ブロッキング層 31 が単層の場合にはその層を無機材料からなる層とすることができ、または、複数層の場合には 1 つ又は 2 以上の層を無機材料からなる層とすることができる。

[0078] <<正孔ブロッキング層>>

光電変換素子 1 において、正孔ブロッキング層 33 は、外部電圧印加時に電子捕集電極 40 からの正孔注入を抑制する層であり、上に形成する層（本実施形態では電子捕集電極 40）の形成時、光電変換層 32 を保護して成膜ダメージを抑制する機能を有する。

[0079] 正孔ブロッキング層には、電子受容性有機材料を用いることができる。電子受容性材料は特に制限されないが、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。

[0080] 正孔ブロッキング層 33 及び電子ブロッキング層 31 より構成される電荷ブロッキング層は、厚くしすぎると、光電変換層に適切な電界強度を印加するために必要な、供給電圧が高くなってしまふ問題や、電荷ブロッキング層中のキャリア輸送過程が、光電変換素子の性能に悪影響を与えてしまふ問題を生じる可能性がある。従って、正孔ブロッキング層 33 及び電子ブロッキング層 31 の合計膜厚は、300 nm 以下となるように設計されることが好ましい。該合計膜厚は、200 nm 以下がより好ましく、100 nm 以下が更に好ましい。

[0081] <封止層>

封止層 50 は、光電変換素子 1、もしくは後記する撮像素子 100 の作製後に、水分子や酸素分子などの光電変換材料を劣化させる因子の侵入を阻止して、長期間の保存/使用にわたって、光電変換層の劣化を防止するための層である。また、封止層 50 は、封止層成膜後の撮像素子 100 の作製工程において溶液、プラズマなどに含まれる光電変換層を劣化させる因子の侵入を阻止して光電変換層を保護するための層でもある。

[0082] 封止層 50 は、正孔捕集電極 20、電子ブロッキング層 31、光電変換層 32、正孔ブロッキング層 33 及び電子捕集電極 40 を覆って形成されている。

[0083] 光電変換素子 1 では、入射光は封止層 50 を通じて光電変換層 32 に到達するので、光電変換層 32 に光を効率よく入射させるために、封止層 50 は、光電変換層 32 が感度を持つ波長の光に対して十分に透明である必要がある。かかる封止層 50 としては、水分子を浸透させない緻密な金属酸化物・金属窒化物・金属窒化酸化物などセラミクスやダイヤモンド状炭素 (DLC) などがあげられ、従来から、酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素やそれらの積層膜、それらと有機高分子の積層膜などが用いられている。

[0084] 封止層 50 は、単一材料からなる薄膜で構成することもできるが、多層構成にして各層に別々の機能を付与することで、封止層 50 全体の応力緩和、

製造工程中の発塵等によるクラック、ピンホールなどの欠陥発生の抑制、材料開発の最適化が容易になることなどの効果が期待できる。例えば、封止層50は、水分子などの劣化因子の浸透を阻止する本来の目的を果たす層の上に、その層で達成することが難しい機能を持たせた「封止補助層」を積層した2層構成を形成することができる。3層以上の構成も可能だが、製造コストを勘案するとなるべく層数は少ない方が好ましい。

[0085] 封止層50の形成方法は、特に制限されず、既に成膜された光電変換層32等の性能、膜質をなるべく劣化させない方法で成膜されることが好ましい。

[0086] 有機光電変換材料は、水分子、酸素分子などの劣化因子の存在で顕著に性能が劣化してしまう。そのために劣化因子を浸透させない緻密な金属酸化物、金属窒化酸化物などで光電変換層全体を被覆して封止することが必要である。従来から、酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素やそれらの積層構成、それらと有機高分子の積層構成などを封止層として、各種真空成膜技術で形成されている。

[0087] しかしながら、従来の封止層は、基板表面の構造物、基板表面の微小欠陥、基板表面に付着したパーティクルなどによる段差において、薄膜の成長が困難なので（段差が影になるので）平坦部と比べて膜厚が顕著に薄くなる。このために段差部分が劣化因子の浸透する経路になってしまう。この段差を封止層で完全に被覆するには、平坦部において1 μm 以上の膜厚になるように成膜して、封止層全体を厚くする必要がある。封止層形成時の真空度は、 $1 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下が好ましく、 $5 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以下がさらに好ましい。

[0088] 画素寸法が2 μm 未満、特に1 μm 程度の撮像素子とした場合、封止層50の膜厚が大きいと、カラーフィルタと光電変換層との距離が大きくなり、封止層内で入射光が回折／発散し、混色が発生する恐れがある。従って、画素寸法が1 μm 程度の撮像素子への適用を考えた場合、封止層50の膜厚を減少させても素子性能が劣化しないような封止層材料／製造方法が必要になる。

[0089] 原子層堆積（ALD）法は、CVD法の一つで、薄膜材料となる有機金属化合物分子、金属ハロゲン化物分子、金属水素化物分子の基板表面への吸着／反応と、それらに含まれる未反応基の分解を、交互に繰返して薄膜を形成する技術である。基板表面へ薄膜材料が到達する際は上記低分子の状態なので、低分子が入り込めるごくわずかな空間さえあれば薄膜が成長可能である。そのために、従来の薄膜形成法では困難であった段差部分を完全に被覆し（段差部分に成長した薄膜の厚さが平坦部分に成長した薄膜の厚さと同じ）、すなわち段差被覆性が非常に優れる。そのため、基板表面の構造物、基板表面の微小欠陥、基板表面に付着したパーティクルなどによる段差を完全に被覆できるので、そのような段差部分が光電変換材料の劣化因子の浸入経路にならない。封止層50の形成を原子層堆積法で行なった場合は従来技術よりも効果的に必要な封止層膜厚を薄くすることが可能になる。

[0090] 原子層堆積法で封止層50を形成する場合は、先述した封止層50に好ましいセラミクスに対応した材料を適宜選択できる。もっとも、本発明の光電変換層は有機光電変換材料を使用するために、有機光電変換材料が劣化しないような、比較的低温で薄膜成長が可能な材料に制限される。アルキルアルミニウムやハロゲン化アルミニウムを材料とした原子層堆積法によると、有機光電変換材料が劣化しない200℃未満で緻密な酸化アルミニウム薄膜を形成することができる。特にトリメチルアルミニウムを使用した場合は100℃程度でも酸化アルミニウム薄膜を形成でき好ましい。酸化珪素や酸化チタンも材料を適切に選択することで酸化アルミニウムと同様に200℃未満で緻密な薄膜を形成することができ好ましい。

[0091] 封止層は、水分子などの光電変換材料を劣化させる因子の侵入を十分阻止するために、10nm以上の膜厚であることが好ましい。撮像素子において、封止層の膜厚が大きいと、封止層内で入射光が回折または発散してしまい、混色が発生する。封止層の膜厚としては、200nm以下であることが好ましい。

[0092] なお、原子層堆積法により形成した薄膜は、段差被覆性、緻密性という観

点からは比類なく良質な薄膜形成を低温で達成できる。もっとも、薄膜材料の物性が、フォトリソグラフィ工程で使用する薬品で劣化してしまうことがある。例えば、原子層堆積法で成膜した酸化アルミニウム薄膜は非晶質なので、現像液や剥離液のようなアルカリ溶液で表面が侵食されてしまう。

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

[0094] 従って、原子層堆積法により成膜した封止層50を用いる場合は、耐薬品性に優れ、且つ、封止層50の内部応力を相殺可能な封止補助層を形成することが好ましい。

[0095] かかる補助封止層としては、例えば、スパッタ法などの物理的气相成膜（PVD）法で成膜した耐薬品性に優れる金属酸化物、金属窒化物、金属窒化酸化物などのセラミクス of のいずれか1つを含む層が挙げられる。スパッタ法などのPVD法で成膜したセラミクスは大きな圧縮応力を持つことが多く、原子層堆積法で形成した封止層50の引張応力を相殺することができる。

[0096] 光電変換素子1において、光電変換効率（感度）、暗電流、光応答速度において、優れた特性を得るために、正孔捕集電極20と電子捕集電極40との間に印加する外部電場としては、 1 V/cm 以上 $1 \times 10^7\text{ V/cm}$ 以下が好ましい。外部電場は、一对の電極に外部から印加される電圧を電極間距離で割った値である。

[0097] 光電変換素子1は、電子ブロッキング層31と光電変換層32と正孔ブロッキング層33とによって受光層30が形成されている。本実施形態においては正孔ブロッキング層33を備えた態様について示しているが、正孔ブロッキング層33は正孔の流れには寄与しないことから、正孔ブロッキング層33の有無にかかわらず本発明の効果を得ることができる。

[0098] 以上述べたように、光電変換素子1は、第1の光電変換層32bと第2の光電変換層32aとからなる光電変換層32を備えており、第2の光電変換

層 3 2 a は正孔捕集電極 2 0 側の表面に形成されてなり、第 1 の光電変換層 3 2 b と第 2 の光電変換層 3 2 a とからなる光電変換層 3 2 よりも、p 型有機半導体に対する n 型有機半導体の混合比率の平均値が高い構成としている。かかる構成によれば、光電変換層において、正孔捕集電極側の端部に p 型有機半導体の単一組成膜や p 型有機半導体組成の多い領域が存在することによる移動度の低下、及びその端部付近における再結合を抑制することができる。従って、本発明の有機光電変換素子は、応答速度、キャリア輸送性(感度)、耐熱性の良好なものとなる。

[0099] 「撮像素子」

次に、光電変換素子 1 を備えた撮像素子 1 0 0 の構成について、図 2 を参照して説明する。図 2 は、本発明の一実施形態を説明するための撮像素子の概略構成を示す断面模式図である。この撮像素子は、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ等の撮像装置、電子内視鏡、携帯電話機等の撮像モジュール等に搭載して用いられる。

[0100] 撮像素子 1 0 0 は、図 1 に示したような構成の複数の有機光電変換素子 1 と、各有機光電変換素子の光電変換層で発生した電荷に応じた信号を読み出す読み出し回路が形成された回路基板とを有し、該回路基板上方の同一面上に、複数の有機光電変換素子が 1 次元状又は二次元状に配列された構成となっている。

[0101] 撮像素子 1 0 0 は、基板 1 0 1 と、絶縁層 1 0 2 と、接続電極 1 0 3 と、画素電極 1 0 4 と、接続部 1 0 5 と、接続部 1 0 6 と、受光層 1 0 7 と、対向電極 1 0 8 と、緩衝層 1 0 9 と、封止層 1 1 0 と、カラーフィルタ (CF) 1 1 1 と、隔壁 1 1 2 と、遮光層 1 1 3 と、保護層 1 1 4 と、対向電極電圧供給部 1 1 5 と、読み出し回路 1 1 6 とを備える。

[0102] 画素電極 1 0 4 は、図 1 に示した有機光電変換素子 1 の正孔捕集電極 2 0 と同じ機能を有する。対向電極 1 0 8 は、図 1 に示した有機光電変換素子 1 の電子捕集電極 4 0 と同じ機能を有する。受光層 1 0 7 は、図 1 に示した有機光電変換素子 1 の正孔捕集電極 2 0 と電子捕集電極 4 0 との間に設けられ

る受光層30と同じ構成である。封止層110は、図1に示した有機光電変換素子1の封止層50と同じ機能を有する。画素電極104と、これに対向する対向電極108の一部と、これら電極で挟まれる受光層107と、画素電極104に対向する緩衝層109及び封止層110の一部とが、有機光電変換素子を構成している。

[0103] 基板101は、ガラス基板又はSi等の半導体基板である。基板101上には絶縁層102が形成されている。絶縁層102の表面には複数の画素電極104と複数の接続電極103が形成されている。

[0104] 受光層107は、複数の画素電極104の上にこれらを覆って設けられた全ての有機光電変換素子で共通の層である。

[0105] 対向電極108は、受光層107上に設けられた、全ての有機光電変換素子で共通の1つの電極である。対向電極108は、受光層107よりも外側に配置された接続電極103の上にも形成されており、接続電極103と電氣的に接続されている。

[0106] 接続部106は、絶縁層102に埋設されており、接続電極103と対向電極電圧供給部115とを電氣的に接続するためのプラグ等である。対向電極電圧供給部115は、基板101に形成され、接続部106及び接続電極103を介して対向電極108に所定の電圧を印加する。対向電極108に印加すべき電圧が撮像素子の電源電圧よりも高い場合は、チャージポンプ等の昇圧回路によって電源電圧を昇圧して上記所定の電圧を供給する。

[0107] 読出し回路116は、複数の画素電極104の各々に対応して基板101に設けられており、対応する画素電極104で捕集された電荷に応じた信号を読出すものである。読出し回路116は、例えばCCD、MOS回路、又はTFT回路等で構成されており、絶縁層102内に配置された図示しない遮光層によって遮光されている。読み出し回路116は、それに対応する画素電極104と接続部105を介して電氣的に接続されている。

[0108] 緩衝層109は、対向電極108上に、対向電極108を覆って形成されている。封止層110は、緩衝層109上に、緩衝層109を覆って形成さ

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

[0109] 遮光層113は、封止層110上のカラーフィルタ111及び隔壁112を設けた領域以外に形成されており、有効画素領域以外に形成された受光層107に光が入射する事を防止する。保護層114は、カラーフィルタ111、隔壁112、及び遮光層113上に形成されており、撮像素子100全体を保護する。

[0110] このように構成された撮像素子100では、光が入射すると、この光が受光層107に入射し、ここで電荷が発生する。発生した電荷のうちの正孔は、画素電極104で捕集され、その量に応じた電圧信号が読み出し回路116によって撮像素子100外部に出力される。

[0111] 撮像素子100の製造方法は、次の通りである。

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

[0112] 次に、複数の画素電極104上に、受光層107、対向電極108、緩衝層109、封止層110を順次形成する。受光層107、対向電極108、封止層110の形成方法は、上記光電変換素子1の説明において記したとおりである。緩衝層109については、例えば真空抵抗加熱蒸着法によって形成する。次に、カラーフィルタ111、隔壁112、遮光層113を形成後、保護層114を形成して、撮像素子100を完成する。

実施例

[0113] (実施例1)

Si基板を用意し、TiN電極をパターン形成したCMOS基板を用意し、CMOS基板を有機蒸着室の基板ホルダーに設置して、蒸着室内を $1.0 \times$

1.0⁻⁴ Pa以下となるように減圧した。その後、基板ホルダーを回転させながら、画素電極上に、抵抗加熱蒸着法により化合物2を電子ブロッキング層として蒸着速度1.0~1.2 Å/Secで厚み1000 Åとなるように蒸着した。

次に、化合物1とC₆₀をそれぞれ蒸着速度1.2~1.4 Å/Sec、5.1~5.3 Å/Secで厚み10 Åとなるように蒸着して第2の光電変換層を形成し、次に化合物1とC₆₀をそれぞれ蒸着速度1.2~1.4 Å/Sec、3.8~4.0 Å/Secで厚み3990 Åとなるように蒸着して第1の光電変換層を形成した。

[0114] 次に、スパッタ室に搬送し、第1の光電変換層上に対向電極としてITOをRFマグネトロンスパッタにより厚み100 Åとなるようにスパッタした。その後、ALD (Atomic Layer Deposition: 原子層堆積) 室へ搬送し、保護膜としてAl₂O₃膜を原子層堆積法により厚み2000 Åとなるように成膜した。

その後、スパッタ室に搬送し、応力緩和層としてSiON膜をplaner型スパッタにより厚み1000 Åとなるように成膜し、撮像素子を作製した。

[0115] (実施例2)

化合物1とC₆₀をそれぞれ蒸着速度1.2~1.4 Å/Sec、6.4~6.6 Å/Secで厚み10 Åとなるように蒸着した以外は、実施例1と同様にして撮像素子を作製した。

[0116] (実施例3)

化合物1とC₆₀をそれぞれ蒸着速度1.2~1.4 Å/Sec、7.7~7.9 Å/Secで厚み10 Åとなるように蒸着した以外は、実施例1と同様にして撮像素子を作製した。

[0117] (実施例4)

化合物1とC₆₀の代わりに、C₆₀のみを蒸着速度2.5~2.8 Å/Secで厚み10 Åとなるように蒸着した以外は、実施例1と同様にして撮像素子を作製した。

[0118] (実施例5)

化合物1とC₆₀をそれぞれ蒸着速度1.2~1.4 Å/Sec、5.1~5.3 Å/Secで厚み30 Åとなるように蒸着した以外は、実施例1と同様にして撮像素子を作製した。

[0119] (実施例6)

化合物1とC₆₀をそれぞれ蒸着速度1.2~1.4 Å/Sec、5.1~5.3 Å/Secで厚み50 Åとなるように蒸着した以外は、実施例1と同様にして撮像素子を作製した。

[0120] (実施例7)

化合物3とC₆₀をそれぞれ蒸着速度1.2~1.4 Å/Sec、5.1~5.3 Å/Secで厚み30 Åとなるように蒸着した以外は、実施例1と同様にして撮像素子を作製した。

[0121] (実施例8)

化合物4とC₆₀をそれぞれ蒸着速度1.2~1.4 Å/Sec、5.1~5.3 Å/Secで厚み30 Åとなるように蒸着した以外は、実施例1と同様にして撮像素子を作製した。

[0122] (実施例9)

化合物5とC₆₀をそれぞれ蒸着速度1.2~1.4 Å/Sec、5.1~5.3 Å/Secで厚み30 Åとなるように蒸着した以外は、実施例1と同様にして撮像素子を作製した。

[0123] (比較例1)

化合物1とC₆₀の代わりに、化合物1のみを蒸着速度1.2~1.4 Å/Secで厚み10 Åとなるように蒸着した以外は、実施例1と同様にして撮像素子を作製した。

[0124] (比較例2)

化合物1とC₆₀をそれぞれ蒸着速度1.2~1.4 Å/Sec、1.2~1.4 Å/Secで厚み10 Åとなるように蒸着した以外は、実施例1と同様にして撮像素子を作製した。

[0125] (比較例3)

化合物1とC₆₀をそれぞれ蒸着速度1.2~1.4 Å/Sec、2.5~2.8 Å/Secで厚み10 Åとなるように蒸着した以外は、実施例1と同様にして撮像素子を作製した。

[0126] (比較例4)

化合物1とC₆₀をそれぞれ蒸着速度1.2~1.4 Å/Sec、3.8~4.0 Å/Secで厚み10 Åとなるように蒸着した以外は、実施例1と同様にして撮像素子を作製した。

[0127] (評価)

上記実施例及び比較例の撮像素子について、分光感度(I P C E)測定装置により感度測定、パルスジェネレーターによる応答速度測定、220℃熱処理による暗電流測定により性能劣化の有無を評価した。その結果を表1に示す。表1において、感度及び応答速度は実施例1の光電変換効率を100とした場合の相対感度にて示してある。暗電流上昇率は、それぞれの素子のアニール前の暗電流値を基準とし、アニール後の上昇率を示してある。表1には、また、各実施例及び比較例の撮像素子における、第1の光電変換層の膜厚(平均値)と、第1及び第2の光電変換層におけるn型有機半導体とp型有機半導体の混合比率を示してある。混合比率はp型有機半導体に対するn型有機半導体の割合で示してある。

[0128] 表1に示されるように、実施例では比較例1~3に対して約2倍の感度、応答速度が得られており、本発明の高い効果が確認された。また、耐熱性の指標となる暗電流値についても、本発明により大きく改善されていることが確認された。

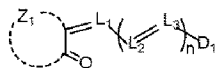
[表1]

	感度(%)	応答速度(%)	220°C熱処理後の 暗電流上昇率(%)	第1の光電変換層 の膜厚(A)	第1の光電変換層のn型半導体とp型 半導体の混合比率[n]/[p](%)	第2の光電変換層のn型半導体とp型 半導体の混合比率[n]/[p](%)
実施例1	100	100	0	10	80	75
実施例2	100	100	0	10	83	75
実施例3	100	100	0	10	86	75
実施例4	100	100	0	10	100	75
実施例5	100	100	0	30	80	75
実施例6	95	90	0	50	80	75
実施例7	100	100	0	30	80	75
実施例8	100	100	0	30	80	75
実施例9	100	100	0	30	80	75
比較例1	50	53	250	10	0	75
比較例2	50	55	240	10	50	75
比較例3	60	65	220	10	67	75
比較例4	100	100	120	10	75	75

請求の範囲

- [請求項1] 正孔捕集電極と電子捕集電極とに挟持された少なくとも光電変換層を含む受光層を有する有機光電変換素子であって、
- 前記正孔捕集電極と前記光電変換層との間に電子ブロッキング層を備え、
- 前記光電変換層が、n型有機半導体とp型有機半導体とのバルクヘテロ層である第1の光電変換層と、
- 該第1の光電変換層の前記正孔捕集電極側の表面に接して形成されてなる第2の光電変換層とからなり、
- 該第2の光電変換層の前記p型有機半導体に対する前記n型有機半導体の混合比率の平均値が、前記第1の光電変換層と前記第2の光電変換層とからなる光電変換層の該平均値よりも高い光電変換素子。
- [請求項2] 前記第2の光電変換層の厚みが、前記第1の光電変換層と前記第2の光電変換層とからなる光電変換層の厚みの0.75%以下である請求項1記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記正孔捕集電極が下部電極である請求項1又は2いずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記n型有機半導体がフラーレンを含む請求項1～3いずれか1項記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記p型有機半導体材料は、下記一般式(1)で表される化合物を含む請求項1～4いずれか1項記載の光電変換素子。

[化1]



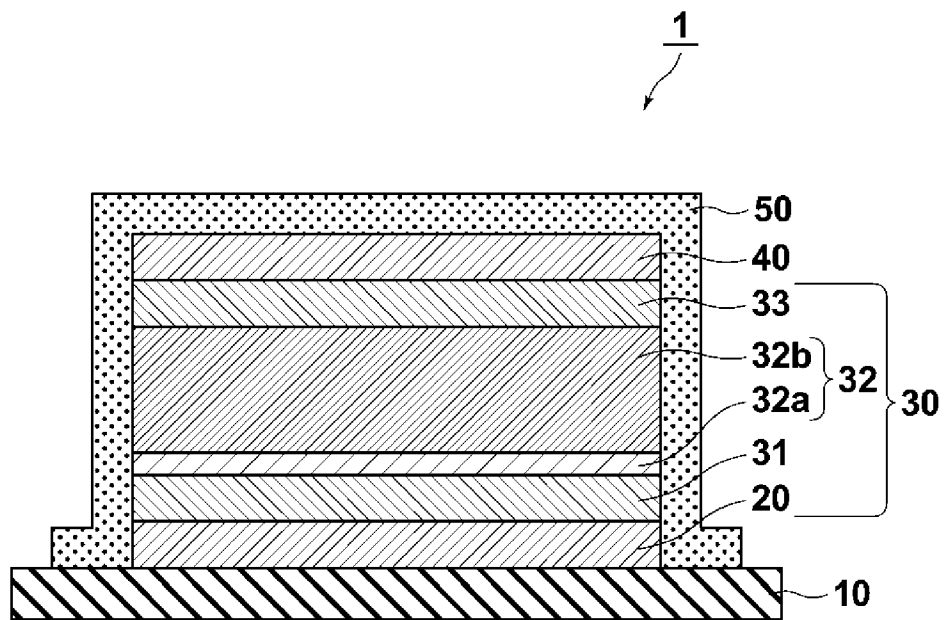
... (1)

(一般式(1)中、Z₁は少なくとも2つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、または5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。L₁、L₂、およびL₃はそれぞれ独立に無

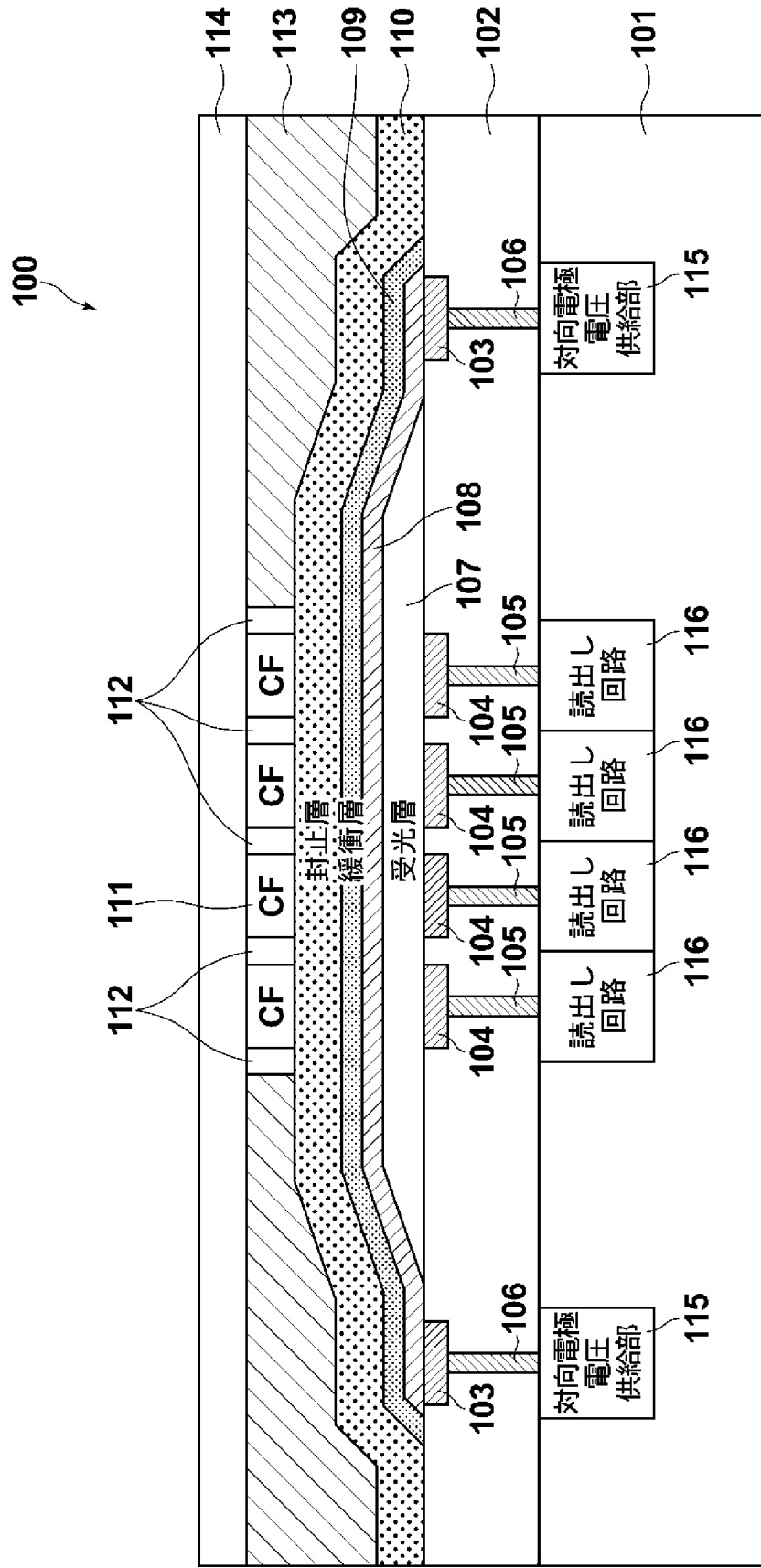
置換メチン基、または置換メチン基を表す。 D_1 は原子群を表す。 n は0以上の整数を表す。)

[請求項6] 複数の、請求項1～5のいずれか1項に記載の光電変換素子と、前記光電変換素子の前記光電変換層で発生した電荷に応じた信号を読み出す信号読出し回路が形成された回路基板とを備えてなることを特徴とする撮像素子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/001825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L31/10(2006.01)i, C07C225/22(2006.01)i, C07D219/02(2006.01)i,
C07D309/34(2006.01)i, C07D487/22(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i,
H01L51/42(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L31/10, C07C225/22, C07D219/02, C07D309/34, C07D487/22, H01L27/146,
H01L51/42-51/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-094660 A (Fujifilm Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), paragraphs [0013] to [0141]; fig. 1, 2 & US 2012/0098079 A1 & EP 2448031 A2 & CN 102456838 A & KR 10-2012-0043659 A	1-6 2, 5, 6
X Y	WO 2010/038721 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraphs [0028] to [0156]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1, 3, 4 2, 5, 6
A	JP 2012-023126 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 02 February 2012 (02.02.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 June, 2014 (17.06.14)	Date of mailing of the international search report 24 June, 2014 (24.06.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001825

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-209496 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 25 October 2012 (25.10.2012), paragraphs [0043], [0067] (Family: none)	1-6
A	JP 2012-004299 A (Canon Electronics Inc.), 05 January 2012 (05.01.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2012-114424 A (Susumu YOSHIKAWA, Takeshi SAGAWA, Shizuo FUJITA, Touki Co., Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), paragraphs [0073] to [0079]; fig. 6 (Family: none)	1-6
A	JP 2012-234945 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 29 November 2012 (29.11.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01L31/10(2006.01)i, C07C225/22(2006.01)i, C07D219/02(2006.01)i, C07D309/34(2006.01)i, C07D487/22(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01L31/10, C07C225/22, C07D219/02, C07D309/34, C07D487/22, H01L27/146, H01L51/42-51/48</p>											
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014年										
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:15%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:65%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2012-094660 A (富士フイルム株式会社) 2012.05.17, 段落 0013-141, 図 1, 2 & US 2012/0098079 A1 & EP 2448031 A2 & CN 102456838 A & KR 10-2012-0043659 A</td> <td>1-6 2, 5, 6</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>WO 2010/038721 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.04.08, 段落 0028-0156, 図 1-3 (ファミリーなし)</td> <td>1, 3, 4 2, 5, 6</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X Y	JP 2012-094660 A (富士フイルム株式会社) 2012.05.17, 段落 0013-141, 図 1, 2 & US 2012/0098079 A1 & EP 2448031 A2 & CN 102456838 A & KR 10-2012-0043659 A	1-6 2, 5, 6	X Y	WO 2010/038721 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.04.08, 段落 0028-0156, 図 1-3 (ファミリーなし)	1, 3, 4 2, 5, 6
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X Y	JP 2012-094660 A (富士フイルム株式会社) 2012.05.17, 段落 0013-141, 図 1, 2 & US 2012/0098079 A1 & EP 2448031 A2 & CN 102456838 A & KR 10-2012-0043659 A	1-6 2, 5, 6									
X Y	WO 2010/038721 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.04.08, 段落 0028-0156, 図 1-3 (ファミリーなし)	1, 3, 4 2, 5, 6									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">17.06.2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">24.06.2014</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align: center;">佐藤 俊彦</p>	<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:20%;">2K</td> <td style="width:80%;">4753</td> </tr> </table>	2K	4753							
2K	4753										
<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3255</p>											

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-023126 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012.02.02, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-209496 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012.10.25, 段落 0043, 0067 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-004299 A (キヤノン電子株式会社) 2012.01.05, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-114424 A (吉川 暹、佐川 尚、藤田 静雄、株式会社陶喜) 2012.06.14, 段落 0073-0079, 図6 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-234945 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012.11.29, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-6