

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4972288号  
(P4972288)

(45) 発行日 平成24年7月11日(2012.7.11)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int. Cl. F I  
 HO 1 L 31/10 (2006.01) HO 1 L 31/10 A  
 HO 1 L 27/146 (2006.01) HO 1 L 27/14 E  
 HO 4 N 9/07 (2006.01) HO 4 N 9/07 D

請求項の数 16 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2005-65395 (P2005-65395)  
 (22) 出願日 平成17年3月9日(2005.3.9)  
 (65) 公開番号 特開2006-100767 (P2006-100767A)  
 (43) 公開日 平成18年4月13日(2006.4.13)  
 審査請求日 平成19年6月21日(2007.6.21)  
 審判番号 不服2011-8087 (P2011-8087/J1)  
 審判請求日 平成23年4月15日(2011.4.15)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-249666 (P2004-249666)  
 (32) 優先日 平成16年8月30日(2004.8.30)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (74) 代理人 100151194  
 弁理士 尾澤 俊之  
 (74) 代理人 100177105  
 弁理士 木村 伸也  
 (72) 発明者 新居 一巳  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写  
 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撮像素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

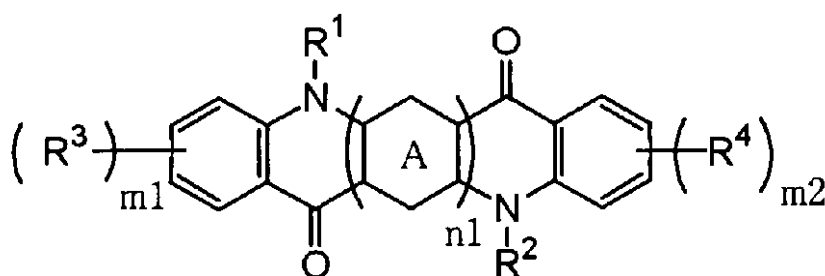
2つの電極の間に、有機光電変換膜と、前記有機光電変換膜で生じた電子を輸送する電荷輸送層とを有する撮像素子であって、

該有機光電変換膜が一般式(I)で表されるキナクリドン誘導体含有し、

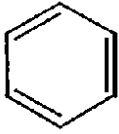
該電荷輸送層を構成する材料が一般式(VI)で表される化合物であることを特徴とする撮像素子。

【化1】

一般式(I)



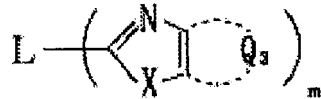
式中、環 A は、  
【化 2】



を表し、 $n_1$  は 1 を表す。 $R^1$ 、 $R^2$  は各々独立に水素原子を表す。 $R^3$ 、 $R^4$  は各々独立にハロゲン原子又はアルキル基を表し、 $m_1$ 、 $m_2$  は各々独立に 0 又は 1 を表す。

【化 3】

一般式 (VI)



( 式中、X は N - R を表す。R は芳香族ヘテロ環基を表す。Q<sub>3</sub> はピリジンを表す。m は 3 を表す。L はベンゼン環を表す。 )

【請求項 2】

前記有機光電変換膜が、請求項 1 記載のキナクリドン誘導体を含有する正孔輸送性材料と、該正孔輸送性材料の吸収スペクトルの極大波長以下に吸収スペクトルの極大波長を有する電子輸送材料とを含んでなることを特徴とする請求項 1 記載の撮像素子。

【請求項 3】

前記電子輸送材料が窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含有する 5 ないし 7 員のヘテロ環化合物 (更に縮環してもよい)、縮合芳香族炭素環化合物、および含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体化合物から選ばれる材料であることを特徴とする請求項 2 記載の撮像素子。

【請求項 4】

前記電子輸送材料の膜が結晶状態であることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の撮像素子。

【請求項 5】

前記有機光電変換膜の最も長波長側の極大を有する膜吸収スペクトルの半値幅が 50 nm 以上 150 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の撮像素子。

【請求項 6】

前記電荷輸送層の吸収スペクトルの長波長端が 400 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の撮像素子。

【請求項 7】

さらに 400 nm 以下の光を吸収するフィルター効果を示す層を有し、該層による光吸収により、前記電荷輸送層が光を吸収しない構造を有することを特徴とする請求項 6 に記載の撮像素子。

【請求項 8】

前記有機光電変換膜の吸収スペクトルの極大値が 510 nm 以上、570 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の撮像素子。

【請求項 9】

10 V / m 以上  $1 \times 10^{12}$  V / m 以下の電場が印加されることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の撮像素子。

【請求項 10】

少なくとも 2 つの電磁波吸収 / 光電変換部位を有し、これらのうち少なくとも一つの部

10

20

30

40

50

位が請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の撮像素子からなることを特徴とする素子。

【請求項 1 1】

少なくとも 2 つの電磁波吸収 / 光電変換部位が少なくとも 2 層の積層型構造を有することを特徴とする請求項 1 0 記載の素子。

【請求項 1 2】

上層が緑光を吸収し光電変換することができる部位からなることを特徴とする請求項 1 1 記載の素子。

【請求項 1 3】

少なくとも 3 つの電磁波吸収 / 光電変換部位を有し、これらのうち少なくとも一つの部位が請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の撮像素子からなることを特徴とする素子。

10

【請求項 1 4】

上層が緑光を吸収し光電変換することができる部位からなることを特徴とする請求項 1 3 記載の素子。

【請求項 1 5】

少なくとも 2 つの電磁波吸収 / 光電変換部位が無機層からなることを特徴とする請求項 1 3 または 1 4 記載の素子。

【請求項 1 6】

少なくとも 2 つの電磁波吸収 / 光電変換部位がシリコン基板内に形成されていることを特徴とする請求項 1 5 記載の素子。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、シャープな分光特性を有する光電変換膜、該光電変換膜を有する光電変換素子、及び固体撮像素子、並びに、これらに電場を印加する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

光電変換膜は、例えば光センサ等に広く利用され、特に、テレビカメラ等の撮像装置（固体撮像装置）の固体撮像素子（受光素子）として好適に用いられている。撮像装置の固体撮像素子として用いられる光電変換膜の材料としては、Si 膜や a - Si 膜等の無機材料の膜が主に用いられている。

30

【0 0 0 3】

これら無機材料の膜を用いた従来の光電変換膜の光電変換特性は、急峻な波長依存性を持たない。このため、これら無機材料を光電変換膜を用いた撮像装置は、入射光を赤、緑、青の三原色に分解するプリズムと、プリズムの後段に配置される 3 枚の光電変換膜とを備えた 3 板構造のものが主流となっている。

【0 0 0 4】

しかしながら、この 3 板式構造の撮像装置は、構造上、寸法および質量がともに大きくなることを避けることができない。

【0 0 0 5】

撮像装置の小型軽量化を実現するには、分光プリズムを設ける必要がなく、受光素子が 1 枚である単板構造のものが望まれ、例えば、単板受光素子に赤、緑、青のフィルタを配置した構造の撮像装置が実用化され、一般に普及している。しかしながら、赤色、緑色、青色のフィルタや集光率を上げるためのマイクロレンズ等を積層しているため、素子が複雑であり、光の利用効率も高くない。フィルタを用いない方法としては、赤色、緑色、青色の分光特性を持つ光電変換膜を有する素子が挙げられ、有機材料を光電変換膜として用いるものが光の吸収特性を自由に設計できる点で有望である。

40

【0 0 0 6】

有機材料を光電変換膜に用いた代表的なものとしては電子写真や太陽電池があげられ、種々の材料が検討されている。電子写真用の材料としてはたとえば非特許文献 - 1 (Kock - Yee Law, ケミカル レビュー (Chem.Rev., 93, 449(1993)) が、また、太陽電池としては

50

非特許文献 - 2 (S.R.Forrest, ジャーナル オブ アプライド フィジックス (J. Appl. Phys., 93, 3693 (2003)) ) に記載の例が挙げられるが、いずれに記載の材料も膜の吸収スペクトルがブロードであるため、光電変換能の波長依存性を表す光電変換スペクトルがブロードになり、赤色、緑色、青色に分光できる程、シャープな波長依存性を有さない。また、上記非特許文献 - 2 には光電変換層と金属電極の間に中間層として B C P を導入し、素子の効率を向上させることが記載されている。しかしながら、B C P を用いた素子の耐久性は充分でない。

【 0 0 0 7 】

赤色、緑色、青色に分光可能な有機膜を用いた受光素子は例えば特表 2 0 0 2 - 5 0 2 1 2 0 号公報、特開 2 0 0 3 - 1 5 8 2 5 4 号公報、特開 2 0 0 3 - 2 3 4 4 6 0 号公報、非特許文献 - 3 (S.Aihara, アプライド フィジックス レターズ (Appl. Phys. Lett., 82, 511 (2003)) ) に記載されている。例えば、特開 2 0 0 3 - 2 3 4 4 6 0 号公報の実施例では、5 0 0 nm 以下の青色領域全般に光感度を有するクマリン 6 / ポリシラン膜及び、緑色領域に光感度を有するローダミン 6 G / ポリシラン膜が挙げられているが、両素子とも光電変換の内部量子効率は 1 % と低い。また、耐久性も低い。また、Z n P c / A l q 3 膜を光電変換膜として用いた素子は内部量子効率が 20 % と比較的高いものの、赤色領域とともに青色領域にも吸収領域を有し、分光特性が充分でない。この様に撮像素子として用いるには、分光特性、発光効率、素子耐久性は充分でなく改良が望まれた。また、キナクリドンを光電変換材料として用いることは特開 2 0 0 4 - 1 3 4 9 3 3 号公報に記載されているが、有機顔料の例として述べられているに過ぎず、分光特性、発光効率、素子耐久性を満足する用法については何ら記載されていない。

【非特許文献 1】Kock-Yee Law, ケミカル レビュー (Chem. Rev.) 1993 年, 93 巻, 449 頁

【非特許文献 2】S.R.Forrest, ジャーナル オブ アプライド フィジックス (J. Appl. Phys.) 2003 年, 93 巻, 3693 頁

【非特許文献 3】S.Aihara, アプライド フィジックス レターズ (Appl. Phys. Lett.) 2003 年, 82 巻, 511 頁

【特許文献 1】特表 2 0 0 2 - 5 0 2 1 2 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 1 5 8 2 5 4 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 2 3 4 4 6 0 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 4 - 1 3 4 9 3 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、吸収の半値幅が狭く色再現に優れた光電変換膜、光電変換素子、及び撮像素子 (好ましくはカラーイメージセンサー) を提供すること、さらに、光電変換効率が高く耐久性にも優れた光電変換膜、光電変換素子、及び撮像素子を提供することであり、特に緑色領域に分光感度を有する撮像素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は下記の解決手段により解決される。

【 0 0 1 0 】

( 1 ) 少なくとも 2 つの電極に挟まれた有機光電変換膜を有する撮像素子であって、該有機光電変換膜が一般式 ( I ) で表されるキナクリドン誘導体または一般式 ( II ) で表されるキナゾリン誘導体を含有することを特徴とする撮像素子。

【 0 0 1 1 】

10

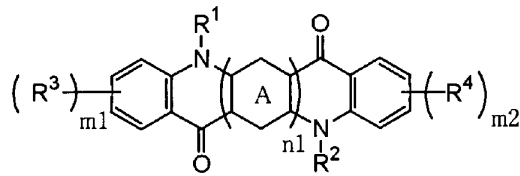
20

30

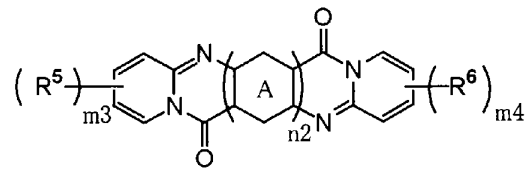
40

## 【化1】

一般式(I)



一般式(II)

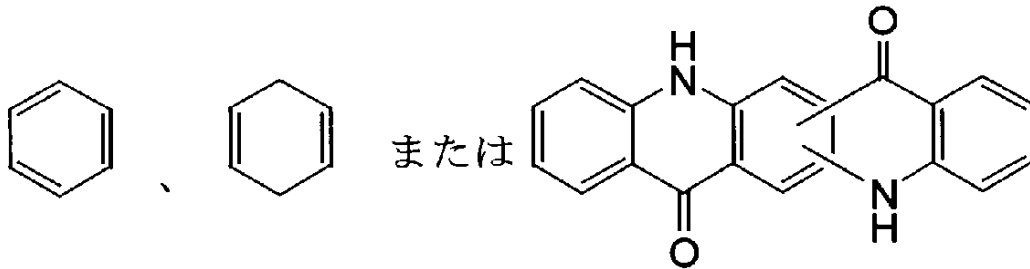


## 【0012】

式中、環Aは、

## 【0013】

## 【化2】



## 【0014】

を表し、 $n_1$ 、 $n_2$ は0または1を表す。但し $n_1$ 及び $n_2$ が各々0の時、環Aがあらわす部分はビニル基を表す。環Aはさらに置換基を有してもよい。 $R^1$ 、 $R^2$ は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は各々独立に置換基を表し、 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ は各々独立に0ないし4の整数を表す。 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ が2ないし4の整数の場合、複数の $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は連結して環を形成してもよい。

(2) (1)記載のキナクリドン誘導体またはキナゾリン誘導体を含む正孔輸送性材料と、該正孔輸送性材料の吸収スペクトルの極大波長以下に吸収スペクトルの極大波長を有する電子輸送材料とを含んでなることを特徴とする撮像素子。

(3) 前記電子輸送材料が窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含む5ないし7員のヘテロ環化合物(更に縮環してもよい)、縮合芳香族炭素環化合物、および含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体化合物から選ばれる材料であることを特徴とする請求項2記載の撮像素子。

(4) 前記電子輸送材料の膜が結晶状態であることを特徴とする(2)または(3)記載の撮像素子。

(5) 前記有機光電変換膜の最も長波長側の極大を有する膜吸収スペクトルの半値幅が50nm以上150nm以下であることを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載の撮像素子。

(6) 前記有機光電変換膜で生じた電子を輸送する少なくとも1つの電荷輸送層を有し、該電荷輸送層の吸収スペクトルの長波長端がAlq(アルミニウムキノリン)の吸収スペクトルの長波長端より短波であることを特徴とする(1)~(5)のいずれかに記載の撮像素子。

(7) 前記電荷輸送層の吸収スペクトルの長波長端が400nm以下であることを特徴とする(6)記載の撮像素子。

(8) さらに400nm以下の光を吸収するフィルター効果を示す層を有し、該層による光吸収により、前記電荷輸送層が光を吸収しない構造を有することを特徴とする(6)または(7)のいずれかに記載の撮像素子。

10

20

30

40

50

(9) 前記有機光電変換膜の吸収スペクトルの極大値が510nm以上、570nm以下であることを特徴とする(1)~(8)のいずれかに記載の撮像素子。

(10) (6)~(9)のいずれかにおいて該電荷輸送層を構成する材料が一般式(II)で表される化合物であることを特徴とする撮像素子。

【0015】

【化3】

### 一般式 (III)



10

【0016】

(式中、Aは二つ以上の芳香族ヘテロ環が縮合したヘテロ環を表し、Aで表されるヘテロ環基は同一またはことなってもよい。mは2以上の整数を表す。Lは連結基を表す。)

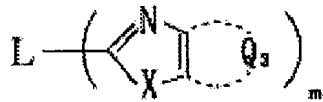
(11) (10)記載の該電荷輸送層を構成する材料が一般式(VI)で表される化合物であることを特徴とする撮像素子。

【0017】

【化4】

20

### 一般式 (VI)



【0018】

(式中、XはO、S、Se、TeまたはN-Rを表す。Rは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。Q<sub>3</sub>は含窒素芳香族ヘテロ環を形成するために必要な原子群を表す。mは2以上の整数を表す。Lは連結基を表す。)

30

(12) (1)~(11)のいずれかに記載の光電変換膜、光電変換素子、及び撮像素子に10V/m以上1×10<sup>12</sup>V/m以下の電場を印加する方法、及び印加した素子。

(13) 少なくとも2つの電磁波吸収/光電変換部位を有し、これらのうち少なくとも一つの部位が(1)~(11)のいずれかに記載の撮像素子からなることを特徴とする素子。

(14) 少なくとも2つの電磁波吸収/光電変換部位が少なくとも2層の積層型構造を有することを特徴とする(13)記載の素子。

(15) 上層が緑光を吸収し光電変換することができる部位からなることを特徴とする(14)記載の素子。

40

(16) 少なくとも3つの電磁波吸収/光電変換部位を有し、これらのうち少なくとも一つの部位が(1)~(11)記載の撮像素子からなることを特徴とする素子。

(17) 上層が緑光を吸収し光電変換することができる部位からなることを特徴とする(16)記載の素子。

(18) 少なくとも2つの電磁波吸収/光電変換部位が無機層からなることを特徴とする(16)または(17)記載の素子。

(19) 少なくとも2つの電磁波吸収/光電変換部位がシリコン基板内に形成されていることを特徴とする(17)または(18)記載の素子。

以下の[1]~[16]に本発明を記載する。

[1]

50

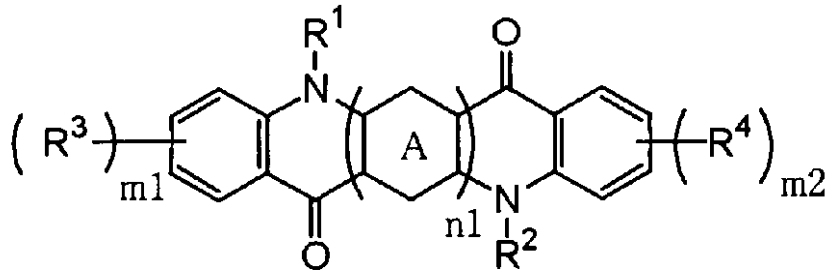
2つの電極の間に、有機光電変換膜と、前記有機光電変換膜で生じた電子を輸送する電荷輸送層とを有する撮像素子であって、

該有機光電変換膜が一般式(I)で表されるキナクリドン誘導体を含み、

該電荷輸送層を構成する材料が一般式(VI)で表される化合物であることを特徴とする撮像素子。

【化4】

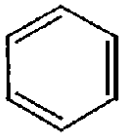
一般式(I)



10

式中、環Aは、

【化5】

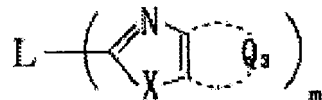


20

を表し、n1は1を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々独立に水素原子を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は各々独立にハロゲン原子又はアルキル基を表し、m1、m2は各々独立に0又は1を表す。

【化6】

一般式(VI)



30

(式中、XはN-Rを表す。Rは芳香族ヘテロ環基を表す。Q<sub>3</sub>はピリジンを表す。mは3を表す。Lはベンゼン環を表す。)

[2]

前記有機光電変換膜が、請求項1記載のキナクリドン誘導体を含む正孔輸送性材料と、該正孔輸送性材料の吸収スペクトルの極大波長以下に吸収スペクトルの極大波長を有する電子輸送材料とを含んでなることを特徴とする上記[1]記載の撮像素子。

40

[3]

前記電子輸送材料が窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含む5ないし7員のヘテロ環化合物(更に縮環してもよい)、縮合芳香族炭素環化合物、および含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体化合物から選ばれる材料であることを特徴とする上記[2]記載の撮像素子。

[4]

前記電子輸送材料の膜が結晶状態であることを特徴とする上記[2]または[3]記載の撮像素子。

[5]

50

前記有機光電変換膜の最も長波長側の極大を有する膜吸収スペクトルの半値幅が50nm以上150nm以下であることを特徴とする上記[1]~[4]のいずれか一項に記載の撮像素子。

[6]

前記電荷輸送層の吸収スペクトルの長波長端が400nm以下であることを特徴とする上記[1]に記載の撮像素子。

[7]

さらに400nm以下の光を吸収するフィルター効果を示す層を有し、該層による光吸収により、前記電荷輸送層が光を吸収しない構造を有することを特徴とする上記[6]に記載の撮像素子。

[8]

前記有機光電変換膜の吸収スペクトルの極大値が510nm以上、570nm以下であることを特徴とする上記[1]~[7]のいずれか一項に記載の撮像素子。

[9]

10V/m以上 $1 \times 10^{12}$  V/m以下の電場が印加されることを特徴とする上記[1]~[8]のいずれか一項に記載の撮像素子。

[10]

少なくとも2つの電磁波吸収/光電変換部位を有し、これらのうち少なくとも一つの部位が上記[1]~[9]のいずれか一項に記載の撮像素子からなることを特徴とする素子。

[11]

少なくとも2つの電磁波吸収/光電変換部位が少なくとも2層の積層型構造を有することを特徴とする上記[10]に記載の素子。

[12]

上層が緑光を吸収し光電変換することができる部位からなることを特徴とする上記[11]に記載の素子。

[13]

少なくとも3つの電磁波吸収/光電変換部位を有し、これらのうち少なくとも一つの部位が上記[1]~[9]のいずれか一項に記載の撮像素子からなることを特徴とする素子。

[14]

上層が緑光を吸収し光電変換することができる部位からなることを特徴とする上記[13]に記載の素子。

[15]

少なくとも2つの電磁波吸収/光電変換部位が無機層からなることを特徴とする上記[13]または[14]に記載の素子。

[16]

少なくとも2つの電磁波吸収/光電変換部位がシリコン基板内に形成されていることを特徴とする上記[15]に記載の素子。

なお、上記[1]~[16]以外のその他の事項についても以下参考のために記載した。

【発明の効果】

【0019】

本発明の光電変換膜、光電変換素子、及び撮像素子は吸収の半値幅が狭く色再現に優れ、さらに、光電変換効率が高く耐久性にも優れるという効果があるが、BGR3層積層型固体撮像素子においては、それ以外にも下記の特徴がある。

【0020】

3層構造のため、モアレの発生がなく、光学ローパスフィルターが不要のため解像度が高く、色にじみがない。また信号処理が単純で、擬信号が発生しない。更に、CMOSの場合には、画素混合が容易で、部分読みが容易である。

10

20

30

40

50



## 【0021】

開口率100%、マイクロレンズ不要のため、撮像レンズに対する射出瞳距離制限がなく、シェーディングがない。従ってレンズ交換カメラに適し、この際レンズの薄型化が可能になる。

## 【0022】

マイクロレンズがないため、接着剤充填でガラス封止が可能となり、パッケージの薄型化、歩留まりが上昇し、コストダウンになる。

## 【0023】

有機色素使用のため、高感度を得られ、IRフィルター不要で、フレアが低下する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

10

## 【0024】

少なくとも2つの電極に挟まれた有機光電変換膜が前記一般式(I)で表されるキナクリドン誘導体または前記一般式(II)で表されるキナゾリン誘導体を含む正孔輸送性材料(キナクリドン誘導体またはキナゾリン誘導体は光を吸収すると共に正孔輸送材料として機能する)と、該正孔輸送性材料の吸収スペクトルの極大波長以下に吸収スペクトルの極大波長を有する電子輸送材料とを含んでなることを特徴とする撮像素子に関するものである。

## 【0025】

一般式(I)、一般式(II)の $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ で表される置換基としては、例えば、アルキル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメチル、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる。)、アミノ基(アルキル基、アリール基もしくはヘテロ環基で置換されうるアミノ基、好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメトキシ、エトキシ、プトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニロキシ、1-ナフチロキシ、2-ナフチロキシなどが挙げられる。)、ヘテロアリーロキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばピリジロキシ、ピラジロキシ、ピリミジロキシ、キノリロキシなどが挙げられる。)

20

30

40

アシル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニロキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素

50

数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素数 7 ~ 30、より好ましくは炭素数 7 ~ 20、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基 (好ましくは炭素数 0 ~ 30、より好ましくは炭素数 0 ~ 20、特に好ましくは炭素数 0 ~ 12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基 (好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、ヘテロ環基置換チオ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばピリジルチオ、2 - ベンズイミゾリルチオ、2 - ベンズオキサゾリルチオ、2 - ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、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)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられる。)、シリル基 (好ましくは炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、特に好ましくは炭素数 3 ~ 24 であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。) などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。

【0026】

$R^1$ 、 $R^2$  が表す置換基はアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基であり、より好ましくは、前述の  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  が表す置換基の例で説明したアルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。 $R^1$ 、 $R^2$  は好ましくは水素原子、アルキル基、またはアリール基であり、より好ましくは水素原子、またはアルキル基であり、特に好ましくは水素原子、または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。

【0027】

環 A は好ましくはベンゼン環であり、 $n_1$ 、 $n_2$  は好ましくは 1 である。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  が表す置換基は好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、またはヘテロ環基であり、より好ましくは前述の  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  が表す置換基の例で説明したハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロ環基であり、

10

20

30

40

50

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は好ましくはハロゲン原子、アルキル基、またはアルコキシ基であり、より好ましくはハロゲン原子、またはアルキル基であり、特に好ましくはアルキル基である。 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ は好ましくは、0または1である。

【0028】

一般式(I)ないし一般式(II)で表される化合物のうち本発明でより好ましく用いられるものは一般式(I)で表される化合物である。

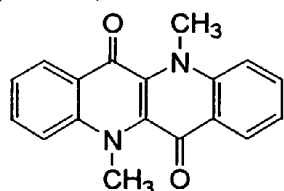
【0029】

以下に、本発明で好ましく用いられる一般式(I)ないし一般式(II)で表される化合物を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

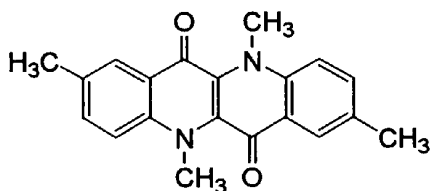
【0030】

【化5】

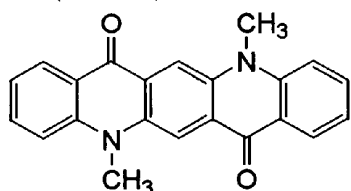
(S-1)



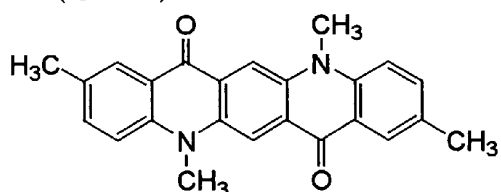
(S-2)



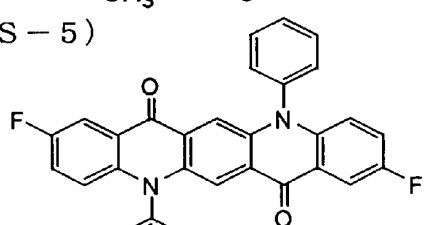
(S-3)



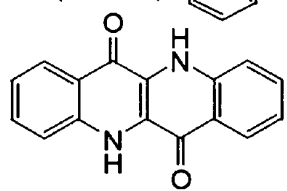
(S-4)



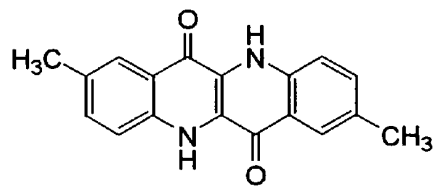
(S-5)



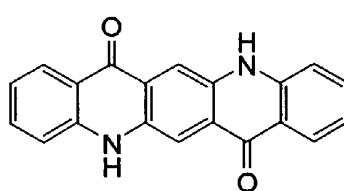
(S-6)



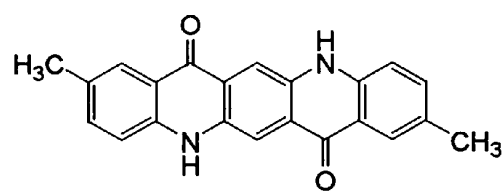
(S-7)



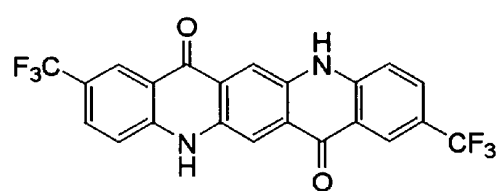
(S-8)



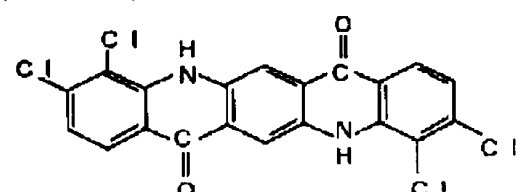
(S-9)



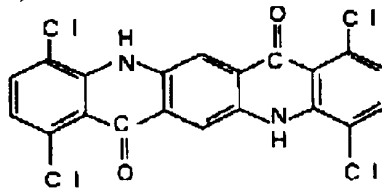
(S-10)



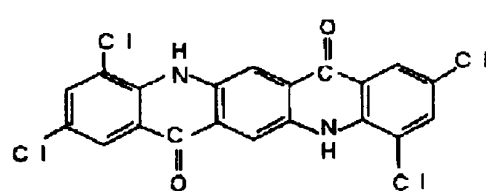
(S-11)



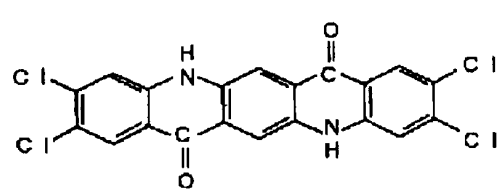
(S-12)



(S-13)



(S-14)



10

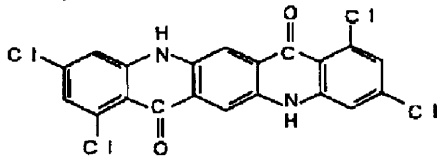
20

30

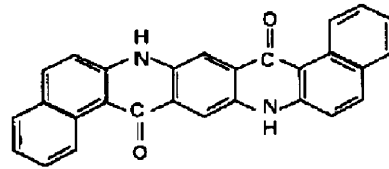
40

## 【化6】

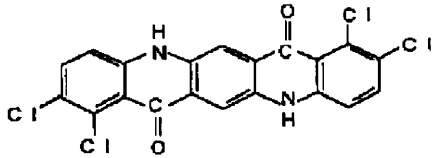
(S-15)



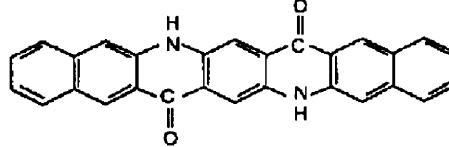
(S-22)



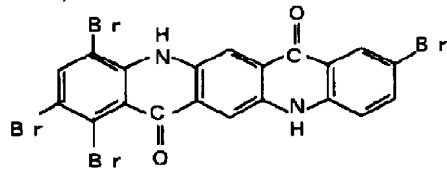
(S-16)



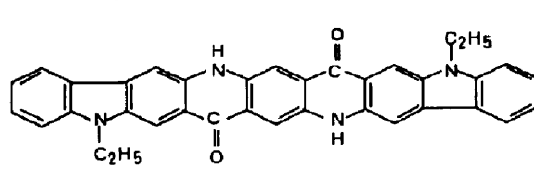
(S-23)



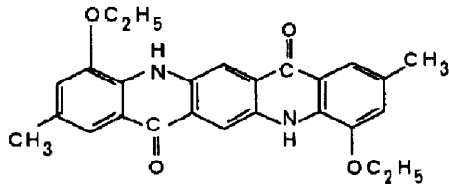
(S-17)



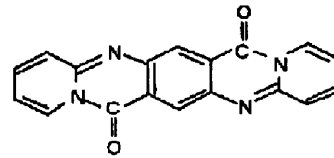
(S-24)



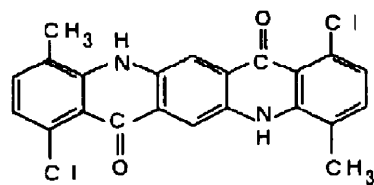
(S-18)



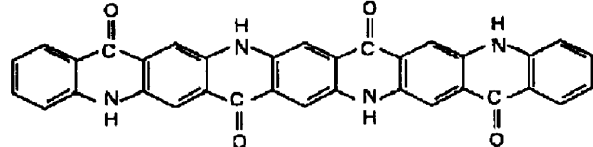
(S-25)



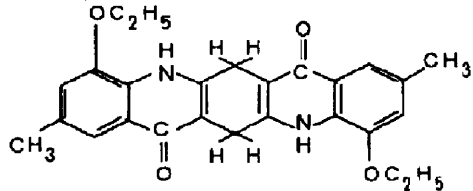
(S-19)



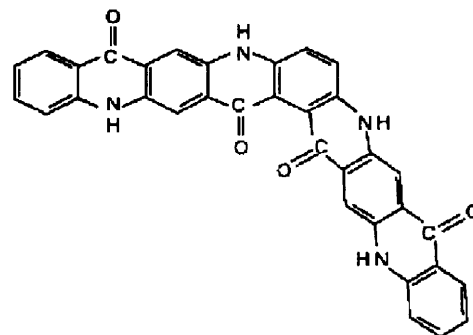
(S-26)



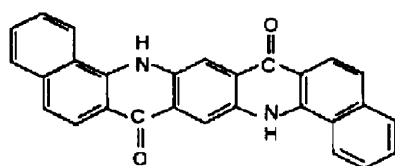
(S-20)



(S-27)



(S-21)



## 【0032】

本発明の光電変換膜はさらに次の有機p型化合物または有機n型化合物を含有してもよい。

## 【0033】

有機p型半導体(化合物)は、ドナー性有機半導体(化合物)であり、主に正孔輸送性有機化合物に代表され、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。さらに詳しく

10

20

30

40

50

は2つの有機材料を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物をいう。したがって、ドナー性有機化合物は、電子供与性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリール化合物、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。

10

## 【0034】

有機n型半導体（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。さらに詳しくは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）、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）、ポリアリール化合物、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

## 【0035】

p型有機色素、又はn型有機色素としては、いかなるものを用いても良いが、好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素（ゼロメチンメロシアニン（シンプルメロシアニン）を含む）、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、インジゴ色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ジケトピロロピロール色素、ジオキサノン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素、縮合芳香族炭素環系色素（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）が挙げられる。

40

## 【0036】

p型有機色素、n型有機色素が形成する膜は、アモルファス状態であっても良いし、結

50

晶状態であっても良いが、光電変換膜を形成する場合は結晶状態が好ましい。結晶状態を形成する膜としては上記 p 型有機色素、n 型有機色素の内で結晶性を有する顔料等が用いられる。

【0037】

これらの有機化合物を含む層は、乾式成膜法あるいは湿式成膜法により成膜される。乾式成膜法の具体的な例としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、M B E 法等の物理気相成長法あるいはプラズマ重合等の C V D 法が挙げられる。湿式成膜法としては、キャスト法、スピンコート法、ディッピング法、L B 法等が用いられる。

【0038】

p 型半導体（化合物）、又は、n 型半導体（化合物）のうちの少なくとも一つとして高分子化合物を用いる場合は、作成の容易な湿式成膜法により成膜することが好ましい。蒸着等の乾式成膜法を用いた場合、高分子を用いることは分解のおそれがあるため難しく、代わりとしてそのオリゴマーを好ましく用いることができる。一方、低分子を用いる場合は、共蒸着等の乾式成膜法により成膜することが好ましい。

【0039】

次に本発明の素子に用いられる電子輸送材料について説明する。本発明の電子輸送材料としては前述の有機 n 型半導体（化合物）で説明の例が挙げられ、好ましくは窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含有する 5 ないし 7 員のヘテロ環化合物（更に縮環してもよい）、縮合芳香族炭素環化合物、または含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体化合物であり、より好ましくは含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体化合物、または窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含有する 5 ないし 7 員のヘテロ環化合物（更に縮環してもよい）であり、さらに好ましくは一般式 (III) で表される化合物であり、特に好ましくは、一般式 (VI) で表される化合物である。

【0040】

まず、一般式 (III) で表される化合物について説明する。A は二つ以上の芳香族ヘテロ環が縮合したヘテロ環基を表し、A で表されるヘテロ環基は同一または異なってもよい。A で表されるヘテロ環基として好ましくは 5 員環または 6 員環の芳香族ヘテロ環が縮合したものであり、より好ましくは 2 ないし 6 個、更に好ましくは 2 ないし 3 個、特に好ましくは 2 個の芳香族ヘテロ環が縮合したものである。この場合のヘテロ原子として好ましくは、N、O、S、Se、Te 原子であり、より好ましくは N、O、S 原子であり、更に好ましくは N 原子である。A で表されるヘテロ環基を構成する芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えばフラン、チオフェン、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チアゾール、オキサゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、セレナゾール、テルラゾールなどが挙げられ、好ましくはイミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チアゾール、またはオキサゾールであり、より好ましくはイミダゾール、チアゾール、オキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、またはピリダジンである。

【0041】

A で表される縮合環の具体例としては、例えばインドリジン、プリン、プテリジン、カルボリン、ピロロイミダゾール、ピロロトリアゾール、ピラゾロイミダゾール、ピラゾロトリアゾール、ピラゾロピリミジン、ピラゾロトリアジン、トリアゾロピリジン、テトラザインデン、ピロロイミダゾール、ピロロトリアゾール、イミダゾイミダゾール、イミダゾピリジン、イミダゾピラジン、イミダゾピリミジン、イミダゾピリダジン、オキサゾロピリジン、オキサゾロピラジン、オキサゾロピリミジン、オキサゾロピリダジン、チアゾロピリジン、チアゾロピラジン、チアゾロピリミジン、チアゾロピリダジン、ピリジノピラジン、ピラジノピラジン、ピラジノピリダジン、ナフチリジン、イミダゾトリアジンなどが挙げられ、好ましくはイミダゾピリジン、イミダゾピラジン、イミダゾピリミジン、イミダゾピリダジン、オキサゾロピリジン、オキサゾロピラジン、オキサゾロピリミジン、オキサゾロピリダジン、チアゾロピリジン、チアゾロピラジン、チアゾロピリミジン、

チアゾロピリダジン、ピリジノピラジン、またはピラジノピラジンであり、更に好ましくはイミダゾピリジン、オキサゾロピリジン、チアゾロピリジン、ピリジノピラジン、またはピラジノピラジンであり、特に好ましくはイミダゾピリジンである。

【0042】

Aで表されるヘテロ環基は更に他の環と縮合してもよく、また置換基を有してもよい。

【0043】

Aで表されるヘテロ環基の置換基として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、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、アシルオキシ基、アシルアミノ基、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、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基、またはヘテロ環基であり、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、ハロゲン原子、シアノ基、またはヘテロ環基であり、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、または芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、または芳香族ヘテロ環基である。

【0044】

mは2以上の整数を表し、好ましくは2ないし8、より好ましくは2ないし6、更に好ましくは2ないし4であり、特に好ましくは2または3であり、最も好ましくは3である。

【0045】

Lは連結基を表す。Lで表される連結基として好ましくは、単結合、C、N、O、S、Si、Geなどで形成される連結基であり、より好ましくは単結合、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリーレン、二価のヘテロ環（好ましくは芳香族ヘテロ環であり、より好ましくはアゾール、チオフェン、フラン環から形成される芳香族ヘテロ環などである。）およびNとこれらの組み合わせから成る基であり、更に好ましくはアリーレン、二価の芳香族ヘテロ環およびNとこれらの組み合わせから成る基である。Lで表される連結基は置換基を有してもよく、置換基としては後記のAで表されるヘテロ環基の置換基として挙げたものが適用できる。

【0046】

Lで表される連結基の具体例としては、単結合の他、例えば特願2004-082002号明細書の段落番号0037~0040に記載のものが挙げられる。

【0047】

さらに、一般式(III)で表される化合物は好ましくは一般式(VI)で表される。

【0048】

一般式(VI)について説明する。m、Lは、それぞれ一般式(III)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。XはO、S、Se、TeまたはN-Rを表す。Rは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。Q<sub>3</sub>は芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。

【0049】

Rで表される脂肪族炭化水素基として好ましくは、アルキル基（好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。）であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基である。

【0050】

10

20

30

40

50



Rで表されるアリール基として好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、3-トリフルオロメチルフェニル、ペンタフルオロフェニル、2-ピフェニリル、3-ピフェニリル、4-ピフェニリル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-ピレニルなどが挙げられる。

【0051】

Rで表されるヘテロ環基は、単環または縮環のヘテロ環基（好ましくは炭素数1～20、好ましくは炭素数1～12、更に好ましくは炭素数2～10のヘテロ環基）であり、好ましくは窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子の少なくとも一つを含む芳香族ヘテロ環基である。Rで表されるヘテロ環基の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾリン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、チアゾリジン、チアゾール、ベンズチアゾール、ナフトチアゾール、イソチアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、イソオキサゾール、セレナゾール、ベンズセレナゾール、ナフトセレナゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、インドール、インドレニン、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インダゾール、プリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、フェナントリジン、プテリジン、フェナントロリン、テトラザインデンなどが挙げられ、好ましくはフラン、チオフェン、ピリジン、キノリン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、またはキナゾリンであり、より好ましくはフラン、チオフェン、ピリジン、またはキノリンであり、特に好ましくはキノリンである。

【0052】

Rで表される脂肪族炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基は置換基を有してもよく、置換基としては一般式(III)におけるAで表されるヘテロ環基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい置換基も同様である。Rとして好ましくは、アルキル基、アリール基、または芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくはアリール基、または芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアリール基、または芳香族アゾール基である。

【0053】

Xとして好ましくはO、S、N-Rであり、より好ましくはO、N-Rであり、更に好ましくはN-Rであり、特に好ましくはN-Ar（Arはアリール基、芳香族アゾール基であり、より好ましくは炭素数6～30のアリール基、炭素数2～30の芳香族アゾール基、更に好ましくは炭素数6～20のアリール基、炭素数2～16の芳香族アゾール基、特に好ましくは炭素数6～12のアリール基、炭素数2～10の芳香族アゾール基である。）である。

【0054】

Q<sub>3</sub>は芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。Q<sub>3</sub>で形成される芳香族ヘテロ環として好ましくは5または6員の芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは5または6員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、更に好ましくは6員の含窒素芳香族ヘテロ環である。Q<sub>3</sub>で形成される芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えばフラン、チオフェン、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チアゾール、オキサゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、セレナゾール、テルラゾールなどが挙げられ、好ましくはピリジン、ピラジン、ピリミジン、またはピリダジンであり、より好ましくはピリジン、またはピラジンであり、更に好ましくはピリジンである。Q<sub>3</sub>で形成される芳香族ヘテロ環は更に他の環と縮合環を形成してもよく、また置換基を有してもよい。置換基としては一般式(I)におけるAで表されるヘテロ環基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい置換基も同様である。

【0055】

以下に本発明の一般式(III)で表される化合物（一般式(VI)で表される化合物を含む）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く、その他の例として特

10

20

30

40

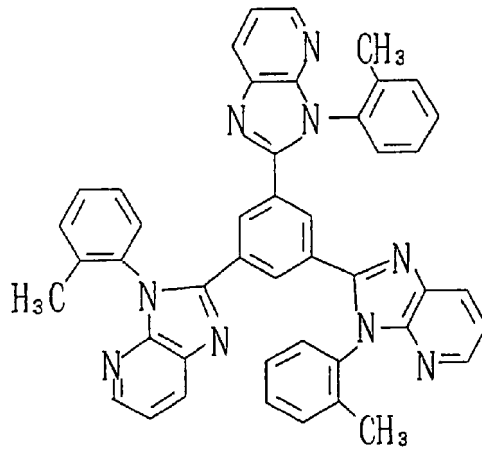
50

願 2004-082002 号明細書の段落番号 0086 ~ 0090 に記載の 1. ~ 20.、段落番号 0093 ~ 0121 に記載の 27. ~ 118. の化合物が挙げられる。

【0056】

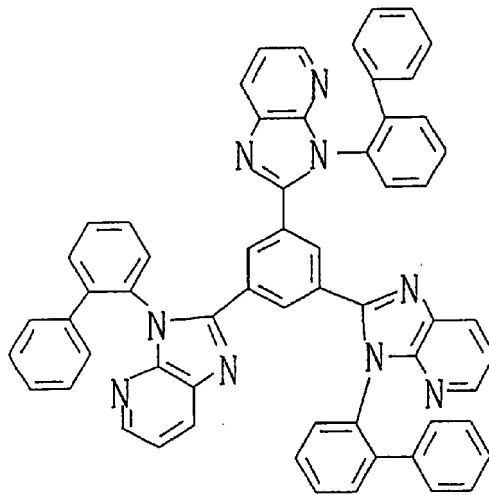
【化7】

21.



10

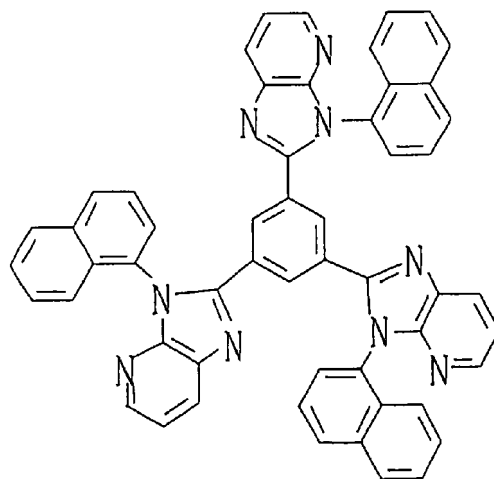
22.



20

30

23.



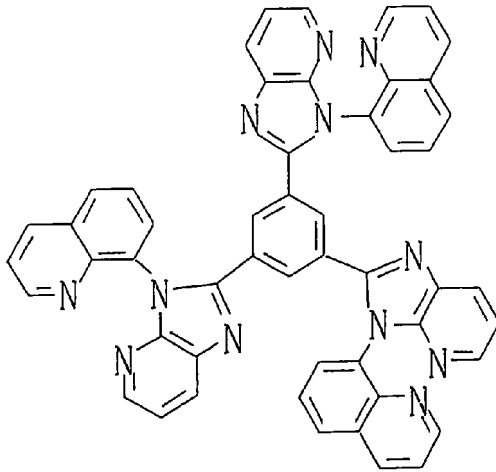
40

【0057】

50

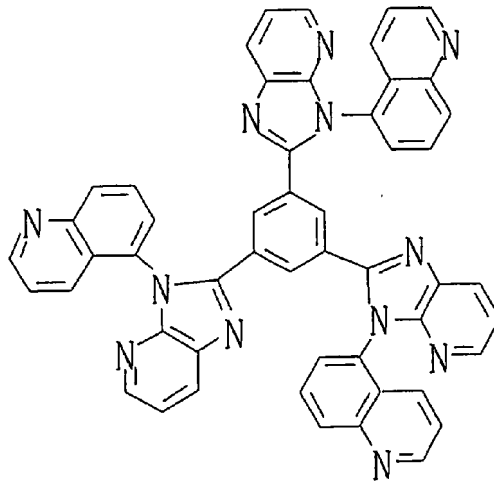
## 【化8】

24.



10

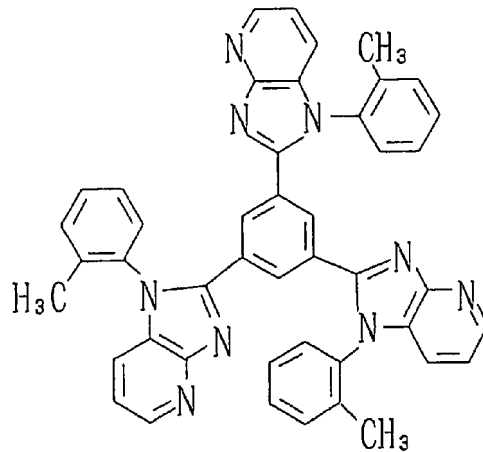
25.



20

30

26.



40

## 【0058】

なお、一般式(III)記載の電子輸送性材料の詳細及び好ましい範囲については、特願2004-082002号において詳細に説明されている。

## 【0059】

50

次に金属錯体化合物について説明する。

【0060】

金属錯体化合物は金属に配位する少なくとも1つの窒素原子または酸素原子または硫黄原子を有する配位子をもつ金属錯体であり、金属錯体中の金属イオンは特に限定されないが、好ましくはベリリウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、亜鉛イオン、インジウムイオン、または錫イオンであり、より好ましくはベリリウムイオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、または亜鉛イオンであり、更に好ましくはアルミニウムイオン、または亜鉛イオンである。

【0061】

前記金属錯体中に含まれる配位子としては種々の公知の配位子が有るが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」 Springer-Verlag社 H.Yersin著 1987年発行、「有機金属化学 - 基礎と応用 - 」裳華房社山本明夫著 1982年発行等に記載の配位子が挙げられる。

10

【0062】

前記配位子として、好ましくは含窒素ヘテロ環配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数3～15であり、単座配位子であっても2座以上の配位子であっても良い。好ましくは2座配位子である。例えばピリジン配位子、ピピリジル配位子、キノリノール配位子、ヒドロキシフェニルアゾール配位子（ヒドロキシフェニルベンズイミダゾール、ヒドロキシフェニルベンズオキサゾール配位子、ヒドロキシフェニルイミダゾール配位子）などが挙げられる）、アルコキシ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。）、アリーロキシ配位子（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ、2,4,6-トリメチルフェニルオキシ、4-ビフェニルオキシなどが挙げられる。）、

20

ヘテロアリーロキシ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルオキシ、ピラジロキシ、ピリミジロキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。）、アルキルチオ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリーロチオ配位子（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、ヘテロ環置換チオ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。）、またはシロキシ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数3～25、特に好ましくは炭素数6～20であり、例えば、トリフェニルシロキシ基、トリエトキシシロキシ基、トリスプロピルシロキシ基などが挙げられる）であり、より好ましくは含窒素ヘテロ環配位子、アリーロキシ配位子、ヘテロアリーロキシ基、またはシロキシ配位子であり、更に好ましくは含窒素ヘテロ環配位子、アリーロキシ配位子、またはシロキシ配位子が挙げられる。

30

40

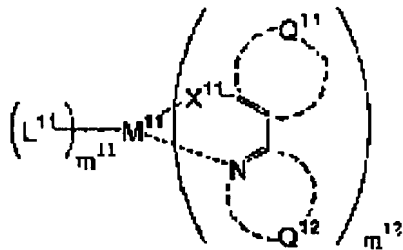
【0063】

本発明の撮像素子で用いる金属錯体は、一般式(IV)、並びに一般式(V)で表される化合物およびその互変異性体が好ましく、より好ましくは一般式(IV)で表される化合物およびその互変異性体である。

【0064】

【化9】

一般式 (IV)

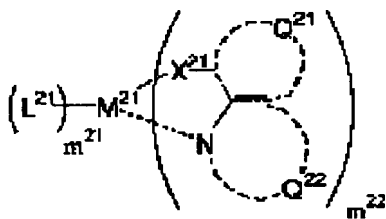


10

【0065】

【化10】

一般式 (V)



20

【0066】

一般式 (IV) 式中、 $M^{11}$  は金属イオン、 $L^{11}$  は配位子を表す。 $X^{11}$  は酸素原子、置換もしくは無置換の窒素原子（窒素原子上の置換基としては、 $-SO_2R^a$ 、 $-COR^b$  または  $-P(=O)(R^c)(R^d)$  ( $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$  はそれぞれ脂肪族炭化水素基、アリアル基、ヘテロ環基、アミノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基またはヘテロ環オキシ基を表す))、または硫黄原子を表す。 $Q^{11}$ 、 $Q^{12}$  は各々芳香環を形成する原子群、含窒素芳香環を形成する原子群を表す。 $Q^{11}$  と  $Q^{12}$  が結合して縮環構造を取っても良い。 $Q^{11}$ 、 $Q^{12}$  で形成される環は置換基を有しても良い。 $m^{11}$ 、 $m^{12}$  は各々 0 ~ 3 の整数、1 ~ 4 の整数を表す。

30

【0067】

一般式 (V) 式中、 $M^{21}$  は金属イオンを表す。 $L^{21}$ 、 $X^{21}$  は前記  $L^{11}$ 、 $X^{11}$  と同義であり、 $m^{21}$ 、 $m^{22}$  は各々 0 ~ 3 の整数、1 ~ 4 の整数を表す。 $Q^{21}$ 、 $Q^{22}$  は各々芳香環を形成する原子群、含窒素芳香環を形成する原子群を表す。 $Q^{21}$  と  $Q^{22}$  が結合して縮環構造を取っても良い。 $Q^{21}$ 、 $Q^{22}$  で形成される環は置換基を有しても良い。

【0068】

前記一般式 (IV) または (V) で表される化合物は、特開 2002 - 338957 号記載の一般式 (9) または (10) で表される化合物およびその互変異性体と同義であり、具体例、合成法も同様であり、同公報の記載が適用される。本発明で用いられる金属錯体は、特に好ましくは膜吸収スペクトルの短波端が  $A1q$  (アルミニウムキノリン) より短波長である。

40

【0069】

また、これら電子輸送材料を電荷輸送層を形成して用いることも好ましく、この場合、電荷輸送層の吸収の長波長端は光電変換膜の吸収の長波長端より短波長であることが好ましく、より好ましくは 50 nm 以上短波であり、さらに好ましくは 100 nm 以上短波、特に好ましくは 150 nm 以上短波である。

【0070】

さらに、好ましくは該電荷輸送層の吸収スペクトルの長波長端が 400 nm 以下であり、より好ましくは 390 nm 以下であり、特に好ましくは 380 nm 以下である。

【0071】

50

本発明の光電変換膜において、電子輸送性を有する有機材料（ $n$ 型化合物）として、イオン化ポテンシャルが  $6.0 \text{ eV}$  よりも大きい場合が好ましい。

【0072】

これらの電子輸送性の有機材料を用いるとき、得られる光電変換膜の光電変換効率が著しく高くなり、耐久性も良化することを見出した。

【0073】

また、耐久性の観点からは、素子内に  $400 \text{ nm}$  以下の光を吸収するフィルター効果を有する層を設け、電荷輸送層が光を吸収しない素子構造が好ましく、電荷輸送層の吸収スペクトルの長波長端が素子に照射されたスペクトルの短波長端より短波長であることが更に好ましい。

〔光電変換膜の吸収の波長依存性規定〕

さらに、有機光電変換膜の  $400 \text{ nm}$  以上における膜吸収スペクトルが好ましくは緑色光に選択的に対応した膜吸収スペクトルを有し、該領域の膜吸収強度の最大値が該領域以外の膜吸収強度最大値の3倍以上であることが好ましく、更に好ましくは5倍以上、特に好ましくは10倍以上である。また、吸収スペクトルの極大値を示す波長は  $500 \text{ nm}$  以上  $600 \text{ nm}$  以下であり、より好ましくは  $520 \text{ nm}$  以上  $580 \text{ nm}$  以下であり、特に好ましくは  $530 \text{ nm}$  以上  $570 \text{ nm}$  以下である。

〔分光感度規定〕

さらに分光感度を表す光電変換スペクトルの極大値は  $510 \text{ nm}$  以上  $570 \text{ nm}$  以下であることが好ましく、 $520 \text{ nm}$  以上  $560 \text{ nm}$  以下であることがより好ましい。これら要件を満たした本発明素子を用いることにより、色再現良好なBGR光電変換膜、即ち青色光電変換膜、緑色光電変換膜、赤色光電変換膜の3層を積層した光電変換素子を好ましく用いることができ、良好な色再現性を実現できた。

〔Ip、Ea規定〕

また、BGR分光可能な光電変換素子の光電変換膜のイオン化ポテンシャル（ $I_p$ ）、電子親和力（ $E_a$ ）が次の要件を満たしていると、効率が向上することを見出した。

【0074】

正孔輸送性光電変換膜のイオン化ポテンシャル（ $I_{p1}$ ）、電子親和力（ $E_{a1}$ ）、電子輸送性光電変換膜のイオン化ポテンシャル（ $I_{p2}$ ）、電子親和力（ $E_{a2}$ ）において  $I_{p1} < I_{p2}$  かつ  $E_{a1} < E_{a2}$  である。

〔電荷輸送層の成膜方法〕

電荷輸送層は乾式成膜法あるいは湿式成膜法により成膜される。乾式成膜法の具体的な例としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、MBE法等の物理気相成長法あるいはプラズマ重合等のCVD法が挙げられる。湿式成膜法としては、キャスト法、スピコート法、ディッピング法、LB法等が用いられる。電荷輸送層の成膜方法は好ましくは乾式法であり、特に好ましくは真空蒸着法である。

〔電極〕

陽極は正孔輸送性光電変換膜または正孔輸送層から正孔を取り出す電極と定義し、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が  $4 \text{ eV}$  以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、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、シリコン化合物およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常  $10 \text{ nm}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下の範囲のものが好ましく、より好ましくは  $50 \text{ nm}$  以上  $1 \mu\text{m}$  以下であり、更に好ましくは  $100 \text{ nm}$  以上  $500 \text{ nm}$  以下である。

【0075】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成

10

20

30

40

50

したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えば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）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げて、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

10

**【0076】**

陰極は電子輸送性光電変換層または電子輸送層から電子を取り出すものであり、電子輸送性光電変換層、電子輸送層などの隣接する層との密着性や電子親和力、イオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化合物、金属酸化物、電気伝導性化合物、ITO、IZOまたはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K等）及びそのフッ化物または酸化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物または酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、銀、金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることもできる。例えば、アルミニウム/フッ化リチウム、アルミニウム/酸化リチウムの積層構造が挙げられる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm以上5 μm以下の範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm以上1 μm以下であり、更に好ましくは100 nm以上1 μm以下である。

20

**【0077】**

陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百 Ω以下が好ましい。

30

**〔一般的要件〕**

本発明において好ましくは、少なくとも光電変換膜が2層以上、さらに好ましくは3層又は4層、特に好ましくは3層積層した光電変換素子を用いる場合である。

**【0078】**

本発明においては、これらの光電変換素子を特に撮像素子として好ましく用いることができる。

**【0079】**

また、本発明においては、これらの光電変換膜、光電変換素子、及び、撮像素子に電圧を印加する場合が好ましい。

40

**【0080】**

本発明における光電変換素子として好ましくは、1対の電極間にp型半導体の層とn型半導体の層が積層構造を持つ光電変換膜を有する場合である。また、好ましくは、p型及びn型半導体のうち少なくとも一方は有機化合物を含む場合であり、さらに好ましくはp型及びn型半導体の両方とも有機化合物を含む場合である。

**〔電圧印加〕**

本発明の光電変換膜に電圧を印加した場合、光電変換効率が向上する点で好ましい。印加電圧としては、いかなる電圧でも良いが、光電変換膜の膜厚により必要な電圧は変わってくる。すなわち、光電変換効率は、光電変換膜に加わる電場が大きいほど向上するが、

50

同じ印加電圧でも光電変換膜の膜厚が薄いほど加わる電場は大きくなる。従って、光電変換膜の膜厚が薄い場合は、印加電圧は相対的に小さくでも良い。光電変換膜に加える電場として好ましくは、10V/m以上であり、さらに好ましくは $1 \times 10^3$ V/m以上、さらに好ましくは $1 \times 10^5$ V/m以上、特に好ましくは $1 \times 10^6$ V/m以上、最も好ましくは $1 \times 10^7$ V/m以上である。上限は特にないが、電場を加えすぎると暗所でも電流が流れ好ましくないため、 $1 \times 10^{12}$ V/m以下が好ましく、さらに $1 \times 10^9$ V/m以下が好ましい。

〔バルクヘテロ接合構造〕

本発明においては、1対の電極間に、p型半導体層とn型半導体層とを有し、該p型半導体とn型半導体の少なくともいずれかが有機半導体であり、かつ、それらの半導体層の間に、該p型半導体およびn型半導体を含むバルクヘテロ接合構造層を中間層として有する光電変換膜（感光層）を含有する場合は好ましい。このような場合、光電変換膜において、有機層にバルクヘテロ接合構造を含有させることにより有機層のキャリア拡散長が短いという欠点を補い、光電変換効率を向上させることができる。

【0081】

なお、バルクヘテロ接合構造については、特願2004-080639号において詳細に説明されている。

〔タンデム構造〕

本発明において、1対の電極間にp型半導体の層とn型半導体の層で形成されるpn接合層の繰り返し構造（タンデム構造）の数を2以上有する構造を持つ光電変換膜（感光層）を含有する場合は好ましく、さらに好ましくは、前記繰り返し構造の間に、導電材料の薄層を挿入する場合である。pn接合層の繰り返し構造（タンデム構造）の数はいかなる数でもよいが、光電変換効率を高くするために好ましくは2～50であり、さらに好ましくは2～30であり、特に好ましくは2または10である。導電材料としては銀または金好ましく、銀が最も好ましい。

【0082】

本発明において、タンデム構造をもつ半導体としては無機材料でもよいが有機半導体が好ましく、さらに有機色素が好ましい。

【0083】

なお、タンデム構造については、特願2004-079930号において詳細に説明されている。

〔配向規定〕

本発明は1対の電極間にp型半導体の層、n型半導体の層、（好ましくは混合・分散（バルクヘテロ接合構造）層）を持つ光電変換膜を有する撮像素子において、p型半導体及びn型半導体のうちの少なくとも一方に配向制御された有機化合物を含むことを特徴とする光電変換膜の場合が好ましく、さらに好ましくは、p型半導体及びn型半導体の両方に配向制御された（可能な）有機化合物を含む場合である。

【0084】

光電変換膜の有機層に用いられる有機化合物としては、共役電子を持つものが好ましく用いられるが、この電子平面が、基板（電極基板）に対して垂直ではなく、平行に近い角度で配向しているほど好ましい。基板に対する角度として好ましくは $0^\circ$ 以上 $80^\circ$ 以下であり、さらに好ましくは $0^\circ$ 以上 $60^\circ$ 以下であり、さらに好ましくは $0^\circ$ 以上 $40^\circ$ 以下であり、さらに好ましくは $0^\circ$ 以上 $20^\circ$ 以下であり、特に好ましくは $0^\circ$ 以上 $10^\circ$ 以下であり、最も好ましくは $0^\circ$ （すなわち基板に対して平行）である。

【0085】

上記のように、配向の制御された有機化合物の層は、有機層全体に対して一部でも含めば良いが、好ましくは、有機層全体に対する配向の制御された部分の割合が10%以上の場合であり、さらに好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上、さらに好ましくは70%以上、特に好ましくは90%以上、最も好ましくは100%である。

【0086】

このような状態は、光電変換膜において、有機層の有機化合物の配向を制御することに

10

20

30

40

50



より有機層のキャリア拡散長が短いという欠点を補い、光電変換効率を向上させるものである。

【0087】

本発明の有機化合物の配向が制御されている場合において、さらに好ましくはヘテロ接合面（例えばpn接合面）が基板に対して平行ではない場合である。ヘテロ接合面が、基板（電極基板）に対して平行ではなく、垂直に近い角度で配向しているほど好ましい。基板に対する角度として好ましくは10°以上90°以下であり、さらに好ましくは30°以上90°以下であり、さらに好ましくは50°以上90°以下であり、さらに好ましくは70°以上90°以下であり、特に好ましくは80°以上90°以下であり、最も好ましくは90°（すなわち基板に対して垂直）である。

10

【0088】

上記のような、ヘテロ接合面の制御された有機化合物の層は、有機層全体に対して一部でも含めば良い。好ましくは、有機層全体に対する配向の制御された部分の割合が10%以上の場合であり、さらに好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上、さらに好ましくは70%以上、特に好ましくは90%以上、最も好ましくは100%である。このような場合、有機層におけるヘテロ接合面の面積が増大し、界面で生成する電子、正孔、電子正孔ペア等のキャリア量が増大し、光電変換効率の向上が可能となる。

【0089】

以上の、有機化合物のヘテロ接合面と電子平面の両方の配向が制御された光電変換膜（光電変換膜）において、特に光電変換効率の向上が可能である。

20

【0090】

これらの状態については、特願2004-079931号において詳細に説明されている。

[有機色素層の膜厚規定]

本発明の光電変換膜をカラー撮像素子（イメージセンサー）として用いる場合、B、G、R層各々の有機色素層の光吸収率を、好ましくは50%以上、さらに好ましくは70%以上、特に好ましくは90%（吸光度=1）以上、最も好ましくは99%以上にすることが光電変換効率を向上させ、さらに、下層に余分な光を通さず色分離を良くするために好ましい。従って、光吸収の点では有機色素層の膜厚は大きいほど好ましいが、電荷分離に寄与しない割合を考慮すると、本発明における有機色素層の膜厚として好ましくは、30nm以上300nm以下、さらに好ましくは50nm以上150nm以下、特に好ましくは80nm以上130nm以下である。

30

[BGR分光について]

本発明においては、色再現良好なBGR光電変換膜、即ち青色光電変換膜、緑色光電変換膜、赤色光電変換膜の3層を積層した光電変換素子を好ましく用いることができる。

【0091】

各光電変換膜は例えば、前述した分光吸収及び/または分光感度特性を有する場合が好ましい。

【0092】

[積層構造]

本発明において、好ましくは少なくとも2つの光電変換膜が積層している光電変換素子を用いる場合である。積層撮像素子は特に制限はなく、この分野で用いられているものは全て適用できるが、好ましくはBGR3層積層構造であり、BGR積層構造の好ましい例を図1に示す。

40

【0093】

つぎに、本発明に係る固体撮像素子は、例えば、本実施の態様で示されるような光電変換膜を有する。そして、図1に示されるような固体撮像素子は、走査回路部の上に積層型光電変換膜が設けられる。走査回路部は、半導体基板上にMOSトランジスタが各画素単位に形成された構成や、あるいは、撮像素子としてCCDを有する構成を適宜採用することができる。

50

## 【 0 0 9 4 】

例えばM O Sトランジスタを用いた固体撮像素子の場合、電極を透過した入射光によって光電変換膜の中に電荷が発生し、電極に電圧を印加することにより電極と電極との間に生じる電界によって電荷が光電変換膜の中を電極まで走行し、さらにM O Sトランジスタの電荷蓄積部まで移動し、電荷蓄積部に電荷が蓄積される。電荷蓄積部に蓄積された電荷は、M O Sトランジスタのスイッチングにより電荷読み出し部に移動し、さらに電気信号として出力される。これにより、フルカラーの画像信号が、信号処理部を含む固体撮像装置に入力される。

## 【 0 0 9 5 】

これらの積層撮像素子については、特開昭58 - 103165号公報の第2図及び特開昭58 - 103166号公報の第2図等で代表される固体カラー撮像素子も適用できる。

10

## 【 0 0 9 6 】

上記の積層型撮像素子好ましくは3層積層型撮像素子の製造工程については特開2002 - 83946号公報記載の方法(同公報の図7 ~ 23及び段落番号0026 ~ 0038参照)が適用できる。

## 【 0 0 9 7 】

また、本発明の素子は第一の波長領域の光を検出する第一の受光部と、第二の波長領域の光を検出する第二の受光部と、第三の波長領域の光を検出する第三の受光部を有し、該第一の受光部が一般式(I)で表されるキナクリドン誘導体または一般式(II)で表されるキナゾリン誘導体からなる正孔輸送性材料と、該正孔輸送性材料の吸収スペクトルの極大波長以下に吸収スペクトルの極大波長を有する電子輸送材料からなる有機光電変換膜であり、該第二、第三の受光部はシリコン基板内に形成された受光部であってもよい。(光電変換素子)

20

以下に本発明の好ましい態様の撮像素子について説明する。

## 【 0 0 9 8 】

本発明の撮像素子は電磁波吸収/光電変換部位と光電変換により生成した電荷の電荷蓄積/転送/読み出し部位よりなる。

## 【 0 0 9 9 】

本発明において電磁波吸収/光電変換部位は、少なくとも青光、緑光、赤光を各々吸収し光電変換することができる少なくとも2層の積層型構造を有する。青光吸収層(B)は少なくとも400 ~ 500 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ーク波長の吸収率は50%以上である。緑光吸収層(G)は少なくとも500 ~ 600 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ーク波長の吸収率は50%以上である。赤光吸収層(R)は少なくとも600 ~ 700 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ーク波長の吸収率は50%以上である。これらの層の序列はいずれの序列でも良く、3層積層型構造の場合は上層からBGR、BRG、GBR、GRB、RBG、RGBの序列が可能である。好ましくは最上層がGである。2層積層型構造の場合は上層がR層の場合は下層が同一平面状にBG層、上層がB層の場合は下層が同一平面状にGR層、上層がG層の場合は下層が同一平面状にBR層が形成される。好ましくは上層がG層で下層が同一平面状にBR層である。このように下層の同一平面状に2つの光吸収層が設けられる場合には上層の上もしくは上層と下層の間に色分別できるフィルタ層を例えばモザイク状に設けることが好ましい。場合により4層目以上の層を新たな層としてもしくは同一平面状に設けることが可能である。

30

40

## 【 0 1 0 0 】

本発明における電荷蓄積/転送/読み出し部位は電磁波吸収/光電変換部位の下に設ける。下層の電磁波吸収/光電変換部位が電荷蓄積/転送/読み出し部位を兼ねることは好ましい。

## 【 0 1 0 1 】

本発明において電磁波吸収/光電変換部位は有機層または無機層または有機層と無機層の混合よりなる。有機層がB/G/R層を形成していても良いし無機層がB/G/R層を

50

形成していても良い。好ましくは有機層と無機層の混合である。この場合、基本的には有機層が1層の時は無機層は1層または2層であり、有機層が2層の時は無機層は1層である。有機層と無機層が1層の場合には無機層が同一平面状に2色以上の電磁波吸収/光電変換部位を形成する。好ましくは上層が有機層でG層であり、下層が無機層で上からB層、R層の序列である。場合により4層目以上の層を新たな層として、もしくは同一平面状に設けることが可能である。有機層がB/G/R層を形成する場合には、その下に電荷蓄積/転送/読み出し部位を設ける。電磁波吸収/光電変換部位として無機層を用いる場合には、この無機層が電荷蓄積/転送/読み出し部位を兼ねる。

【0102】

本発明において、上記で説明した素子のなかで特に好ましい一つの態様は以下の通りである。

【0103】

少なくとも2つの電磁波吸収/光電変換部位を有し、これらのうち少なくとも一つの部位が本発明の素子(撮像素子)の場合である。

【0104】

さらに、少なくとも2つの電磁波吸収/光電変換部位が少なくとも2層の積層型構造を有する素子の場合が好ましい。さらに、上層が緑光を吸収し光電変換することができる部位からなる素子である場合が好ましい。

【0105】

また、特に好ましくは、少なくとも3つの電磁波吸収/光電変換部位を有し、これらのうち少なくとも一つの部位が本発明の素子(撮像素子)の場合である。

さらに、上層が緑光を吸収し光電変換することができる部位からなる素子である場合が好ましい。さらに、3つのうち少なくとも2つの電磁波吸収/光電変換部位が無機層(好ましくはシリコン基盤内に形成されている)の場合である。

(本発明の好ましい撮像素子)

本発明の好ましい撮像素子について図2により説明する。13はシリコン単結晶基盤でありB光とR光の電磁波吸収/光電変換部位と光電変換により生成した電荷の電荷蓄積/転送/読み出し部位を兼ねている。通常、p型のシリコン基盤が用いられる。21、22、23はシリコン基盤中に設けられたn層、p層、n層を各々示す。21のn層はR光の信号電荷の蓄積部でありpn接合により光電変換されたR光の信号電荷を蓄積する。蓄積された電荷は26に示したトランジスタを介して19のメタル配線により27の信号読み出しパッドに接続される。23のn層はB光の信号電荷の蓄積部でありpn接合により光電変換されたB光の信号電荷を蓄積する。蓄積された電荷は26に類似のトランジスタを介して19のメタル配線により27の信号読み出しパッドに接続される。ここでp層、n層、トランジスタ、メタル配線等は模式的に示したが、それぞれが前論で詳述したように、構造等は適宜最適なものが選ばれる。B光、R光はシリコン基盤の深さにより分別しているのでpn接合等のシリコン基盤からの深さ、ドーパ濃度の選択などは重要である。12はメタル配線を含む層であり酸化珪素、窒化珪素等を主成分とする層である。12の層の厚みは薄いほど好ましく5 $\mu$ 以下、好ましくは3 $\mu$ 以下、さらに好ましくは2 $\mu$ 以下である。11も同様に酸化珪素、窒化珪素等を主成分とする層である。11と12の層にはG光の信号電荷をシリコン基盤に送るためのプラグが設けられている。プラグは11と12の層の間で16のパッドにより接続されている。プラグはタンゲステンを主成分としたものが好ましく用いられる。パッドはアルミニウムを主成分としたものが好ましく用いられる。前述したメタル配線も含めてバリア層が設けられていることが好ましい。15のプラグを通して送られるG光の信号電荷はシリコン基盤中の25に示したn層に蓄積される。25に示したn層は24に示したp層により分離されている。蓄積された電荷は26に類似のトランジスタを介して19のメタル配線により27の信号読み出しパッドに接続される。24と25のpn接合による光電変換は雑音となるために11の層中に17に示した遮光膜が設けられる。遮光膜は通常、タンゲステン、アルミニウム等を主成分としたものが用いられる。12の層の厚みは薄いほど好ましく3 $\mu$ 以下、好ましくは2 $\mu$ 以下、さ

10

20

30

40

50

らに好ましくは $1\ \mu$ 以下である。27の信号読み出しパッドはB、G、R信号別に設ける方が好ましい。以上のプロセスは従来公知のプロセス、いわゆるCMOSプロセスにより調製できる。

#### 【0106】

G光の電磁波吸収/光電変換部位は6、7、8、9、10、14により示される。6と14は透明電極であり、各々、対向電極、画素電極に相当する。画素電極14は透明電極であるが、15のプラグと電氣的接続を良好にするために接続部にアルミニウム、モリブデン等の部位が必要な場合が多い。これらの透明電極間には18の接続電極、20の対向電極パッドからの配線を通じてバイアスがかけられる。対向電極6に対して画素電極14に正のバイアスをかけて25に電子が蓄積できる構造が好ましい。この場合7は電子プロッキング層、8がp層、9がn層、10が正孔プロッキング層であり、有機層の代表的な層の構成を示した。7、8、9、10から成る有機層の厚みは好ましくは合わせて $0.5\ \mu$ 以下、より好ましくは $0.3\ \mu$ 以下、特に好ましくは $0.2\ \mu$ 以下である。6の透明対向電極、14の透明画素電極の厚みは特に好ましくは $0.2\ \mu$ 以下である。3、4、5は窒化珪素等を主成分とする保護膜である。これらの保護膜により、有機層を含む層の製造プロセスが容易となる。特にこれらの層は18等の接続電極作成時のレジストパターン作成、エッチング時等の有機層に対するダメージを低減させることができる。また、レジストパターン作成、エッチング等を避けるために、マスクによる製造も可能である。3、4の保護膜の厚みは上述した条件を満足する限りにおいて、好ましくは $0.5\ \mu$ 以下である。

#### 【0107】

3は18の接続電極の保護膜である。2は赤外カット誘電体多層膜である。1は反射防止膜である。1、2、3の層の厚みは合わせて $1\ \mu$ 以下が好ましい。

#### 【0108】

以上の図面-1で説明した撮像素子はG画素が4画素に対してB画素とR画素が1画素の構成となっている。G画素が1画素に対してB画素とR画素が1画素の構成となっても良いし、G画素が3画素に対してB画素とR画素が1画素の構成となっても良いし、G画素が2画素に対してB画素とR画素が1画素の構成となっても良い。さらには任意の組み合わせでも良い。以上は本発明の好ましい態様を示すものであるが、これに限定されるものではない。

#### (電極)

本発明の有機層からなる電磁波吸収/光電変換部位は1対の電極に挟まれており、各々が画素電極と対向電極を形成している。好ましくは下層が画素電極である。

#### 【0109】

対向電極は正孔輸送性光電変換膜または正孔輸送層から正孔を取り出すことが好ましく、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができる材料である。画素電極は電子輸送性光電変換層または電子輸送層から電子を取り出すことが好ましく、電子輸送性光電変換層、電子輸送層などの隣接する層との密着性や電子親和力、イオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。これらの具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、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、シリコン化合物およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITO、IZOが好ましい。膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常 $10\ \text{nm}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下の範囲のものが好ましく、より好ましくは $30\ \text{nm}$ 以上 $500\ \text{nm}$ 以下であり、更に好ましくは $50\ \text{nm}$ 以上 $300\ \text{nm}$ 以下である。

画素電極、対向電極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えば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)、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。ITOの場合、

UV - オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。

【0110】

本発明においては透明電極膜をプラズマフリーで作製することが好ましい。プラズマフリーで透明電極膜を作成することで、プラズマが基板に与える影響を少なくすることができる。ここで、プラズマフリーとは、透明電極膜の成膜中にプラズマが発生しないか、また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。

【0111】

透明電極膜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蒸着装置また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。

【0112】

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。

【0113】

本発明の有機電磁波吸収/光電変換部位の電極についてさらに詳細に説明する。有機層の光電変換膜は、画素電極膜、対向電極膜により挟まれ、電極間材料等を含むことができる。画素電極膜とは、電荷蓄積/転送/読み出し部位が形成された基板上方に作成された電極膜のことで、通常1ピクセルごとに分割される。これは、光電変換膜により変換された信号電荷を電荷蓄積/転送/信号読出回路基板上に1ピクセルごとに読み出すことで、画像を得るためである。

【0114】

対向電極膜とは、光電変換膜を画素電極膜と共にさみこむことで信号電荷と逆の極性を持つ信号電荷を吐き出す機能をもっている。この信号電荷の吐き出しは各画素間で分割する必要がないため、通常、対向電極膜は各画素間で共通にすることができる。そのため、共通電極膜（コモン電極膜）と呼ばれることもある。

【0115】

光電変換膜は、画素電極膜と対向電極膜との間に位置する。光電変換機能は、この光電変換膜と画素電極膜及び対向電極膜により機能する。

【0116】

光電変換膜積層の構成例としては、まず基板上に積層される有機層が一つの場合として、基板から画素電極膜（基本的に透明電極膜）、光電変換膜、対向電極膜（透明電極膜）を順に積層した構成が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0117】

さらに、基板上に積層される有機層が2つの場合、例えば、基板から画素電極膜（基本的に透明電極膜）、光電変換膜、対向電極膜（透明電極膜）、層間絶縁膜、画素電極膜（基本的に透明電極膜）、光電変換膜、対向電極膜（透明電極膜）を順に積層した構成が挙げられる。

【0118】

10

20

30

40

50

本発明の光電変換部位を構成する透明電極膜の材料は、プラズマフリーである成膜装置、EB蒸着装置、及びパルスレーザー蒸着装置により成膜できるものが好ましい。例えば、金属、合金、金属酸化物、金属窒化物、金属ホウ化物、有機導電性化合物、これらの混合物等が好適に挙げられ、具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウムタングステン（IWO）等の導電性金属酸化物、窒化チタン等の金属窒化物、金、白金、銀、クロム、ニッケル、アルミニウム等の金属、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、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、ポリピロロル等の有機導電性材料、これらとITOとの積層物、などが挙げられる。また、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）等に詳細に記載されているものを用いても良い。

10

## 【0119】

透明電極膜の材料として特に好ましいのは、ITO、IZO、 $\text{SnO}_2$ 、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）、 $\text{ZnO}$ 、AZO（Alドープ酸化亜鉛）、GZO（ガリウムドープ酸化亜鉛）、 $\text{TiO}_2$ 、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）のいずれかの材料である。透明電極膜の光透過率は、その透明電極膜を含む撮像素子に含まれる光電変換膜の光電変換光吸収ピーク波長において、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。また、透明電極膜の表面抵抗は、画素電極であるか対向電極であるか、さらには電荷蓄積/転送・読み出し部位がCCD構造であるかCMOS構造であるか等により好ましい範囲は異なる。対向電極に使用し電荷蓄積/転送/読み出し部位がCMOS構造の場合には10000 / 以下が好ましく、より好ましくは、1000 / 以下である。対向電極に使用し電荷蓄積/転送/読み出し部位がCCD構造の場合には1000 / 以下が好ましく、より好ましくは、100 / 以下である。画素電極に使用する場合には1000000 / 以下が好ましく、より好ましくは、100000 / 以下である。

20

## 【0120】

透明電極膜成膜時の条件について触れる。透明電極膜成膜時の基板温度は500 以下が好ましく、より好ましくは、300 以下で、さらに好ましくは200 以下、さらに好ましくは150 以下である。また、透明電極膜成膜中にガスを導入しても良く、基本的にそのガス種は制限されないが、Ar、He、酸素、窒素などを用いることができる。また、これらのガスの混合ガスを用いても良い。特に酸化物の材料の場合は、酸素欠陥が入ることが多いので、酸素を用いることが好ましい。

30

## (無機層)

電磁波吸収/光電変換部位としての無機層について説明する。この場合、上層の有機層を通過した光を無機層で光電変換することになる。無機層としては結晶シリコン、アモルファスシリコン、GaAsなどの化合物半導体のpn接合またはpin接合が一般的に用いられる。積層型構造としてUS特許5965875号に開示されている方法を採用することができる。すなわちシリコンの吸収係数の波長依存性を利用して積層された受光部を形成し、その深さ方向で色分離を行う構成である。この場合、シリコンの光進入深さで色分離を行っているため積層された各受光部で検知するスペクトル範囲はブロードとなる。しかしながら、前述した有機層を上層に用いることにより、すなわち有機層を透過した光をシリコンの深さ方向で検出することにより色分離が顕著に改良される。特に有機層にG層を配置すると有機層を投下する光はB光とR光になるためにシリコンでの深さ方向での光の分別はBR光のみとなり色分離が改良される。有機層がB層またはR層の場合でもシリコンの電磁波吸収/光電変換部位を深さ方向で適宜選択することにより顕著に色分離が改良される。有機層が2層の場合にはシリコンでの電磁波吸収/光電変換部位としての機能は基本的には1色で良く、好ましい色分離が達成できる。

40

## 【0121】

無機層は好ましくは、半導体基板内の深さ方向に、画素毎に複数のフォトダイオードが

50

重層され、前記複数のフォトダイオードに吸収される光によって各フォトダイオードに生じる信号電荷に応じた色信号を外部に読み出す構造である。好ましくは、前記複数のフォトダイオードは、B光を吸収する深さに設けられる第1のフォトダイオードと、R光を吸収する深さに設けられる第2のフォトダイオードの少なくとも1つとを含み、前記複数のフォトダイオードの各々に生じる前記信号電荷に応じた色信号を読み出す色信号読み出し回路を備えることが好ましい。この構成により、カラーフィルタを用いることなく色分離を行うことができる。又、場合によっては、負感度成分の光も検出することができるため、色再現性の良いカラー撮像が可能となる。又、本発明においては、前記第1のフォトダイオードの接合部は、前記半導体基板表面から約0.2 μmまでの深さに形成され、前記第2のフォトダイオードの接合部は、前記半導体基板表面から約2 μmまでの深さに形成

10

#### 【0122】

無機層についてさらに詳細に説明する。無機層の好ましい構成としては、光伝導型、p-n接合型、ショットキー接合型、PIN接合型、MSM(金属-半導体-金属)型の受光素子やフォトランジスタ型の受光素子が挙げられる。本発明では、単一の半導体基板内に、第1導電型の領域と、前記第1導電型と逆の導電型である第2導電型の領域とを交互に複数積層し、前記第1導電型及び第2導電型の領域の各接合面を、それぞれ異なる複数の波長帯域の光を主に光電変換するために適した深さに形成してなる受光素子を用いることが好ましい。単一の半導体基板としては、単結晶シリコンが好ましく、シリコン基板の深さ方向に依存する吸収波長特性を利用して色分離を行うことができる。

20

#### 【0123】

無機半導体として、InGa<sub>x</sub>N系、InAlN系、InAlP系、又はInGaAlP系の無機半導体を用いることもできる。InGa<sub>x</sub>N系の無機半導体は、Inの含有組成を適宜変更し、青色の波長範囲内に極大吸収値を有するよう調整されたものである。すなわち、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N(0 < x < 1)の組成となる。このような化合物半導体は、有機金属気相成長法(MOCVD法)を用いて製造される。Gaと同じ13族原料のAlを用いる窒化物半導体のInAlN系についても、InGa<sub>x</sub>N系と同様に短波長受光部として利用することができる。また、GaAs基板に格子整合するInAlP、InGaAlPを用いることもできる

無機半導体は、埋め込み構造となってもよい。埋め込み構造とは、短波長受光部部分の両端を短波長受光部とは異なる半導体で覆われる構成のものをいう。両端を覆う半導体としては、短波長受光部のバンドギャップ波長より短い又は同等のバンドギャップ波長を有する半導体であることが好ましい。

30

#### 【0124】

有機層と無機層とは、どのような形態で結合されていてもよい。また、有機層と無機層との間には、電氣的に絶縁するために、絶縁層を設けることが好ましい。

#### 【0125】

接合は、光入射側から、npn、又はpnpnとなっていることが好ましい。特に、表面にp層を設け表面の電位を高くしておくことで、表面付近で発生した正孔、及び暗電流をトラップすることができ暗電流を低減できるため、pnpn接合とすることがより好ましい。

40

#### 【0126】

このようなフォトダイオードは、p型シリコン基板表面から順次拡散される、n型層、p型層、n型層、p型層をこの順に深く形成することで、pn接合ダイオードがシリコンの深さ方向にpnpnの4層が形成される。ダイオードに表面側から入射した光は波長の長いものほど深く侵入し、入射波長と減衰係数はシリコン固有の値を示すので、pn接合面の深さが可視光の各波長帯域をカバーするように設計する。同様に、n型層、p型層、n型層の順に形成することで、npnの3層の接合ダイオードが得られる。ここで、n型層から光信号を取り出し、p型層はアースに接続する。

#### 【0127】

50

また、各領域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。

(補助層)

本発明においては、好ましくは電磁波吸収/光電変換部位の最上層に紫外線吸収層および/または赤外線吸収層を有する。紫外線吸収層は少なくとも400nm以下の光を吸収または反射することができ、好ましくは400nm以下の波長域での吸収率は50%以上である。赤外線吸収層は少なくとも700nm以上の光を吸収または反射することができ、好ましくは700nm以上の波長域での吸収率は50%以上である。

【0128】

これらの紫外線吸収層、赤外線吸収層は従来公知の方法によって形成できる。例えば基板上にゼラチン、カゼイン、グリユーあるいはポリビニルアルコールなどの親水性高分子物質からなる媒染層を設け、その媒染層に所望の吸収波長を有する色素を添加もしくは染色して着色層を形成する方法が知られている。さらには、ある種の着色材が透明樹脂中に分散されてなる着色樹脂を用いた方法が知られている。例えば、特開昭58-46325号公報、特開昭60-78401号公報、特開昭60-184202号公報、特開昭60-184203号公報、特開昭60-184204号公報、特開昭60-184205号公報等に示されている様に、ポリアミノ系樹脂に着色材を混合した着色樹脂膜を用いることができる。感光性を有するポリイミド樹脂を用いた着色剤も可能である。

【0129】

特公平7-113685記載の感光性を有する基を分子内に持つ、200以下にて硬化膜を得ることのできる芳香族系のポリアミド樹脂中に着色材料を分散すること、特公平7-69486記載の含量を分散着色樹脂を用いることも可能である。

【0130】

本発明においては好ましくは誘電体多層膜が用いられる。誘電体多層膜は光の透過の波長依存性がシャープであり、好ましく用いられる。

【0131】

各電磁波吸収/光電変換部位は絶縁層により分離されていることが好ましい。絶縁層は、ガラス、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルホン、ポリプロピレン等の透明性絶縁材料を用いて形成することができる。窒化珪素、酸化珪素等も好ましく用いられる。プラズマCVDで製膜した窒化珪素は緻密性が高く透明性も良いために本発明においては好ましく用いられる。

【0132】

酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリバラキシレン、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜、さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性プラスチック、金属などで素子部分をカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。この場合吸水性の高い物質をパッケージング内に存在させることも可能である。

【0133】

更に、マイクロレンズアレイを受光素子の上部に形成することにより、集光効率を向上させることができるため、このような態様も好ましい。

(電荷蓄積/転送/読み出し部位)

電荷転送/読み出し部位については特開昭58-103166、特開昭58-103165、特開2003-332551等を参考にすることができる。半導体基板上にMOSトランジスタが各画素単位に形成された構成や、あるいは、素子としてCCDを有する構成を適宜採用することができる。例えばMOSトランジスタを用いた撮像素子の場合、電極を透過した入射光によって光導電膜の中に電荷が発生し、電極に電圧を印加することにより電極と電極との間に生じる電界によって電荷が光導電膜の中を電極まで走行し、

10

20

30

40

50



さらにMOSトランジスタの電荷蓄積部まで移動し、電荷蓄積部に電荷が蓄積される。電荷蓄積部に蓄積された電荷は、MOSトランジスタのスイッチングにより電荷読み出し部に移動し、さらに電気信号として出力される。これにより、フルカラーの画像信号が、信号処理部を含む固体撮像装置に入力される。

【0134】

一定量のバイアス電荷を蓄積ダイオードに注入して(リフレッシュモード)おき、一定の電荷を蓄積(光電変換モード)後、信号電荷を読み出すことが可能である。受光素子そのものを蓄積ダイオードとして用いることもできるし、別途、蓄積ダイオードを付設することもできる。

【0135】

信号の読み出しについてさらに詳細に説明する。信号の読み出しは、通常のカラードリフト読み出し回路を用いることができる。受光部で光/電気変換された信号電荷もしくは信号電流は、受光部そのものもしくは付設されたキャパシタで蓄えられる。蓄えられた電荷は、X-Yアドレス方式を用いたMOS型撮像素子(いわゆるCMOSセンサ)の手法により、画素位置の選択とともに読み出される。他には、アドレス選択方式として、1画素ずつ順次マルチプレクサスイッチとデジタルシフトレジスタで選択し、共通の出力線に信号電圧(または電荷)として読み出す方式が挙げられる。2次元にアレイ化されたX-Yアドレス操作の撮像素子がCMOSセンサとして知られる。これは、X-Yの交点に接続された画素に儲けられたスイッチは垂直シフトレジスタに接続され、垂直走査シフトレジスタからの電圧でスイッチがオンすると同じ行に儲けられた画素から読み出された信号は、列方向の出力線に読み出される。この信号は水平走査シフトレジスタにより駆動されるスイッチを通して順番に出力端から読み出される。

【0136】

出力信号の読み出しには、フローティングディフュージョン検出器や、フローティングゲート検出器を用いることができる。また画素部分に信号増幅回路を設けることや、相関二重サンプリング(Correlated Double Sampling)の手法などにより、S/Nの向上をはかることができる。

【0137】

信号処理には、ADC回路によるガンマ補正、AD変換機によるデジタル化、輝度信号処理や、色信号信号処理を施すことができる。色信号処理としては、ホワイトバランス処理や、色分離処理、カラーマトリックス処理などが挙げられる。NTSC信号に用いる際は、RGB信号をYIQ信号の変換処理を施すことができる。

【0138】

電荷転送・読み出し部位は電荷の移動度が $100\text{cm}^2/\text{volt}\cdot\text{sec}$ 以上であることが必要であり、この移動度は、材料をIV族、III-V族、II-VI族の半導体から選択することによって得ることができる。その中でも微細化技術が進んでいることと、低コストであることからシリコン半導体(Si半導体共記す)が好ましい。電荷転送・電荷読み出しの方式は数多く提案されているが、何れの方式でも良い。特に好ましい方式はCMOS型あるいはCCD型のデバイスである。更に本発明の場合、CMOS型の方が高速読み出し、画素加算、部分読み出し、消費電力などの点で好ましいことが多い。

(接続)

電磁波吸収・光電変換部位と電荷転送・読み出し部位を連結する複数のコンタクト部位はいずれの金属で連結してもよいが、銅、アルミ、銀、金、クロム、タングステンの中から選択するのが好ましく、特に銅が好ましい。複数の電磁波吸収・光電変換部位に応じて、それぞれのコンタクト部位を電荷転送・読み出し部位との間に設置する必要がある。青・緑・赤光の複数感光ユニットの積層構造を採る場合、青光用取り出し電極と電荷転送・読み出し部位の間、緑光用取り出し電極と電荷転送・読み出し部位の間および赤光用取り出し電極と電荷転送・読み出し部位の間をそれぞれ連結する必要がある。

(プロセス)

本発明の積層撮像素子は、公知の集積回路などの製造に用いるいわゆるマイクロファブリ

10

20

30

40

50

ケーションプロセスにしたがって製造することができる。基本的には、この方法は活性光や電子線などによるパターン露光（水銀の  $i, g$  輝線、エキシマレーザー、さらにはX線、電子線）、現像及び/又はバーニングによるパターン形成、素子形成材料の配置（塗設、蒸着、スパッタ、CVなど）、非パターン部の材料の除去（熱処理、溶解処理など）の反復操作による。

（用途）

デバイスのチップサイズは、ブローニーサイズ、135サイズ、APSサイズ、1/1.8インチ、さらに小型のサイズでも選択することができる。本発明の積層撮像素子の画素サイズは複数の電磁波吸収・光電変換部位の最大面積に相当する円相当直径で表す。いずれの画素サイズであっても良いが、2 - 20ミクロンの画素サイズが好ましい。さらに好ましくは2 - 10ミクロンであるが、3 - 8ミクロンが特に好ましい。

10

【0139】

画素サイズが20ミクロンを超えると解像力が低下し、画素サイズが2ミクロンよりも小さくてもサイズ間の電波干渉のためか解像力が低下する。

【0140】

本発明の撮像素子は、デジタルスチルカメラに利用することが出来る。また、TVカメラに用いることも好ましい。その他の用途として、デジタルビデオカメラ、下記用途などでの監視カメラ（オフィスビル、駐車場、金融機関・無人契約機、ショッピングセンター、コンビニエンスストア、アウトレットモール、百貨店、パチンコホール、カラオケボックス、ゲームセンター、病院）、その他各種のセンサー（テレビドアホン、個人認証用センサー、ファクトリーオートメーション用センサー、家庭用ロボット、産業用ロボット、配管検査システム）、医療用センサー（内視鏡、眼底カメラ）、テレビ会議システム、テレビ電話、カメラつきケータイ、自動車安全走行システム（バックガイドモニタ、衝突予測、車線維持システム）、テレビゲーム用センサーなどの用途に用いることが出来る。

20

【0141】

中でも、本発明の撮像素子は、テレビカメラ用途としても適するものである。その理由は、色分解光学系を必要としないためにテレビカメラの小型軽量化を達成することが出来るためである。また、高感度で高解像力を有することから、ハイビジョン放送用テレビカメラに特に好ましい。この場合のハイビジョン放送用テレビカメラとは、デジタルハイビジョン放送用カメラを含むものである。

30

【0142】

更に、本発明の撮像素子においては、光学ローパスフィルターを不要とすることが出来る、更なる高感度、高解像力が期待できる点で好ましい。

【0143】

更に、本発明の撮像素子においては厚みを薄くすることが可能であり、かつ色分解光学系が不要となる為、「日中と夜間のように異なる明るさの環境」、「静止している被写体と動いている被写体」など、異なる感度が要求される撮影シーン、その他分光感度、色再現性に対する要求が異なる撮影シーンに対して、本発明の撮像素子を交換して撮影する事により1台のカメラにて多様な撮影のニーズにこたえることが出来、同時に複数台のカメラを持ち歩く必要がない為、撮影者の負担も軽減する。交換の対象となる撮像素子としては、上記の他に赤外光撮影用、白黒撮影用、ダイナミックレンジの変更を目的に交換撮像素子を用意することが出来る。

40

【0144】

本発明のTVカメラは、映像情報メディア学会編、テレビジョンカメラの設計技術（1999年8月20日、コロナ社発行、ISBN 4-339-00714-5）第2章の記述を参考にし、例えば図2.1テレビカメラの基本的な構成の色分解光学系及び撮像デバイスの部分を、本発明の撮像素子と置き換えることにより作製することができる。

【0145】

上述の積層された受光素子は、配列することで撮像素子として利用することができるだけでなく、単体としてバイオセンサや化学センサなどの光センサやカラー受光素子として

50

も利用可能である。

【実施例】

以下に本発明の実施例について説明するが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。なお、以下、素子No. 101、102、及び105-107は、「参考例」と読み替えるものとする。

【実施例1】

【0146】

洗浄したITO基板を蒸着装置に入れ、本発明キナクリドン化合物(S-9)を100nm蒸着し、その上にAlq(アルミニウムキノリン)を50nm蒸着し、有機p-n積層型光電変換層を作成した。つぎに、有機薄膜上にパターンニングしたマスク(発光面積が2mm×2mmとなるマスク)を設置し、蒸着装置内でアルミニウムを500nmを蒸着し、引き続き乾燥剤を入れ素子を封止し、光電変換素子を作製した(素子No. 101)。

10

【0147】

(S-9)を(S-8)に替え、光電変換素子を作製した(素子No. 102)。

【実施例2】

【0148】

上記と同様にして、(S-9)を100nm蒸着後、BAIqを50nm蒸着し、引き続き電子輸送材料(E-1)を70nm蒸着、上記と同様にしアルミニウム電極を蒸着封止し光電変換素子を作製した(素子No. 103)。

20

【実施例3】

【0149】

実施例2と同様にして、(S-9)を100nm蒸着し、次に電子輸送材料24.を100nm蒸着後、アルミ電極を蒸着、封止し、光電変換素子を作成した(素子No. 104)。

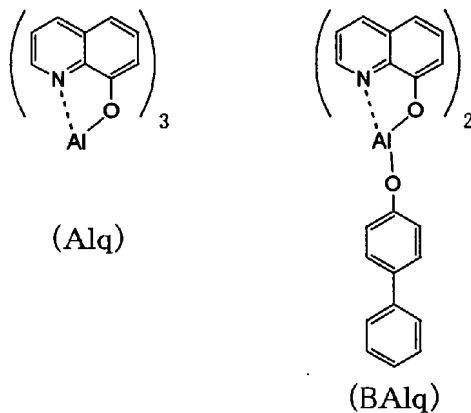
【0150】

素子No. 103の(S-9)を(S-3)、(S-6)、(S-25)、(S-8)、(S-10)に替え、同様の素子を作成した(素子No. 105、106、107、108、109)。

【0151】

【化11】

30



40

【0152】

次に以下のようにして各素子を評価した。

【0153】

ITO側をマイナス、アルミニウム電極側をプラスとし10Vのバイアスを印可した。

【0154】

オプテル製太陽電池評価装置を使用し、外部量子効率(IPCE)の波長依存性を評価した。得られた光電変換スペクトルを用いてシミュレーションを行い、BGR素子とした

50

ときの分光特性を評価し、色再現性のレベル（分光特性）を、 $\Delta$ 、 $\times$ で表した。また、耐久性はソーラーシミュレータを用いAM01.5G、100mW/m<sup>2</sup>の光を24h連続照射し、外部量子効率の低下の度合いを、 $\Delta$ 、 $\times$ で表した。それら結果を表1に示す。

【0155】

【表1】

表1

素子 No.	p型化合物	n型化合物	長波長端400nm以下の電子輸送材料	外部量子効率	分光特性	耐久性
101	S-9	Alq	無し	15%	$\Delta$	$\circ$
102	S-8	Alq	無し	16%	$\Delta$	$\circ$
103	S-9	BAlq	24.	18%	$\circ \sim \Delta$	$\circ$
104	S-9	無し	24.	16%	$\circ$	$\circ$
105	S-3	無し	24.	12%	$\circ$	$\circ$
106	S-6	無し	24.	10%	$\circ$	$\circ$
107	S-25	無し	24.	14%	$\circ$	$\circ$
108	S-8	無し	24.	19%	$\circ$	$\circ$
109	S-10	無し	24.	18%	$\circ$	$\circ$

【0156】

本実施例の素子は緑色領域に分光感度を有し、特開2003-234460号公報の実施例記載の緑色領域に光感度を有するローダミン6G/ポリシラン光電変換膜の素子（効率1%）に比較し、明らかに高効率である。また、吸収の長波長端が400nm以下である電子輸送材料24.を用いた素子は400nm付近に感度を有さず、分光特性に優れる。また、本実施例の素子は良好な耐久性を有する。

【実施例4】

【0157】

洗浄したITO基板を蒸着装置に入れ、本発明のキナクリドン化合物（S-8）を100nm蒸着し、その上に上記と同様にしてアルミニウム電極を蒸着、封止し、光電変換素子を作製した（素子No. 201）。また、次にITO基板の上に、n型光電変換材料Me-PTCを50nm蒸着後、（S-8）を50nm蒸着し、その上にアルミニウム電極を蒸着、封止し光電変換素子を作製した（素子No. 202）。次に、ITO側をプラス、アルミニウム電極側をマイナスとし10Vのバイアスを印可し、シールドボックス中、照射下/無照射下で電流を測定し、S/N比を求めた。すると素子No. 202は40dBであったのに対し、素子No. 201は20dB未満であり、結晶性n型光電変換材料を導入した方がS/Nが優れることが判る。

【0158】

また、同様の設計で緑色に分光感度を有する素子を作製し、赤色用素子、青色用素子と組み合わせることにより、図1の様な三層積層型撮像素子を作製できる。

【0159】

また、同様の本発明の化合物を用い緑色に分光感度を有する素子を作成し、無機の赤色に感光する層と無機の青色に感光する層と組み合わせることにより、図2の様な有機層、無機層混合素子を作成できる。

【図面の簡単な説明】

【0160】

【図1】本発明によるBGR3層積層の光電変換膜積層撮像素子の1画素分の断面模式図である。

【図2】本発明による好ましい撮像素子の断面模式図である。

【符号の説明】

10

20

30

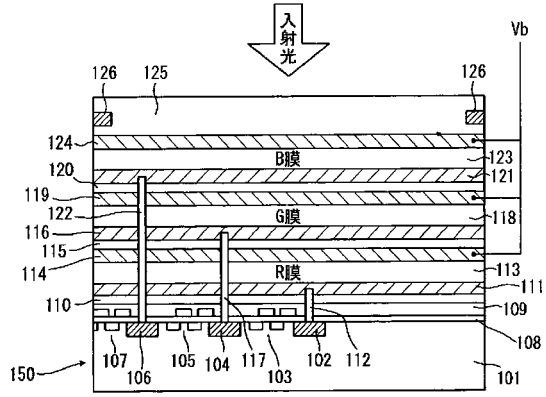
40

50

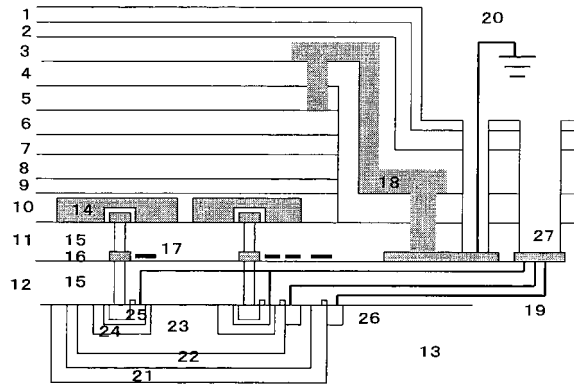
## 【 0 1 6 1 】

1	反射防止膜	
2	赤外カット誘電体多層膜	
3、4、5	保護膜	
6	透明対向電極	
7	電子ブロッキング層	
8	p層	
9	n層	
10	正孔ブロッキング層	
11, 12	メタル配線を含む層	10
13	シリコン単結晶基盤	
14	透明画素電極	
15	プラグ	
16	パッド	
17	遮光膜	
18	接続電極	
19	メタル配線	
20	対向電極パッド	
21	n層	
22	p層	20
23	n層	
24	p層	
25	n層	
26	トランジスタ	
27	信号読み出しパッド	
101	Pウェル層	
102, 104, 106	高濃度不純物領域	
103, 105, 107	MOS回路	
108	ゲート絶縁膜	
109, 110	絶縁膜	30
111, 114, 116, 119, 121, 124,	透明電極膜	
112, 117, 122,	電極	
113, 118, 123	光電変換膜	
110, 115, 120, 125	透明絶縁膜	
126	遮光膜	
150	半導体基板	

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

合議体

審判長 稲積 義登

審判官 吉野 公夫

審判官 岡 崎 輝雄

- (56)参考文献 特開2004-134933(JP,A)  
特開2003-332551(JP,A)  
特開2003-158254(JP,A)  
特開2003-257676(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/00-31/20

H01L 27/14-27/148

H01L 51/42-51/48