

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 51/20
H01L 27/146

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99804817.8

[43] 公开日 2001年5月23日

[11] 公开号 CN 1296645A

[22] 申请日 1999.2.2 [21] 申请号 99804817.8

[30] 优先权

[32] 1998.2.2 [33] US [31] 60/073347

[86] 国际申请 PCT/US99/02242 1999.2.2

[87] 国际公布 WO99/39372 英 1999.8.5

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.30

[71] 申请人 优尼爱克斯公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 俞 钢

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

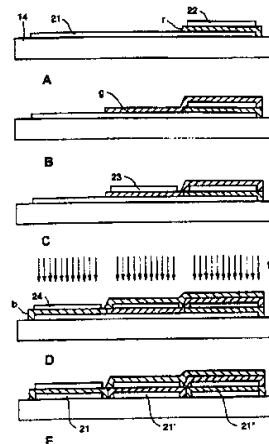
代理人 梁 永 王忠忠

权利要求书 10 页 说明书 27 页 附图页数 15 页

[54] 发明名称 有机半导体图像传感器

[57] 摘要

公布了由有机半导体构成的,具有单色或多种颜色响应的图像传感器。图像传感器由图像传感元件(像素)构成,其中图像传感元件(像素)个个都包含夹在导电电极之间的一个(或多个)有机半导体薄层。这些图像传感器可以与电子或光学器件集成或混成在同一或不同衬底上。来自图像传感器的由输入图像引起的电输出信号,由与电极相连接的电路探测。通过材料选择,通过器件厚度调整和/或通过光学过滤等方法,可以将图像传感元件的光谱响应修正或调节到希望的光谱区域。公布了实现红,绿和蓝全色探测的几种方法。类似的方法可应用于在希望的响应范围和其他希望的光谱范围内的多波段探测(波长复用技术)。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1 由排列在一个共同衬底上的多个有机光传感器构成的一种高像
素密度光学图像传感器，每个上述光传感器都包含一个由具有半导体
特性的有机材料构成的一个有源层，该有源层一侧由第一电极限定，
5 而另一侧由第二电极限定，用一个探测器桥接第一电极和第二电极，
该探测器具有探测响应由光传感器感受到的入射光的、来自光传感器的
电流输出的能力。

2 权利要求 1 所述的图像传感器，其中所述入射光具有多个光谱
波段，而且其中多于一个的光谱波段被传感到。

10 3 一种具有传感多于一个光波长能力的光传感元件，包括以下部
件：

a 一个衬底；

b 部署在衬底上的第一电极；

15 c 部署在第一电极的第一部分上的，具有对应于多于一个的波长
中的第一个波长的一个光学带隙的第一层第一光敏有机材料；

d 部署在第一光敏有机材料层之上的透明第二电极，上述第一电
极，第一层第一光敏有机材料以及上述第二电极构成第一传感器，该
传感器具有在第一个波长的光入射到上述第一类传感器上时产生电
信号的能力；

20 e 部署在第一电极的第二部分上的具有对应于多于一个的波长中
的第二个波长的一个光学带隙的第二层第二光敏有机材料；

f 部署在第二光敏有机材料层之上的透明第三电极，上述第一电
极，上述第二光敏有机材料层以及上述第三电极构成第二传感器，该
传感器具有在第二个波长的光入射到上述第二类传感器上时产生电
25 信号的能力。

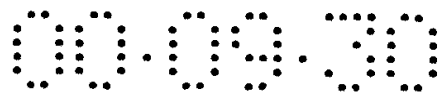
4 权利要求 3 所述的传感元件，可用于完全可见彩色成像，包括：

a 一个衬底；

b 部署在衬底上的第一电极；

30 c 部署在第一电极的第一部分上的，具有位于 700nm 附近的一个
光学带隙的第一层第一光敏有机材料；

d 部署在第一光敏有机材料层之上的透明第二电极，上述第一电
极，第一层第一光敏有机材料以及上述第二电极构成一种红光传感



器，该传感器具有在红光入射到上述红光传感器上时产生电信号的能力；

e 部署在第一电极的第二部分上的，具有位于 600nm 附近的一个光学带隙的第二层第二光敏有机材料；

5 f 部署在第二光敏有机材料层之上的透明第三电极，上述第一电极，上述第二光敏有机材料层以及上述第三电极构成一种绿光传感器，该传感器具有在绿光入射到上述绿光传感器上时产生电信号的能力；

10 g 部署在上述第一电极的第三部分上的，具有位于 500nm 附近的一个光学带隙的第三层第三光敏有机材料；

h 部署在第三光敏有机材料层之上的透明第四电极；上述第一电极，上述第三光敏有机材料层以及上述第四电极构成一种蓝光传感器，该传感器具有在蓝光入射到上述蓝光传感器上时产生电信号的能力。

15 5 权利要求 4 所述的图像传感元件，其中上述第一电极的第一，第二和第三部分是连续的。

6 权利要求 4 所述的图像传感元件，其中上述第一电极的第一，第二和第三部分是分开的。

20 7 权利要求 4 所述的图像传感元件，其中上述第二光敏有机材料层覆盖了红光传感器，并起到短波长截止滤波器的作用，而且其中上述第三光敏有机材料层覆盖了绿光传感器，并起到中波长截止滤波器的作用。

8 具有传感多于一个光波长能力的一种传感元件，包括：

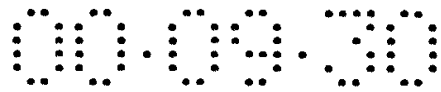
a 一个透明衬底；

25 b 部署在衬底上的透明第一电极；

c 部署在第一电极的第一部分上的，具有对应于多于一个的波长中的第一个波长的一个光学带隙的第一层第一光敏有机材料；

30 d 部署在第一光敏有机材料层之上的透明第二电极；上述第一电极，第一层第一光敏有机材料以及上述第二电极构成第一传感器，该传感器具有在第一个波长的光入射到上述第一类传感器上时产生电信号的能力；

e 部署在第一电极的第二部分上的，层具有对应于多于一个的波



长中的第二个波长的一个光学带隙的第二第二光敏有机材料;

f 部署在第二光敏有机材料层之上的第三电极, 上述第一电极, 上述第二光敏有机材料层以及上述第三电极构成第二传感器, 该传感器具有在第二个波长的光入射到上述第二类传感器上时产生电信号的能力。

5

9 权利要求 8 所述的传感元件, 用于全色可见图像传感, 包括:

a 一个透明衬底;

b 部署在衬底上的第一透明电极;

c 部署在第一电极的第一部分上的, 第一层具有位于 500nm 附近的一个光学带隙的第一光敏有机材料;

10

d 部署在第一光敏有机材料层之上的透明第二电极; 上述第一电极, 第一层第一光敏有机材料以及上述第二电极构成一种蓝光传感器, 该传感器具有在蓝光入射到上述蓝光传感器上时产生电信号的能力。

15

e 部署在第一电极的第二部分上的, 第二层具有位于 600nm 附近的一个光学带隙的第二光敏有机材料;

f 部署在第二光敏有机材料层之上的透明第三电极; 上述第一电极, 上述第二光敏有机材料层以及上述第三电极构成一种绿光传感器, 该传感器具有在绿光入射到上述绿光传感器上时产生电信号的能力;

20

g 部署在上述第一电极的第三部分上的, 第三层具有位于 700nm 附近的一个光学带隙的第三光敏有机材料;

25

h 部署在第三光敏有机材料层之上的第四电极; 上述第一电极, 上述第三光敏有机材料层以及上述第四电极构成一种红光传感器, 该传感器具有在红光入射到上述红光传感器上时产生电信号的能力。

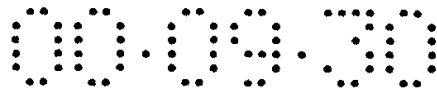
10 权利要求 9 所述的图像传感元件, 其中上述第二光敏有机材料层覆盖了蓝光传感器, 并起到中波长截止滤波器的作用, 而且其中上述第一光敏有机材料层覆盖了蓝光传感器和绿光传感器, 并起到短波长截止滤波器的作用。

30

11 具有传感多于一个光波长能力的一种传感元件, 包括:

a 一个衬底;

b 部署在衬底上的第一电极;



c 部署在第一电极上的，第一层具有对应于多于一个的波长中的第一个波长的一个光学带隙的第一光敏有机材料；

5 d 部署在第一光敏有机材料层之上的透明第二电极；上述第一电极，上述第一层第一光敏有机材料以及上述第二电极构成第一传感器，该传感器具有在第一个波长的光入射到上述第一传感器上时产生电信号的能力；

e 部署在透明第二电极上的，第二层具有对应于多于一个的波长中的第二个波长的一个光学带隙的第二光敏有机材料；

10 f 部署在第二光敏有机材料层之上的透明第三电极；上述第二电极，上述第二光敏有机材料层以及上述第三电极构成第二传感器，该传感器具有在第二个波长的光入射到上述第二传感器上时产生电信号的能力。

12 权利要求 11 所述的一种传感元件，用于全色可见图像传感，包括：

15 a 一个衬底；

b 部署在衬底上的第一电极；

c 部署在第一电极上的，第一层具有位于 700nm 附近的一个光学带隙的第一光敏有机材料；

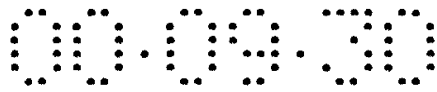
20 d 部署在第一光敏有机材料层之上的透明第二电极；上述第一电极，第一层第一光敏有机材料以及上述第二电极构成一种红光传感器，该传感器具有在红光入射到上述红光传感器上时产生电信号的能力；

e 部署在第二电极上的，第二层具有位于 600nm 附近的一个光学带隙的第二光敏有机材料；

25 f 部署在第二种光敏有机材料层之上的透明第三电极；上述第二电极，上述第二光敏有机材料层以及上述第三电极构成一种绿光传感器，该传感器具有在绿光入射到上述绿光传感器上时产生电信号的能力；

30 g 部署在第三部分电极上的，第三层具有位于 500nm 附近的一个光学带隙的第三光敏有机材料；

h 部署在第三光敏有机材料层之上的第四电极；上述第三电极，上述第三光敏有机材料层以及上述第四电极构成一种蓝光传感器，该



传感器具有在蓝光入射到上述蓝光传感器上时产生电信号的能力。

13 具有传感多于一个光波长能力的一种传感元件，包括：

a 一个透明衬底；

b 部署在衬底上的透明第一电极；

5 c 部署在第一电极上的第一层具有对应于多于一个的波长中的第一个波长的一个光学带隙的第一光敏有机材料；

d 部署在第一光敏有机材料层之上的透明第二电极；上述第一电极，第一层第一光敏有机材料以及上述第二电极构成第一传感器，该传感器具有在第一个波长的光入射到上述第一传感器上时产生电信号的能力；

10

e 部署在第二电极上的，第二层具有对应于多于一个的波长中的第二个波长的一个光学带隙的第二光敏有机材料；

f 部署在第二光敏有机材料层之上的第三电极；上述第一电极，上述第二光敏有机材料层以及上述第三电极构成第二传感器，该传感器具有在第二个波长的电磁辐射入射到上述第二传感器上时产生电信号的能力。

15

14 权利要求 13 所述的一种传感元件，用于全色可见图像传感，包括：

a 一个透明衬底；

20

b 部署在衬底上的第一透明电极；

c 部署在第一电极上的，第一层具有位于 500nm 附近的一个光学带隙的第一种光敏有机材料；

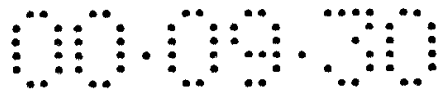
25

d 部署在第一种光敏有机材料层之上的透明第二电极；上述第一电极，第一层第一种光敏有机材料以及上述第二电极构成一种蓝光传感器，该类传感器具有在蓝光入射到上述蓝光传感器上时产生电信号的能力；

e 部署在第二电极上的，第二层具有位于 600nm 附近的一个光学带隙的第二种光敏有机材料；

30

f 部署在第二种光敏有机材料层之上的透明第三电极；上述第二电极，上述第二种光敏有机材料层以及上述第三电极构成一种绿光传感器，该类传感器具有在绿光入射到上述绿光传感器上时产生电信号的能力；



g 部署在第三电极上的，第三层具有位于 700nm 附近的一个光学带隙的第三种光敏有机材料；

h 部署在第三种光敏有机材料层之上的第四电极；上述第三电极，上述第三种光敏有机材料层以及上述第四电极构成一种红光传感器，该类传感器具有在红光入射到上述红光传感器上时产生电信号的能力。

15 具有传感多于一个光波长能力的一种传感元件，包括：

a 一个衬底；

b 部署在衬底上的第一电极；

10 c 部署在第一电极上的，第一层具有对应于多于一个的波长中的第一个波长的一个光学带隙的第一种光敏有机材料；

d 部署在第一种光敏有机材料层之上的透明第二电极；上述第一电极，第一层第一种光敏有机材料以及上述第二电极构成第一类传感器，该类传感器具有在第一个波长的光入射到上述第一类传感器上时产生电信号的能力；

e 部署在第二透明电极上的介电层；

f 部署在上述介电层上的透明第三电极；

g 部署在第三电极上的，第二层具有对应于多于一个的波长中的第二个波长的一个光学带隙的第二种光敏有机材料；

20 h 部署在第二种光敏有机材料层之上的透明第四电极；上述第三电极，上述第二层第二种光敏有机材料以及上述第四电极构成第二类传感器，该类传感器具有在第二个波长的光入射到上述第二类传感器上时产生电信号的能力。

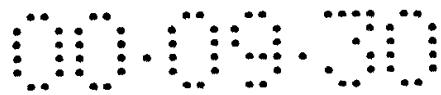
25 16 权利要求 15 中的一种传感元件，适用于全色可见图像传感，包括：

a 一个衬底；

b 部署在衬底上的第一电极；

c 部署在第一电极上的，第一层具有位于 700nm 附近的一个光学带隙的第一种光敏有机材料；

30 d 部署在第一种光敏有机材料层之上的透明第二电极；上述第一电极，第一层第一种光敏有机材料以及上述第二电极构成一种红光传感器，该类传感器具有在红光入射到上述红光传感器上时产生电信号



的能力;

e 部署在第二透明电极上的第一介电层;

f 部署在上述第一介电层上的透明第三电极;

5 g 部署在第三电极上的, 第二层具有位于 600nm 附近的一个光学带隙的第二种光敏有机材料;

h 部署在第二种光敏有机材料层之上的透明第四电极; 上述第三电极, 上述第二种光敏有机材料层以及上述第四电极构成一种绿光传感器, 该类传感器具有在绿光入射到上述绿光传感器上时产生电信号的能力。

10 i 部署在第四电极上的第二介电层;

j 部署在上述第二介电层上的透明第五电极;

k 部署在第五部分电极上的, 第三层具有位于 500nm 附近的一个光学带隙的第三种光敏有机材料;

15 l 部署在第三种光敏有机材料层之上的透明第六电极; 上述第五电极, 上述第三种光敏有机材料层以及上述第六电极构成一种蓝光传感器, 该类传感器具有在蓝光入射到上述蓝光传感器上时产生电信号的能力。

17 具有传感多于一个光波长能力的一种传感元件, 包括:

a 一个透明衬底;

20 b 部署在衬底上的第一透明电极;

c 部署在第一电极上的, 第一层具有对应于多于一个的波长中的第一个波长的一个光学带隙的第一种光敏有机材料;

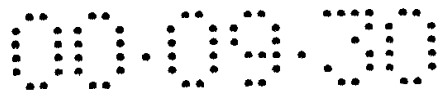
25 d 部署在第一种光敏有机材料层之上的透明第二电极; 上述第一电极, 第一层第一种光敏有机材料以及上述第二电极构成第一类传感器, 该类传感器具有在第一个波长的光入射到上述第一类传感器上时产生电信号的能力;

e 部署在第二透明电极上的介电层;

f 部署在上述介电层上的透明第三电极;

30 g 部署在第三电极上的, 第二层具有对应于多于一个的波长中的第二个波长的一个光学带隙的第二种光敏有机材料;

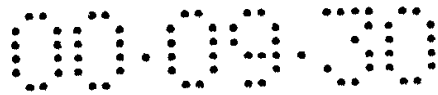
h 部署在第二种光敏有机材料层之上的第四电极; 上述第三电极, 上述第二层第二种光敏有机材料以及上述第四电极构成第二类传



感器，该类传感器具有在第二个波长的光入射到上述第二类传感器上时产生电信号的能力。

18 权利要求 15 所述的一种传感元件，适用于全色可见图像传感，包括：

- 5 a 一个透明衬底；
 b 部署在衬底上的第一透明电极；
 c 部署在第一电极上的，第一层具有位于 700nm 附近的一个光学带隙的第一种光敏有机材料；
 d 部署在第一种光敏有机材料层之上的透明第二电极；上述第一
10 电极，第一层第一种光敏有机材料以及上述第二电极构成一种红光传感器，该类传感器具有在红光入射到上述红光传感器上时产生电信号的能力；
 e 部署在第二透明电极上的第一介电层；
 f 部署在上述第一介电层上的透明第三电极；
15 g 部署在第三电极上的，第二层具有位于 600nm 附近的一个光学带隙的第二种光敏有机材料；
 h 部署在第二种光敏有机材料层之上的透明第四电极；上述第三电极，上述第二种光敏有机材料层以及上述第四电极构成一种绿光传感器，该类传感器具有在绿光入射到上述绿光传感器上时产生电信号
20 的能力；
 i 部署在第四电极上的第二介电层；
 j 部署在上述第二介电层上的透明第五电极；
 k 部署在第五部分电极上的，第三层具有位于 500nm 附近的一个光学带隙的第三种光敏有机材料；
25 l 部署在第三种光敏有机材料层之上的第六电极；上述第五电极，上述第三种光敏有机材料层以及上述第六电极构成一种蓝光传感器，该类传感器具有在蓝光入射到上述蓝光传感器上时产生电信号的能力。
- 19 具有传感多于一个光波长能力的一种传感元件，包括：
- 30 a 第一电极；
 b 部署在第一电极上的光敏有机材料层； 和
 c 部署在光敏有机材料层之上的透明第二电极；上述第一电极，



上述第一种光敏有机材料层以及上述第二电极构成一种传感器，该类传感器具有在包含多个波长的一束光入射到上述第二电极上时产生电信号的能力；以及

5 用于分离上述光束中的几种波长，以便使几种波长中在一个时刻内只有一部分入射到第二电极的设施。

20 权利要求 19 所述的传感元件，其中分离设施是一个滤波器。

21 权利要求 19 所述的传感元件，其中分离设施是多个滤波器。

22 权利要求 19 所述的传感元件，其中分离设施是可变色滤波器。

10 23 权利要求 19 所述的传感元件，其中可变色滤波器是由限定液晶层的第一滤波器电极和第二滤波器电极以及在第一滤波器电极和第二滤波器电极之间施加偏压的设施构成的液晶滤波器，上述偏压电压可改变穿过上述可变色滤波器的光波长。

24 权利要求 19 所述的传感元件，其中分离设施包括一个标准具。

15 25 权利要求 19 所述的传感元件，其中分离设施包括多个可透射不同波长的标准具。

26 权利要求 19 所述的传感元件，其中分离设施由一个折射器件构成，该折射器件将一束光分离为该束光中的单个波长，以便传感器能够传感分离的波长中的一部分。

27 权利要求 26 所述的传感元件，其中折射器件由一个棱镜构成。

20 28 权利要求 26 所述的传感元件，其中折射器件由一个光栅构成。

29 权利要求 26 所述的传感元件，其中折射器件由多个具有共同分离设施的图像传感器构成，其中每个传感器传感一个波长。

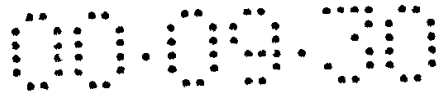
30 权利要求 3-29 之一所述的传感元件，其中一个或多个上述电极由一种导电的有机材料构成。

25 31 权利要求 3-29 之一所述的传感元件，其中一个或多个上述电极由一种金属构成。

32 权利要求 3-29 之一所述的传感元件，其中光敏有机材料包含有从由有机金属分子，共轭聚合物和具有半导体特性的聚合物构成的组内选择出的一种材料。

30 33 权利要求 3-29 之一所述的传感元件，其中光敏有机材料包含一种具有半导体特性的共轭聚合物。

34 权利要求 3-29 之一所述的传感元件，另外包含位于一个电极和



相邻光敏有机材料层之间的一个缓冲层。

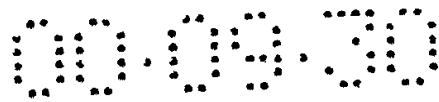
- 35 权利要求 34 所述的传感元件，其中缓冲层包含有导电聚合物，如聚苯胺 (PANI)，聚吡咯 (PPy)，和聚乙烯二氧噻吩聚苯乙烯磺酸盐 (PEDT-OSS)；一个有机或有机金属分子薄层；一个无机化合物薄层，如 LiF, NaF, BaO, Li₂O, Na₂O, 其他金属氟化物，金属氧化物和金属亚硫酸盐，或者一个无机金属或金属合金薄层。

36 权利要求 3-29 之一所述的传感元件，其中光学镜合并并在电极之内，因而使镜有机材料层/镜形成一个微腔，并在共振波长处具有选择响应。

- 10 37 权利要求 36 所述的传感元件，其中光学镜包含有选择的具有不同介电常数的无机和/或有机半绝缘 (介电) 层，并且按交替方式排列，以形成 DBR 镜。

38 权利要求 3-29 之一所述的传感元件，其中支持衬底包含有与传感元件混成在一起的开关电路。

- 15 39 包含权利要求 3-29 之一所述的传感元件的一种像素化光电探测器。



说明书

有机半导体图像传感器

5 本发明要求提交于 1998 年 2 月 2 日, 序号为 No.60/73,374 的美国临时申请中的权利, 该申请作为一项参考文献完整地包含在本申请中。

本发明部分地受政府支持, 由国防部提供资金, 项目号为 No. N00421-97-C-1075。

10 本发明涉及到在电子相机和其他相关应用中 有用的固态成像元件。它提供了一类可以装配到单色或全色图像传感器件阵列中的高灵敏度图像传感元件。这些图像元件是由夹在两层功函数不同或相似的导电电极之间的一个(或几个)有机半导体薄层构成的。图像信号由与两个电极相连接的一个电路探测。通过材料选择、器件厚度调整和/或光学滤波等方法, 可以将图像传感器的谱响应修正或调节到希望的
15 谱分布。这里公布了实现红, 绿和蓝颜色探测或在其他希望的光谱范围内的多种颜色探测的一些方法。这些传感元件可以与其他电子或光学器件集成或混成在一起。

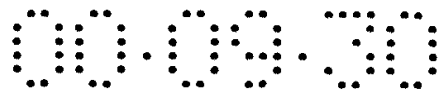
以固态材料的光电效应为基础, 已经发展了几种类型的传感器件。例子有: 电荷耦合器件 (CCD), 利用 CMOS 技术制作的有源
20 光传感器阵列, 和将无定形硅光电池矩阵和薄膜场效应晶体管 TFT 矩阵组合在一起构成的大尺寸图像传感器, [R. A. Street, J. Wu, R. Weisfield, S. E. Nelson and P. Nylén, 材料协会春季会议 (Spring Meeting of Materials Research Society), San Francisco, April 17-21(1995); J. Yorkston et al., Mat Res. Soc. Sym. Proc. 116, 258(1992); R.
25 A. Street, 材料协会公报 (Bulletin of Materials Research Society) 11(17), 20(1992); L. E. Antonuk and R. A. Street, U.S. Patent No.5, 262, 649(1993); R. A. Street, U.S. Patent No.5, 164, 809(1992)]. CCD 为集成器件, 由入射光强产生的积累电荷依次传送到每行像素的末端。这种运行机制对材料质量和工艺条件有很严格的要求。这些要求造成 CCD
30 阵列价格昂贵(每个尺寸为 0.75"-1"的 CCD 像机价值~\$10³-10⁴), 并将商业 CCD 限制在亚英寸尺寸量级上。

近来, 随着 CMOS 技术达到了亚微米级的分辨率, 使用该技术在

硅片上制作的有源像素光传感器的研究和发展又重新活跃了起来[关于最近进展的综述, 请看: Eric J. Lerner, 激光聚焦世界 (Laser Focus World) 32(12)54, 1996]. CMOS 技术允许将光电池与驱动器和定时电路同时集成在一起, 从而实现单芯片成像相机。不过, 即使使用现有的 CMOS 技术 (<0.3 微米的分辨率), 留给光电池的仍旧是有限的空间 (典型地小于像素区域的 50%)。像素区域的绝大部分是由驱动电路的必需电子组件 (场效应晶体管等) 占据。用在高像素密度 (>100dpi) 图像传感应用中的有源 TFT 矩阵也存在同样的问题。为了将填充系数 (传感器面积/间距面积的比率) 增加到接近 100%, 希望有高灵敏度的、可处理的、薄膜光传感器阵列 (每个传感器常常被称为一个图像元件), 以便使上述阵列的每个元件都能够混成在利用 CMOS 技术或 TFT 技术制作的驱动器像素的上面。

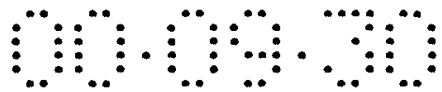
对于这种应用, 用有机半导体制作的光电二极管是一种很有希望的候选者。尽管早在 20 世纪 80 年代就有使用有机分子和共轭聚合物制作二极管的早期报道, 但只能观察到相对小的光响应[有关有机光电二极管的早期综述, 请看: G. A. Chamberlain, 太阳能电池 (Solar Cells) 8, 47(1983)]. 在 20 世纪 90 年代, 在使用共轭聚合物作光传感材料方面就已有进展; 作为例子, 可以看下列有关聚亚苯基亚乙烯基, PPV 及其衍生物的光响应报道: S. Karg, W. Riess, V. Dyakonov, M. Schwoerer, Synth. Metals 54, 427(1993); H. Antoniadis, B. R. Hsieh, M. A. Abkowitz, S. A. Jenekhe, M. Stolka, Synth. Metals 64, 625(1994); G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 1450(1994); R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, J. Phys.: Condens. Matter 6, 1379(1994); A. J. Heeger and G. Yu, U.S. Patent No. 5, 504, 323(April, 1996); R. H. Friend, A. B. Homes, D. D. C. Bradley, R. N. Marks, U. S. Patent No. 5, 523, 555(June, 1996).

最近的进展证明, 反向电压可增加光电二极管的光敏性; 在 ITO/MEH-PPV/Ca 薄膜器件中, 观察到 10V 反向电压下光敏性为 ~90mA/Watt (430nm), 对应的量子效率为 >20%el/ph[G. Yu, C. Zhang and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 1540(1994); A. J. Heeger and G. Yu, U.S. Patent No. 5, 504, 323(April 2, 1996)]. 用聚 3-十二烷基噻吩制作的光电二极管, 在绝大部分的可见光谱区域中, 观察到 -15V 偏压下



光敏性大于 0.3A/Watt ，而且在蓝光光谱区域中量子效率超过 $80\%e/h\nu$ [G. Yu, H. Pakbaz and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 3422(1994)].

低偏压电场下有机半导体的光敏性可以通过激发态电荷迁移来得到加强，例如，可以通过使用类似 C60 及其衍生物的受主来敏化具有半导体特性的聚合物[N. S. Saricftci and A. J. Heeger, US Patent 5, 331, 183(July 19, 1994);N. S. Saricftci and A. J. Heeger, US Patent 5, 454,880(Oct 3, 1995); N. S. Saricftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, Science 258,1474(1992);L. Smilowitz,N. S. Saricftci,R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger and F. Wudl, Phys. Rev. B 47,13835(1993); N. S. Saricftci and A. J. Heeger, Intern . J. Mod. Phys. B 8, 237(1994)]. 光致电荷迁移可以阻止早期复合，并能稳定电荷的分离，因此可为后续聚集增加载流子的量子效率[B. Kraabel, C. H. Lee, D. McBranch, D. Moses, N. S. Saricftci and A. J. Heeger, Chem. Phys. Lett. 213, 389(1993); N. S. Saricftci, D. Braun, C. Zhang and A. J. Heeger, Appl. Phys. Letters 62,585(1993); B. Kraabel, D. McBranch, N. S. Saricftci, D. Moses, and A. J. Heeger, Phys. Rev. B 50, 18543(1994); C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftic, A. J. Heeger and F. Wudl, Phys. Rev. B. 48, 15425(1993)]. 在光电二极管中使用电荷迁移掺合物作为光敏材料，在 430nm 处只用 2V 偏压下就得到了 $0.2\text{-}0.3\text{A/W}$ 的外部光敏性和 $50\text{-}80\%e/h\nu$ 的外部量子效率[G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, Science 270, 1789(1995); G. Yu and A. J. Heeger, J. Appl. Phys. 78, 4510(1995)]. 而在同一波长，紫外增强的硅光电二极管的光敏性与偏压电压无关，为 $\sim 0.2\text{A/Watt}$ [S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices(Wiley, New York, 1981)Part 5]. 因此，用聚合物电荷迁移掺合物制作的薄膜光电二极管的光敏性完全可与用无机半导体制作的光电二极管相媲美。除了它们的高光敏性之外，这些有机光电二极管还显示出大的动态范围；据报道，相对平坦的光敏性可从 100mW/cm^2 一直降低到 nW/cm^2 ，换句话说，下降幅度超过 8 个数量级[G. Yu, H. Pakbaz and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 3422(1994); G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, Science 270,1789(1995); G. Yu,and A. J. Heeger, J. Appl. Phys.



78, 4510(1995)]. 因此, 其动态范围也可与用无机半导体制作的二极管相媲美。聚合物光电探测器可在室温下工作, 其光敏性对工作温度相对不敏感[G. Yu, K. Pakbaz and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 3422 (1994)].

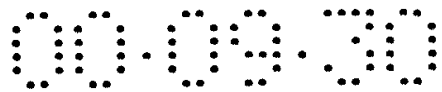
5 与聚合物发光器件中的情形相同, 可以在室温下用溶液处理技术大面积制作高灵敏度聚合物光电探测器, 并且可以具有不寻常的形状(举例来说, 与光学部件或光学系统耦合在一个半球上), 或者具有可弯曲或可折叠的形状[G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, Nature 357,477(1992); A. J. Heeger and J. Lond, Optics & Photonics, Aug. 1996, p24]. 这些加工优点也使在光纤上直接制作光传感器成为可能。类似地, 聚合物光电二极管可以与光学器件或类似于集成电路的电子器件混成在硅片上。这些独有的特点使聚合物光电二极管对很多新应用都有吸引力。

15 在用无机半导体制作的图像传感器件中, 光传感层必须像素化, 以防止光致电荷沿水平方向扩散。由于有机半导体具有相对低的载流子迁移率, 因此在绝大多数图像传感应用中, 光传感层的构图便不再是必需的, 从而大大简化了制作工艺。

20 本发明公开了使用了有机光传感器的单色和多色图像传感元件的几种结构。这些图像元件用夹在两个导电电极之间的一个薄层(或多层)有机半导体制作的。图像信号的探测由与电极相连接的一个电路来完成。这些图像传感器可以与电子或光学器件集成或混成在相同或不同的衬底上。利用材料选择、器件厚度调整和/或光学滤波等方法, 可以将图像传感元件的谱响应修正或调整到希望的谱分布。公开了一些实现红、绿和蓝多色探测的方法。这些方法也适用于实现多色选择性探测(波长多路复用技术)和实现从紫外到红外之间希望的光谱范围内的探测。

25 本发明提供了具有电极/有机物/电极三层结构的有机光传感器, 可用作像素化的光传感器的传感元件, 特别地, 这些传感器具有探测多种波段入射光的能力。

30 另一方面, 本发明提供了按照如图 2 到 7 所示的结构制作的, 包括红、绿和蓝色亚像素(或具有它们的互补颜色: 青色、品红和黄色的亚像素)的全色图像元件。



5 这些传感器能够提供在包括红外、可见光区和紫外在内的不同光谱范围内具有希望的光响应的多波段光传感器和传感像素元件。在光或图像传感器中，两接触电极之间的光敏传感层可以是单层或多层形式的有机分子，有机金属分子，具有半导体特性的聚合物，共轭聚合物，以及含有上述材料的混合物。

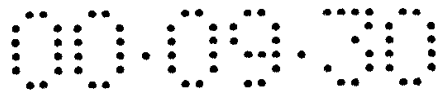
10 导电电极可由掺杂的无机半导体，或掺杂的具有半导体特性的化合物以及其他类似材料组成，也可以包括插入在一个或多个电极/有机物界面间的缓冲层。缓冲层可以包括导电的聚合物，有机或有机金属分子薄层和无机化合物，如 LiF, NaF, BaO, Li₂O, 其他金属氟化物，金属氧化物和金属硫化物，金属或金属合金。在图像传感器中，夹持有机光传感层的电极也相当于光学镜。镜/有机层/镜形成一个微腔，并在共振波长处具有选择响应。在一种推荐结构中，两个具有不同介电常数的电介质层交替出现，形成一个 DBR 镜。当两个接触电极用作光学镜时，面对入射光的电极应相对薄一些，以便使部分入射光可透过该电极。金属/有机层/金属结构形成了一个微腔器件（光学标准具），并在共振波长处具有选择响应。

15 全色图像像素或结构可由传感波长位于红、绿和蓝光光谱范围的堆栈结构（类似于图 3, 3', 4）或平板结构的微腔传感亚像素形成。另一方面，图像传感器元件的支持衬底也是一个光学器件。

20 本发明的图像传感器元件也能够支持包括与各个传感像素混成在一起的开关电路的衬底。这些开关电路可包括金属-氧化物-半导体类型的薄膜晶体管。半导体的例子包括单晶硅，多晶硅，不定形硅，萘及其衍生物，并五苯及其衍生物，低聚物噻吩和 P3ATs。支持衬底可以包括用于列-行选择和信号读出的大规模集成电路。

25 本发明也提供了一种像素化的光电探测器，该光电探测器中至少有一个或全部传感元件的结构如上面所述。光电探测器可以有一个由阵列中至少一部分光电探测器共享的共用电极。它们可以对可见光谱中的至少两个不同波长产生响应，并通过拥有依照图 3, 3', 或 4 所示的堆栈结构互相层集的至少两个不同的传感器的方法来得到增加的像素密度。这些光电探测器阵列和矩阵可具有一个位于放置在传感面板前的传感像素之间的空隙中的黑色矩阵覆盖层。光电探测器阵列包括波长选择设备，其中每个（或部分）像素可响应不同光谱区域中

30



的入射光。

5 波长选择设备可以包括干涉滤波器，介电堆栈层，光学微腔（标准具），或液晶滤波器。本发明公开了包括镜/光敏层/镜结构的传感像素。每个传感像素都具有位于不同波长处的窄带响应。传感器可包括具有波长选择功能的窄带光学滤波器，如液晶滤波器，而且通过一定的机制，如加偏置电压，加压等，可调谐光学滤波器的中心波长。

对本发明的进一步描述将结合下列附图进行：

10 图 1A 是用在电路中安装有机光电二极管方法制作的单色图像元件（10A）的剖面图。通过电流表或其他插入回路的读出电路可以读出光电流。

图 1B 是具有所谓的反向结构的单色图像元件（10B）的剖面图。其中的透明电极与有源层的自由面相接触。

15 图 2 是由具有共用电极（2D）的红、绿和蓝亚像素组成的全色图像元件的剖面图；其制作过程如图 2A 到图 2D 所示。该结构的一种具有单独电极接触的替代结构如图 2E 所示。

图 3A 显示的是由红、绿和蓝有机传感器按照一种堆栈结构构成的全色图像元件（30A）的剖面结构；

图 3B 显示的是具有与图 3A 所示结构相反的反向结构的全色图像元件（30B）的剖面结构；

20 图 3'A 显示的是由红、绿和蓝有机传感器按照一种堆栈结构构成的全色图像元件（30'A）的剖面结构，该堆栈结构类似于图 3A 中所示的堆栈结构，只是其中的介电层将不同颜色的传感器相互隔开；

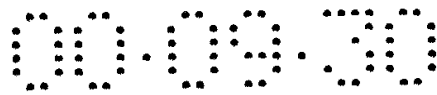
图 3'B 显示的是具有与图 3'A 中所示结构相反的反向结构的全色图像元件（30'B）的剖面结构。

25 图 4A 显示的是由可变色液晶颜色滤波器和宽带有机光传感器按照一种堆栈结构组成的全色图像元件（40）的剖面结构。

图 4B 和 4C 显示的是用于与液晶颜色滤波器面板结合在一起的全色图像元件的两种其他堆栈结构 40' 和 40'' 的剖面结构。

30 图 5A 显示的是由红、绿和蓝光有机传感器组成的全色图像元件（50A）的剖面结构，其中的传感器由三个相同的宽带有机光传感器和三个光学标准具构成。

图 5B 显示的是具有与图 5A 所示结构相反的反向结构的全色图像



元件 (50B) 的剖面结构。

图 6 显示的是由红、绿和蓝色亚像素组成的全色图像元件 (60) 的剖面结构, 其中的亚像素由三个相同的宽带有机传感器和一个颜色滤波器/ITO 衬底构成。

5 图 7 显示的是由红、绿和蓝色亚像素组成的全色图像元件 (70) 的剖面结构, 其中的亚像素由三个相同的宽带有机传感器和一个光学发散器件 (棱镜或光栅) 构成。

图 8 是一个具有 ITO/P3OT/Au 结构的图像元件的光响应曲线, 作为对比, 图中也给出了用非晶硅制作的光伏电池的光响应曲线。

10 图 9 是一个具有 ITO/P3OT:C₆₀ 掺合物 (blend) /Al 结构的图像元件的光响应曲线。

图 10 是一个具有 ITO/MEH-PPV/MEH-PPV:PCBM 掺合物/Al 结构 (方块) 的图像元件的光响应曲线, 作为对比, 图中也给出了没有 MEH-PPV 层 (圆圈) 的器件的光响应曲线。

15 图 11 是一个具有 ITO/PPV/C₆₀/Al 结构的图像元件的光响应曲线。

图 12A 是具有 ITO/6P/Al 和 ITO/6P/C₆₀/Al 结构的图像元件的光响应曲线。

20 图 12B 是一个具有 ITO/6P/C₆₀/Al 与紫外滤波器和 ITO/6P/PPOPH/Al 相耦合结构的图像元件的光响应曲线, 该元件对可见光没有响应, 而对紫外光有响应。

图 13 是一个具有 PPV/PANI-CSA/P3OT/Al 结构的图像元件的光响应曲线, 作为对比, 图中也给出了标准的人眼视觉响应曲线 $V(\lambda)$ 。

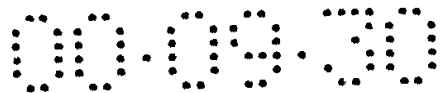
25 图 14 是一个由红、绿和蓝色像素按照图 2D 所示结构构成的全色图像元件的光响应曲线。

图 15 是一个由红、绿和蓝色像素按照图 5A 所示结构构成的全色图像元件的光响应曲线。

30 图 16A 和 16B 分别是 (a) 一个由红, 绿和蓝色像素按照图 6 所示结构构成的全色图像元件的光响应曲线和 (b) 使用的颜色滤波器的透射特征曲线。

图 17 是用来得到图 16A 中数据的测试电路的示意剖面图。

图 18 是一个具有对紫外和可见光区域中的两个光谱波段敏感的



图像元件的光响应曲线。

图 19 是一个具有窄带谱响应的有机光传感器的谱响应曲线。

定义

首先必须定义在对推荐具体实施例的描述和权利要求书中要引用的一些术语。其中一组术语是有关图像元件结构的。使用有机半导体制作的图像传感元件的两个具体实施例的剖面图如图 1 所示。图像传感元件 (10A 和 10B 以及 10') 使用了金属-半导体-金属 (M-S-M) 薄膜器件结构。更具体地, 器件 10A 包括:

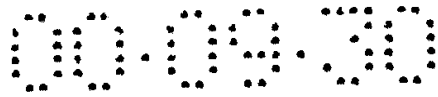
10 一个“光敏层”(层 12), 其构成材料为有机物, 具有半导体特性的金属, 比如共轭聚合物, 聚合物掺合物, 聚合物/分子高分子共聚物, 有机分子层, 有机金属分子或分子掺合物; 或者由上述材料混合构成的多层结构。这些材料在下面还要进行更详细的描述。

15 两个“接触电极”(层 11, 13), 分别作光电二极管的阳极和阴极, 其作用为从光敏层中吸取电子和空穴。其中的至少一个电极(例如图 1A 中的层 11)为透明或半透明, 以便使有源层(12)可以吸收入射光 18。这些电极在下面还要进行更详细的描述。

阳极电极定义为功函数高于阴极材料的导电材料。

20 正如图 1 所示, 器件可以包括一个可选择的衬底或支座 14。这是一个固态的、刚性的或柔性的层, 其设计目的是为了给光传感器和/或图像元件的矩阵阵列提供强度。当光从衬底一侧入射时, 衬底在工作波长应该是透明或半透明的。玻璃石英, 聚合物薄片, 或者柔性的塑料膜都常用作衬底。由于对于光子能量小于其光学能隙的光是透明的, 因此在一些应用中也会使用宽带半导体晶片(如 SiC, SiN)。在此情况下, 也可以使用一个薄的掺杂区域作接触电极 11。

25 具有如图 1B 所示的“反转”几何结构的器件也很有用。在这种结构中, 光透过与自由面相接触的电极 13 入射; 因此可以使用光学不透明材料作衬底。例如, 使用无机半导体晶片(如硅)作衬底 14, 而且将半导体掺杂到“导电”的量级(在下面将给出定义), 则半导体晶片可同时作衬底 14 和接触电极 11。反转结构具有可以将光传感器与直接制作在无机半导体衬底上的驱动/读出电路集合在一起(使用集成电路技术)的优点。



入射光 18 通常定义为包括可见光波长（400-700nm），紫外波长（200-400nm），真空紫外波长（<200nm），和近红外波长（700-2500nm）。

5 有一些层被指明为透明或半透明。这些术语是指材料的一种属性：入射在其上的入射光中的绝大部分能够透过该材料。术语“透明”常用来描述透射率高于 20% 的衬底，而术语“半透明”常用于描述透射率在 20% 和 1% 之间的衬底或层。

“导电的”层或材料具有的电导率典型地大于 0.1S/cm。具有半导体特性的材料的电导率介于 10^{-14} 到 10^{-1} S/cm。

10 “介电”或“绝缘”层或材料的电导率典型地低于 10^{-10} S/cm。

“正”（或“负”）偏压指的是在阳极电极（阴极电极）上加了比较高的电势。在引用负电压的值时，就像加反向偏压电压以得到增加的光敏性的情形，相对值将以绝对值的形式陈述；举例来说，这意味着 -10V（反向）偏压将大于 -5V（反向）偏压。

15 正如在本电请的具体实施例中证明的那样，决定图像传感元件的谱响应的因素有：传感材料的光学带隙和电子特性（如载流子迁移率），传感元件的结构，光学滤波器的透射特性，衬底和位于光路中的其他覆盖层的透射特性。

除了单波段，可见光图像探测（常常指黑/白，或单色图像传感器）20 之外，对具有全色探测能力的图像传感器的需求也很大。全色探测常常通过将可见光谱拆分为三个独立的区域，红（600-700nm），绿（500-600nm）和蓝（400-500nm）三种基色来实现。全色信号可以由入射光在这三个波段的强度来表征。因此全色图像元件指的是具有位于红，绿和蓝光谱范围中（有时是它们的互补色：青色，品红和黄色）25 的三个光谱通道，并能够提供正确的入射光的颜色和光强信息的图像器件。

在光探测面板的前面，可以在传感像素之间的区域中放置一个“黑色”材料（在感兴趣的光谱范围内是不透明的）覆盖层，从而形成一个“黑色”矩阵。在一些情况下，该覆盖层有助于进一步减少具有非30 模式化的光敏有机层的器件中相邻像素之间的相互影响。黑色矩阵已经应用于 CRT 显示器和其他平面显示，以增加显示的对比度，因此在显示工业中广为人知。“黑色矩阵”的模式化可以利用标准的光刻，



用印模冲压，喷墨或屏蔽印刷等技术实现。

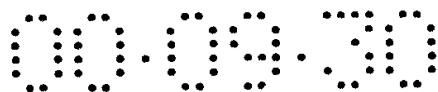
材料

光敏层

光敏层由一个具有半导体特性的有机材料薄片构成。有源层可以包含一种或多种单独或与非共轭材料混合的具有半导体特性的共轭聚合物，一种或多种有机分子，或低聚物。有源层可以是两种或多种具有相似或不同电子亲和力和不同电子能隙的共轭聚合物的掺合物。有源层可以是两种或多种具有相似或不同电子亲和力和不同电子能隙的有机分子的掺合物。有源层可以是两种或多种具有相似或不同电子亲和力和不同能隙的共轭聚合物和有机分子的掺合物。后一种情形具有特定的优点：组份的电子亲和力差异可以引起光致电荷的迁移和电荷分离，这是一种可增加光敏性的现象[N. S. Sariciftci and A. J. Heeger, US Patent 5, 333, 183(July 19, 1994); N. S. Sariciftci and A. J. Heeger, US Patent 5, 454, 880(Oct 3, 1995); N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, Science 258,1474(1992); L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger, and F. Wudl, Phys. Rev. B 47, 3835(1993); N. S. Sariciftci and A. J. Heeger, Intern. J. Mod. Phys. B 8, 237(1994)]. 有源层也可以是使用了上述有机材料或掺合物层构成的一系列异质结。

光响应的启动与有机膜的光学吸收隙有关。有机半导体的一个优点就是其带隙工程相对容易。共轭聚合物或短链长低聚物的带隙与其主链中重复单元的分子结构有关。例如，聚对亚苯基 PPP 或六苯基 6P 有一个 400nm 的光学带隙。在相邻亚苯基环之间插入一个亚乙烯基单元，就会形成聚亚苯基亚乙烯基 PPV 或低聚物-PV，并且其带隙迁移到~550nm。用噻吩环取代苯环，就可形成聚噻吩，并且其光学带隙迁移到~630nm。在相邻噻吩环之间插入亚乙烯基，就会形成聚亚噻吩基亚乙烯基 PTV，并且带隙迁移到~700nm。

对于给定主链的聚合物和低聚物，也可通过在侧链上附加不同的分子团来调节其光学带隙。以 PPV 为例，对于没有侧链的普通 PPV，或具有烷基侧链的 PPV，其光学带隙为~500nm。它们可用于制作蓝色像素。在 PPV 的苯环上（比如在 2, 6 位）附加烷氧基侧链，光学带隙就会迁移到~600 nm。这些分子都是制作绿色像素的好材料。在 PPV



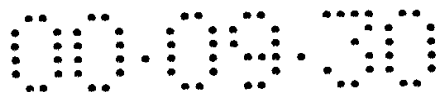
链的每个乙烯基单元上附加氟基，就可以形成 CN-PPV，并且光学带隙迁移到~700nm。CN-PPV 是制作红色像素的好材料。通过侧链工艺来迁移能隙的实践不仅仅对 PPV 系统有效，而且对所有的具有半导体特性的有机分子普遍有效。

5 众所周知，通过侧链工艺也能够调节有机分子的加工性能。使用设计恰当的侧链，可以得到具有希望的红，绿和蓝色像素的光敏响应的一套有机分子，并能够提供颜色像素制作所需的加工兼容性。

使用热蒸发，化学气相沉积（CVD）以及类似技术便可制造有机分子，低聚物和分子掺合物薄膜。而共轭聚合物，聚合物/聚合物掺合物，
10 物，聚合物/低聚物和聚合物/分子掺合物薄膜常常采用从常规溶剂的溶液中直接浇铸或其他类似的流体相处理技术来制造。当使用聚合物或高分子共混物作有源层时，可将器件制作在易变形的衬底上，从而产生独特的，机械柔性的光传感器。

典型的具有半导体特性的共轭聚合物的例子包括，但不仅仅局限于，
15 于，聚乙炔（"PA"）及其衍生物；聚异硫茛（polyisothianaphene）及其衍生物；聚噻吩（"PT"）及其衍生物；聚吡咯（"PPr"）及其衍生物；聚 2,5-亚噻唎基亚乙烯基（"PTV"）及其衍生物，聚对亚苯基（"PPP"）及其衍生物，聚氟烯（"PF"）及其衍生物；聚亚苯基亚乙烯基（"PPV"）及其衍生物；聚吡啶及其衍生物；聚 1,6-庚二炔；聚异硫茛
20 （polyisothianaphene）及其衍生物；聚亚氢醌基和具有半导体特性的聚苯胺（即白翠绿亚胺和/或翠绿亚胺碱）。代表性的聚苯胺材料在作为本申请的一项参考文献，US Patent 5,196,144 中有描述。在这些材料中，推荐使用那些可溶于有机溶剂的材料，因为它们具有加工优势。

可溶于普通有机溶剂的 PPV 衍生物的例子包括，聚 2-甲氧基-5-
25 （2'-乙基-己氧基）-1,4-亚苯基亚乙烯基（"MEH-PPV"）[F. Wudl, P.-M. Allemand, G. Srdanov, Z. Ni and D. McBranch, 非线性光学材料：化学前途(in Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives), Edited by S. R. Marder, J. E. Sohn and Stucky (The American Chemical Society, Washington DC, 1991), P. 683], 聚 2-丁基-5-（2-乙基-己基）-1, 4 亚苯基亚乙烯基，（"BuEH-PPV"）[M. A. Andersson, G. Yu, A. J. Heeger, Synth. Metals 85, 1275(1997)], 聚 2,5-二胆甾烷氧基-1,4-亚
30 苯基亚乙烯基，（"BCHA-PPV"）[参阅本申请的一项参考文献：美国



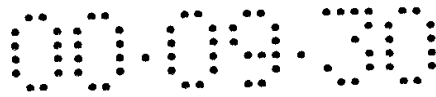
专利申请 U. S. No. 07/800,555]及其他类似的 PPV 衍生物。可溶的 PT 的例子包括聚 3-烷基噻吩, ("P3AT"), 这里的烷基侧链包含有 4 个以上的碳, 比如含有 5 到 30 个碳。

5 可以使用施主/受主高分子共混物作为光敏层来制作有机图像传感器。高分子共混物可以是具有半导体特性的聚合物/聚合物掺合物, 也可以是具有半导体特性的聚合物与合适的有机分子和/或有机金属分子的掺合物。施主/受主高分子共混物中施主的例子包括, 但不仅仅局限于刚刚提及的共轭聚合物, 即 PPV, PT, PTV, 和聚亚苯基及其可溶衍生物。施主/受主高分子共混物中受主的例子包括, 但不仅仅局
10 限于, 聚氰基亚苯基亚乙烯基("CN-PPV"), 富勒烯分子, 如 C₆₀, 及其功能衍生物, 以及迄今为止在光感受器和电子输运层技术中应用的有机分子和有机金属分子。

使用两种具有半导体特性的有机层, 按照施主/受主双异质结(即双层)结构或交替层结构也能得到光敏层。在这些结构中, 施主层典型地是一个共轭聚合物层, 而受主层是由聚氰基亚苯基亚乙烯基
15 ("CN-PPV"), 富勒烯分子, 如 C₆₀, 及其功能衍生物(例如 PCBM 和 PCBCR), 和迄今为止在光感受器和电子输运层技术中应用的有机分子组成。光敏层的这种双异质结层结构的例子包括, 但不仅仅局限于, PPV/C₆₀, MEH-PPV/C₆₀, PT/C₆₀, P3AT/C₆₀, PTV/C₆₀ 等等。

20 有源层也可由宽带聚合物构成, 例如用染料分子掺杂的聚-N-乙基吡啶, 以增加在可见光谱范围中的光敏性。在此情况下, 宽带有机物既是主粘合剂, 又是空穴(电子)输运材料。其例子包括, 但不仅仅局限于, PVK/氧氯醌, PVK/若丹明 B 和 PVK/六苯并苯以及其他类似物质。

25 光敏层可以采用有机分子, 低聚物或分子掺合物。在这个具体实施例中, 光敏材料可以利用化学气相沉积, 分子外延或其他已知的薄膜沉积技术制作为薄膜。合适材料的例子包括, 但不仅仅局限于, 蒽及其衍生物, 并四苯及其衍生物, 酞菁及其衍生物, 频哪醇及其衍生物, 富勒烯("C₆₀")及其衍生物, 噻吩低聚物(比如六噻吩"6T"和八噻吩"8T")及其衍生物, 苯基低聚物(比如六亚苯基"6P"和八亚苯基
30 "8P")及其衍生物, 螯合铝(Alq₃)和其他金属螯合物分子(m-q₃), PBD, 螺旋 PBD, 恶二唑及其衍生物和诸如 6T/C₆₀, 6P/C₆₀, 6P/PBD,



6P/Alq3, 6T/频哪氧醇, 酞菁/氧氯醌, 蒽/C₆₀, 蒽/氧氯醌的掺合物。对于其中含两种以上分子类型的光敏层, 有机层可以是掺合物形式, 双层形式或多交替层形式。

5 在一些具体实施例中, 有源层包括一类或多类有机添加剂(都是非光学敏感的), 以修正并改善器件性能。添加剂分子的例子包括阴离子表面活性剂, 比如具有共同结构 $R(OCH_2CH_2)_nOSO_3^-M^+$ 的醚硫酸盐,

这里 R 代表 alkyl alkylaryl,

M^+ 代表质子, 金属或铵平衡离子,

10 n 是氧化乙烯分子, 典型地 $n=2-40$ 。

应用这种阴离子表面活性剂作为添加剂来改善聚合物发光电二极管的性能已经由 Y. Cao 证明[参阅本申请的参考文献: 美国专利申请 No. 08/888, 316]。

15 其他类型的添加剂包括固态电解质或有机盐。例子包括聚氧化乙烯, 三氟甲磺酸锂和它们的掺混合物, 十二烷基苯磺酸四丁基铵以及类似物质。这种电解质在发光聚合物中的应用以及新型发光器件的发明已经在美国专利 No. 5,682,0243 和 5, 677, 546 中得到证明。

在有源层由具有不同电子亲和力和光学能隙的两个或多个相的有机掺合物组成的情况下, 一般会发生纳米量级的相分离。而且会在界面区域形成异质结。具有较高电子亲和力的相起电子受主的作用, 而具有较低电子亲和力或较低离子化能量的相则起电子施主的作用。这些有机掺合物形成一类电荷迁移材料, 并使由以下步骤定义的光生电荷的分离成为可能[N. S. Saricftci and A. J. Heeger, Intern. J. Mod. Phys. B 8, 237(1994)]:

25 步骤 1: $D+A \rightarrow {}^{1,3}D^*+A$, (发生在 D 上的激发);

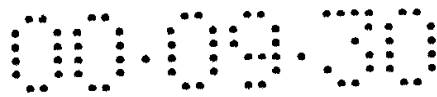
步骤 2: ${}^{1,3}D^*+A \rightarrow {}^{1,3}(D-A)^*$, (发生在 D-A 复合体以外区域中的激发)

步骤 3: ${}^{1,3}(D-A)^* \rightarrow {}^{1,3}(D^{d+}-A^{d-})^*$, (电荷迁移开始);

步骤 4: ${}^{1,3}(D^{d+}-A^{d-})^* \rightarrow {}^{1,3}(D^{+0}-A^{-0})$, (形成离子基对);

30 步骤 5: ${}^{1,3}(D^{+0}-A^{-0}) \rightarrow D^{+0}+A^{-0}$, (电荷分离)

其中(D)表示有机施主, (A)表示有机受主; 1, 3 分别表示单重简并或三重简并激发态。



有源层典型厚度值范围为几百 Å 到几千 Å，也就是 100-5000Å (1Å=10⁻⁸cm)。尽管有源膜的厚度不是决定性的，但器件性能可以典型地通过使用更薄的，在感兴趣的光谱区域中的光强小于 2 的膜来改善。

5 电极

在图 1A 所示的结构中，使用一个透明衬底和一个透明电极作接触电极。使用铟-锡-氧化物 ("ITO") 作电极。其他透明电极材料包括铝掺杂的氧化锌 ("AZO")，铝掺杂的氧化锡 ("ATO")，氧化锡以及其他类似物质。这些导电的覆盖层是由从近紫外到中红外都透明的掺杂金属氧化物构成的。

电极也可由其他掺杂的无机化合物或合金构成。通过改变所含元素的组份，元素的价位或膜的表面形态等方法，可以将这些化合物掺杂到金属（或近金属）状态。这些具有半导体特性或金属性的化合物在技术中是已知的，并在文献中广为报道[例如，N. F. Mott, 金属-绝缘体跃迁(Metal-Insulating Transitions), 2nd edition(Taylor & Francis, London, 1990); N. F. Mott and E. A. Davis, 非晶体材料的电加工(Electronic Processes in Non-crystalline Materials)(Clarendon, Oxford, 1979)]。此类化合物的例子包括在低温下具有超导性能的铜酸盐材料（所谓的高温超导体）。

这个电极可以由导电的聚合物形成，如使用在美国专利 5, 232, 631 和 Appl. Phys. Lett. 60,2711(1992)中公布的抗衡离子感生加工性能技术或其他合适的技术准备的翠绿亚胺盐的聚苯胺。用作电极的聚苯胺膜可以在室温下从高度均匀的溶液中浇铸出来。将有机导电电极与聚合物衬底和有机有源层结合在一起，可以将这些光传感器制作为完全柔性的形态。可以用于制作透明或半透明电极（图 1 中的 11 或图 2 中的 13）的其他导电聚合物包括：聚亚乙基二氧基噻吩聚苯乙烯磺酸酯，("PEDT/PSS")[Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon and A. J. Heeger, Synth. Metals, 87,171(1997)]，聚吡咯及其用十二烷基苯磺酸("DBSA")或其他酸掺杂的功能衍生物[J. Gao, A. J. Heeger, T. Y. Lee and C. Y. Kim, Synth. Metals 82,21(1996)]和其他类似物质。

薄的半透明金属（如 Au, Ag, Al, In 等）层也可以用作电极。这种半透明金属电极的典型厚度值的范围为 50-1000Å，其光透射率在



80%和 1%之间。合适的介电覆盖层（常常为多层介电物质堆积形态）可以增加在感兴趣的光谱范围内的透明度[作为例子，参看 S. M. Sze, 半导体器件物理（Physics of Semiconductor Devices）(John Wiley & Sons, New York, 1981) Chapter 13]。

5 透明电极也可用金属/导电聚合物，导电聚合物/金属/导电聚合物或介电层/金属/导电聚合物结构来制作。与同样厚度的单个金属层电极相比，这些复合式电极的透射性能得到了改善。

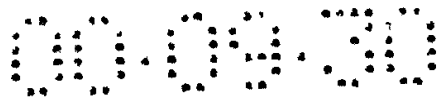
10 对于谱响应在兴趣范围之外特定波长处的一些应用，可使用具有低的光学透射率的金属层作电极。按照微腔结构制作器件可以增加其光敏性，其中两个金属电极 11 和 13 也起光学镜的作用。两电极间的光共振可以增加某个波长处的光敏性，从而得到选择谱响应，这与光学微腔（光学标准具）器件中的情形类似。

15 图 1 中的“后”电极 13 典型地由 Ca, Sm, Y, Mg, Al, In, Cu, Ag, Au 等金属制作。金属合金也可用作电极材料。这些金属电极可以用，举例来说，热蒸发，电子束蒸发，溅射，化学气相沉积，熔化处理或其他技术来制作。图 1 中电极 13(和图 2 中的电极 11)的厚度并不关键，可以是几百 Å 到几百微米甚至更厚。可以通过控制厚度得到希望的表面导电性。

20 如果希望，举例来说，光电二极管的前面和背面都有探测能力，可用上述的透明和半透明材料作“后”电极。

器件构造

25 结合图 1A 和 1B 已对一对基本的器件构造作了说明。在如图 2 所示的结构中，全色图像元件可以用有机半导体制作，但没有额外的光学滤波器。这些图像元件由三个有机光电探测器组成，每个有机光电探测器都有不同的长波截止波长。这些器件可以制作在硅片上，并使用金属电极或掺杂硅电极。因此它们适合于与制作在硅片上的读出电路混成在一起。对于制作在光学不透明衬底 14 上的器件，如图 2D 所示，红色传感器像素使用光学带隙为~700nm 的有机半导体膜（r）制作在电极（21）的上面。然后薄的半透明金属电极（22）（或透明 ITO 30 电极，或透明导电聚合物电极）可制作在红色像素区域的上面。去除位于为绿色和蓝色像素保留区域（参看图 2A）内的红色传感膜 r（例如用激光蒸发或等离子腐蚀），便可确定红色聚合物的区域。绿色传

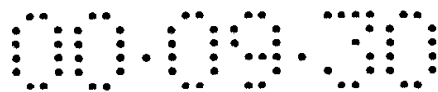


5 感器可用光学吸收隙在~600nm 的具有半导体特性的有机膜 (g) 来制作。薄的半透明金属电极 (23) (或透明 ITO 电极, 或透明导电聚合物电极) 可制作在绿色像素区域的上面。绿色有机传感器的有机层也起红色传感器的短波长截止滤波器的作用 (参看图 2B)。然后去除位于蓝色像素区域内的绿色传感器的有机膜, 通过浇铸光学吸收隙在
10 500nm 的有机半导体膜 (b) 制作出蓝光传感器。在蓝色像素区域上沉积一个金属 (或 ITO 或导电聚合物) 层 (24), 便可完成蓝光传感器的制作。蓝光传感器的有机膜不需要模式化 (参看图 2D)。每种颜色的像素的电极材料可以不同, 也可以选择合适的材料以优化器件性能。

由于较短波长传感器的有源层也可以用作较长波长传感器的短波长截止滤波器, 因此在相邻颜色像素之间固有地存在一些光谱重叠。由此依据 CIE 颜色标准可以制作出具有高颜色纯度的全色传感器。使用具有不同光学隙的有机膜和/或改变有机膜的厚度, 可以精细调节每种传感器像素的短波长截止。具体实施例 9 提供了具有如图 2D 所示结构的
15 全色图像传感元件的一个实例。

利用图 2E 所示的交替结构可以制作相类似的图像传感器, 在此结构中, 电极 21 被构图, 以便为相邻的各种像素提供一定的间距。作为一种替代方法, 颜色传感器也可以使用透明电极 (如玻璃或石英) 来制作。在这种情形中, 传感器的次序可以变更为 B, G, R (从衬底一侧开始计算), 以允许光透过衬底进入各个像素并被传感到。在一个推荐的具体实施例中, 衬底对紫外辐射是不透明的, 因此不需要额外的紫外截止滤波器。
20

全色图像传感元件也可具有如图 3 中所示的结构, 其中的红, 绿和蓝光传感器都可按照一种堆栈构造来制作。这些传感器是由用与上述材料类似的, 具有不同长波长截止波长, 分别位于 500nm, 600nm 和 700nm 的三种有机光电探测器构成的。器件制作在具有构图的 ITO, 导电聚合物, 或半透明金属电极 (31) 的透明衬底 14 (参看图 3A) 上。蓝光传感器可以使用光响应边缘位于 500nm, 其上覆盖有一个作为蓝光传感器 (32) 阴极为的薄的半透明金属 (如 Al) 电极的有机膜 (b) 层来制作。电极 (32) 也用作绿色传感器的阴极。绿色传感器由光响应边缘位于~600nm 的有机半导体膜 (g) 构成。然后沉积薄
25
30



的半透明金属，或 ITO 或导电聚合物阳极 (33)。阳极 (33) 也是绿色和红色传感器的共同电极。红色传感器是由光响应边缘位于~700nm 的具有半导体特性的聚合物膜 (r) 构成。最后在顶端沉积金属电极 (34) 作为红色传感器的阴极。

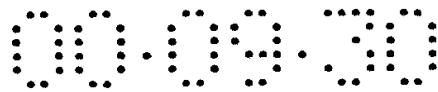
5 红，绿和蓝颜色像素的谱响应类似于具有如图 2 所示结构的传感元件的谱响应。用作较短波长传感器的有机层同时也起较长波长颜色传感器的长波长通过 (短波长截止) 滤波器的作用。采用改变传感材料 (从而改变光学隙) 的方法可以调节谱响应，以符合 CIE 颜色标准。更进一步，这些三波段光传感器并不仅仅局限于红，绿和蓝光谱区域，他们可以被设计为从紫外到红外中的任何希望的光谱区域。

10 全色图像元件也可以使用如图 3B 所示的具有不透明衬底的堆栈构造结构来制作。在此情形中，颜色传感器的堆栈次序与图 3A 所示的次序相反，红色传感器靠近衬底。可用一个半透明聚合物电极作顶端电极 (31)。

15 全色图像元件也可用图 3' 中所示的堆栈结构来制作，其中红，绿和蓝有机传感器的堆栈构造与图 3 中所示的堆栈构造类似，只是介电层 35 和 35' 将各个颜色传感器分隔开来。在制作过程中的有机层之间交叉污染受到关注的情况下，或者在颜色传感器之间需要电隔离时，图 3 所示的结构很有用。

20 在图 2, 3 和 3' 中所示的传感元件的一个重要优点是在得到红，绿和蓝光传感器时，不需要额外的光学滤波器。图 3 和 3' 所示的堆栈结构的另一个优点是红，绿和蓝像素元件的传感区域等于全部颜色像素的大小，换句话说，填充因子 (单色亚像素面积与全色像素面积之比) 是 100%。

25 全色图像元件也可以用将变色滤波器面板与宽带有机光传感器 40 集成在一起的方法来制作，如图 4A 中所示。变色滤波器已用液晶技术发展出来 [T. J. Scheffer, W. S. Patent 4,019,808, April 26, 1987; P. J. Bos, U. S. Patent 4,635,051, Jan. 6, 1987; P. J. Bos et al., Mol Cryst. Liq. Cryst., 113,329(1984); G. D. Sharp and K. M. Johnson, SEPI
30 Electronic Imaging Conference, Jan 27-Feb. 2, 1996]. 通过施加于在希望的波长范围内具有一定透射分布的电极 41 和 42 之间的外置偏压的变化可以实现红，绿和蓝颜色区域中的透射。在图 4A 中，由电极



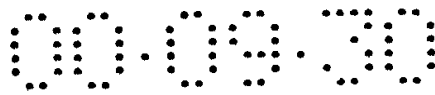
43 和 44 以及有机传感层 45 构成的有机光传感器的制作使用了具有液晶滤波器的衬底 14。图 4B 和 4C 提供了另外两种有用的构造 40' 和 40''，其中宽带光传感器矩阵制作在具有变色液晶滤波器的单独的衬底 14 上。在这些构造中，颜色滤波器不必构图为像素化形态。也可以使用覆盖整个传感器区域的单个滤波器。恰当地使传感器矩阵和颜色滤波器面板之间的采样脉冲序列同步，便可以实现 R, G, B 彩色图像。液晶滤波器的另一个特征是其快门功能。当滤波器的偏压为零时，没有光能够透过滤波器。内含液晶颜色滤波器的图像传感器不需要额外的快门。因此，全色数字相机可以由位于焦平面上的宽带黑/白图像传感器和位于传统快门平面上的液晶滤波器构成。液晶滤波器既是快门，又是 R, G, B 颜色滤波器。

全色图像元件也可按照图 5 所示的结构 50 来制作。在此情形下，使用宽带有有机光传感器作所有颜色元件的传感元件。使用集成在传感器前面的光学标准具器件 B, G, R 可以实现红, 绿和蓝颜色选择。红, 绿和蓝颜色像素的谱响应主要取决于标准具器件的透射特性。通过改变介电层 (52) 和金属或介电镜层 (51, 53) 的厚度，可以调整标准具透射带的带宽和中心频率，以符合 CIE 颜色标准。这种方法可提供具有高质量光谱纯度的全色图像元件。当使用金属作镜层 (53) 时，它同时是标准具的光学镜和传感器的接触电极。当镜 (53) 由介电材料制成时，在 53 和有源有机层 54 之间必须添加另一个透明或半透明电极层。传感层的要求是其光响应应该覆盖整个感兴趣的光谱范围。在具体实施例 11 中给出了具有这种结构的彩色图像元件的例子。全色图像元件也可用如图 5B 所示的反向结构来制作。在此情形下，可用光学不透明衬底 (如硅片) 作衬底材料 14。

标准具类型的光学滤波器允许用具有低的光学透射率的金属层作传感器的电极。利用这种方法可得到具有低接触/写入电阻 (对于 150Å 厚的 Au 层, $\sim 0.1\Omega$ 每方块) 的颜色传感器, 该特征特别适合于接触电极和连接都需要低电阻的高像素密度的应用。

也可用介电光学滤波器 (如介电堆栈或衍射布拉格反射器, DBR), 或光学工业中其他常用干涉滤波器取代标准具类型的光学滤波器。

当有机光敏层具有相对低的吸收率 (比如, C₆₀ 或 PCBM 层在可



见光谱区域)时,依照图 1 所示的器件结构,换句话说,就是光敏层夹在两个金属电极 11 和 13 之间,就可实现在红,绿或蓝区域内具有波长选择响应的光传感器。除作为接触电极之外,两个金属电极也可起光学镜的作用。改变光敏层的厚度便可调节中心波长和带宽。这个事实允许用相同的有机材料制作红,绿和蓝色像素。

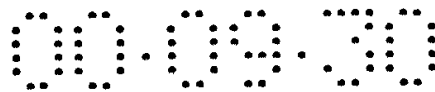
同样,这些多颜色图像元件不仅仅局限于红,绿和蓝光光谱区域,也不仅仅局限于三个光谱区域。它们的谱响应可以设计为位于从紫外到近红外之间的具有特定的带宽的任何希望的光谱区域内。

在有机光传感器的前面放置一个波长可变的窄带滤波器,滤波器/宽带传感器就会形成一个具有摄谱仪功能的光传感器。一种类型的波长可变滤波器是由夹在两个金属平板或两个具有透明电极的介电镜之间的液晶介质构成的光学标准具。当液晶的偏压改变时,由于介电常数的变化导致有效光程发生变化。由此改变了共振波长。液晶可由其他具有非线性光学特性的介电材料取代。例子包括传统的电光调制器中使用的电光晶体。此类波长可变图像传感器在摄谱应用,光通讯,生物物理和生物医学应用中引起了广泛的兴趣。

全色图像元件也可以按照图 6 所示的结构 60 制作。传感元件中可使用宽带光传感器。衬底 64 (其形式为 ITO (61) /颜色滤波器 (62) /玻璃衬底 (63)) 可用作具有颜色选择功能的电极。这类衬底起先是为彩色 LCD (液晶显示器) 发展的。使用这种方法,全色图像元件可分为两个步骤来制作: 聚合物覆盖和反电极的形成。不需要对聚合物进行模式化。

显示工业中商业颜色滤波器面板具有预设图案,常常具有方形,三角形,条形,或对角马赛克等形式,并具有透明电极(如 ITO)。它们的制作要用到几种技术,包括染色,色素扩散,印刷和电镀[M. Tani and T. Sugiura, Digest of SID 94(Orlando, Florida)]. 实现如图 6 所示的颜色滤波器的中一种方法是使用基于光学干涉原理的多层介电覆盖。由于具有更好的稳定性,色素扩散如今已成为大批量生产中的主要工艺。

全色图像元件也可按照如图 7 所示的结构 70 来制作。三个相同的宽带光传感器被用作传感元件。图 1 和 10 中所示的两种结构可以用于传感器像素。使用放置在器件前面的棱镜 71 可以实现红,绿和蓝



颜色选择和三种像素的定位。使用包括排列（或集成在一起）在玻璃/ITO衬底前面的微棱镜阵列的光学盘，可以实现颜色传感器和全色图像元件。其他光发射器件，如光栅膜，也可用于颜色选择。改变像素的尺寸和传感器面板和发散器件（棱镜或光栅）之间的相对位置，就可以调节颜色像素的带宽。改变位于发散器件前面的狭缝的宽度，也可以调节颜色像素的带宽。这种方法特别适合于具有高颜色纯度的大尺寸全色扫描阵列的制作。

在本发明中公布的多色图像传感器技术并不局限于红，绿和蓝光传感器的应用。它们可用于制作具有特殊用途和希望的谱响应的多波段光传感器。在具体实施例 13 中公布了紫外和可见两波段光传感器（可以用于制作传感器矩阵）的一个例子。

在具体实施例 8 中公布了一种使用类似于图 2 中所示的方法制作的，具有几乎与人眼响应一致的响应的有机光传感器和传感元件。

具体实施例

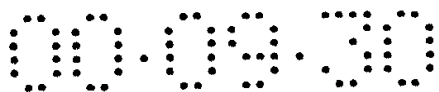
具体实施例 1

使用如图 1A 中所示的金属/聚合物/金属夹层结构制作了图像元件。在本具体实施例中，在室温下，在透明 ITO/玻璃衬底（11/14）上旋转浇铸了一层~2000Å 的薄 P3OT 膜（12）。然后在上面蒸发了金层作为反向电极（13）。由于金的功函数高于 ITO 的功函数，因此该器件的阳极为金，而透明 ITO 电极则为阴极电极。该器件在可见区和紫外区显示出高的光响应。图 8 中显示的是在-15V 偏压下测得的光响应数据系列，作为对比，图中也给出了用非晶硅制作的光伏电池的光响应。

本具体实施例证明，聚合物光传感器可用于可见光和紫外光的探测，而且具有高的光响应性。其量子效率与无机半导体光电池相当。

具体实施例 2

按照图 1A 所示构造制作了具有 MEH-PPV 膜和具有 PPV 膜的图像元件。用玻璃衬底上的模式化的 ITO 作衬底，而用 Al 作反向电极（13）。在-10V 偏压下，光子能量小于 580nm 时，MEH-PPV 光电池的光敏性为 50~100mA/Watt。由此证明了一种对可见光谱中的绿和蓝光部分敏感的有机光传感器。光子能量小于 480nm 时，PPV 光电池的光敏性为 50~150mA/Watt。由此证明了一种仅对蓝光和紫外辐射敏感



的有机光传感器。

本具体实施例证明，适当选择有机光传感材料可以改变谱响应的长波长截止。

具体实施例 3

5 使用由 P3OT:PCBM 制作的聚合物电荷迁移掺合物重复了具体实施例 2 的实验，其中 PCBM 是电子特性类似于 C_{60} 的一种富勒烯分子。厚度为 $\sim 2500\text{\AA}$ 的图像元件的谱响应如图 9 所示。数据是在 -2V 的反向偏压下得到的。在波长短于 650nm 时，其响应分布类似于 P3OT 器件。响应曲线可一直延续至波长大于 800nm 的近红外。

10 本具体实施例证明，使用电荷迁移掺合物制作的有机光电二极管在低偏压电压（电场）下可达到高的光响应性。通过合适选择有机材料，其谱响应可以覆盖紫外，可见和近红外光谱区域。

实放例 4

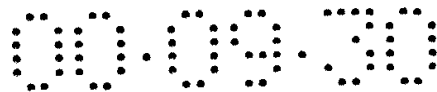
15 制作了具有 ITO/MEH-PPV (1000\AA)/MEH-PPV:PCBM (1000\AA)/Al 结构的图像元件。其谱响应如图 10 所示。这些器件中的 MEH-PPV 层具有多种功能。由于具有更好的膜形成特性，所以使用 MEH-PPV 层作缓冲层，以改善器件的稳定性。由于有一个光学隙位于 $\sim 590\text{nm}$ ，因此它可用作光学滤波器，并能修正没有 MEH-PPV 缓冲层的 MEH-PPV:PCBM 器件的谱响应。

20 本具体实施例证明，使用多层结构可以实现高的光响应性。具有高的膜质量，预先设计的光学透射特性，以及好的载流子输运特性的缓冲层，可以插入到器件中，并能起到多种功效。具有缓冲层的图像元件的谱响应会发生改变。

具体实施例 5

25 制作了具有 ITO/PPV/ C_{60} /Al 双层（异质结）结构的图像元件。每个有机层的厚度为 $\sim 1000\text{\AA}$ 。PPV 前体膜是在室温下从 1% 的 ACN 溶液中旋转浇铸得到的。然后经过 2 小时 200°C 的热处理，前体层转化为共轭 PPV。 C_{60} 层是在 10^{-6}Torr 的真空室内使用热蒸发方法沉积的。这些图像元件的谱响应如图 11 所示。其中的数据是向器件加了 -10V 的偏压得到的。

30 本具体实施例证明，在具有双异质结结构的有机光电二极管中可以达到高的光响应性。通过合适选择有机材料，其谱响应可以覆盖紫



外，可见和近红外光谱区域。

具体实施例 6

使用有机分子制作了具有单层和多层结构的图像元件。六苯基(6P)器件和 6P (800Å) /C₆₀ (800 Å) 双异质结器件 (夹在 ITO 和 Al 电极之间) 的谱响应如图 12A 所示。他们是在 -10V 的反向偏压下测得的。有机膜是在真空室内利用热沉积得到的。6P 器件的谱响应只位于紫外。其短波长截止主要是由 ITO 电极的透射引起的。使用半透明聚合物电极，如 PANI-CSA 或 PPy，代替 ITO 电极，其光响应性可延伸到 230nm。在 6P/C₆₀ 双异质结器件中，光响应性幅度会增加，由于 C₆₀ 的吸收，敏感性的光谱区域会延伸到可见光谱范围。改变 C₆₀ 和 6P 层的厚度，可以调节可见区内的光敏性。在 6P (800 Å) /C₆₀ (3000 Å) 前面放置紫外透射带通滤波器，如图 12B 所示，可以实现只对紫外的 (对可见光无敏感性) 探测。

也可用宽带电子受主替代 C₆₀ 层。ITO/6P/PPOPH/Al 器件的光响应性如图 6b 所示。不使用光学滤波器可实现可见光为盲区的紫外探测，其光敏性超过 20mA/Watt，可与用阴极材料制作的光电管 (例如，Oriol, #R5764, Oriol Catalog, 1994) 相比。

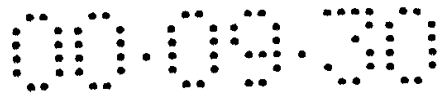
本具体实施例证明，在使用有机分子制作的有机光电二极管中可以达到高的光敏性。通过合适选择有机材料，其谱响应可以覆盖紫外，可见和近红外光谱区域。改变有机层的厚度，可以调节谱响应。使用只对紫外敏感的有机材料或使用与通紫外的光学滤波器耦合的宽带传感器，可以实现只对紫外的探测，并且在可见区内不具有敏感性。

具体实施例 7

使用聚对亚苯基 (PPP)，PPP 衍生物，和使用一种具有改善的溶解性的 C₆₀ 衍生物，PCBM，重复了具体实施例 6 的实验。使用可溶于有机溶剂的 PPP 衍生物，利用旋转浇铸技术可制作单层 PPP 器件，PPP/C₆₀ 双层器件，和 PPP:C₆₀ 掺合物器件。得到的结果类似于图 12 中所示的结果。

本具体实施例证明，使用可溶分子和聚合物，利用旋转浇铸技术可以制作紫外探测器。

具体实施例 8



按照 PPV/ITO/P3OT/Al 结构制作了具有 P3OT 和 PPV 膜的图像元件。用 PPV 膜作二极管前面的光学滤波器。其光响应如图 13 所示，作为对比，图 13 中也给出了标准人眼的可见光响应 $V(\lambda)$ 。

本具体实施例证明，使用有机光传感器可以制作图像元件；所述图像元件具有与人眼光响应接近匹配的光响应。因此，这种图像传感器的输出正比于发光强度，而不是正比于辐射能量。本具体实施例与具体实施例 2 一起，也证明，通过选择有机膜的厚度，有机材料的光学隙和位于图像元件前面的光学滤波器层，可以将图像元件的谱响应调整到希望的波长范围。

10 具体实施例 9

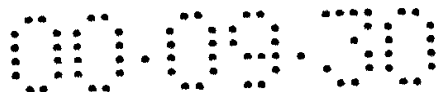
使用如图 2D 所示的结构，制作了具有红，绿和蓝三色识别能力的全色图像元件。它们由三个具有不同光学隙的有机光电探测器构成。该器件制作在具有一个 Al 电极的硅片上，与具有使用硅技术制作的读出电路的混成器件相似。红色传感器像素由厚度 $\sim 2000\text{\AA}$ 的 P3HT 构成。然后在红色像素区域的上面沉积一薄层金 ($\sim 200\text{\AA}$)。去除绿和蓝色像素区域 (参看图 2A) 中的 P3HT 膜 (使用激光蒸发或等离子腐蚀)，便可确定红光聚合物的区域。绿光传感器使用 MEH-PPV 膜 (1500\AA) 制作，该膜上面有 200\AA 厚的 Au 电极。MEH-PPV 膜 (位于红光像素的上面) 也起红光传感器的短波长截止滤波器的作用 (参看图 2B)。然后去除蓝光像素区域中的 MEH-PPV 膜，并通过浇铸 BuEH-PPV 层和蒸发顶端 Au 电极的方法制作蓝光传感器。蓝光传感器的有机膜不需要模式化 (参看图 2D)。

测量了红，绿和蓝颜色像素的谱响应，其结果如图 14 所示。红，绿和蓝光响应与对应的 CIE 色度颜色标准非常接近。改变光学隙和传感层的厚度，可以精细地调节器件的谱响应。

使用其他衬底，如玻璃或石英，重复了类似实验。器件性能 (伏安特性，谱响应等) 对衬底材料不敏感。

在半透明金电极的前面添加透明覆盖层，然后重新测量颜色像素的谱响应。发现位于顶端电极前面的透明介电覆盖层可以改变谱响应，并能增加特定波长处的光响应性。

本具体实施例证明，红，绿和蓝颜色传感器和全色图像像素可按照如图 2 所示的结构制作，而且不需要额外的颜色滤波器。制作过程



可以在室温下实施，而且不需要加热衬底。

这个“反向”结构特别适合于与制作在半导体晶片或绝缘衬底上的有源电路（转换器件，驱动器和读出电路）的混成。

具体实施例 10

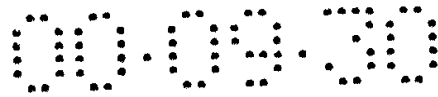
5 使用具有堆栈构造的红，绿和蓝传感器，按照如图 3A 所示的结构制作了全色图像元件。它们由三个有机光电探测器构成，其中三个有机光电探测器具有不同的长波截止波长，分别位于 500nm，600nm，和 700nm，类似于具体实施例 9 中使用的材料。器件制作在具有构图的 ITO 电极(31)的玻璃衬底上。蓝光传感器使用 PPV 膜层($\sim 2000\text{\AA}$)
10 来制作，并覆盖有薄的 ($100\text{-}400\text{\AA}$)，半透明 Al 电极 (32)。Al 电极 (32) 也用作绿色传感器的阴极。绿光传感器使用 MEH-PPV 膜 ($\sim 2000\text{\AA}$) 来制作。然后真空沉积薄的 ($100\text{-}400\text{\AA}$)，半透明 Au 层 (33)。Au 电极用作绿光和红光传感器的共同阳极。该阳极电极也可使用具有更好的光学透射性能的有机导电材料来制作。红光传感器
15 可用 P3HT (厚度为 $\sim 2000\text{\AA}$) 来制作。最后在 P3HT 膜的上面沉积 Al 电极 (34)，并用作红光传感器的阴极。

测量了红，绿和蓝颜色像素的谱响应，其结果如图 15 所示。蓝光传感器层也用作绿光传感器和红光传感器的蓝色截止滤波器。类似地，绿光传感器层也用作红光传感器的绿色截止滤波器。由此，通过
20 每种传感器的光学隙调节其谱响应，以便与 CIE 颜色标准精确匹配。事实上，这些多色图像元件并不仅仅局限于红，绿和蓝光谱区域。他们可以定义到紫外到近红外之间的任何希望的光谱区域。

也可按照如图 3B 所示的堆栈结构来制作全色图像元件。在此情形下，可使用光学不透明材料（硅片）作衬底材料。颜色传感器的堆
25 栈次序与图 3A 所示的次序相反，红光传感器离衬底最近。在此情形下，使用 BuEH-PPV（一种室温下可溶的蓝光传感器材料）作蓝光传感器。使用一个透明聚合物电极作顶端电极 (31)。

全色图像元件也可按照如图 4 所示的堆栈结构来制作，其中介电层插入到每个金属/有机物/金属传感器中。

30 本具体实施例证明，可以按照如图 3，图 3'和图 4 所示的构造制作红，绿和蓝颜色传感器和全色图像像素，并且不需要额外的颜色滤波器。这些结构不仅适合于制作列-行可寻址被动图像传感器，而且也



可以方便地与有源电路，比如利用金属-氧化物-半导体（MOS）技术制作在半导体晶片或绝缘衬底上的微开关器件，混成在一起。当有机层在制作过程中要受交叉污染的影响，或者颜色传感器之间需要电路隔绝时，图 4 中的结构可能会有用。

5 具体实施例 11

按照如图 5A 所示的结构制作了全色图像元件。在此情形下，使用 P3HT 制作的宽带光传感器被用作所有颜色像素的传感元件。使用集成在传感器层前面的光学标准具矩阵，可以实现红，绿和蓝颜色选择。使用玻璃作衬底。在玻璃的上面沉积了一层 Al ($\sim 500\text{\AA}$) 作为标准具的一面镜子。然后使用热蒸发方法沉积一个对可见光透明的层（在本实验中为 6P）。每个传感器位置处的 6P 层厚度分别调节为 $\sim 2nd=650\text{nm}$ ， 550nm ，和 450nm ，其中 $n\sim 1.6$ ，是 6P 的折射率。然后在 6P 层上沉积 Au 膜 ($300-500\text{\AA}$)，并将之构图为像素大小。接着在室温下从 3% 的甲苯溶液中旋转浇铸 P3HT。最后沉积一层 Al 作传感元件的阴极电极。

红，绿和蓝颜色像素的谱响应为高斯型，中心分别位于 $\sim 650\text{nm}$ ， $\sim 550\text{nm}$ 和 $\sim 450\text{nm}$ 。它们主要由标准具（在此例中，其功能相当于光学滤波器）的透射特性决定的。改变 Al 和 Au 电极（51，53）的厚度，可以调节透射带的精细带宽和中心频率，以便符合 CIE 颜色标准。这种方法提供了具有高质量谱纯度的全色图像元件。这些多色图像元件不仅仅局限于红，绿和蓝光谱区域。它们也可设计到从紫外到近红外之间具有特定带宽的任何希望的光谱区域。

也按照如图 5B 所示的结构制作了全色图像元件。在此情形下，使用一种光学不透明衬底（硅片）作衬底材料。首先使用 P3HT 制作了传感器元件，然后制作了红，绿和蓝光区域具有光学透射的标准具谐振器。

本具体实施例证明，按照如图 5 所示的构造，通过将宽带有机光传感器与光学标准具器件集成在一起的方法，可以制作红，绿和蓝颜色传感器和全色图像像素。在制作过程中不需要对衬底作热处理。标准具相当于具有高颜色纯度的颜色滤波器。使用一个具有有限光学透射率的金属层作传感器的阳极；该构造特别适合于其中的接触电极和连接都需要低电阻的高像素密度应用。本结构不仅适合于制作列-行可



寻址被动图像传感器，而且也可以方便地与制作在硅片或玻璃，蓝宝石，或聚合物衬底上的有源电路（比如 CMOS 驱动器或 TFT 矩阵）混成在一起。

具体实施例 12

5 按照如图 6 所示的结构制作了全色图像元件。使用 P3HT 制作的宽带光传感器被用作传感元件。使用 ITO/颜色滤波器/玻璃衬底作颜色选择阳极电极。这类衬底是一种广泛应用于 LCD 彩色显示制作的现有技术。可分两个步骤制作颜色传感器和全色图像元件：聚合物覆盖和反电极的形成。使用 Ag 作反电极。ITO/颜色滤波器/玻璃衬底的透射性能和图像元件的对应谱响应都显示在图 16 中。

10 本具体实施例证明，可以按照如图 6 所示的结构，使用商业 ITO/颜色滤波器/玻璃衬底，分两个简单步骤制作红，绿和蓝颜色传感器和全色图像像素。这种图像元件可用于建造列-行可寻址被动光电二极管阵列以及主动传感器中的传感元件。传感器矩阵可以与制作在硅片上的 CMOS 驱动器或使用无机或有机半导体制作的 TFT 矩阵混成在一起。

具体实施例 13

20 按照如图 7 所示的结构制作了全色图像元件。使用 P3HT 制作的三个宽带光传感器被用作传感元件。使用 ITO/玻璃衬底作阳极电极。通过在器件前面放置棱镜的方法，实现红，绿和蓝颜色选择和相对于三个像素的定位。使用位于玻璃/ITO 衬底前面的具有棱镜阵列的光学盘，分两个步骤证明颜色传感器和全色图像元件：聚合物覆盖和反电极的形成。测量了图像元件的谱响应，发现与测到的宽带单色图像元件的光响应（作为例子，参看图 8）类似，但是在对应的像素处，分为三个分别位于红，绿和蓝区域内的分立部分。

25 本具体实施例证明，可以按照如图 7 所示的构造，使用商业 ITO/颜色滤波器/玻璃衬底，并按照两个简单步骤制作红，绿和蓝颜色传感器和全色图像像素。这种图像元件可用于建造列-行可寻址被动光电二极管阵列以及主动传感器中的传感元件。传感器矩阵可以与制作在硅片上的 CMOS 驱动器或使用无机或有机半导体制作的 TFT 矩阵混成在一起。

具体实施例 14



按照类似于具体实施例 10 的堆栈结构制作了紫外和可见双色图像元件。从玻璃衬底开始的层排列次序如下：ITO/6P (2000Å) /Al (300Å) /P3OT:C₆₀ (2000Å) /Au。括号中的数字是对应的层的厚度。这种传感器与如图 18 所示的电路相连接。使用 Al 层作两个传感器的共同阴极。ITO/6P/Al 传感器的读数表示紫外谱域中的辐射，而 Al/P3HT/Au 传感器的读数表示光谱中可见区域中的辐射。这两个传感器的谱响应如图 17 所示。

本具体实施例证明了具有在紫外和可见区域中的两个光谱波段的图像元件。可同时探测这两种信号。通过为每个层选择合适的传感材料，使用同样的方法可以实现具有位于特定波长处的两个（或更多）分离光谱区域的光传感器。

具体实施例 15

制作了结构为 ITO/PPV/C₆₀/Al 的有机光传感器，并将该器件与镜/液晶/镜类型的微腔滤波器按照与图 5 类似的次序集成到一起。微腔液晶单元形成决定集成传感器的谱响应的窄带光学滤波器。改变镜子的反射率，便可以改变响应分布的带宽。使用铝作夹持液晶层的镜子的材料。通过液晶层的厚度可以选择集成探测器的响应波长，而改变加在夹持液晶层的 Au 镜上的偏压，可以调谐集成探测器的响应波长。这种集成器件形成一种具有摄谱功能的平板单色仪。这种新型平板单色仪可用于测量入射光束的谱分布。

使用另一种类型的波长可调节光学滤波器-干涉滤波器重复了该实验。在具有 ITO/MEH-PPV:PCBM/Al 结构的宽带有机光电探测器的前面，放置了一个类似于商业产品（Oriel, Catalog Number 7155）的波长可调节干涉滤波器。与上面使用的金属镜相反，这些干涉滤波器由介电绝缘覆盖层构成。该集成器件的谱响应如图 19 所示。其波长选择范围为从 400nm 到 700nm。

该结果表明，集成光传感器拥有窄的谱响应（~10nm）和波长选择性（400-700nm）。

说明书附图

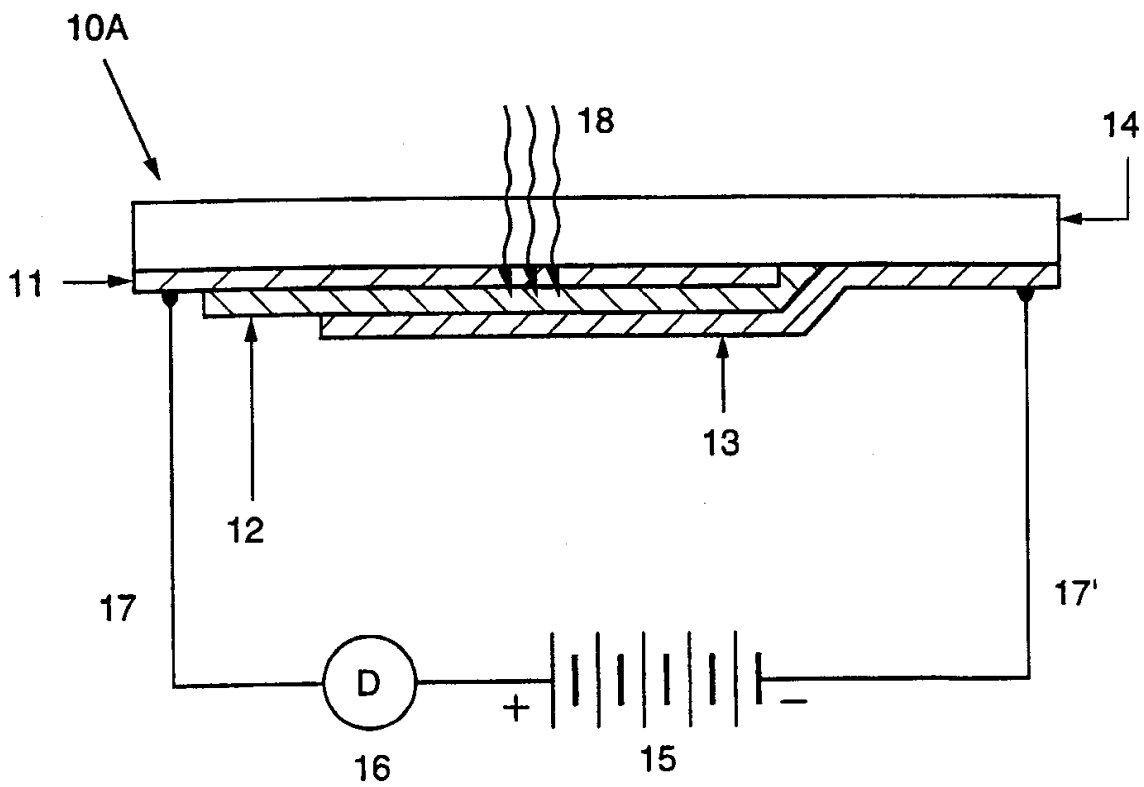


图 1A

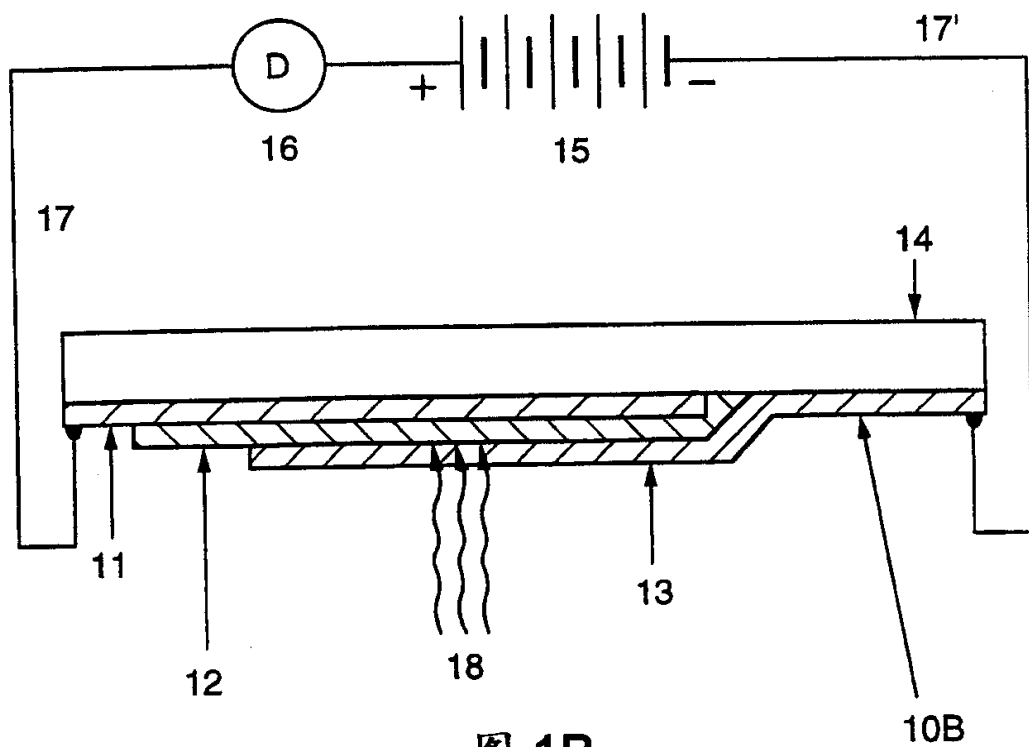


图 1B

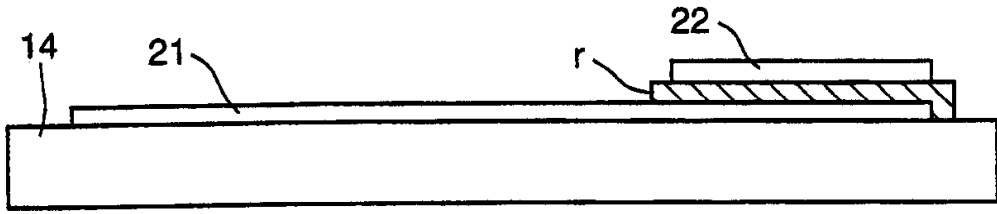


图 2A

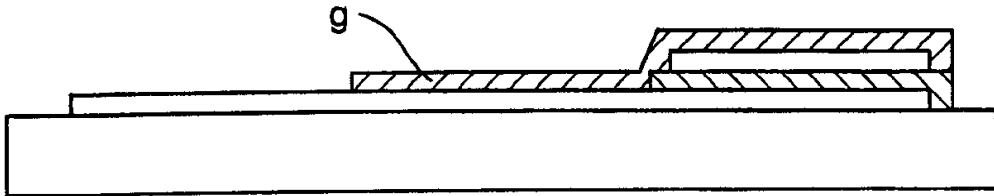


图 2B

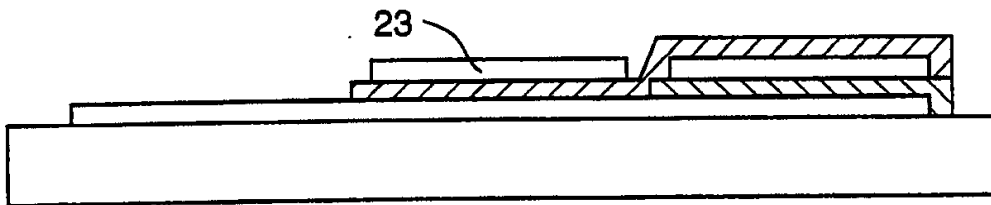


图 2C

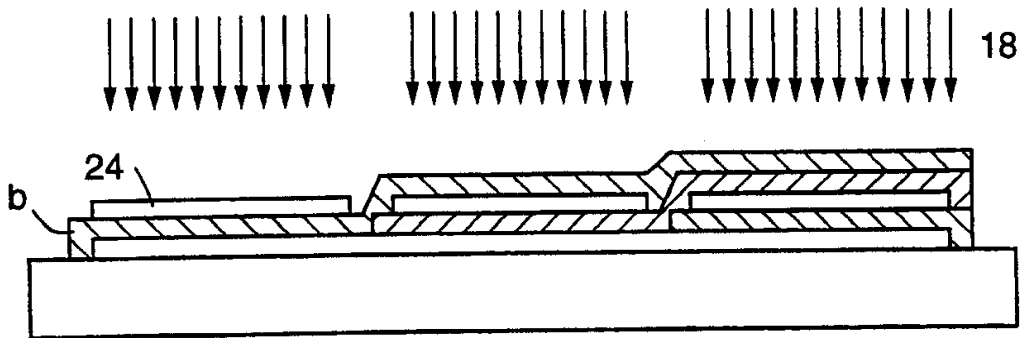


图 2D

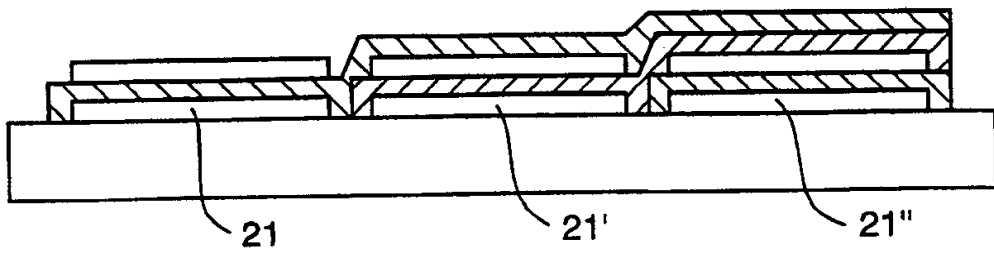


图 2E

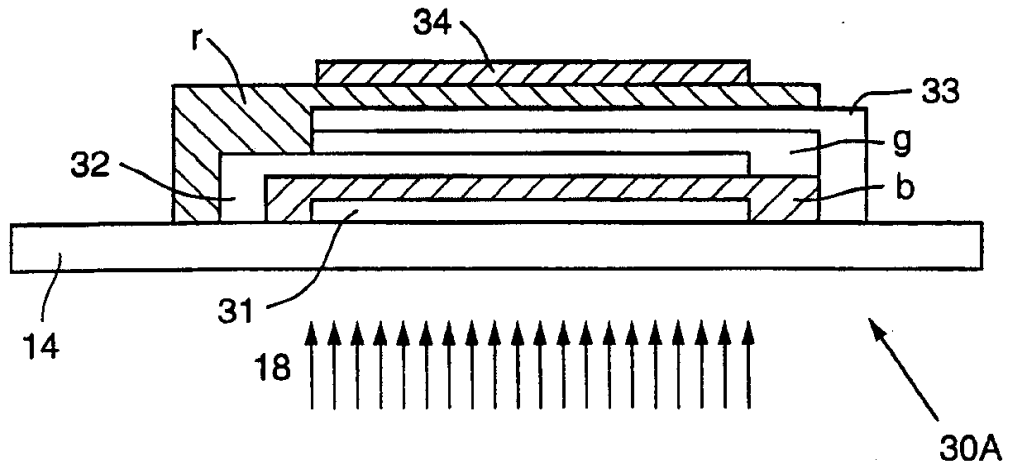


图 3A

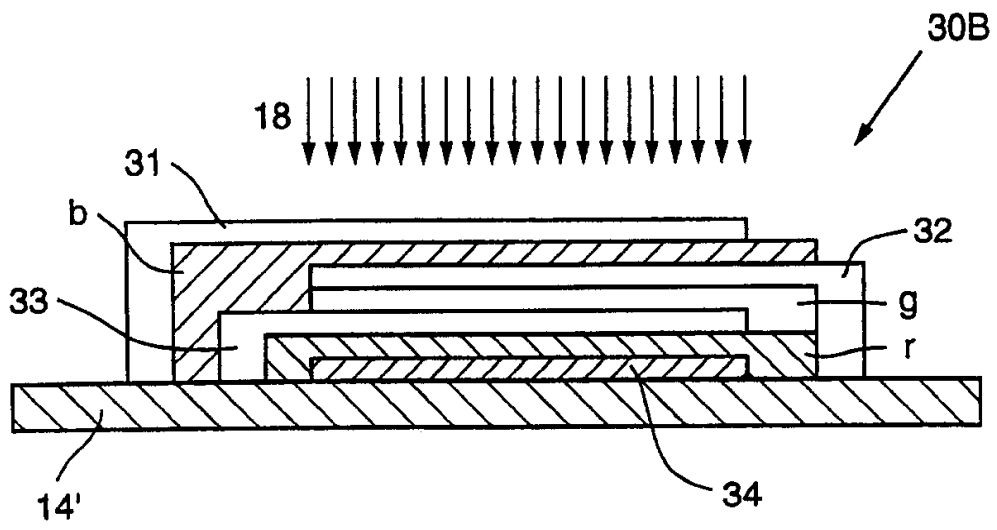


图 3B

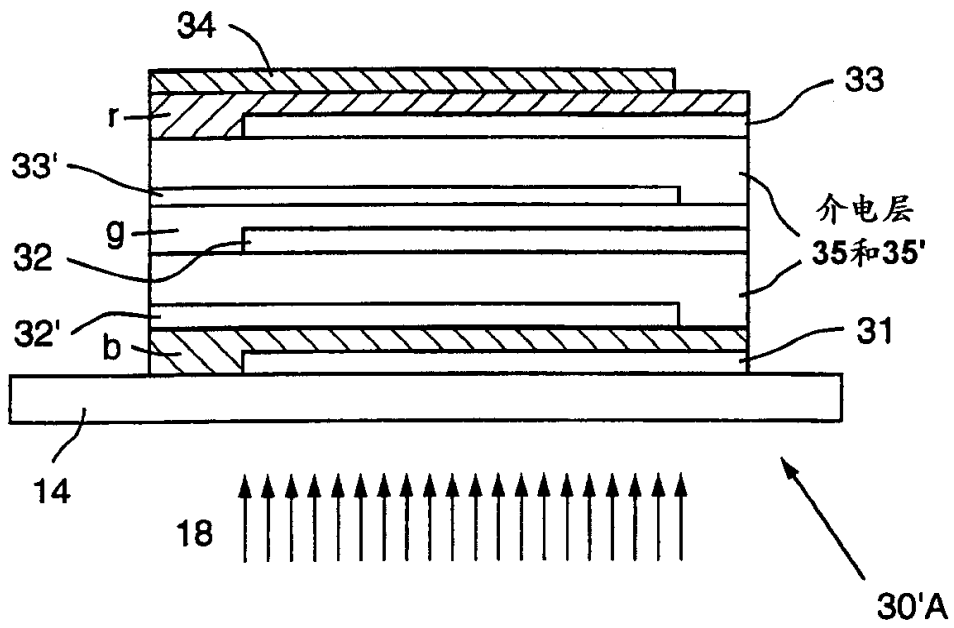


图 3'A

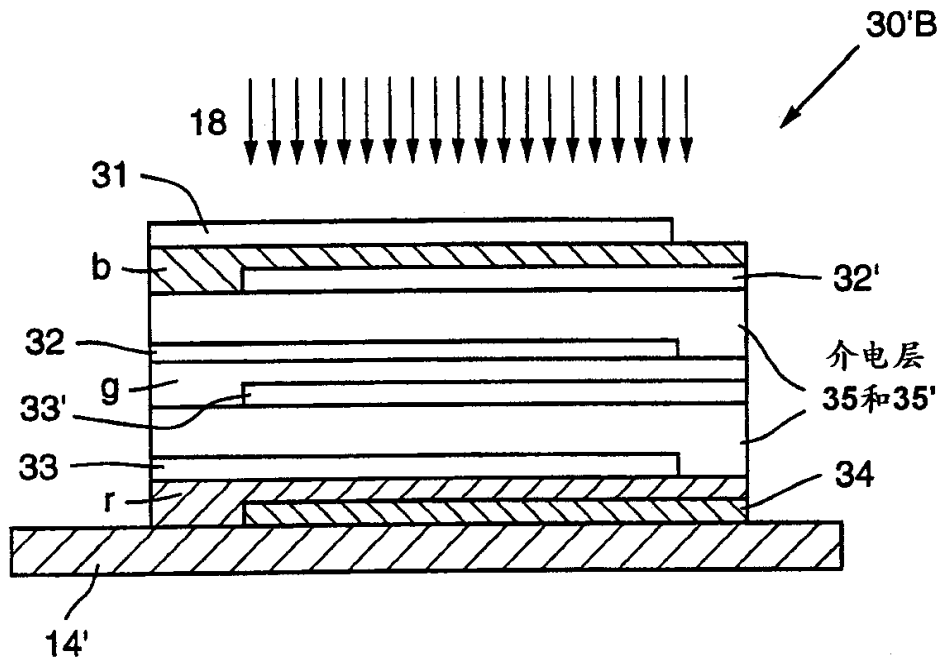


图 3'B

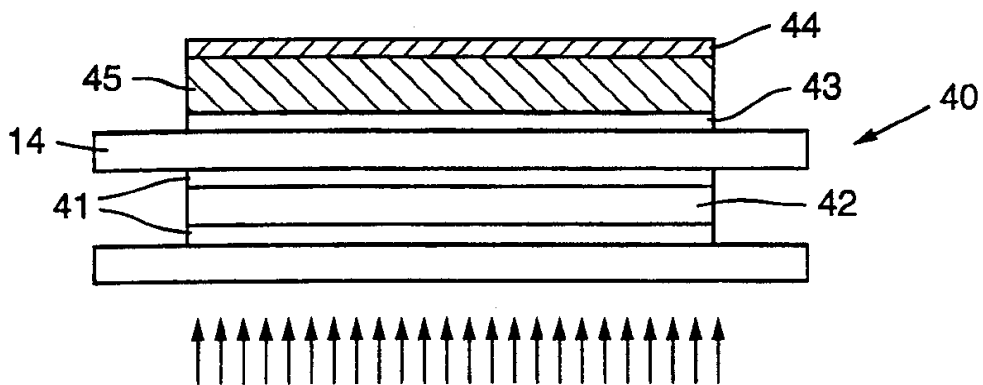


图 4A

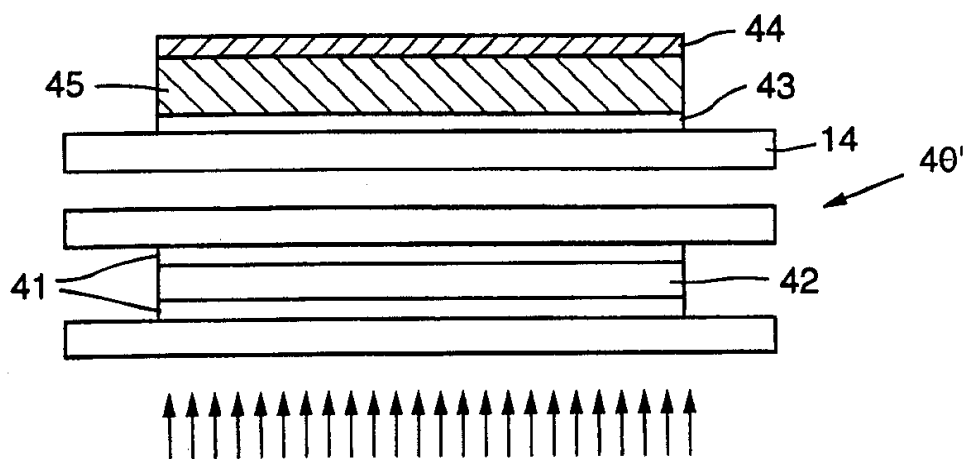


图 4B

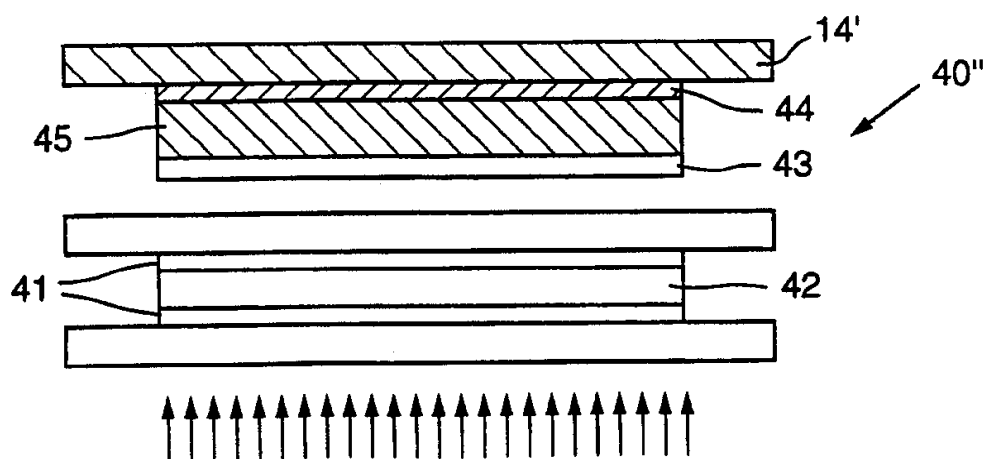


图 4C

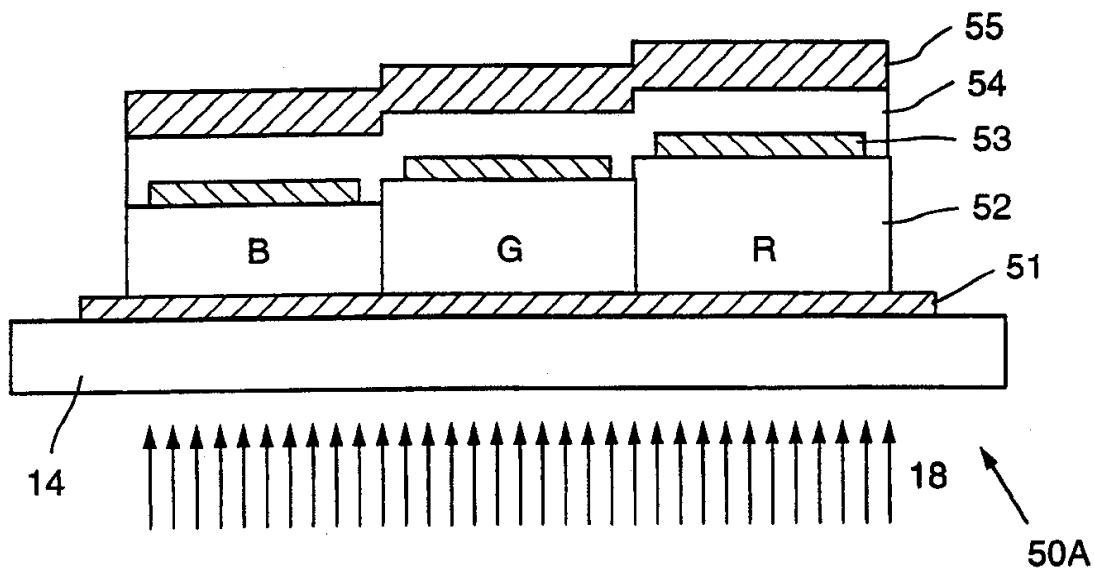


图 5A

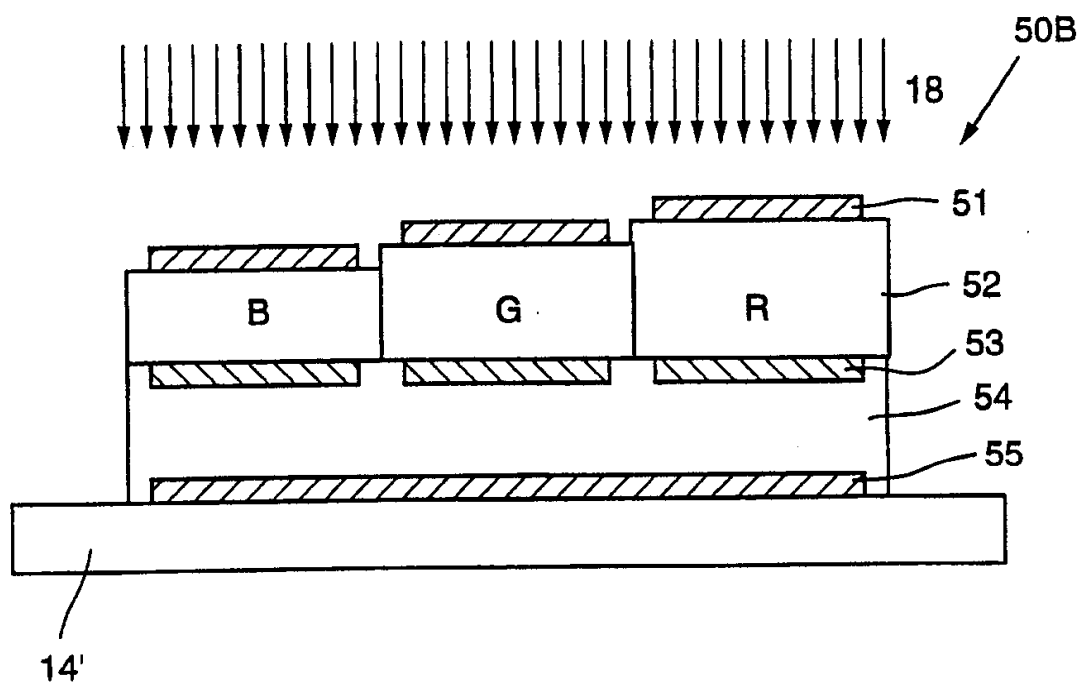


图 5B

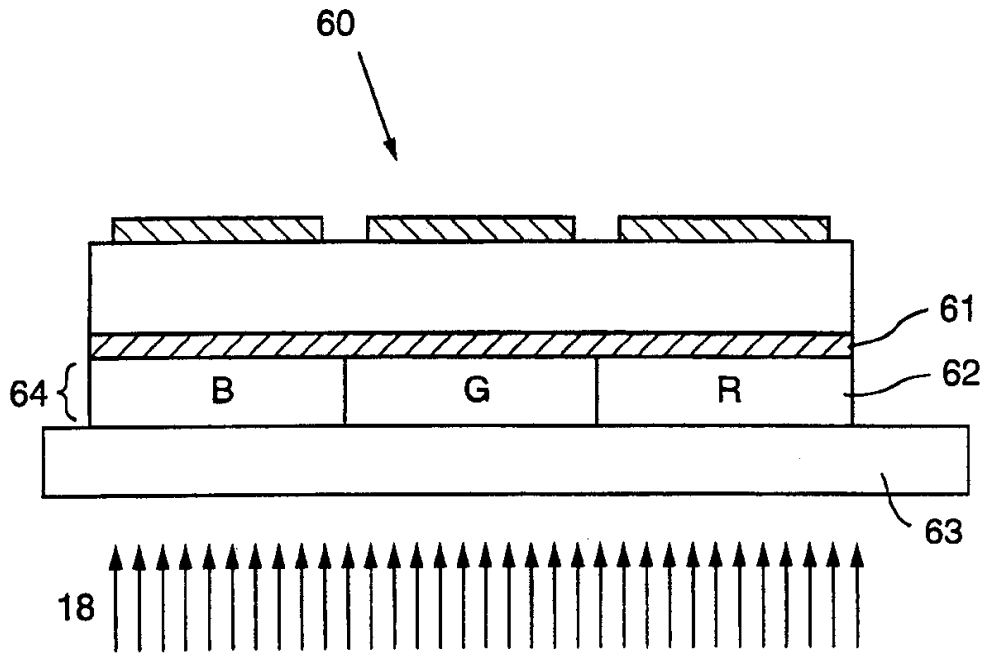


图 6

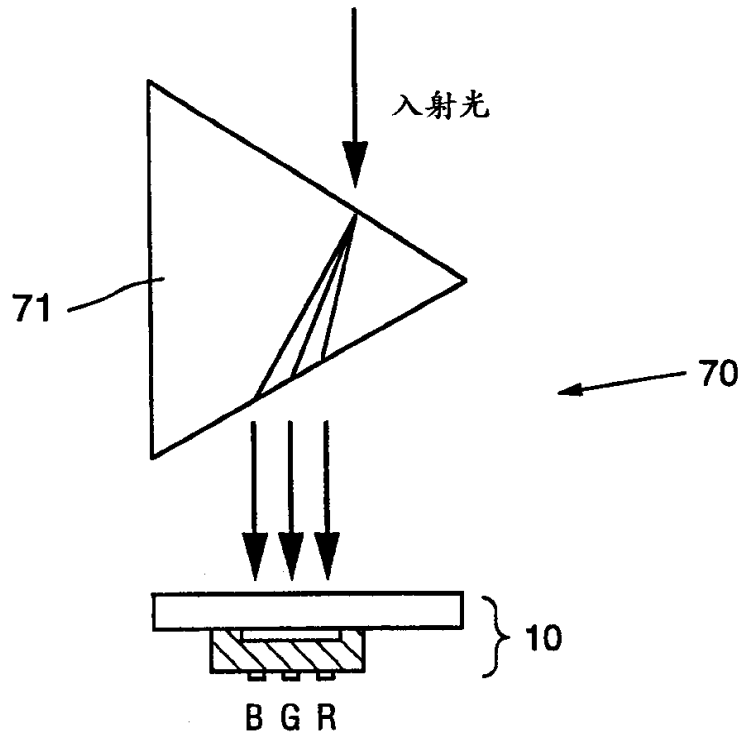


图 7

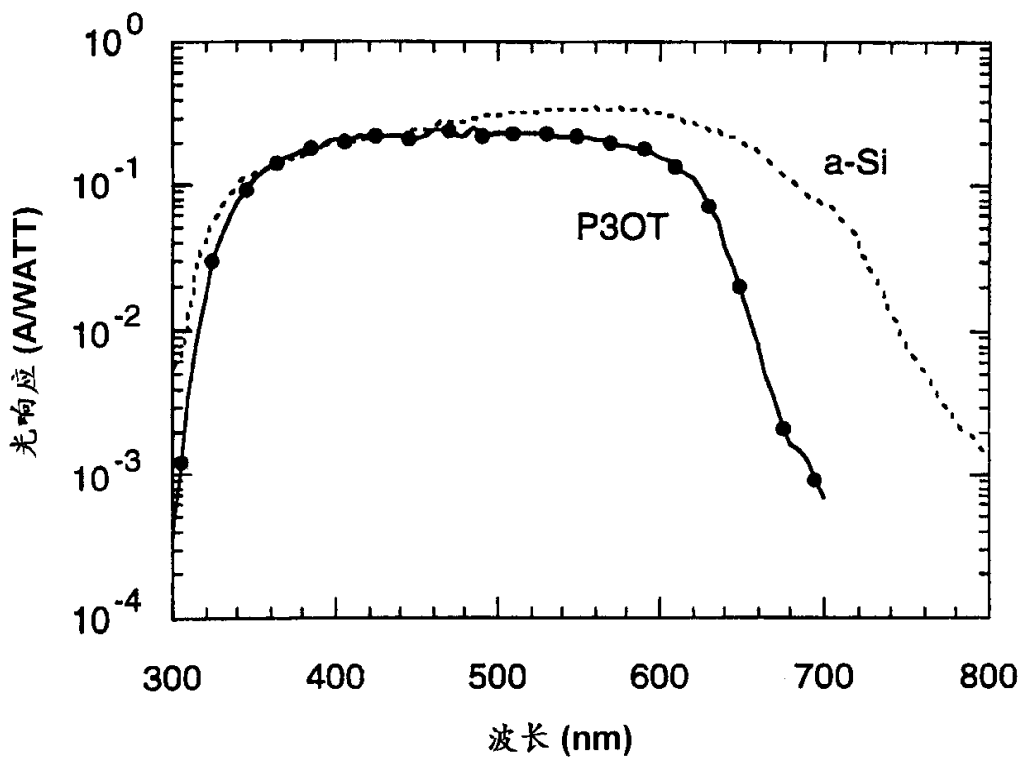


图 8

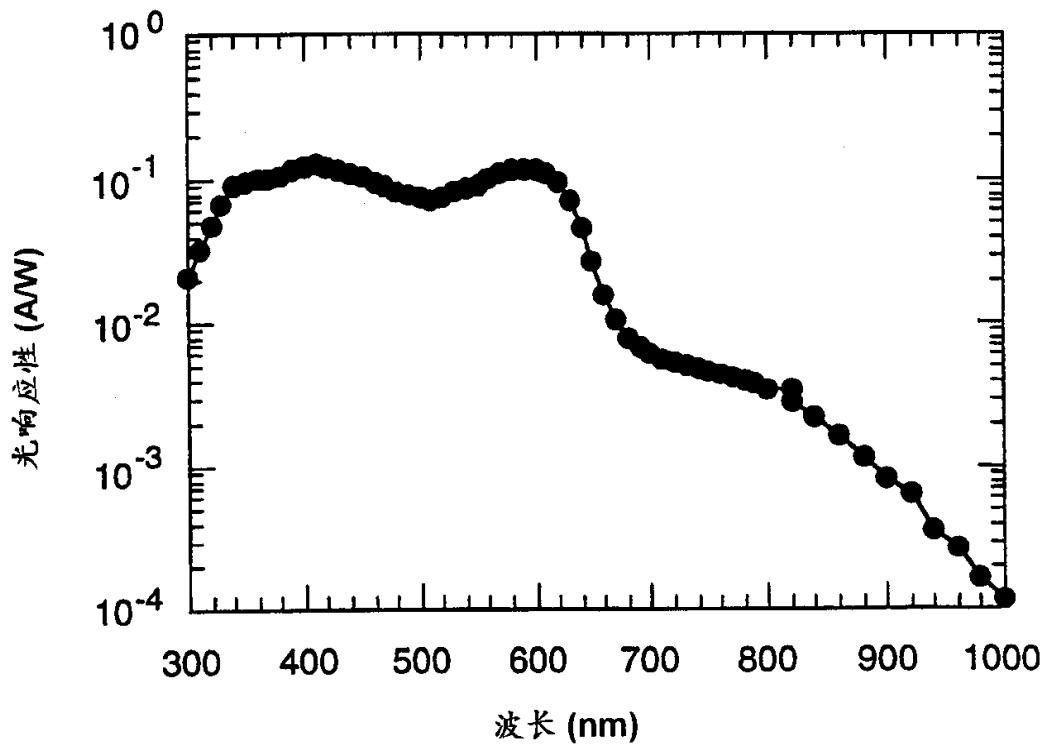


图 9

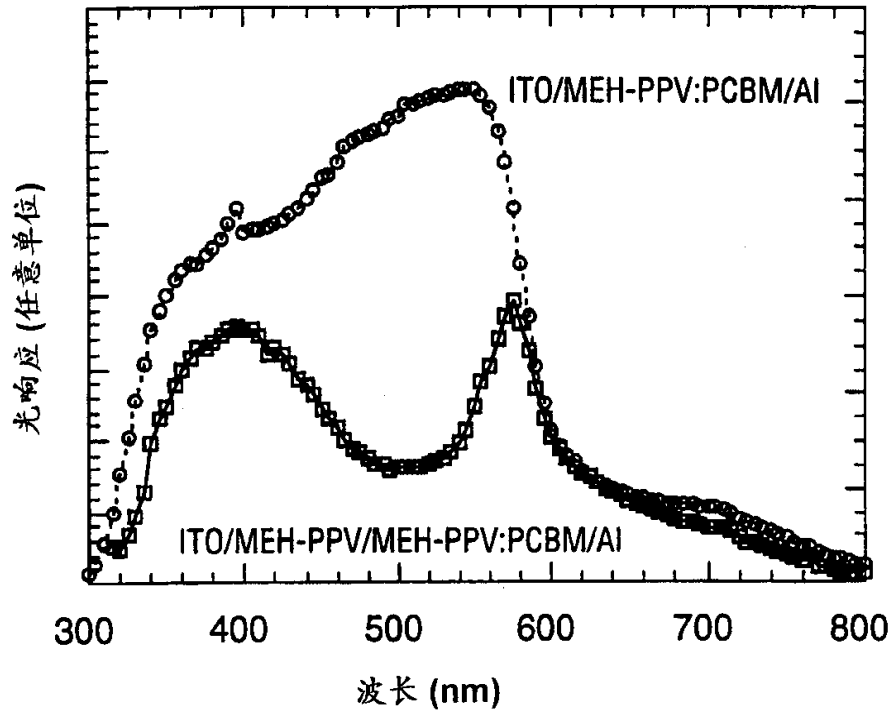


图 10

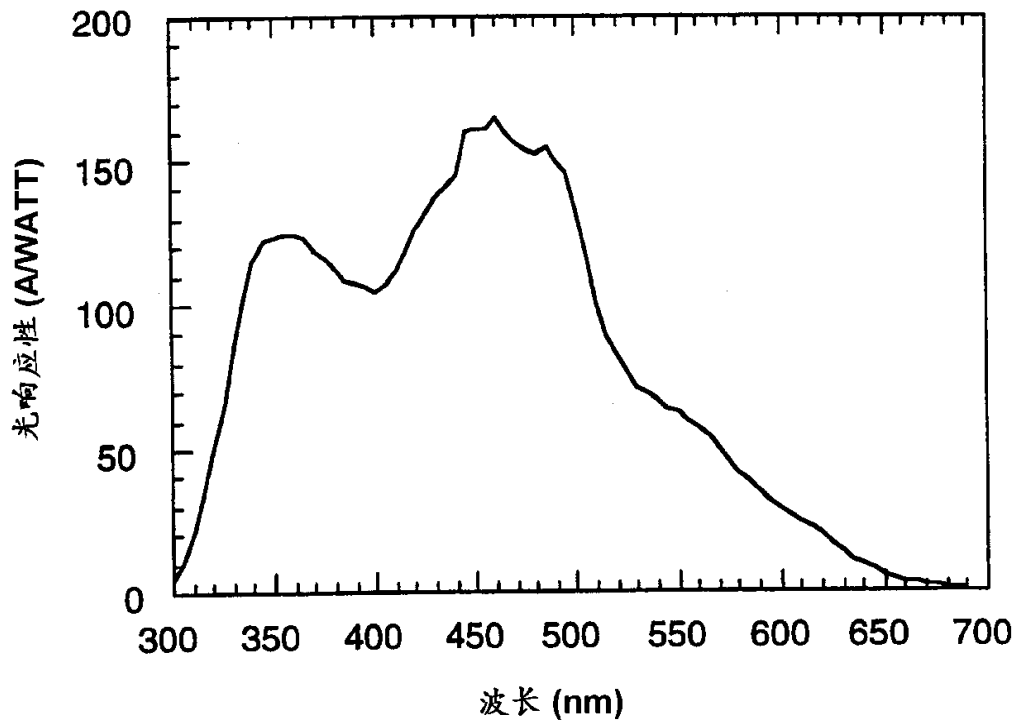


图 11

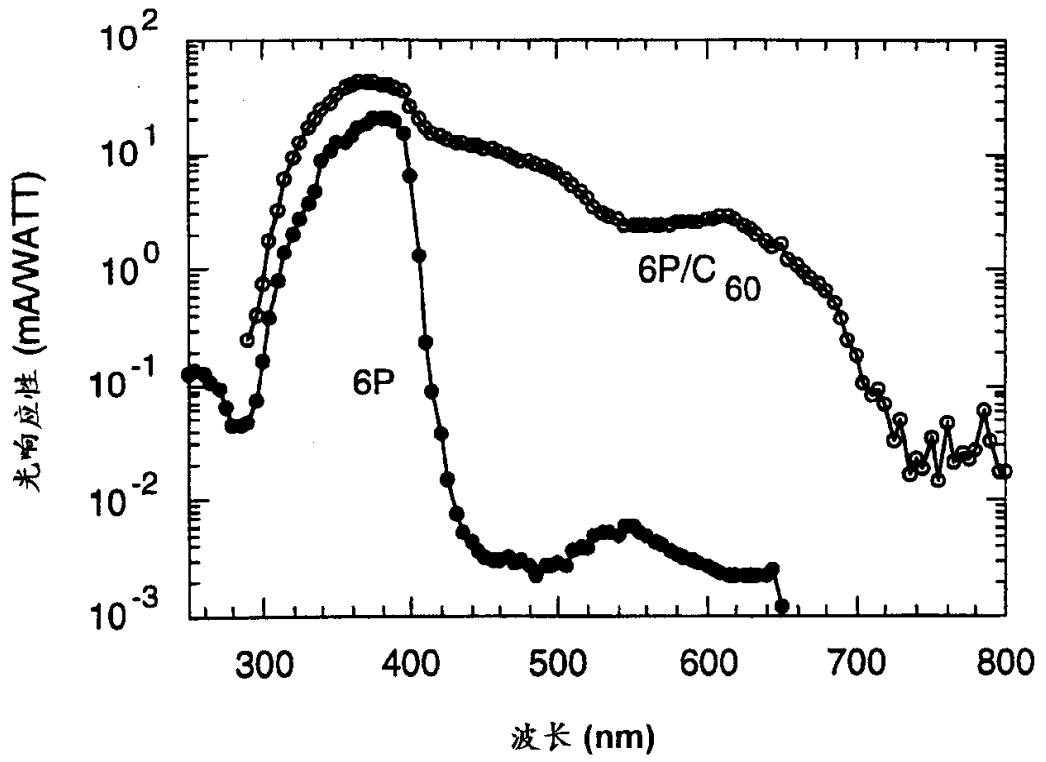


图 12A

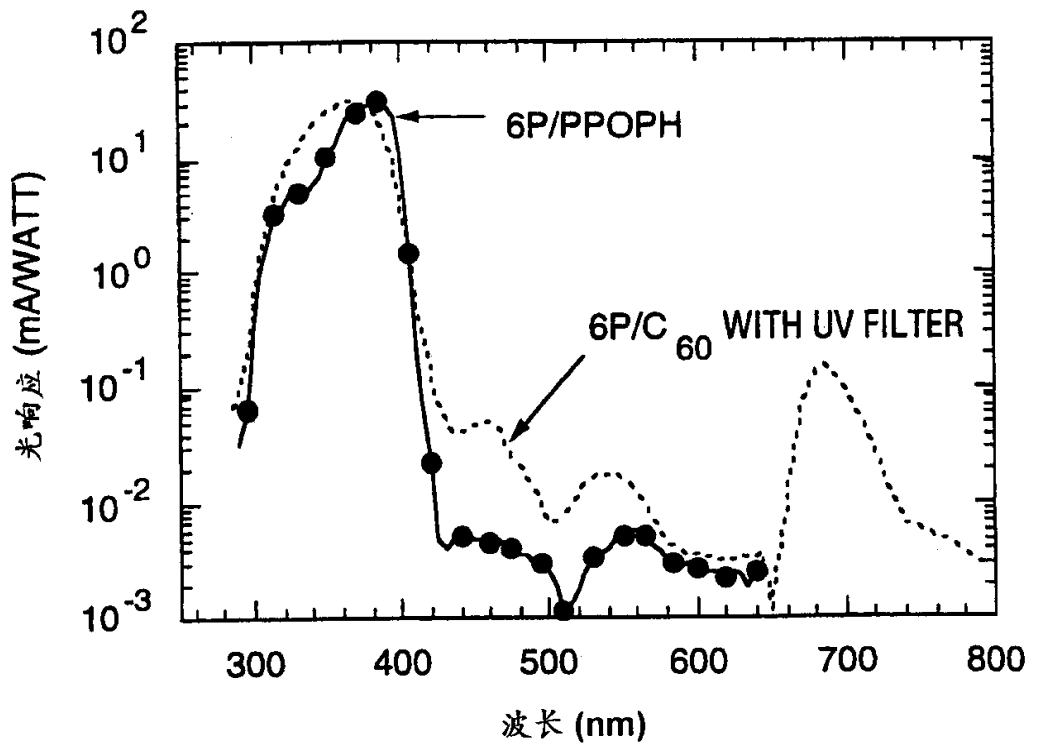


图 12B

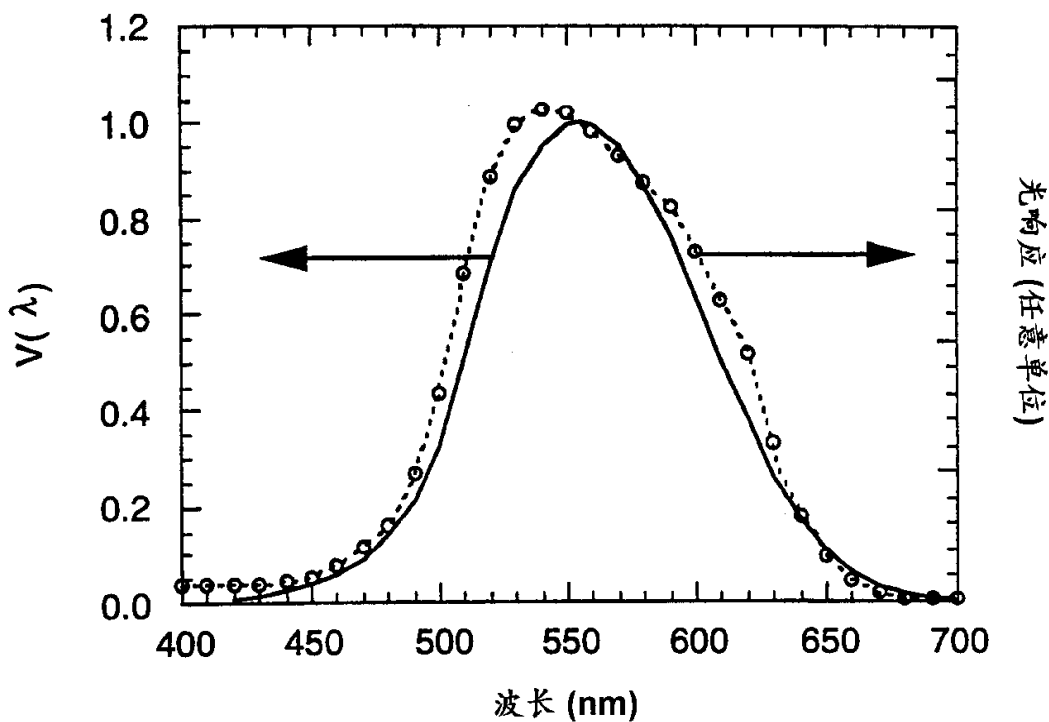


图 13

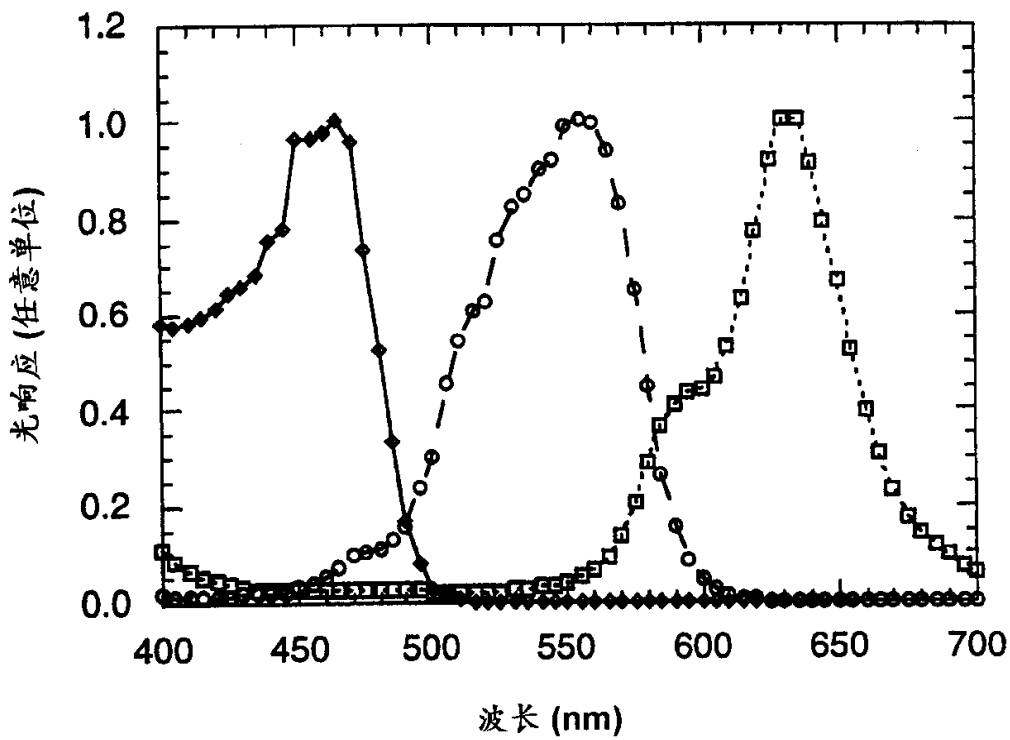


图 14

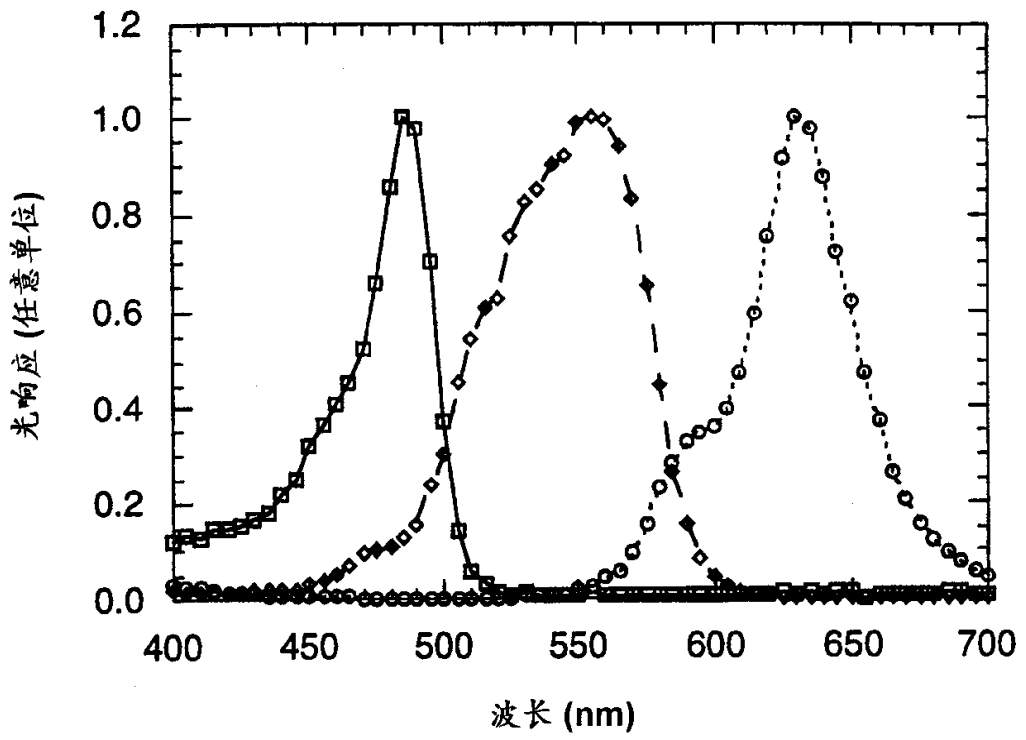


图 15

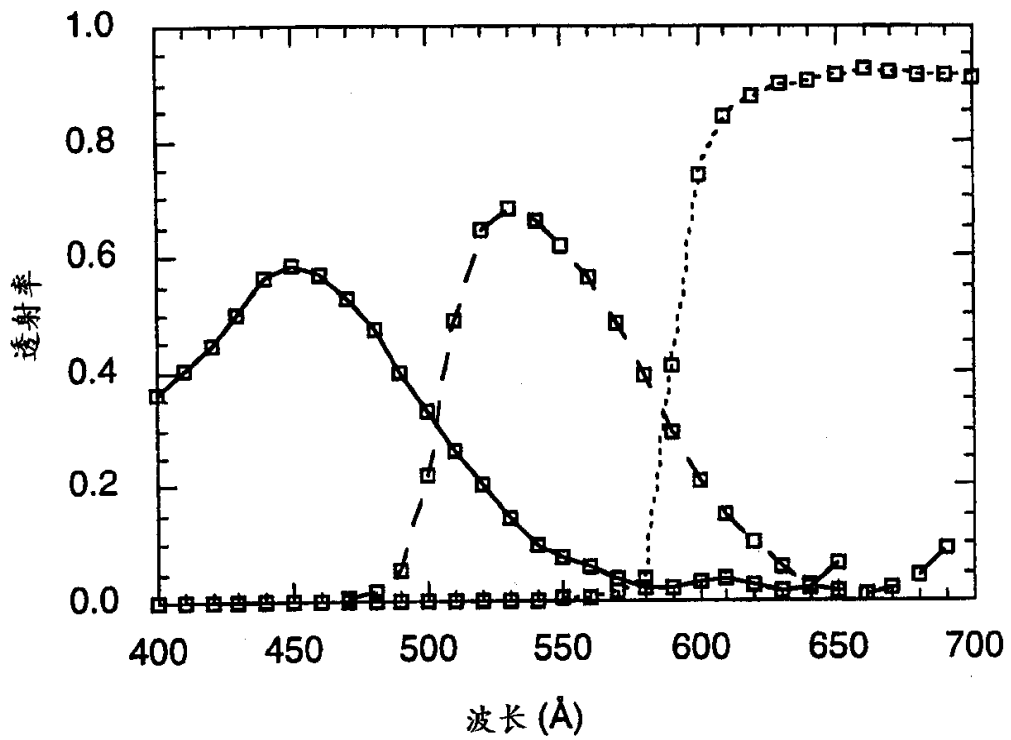


图 16A

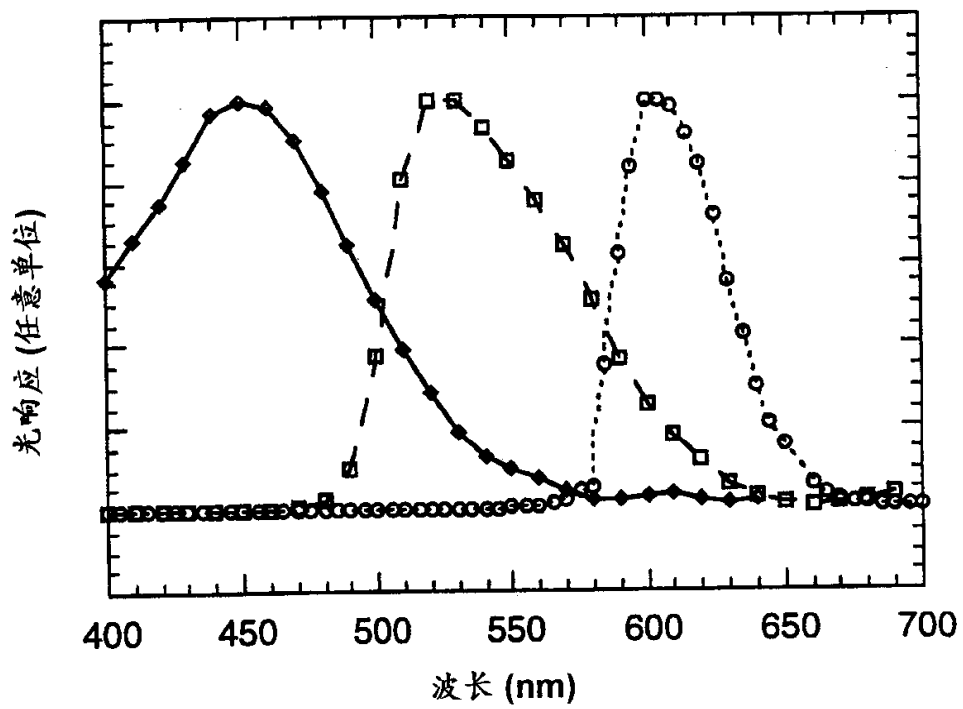


图 16B

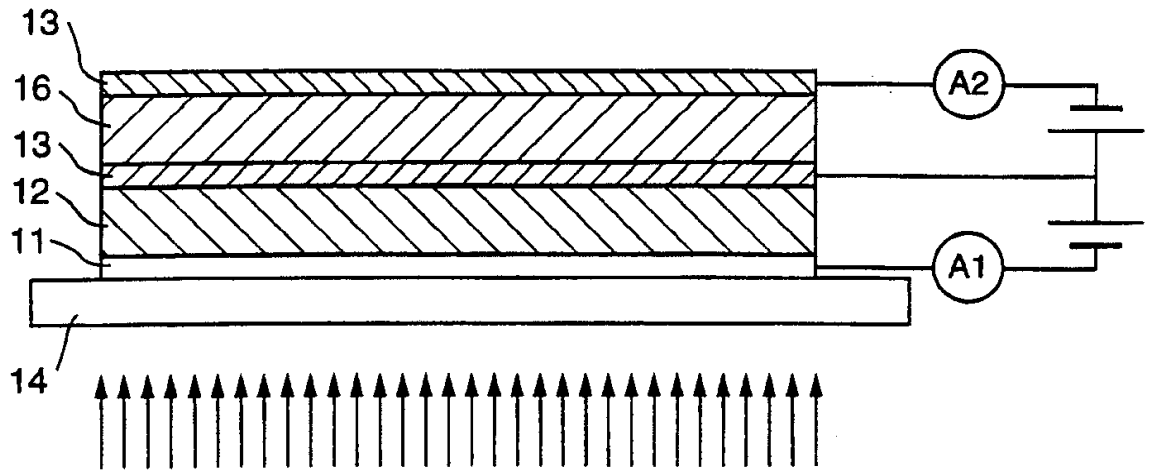


图 17

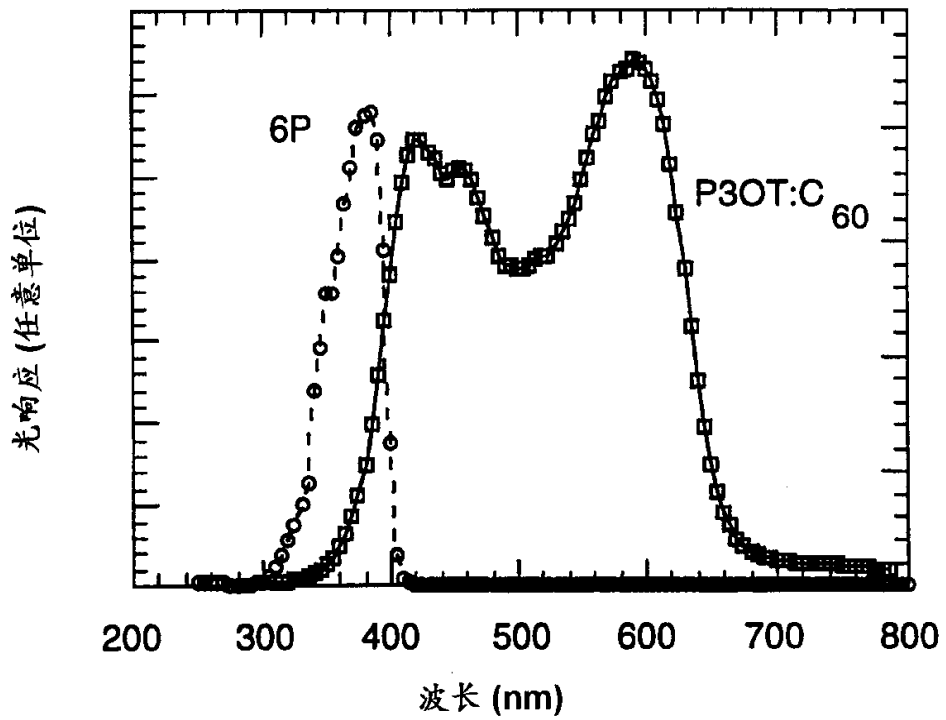


图 18

00.09.30

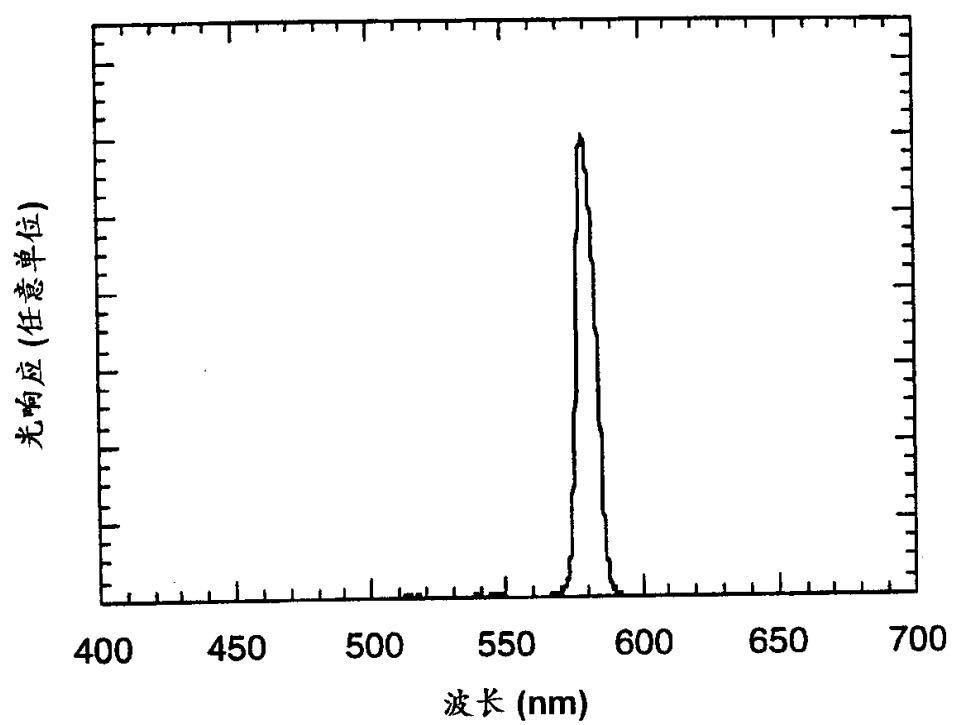


图 19