

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5352133号
(P5352133)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 L 31/10	(2006.01)	HO 1 L 31/10	A
HO 1 L 51/42	(2006.01)	HO 1 L 31/08	T
HO 1 L 27/146	(2006.01)	HO 1 L 27/14	E
CO 9 B 57/00	(2006.01)	CO 9 B 57/00	Z
CO 9 B 47/08	(2006.01)	CO 9 B 47/08	

請求項の数 21 (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願2008-161771 (P2008-161771)
 (22) 出願日 平成20年6月20日(2008.6.20)
 (65) 公開番号 特開2010-3902 (P2010-3902A)
 (43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)
 審査請求日 平成23年2月8日(2011.2.8)

(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 100164758
 弁理士 長谷川 博道
 (72) 発明者 三ツ井 哲朗
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 鈴木 秀幸
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換材料、光電変換素子及び固体撮像素子

(57) 【特許請求の範囲】

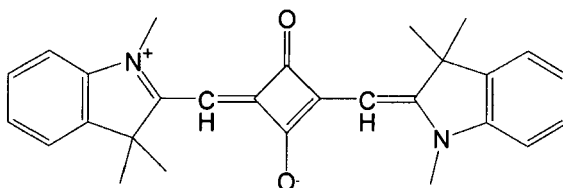
【請求項1】

入射した光に応じた電荷を生成する光電変換材料であって、

前記光電変換材料が、下記の一般式(1)で示されるスクアリリウム化合物と、一般式(NP-1)で示されるナフトロシアニン化合物とを含む光電変換材料。

一般式(1)

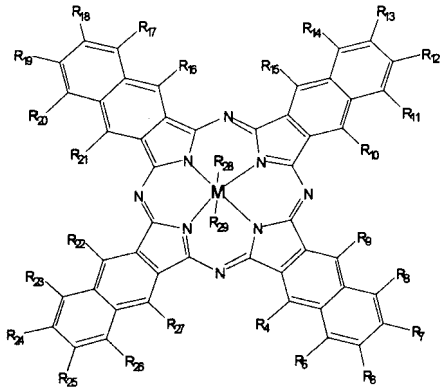
【化1】



化合物 2 8

一般式(NP-1)

【化 2】



10

(式中、Mは金属原子を表す。R₂₈、R₂₉は無くても良い。ある場合(=軸配位子型)は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R₄~R₂₇はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

【請求項 2】

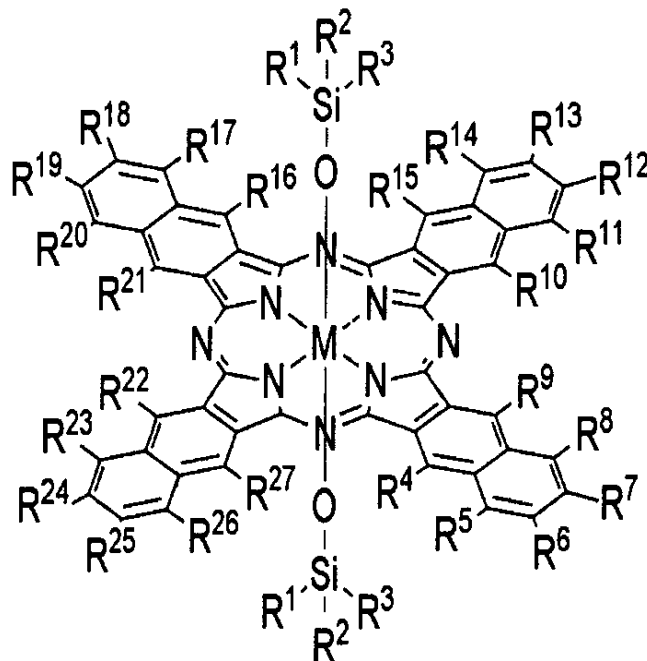
上記請求項 1 に記載の光電変換材料であって、

前記ナフトロシアニン化合物が、下記の一般式(NP-2)で示す軸配位子型の構造を有する光電変換材料。

20

一般式(NP-2)

【化 3】



30

(式中、MはSi、Ge、Snのいずれかであり、R¹~R²⁷はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

【請求項 3】

上記請求項 1 又は 2 に記載の光電変換材料を含む光電変換膜と、前記光電変換膜を挟んで対向する一対の電極とからなる第 1 光電変換部を備え、

前記光電変換膜が前記ナフトロシアニン化合物からなる層と前記スクアリリウム化合物からなる層との積層構造を有する光電変換素子。

【請求項 4】

上記請求項 3 に記載の光電変換素子であって、

50

前記光電変換膜に、前記ナフトロシアニン化合物と前記スクアリリウムとのバルクヘテロ構造膜が形成されている光電変換素子。

【請求項 5】

上記請求項 3 又は 4 に記載の光電変換素子であって、前記スクアリリウム化合物からなる層の厚さが 20 nm 以下である光電変換素子。

【請求項 6】

上記請求項 3 から 5 のいずれかに記載の光電変換素子であって、前記第 1 光電変換部の吸収ピーク波長が 650 nm 以上であり、かつ、波長域 400 nm ~ 600 nm の可視光を 50 % 以上透過する光電変換素子。

【請求項 7】

上記請求項 3 から 6 のいずれかに記載の光電変換素子であって、
前記第 1 光電変換部が上方に積層された半導体基板を備え、
可視域と赤外域を併せた範囲における吸収スペクトルの吸収ピークを可視域に持ち、吸収した光に応じた電荷を発生する第 2 光電変換部を前記半導体基板と前記第 1 光電変換部の間に少なくとも 1 つ備える光電変換素子。

【請求項 8】

上記請求項 7 に記載の光電変換素子であって、
前記半導体基板が、前記第 1 光電変換部及び前記第 2 光電変換部の各々で発生した電荷を蓄積する蓄積部と、前記蓄積部に蓄積された電荷に応じた信号を読み出す信号読み出し部とを備える光電変換素子。

【請求項 9】

上記請求項 3 から 6 のいずれかに記載の光電変換素子であって、
前記第 1 光電変換部が上方に積層された半導体基板を備え、
可視域と赤外域を併せた範囲における吸収スペクトルの吸収ピークを可視域に持ち、吸収した光に応じた電荷を発生する第 2 光電変換部を前記半導体基板内に少なくとも 1 つ備える光電変換素子。

【請求項 10】

上記請求項 9 に記載の光電変換素子であって、
前記半導体基板が、前記第 1 光電変換部で発生した電荷を蓄積する蓄積部と、前記蓄積部に蓄積された電荷に応じた信号を読み出す信号読み出し部とを備える光電変換素子。

【請求項 11】

上記請求項 7 又は 9 に記載の光電変換素子であって、
前記第 2 光電変換部を複数備え、
前記複数の第 2 光電変換部が、それぞれ異なる波長に吸収ピークを持つ光電変換素子。

【請求項 12】

上記請求項 11 に記載の光電変換素子であって、
前記複数の第 2 光電変換部が、前記第 1 光電変換部への光入射方向に積層されている光電変換素子。

【請求項 13】

上記請求項 3 から 10 に記載の光電変換素子であって、
前記第 2 光電変換部を複数備え、
前記複数の第 2 光電変換部が、それぞれ異なる波長に吸収ピークを持ち、且つ、前記第 1 光電変換部への光入射方向に対して垂直方向に配列されている光電変換素子。

【請求項 14】

上記請求項 12 又は 13 に記載の光電変換素子であって、
前記第 2 光電変換部を 3 つ備え、
前記 3 つの第 2 光電変換部が、赤色の波長域の光を吸収する R 光電変換部と、緑色の波長域の光を吸収する G 光電変換部と、青色の波長域の光を吸収する B 光電変換部である光電変換素子。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

上記請求項 3 から 1 4 に記載の光電変換素子であって、
前記第 1 光電変換部を透過した光が前記第 2 光電変換部に入射するように、前記光電変換部と前記第 2 光電変換部が平面視において重なっている光電変換素子。

【請求項 1 6】

上記請求項 3 から 1 5 に記載の光電変換素子であって、
前記光電変換膜の上層及び下層のうち少なくとも一方に、前記電極からの電荷の注入を阻止する電荷ブロッキング層が設けられる光電変換素子。

【請求項 1 7】

上記請求項 3 から 1 6 に記載の光電変換素子であって、
前記第 1 光電変換部の吸収ピーク波長が 6 5 0 n m 以上であり、該吸収ピーク波長における吸収率が 5 0 % 以上である光電変換素子。

10

【請求項 1 8】

上記請求項 7 , 9 , 1 1 から 1 5 のいずれかに記載の光電変換素子であって、
前記第 2 光電変換部が波長域 4 0 0 n m ~ 6 0 0 n m の光の透過率が 7 5 % 以上である光電変換素子。

【請求項 1 9】

上記請求項 3 から 1 8 に記載の光電変換素子であって、
前記一対の電極のうち少なくとも一方が、波長域 4 0 0 n m ~ 9 0 0 n m の光の透過率が 9 5 % 以上の導電性薄膜である光電変換素子。

【請求項 2 0】

20

上記請求項 3 から 1 8 に記載の光電変換素子であって、
前記一対の電極のうち少なくとも一方が、波長域 4 0 0 n m ~ 9 0 0 n m の光の透過率が 9 5 % 以上の透明導電性薄膜である光電変換素子。

【請求項 2 1】

上記請求項 3 から 2 0 に記載の光電変換素子がアレイ状に配置された固体撮像素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、有機光電変換材料、光電変換素子及び固体撮像素子に関し、特に、一対の電極と、該一対の電極間に設けられた光電変換膜とを備える光電変換素子と、該光電変換膜に含まれる光電変換材料と、該光電変換素子を備える固体撮像素子とに関する。

30

【背景技術】

【0 0 0 2】

光電変換素子は、基本的な構成の一例としては、一対の電極と、該一対の電極間に設けられた有機材料の光電変換材料を含む光電変換膜とを備えている。固体撮像素子は、このような構成の光電変換素子を半導体基板に 2 次元状に多数配列し、各光電変換膜で光電変換によって電荷を生成し、光電変換膜内で発生した電荷が一対の電極のうちいずれかに移動し、いずれかの電極に移動した電荷に応じた信号が、半導体基板内に設けられた C C D や C M O S 回路等で読み出される構成となっている。本明細書において、光電変換膜とは、そこに入射した特定の波長の光を吸収し、吸収した光量に応じた電荷（電子及び正孔）を発生する膜のことを言う。

40

【0 0 0 3】

近年、可視光と赤外光による画像を同時に得ることができる光電変換素子の開発が進められている。このような光電変換素子は、異なる光波長を検出できる光電変換部をそれぞれ積層する構成を備えている。無機材料を用いた場合には、単独で赤外光のみを吸収させることが困難であるが、有機材料を用いることで特定の波長域の光のみを吸収するように設計できるため、赤外光を検出する光電変換膜には、有機光電変換材料が用いられる。

【0 0 0 4】

特許文献 1 には、赤外光領域に吸収を有し、電子写真や有機薄膜太陽電池などで高い光電変換性能を有するフタロシアニン系色素が記載されている。

50

【 0 0 0 5 】

非特許文献 1 には、高い光電変換性能を示すスクアリリウム系の色素を含む有機太陽電池の構成が報告されている。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開昭 6 3 - 1 8 6 2 5 1 号公報

【非特許文献 1】Applied Physics Letters, Vol.29, No.7, 1 October 1976, American Institute of Physics

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

しかし、赤外領域の光を吸収でき、高感度な光電変換膜を作製しようとした場合には、単一の有機材料からなる層では、光電変換膜に生じる電界によって励起子の解離が起こるため、感度が低下してしまうことが避けられなかった。

励起子解離効率を向上する手段の一つとしては、有機材料を含む光電変換膜において P N 接合部を形成することである。n 型有機半導体材料としては、一般にフラレン 6 0 及びその誘導体を使用される。この場合には、赤外光を吸収する I R 材料は一般に H O M O (最高占有分子軌道) が浅く、I R 材料とフラレン C 6 0 との界面で、I R 材料の H O M O からフラレン C 6 0 の L U M O (最低非占有分子軌道) への暗時電荷湧き出しが発生するため、暗電流が高くなってしまう問題がある。

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その目的は、赤外領域の光を十分に吸収でき、感度が高く、かつ、暗電流を低減することができる光電変換材料、光電変換素子及び固体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】

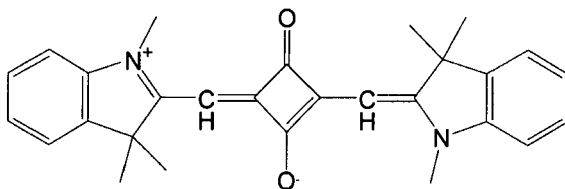
【 0 0 0 9 】

本発明の上記目的は、下記構成によって達成される。

(1) 入射した光に応じた電荷を生成する光電変換材料であって、前記光電変換材料が、下記の一般式 (1) で示されるスクアリリウム化合物と、一般式 (N P - 1) で示されるナフトロシアニン化合物とを含む光電変換材料。

一般式 (1)

【化 1】



化合物 2 8

一般式 (N P - 1)

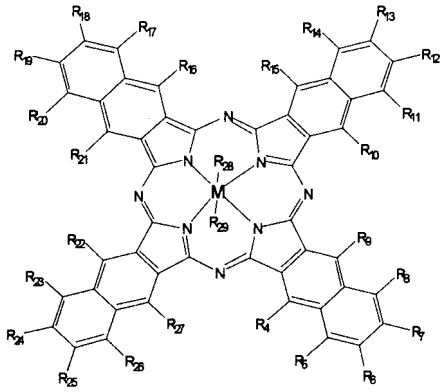
10

20

30

40

【化 2】



10

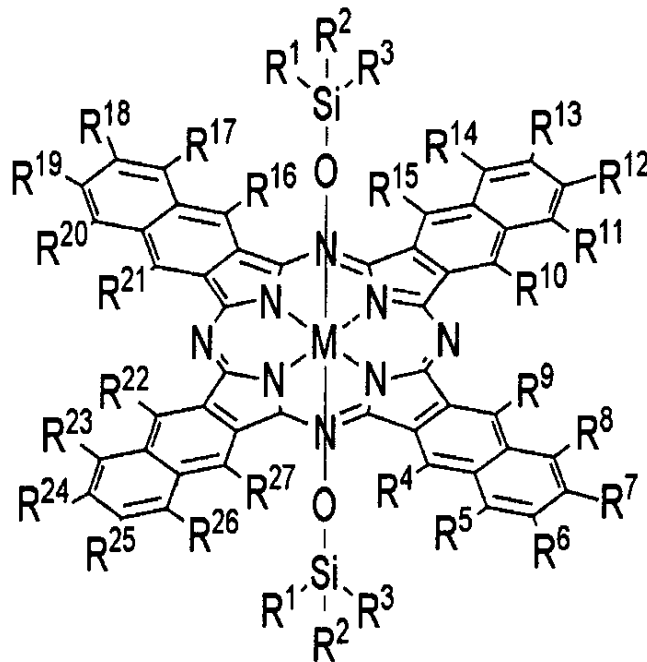
(式中、Mは金属原子を表す。R₂₈、R₂₉は無くても良い。ある場合(=軸配位子型)は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R₄~R₂₇はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

(2)(1)に記載の光電変換材料であって、前記ナフトロシアニン化合物が、下記の一般式(NP-2)で示す軸配位子型の構造を有する光電変換材料。

一般式(NP-2)

【化 3】

20



30

(式中、MはSi、Ge、Snのいずれかであり、R¹~R²⁷はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

40

(3)(1)又は(2)に記載の光電変換材料を含む光電変換膜と、前記光電変換膜を挟んで対向する一対の電極とからなる第1光電変換部を備え、前記光電変換膜が前記ナフトロシアニン化合物からなる層と前記スクアリリウム化合物からなる層との積層構造を有する光電変換素子。

(4)(3)に記載の光電変換素子であって、前記光電変換膜に、前記ナフトロシアニン化合物と前記スクアリリウムとのバルクヘテロ構造膜が形成されている光電変換素子。

(5)(3)又は(4)に記載の光電変換素子であって、前記スクアリリウム化合物からなる層の厚さが20nm以下である光電変換素子。

(6)(3)から(5)のいずれかに記載の光電変換素子であって、前記第1光電変換部

50

の吸収ピーク波長が650nm以上であり、かつ、波長域400nm~600nmの可視光を50%以上透過する光電変換素子。

(7)(3)から(6)のいずれかに記載の光電変換素子であって、前記第1光電変換部が上方に積層された半導体基板を備え、可視域と赤外域を併せた範囲における吸収スペクトルの吸収ピークを可視域に持ち、吸収した光に応じた電荷を発生する第2光電変換部を前記半導体基板と前記第1光電変換部の間に少なくとも1つ備える光電変換素子。

(8)(7)に記載の光電変換素子であって、前記半導体基板が、前記第1光電変換部及び前記第2光電変換部の各々で発生した電荷を蓄積する蓄積部と、前記蓄積部に蓄積された電荷に応じた信号を読み出す信号読み出し部とを備える光電変換素子。

(9)(3)から(6)のいずれかに記載の光電変換素子であって、前記第1光電変換部が上方に積層された半導体基板を備え、可視域と赤外域を併せた範囲における吸収スペクトルの吸収ピークを可視域に持ち、吸収した光に応じた電荷を発生する第2光電変換部を前記半導体基板内に少なくとも1つ備える光電変換素子。

(10)(9)に記載の光電変換素子であって、前記半導体基板が、前記第1光電変換部で発生した電荷を蓄積する蓄積部と、前記蓄積部に蓄積された電荷に応じた信号を読み出す信号読み出し部とを備える光電変換素子。

(11)(7)又は(9)に記載の光電変換素子であって、前記第2光電変換部を複数備え、前記複数の第2光電変換部が、それぞれ異なる波長に吸収ピークを持つ光電変換素子。

(12)

(11)に記載の光電変換素子であって、前記複数の第2光電変換部が、前記第1光電変換部への光入射方向に積層されている光電変換素子。

(13)(3)から(10)に記載の光電変換素子であって、前記第2光電変換部を複数備え、前記複数の第2光電変換部が、それぞれ異なる波長に吸収ピークを持ち、且つ、前記第1光電変換部への光入射方向に対して垂直方向に配列されている光電変換素子。

(14)(12)又は(13)に記載の光電変換素子であって、前記第2光電変換部を3つ備え、前記3つの第2光電変換部が、赤色の波長域の光を吸収するR光電変換部と、緑色の波長域の光を吸収するG光電変換部と、青色の波長域の光を吸収するB光電変換部である光電変換素子。

(15)(3)から(14)に記載の光電変換素子であって、前記第1光電変換部を透過した光が前記第2光電変換部に入射するように、前記光電変換部と前記第2光電変換部が平面視において重なっている光電変換素子。

(16)(3)から(15)に記載の光電変換素子であって、前記光電変換膜の上層及び下層のうち少なくとも一方に、前記電極からの電荷の注入を阻止する電荷ブロッキング層が設けられる光電変換素子。

(17)(3)から(16)に記載の光電変換素子であって、前記第1光電変換部の吸収ピーク波長が650nm以上であり、該吸収ピーク波長における吸収率が50%以上である光電変換素子。

(18)(7),(9),(11)から(15)のいずれかに記載の光電変換素子であって、前記第2光電変換部が波長域400nm~600nmの光の透過率が75%以上である光電変換素子。

(19)(3)から(18)に記載の光電変換素子であって、前記一对の電極のうち少なくとも一方が、波長域400nm~900nmの光の透過率が95%以上の導電性薄膜である光電変換素子。

(20)(3)から(18)に記載の光電変換素子であって、前記一对の電極のうち少なくとも一方が、波長域400nm~900nmの光の透過率が95%以上の透明導電性薄膜である光電変換素子。

(21)(3)から(20)に記載の光電変換素子がアレイ状に配置された固体撮像素子。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、赤外領域の光を十分に吸収でき、感度が高く、かつ、暗電流を低減することができる光電変換材料、光電変換素子及び固体撮像素子を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

発明者らは、鋭意検討を行った結果、光電変換膜に、ナフトロシアニン化合物からなる層とスクアリリウム化合物からなる層の接合状態を形成すると、ナフトロシアニン化合物の層の光感度が向上することを見出した。感度向上の原因としては、ナフトロシアニン化合物の層で発生した励起子の解離効率が向上していることが推定される。使用するナフトロシアニン、スクアリリウムの I_p (イオン化エネルギー)、 E_a (電子親和力)のエネルギー相関は、ナフトロシアニンの層からスクアリリウムの層に励起子が解離し、電荷輸送される現象を促進する $p-n$ 接合的な効果がこの現象の要因であると説明するには十分ではないため、既存の $p-n$ 接合的な励起子の解離機構のみからこの現象を説明することは難しい。しかし、具体的な作用については完全に明らかにはなっていないが、結果として、ナフトロシアニンとスクアリリウムとの界面で、ナフトロシアニン中で発生した励起子が解離する効率が促進され、スクアリリウム中に正孔が取り出され、光電変換性能が向上している。

10

【 0 0 1 2 】

光電変換材料がナフトロシアニン化合物とスクアリリウム化合物を含む構成とすると、 n 型有機半導体材料としてフラーレン C_{60} を用いた場合に多く起こる暗電流が増大する現象が生じにくい。すなわち、フラーレン C_{60} を用いた場合に暗電流が増大するのは、 IR 材料 $HOMO$ からフラーレン C_{60} $LUMO$ への暗時電荷湧き出しが原因であるが、スクアリリウムは E_a が高く (E_a 値として小さく)、ナフトロシアニン $HOMO$ からスクアリリウム $LUMO$ への湧き出しキャリアが発生しにくい。加えて、スクアリリウムでも単体の湧き出し電荷量が少ない材料、薄膜構造、高い純度を選択することで、光電変換膜にスクアリリウムを導入しても暗電流を増大させないことが可能である。

20

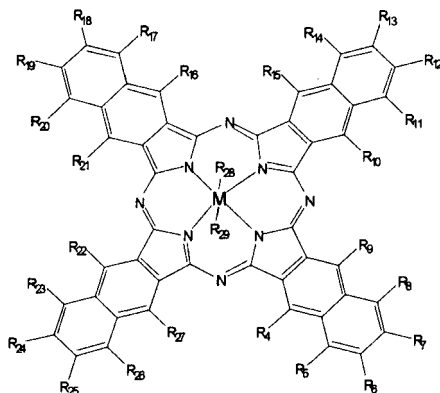
【 0 0 1 3 】

ナフトロシアニン化合物は、下記の一般式で表される。

一般式 (NP - 1)

【 0 0 1 4 】

【化4】



40

【 0 0 1 5 】

一般式 (NP - 1) の M は金属原子を表す。金属原子 M は、 Si (シリコン)、 Ge (ゲルマニウム)、 Sn (スズ) が好ましい。 R_{28} 、 R_{29} は無くても良い。ある場合 (= 軸配位子型) は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $R_4 \sim R_{27}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。置換基として、例えば、酸素原子、後述の置換基 W をあげることができ、 $-O-R$ (R は置換基)、特に下記の一般式 (NP - 2) で示す構造が好ましい。

【 0 0 1 6 】

50

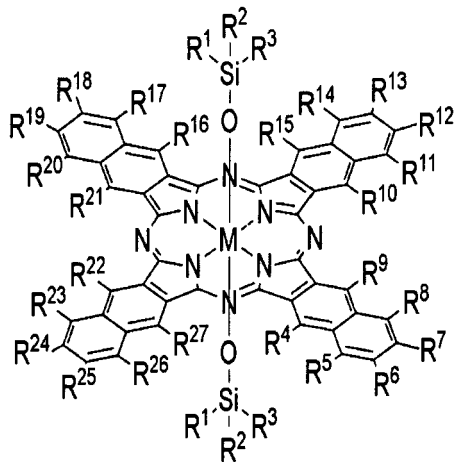
また、不純物の混入を防止し、より平易に均一な積層膜を作製するために、蒸着法などにより真空中で成膜する場合、ナフトロシアニンなど結晶性が強い材料を蒸着しようとする、分子同士の相互作用が強すぎるために、簡単な真空中加熱では揮発せず、成膜できない場合がある。この場合、ナフトロシアニンにおいて、軸配位子を有する構造にすると蒸着が容易になるため好ましく、分子平面に対し、上下に2つ以上の軸配位子を有することがさらに好ましい。さらに、軸配位子導入により、分子がJ会合体を形成しやすくなるため、より可視光に吸収がなく、赤外域に吸収を有する膜構造にすることが可能となる（溶液吸収に対し、形成後の膜でより長波な波長で極大吸収となる）ため、その点においても、軸配位子は好ましい。

【0017】

ナフトロシアニン化合物の軸配位子型の構造を、下記の一般式（NP-2）で示す。
一般式（NP-2）

【0018】

【化5】



【0019】

一般式（NP-2）において、金属原子MはSi（シリコン）、Ge（ゲルマニウム）、Sn（スズ）のいずれかであり、 $R^1 \sim R^{27}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。ここで、金属原子MはSiであることが好ましい。また、 $R^4 \sim R^{27}$ は全て水素原子であることが好ましい。

【0020】

$R^1 \sim R^{27}$ は水素原子または置換基を表す。これらの置換基はいかなるものでもよいが、例としては後述の置換基Wを挙げることができる。

【0021】

本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、当該部分はそれ自体が置換されていなくても、一種以上の（可能な最大数までの）置換基で置換されていても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、どのような置換基でも良い。

【0022】

置換基Wとしてはハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基といっても良い）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アリールアミノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ

10

20

30

40

50

基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよびアリーールスルフィニル基、アルキルおよびアリーールスルホニル基、アシル基、アリーールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリーールおよびヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基(- B (OH)₂)、ホスファト基(- O P O (OH)₂)、スルファト基(- O S O₃H)、その他の公知の置換基が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

さらに詳しくは、Wは、下記の(1) ~ (4 8)などを表す。

【 0 0 2 4 】

(1) ハロゲン原子

例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子

【 0 0 2 5 】

(2) アルキル基

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

【 0 0 2 6 】

(2 - a) アルキル基

好ましくは炭素数 1 から 3 0 のアルキル基(例えばメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、t - ブチル、n - オクチル、エイコシル、2 - クロロエチル、2 - シアノエチル、2 - エチルヘキシル)

【 0 0 2 7 】

(2 - b) シクロアルキル基

好ましくは、炭素数 3 から 3 0 の置換または無置換のシクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4 - n - ドデシルシクロヘキシル)

【 0 0 2 8 】

(2 - c) ビシクロアルキル基

好ましくは、炭素数 5 から 3 0 の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基(例えば、ビシクロ[1 , 2 , 2]ヘプタン - 2 - イル、ビシクロ[2 , 2 , 2]オクタン - 3 - イル)

【 0 0 2 9 】

(2 - d) トリシクロアルキル基

好ましくは、炭素数 7 から 3 0 の置換もしくは無置換のトリシクロアルキル基(例えば、1 - アダマンチル)

【 0 0 3 0 】

(2 - e) さらに環構造が多い多環シクロアルキル基

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

【 0 0 3 1 】

(3) アルケニル基

直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、(3 - a) ~ (3 - c)を包含するものである。

【 0 0 3 2 】

(3 - a) アルケニル基

好ましくは炭素数 2 から 3 0 の置換または無置換のアルケニル基(例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル)

【 0 0 3 3 】

(3 - b) シクロアルケニル基

好ましくは、炭素数 3 から 3 0 の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基(例えば、

10

20

30

40

50

2 - シクロペンテン - 1 - イル、2 - シクロヘキセン - 1 - イル)

【0034】

(3 - c) ビシクロアルケニル基

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

【0035】

(4) アルキニル基

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

10

【0036】

(5) アリール基

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

【0037】

(6) 複素環基

好ましくは、5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数2から50の5もしくは6員の芳香族の複素環基である。

20

(例えば、2 - フリル、2 - チエニル、2 - ピリミジニル、2 - ベンゾチアゾリル。なお、1 - メチル - 2 - ピリジニオ、1 - メチル - 2 - キノリニオのようなカチオン性の複素環基でも良い)

【0038】

(7) シアノ基

【0039】

(8) ヒドロキシ基

【0040】

(9) ニトロ基

【0041】

30

(10) カルボキシ基

【0042】

(11) アルコキシ基

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

【0043】

(12) アリールオキシ基

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

40

【0044】

(13) シリルオキシ基

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

【0045】

(14) ヘテロ環オキシ基

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

【0046】

50

(15) アシルオキシ基

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

【0047】

(16) カルバモイルオキシ基

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

【0048】

(17) アルコキシカルボニルオキシ基

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

【0049】

(18) アリールオキシカルボニルオキシ基

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

【0050】

(19) アミノ基

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

【0051】

(20) アンモニオ基

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

【0052】

(21) アシルアミノ基

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

【0053】

(22) アミノカルボニルアミノ基

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

【0054】

(23) アルコキシカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチル-メトキシカルボニルアミノ）

【0055】

(24) アリールオキシカルボニルアミノ基

10

20

30

40

50

好ましくは、炭素数 7 から 30 の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ）

【0056】

(25) スルファモイルアミノ基

好ましくは、炭素数 0 から 30 の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基（例えば、スルファモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ）

【0057】

(26) アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基

好ましくは、炭素数 1 から 30 の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数 6 から 30 の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ（例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ）

【0058】

(27) メルカプト基

【0059】

(28) アルキルチオ基

好ましくは、炭素数 1 から 30 の置換もしくは無置換のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ）

【0060】

(29) アリールチオ基

好ましくは、炭素数 6 から 30 の置換もしくは無置換のアリールチオ（例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ）

【0061】

(30) ヘテロ環チオ基

好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換または無置換のヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ）

【0062】

(31) スルファモイル基

好ましくは、炭素数 0 から 30 の置換もしくは無置換のスルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル）

【0063】

(32) スルホ基

【0064】

(33) アルキルもしくはアリールスルフィニル基

好ましくは、炭素数 1 から 30 の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6 から 30 の置換または無置換のアリールスルフィニル基（例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル）

【0065】

(34) アルキルもしくはアリールスルホニル基

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

【0066】

(35) アシル基

好ましくは、ホルミル基、炭素数 2 から 30 の置換もしくは無置換のアルキルカルボニル基、炭素数 7 から 30 の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数 4 から 3

10

20

30

40

50

0の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基（例えば、アセチル、ピパロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル）

【0067】

(36) アリールオキシカルボニル基

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

【0068】

(37) アルコキシカルボニル基

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

【0069】

(38) カルバモイル基

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

【0070】

(39) アリールおよびヘテロ環アゾ基

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

【0071】

(40) イミド基

好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド

【0072】

(41) ホスフィノ基

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

【0073】

(42) ホスフィニル基

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

【0074】

(43) ホスフィニルオキシ基

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

【0075】

(44) ホスフィニルアミノ基

好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基（例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ）

【0076】

(45) ホスフォ基

【0077】

(46) シリル基

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

10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

(4 7) ヒドラジノ基

好ましくは炭素数 0 から 3 0 の置換もしくは無置換のヒドラジノ基 (例えば、トリメチルヒドラジノ)

【 0 0 7 9 】

(4 8) ウレイド基

好ましくは炭素数 0 から 3 0 の置換もしくは無置換のウレイド基 (例えば N , N - ジメチルウレイド)

【 0 0 8 0 】

また、2つのWが共同して環を形成することもできる。このような環としては芳香族、または非芳香族の炭化水素環、または複素環や、これらがさらに組み合わされて形成された多環縮合環が挙げられる。例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ピフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、およびフェナジン環が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

上記の置換基Wの中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されていても良い。そのような置換基の例としては、 $-CONHSO_2-$ 基(スルホンカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基)、 $-CONHCO-$ 基(カルボニルカルバモイル基)、 $-SO_2NHSO_2-$ 基(スルフォニルスルファモイル基)が挙げられる。より具体的には、アルキルカルボニルアミノスルホン基(例えば、アセチルアミノスルホン)、アリアルカルボニルアミノスルホン基(例えば、ベンゾイルアミノスルホン基)、アルキルスルホンアミノカルボニル基(例えば、メチルスルホンアミノカルボニル)、アリアルスルホンアミノカルボニル基(例えば、p-メチルフェニルスルホンアミノカルボニル)が挙げられる。

【 0 0 8 2 】

$R^4 \sim R^{27}$ のうち、8個以上が水素原子である場合が好ましく、16個以上が水素原子である場合がより好ましく、全てが水素原子である場合が最も好ましい。 $R^4 \sim R^{27}$ の置換基としては炭素数1~6の直鎖または分岐アルキル基から選ばれることが好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基のいずれかから選ばれることがより好ましい。二つ以上の $R^4 \sim R^{27}$ が共同して環を形成してもよく、その中で特に R^6 および R^7 、 R^{12} および R^{13} 、 R^{18} および R^{19} 、 R^{24} および R^{25} で共同してベンゼン環を形成している場合が好ましい。

【 0 0 8 3 】

$R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に直鎖型のアルキル基でも良いが、この場合、長すぎると蒸着時に分解しやすくなるため、炭素数3~6の直鎖アルキル基である事が好ましい。また、適度に分子間相互作用を弱め、蒸着性を改良するという観点からは、 $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも一つが、分岐アルキル基であることが好ましく、より好ましくは炭素数3~6の分岐アルキル基であり、さらに好ましくはi-プロピル基、i-Bu基、s-Bu基、t-Bu基のいずれかである。また、 $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも一つが、アルコキシ基である場合も好ましく、より好ましくは炭素数1~6のアルコキシ基であり、さらに好ましくはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基のいずれかである。また、 $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも一つが、芳香族炭化水素基または芳香族ヘテロ環基である場合も好ましく、より好ましくは炭素数2~12の芳香族炭化水素基または芳香族ヘテロ環基であり、さらに好ましくはフェニル基、ナフチル

10

20

30

40

50

基、ピリジル基、キノリニル基、チオフェニル基のいずれかであり、特に好ましくは置換または無置換のフェニル基である。また、 $R^1 \sim R^3$ が異なる2種類以上の置換基から選ばれる場合も好ましく、この場合、異なる2種類以上の置換基はいかなるものでもよいが、少なくとも一つが直鎖または分岐のアルキル基（好ましくは炭素数1～8のもの、より好ましくは炭素数1～4のもの）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～8のもの、より好ましくは炭素数1～4のもの）、芳香族炭化水素基または芳香族ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～12のもの、より好ましくは炭素数2～10のもの）のいずれかであることが好ましく、少なくとも二つがこれらの中から選ばれることがより好ましく、三つともがこれらの中から選ばれることが特に好ましい。

【0084】

中心金属Mとしては、Siである場合が特に好ましい。

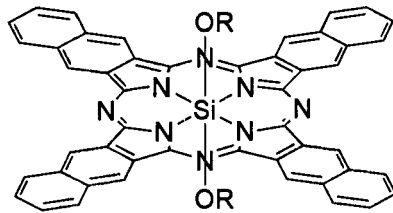
【0085】

以下に本発明の化合物の具体例を示すが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

【0086】

【化6】

化合物1～15



【0087】

【化7】

	R
化合物1	$\text{Si}(i\text{-Pr})_3$
化合物2	$\text{Si}(i\text{-Bu})_3$
化合物3	SiPh_3
化合物4	$\text{Si}(\text{OEt})_3$
化合物5	$\text{Si}(\text{O}t\text{-Bu})_3$
化合物6	$\text{Si}\left(\text{O}\left(\text{CH}_2\right)_3\text{CH}_3\right)_3$
化合物7	$\text{Si}(\text{NMe}_2)_3$
化合物8	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
化合物9	$\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$
化合物10	$\text{Si}(i\text{-Pr})_2(n\text{-C}_8\text{H}_{17})$

化合物11	$\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$
化合物12	$\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
化合物13	$\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4)_3$
化合物14	$\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$
化合物15	$\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$

10

20

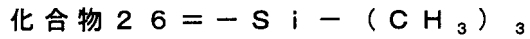
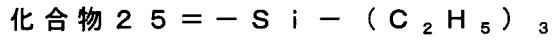
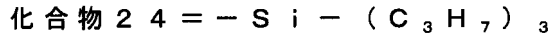
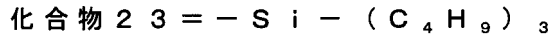
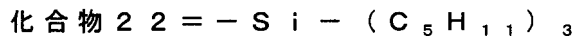
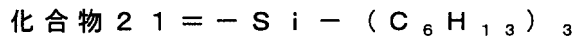
30

40

50

【 0 0 8 8 】

【 化 8 】

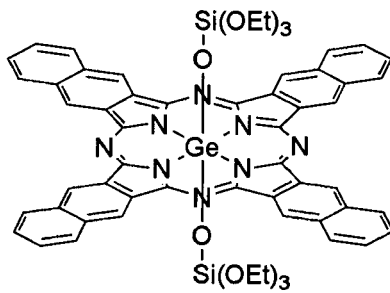


10

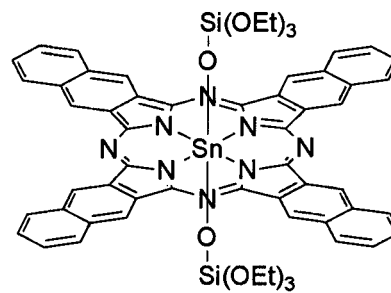
【 0 0 8 9 】

【 化 9 】

化合物 1 6

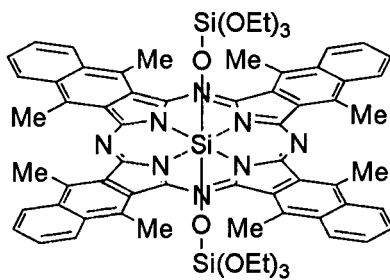


化合物 1 7

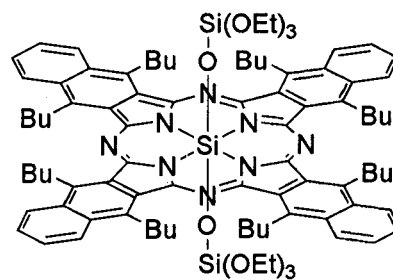


20

化合物 1 8

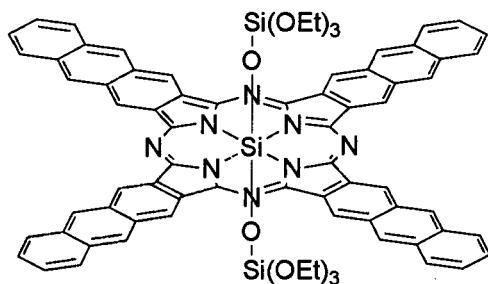


化合物 1 9



30

化合物 2 0



40

【 0 0 9 0 】

(合 成 法)

本発明の化合物のナフトロシアニン環形成反応は、白井汪芳、小林長夫編・著「フタロシアニン - 化学と機能 - 」(アイピーシー社、1997年刊)の第1~62頁、廣橋亮、

50

坂本恵一、奥村映子編「機能性色素としてのフタロシアニン」(アイピーシー社、2004年刊)の第29~77頁に準じて行うことができる。

【0091】

ナフタロシアニン誘導体の代表的な合成方法としては、これらの文献に記載のワイラー法、フタロニトリル法、リチウム法、サブフタロシアニン法、および塩素化フタロシアニン法などが挙げられる。本発明のナフタロシアニン環形成反応において、いかなる反応条件を用いても良い。環形成反応においては、ナフタロシアニンの中心金属となる種々の金属を添加することが好ましいが、中心金属を持たないナフタロシアニン誘導体を合成後に、所望の金属を導入しても良い。反応溶媒としては、いかなる溶媒を用いても良いが、好ましくは高沸点の溶媒である。また、環形成反応促進のために、酸または塩基を用いることが好ましく、特に塩基を用いることが好ましい。最適な反応条件は、目的とするナフタロシアニン誘導体の構造により異なるが、上記の文献に記載された具体的な反応条件を参考に設定することができる。

10

【0092】

上記のナフタロシアニン誘導体の合成に使用する原料としては、無水ナフタル酸、ナフタルイミド、ナフタル酸およびその塩、ナフタル酸ジアミド、ナフタロニトリル、1,3-ジイミノベンゾイソインドリンなどの誘導体を用いることができる。これらの原料は公知のいかなる方法で合成しても良い。

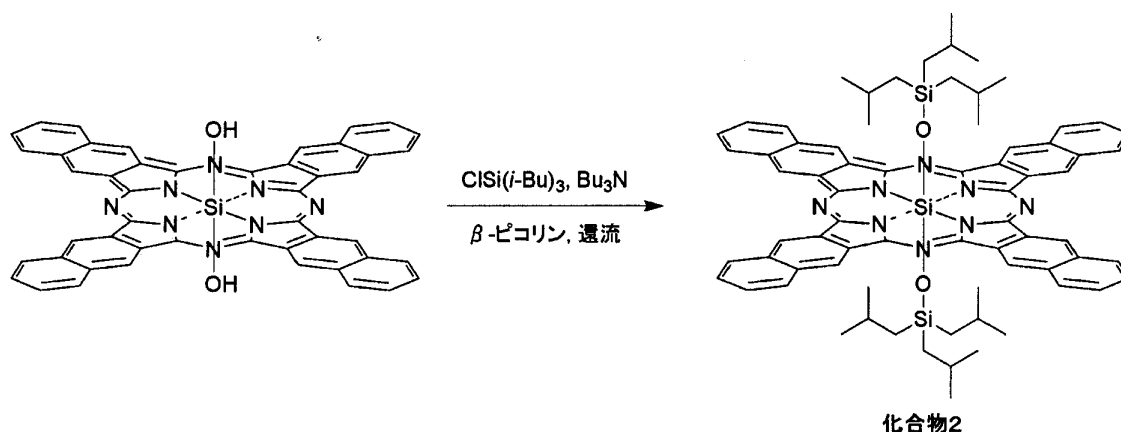
【0093】

(合成例)

[化合物2の合成]

【0094】

【化10】



30

【0095】

シリコンジヒドロキシナフタロシアニン(1.0g、1.29mmol)、クロロトリイソブチルシラン(4.4mL)、トリブチルアミン(4.0mL)、およびβ-ピコリン(140mL)を混合し、窒素雰囲気下で2時間加熱還流した。反応溶液を室温まで冷却した後、水(100mL)/エタノール(100mL)混合溶媒に投入すると緑色粉末が析出した。エタノールでよく洗浄した後、カラムクロマトグラフィー(NHシリカ、展開溶媒トルエン)により原点成分を取り除き、トルエンから再結晶することで、金属光沢のある緑色結晶として化合物3(0.82g、収率54%)を得た。HPLC測定により、得られた化合物3の純度が99%以上であることを確認した。

40

【0096】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) = 10.12 (s, 8H), 8.68 (dd, 8H), 7.93 (dd, 8H), -0.40 (d, 36H), -0.49 ~ -0.60 (m, 6H), -2.00 ppm (d, 12H)。

【0097】

[その他の化合物の合成]

50

化合物2の合成法に準じて化合物1、化合物3、化合物4、化合物5、化合物6、化合物8、化合物9、化合物10、化合物11、化合物12、化合物13、化合物14を合成した。¹H NMR測定結果を以下に示す。

【0098】

[化合物1]

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) = 10.12 (s, 8H), 8.68 (dd, 8H), 7.94 (dd, 8H), -0.90 (d, 36H), -1.60 ~ -1.70 ppm (q, 6H)。

【0099】

[化合物3]

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) = 9.92 (s, 8H), 8.68 (dd, 8H), 7.96 (dd, 8H), 6.59 (dd, 6H), 6.24 (dd, 12H), 5.13 ppm (d, 12H)。

10

【0100】

[化合物4]

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) = 10.12 (s, 8H), 8.67 (dd, 8H), 7.94 (dd, 8H), 1.60 (q, 12H), -0.19 ppm (t, 18H)。

【0101】

[化合物5]

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) = 10.12 (s, 8H), 8.67 (dd, 8H), 7.94 (dd, 8H), -0.22 ppm (s, 54H)。

20

【0102】

[化合物6]

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) = 10.12 (s, 8H), 8.67 (dd, 8H), 7.94 (dd, 8H), 1.72 ~ 1.50 (m, 6H), 0.60 ~ 0.42 (m, 6H), 0.20 ~ 0.11 (m, 12H), 0.11 ~ -0.08 (m, 36H), -0.38 ~ -0.49 (m, 18H)。

【0103】

[化合物8]

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) = 10.12 (s, 8H), 8.68 (dd, 8H), 7.94 (dd, 8H), -0.91 (s, 18H), -1.82 ppm (s, 12H)。

30

【0104】

[化合物9]

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) = 10.14 (s, 8H), 8.69 (dd, 8H), 7.94 (dd, 8H), -0.59 ~ -0.69 (q, 2H), -0.84 (d, 12H), -1.22 (s, 12H), -2.58 ppm (s, 12H)。

【0105】

[化合物10]

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) = 10.12 (s, 8H), 8.67 (dd, 8H), 7.93 (dd, 8H), 1.10 ~ 0.97 (m, 4H), 0.86 ~ 0.70 (m, 10H), 0.69 ~ 0.57 (m, 4H), 0.32 ~ 0.09 (m, 8H), -0.64 ~ -0.79 (m, 4H), -0.95 ~ -1.11 (m, 24H), -1.59 ~ -1.74 (m, 4H), -2.09 ~ -2.21 ppm (m, 4H)。

40

【0106】

[化合物11]

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) = 10.13 (s, 8H), 8.68 (dd, 8H), 7.94 (dd, 8H), 0.90 ~ 0.80 (m, 2H), 0.60 ~ 0.49 (m, 4H), 0.10 ~ -0.12 (m, 8H), -0.53 ~ 0.63 (m,

50

2 H), - 1.31 ~ - 1.50 (m, 4 H), - 1.80 ~ - 1.95 (m, 2 H), - 2.59 ppm (s, 12 H)。

【0107】

[化合物12]

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) = 10.07 (s, 8 H), 8.62 (dd, 8 H), 7.95 (dd, 8 H), 6.59 (dd, 6 H), 6.24 (dd, 12 H), 5.13 (d, 12 H), - 2.22 ppm (s, 12 H)。

【0108】

[化合物13]

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) = 10.07 (s, 8 H), 8.62 (dd, 8 H), 7.95 (dd, 8 H), - 2.00 ppm (s, 12 H)。

10

【0109】

[化合物14]

= 10.12 (s, 8 H), 8.68 (dd, 8 H), 7.94 (dd, 8 H), 0.92 (t, 4 H), - 0.58 ~ - 0.72 (m, 4 H), - 1.68 ~ - 1.80 (m, 4 H), - 2.47 ppm (s, 12 H)。

【0110】

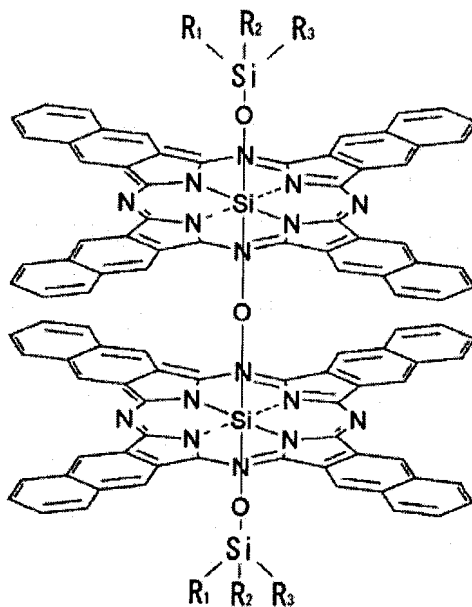
化合物8、化合物9、化合物10、化合物11などでは以下一般式(NP-3)に示すような二量体が副生し、この場合、 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz)にて = 9.4 (s)、9.0 (dd)、8.3 (dd) に二量体に由来するシグナルが検出されるが、昇華精製などの方法で取り除くことができる。

20

一般式(NP-3)

【0111】

【化11】



30

40

【0112】

上記一般式(NP-3)において、金属原子MはSi、Ge、Snのいずれかであり、 $R_1 \sim R_3$ は水素原子以外の置換基を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ の全てが同一の直鎖アルキル基になることはない。

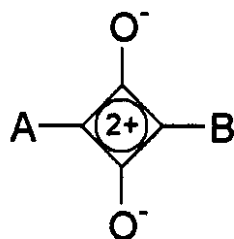
【0113】

次に、一般式(SQ-1)で表されるスクアリリウム化合物について説明する。

一般式(SQ-1)

【0114】

【化 1 2】



【 0 1 1 5】

10

一般式 (SQ - 1) の A および B で表される置換基としては、結合位が sp^2 炭素である置換基であればいかなるものでも良い。該置換基として、アリール基もしくは複素環基を含んでなる基を挙げることができる。該置換基の例は、アリール基、複素環基（ヘテロ環基と言っても良い）、またはアリール基もしくは複素環基が結合したメチン基が好ましく、該複素環基の複素環の炭素原子とメチン基が結合している場合が好ましい。前記アリール基として、好ましくは炭素数 6 から 30 の置換もしくは無置換のアリール基であり、例えば、フェニル、*p*-トリル、ナフチル、*m*-クロロフェニル、*o*-ヘキサデカノイルアミノフェニル、フェロセニルなどを挙げることができる。前記複素環基は、好ましくは 5 もしくは 6 員の、置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数 2 から 30 の 5

20

もしくは 6 員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリルなどが挙げられる。なお、1-メチル-2-ピリジニオ、1-メチル-2-キノリニオのようなカチオン性の複素環基でも良い。また、アリール基又は複素環基が結合したメチン基の場合、アリール基又は複素環基としては前述のものが好ましく用いられ、該複素環基としては、2-シクロブテン-1, 3-ジオン核も挙げられ、複素環基（例えば、インドレニン核）が結合したメチン基と結合した 2-シクロブテン-1, 3-ジオン核もその例である。メチン基としては、置換もしくは無置換のメチン基であり、メチン基の置換基としては上記の置換基 W が挙げられ、アルキル基（好ましくは炭素数 1 から 5 の置換または無置換のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンジル、フェネチル）、アリール基（好ましくは、炭素数 6 から 30 の置換

30

もしくは無置換のアリール基、例えば、フェニル、*p*-トリル、ナフチル）などが好ましい。複素環基が結合したメチン基の場合、該複素環中の炭素原子と結合したメチン基の場合が好ましい。

上記一般式 (SQ - 1) で表される化合物を赤外吸収に用いる場合には、A、B の一方がインドレニン核（好ましくはインドレニン核の 2 位で結合）が結合したメチン基であり、他方がキノリン核（好ましくはキノリン核の 2 位または 4 位で、より好ましくは 2 位で結合）が結合したメチン基である化合物が好ましい。本明細書では、A、B の少なくとも一方がインドレニン核が結合したメチン基である場合、その置換基をインドレニン型置換基と称する。

【 0 1 1 6】

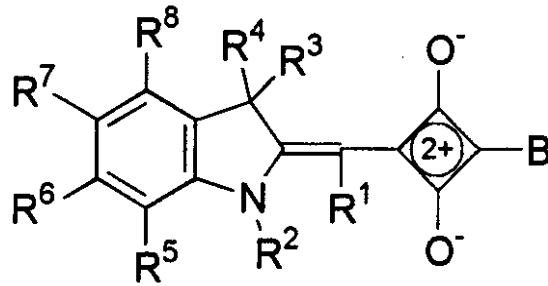
40

本発明において、一般式 (SQ - 1) で表される化合物は、一般式 (SQ - 2) から選ばれる化合物である場合が好ましい。

一般式 (SQ - 2)

【 0 1 1 7】

【化13】



【0118】

一般式(SQ-2)の $R^1 \sim R^8$ で表される置換基としては、いかなるものでも良いが、例えば、前述のWが挙げられる。 R^1 は好ましくは水素原子、メチル基、またはフェニル基であり、より好ましくは水素原子またはメチル基である。 R^2 は好ましくはアルキル基(メチル、エチルなど)またはフェニル基であり、より好ましくはメチル基である。 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、アルキル基(メチル、エチル、プロピル、ブチルなど)またはフェニル基である場合が好ましく、両方ともメチル基である場合がより好ましい。 $R^5 \sim R^8$ として、好ましくは全て水素原子、または R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 のいずれかでベンゾ縮環しており、残りが水素原子の場合であり、より好ましくは全て水素原子の場合である。

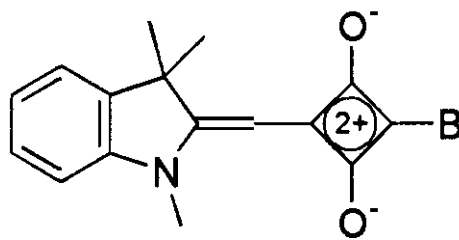
Bは前記一般式SQ-1の場合と同義であるが、赤外吸収用には、キノリン核、ピリリウム核、チオピリリウム核、アズレン核、ジヒドロペリミジン核が結合した無置換メチン基であることが好ましく、より好ましくはキノリン核が結合した無置換メチン基であり、好ましい結合位置は一般式(SQ-1)の場合と同様である。

【0119】

本発明において、一般式(SQ-2)で表される化合物は、一般式(SQ-3)から選ばれる化合物である場合が好ましい。

一般式(SQ-3)

【化14】



【0120】

一般式(SQ-3)中、Bは前記一般式SQ-1の場合と同義であり、好ましい範囲も同様である。

特に、一般式(SQ-3)におけるメチン基に結合したインドレニン核構造が重要であり、この構造が、光電変換効率を向上させ、蒸着温度を下げ、分解温度を上げる効果を有すると考えられる。蒸着性の観点からは、蒸着温度低減のために低分子量化し、また、分解性を上げる基を導入しない、一般式(SQ-3)のような、単純なインドレニン構造であることが好ましい。

赤外吸収用に吸収を長波長化するためには、置換基Bの構造が重要である。ただし、長波吸収を発現させるものであっても、分解性が高いと、蒸着性が低下するため不適切である。各置換基の分解しやすさについて、一般式(SQ-1)の両端を同じ置換基($A = B$)としたときの分解温度は、200以上であることが好ましい。

以下に、本発明で使用される一般式(SQ-1)、(SQ-2)および(SQ-3)で

10

20

30

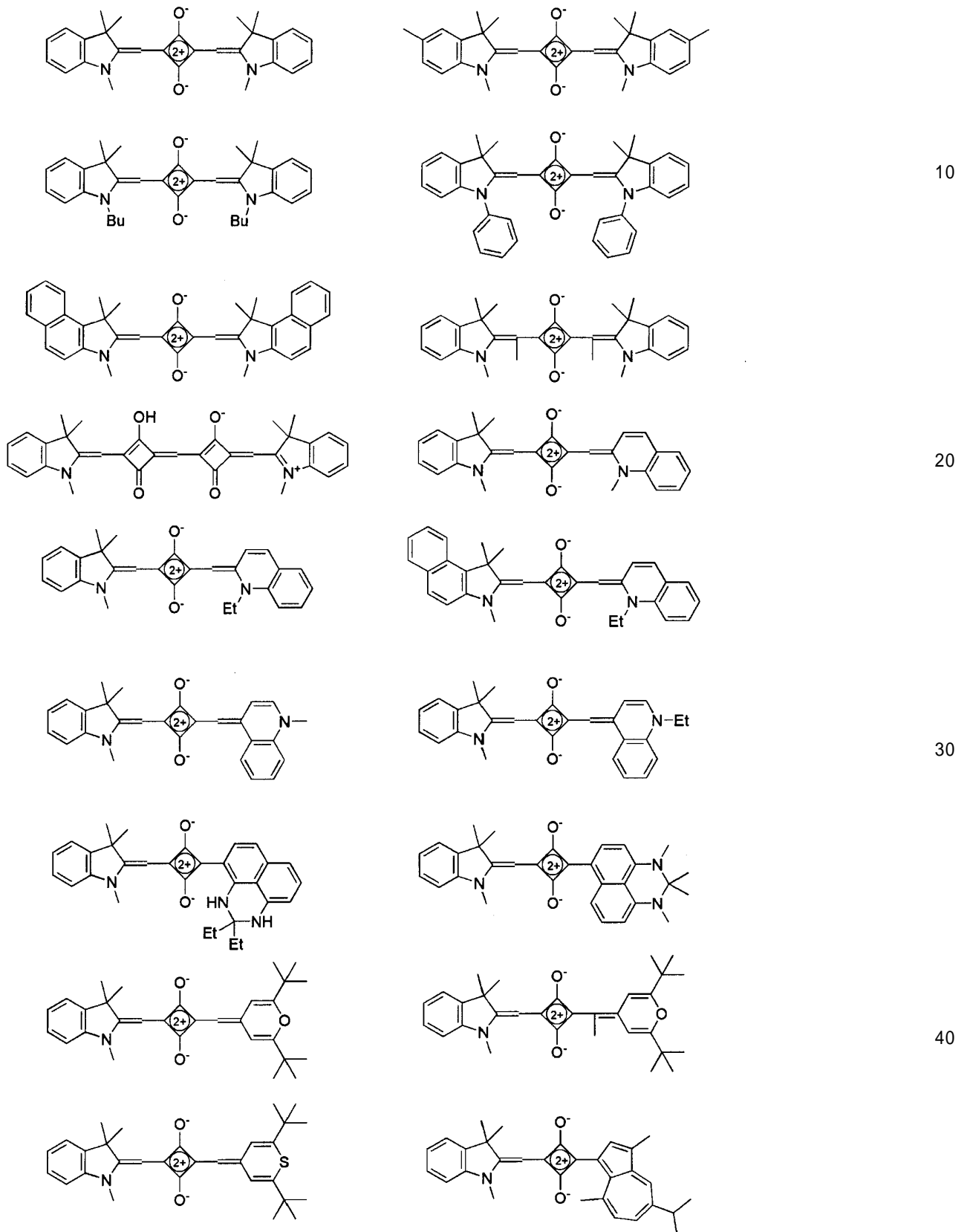
40

50

表される化合物の例を示す。ただし本発明は以下の例に限定されるものではない。

【 0 1 2 1 】

【 化 1 5 】



【 0 1 2 2 】

上記一般式 (SQ - 1)、(SQ - 2) および (SQ - 3) で表される化合物及び具体例化合物は 1 つの化学式で表示されているが、この分野における化学式の表示は共鳴構造

等をとる得るので、他の表示で表されるものも本願発明に含まれることは言うまでもない。

【0123】

以上の具体例で示した化合物は、公知の文献(Dyes and Pigments, 21(1993), 227-234等)を参考にして合成することができる。

【0124】

上記一般式(SQ-1)、(SQ-2)および(SQ-3)で表される化合物を有機光電変換材料として含有する光電変換膜を含む光電変換部を備える光電変換素子について説明する。

以下、本発明の光電変換素子の実施形態について図面を参照して説明する。以下の説明において、赤色(R)の波長域の光(R光)とは、一般的に波長550~650nmまでの範囲の光を示し、緑色(G)の波長域の光(G光)とは、一般的に波長450~610nmまでの範囲の光を示し、青色(B)の波長域の光(B光)とは、一般的に波長400~520nmの範囲の光を示し、赤外域の波長域の光(赤外光)とは、一般的に波長680~10000nmの範囲の光を示し、可視域の波長域の光(可視光)とは、一般的に波長400~650nmの範囲の光を示すものとする。

【0125】

(光電変換素子の第1実施形態)

図1は、本発明の第1実施形態である光電変換素子の概略構成を示す断面模式図である。

図1に示す光電変換素子は、下部電極11と、下部電極11に対向する上部電極13と、下部電極11と上部電極13との間に設けられた光電変換膜12とを含む光電変換部Aを少なくとも備える。図1に示す光電変換素子は、上部電極13上方から光を入射して用いる。下部電極11と上部電極13とが一对の電極を構成し、該一对の電極のうち少なくとも一方が、波長域400nm~900nmの光の透過率が95%以上の導電性薄膜であることが好ましい。または、一对の電極のうち少なくとも一方が、波長域400nm~900nmの光の透過率が95%以上の透明導電性薄膜であることが好ましい。

【0126】

本実施形態の上部電極13は、可視域と赤外域を併せた範囲(例えば、波長400nm以上の範囲)の光(可視光と赤外光)に対して透明な導電性材料で構成された透明電極である。本明細書において「ある波長の光に対して透明」とは、その波長の光を70%以上透過することをいう。上部電極13には図示しない配線によってバイアス電圧が印加される。このバイアス電圧は、光電変換膜12で発生した電荷のうち、電子が上部電極13に移動し、正孔が下部電極11に移動するように、その極性が決められている。もちろん、光電変換膜12で発生した電荷のうち、正孔が上部電極13に移動し、電子が下部電極11に移動するように、バイアス電圧を設定しても良い。又、バイアス電圧は、その値を下部電極11と上部電極13間の距離で割った値が、 $1.0 \times 10^5 \text{ V/cm} \sim 1.0 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の間となるようにすることが好ましく、さらに好ましくは $1.0 \times 10^4 \text{ V/cm} \sim 1.0 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の間である。このバイアス電圧により、上部電極13に電荷を効率的に移動させ、この電荷に応じた信号を外部に取り出すことが可能となっている。

【0127】

下部電極11は、可視画像の撮影と赤外画像の撮影とを同時に行うことのできる固体撮像素子(以下、可視・赤外撮像素子という)に適用するために、その下方にも入射光のうちの可視光を透過させる必要があるため、上部電極13と同様に透明電極を用いることが望ましい。但し、下部電極11は、赤外域の光に対して透明である必要はなく、少なくとも可視域の光に対して透明であれば良い。

【0128】

光電変換膜12は、可視域と赤外域を併せた範囲(波長400nm以上の光)における吸収スペクトルの吸収ピークを赤外域に持ち、吸収した赤外光に応じた電荷を発生する有

機光電変換材料を含んで構成された膜である。

【0129】

このような有機光電変換材料としては、上述したナフトロシアニン化合物とスクアリウ化合物を含むものが好ましく用いられる。ここで、光電変換材料は、軸配位子型の構造を有するナフトロシアニン化合物が好ましい。

【0130】

光電変換膜12は、ナフトロシアニン化合物からなる層とスクアリリウム化合物からなる層との積層構造を有することが好ましい。また、光電変換膜12には、ナフトロシアニン化合物とスクアリリウムとのバルクヘテロ構造膜が形成されていることが好ましい。さらに、スクアリリウム化合物からなる層の厚さが20nm以下であることが好ましい。

10

【0131】

このように構成された光電変換部Aを含む光電変換素子を可視・赤外撮像素子に適用するには、光電変換部Aで人間の視感度以外の情報を得るために、光電変換膜12に含まれる有機光電変換材料の赤外域での吸収ピークの波長が650nm以上(好ましくは700nm以上)であることが好ましく、その波長での吸収率は50%以上が好ましく、さらに好ましくは80%以上である。又、光電変換部A下方で可視光の信号を十分に得るために、光電変換部Aは、全体として可視光を50%以上透過することが好ましく、75%以上透過することが更に好ましい。光電変換部Aの可視光透過率は、上部電極13、下部電極11、及び光電変換膜12の構成材料及びその厚みを適宜選択することで、調整することができる。

20

なお、本発明において、「ある波長域 ~ nmでの吸収率、透過率」とは、「波長域 ~ nmについて、吸収率、透過率が100%とした時の波長域 ~ nmでの積分値をX、各波長の吸収率、透過率の波長域 ~ nmでの積分値をYとした時、 $Y / X \times 100$ で表せるもの」とする。

【0132】

下部電極11と上部電極13の光透過性は、その下層の赤外光吸収率、可視光吸収率に大きく影響する。下部電極11と上部電極13で入射光が吸収及び反射されると、下層に到達する絶対光量が低下するため、感度の低下に直結する。そこで、下層により多くの光を透過して光電変換膜12での感度を上げるために、上部電極13の可視光と赤外光の透過率は90%以上であることが好ましく、さらに好ましくは95%以上である。又、下層により多くの可視光を透過して、光電変換素子下方に設ける可視光検出素子の感度を上げるために、下部電極11の可視光の透過率は90%以上であることが好ましく、さらに好ましくは95%以上である。

30

【0133】

このような条件を満たす下部電極11と上部電極13の材料としては、可視光と赤外光に対する透過率が高く、抵抗値が小さい透明導電性酸化物(TCO; Transparent Conducting Oxide)を好ましく用いることができる。Auなどの金属薄膜も用いることができるが、透過率を90%以上得ようとすると抵抗値が極端に増大するため、TCOの方が好ましい。TCOとして、特に、ITO、IZO、AZO、FTO、SnO₂、TiO₂、ZnO₂等を好ましく用いることができる。

40

【0134】

TCOなどの透明導電性材料を光電変換膜12上に成膜して上部電極13を形成した場合、DCショート、あるいはリーク電流増大が生じる場合がある。この原因の一つは、光電変換膜12に導入される微細なクラックがTCOなどの緻密な膜によってカバレッジされ、反対側の透明導電性材料膜との間の導通が増すためと考えられる。そのため、Al(アルミニウム)など膜質が比較して劣る電極の場合、リーク電流の増大は生じにくい。透明導電性材料膜の膜厚を、光電変換膜12の厚み(すなわち、クラックの深さ)に対して制御する事により、リーク電流の増大を大きく抑制することができる。透明導電性材料膜の厚み、即ち上部電極13の厚みは、光電変換膜12の厚みの1/5以下、好ましくは1/10以下であるようにする事が望ましい。

50

【 0 1 3 5 】

通常、透明導電性材料膜をある範囲より薄くすると、急激な抵抗値の増加をもたらすが、本発明の光電変換素子においては、シート抵抗は、好ましくは100～10000 /
でよく、薄膜化できる膜厚の範囲の自由度は大きい。また、透明導電性材料膜は厚みが薄いほど吸収する光の量は少なくなり、一般に光透過率が増す。光透過率の増加は、光電変換膜12での光吸収を増大させ、光電変換性能を増大させるため、非常に好ましい。透明導電性材料膜の薄膜化に伴う、リーク電流の抑制、薄膜の抵抗値の増大、透過率の増加を考慮すると、透明導電性材料膜の膜厚は、5～100nmであることが好ましく、さらに好ましくは5～20nmである事が望ましい。

【 0 1 3 6 】

下部電極11表面に凹凸がある場合、あるいは下部電極11表面にゴミが付着していた場合、その上に低分子有機光電変換材料を蒸着して光電変換膜12を形成すると、この凹凸部分で光電変換膜12に細かいクラックや光電変換膜12が薄くしか形成されない部分ができやすい。この時、さらにその上から上部電極13を形成すると、上記クラックが透明導電性材料膜にカバレッジされて光電変換膜12と上部電極13と部分的に近接するため、DCショートやリーク電流の増大が生じやすい。特に、上部電極13としてTCOを用いる場合、その傾向が顕著である。このようなリーク電流の増大を防止するための一つの方法として、下部電極11上に凹凸を緩和する下引き膜を形成する事が好ましい。下引き膜としては、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリカルバゾール、PTPDES、PTPDEKなどの高分子系材料をスピコート法で形成する方法を用いると
効果が大きい。不純物の混入を防止し、より平易に均一な積層膜を作製するために、光電変換膜12を、蒸着法などにより真空中で形成しようとする場合は、下引き層としてアモルファス性の膜を用いることが好ましい。

【 0 1 3 7 】

なお、光電変換部Aの可視光透過率を50%以上にすることが可能な下部電極11、有機光電変換材料、及び上部電極13の組み合わせとしては、後述する実施例にあるように、下部電極11及び上部電極13をそれぞれITOとし、有機光電変換材料を錫フタロシアンとする組み合わせが考えられる。これ以外にも、下部電極11及び上部電極13をそれぞれIZO、AZO、FTO、SnO₂、TiO₂、又はZnO₂とし、有機光電変換材料を上述した色素のいずれかとすることで、光電変換部Aの可視光透過率50%以上を
実現することができる。

【 0 1 3 8 】

(光電変換素子の第2実施形態)

図2は、本発明の第2実施形態である光電変換素子の概略構成を示す断面模式図である。

図2(a)に示す光電変換素子は、シリコン等の半導体基板Kと、半導体基板K上方に積層された可視光光電変換部Bと、可視光光電変換部B上方に積層された図1に示した光電変換部Aとを備える。

【 0 1 3 9 】

可視光光電変換部Bは、光電変換部Aとほぼ同じ構成であり、光電変換部Aの光電変換膜12を構成する有機光電変換材料として、可視域と赤外域を併せた範囲(波長400nm以上の範囲)における吸収スペクトルの吸収ピークを可視域に持ち、吸収した光に応じた電荷を発生する材料を用いたものとしている。

【 0 1 4 0 】

半導体基板K内には、光電変換部Aの光電変換膜12で発生して上部電極13に移動した電荷を蓄積するための蓄積部3が形成され、この蓄積部3と上部電極13とが接続部6によって電氣的に接続されている。又、半導体基板K内には、光電変換部Bの光電変換膜で発生して上部電極に移動した電荷を蓄積するための蓄積部4が形成され、この蓄積部4と上部電極とが接続部7によって電氣的に接続されている。

【 0 1 4 1 】

図2(b)に示す光電変換素子は、シリコン等の半導体基板Kと、半導体基板K上方に積層された図1に示した光電変換部Aとを備える。光電変換部A下方の半導体基板K内には、可視域と赤外域を併せた範囲(波長400nm以上の範囲)における吸収スペクトルの吸収ピークを可視域に持ち、吸収した光に応じた電荷を発生する可視光光電変換部Cが形成されている。又、半導体基板K内には、光電変換部Aの光電変換膜12で発生して上部電極13に移動した電荷を蓄積するための蓄積部3'が形成され、この蓄積部3'と上部電極13とが接続部6'によって電氣的に接続されている。可視光光電変換部Cは、例えば公知のpn接合フォトダイオードによって構成される。

【0142】

図2(a),(b)に示したような構成により、上層に設置した光電変換部Aで発生した電荷によって赤外光に応じた信号を取得し、光電変換部Aの下方に設置した光電変換部Bや光電変換部Cで発生した電荷によって可視光に応じた信号を取得することが可能な光電変換素子を実現することができる。

【0143】

図2(a)の構成の場合は、例えば光電変換部Bの光電変換膜をキナクリドン系有機材料(例えばキナクリドン)で構成することで、赤外光に応じた信号と、G光に応じた信号とを同時に得ることができる。このため、図2(a)の光電変換素子を同一平面上に二次元状に多数配列し、各光電変換素子で発生した電荷に応じた信号を読み出すCCD又はCMOS回路等の信号読み出し回路を半導体基板Kに設けることで、赤外光に応じた赤外画像と、G光に応じた白黒画像とを同時に撮影することが可能な赤外・可視撮像素子を実現することができる。

【0144】

また、光電変換部Bの光電変換膜をキナクリドン系有機材料(例えばキナクリドン)にした光電変換素子と、光電変換部Bの光電変換膜をフタロシアニン系有機材料(例えば亜鉛フタロシアニン)にした光電変換素子と、光電変換部Bの光電変換膜をポルフィリン系有機化合物にした光電変換素子とを同一平面上に二次元状に多数配列し、各光電変換素子で発生した電荷に応じた信号を読み出すCCD又はCMOS回路等の信号読み出し回路を半導体基板Kに設けることで、公知の信号処理により、赤外光に応じた赤外画像と、R,G,B光に応じたカラー画像を同時に撮影することが可能な赤外・可視撮像素子を実現することができる。

【0145】

また、図2(a)において、光電変換部Aと光電変換部Bとの間、若しくは、半導体基板Kと光電変換部Bとの間に、光電変換部Bを更に2つ設け、合計3つの光電変換部Bの光電変換膜の材料を、それぞれキナクリドン、亜鉛フタロシアニン、ポルフィリン系有機化合物にすることで、光電変換部Aからは赤外光に応じた信号を、3つの光電変換部BからはR,G,B光に応じた信号を得ることができる。このため、図2(a)の光電変換素子を同一平面上に二次元状に多数配列し、各光電変換素子で発生した電荷に応じた信号を読み出すCCD又はCMOS回路等の信号読み出し回路を半導体基板Kに設けることで、赤外光に応じた赤外画像と、R,G,B光に応じたカラー画像とを同時に撮影することが可能な赤外・可視撮像素子を実現することができる。勿論、光電変換部Aと光電変換部Bとの間、若しくは、半導体基板Kと光電変換部Bとの間に、光電変換部Bを1つ又は3以上設けた構成も、使用用途によっては可能である。

【0146】

図2(b)の構成の場合は、光電変換部C自体が、pn接合フォトダイオードであり、基本的に1100nm以下の波長の光に対し感度を有するので、光電変換部Aが吸収した赤外光以外の光について感度を有する。光電変換部A以外、光を吸収するものがない場合、光電変換部Cに入射する光は、光電変換部Aを透過した波長の光全体になり、赤外光に応じた信号と、可視光に応じた信号とを同時に得ることができる。このため、図2(b)の光電変換素子を同一平面上に二次元状に多数配列し、各光電変換素子で発生した電荷に応じた信号を読み出すCCD又はCMOS回路等の信号読み出し回路を半導体基板Kに設

10

20

30

40

50

けることで、赤外光に応じた赤外画像と、可視光に応じた白黒画像とを同時に撮影することが可能な赤外・可視撮像素子を実現することができる。

【0147】

光電変換部Cについて、米国特許5965875号明細書に記載のように、R光を吸収する深さ、G光を吸収する深さ、B光を吸収する深さにそれぞれpn接合面を形成し、シリコンの深さ方向で吸収する波長を分別して、それぞれの吸収波長に対応する信号を得るように光電変換部Cを深さ方向に3つ積層して作成すれば、光電変換部Aを透過した可視光から、カラー信号を取得することができ、赤外光に応じた信号と、R、G、B光に応じた信号とを同時に取得することができる。勿論、光電変換部A下方の半導体基板K内に、光電変換部Cを2つ又は4つ以上深さ方向に積層した構成も、使用用途によっては可能である。

10

【0148】

又、光電変換部Aの上方に、特定の波長域の光を透過する分光フィルタを設置すると、光電変換部Cに入射させる光を分光することができる。分光フィルタは、通常のCCD、CMOSカラーイメージセンサで用いられている原色系や補色系のカラーフィルタを用いることが可能である。CCD、CMOSカラーイメージセンサで用いられているカラーフィルタは、一般に、赤外光の一部も透過する特性を持つため、光電変換部A上方に配置した場合でも、光電変換部Aに赤外光を入射させることが可能である。

【0149】

例えば、図2(b)の光電変換部A上方にR光及び赤外光の一部を透過するRカラーフィルタを設けた光電変換素子と、図2(b)の光電変換部A上方にG光及び赤外光の一部を透過するGカラーフィルタを設けた光電変換素子と、図2(b)の光電変換部A上方にB光及び赤外光の一部を透過するBカラーフィルタを設けた光電変換素子とを、同一平面上に多数配置し、各光電変換素子で発生した電荷に応じた信号を読み出すCCD又はCMOS回路等の信号読み出し回路を半導体基板Kに設けることで、公知の信号処理によって、赤外画像及びカラー画像を撮影することが可能な赤外・可視撮像素子を実現することができる。

20

【0150】

図2(a),(b)に示した光電変換素子によれば、異なる光を検出する光電変換部を縦方向に積層しているため、通常のカラーフィルタ形式に対して、入射した光のほぼ全てを信号として取り出す事が可能であり、光量の損失がないため、高感度を実現することができる。さらに、通常のSi光電変換デバイスでは、赤外光による信号をカットするために赤外カットフィルタを設けているが、その役割を最上層の光電変換部Aが、一部もしくは全て果たす事ができるため、撮像素子に適用した場合、赤外カットフィルタを一部不要にする効果が得られる。

30

【0151】

尚、図2(a),(b)では、光電変換部Aの下方に、光電変換素子B又は光電変換部Cを1つ以上積層するものとしたが、図2(c)に示すように、光電変換部Aの下方の半導体基板K内に、半導体基板Kに入射してくる光の入射方向に対して垂直方向(半導体基板K表面に平行な方向)に光電変換部Cを複数並べて形成した構成も考えられる。例えば、光電変換部A下方の半導体基板K内に光電変換部Cとして上記垂直方向にpn接合フォトダイオードを3つ並べ、これら3つのpn接合フォトダイオードの各々の上方にRカラーフィルタ、Gカラーフィルタ、Bカラーフィルタを配置した構成とする。そして、このような光電変換素子を同一平面上に多数配置して、各光電変換素子で発生した電荷に応じた信号を読み出すCCD又はCMOS回路等の信号読み出し回路を半導体基板Kに設けることで、各光電変換素子と画素とが1対1に対応した赤外画像及びカラー画像を同時に撮影することが可能な赤外・可視撮像素子を実現することができる。

40

光電変換部Aと光電変換部B・Cの画素サイズをそれぞれ異なるサイズに割り当てることが可能である。

【0152】

50

又、図2(c)では、1つの光電変換部Aに対して複数の光電変換部Cが対応するものとしたが、入射側を複数の変換部にし基板側を1つの変換部とする態様や、その他に図2(d)に示すように、使用用途によっては、2つの光電変換部Aに対して1つの光電変換部Cが対応するような構成とすることも可能である。

【0153】

尚、図2に示した構成例において、光電変換部Aと光電変換部Bは、光電変換部Aを透過した光が光電変換部Bに入射するように、光電変換部Aと光電変換部Bとが平面視において重なっていることは言うまでもない。同様に、光電変換部Aと光電変換部Cは、光電変換部Aを透過した光が光電変換部Cに入射するように、光電変換部Aと光電変換部Cとが平面視において重なっていることは言うまでもない。

10

【0154】

次に、図1に示す光電変換部Aのより好ましい形態について説明する。以下に説明する光電変換部Aは、図3に示したような構成となっている。尚、図3において図1と同じ構成には同一符号を付してある。

【0155】

上記光電変換部Aにおいて、有機膜中の正孔と電子の輸送性が小さい方の信号電荷を、光入射側の上部電極13側から捕集するように電圧印加方法や素子材料構成を行った方が、光電変換効率が大きく、分光感度がシャープになるため好ましい。光電変換部Aの光電変換膜12では、光入射側において光吸収が主に起こることから、輸送性が低い電荷を光入射側に近い方の上部電極13から捕集することで、電荷輸送距離が短くなるため、輸送中の電荷失活が少なくなって効率が增大する。また、上記と逆向きに電荷を捕集する方向とすると、吸収率が大きい波長ほど、電荷発生部が、より上部電極13側に近い部分になるため輸送する距離が長くなるため、電荷が捕集されにくくなり、膜奥まで光が到達する吸収率が低い波長では、電荷発生する部位が膜奥になるため、輸送距離が短くなり、捕集効率があがることから、もともとの吸収スペクトルに対して、分光感度がブロードになる。有機膜においては、正孔の輸送能が大きい材料が多く、その場合には、上部電極13から電子を捕集するように電圧印加して、下部電極11から正孔を捕集して信号を蓄積、転送、読出しする形式が望ましい。

20

【0156】

以下では、上部電極13から電子を捕集する場合について記載する。上部電極13から正孔を捕集する場合は、下引き膜121と仕事関数調整膜126以外は、成膜順を逆にすればよく、下引き膜121については、輸送性を考慮して材料を選択、場合によっては変更する、仕事関数調整膜126については、仕事関数が大きいものを選択するように変更すればよい。

30

【0157】

図3に示すように、光電変換部Aの光電変換膜12と下部電極11との間には、下引き膜121と電子ブロッキング膜122を設け、光電変換膜12と上部電極13との間には、正孔ブロッキング膜124と正孔ブロッキング兼バッファ膜125と仕事関数調整膜126とを設けることが好ましい。

【0158】

光電変換膜12を構成する有機光電変換材料は、有機p型半導体及び有機n型半導体の少なくとも一方を含んでいることが好ましい。

40

【0159】

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

50

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。

【0160】

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。

【0161】

次に金属錯体化合物について説明する。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。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。

【0162】

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、プトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。）、アリーールオキシ配位子（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-ピフェニルオキシ

シなどが挙げられる。)、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、ピリミジルオキシ、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、トリイソ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。

10

【0163】

光電変換膜12は、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場合は好ましい。このような場合、光電変換膜12にバルクヘテロ接合構造を含有させることにより、光電変換膜12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。なお、バルクヘテロ接合構造については、特開2005-303266号において詳細に説明されている。

20

【0164】

また、光電変換膜12は、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が好ましく、銀が最も好ましい。なお、タンデム構造については、特開2006-086493号において詳細に説明されている。

30

【0165】

また、光電変換膜12は、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)を持ち、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場合は好ましく、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。この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°以上80°以下であり、さらに好ましくは0°以上60°以下であり、さらに好ましくは0°以上40°以下であり、さらに好ましくは0°以上20°以下であり、特に好ましくは0°以上10°以下であり、最も好ましくは0°(すなわち基板に対して平行)である。上記のように、配向の制御された有機化合物の層は、光電変換膜12全体に対して一部でも含めば良いが、好ましくは、光電変換膜12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。このような状態は、光電変換膜12に含まれる有機化合物の配向を制御することにより、光電変換膜12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。

40

50

【0166】

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。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、光電変換膜12全体に対して一部でも含めば良い。好ましくは、光電変換膜12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、光電変換膜12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。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において、特に光電変換効率の向上が可能である。これらの状態については、特開2006-086493号において詳細に説明されている。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、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250nm以下、特に好ましくは80nm以上200nm以下である。

10

20

【0167】

p型半導体（化合物）及びn型半導体（化合物）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、乾式成膜法が好ましく用いられ、特に真空蒸着法が好ましく用いられる。真空蒸着法は抵抗加熱蒸着法、電子線加熱蒸着法等の化合物の加熱の方法、るつぼ、ボート等の蒸着源の形状、真空度、蒸着温度、基盤温度、蒸着速度等が基本的なパラメータである。均一な蒸着を可能とするために基盤を回転させて蒸着することは好ましい。真空度は高い方が好ましく 10^{-4} Torr以下、好ましくは 10^{-6} Torr以下、特に好ましくは 10^{-8} Torr以下で真空蒸着が行われる。蒸着時のすべての工程は真空中で行われることが好ましく、基本的には化合物が直接、外気の酸素、水分と接触しないようにする。真空蒸着の上述した条件は有機膜の結晶性、アモルファス性、密度、緻密度等に影響するので厳密に制御する必要がある。水晶振動子、干渉計等の膜厚モニターを用いて蒸着速度をPIもしくはPID制御することは好ましく用いられる。2種以上の化合物を同時に蒸着する場合には共蒸着法、フラッシュ蒸着法等を好ましく用いることができる。

30

【0168】

下引き膜121は、上述したように、下部電極11表面の凹凸に起因するDCショートやリーク電流の増大を抑制するためのものである。

【0169】

電子ブロッキング膜122は、下部電極11から電子が注入されることによる暗電流を低減するために設けられており、下部電極11からの電子が光電変換膜12に注入されるのを阻止する。電子ブロッキング膜122は、下引き膜121と兼用することもできる。

40

【0170】

正孔ブロッキング膜124は、上部電極13から正孔が注入されることによる暗電流を低減するために設けられており、上部電極13からの正孔が光電変換膜12に注入されるのを阻止する。電子ブロッキング膜122及び正孔ブロッキング膜124を総称して、電荷ブロッキング層ともいう。本実施形態の光電変換素子は、光電変換膜12の上層及び下層のうち少なくとも一方に、電極11, 13からの電荷の注入を阻止する電荷ブロッキング層が設けられる。

50

【 0 1 7 1 】

正孔ブロッキング兼バッファ膜 1 2 5 は、正孔ブロッキング膜 1 2 4 の持つ機能と共に、上部電極 1 3 成膜時に光電変換膜 1 2 に与えられるダメージを軽減する機能を果たす。上部電極 1 3 を光電変換膜 1 2 の上層に成膜する場合、上部電極 1 3 の成膜に用いる装置中に存在する高エネルギー粒子、例えばスパッタ法ならば、スパッタ粒子や 2 次電子、Ar 粒子、酸素負イオンなどが光電変換膜 1 2 に衝突する事で、光電変換膜 1 2 が変質し、リーク電流の増大や感度の低下など性能劣化が生じる場合がある。これを防止する一つの方法として、光電変換膜 1 2 の上層にバッファ膜 1 2 5 を設ける事が好ましい。

【 0 1 7 2 】

正孔ブロッキング兼バッファ膜 1 2 5 の材料は、銅フタロシアニン、PTCDA、アセチルアセトネート錯体、BCPなどの有機物、有機-金属化合物や、MgAg、MgOなどの無機物が好ましく用いられる。また、正孔ブロッキング兼バッファ膜 1 2 5 は、光電変換膜 1 2 の光吸収を妨げないために、可視光の透過率が高い事が好ましく、可視域に吸収をもたない材料を選択する事、あるいは極薄い膜厚で用いる事が好ましい。正孔ブロッキング兼バッファ膜 1 2 5 の膜厚は、光電変換膜 1 2 の構成、上部電極 1 3 の膜厚などにより適当な厚みが異なるが、特に、2 ~ 50 nmの膜厚で用いる事が好ましい。

【 0 1 7 3 】

仕事関数調整膜 1 2 6 は、上部電極 1 3 の仕事関数を調整して、暗電流を抑制するためのものである。上部電極 1 3 が、仕事関数が比較的大きい(例えば 4 . 5 eV以上)もの(例えば、ITO、IZO、ZnO₂、SnO₂、TiO₂、及びFTOのいずれか)で構成される場合、仕事関数調整膜 1 2 6 の材料としては、仕事関数が 4 . 5 eV以下の金属を含むもの(例えばIn)を用いることで、暗電流を効果的に抑制することができる。このような仕事関数調整膜 1 2 6 を設けたことによる利点等の説明は後述する。

【 0 1 7 4 】

下部電極 1 1 は、光電変換膜 1 2 から正孔を取り出してこれを捕集するため、隣接する膜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。上部電極 1 3 は、光電変換膜 1 2 から電子を取り出してこれを吐き出すため、隣接する膜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。

【 0 1 7 5 】

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(ゾルーゲル法など)、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。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。

【 0 1 7 6 】

透明な電極膜(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シリコン基板温度は 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。

【 0 1 7 7 】

また、透明電極膜の表面抵抗は、下部電極 1 1 であるか上部電極 1 3 であるか等により好ましい範囲は異なる。信号読出し部がCMOS構造である場合、透明導電膜の表面抵抗は、10000 / (オーム・パー・スクウェア)以下が好ましく、より好ましくは、1000 / 以下である。信号読出し部が仮にCCD構造の場合、表面抵抗は1000 / 以下が好ましく、より好ましくは、100 / 以下である。上部電極 1 3 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。

【 0 1 7 8 】

上部電極 1 3 はプラズマフリーで作製することが好ましい。プラズマフリーで上部電極

10

20

30

40

50

13を作成することで、プラズマが基板に与える影響を少なくすることができ、光電変換特性を良好にすることができる。ここで、プラズマフリーとは、上部電極13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。

【0179】

上部電極13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。

10

【0180】

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。

20

【0181】

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ゲステン（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-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。

30

【0182】

次に、仕事関数調整膜126を設けたことによる利点について説明する。

上部電極13をITO、IZO、ZnO₂、SnO₂、TiO₂、及びFTO等の仕事関数が高く、透明性の高い材料にした場合、上部電極13へのバイアス印加時の暗電流は、電圧1V印加時で10μA/cm²程度とかなり大きなものとなる。暗電流の原因の一つとして、バイアス印加時に上部電極13から光電変換膜12へと流入する電流が考えられる。ITO、IZO、ZnO₂、SnO₂、TiO₂、及びFTO等の透明性の高い電極を上部電極13として用いた場合は、その仕事関数が比較的大きい（4.5eV以上）ことにより、正孔が光電変換膜12へと移動する際の障壁が低くなり、光電変換膜12への正孔注入が起こりやすくなるのではないかと考えられた。実際、ITO、IZO、SnO₂、TiO₂、及びFTO等の透明性の高い金属酸化物系透明電極の仕事関数を調べてみると、例えばITO電極の仕事関数は4.8eV程度であり、Al（アルミニウム）電極の仕事関数が約4.3eVであるのと比べてかなり高く、また、ITO以外の他の金属酸化物系の透明電極も、最も小さいAZO（Alがドーブされた酸化亜鉛）の4.5eV程度を除くと、約4.6～5.4とその仕事関数は比較的大きいものであることが知られている（

40

50

例えば、J. Vac. Sci. Technol. A 17 (4), Jul/Aug 1999 p. 1765 - 1772のFig. 12参照。)

【0183】

上部電極13の仕事関数が比較的大きい(4.8 eV)と、バイアス印加時に正孔が光電変換膜12へと移動する際の障壁が低くなり、上部電極13から光電変換膜12への正孔注入が起こりやすく、その結果として暗電流が大きくなると考えられる。本実施形態では正孔ブロッキング膜124を設けているため暗電流が抑制されているが、上部電極13の仕事関数が大きいと、正孔ブロッキング膜124があっても、暗電流の抑制は難しくなる。

【0184】

そこで、本実施形態では、上部電極13と光電変換膜12との間に、仕事関数が4.5 eV以下となる膜を設けている。

【0185】

なお、以下に、仕事関数が4.5 eV以下の金属をその特性とともに列挙する。

【0186】

【表 1】

仕事関数が小さい金属の特性(アルカリ金属は除く)

	仕事関数(eV)	融点(°C)	沸点(°C)	バルク抵抗率(Ωcm)	空気・水反応
Ag	4.2	○950	○2210	○ 1.5×10^{-6}	○不活性
Al	4.3	○660	○2470	○ 2.5×10^{-6}	△酸化被膜
Ba	2.5	○730	○1640	△ 4.6×10^{-5}	×酸化、水溶
Bi	4.2	○270	○1610	× 1.1×10^{-4}	○不活性
Ca	2.9	○840	○1480	○ 3.2×10^{-6}	×酸化、水溶
Eu	2.5	○820	○1600	△ 9.0×10^{-5}	×酸化、水溶
Ga	2.6	×28	○2400	△ 1.4×10^{-5}	○不活性
Hf	3.9	○2230	△5200	△ 3.5×10^{-5}	△酸化被膜
In	4.1	○160	○2080	○ 8.0×10^{-6}	○不活性
La	3.5	○920	○3460	○ 5.7×10^{-6}	×酸化、水溶
Lu	3.3	○1660	○3400	△ 7.9×10^{-5}	×酸化、水溶
Mg	3.7	○650	○1090	○ 3.9×10^{-6}	×酸化
Mn	4.1	○1240	○1960	× 2.6×10^{-4}	×酸化、水溶
Nb	4.3	○2470	△4740	△ 1.3×10^{-5}	△酸化被膜
Nd	3.2	○1020	○3070	△ 6.4×10^{-5}	×水溶
Pb	4.2	○330	○1740	△ 1.9×10^{-5}	×酸化
Sc	3.5	○1540	○2830	△ 6.1×10^{-5}	×酸化、水溶
Sm	2.7	○1080	○1790	△ 8.8×10^{-5}	×水溶
Sn	4.5	○230	○2270	△ 9.4×10^{-5}	○不活性
Ta	4.3	○3000	△5430	△ 1.2×10^{-5}	○不活性
Tb	3.0	○1360	○3120		×酸化、水溶
Th	3.4	○1750	△4790	△ 1.3×10^{-5}	×粉末発火
Ti	4.3	○1660	○3290	△ 5.8×10^{-5}	○不活性
V	4.3	○1890	○3377	△ 2.5×10^{-5}	○不活性
W	4.4	○3410	△5660	○ 4.9×10^{-6}	○不活性
Y	3.1	○1520	△3340	△ 5.7×10^{-5}	×酸化
Zn	4.3	○420	△910	○ 5.5×10^{-6}	×酸化
Zr	4.1	○1850	△4380	△ 4.0×10^{-5}	△酸化被膜

10

20

30

	材料	観点
好ましい	Ag, Al, Ca, In, Mg	抵抗が小さい、融点が低すぎない、 沸点が高すぎない、比較的安価 透明性が高い 反応性が低い
特に好ましい	Ag, In, Mg	
最も好ましい	Ag, In	

【0187】

(光電変換素子の第3実施形態)

本実施形態では、図2(b)に示した構成の光電変換素子を用いて撮像素子を実現した構成について説明する。

40

図4は、本発明の実施形態を説明するための撮像素子の部分表面模式図である。図5は、図4に示す撮像素子のX-X線の断面模式図である。尚、図4では、マイクロレンズ14の図示を省略してある。又、図5において図1と同様の構成には同一符号を付してある。

【0188】

n型シリコン基板1上にはpウェル層2が形成されている。以下では、n型シリコン基板1とpウェル層2とを併せて半導体基板という。半導体基板上方の同一面上の行方向とこれに直交する列方向には、主としてR光を透過するカラーフィルタ13rと、主としてG光を透過するカラーフィルタ13gと、主としてB光を透過するカラーフィルタ13bとの3種類のカラーフィルタがそれぞれ多数配列されている。

50

【0189】

カラーフィルタ13rは、公知の材料を用いることができるが、このような材料は、R光の他に、赤外光の一部も透過する。カラーフィルタ13gは、公知の材料を用いることができるが、このような材料は、G光の他に、赤外光の一部も透過する。カラーフィルタ13bは、公知の材料を用いることができるが、このような材料は、B光の他に、赤外域の光の一部も透過する。

【0190】

カラーフィルタ13r, 13g, 13bの配列は、公知の単板式固体撮像素子に用いられているカラーフィルタ配列(ベイヤー配列や縦ストライプ、横ストライプ等)を採用することができる。

10

【0191】

カラーフィルタ13r下方のpウェル層2内には、カラーフィルタ13rに対応させてn型不純物領域(以下、n領域という)3rが形成されており、n領域3rとpウェル層2とのpn接合によって、カラーフィルタ13rに対応するR光電変換素子(図2(b)の光電変換部Cに相当)が構成されている。

【0192】

カラーフィルタ13g下方のpウェル層2内には、カラーフィルタ13gに対応させてn領域3gが形成されており、n領域3gとpウェル層2とのpn接合によって、カラーフィルタ13gに対応するG光電変換素子(図2(b)の光電変換部Cに相当)が構成されている。

20

【0193】

カラーフィルタ13b下方のpウェル層2内には、カラーフィルタ13bに対応させてn領域3bが形成されており、n領域3bとpウェル層2とのpn接合によって、カラーフィルタ13bに対応するB光電変換素子(図2(b)の光電変換部Cに相当)が構成されている。

【0194】

n領域3r上方には透明電極11rが形成され、n領域3g上方には透明電極11gが形成され、n領域3b上方には透明電極11bが形成されている。透明電極11r, 11g, 11bは、それぞれカラーフィルタ13r, 13g, 13bの各々に対応して分割されている。透明電極11r, 11g, 11bは、それぞれ、図1の下部電極11と同じ機能を有する。

30

【0195】

透明電極11r, 11g, 11bの各々の上には、カラーフィルタ13r, 13g, 13bの各々で共通の一枚構成である光電変換膜12が形成されている。

【0196】

光電変換膜12上には、カラーフィルタ13r, 13g, 13bの各々で共通の一枚構成である上部電極13が形成されている。

【0197】

透明電極11rと、それに対向する上部電極13と、これらに挟まれる光電変換膜12の一部とにより、カラーフィルタ13rに対応する光電変換素子(図2(b)の光電変換部Aに相当)が形成される。以下では、この光電変換素子を、半導体基板上に形成されたものであるため、R基板上光電変換素子という。

40

【0198】

透明電極11gと、それに対向する上部電極13と、これらに挟まれる光電変換膜12の一部とにより、カラーフィルタ13gに対応する光電変換素子(図2(b)の光電変換部Aに相当)が形成される。以下では、この光電変換素子をG基板上光電変換素子という。

【0199】

透明電極11bと、それに対向する上部電極13と、これらに挟まれる光電変換膜12の一部とにより、カラーフィルタ13bに対応する光電変換素子(図2(b)の光電変換

50

部 A に相当) が形成される。以下では、この光電変換素子を B 基板上光電変換素子という。

【 0 2 0 0 】

p ウェル層 2 内の n 領域 3 r の隣には、R 基板上光電変換素子の光電変換膜 1 2 で発生した電荷を蓄積するための高濃度の n 型不純物領域 (以下、n + 領域という) 4 r が形成されている。尚、n + 領域 4 r に光が入るのを防ぐために、n + 領域 4 r 上には遮光膜を設けておくことが好ましい。

【 0 2 0 1 】

p ウェル層 2 内の n 領域 3 g の隣には、G 基板上光電変換素子の光電変換膜 1 2 で発生した電荷を蓄積するための n + 領域 4 g が形成されている。尚、n + 領域 4 g に光が入るのを防ぐために、n + 領域 4 g 上には遮光膜を設けておくことが好ましい。

10

【 0 2 0 2 】

p ウェル層 2 内の n 領域 3 b の隣には、B 基板上光電変換素子の光電変換膜 1 2 で発生した電荷を蓄積するための n + 領域 4 b が形成されている。尚、n + 領域 4 b に光が入るのを防ぐために、n + 領域 4 b 上には遮光膜を設けておくことが好ましい。

【 0 2 0 3 】

n + 領域 4 r 上にはアルミニウム等の金属からなるコンタクト部 6 r が形成され、コンタクト部 6 r 上に透明電極 1 1 r が形成されており、n + 領域 4 r と透明電極 1 1 r はコンタクト部 6 r によって電氣的に接続されている。コンタクト部 6 r は、可視光及び赤外光に対して透明な絶縁層 5 内に埋設されている。

20

【 0 2 0 4 】

n + 領域 4 g 上にはアルミニウム等の金属からなるコンタクト部 6 g が形成され、コンタクト部 6 g 上に透明電極 1 1 g が形成されており、n + 領域 4 g と透明電極 1 1 g はコンタクト部 6 g によって電氣的に接続されている。コンタクト部 6 g は絶縁層 5 内に埋設されている。

【 0 2 0 5 】

n + 領域 4 b 上にはアルミニウム等の金属からなるコンタクト部 6 b が形成され、コンタクト部 6 b 上に透明電極 1 1 b が形成されており、n + 領域 4 b と透明電極 1 1 b はコンタクト部 6 b によって電氣的に接続されている。コンタクト部 6 b は絶縁層 5 内に埋設されている。

30

【 0 2 0 6 】

p ウェル層 2 内の n 領域 3 r , 3 g , 3 b 、 n + 領域 4 r , 4 g , 4 b が形成されている以外の領域には、R 光電変換素子で発生して n 領域 3 r に蓄積された電荷に応じた信号及び n + 領域 4 r に蓄積された電荷に応じた信号をそれぞれ読み出すための信号読み出し部 5 r と、G 光電変換素子で発生して n 領域 3 g に蓄積された電荷に応じた信号及び n + 領域 4 g に蓄積された電荷に応じた信号をそれぞれ読み出すための信号読み出し部 5 g と、B 光電変換素子で発生して n 領域 3 b に蓄積された電荷に応じた信号及び n + 領域 4 b に蓄積された電荷に応じた信号をそれぞれ読み出すための信号読み出し部 5 b とが形成されている。信号読み出し部 5 r , 5 g , 5 b は、それぞれ、CCD や MOS 回路を用いた公知の構成を採用することができる。尚、信号読み出し部 5 r , 5 g , 5 b に光が入るのを防ぐために、信号読み出し部 5 r , 5 g , 5 b 上には遮光膜を設けておくことが好ましい。

40

【 0 2 0 7 】

図 6 は、図 5 に示す信号読み出し部 5 r の具体的な構成例を示す図である。図 6 において図 4 , 5 と同様の構成には同一符号を付してある。尚、信号読み出し部 5 r , 5 g , 5 b の各々の構成は同一であるため、信号読み出し部 5 g , 5 b の説明は省略する。

【 0 2 0 8 】

信号読み出し部 5 r は、ドレインが n + 領域 4 r に接続され、ソースが電源 V n に接続されたリセットトランジスタ 4 3 と、ゲートがリセットトランジスタ 4 3 のドレインに接続され、ソースが電源 V c c に接続された出力トランジスタ 4 2 と、ソースが出力トラン

50

ジスタ 4 2 のドレインに接続され、ドレインが信号出力線 4 5 に接続された行選択トランジスタ 4 1 と、ドレインが n 領域 3 r に接続され、ソースが電源 V n に接続されたリセットトランジスタ 4 6 と、ゲートがリセットトランジスタ 4 6 のドレインに接続され、ソースが電源 V c c に接続された出力トランジスタ 4 7 と、ソースが出力トランジスタ 4 7 のドレインに接続され、ドレインが信号出力線 4 9 に接続された行選択トランジスタ 4 8 とを備える。

【 0 2 0 9 】

透明電極 1 1 r と上部電極 1 3 間にバイアス電圧を印加することで、光電変換膜 1 2 に入射した光に応じて電荷が発生し、この電荷が透明電極 1 1 r を介して n + 領域 4 r へと移動する。n + 領域 4 r に蓄積された電荷は、出力トランジスタ 4 2 でその電荷量に応じた信号に変換される。そして、行選択トランジスタ 4 1 を ON にすることで信号出力線 4 5 に信号が出力される。信号出力後は、リセットトランジスタ 4 3 によって n + 領域 4 r 内の電荷がリセットされる。

10

【 0 2 1 0 】

R 光電変換素子で発生して n 領域 3 r に蓄積された電荷は、出力トランジスタ 4 7 でその電荷量に応じた信号に変換される。そして、行選択トランジスタ 4 8 を ON にすることで信号出力線 4 9 に信号が出力される。信号出力後は、リセットトランジスタ 4 6 によって n 領域 3 r 内の電荷がリセットされる。

【 0 2 1 1 】

このように、信号読み出し部 5 r は、3 トランジスタからなる公知の MOS 回路で構成することができる。

20

【 0 2 1 2 】

図 5 に戻り、光電変換膜 1 2 上には、基板上光電変換素子を保護するための 2 層構造の保護層 1 5 , 1 6 が形成され、保護層 1 6 上にカラーフィルタ 1 3 r , 1 3 g , 1 3 b が形成され、カラーフィルタ 1 3 r , 1 3 g , 1 3 b の各々の上には、各々に対応する n 領域 3 r , 3 g , 3 b に光を集光するためのマイクロレンズ 1 4 が形成されている。

【 0 2 1 3 】

この撮像素子 1 0 0 は、光電変換膜 1 2 を形成した後に、カラーフィルタ 1 3 r , 1 3 g , 1 3 b やマイクロレンズ 1 4 等を形成することで製造するが、カラーフィルタ 1 3 r , 1 3 g , 1 3 b やマイクロレンズ 1 4 は、フォトリソグラフィ工程やベーク工程を含むため、光電変換膜 1 2 として有機材料を用いる場合、光電変換膜 1 2 が露出した状態で、このフォトリソグラフィ工程やベーク工程が行われると、光電変換膜 1 2 の特性が劣化してしまう。撮像素子 1 0 0 では、このような製造工程に起因する光電変換膜 1 2 の特性劣化を防止するために、保護層 1 5 , 1 6 が設けられている。

30

【 0 2 1 4 】

保護層 1 5 は、ALCVD 法によって形成した無機材料からなる無機層であることが好ましい。ALCVD 法は原子層 CVD 法であり緻密な無機層を形成することが可能で、光電変換層 1 2 の有効な保護層となり得る。ALCVD 法は ALE 法もしくは ALD 法としても知られている。ALCVD 法により形成した無機層は、好ましくは Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 からなり、より好ましくは Al_2O_3 、 SiO_2 からなり、最も好ましくは Al_2O_3 からなる。

40

【 0 2 1 5 】

保護層 1 6 は、光電変換膜 1 2 の保護性能をより向上させるために保護層 1 5 上に形成されたものであり、有機ポリマーからなる有機層であることが好ましい。有機ポリマーとしてはパリレンが好ましく、パリレン C がより好ましい。尚、保護層 1 6 は省略しても良く、又、保護層 1 5 と保護層 1 6 の配置を逆にしても良い。光電変換膜 1 2 の保護効果が特に高いのは、図 5 に示した構成である。

【 0 2 1 6 】

以上のような構成の撮像素子 1 0 0 では、入射光のうちのカラーフィルタ 1 3 r を透過した光のうちの赤外域の光が光電変換膜 1 2 で吸収され、ここで赤外光に応じた電荷が発

50

生する。同様に、入射光のうちのカラーフィルタ 1 3 g を透過した光のうちの赤外光が光電変換膜 1 2 で吸収され、ここで赤外光に応じた電荷が発生する。同様に、入射光のうちのカラーフィルタ 1 3 b を透過した光のうちの赤外光が光電変換膜 1 2 で吸収され、ここで赤外光に応じた電荷が発生する。

【 0 2 1 7 】

透明電極 1 1 r と上部電極 1 3 に所定のバイアス電圧を印加すると、R 基板上光電変換素子を構成する光電変換膜 1 2 で発生した電荷が透明電極 1 1 r とコンタクト部 6 r を介して n + 領域 4 r に移動し、ここに蓄積される。そして、n + 領域 4 r に蓄積された電荷に応じた信号が、信号読み出し部 5 r によって読み出され、撮像素子 1 0 0 外部に出力される。

10

【 0 2 1 8 】

同様に、透明電極 1 1 g と上部電極 1 3 に所定のバイアス電圧を印加すると、G 基板上光電変換素子を構成する光電変換膜 1 2 で発生した電荷が透明電極 1 1 g とコンタクト部 6 g を介して n + 領域 4 g に移動し、ここに蓄積される。そして、n + 領域 4 g に蓄積された電荷に応じた信号が、信号読み出し部 5 g によって読み出され、撮像素子 1 0 0 外部に出力される。

【 0 2 1 9 】

同様に、透明電極 1 1 b と上部電極 1 3 に所定のバイアス電圧を印加すると、B 基板上光電変換素子を構成する光電変換膜 1 2 で発生した電荷が透明電極 1 1 b とコンタクト部 6 b を介して n + 領域 4 b に移動し、ここに蓄積される。そして、n + 領域 4 b に蓄積された電荷に応じた信号が、信号読み出し部 5 b によって読み出され、撮像素子 1 0 0 外部に出力される。

20

【 0 2 2 0 】

カラーフィルタ 1 3 r を透過して光電変換膜 1 2 を透過した R 光は、R 光電変換素子に入射し、入射光量に応じた電荷が n 領域 3 r に蓄積される。同様に、カラーフィルタ 1 3 g を透過して光電変換膜 1 2 を透過した G 光は、G 光電変換素子に入射し、入射光量に応じた電荷が n 領域 3 g に蓄積される。同様に、カラーフィルタ 1 3 b を透過して光電変換膜 1 2 を透過した B 光は、B 光電変換素子に入射し、入射光量に応じた電荷が n 領域 3 b に蓄積される。n 領域 3 r , 3 g , 3 b に蓄積された電荷は、信号読み出し部 5 r , 5 g , 5 b によって読み出され、撮像素子 1 0 0 外部に出力される。

30

【 0 2 2 1 】

n 領域 3 r , 3 g , 3 b から読み出されて出力された信号の配列は、図 4 のようなカラーフィルタ配列の単板式カラー固体撮像素子から出力される信号の配列と同様となるため、単板式カラー固体撮像素子で用いられる信号処理を行うことで、1 つの画素データに R , G , B の 3 つの色成分のデータを持たせたカラー画像データを生成することができる。又、n + 領域 4 r , 4 g , 4 b から読み出されて出力された信号により、1 つの画素データに赤外の色成分のデータを持たせた赤外画像データを生成することができる。

【 0 2 2 2 】

このように、撮像素子 1 0 0 は、R 光電変換素子で発生した電荷に応じた R 成分の信号と、G 光電変換素子で発生した電荷に応じた G 成分の信号と、B 光電変換素子で発生した電荷に応じた B 成分の信号と、R 基板上光電変換素子で発生した電荷に応じた I R 成分の信号と、G 基板上光電変換素子で発生した電荷に応じた I R 成分の信号と、B 基板上光電変換素子で発生した電荷に応じた I R 成分の信号とを外部に出力することができる。このため、撮像素子 1 0 0 を用いれば、1 回の撮像で、カラー画像データと赤外画像データの 2 種類の画像データを得ることができる。したがって、この撮像素子 1 0 0 を、例えば、人体の検査対象となる部位の外観映像と、その部位の内部映像とが必要となる内視鏡装置の撮像素子として利用することができる。

40

【実施例 1】

【 0 2 2 3 】

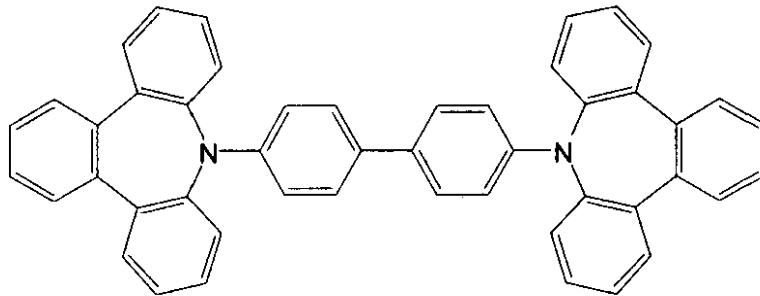
図 3 の形態と対応する構造として、アモルファス性 I T O 3 0 n m をスパッタ法によ

50

り成膜後、画素電極 1 1 とし、その上に、化合物 2 7 を 1 0 0 n m、化合物 2 1 を 5 0 n m、化合物 2 8 を 2 0 n m、S i O 膜を 4 0 n m の順にそれぞれ真空加熱蒸着により成膜して光電変換層 1 2 とし、さらに、上部電極としてスパッタ法によりアモルファス性 I T O を 5 n m 成膜して透明電極 1 3 とすることにより、光電変換素子を作製した。光電変換層 1 2 の真空蒸着は全て 4×10^{-4} P a 以下の真空度で行った。

【 0 2 2 4 】

【 化 1 6 】

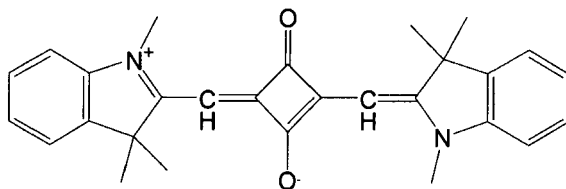


化合物 2 7

10

【 0 2 2 5 】

【 化 1 7 】



化合物 2 8

20

【 実施例 2 】

【 0 2 2 6 】

実施例 1 において、化合物 2 1 と化合物 1 の蒸着を、それぞれ単独膜換算で 5 0 n m ずつの量 (1 : 1 の比率になるように) 共蒸着法により形成する様変更した以外は同様にして、光電変換素子を作成した。

【 比較例 】

【 0 2 2 7 】

実施例 1 において、光電変換層 1 2 を、化合物 2 7 を 1 0 0 n m、化合物 2 1 を 5 0 n m、S i O 膜を 4 0 n m の順にそれぞれ真空加熱蒸着により成膜し作成する様に変更する以外は同様にして光電変換素子を作製した。

【 0 2 2 8 】

素子性能の測定は、暗電流 $3 \text{ n A} / \text{c m}^2$ 時の化合物 2 1 の赤外域の吸収ピーク波長における光電変換効率を測定した。なお、図 7 は、化合物 2 1 の光波長 (n m) に対する吸光度の相対値 (図中の縦軸) を示している。

40

【 0 2 2 9 】

測定の結果、比較例 1 の光電変換素子の光電変換効率を 1 0 0 とすると、実施例 1 の光電変換素子の光電変換効率が 8 0 0 であり、実施例 2 の光電変換素子の光電変換効率が 9 0 0 であった。このため、実施例 1 及び 2 は、暗電流を低く抑えたまま、感度を向上させることができることがわかった。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 2 3 0 】

【 図 1 】 本発明の第 1 実施形態である光電変換素子の概略構成を示す断面模式図である。

50

【図2】本発明の第2実施形態である光電変換素子の概略構成を示す断面模式図である。

【図3】図1に示す光電変換素子の別の形態を示す断面模式図である。

【図4】本発明の撮像素子の部分表面模式図である。

【図5】図4に示す撮像素子のA - A線の断面模式図である。

【図6】図5に示す信号読み出し部の具体的な構成例を示す図である。

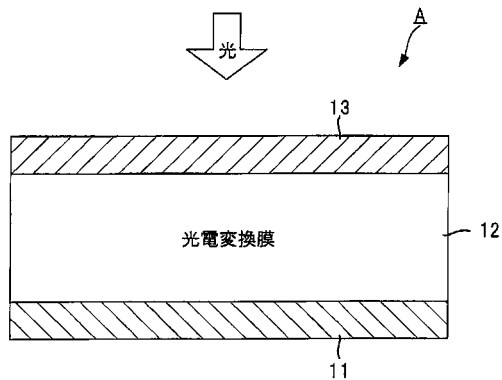
【図7】実施例で使用する化合物1の光波長に対する吸収ピークを示す図である。

【符号の説明】

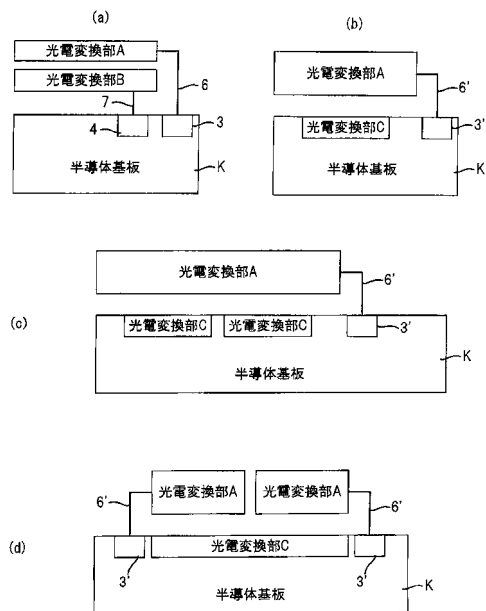
【0231】

- 11 下部電極
- 12 光電変換膜
- 13 上部電極
- A 光電変換部

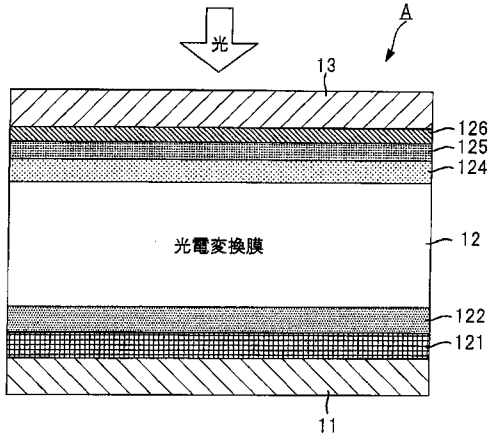
【図1】



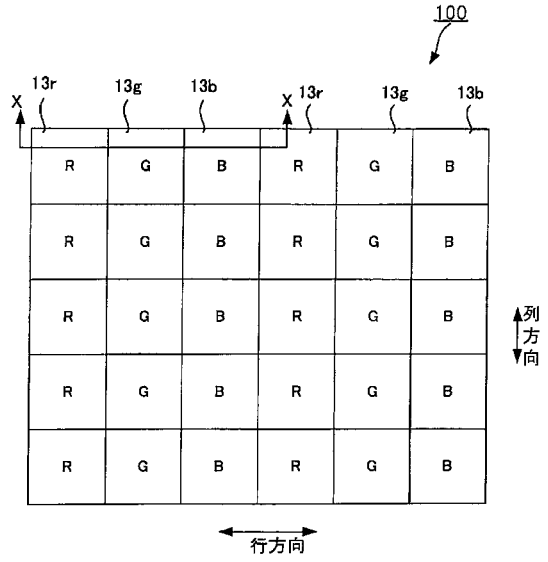
【図2】



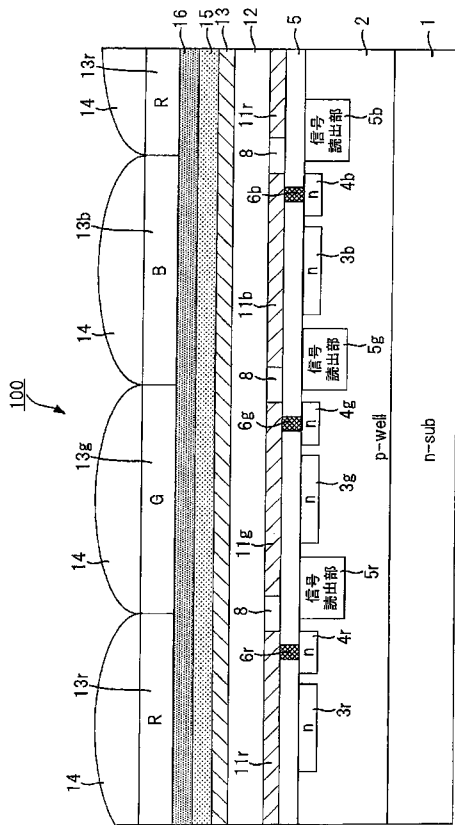
【図3】



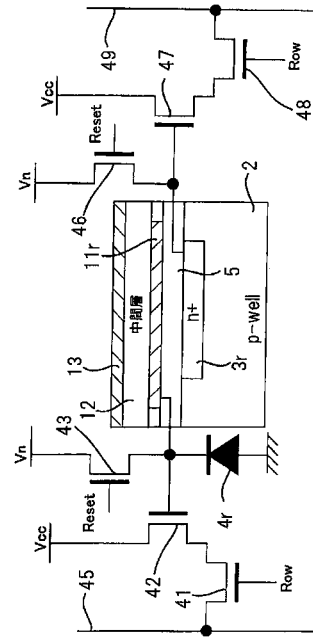
【図4】




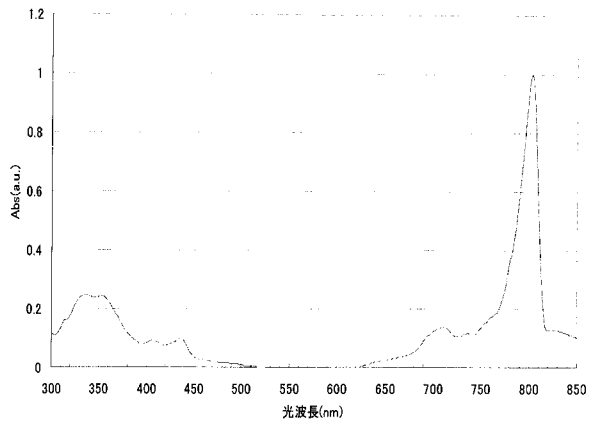
【図5】



【図6】



【 7】



フロントページの続き

(72)発明者 北村 哲

神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 清水 靖記

(56)参考文献 特開昭62-047169(JP,A)
特開2001-024252(JP,A)
特表平07-507074(JP,A)
特表2002-523904(JP,A)
特表2002-524632(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/00 - 31/0264、
31/08 - 51/42
H01L 21/339、27/14 - 27/148、
29/762
C09B 1/00 - 69/10

CAplus/REGISTRY(STN)