

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013年3月7日(07.03.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/031471 A1

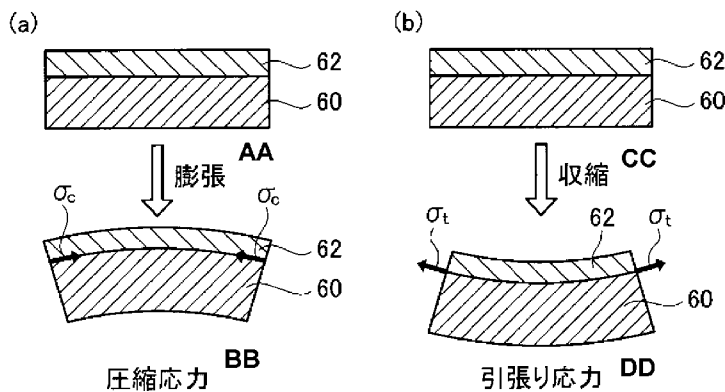
- (51) 国際特許分類:  
H01L 31/10 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)  
C09B 23/00 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)  
H01L 27/146 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/069680
- (22) 国際出願日: 2012年8月2日(02.08.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-190588 2011年9月1日(01.09.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士  
フィルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP];  
〒1060031 東京都港区西麻布2丁目2番30  
号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 鈴木 秀幸  
(SUZUKI Hideyuki) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足  
柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株  
式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi  
et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目1  
2番5号 早川トナカイビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,  
IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,  
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ  
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,  
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT MANUFACTURING METHOD AND IMAGE CAPTURE ELEMENT MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 光電変換素子の製造方法、および撮像素子の製造方法

[図2]



- AA Expansion
- BB Compressive stress
- CC Shrinkage
- DD Tensile stress

(57) Abstract: Provided is a photoelectric conversion element manufacturing method in which a lower electrode, an electronic blocking layer, a photoelectric conversion layer, an upper electrode, and a sealing layer are stacked in said order. The method comprises a step of forming, upon the photoelectric conversion layer, by sputtering, a transparent conductive oxide into a film at a film forming speed of 0.5Å/s or more, and forming an upper electrode with a stress of -50 - -500MPa.

(57) 要約: 下部電極、電子ブロッキング層、光電変換層、上部電極および封止層が、この順で積層された光電変換素子の製造方法である。光電変換層上に、スパッタ法により透明導電酸化物を0.5 Å/s以上の成膜速度で成膜し、応力が-50~-500MPaである上部電極を形成する工程を有する。

WO 2013/031471 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

光電変換素子の製造方法、および撮像素子の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、有機物を含む光電変換層を備える光電変換素子の製造方法、および撮像素子の製造方法に関し、特に、暗電流値が小さい等のS/N比が高く、かつ長期に亘って安定した光電変換素子の製造方法、および撮像素子の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 一对の電極と、この一对の電極の間に設けられる有機化合物を用いた光電変換層とを有する光電変換素子が知られている。現在、有機化合物を用いた光電変換素子および撮像素子の開発が進められている（例えば、特許文献1～3参照）。

[0003] 特許文献1には、暗電流の低い光電変換素子を実現するために、有機光電変換素子の上部電極として透明電極を用い、透明電極の厚みを、光電変換膜の厚みの1/5以下にした光電変換素子が開示されている。

また、特許文献2には、高S/Nで高速応答速度の光電変換素子を実現するために、光電変換層にバルクヘテロ構造を用い、光電変換層上に直接当面電極が成膜された構造を有する光電変換素子が開示されている。

更に、特許文献3には、光電変換材料を劣化させる因子の侵入を阻止する封止層を有する固体撮像素子が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-88440号公報

特許文献2：特開2010-103457号公報

特許文献3：特開2011-71481号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献2に開示の光電変換素子を用いて撮像素子を作製して使用するためには、長期期間にわたって、高S/Nで高速応答速度であり続ける必要がある。

また、特許文献3においては、長期安定性の試験結果が開示されておらず、長期安定性に関する開示がないのが現状である。S/N比が高く、かつ長期間に亘って安定な有機光電変換素子が望まれている。

[0006] 本発明の目的は、前記従来技術に基づく問題点を解消し、暗電流値が小さい等のS/N比が高く、長期に亘って安定した光電変換素子の製造方法、および撮像素子の製造方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために、本発明は、下部電極、電子ブロッキング層、有機物を含む光電変換層、上部電極および封止層が、この順で積層された光電変換素子の製造方法であって、

スパッタ法により、透明導電酸化物を $0.5 \text{ \AA} / \text{s}$ 以上の成膜速度で成膜し、応力が $-50 \sim -500 \text{ MPa}$ である上部電極を光電変換層上に形成する工程を有することを特徴とする光電変換素子の製造方法を提供するものである。

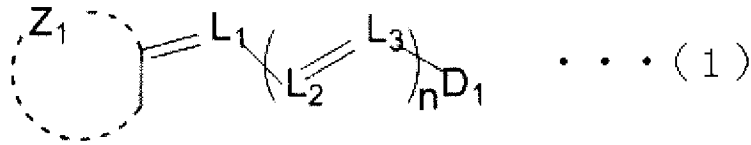
[0008] 光電変換層は、n型有機半導体材料とp型有機半導体材料とが混合されたバルクヘテロ構造を有することが好ましい。また、n型有機半導体材料は、フラーレンまたはフラーレン誘導体であることが好ましい。

また、上部電極は、厚さが $5 \sim 20 \text{ nm}$ であることが好ましい。上部電極は、 $10 \text{ \AA} / \text{s}$ 以下の成膜速度で形成されることが好ましい。

[0009] 更に、p型有機半導体材料は、一般式(1)で表される化合物を含むことが好ましい。

[0010]

[化1]



一般式（１）中、 $Z_1$ は少なくとも２つの炭素原子を含む環であって、５員環、６員環、または５員環および６員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。 $L_1$ 、 $L_2$ 、および $L_3$ はそれぞれ独立に無置換メチン基、または置換メチン基を表す。 $D_1$ は原子群を表す。 $n$ は０以上の整数を表す。

[0011] また、光電変換素子を有する撮像素子の製造方法であって、光電変換素子は、本発明の光電変換素子の製造方法で製造する工程を有することを特徴とする撮像素子の製造方法を提供するものである。

### 発明の効果

[0012] 本発明によれば、暗電流値が小さい等のＳＮ比が高く、かつ長期に亘って安定した光電変換素子および撮像素子を得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図１]本発明の実施形態の光電変換素子を示す模式的断面図である。

[図２]（ａ）および（ｂ）は、それぞれ基板に形成された薄膜に作用する応力を説明するための模式的断面図である。

[図３]薄膜が形成された基板の反り量を測定する測定装置を示す模式図である。

[図４]本発明の実施形態の撮像素子を示す模式的断面図である。

[図５]（ａ）～（ｃ）は、本発明の実施形態の撮像素子の製造方法を工程順に示す模式的断面図である。

[図６]（ａ）および（ｂ）は、本発明の実施形態の撮像素子の製造方法を工程順に示す模式的断面図であり、図５（ｃ）の後工程を示す。

### 発明を実施するための形態

[0014] 以下に、添付の図面に示す好適実施形態に基づいて、本発明の光電変換素

子の製造方法、および撮像素子の製造方法を詳細に説明する。

[0015] 図1に示す光電変換素子100は、基板102上に下部電極104が形成されており、この下部電極104上に光電変換部106が形成されている。この光電変換部106上に上部電極108が形成されている。光電変換部106が下部電極104と上部電極108との間に設けられている。光電変換部106は、有機物を含む光電変換層112と電子ブロッキング層114とを有し、電子ブロッキング層114が下部電極104上に形成されている。

上部電極108を覆うようにして、下部電極104、上部電極108および光電変換部106を封止する封止層110が設けられている。

[0016] 基板102は、例えば、シリコン基板、ガラス基板等で構成される。

下部電極104は、光電変換部106で発生した電荷のうちの正孔を捕集するための電極である。下部電極104の材料としては、例えば、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物、有機導電性化合物、これらの混合物等が挙げられる。具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化インジウムタングステン（IWO）、酸化チタン等の導電性金属酸化物、窒化チタン（TiN）等の金属窒化物、金（Au）、白金（Pt）、銀（Ag）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、アルミニウム（Al）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または積層物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性化合物、これらとITOとの積層物等が挙げられる。下部電極104の材料として特に好ましいのは、窒化チタン、窒化モリブデン、窒化タンタル、窒化タングステンのいずれかの材料である。

[0017] 光電変換部106の光電変換層112は、光を受光して、その光量に応じた電荷を発生する光電変換材料を含んで構成された層である。光電変換材料としては有機化合物を使用することができる。例えば、光電変換層112は、p型有機半導体材料またはn型有機半導体材料を含有した層であることが好ましい。光電変換層は、有機p型化合物と、有機n型化合物を混合したバル

クヘテロ層であることが更に好ましい。更に好ましくは、有機p型化合物と、フラーレン、もしくはフラーレン誘導体を混合したバルクヘテロ層である。光電変換層112として、バルクヘテロ層を用いることにより有機層のキャリア拡散長が短いという欠点を補い、光電変換効率を向上させることができる。最適な混合比率でバルクヘテロ層を作製することにより、光電変換層112の電子移動度、正孔移動度を高くすることができ、光電変換素子の光応答速度を十分高速にすることができる。バルクヘテロ層のフラーレン、もしくはフラーレン誘導体の比率としては、40%~85%（体積比）が好ましい。なお、バルクヘテロ層（バルクヘテロ接合構造）については、特開2005-303266号公報において詳細に説明されている。

[0018] 光電変換層112の厚さは、10nm以上1000nm以下が好ましく、更に好ましくは50nm以上800nm以下であり、特に好ましくは100nm以上500nm以下である。光電変換層112の厚さを10nm以上とすることにより、好適な暗電流抑制効果が得られ、光電変換層112の厚さを1000nm以下とすることにより、好適な光電変換効率を得られる。

[0019] 光電変換層112を構成する上述の有機化合物を含む層は、真空蒸着法で成膜することが好ましい。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。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。

[0020] 電子ブロッキング層114は、下部電極104から光電変換部106に電子が注入されるのを抑制するための層である。電子ブロッキング層114は、有機材料もしくは無機材料、またはその両方を含むものである。

[0021] 電子ブロッキング層114は、下部電極104から光電変換部106に電子が注入されることを防ぐための層であり、単層または複数層で構成されている。電子ブロッキング層114は、有機材料単独膜で構成されてもよいし

、複数の異なる有機材料の混合膜で構成されていてもよい。電子ブロッキング層 114 は、隣接する下部電極 104 からの電子注入障壁が高くかつ正孔輸送性が高い材料で構成することが好ましい。電子注入障壁としては、隣接する電極の仕事関数よりも、電子ブロッキング層 114 の電子親和力が  $1\text{ eV}$  以上小さいことが好ましい、より好ましくは  $1.3\text{ eV}$  以上、特に好ましいのは  $1.5\text{ eV}$  以上である。

電子ブロッキング層 114 は、下部電極 104 と光電変換層 112 の接触を十分に抑制し、また下部電極 104 表面に存在する欠陥およびゴミの影響を避けるために、 $20\text{ nm}$  以上であることが好ましい、より好ましくは  $40\text{ nm}$  以上、特に好ましいのは  $60\text{ nm}$  以上である。

電子ブロッキング層 114 を厚くしすぎると、光電変換層 112 に適切な電界強度を印加するために必要な、供給電圧が高くなってしまう問題および電子ブロッキング層 114 中のキャリア輸送過程が、光電変換素子の性能に悪影響を与えてしまう問題が生じる。電子ブロッキング層 114 の総膜厚は、 $300\text{ nm}$  以下であることが好ましい、より好ましくは  $200\text{ nm}$  以下、更に好ましくは  $100\text{ nm}$  以下である。

[0022] 上部電極 108 は、光電変換部 106 で発生した電荷のうちの電子を捕集する電極である。上部電極 108 には、光電変換部 106 に光を入射させるために、光電変換部 106 が感度を持つ波長の光に対して十分に透明な導電性材料（例えば、ITO）が用いられている。上部電極 108 は、透明導電膜である。上部電極 108 および下部電極 104 間にバイアス電圧を印加することで、光電変換部 106 で発生した電荷のうち、正孔を下部電極 104 に、電子を上部電極 108 に移動させることができる。

[0023] 上部電極 108 は、光電変換層に入射する光の絶対量を増加させ、外部量子効率を高くするために、透明導電性酸化物が用いられる。

上部電極 108 の材料として好ましいのは、ITO、IZO、 $\text{SnO}_2$ 、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）、 $\text{ZnO}$ 、AZO（Alドープ酸化亜鉛）、GZO（ガリウムドープ酸化亜鉛）、 $\text{TiO}_2$ 、FTO（フッ素ドープ酸



化スズ)のいずれかの材料である。

上部電極108の光透過率は、可視光波長において、60%以上が好ましく、より好ましくは80%以上で、より好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上である。

また、上部電極108は、厚さが5~20nmであることが好ましい。上部電極108を5nm以上の膜厚にすることにより、下層を十分に被覆することができ、均一な性能が得られる。一方、上部電極108を20nm以上の膜厚にすると、上部電極108と下部電極104が局所的に短絡してしまい、暗電流が上昇してしまうことがある。上部電極108を20nm以下の膜厚にすることで、局所的な短絡が発生するのを抑制することができる。

[0024] 上部電極108の成膜には材料によって種々の方法が用いられるが、スパッタ法で成膜することが望ましい。

このように、上部電極108の成膜にスパッタ法を用いる場合、上部電極108は、 $0.5 \text{ \AA} / \text{s}$ 以上の成膜速度で成膜することが好ましい。 $0.5 \text{ \AA} / \text{s}$ 以上の成膜速度で成膜することで、成膜中に、光電変換材料を劣化させる因子である酸素ガスが光電変換層112に取り込まれるのを抑制することができる。

[0025] 更に、上部電極108の成膜速度を $0.5 \text{ \AA} / \text{s}$ 以上とした場合、暗電流が十分低く、かつ長期間安定な光電変換素子を実現するためには、上部電極108の応力を制御する必要があることがわかった。上部電極108の応力は、光電変換素子の長期安定性と、暗電流に関係することが見出された。上部電極108の成長速度が $0.5 \text{ \AA} / \text{s}$ 以上、かつ上部電極108の圧縮応力が小さいと、光電変換層112と上部電極108の密着性が低くなり、長期間経つと光電変換層112から上部電極108が剥がれてしまうことがわかった。

上部電極108は、 $-50 \text{ MPa}$ 以下の応力であることが好ましい。圧縮応力はマイナスで表し、 $-50 \text{ MPa}$ 以下の応力とは、圧縮応力が $50 \text{ MPa}$ 以上であることを示す。

上部電極 108 を  $-50\text{MPa}$  以下の応力とすることで、光電変換層 112 と上部電極 108 の界面で十分な密着性が得られ、長期間にわたって光電変換層 112 から上部電極 108 が剥がれることがない。

[0026] 上部電極 108 の成長速度が  $0.5\text{Å/s}$  以上、かつ上部電極 108 の圧縮応力が大きいと、光電変換素子の暗電流が大きくなってしまう。原因を完全には明らかにできていないが、以下のようなモデルによると考えている。上部電極 108 の圧縮応力が大きいと、光電変換層 112 上に上部電極 108 を成膜する際、光電変換層 112 が上部電極 108 の圧縮応力により凸変形してしまう。凸変形することで光電変換層 112 表面に微小なクラックが形成され、そのクラックに、上部電極 108 を構成する透明導電性酸化物が侵入してしまう。透明導電性酸化物が侵入したクラックの部位には、局所的に大きな電界強度が印加されてしまい、クラックから電荷が光電変換層 112 に注入され、暗電流が大きくなってしまふと考えられる。

[0027] 上部電極 108 は、 $-500\text{MPa}$  以上の応力であることが好ましい。 $-500\text{MPa}$  以上の応力とすることで、光電変換素子の暗電流を小さくすることができる。

なお、圧縮応力はマイナスで表し、 $-500\text{MPa}$  以上の応力とは、圧縮応力が  $500\text{MPa}$  以下であることを示す。

なお、スパッタリングによる上部電極 108 (透明導電膜) の成膜速度と応力は、導入電力、スパッタ時の真空度、スパッタターゲットと基板との位置関係を変更することで制御することが可能である。

[0028] 封止層 110 は、水、酸素等の有機材料を劣化させる因子が有機材料を含む光電変換部 106 に侵入するのを防ぐための層である。封止層 110 は、下部電極 104、電子ブロッキング層 114、光電変換部 106、および上部電極 108 を覆っており、基板 102 との間を封止している。

[0029] このように構成された光電変換素子 100 では、上部電極 108 を光入射側の電極としており、上部電極 108 上方から光が入射すると、この光が上部電極 108 を透過して光電変換部 106 の光電変換層 112 に入射し、光

電変換層 112 で電荷が発生する。発生した電荷のうちの正孔は下部電極 104 に移動する。この下部電極 104 に移動した正孔を、その量に応じた電圧信号に変換して読み出すことで、光を電圧信号に変換して取り出すことができる。

[0030] 次に、光電変換素子 100 の製造方法について説明する。

まず、下部電極 104 として、例えば、TiN 電極が基板 102 上に形成された TiN 基板を用意する。

TiN 基板は、例えば、下部電極材料として TiN が、スパッタ法により所定の真空下で基板 102 上に成膜されて、下部電極 104 として、TiN 電極が形成されたものである。

次に、下部電極 104 上に、電子ブロッキング材料、例えば、カルバゾール誘導体を、更に好ましくはビフルオレン誘導体を、例えば、真空蒸着法を用いて所定の真空下で成膜して、光電変換部 106 を構成する電子ブロッキング層 114 を形成する。

[0031] 次に、電子ブロッキング層 114 上に、光電変換材料として、例えば、p 型有機半導体材料とフラーレンまたはフラーレン誘導体とを、所定の真空下で共蒸着して、光電変換部 106 を構成する光電変換層 112 を形成する。

次に、光電変換層 112 上に、例えば、透明導電酸化物として、ITO を用い、スパッタ法により、 $0.5 \text{ \AA} / \text{s}$  以上の成膜速度で、例えば、 $5 \sim 100 \text{ nm}$  の厚さに成膜する。なお、この成膜条件以外に、導入電力、スパッタ時の真空度、スパッタターゲットと基板との位置関係を調整して成膜する。これにより、例えば、ITO で構成された上部電極 108 が光電変換層 112 上に形成される。この上部電極 108 は、応力が  $-50 \text{ MPa} \sim -500 \text{ MPa}$  である。すなわち、上部電極 108 には、 $50 \sim 500 \text{ MPa}$  の圧縮応力が作用している。

[0032] 次に、上部電極 108 および基板 102 上に、封止材料として、例えば、酸化アルミニウムを、ALD 法を用いて所定の真空下で成膜し酸化アルミニウム膜を形成した後、封止材料として、例えば、窒化珪素を、マグネトロン

スパッタ法を用いて所定の真空下で成膜し窒化珪素膜を形成する。このようにして、酸化アルミニウム膜、窒化珪素膜からなる積層膜の封止層 110 を形成する。これにより、光電変換素子 100 が形成される。なお、封止層 110 は、単層膜であってもよい。

[0033] 本実施形態の製造方法においては、上部電極 105 の形成工程において、 $0.5 \text{ \AA} / \text{s}$  以上の成膜速度で成膜し、応力を  $-50 \text{ MPa} \sim -500 \text{ MPa}$  ( $50 \sim 500 \text{ MPa}$  の圧縮応力) とする。これにより、成膜中に、光電変換材料を劣化させる因子である酸素ガスが光電変換層 112 に取り込まれるのを抑制することができる。更には、光電変換層 112 と上部電極 108 の密着性が高くなり、界面で十分な密着性が得られ、長期間にわたって光電変換層 112 から上部電極 108 が剥がれることが抑制される。これにより、暗電流が十分低く、すなわち、SN比が高く、かつ長期間安定な光電変換素子を得ることができる。

[0034] 以下、上部電極 108 の応力、およびその測定方法について説明する。

図 2 (a) および (b) に示すように、薄膜 62 が形成された基板 60 を例にして、薄膜 62 に作用する応力を説明する。なお、薄膜 62 が上部電極 108 に相当する。

図 2 (a) は、薄膜 62 を形成した基板 60 を膨張させたときに、薄膜 62 に働く圧縮応力  $\sigma_c$  の方向を矢印で示している。図 2 (a) のように、薄膜 62 が成膜された側を突出させるように基板 60 を反らせると、基板 60 に成膜された薄膜 62 が膨張し、基板 60 と密着している薄膜 62 に圧縮しようとする力が働く。この力が圧縮応力  $\sigma_c$  である。

[0035] 図 2 (b) は、薄膜 62 を形成した基板 60 を収縮させたときに、薄膜 62 に働く引張応力  $\sigma_t$  の方向を矢印で示している。図 2 (b) のように、薄膜 62 が成膜された側を窪ませるように基板 60 を反らせると、基板 60 に成膜された薄膜 62 が収縮し、基板 60 と密着している薄膜 62 に伸長しようとする力が働く。この力が引張応力  $\sigma_t$  である。

[0036] ここで、薄膜 62 の圧縮応力  $\sigma_c$  および引張応力  $\sigma_t$  は、基板 60 の反り量に

影響する。次に、基板60の反り量に基づいて応力は光てこ法を用いて測定することができる。

図3は、薄膜が形成された基板の反り量を測定する測定装置を示す模式図である。図3に示す測定装置200は、レーザ光を照射するレーザ照射部202と、レーザ照射部202から照射された光のうち一部の光を反射すると共に他の光を透過するスプリッタ204と、スプリッタ204を透過した光を反射するミラー206とを備えている。基板60の一方の面には、被測定物である薄膜62が成膜されている。スプリッタ204で反射した光を基板60の薄膜62に照射し、その際に薄膜62の表面で反射した光の反射角度を第1の検出部208で検出する。ミラー206で反射した光を基板60の薄膜62に照射し、その際に薄膜62の表面で反射した光の反射角度を第2の検出部210で検出する。

なお、図3では、基板60を薄膜62が成膜された側の面を突出させるように反らせることで、薄膜62に働く圧縮応力を測定する例を示している。ここで、基板60の厚さを $h$ とし、薄膜62の厚さを $t$ とする。

[0037] 次に、測定装置200による薄膜の応力の測定手順を説明する。

測定に用いる装置としては、例えば、東朋テクノロジー社製、薄膜ストレス測定装置FLX-2320-Sを用いることができる。以下に、この装置を用いた場合の測定条件を示す。

[0038] (レーザ光(レーザ照射部202))

使用レーザ：KLA-Tencor-2320-S

レーザ出力：4mW

レーザ波長：670nm

走査速度：30mm/s

[0039] (基板)

基板材質：シリコン(Si)

方位：〈100〉

Type：P型(ドーパント：Boron)

厚み：250±25 μmもしくは、280±25 μm

[0040] (測定手順)

予め薄膜62を成膜する基板60の反り量を計測しておき、基板60の曲率半径R1を求める。続いて、基板60の一方の面に薄膜62を成膜し、基板60の反り量を計測し、曲率半径R2を求める。ここで、反り量は、図3に示すようにレーザで基板60の薄膜62が形成された側の面を走査し、基板60から反射してくるレーザ光の反射角度から反り量を算出し、反り量を元に曲率半径 $R = R1 \cdot R2 / (R1 - R2)$ を算出している。

[0041] その後、下記の計算式により薄膜62の応力が算出される。薄膜62の応力の単位はPaで表されている。圧縮応力であれば負の値を示し、引張応力であれば正の値を示す。なお、薄膜62の応力を測定する方法は特に限定されず、公知のものを使用することができる。

[0042] (応力ストレス計算式)

$$\sigma = E \times h^2 / (1 - \nu) R t$$

但し、 $E / (1 - \nu)$ ：下地基板の2軸弾性係数 (Pa)、 $\nu$ ：ポアソン比

$h$ ：下地基板の厚さ (m)、

$t$ ：薄膜の膜厚 (m)、

$R$ ：下地基板の曲率半径 (m)、

$\sigma$ ：薄膜の平均応力 (Pa) とする。

[0043] 次に、光電変換素子100を用いた撮像素子について説明する。

図4は、本発明の実施形態の撮像素子を示す模式的断面図である。

本発明の実施形態の撮像素子は、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ等の撮像装置に用いることができる。更には電子内視鏡および携帯電話機等の撮像モジュール等に搭載して用いられる。

[0044] 図4に示す撮像素子10は、基板12と、絶縁層14と、画素電極16と、光電変換部18と、対向電極20と、封止層(保護膜)22と、カラーフィルタ26と、隔壁28と、遮光層29と、保護層30とを有する。

なお、画素電極16は、上述の光電変換素子100の下部電極104に対

応し、対向電極 20 は、上述の光電変換素子 100 の上部電極 108 に対応し、光電変換部 18 は、上述の光電変換素子 100 の光電変換部 106 に対応し、封止層 22 は、上述の光電変換素子 100 の封止層 110 に対応する。基板 12 には読出し回路 40 と、対向電極電圧供給部 42 とが形成されている。

[0045] 基板 12 は、例えば、ガラス基板または Si 等の半導体基板が用いられる。基板 12 上には公知の絶縁材料からなる絶縁層 14 が形成されている。絶縁層 14 には、表面に複数の画素電極 16 が形成されている。画素電極 16 は、例えば、1次元または2次元状に配列される。

また、絶縁層 14 には、画素電極 16 と読出し回路 40 とを接続する第 1 の接続部 44 が形成されている。更には、対向電極 20 と対向電極電圧供給部 42 とを接続する第 2 の接続部 46 が形成されている。第 2 の接続部 46 は、画素電極 16 および光電変換部 18 に接続されない位置に形成されている。第 1 の接続部 44 および第 2 の接続部 46 は、導電性材料で形成されている。

[0046] また、絶縁層 14 の内部には、読出し回路 40 および対向電極電圧供給部 42 を、例えば、撮像素子 10 の外部と接続するための導電性材料からなる配線層 48 が形成されている。

上述のように、基板 12 上の絶縁層 14 の表面 14a に、各第 1 の接続部 44 に接続された画素電極 16 が形成されたものを回路基板 11 という。なお、この回路基板 11 は CMOS 基板ともいう。

[0047] 複数の画素電極 16 を覆うと共に、第 2 の接続部 46 を避けるようにして光電変換部 18 が形成されている。光電変換部 18 は、有機物を含む光電変換層 50 と電子ブロッキング層 52 とを有する。なお、光電変換部 18 は、上述したように、図 1 に示す光電変換素子 100 の光電変換部 106 に対応するので、光電変換層 50 および電子ブロッキング層 52 は、それぞれ光電変換層 112 および電子ブロッキング層 114 に対応することは言うまでもない。

光電変換部 18 は、電子ブロッキング層 52 が画素電極 16 側に形成されており、電子ブロッキング層 52 上に光電変換層 50 が形成されている。

電子ブロッキング層 52 は、画素電極 16 から光電変換層 50 に電子が注入されるのを抑制するための層である。

光電変換層 50 は、入射光 L 等の受光した光の光量に応じた電荷を発生するものであり、有機の光電変換材料を含むものである。光電変換層 50 および電子ブロッキング層 52 は、画素電極 16 上では一定の膜厚であれば、それ以外で膜厚が一定でなくてもよい。光電変換層 50 については、後に詳細に説明する。

[0048] 対向電極 20 は、画素電極 16 と対向する電極であり、光電変換層 50 を覆うようにして設けられている。画素電極 16 と対向電極 20 との間に光電変換層 50 が設けられている。

対向電極 20 は、光電変換層 50 に光を入射させるため、入射光に対して透明な導電性材料で構成されている。対向電極 20 は、光電変換層 50 よりも外側に配置された第 2 の接続部 46 と電氣的に接続されており、第 2 の接続部 46 を介して対向電極電圧供給部 42 に接続されている。

[0049] 対向電極 20 は、上部電極 108 と同様の材料を用いることができる。このため、対向電極 20 の材料についての詳細な説明は省略する。

[0050] 対向電極電圧供給部 42 は、第 2 の接続部 46 を介して対向電極 20 に所定の電圧を印加するものである。対向電極 20 に印加すべき電圧が撮像素子 10 の電源電圧よりも高い場合は、チャージポンプ等の昇圧回路によって電源電圧を昇圧して上記所定の電圧を供給するものである。

[0051] 画素電極 16 は、画素電極 16 とそれに対向する対向電極 20 との間にある光電変換層 50 で発生した電荷を捕集するための電荷捕集用の電極である。画素電極 16 は、第 1 の接続部 44 を介して読出し回路 40 に接続されている。この読出し回路 40 は、複数の画素電極 16 の各々に対応して基板 12 に設けられており、対応する画素電極 16 で捕集された電荷に応じた信号を讀出すものである。



画素電極 16 は、下部電極 104 と同様の材料を用いることができる。このため、画素電極 16 の材料についての詳細な説明は省略する。

[0052] 画素電極 16 の端部において画素電極 16 の膜厚に相当する段差が急峻だったり、画素電極 16 の表面に顕著な凹凸が存在したり、画素電極 16 上に微小な塵埃（パーティクル）が付着したりすると、画素電極 16 上の層が所望の膜厚より薄くなったり亀裂が生じたりする。そのような状態で層上に対向電極 20（上部電極 108）を形成すると、欠陥部分における画素電極 16 と対向電極 20 の接触および電界集中により、暗電流の増大または短絡等の画素不良が発生する。更に、上記の欠陥は、画素電極 16 とその上の層の密着性または撮像素子 10 の耐熱性を低下させる虞がある。

[0053] 上記の欠陥を防止して素子の信頼性を向上させるためには、画素電極 16 の表面粗さ  $R_a$  が  $0.6 \text{ nm}$  以下であることが好ましい。画素電極 16 の表面粗さ  $R_a$  が小さいほど、表面の凹凸が小さいことを意味し、表面平坦性が良好である。画素電極 16 の膜厚に相当する段差は基本的にゼロであることが好ましい。この場合、絶縁層 14 中に画素電極 16 を埋設させ、その後、CMP（化学的機械研磨）処理等により段差のない画素電極 16 を形成することができる。また、画素電極 16 の端部に傾斜をつけることにより、段差を緩やかにすることができる。画素電極 16 のエッチング処理の条件を選択することにより、傾斜をつけることができる。画素電極 16 上のパーティクルを除去するため、電子ブロッキング層 52 を形成する前に、半導体製造工程で利用されている一般的な洗浄技術を用いて、画素電極 16 等を洗浄することが特に好ましい。

[0054] 読出し回路 40 は、例えば、CCD、MOS 回路、または TFT 回路等で構成されており、絶縁層 14 内に設けられた遮光層（図示せず）によって遮光されている。なお、読出し回路 40 は、一般的なイメージセンサ用途では CCD または CMOS 回路を採用することが好ましく、ノイズおよび高速性の観点からは CMOS 回路を採用することが好ましい。

なお、図示しないが、例えば、基板 12 に p 領域によって囲まれた高濃度

のn領域が形成されており、このn領域に第1の接続部44が接続されている。p領域に読出し回路40が設けられている。n領域は光電変換層50の電荷を蓄積する電荷蓄積部として機能するものである。n領域に蓄積された信号電荷は読出し回路40によって、その電荷量に応じた信号に変換されて、例えば、配線層48を介して撮像素子10外部に出力される。

[0055] 封止層22は、有機物を含む光電変換層50を水分子等の劣化因子から保護するためにものである。封止層22は、対向電極20を覆うように形成されている。

封止層22（封止層110）としては、次の条件が求められる。

第一に、素子の各製造工程において溶液、プラズマ等に含まれる有機の光電変換材料を劣化させる因子の浸入を阻止して光電変換層を保護することが挙げられる。

第二に、素子の製造後に、水分子等の有機の光電変換材料を劣化させる因子の浸入を阻止して、長期間の保存／使用にわたって、光電変換層50の劣化を防止する。

第三に、封止層22を形成する際は既に形成された光電変換層を劣化させない。

第四に、入射光は封止層22を通じて光電変換層50に到達するので、光電変換層50で検知する波長の光に対して封止層22は透明でなくてはならない。

[0056] 封止層22（封止層110）は、単一材料からなる薄膜で構成することもできるが、多層構成にして各層に別々の機能を付与することで、封止層22全体の応力緩和、製造工程中の発塵等によるクラック、ピンホール等の欠陥発生抑制、材料開発の最適化が容易になること等の効果が期待できる。例えば、封止層22は、水分子等の劣化因子の浸透を阻止する本来の目的を果たす層の上に、その層で達成することが難しい機能を持たせた「封止補助層」を積層した2層構成を形成することができる。3層以上の構成も可能だが、製造コストを勘案するとなれば層数は少ない方が好ましい。

[0057] また、封止層 2 2（封止層 1 1 0）は、例えば、以下のようにして形成することができる。

有機光電変換材料は水分子等の劣化因子の存在で顕著にその性能が劣化してしまう。そのために、水分子を浸透させない緻密な金属酸化膜・金属窒化膜・金属窒化酸化膜等で光電変換層全体を被覆して封止することが必要である。従来から、酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素またはそれらの積層構成、それらと有機高分子の積層構成等を封止層として、各種真空成膜技術で形成されている。従来の封止層は、基板表面の構造物、基板表面の微小欠陥、基板表面に付着したパーティクル等による段差において、薄膜の成長が困難なので（段差が影になるので）平坦部と比べて膜厚が顕著に薄くなる。このために段差部分が劣化因子の浸透する経路になってしまう。この段差を封止層 2 2 で完全に被覆するには、平坦部において  $1 \mu\text{m}$  以上の膜厚になるように成膜して、封止層 2 2 全体を厚くする必要がある。

[0058] 画素寸法が  $2 \mu\text{m}$  未満、特に  $1 \mu\text{m}$  程度の撮像素子 1 0 において、カラーフィルタ 2 6 と光電変換層 5 0 との距離、すなわち、封止層 2 2 の膜厚が大きいと、封止層 2 2 内で入射光が回折または発散してしまい、混色が発生する。このために、画素寸法が  $1 \mu\text{m}$  程度の撮像素子 1 0 は、封止層 2 2 全体の膜厚を減少させても素子性能が劣化しないような封止層材料、およびその製造方法が必要になる。

[0059] 原子層堆積（ALD）法は、CVD法の一つで、薄膜材料となる有機金属化合物分子、金属ハロゲン化物分子、金属水素化物分子の基板表面への吸着／反応と、それらに含まれる未反応基の分解を、交互に繰返して薄膜を形成する技術である。基板表面へ薄膜材料が到達する際は上記低分子の状態なので、低分子が入り込めるごくわずかな空間さえあれば薄膜が成長可能である。そのために、従来の薄膜形成法では困難であった段差部分を完全に被覆し（段差部分に成長した薄膜の厚さが平坦部分に成長した薄膜の厚さと同じ）、すなわち段差被覆性が非常に優れる。そのため、基板表面の構造物、基板表面の微小欠陥、基板表面に付着したパーティクル等による段差を完全に被

覆できるので、そのような段差部分が光電変換材料の劣化因子の浸入経路にならない。封止層 22 の形成を原子層堆積 (ALD) 法で行なった場合は従来技術よりも効果的に必要な封止層膜厚を薄くすることが可能になる。

[0060] 原子層堆積法で封止層 22 を形成する場合は、上述の好ましい封止層に対応した材料を適宜選択できる。しかしながら、有機光電変換材料が劣化しないような、比較的低温で薄膜成長が可能な材料に制限される。アルキルアルミニウムまたはハロゲン化アルミニウムを材料とした原子層堆積法によると、有機光電変換材料が劣化しない 200℃未満で緻密な酸化アルミニウム薄膜を形成することができる。特にトリメチルアルミニウムを使用した場合は 100℃程度でも酸化アルミニウム薄膜を形成することができるため好ましい。酸化珪素または酸化チタンも材料を適切に選択することで酸化アルミニウムと同様に 200℃未満で、封止層 22 として、緻密な薄膜を形成することができるため好ましい。

[0061] 原子層堆積法により形成した薄膜は、段差被覆性、緻密性という観点からは比類なく良質な薄膜形成を低温で達成できる。しかし、薄膜がフォトリソグラフィ工程で使用する薬品で劣化してしまうことがある。例えば、原子層堆積法で成膜した酸化アルミニウム薄膜は非晶質なので、現像液および剥離液のようなアルカリ溶液で表面が侵食されてしまう。このような場合には、原子層堆積法で形成した酸化アルミニウム薄膜上に、耐薬品性に優れる薄膜が必要である。すなわち、封止層 22 を保護する機能層となる封止補助層が必要である。

[0062] 特に、第一封止層 (封止層 22) 上に、スパッタ法で形成された、酸化アルミニウム、酸化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素のいずれか 1 つを含む第二封止層を有する構成とすることが好ましい。また、封止層 22 (第一封止層) は、膜厚が 0.05 μm 以上、0.2 μm 以下であることが好ましい。更には、封止層 22 (第一封止層) は、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタンのいずれかを含むことが好ましい。

[0063] カラーフィルタ 26 は、封止層 22 上の各画素電極 16 と対向する位置に

形成されている。隔壁 28 は、封止層 22 上のカラーフィルタ 26 同士の間  
に設けられており、カラーフィルタ 26 の光透過効率を向上させるための  
ものである。遮光層 29 は、封止層 22 上のカラーフィルタ 26 および隔壁 2  
8 を設けた領域（有効画素領域）以外に形成されており、有効画素領域以外  
に形成された光電変換層 50 に光が入射することを防止するものである。

[0064] 保護層 30 は、カラーフィルタ 26 を後工程等から保護するためのもの  
であり、カラーフィルタ 26、隔壁 28 および遮光層 29 を覆うようにして形  
成されている。保護層 30 は、オーバーコート層ともいう。

撮像素子 10 においては、光電変換部 18、対向電極 20 およびカラーフ  
ィルタ 26 が上方に設けられた画素電極 16、1 つが単位画素になる。

[0065] 保護層 30 は、アクリル系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリスチレン系  
樹脂もしくは弗素樹脂等のような高分子材料、または酸化珪素もしくは窒化  
珪素のような無機材料を適宜使用できる。ポリスチレン系等の感光性樹脂を  
使用すると、フォトリソグラフィ法によって保護層 30 をパターンニングでき  
るので、ボンディング用パッド上の周辺遮光層、封止層、絶縁層等を開口す  
る際のフォトレジストとして使用すること、保護層 30 自体をマイクロレン  
ズとして加工することが容易になり好ましい。一方、保護層 30 を反射防止  
層として使用することも可能であり、カラーフィルタ 26 の隔壁 28 として  
使用した各種低屈折率材料を成膜することも好ましい。また、後工程に対す  
る保護層としての機能、反射防止層としての機能を追求するために、保護層  
30 を上記材料を組合せた 2 層以上の構成にすることも可能である。

[0066] なお、本実施形態においては、画素電極 16 は、絶縁層 14 の表面に形成  
された構成であるが、これに限定されるものではなく、絶縁層 14 の表面部  
に埋設された構成でもよい。また、第 2 の接続部 46 および対向電極電圧供  
給部 42 を 1 つ設ける構成としたが、複数であってもよい。例えば、対向電  
極 20 の両端部から対向電極 20 へ電圧を供給することにより、対向電極 2  
0 での電圧降下を抑制することができる。第 2 の接続部 46 および対向電極  
電圧供給部 42 のセットの数は、素子のチップ面積を勘案して、適宜増減す

ればよい。

[0067] 次に、本発明の実施形態の撮像素子10の製造方法について説明する。

本発明の実施形態の撮像素子10の製造方法においては、まず、図5(a)に示すように、読出し回路40と対向電極電圧供給部42とが形成された基板12上に、第1の接続部44と第2の接続部46と、配線層48が設けられた絶縁層14が形成され、更に絶縁層14の表面14aに、各第1の接続部44に接続された画素電極16が形成された回路基板11(CMOS基板)を用意する。この場合、上述の如く、第1の接続部44と読出し回路40とが接続されており、第2の接続部46と対向電極電圧供給部42とが接続されている。画素電極16は、例えば、TiNで形成される。

[0068] 次に、電子ブロッキング層52の成膜室(図示せず)に所定の搬送経路で搬送し、図5(b)に示すように、第2の接続部46上を除き、かつ全ての画素電極16を覆うように電子ブロッキング材料を、例えば、蒸着法を用いて所定の真空下で成膜し、電子ブロッキング層52を形成する。電子ブロッキング材料には、例えば、カルバゾール誘導体、更に好ましくはビフルオレン誘導体を用いられる。

[0069] 次に、光電変換層50の成膜室(図示せず)に所定の搬送経路で搬送し、図5(c)に示すように、電子ブロッキング層52の表面52aに、光電変換層50を、例えば、蒸着法を用いて所定の真空下で形成する。光電変換材料として、例えば、p型有機半導体材料とフラーレンまたはフラーレン誘導体を用いられる。これにより、光電変換層50が形成されて、光電変換部18が形成される。

[0070] 次に、対向電極20の成膜室(図示せず)に所定の搬送経路で搬送した後、図6(a)に示すように、光電変換部18を覆い、かつ第2の接続部46上に形成されるパターンで対向電極20を、例えば、スパッタ法を用いて所定の真空下で形成する。

対向電極20を形成する際、例えば、透明導電酸化物として、ITOを用い、スパッタ法により、 $0.5 \text{ \AA} / \text{s}$ 以上の成膜速度で、例えば、 $5 \sim 10$

0 nmの厚さに成膜する。なお、この成膜条件以外に、導入電力、スパッタ時の真空度、スパッタターゲットと基板との位置関係を調整して成膜している。これにより、例えば、ITOで構成された対向電極20が形成される。しかも、この対向電極20は、応力が $-50\text{MPa}$ ～ $-500\text{MPa}$ である。すなわち、対向電極20には $50\sim 500\text{MPa}$ の圧縮応力が作用している。

[0071] 次に、封止層22の成膜室（図示せず）に所定の搬送経路で搬送し、図6（b）に示すように、対向電極20を覆うようにして、絶縁層14の表面14aに、封止層22として、酸化アルミニウム膜、窒化珪素膜からなる積層膜を形成する。

この場合、酸化アルミニウム膜は、酸化アルミニウムを、ALD法を用いて所定の真空下で絶縁層14の表面14aに成膜し、この酸化アルミニウム膜上に、例えば、窒化珪素をマグネトロンスパッタ法を用いて所定の真空下で成膜し窒化珪素膜を形成する。なお、封止層22は、単層膜であってもよい。

[0072] 次に、封止層22の表面22aに、カラーフィルタ26、隔壁28および遮光層29を、例えば、フォトリソグラフィ法を用いて形成する。カラーフィルタ26、隔壁28および遮光層29には、有機固体撮像素子に用いられる公知のものが用いられる。カラーフィルタ26、隔壁28および遮光層29の形成工程は、所定の真空下でも、非真空下であってもよい。

次に、カラーフィルタ26、隔壁28および遮光層29を覆うようにして、保護層30を、例えば、塗布法を用いて形成する。これにより、図4に示す撮像素子10を形成することができる。保護層30には、有機固体撮像素子に用いられる公知のものが用いられる。保護層30の形成工程は、所定の真空下でも、非真空下であってもよい。

[0073] 撮像素子10の製造工程でも、対向電極20の形成工程において、 $0.5\text{Å/s}$ 以上の成膜速度で成膜し、応力を $-50\text{MPa}$ ～ $-500\text{MPa}$ （ $50\sim 500\text{MPa}$ の圧縮応力）とする。これにより、成膜中に、光電変換材

料を劣化させる因子である酸素ガスが光電変換層 50 に取り込まれるのを抑制することができる。更には、光電変換層 50 と対向電極 20 の密着性が高くなり、界面で十分な密着性が得られ、長期間にわたって光電変換層 50 から対向電極 20 が剥がれることが抑制される。これにより、暗電流が十分低く、かつ長期間安定な光電変換素子を得ることができる。

[0074] 次に、光電変換部 18 を構成する光電変換層 50 および電子ブロッキング層 52 について更に詳細に説明する。

光電変換層 50 は、上述の光電変換層 112 と同様の構成である。光電変換層 50 は、p 型有機半導体材料と n 型有機半導体材料とを含むものである。p 型有機半導体材料と n 型有機半導体材料を接合させてドナーアクセプタ界面を形成することにより励起子解離効率を増加させることができる。このために、p 型有機半導体材料と n 型有機半導体材料を接合させた構成の光電変換層は高い光電変換効率を発現する。特に、p 型有機半導体材料と n 型有機半導体材料を混合した光電変換層は、接合界面が増大して光電変換効率が向上するので好ましい。

[0075] p 型有機半導体材料（化合物）は、ドナー性有機半導体材料（化合物）であり、主に正孔輸送性有機化合物に代表され、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。更に詳しくは 2 つの有機材料を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物をいう。したがって、ドナー性有機化合物は、電子供与性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキソノール化合物、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、ポリアリレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、含窒素



ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができる。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。

[0076] *n*型有機半導体材料（化合物）は、アクセプター性有機半導体材料であり、主に電子輸送性有機化合物に代表され、電子を受容しやすい性質がある有機化合物をいう。更に詳しくは、*n*型有機半導体とは、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5～7員のヘテロ環化合物（例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピラリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンズアゼピン、トリベンズアゼピン等）、ポリアリーレン化合物、フルオレン化合物、シクロペンタジエン化合物、シリル化合物、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等が挙げられる。なお、これに限らず、上記したように、*p*型（ドナー性）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。

[0077] *p*型有機半導体材料、または*n*型有機半導体材料としては、いかなる有機色素を用いても良いが、好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシ

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

[0078] n型有機半導体材料として、電子輸送性に優れた、フラレーンまたはフラレーン誘導体を用いることが特に好ましい。フラレーンとは、フラレーンC<sub>60</sub>、フラレーンC<sub>70</sub>、フラレーンC<sub>76</sub>、フラレーンC<sub>78</sub>、フラレーンC<sub>80</sub>、フラレーンC<sub>82</sub>、フラレーンC<sub>84</sub>、フラレーンC<sub>90</sub>、フラレーンC<sub>96</sub>、フラレーンC<sub>240</sub>、フラレーンC<sub>540</sub>、ミックスドフラレーン、フラレーンナノチューブを表し、フラレーン誘導体とはこれらに換基が付加された化合物のことを表す。

[0079] フラレーン誘導体の置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、または複素環基である。アルキル基として更に好ましくは、炭素数1～12までのアルキル基であり、アリール基、および複素環基として好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、イ

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

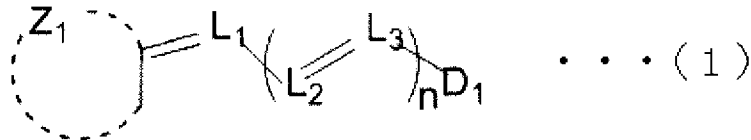
[0080] 光電変換層がフラレンまたはフラレン誘導体を含むことで、フラレン分子またはフラレン誘導体分子を経由して、光電変換により発生した電子を画素電極16または対向電極20まで早く輸送できる。フラレン分子またはフラレン誘導体分子が連なった状態になって電子の経路が形成されていると、電子輸送性が向上して光電変換素子の高速応答性が実現可能となる。このためにはフラレンまたはフラレン誘導体が光電変換層に40%（体積比）以上含まれていることが好ましい。もっとも、フラレンまたはフラレン誘導体が多すぎるとp型有機半導体が少なくなって接合界面が小さくなり励起子解離効率が低下してしまう。

[0081] 光電変換層50において、フラレンまたはフラレン誘導体と共に混合されるp型有機半導体材料として、特許第4213832号公報等に記載されたトリアリールアミン化合物を用いると光電変換素子の高SN比が発現可能になり、特に好ましい。光電変換層内のフラレンまたはフラレン誘導体の比率が大きすぎるとトリアリールアミン化合物が少なくなって入射光の吸収量が低下する。これにより光電変換効率が減少するので、光電変換層に

含まれるフラーレンまたはフラーレン誘導体は85%（体積比）以下の組成であることが好ましい。

[0082] 光電変換層50に用いられるp型有機半導体材料は、下記一般式（1）で表される化合物であることが好ましい。

[0083] [化2]



[0084] 上記一般式（1）中、 $Z_1$ は少なくとも2つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、または、5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。 $L_1$ 、 $L_2$ 、および $L_3$ はそれぞれ独立に無置換メチン基、または置換メチン基を表す。 $D_1$ は原子群を表す。 $n$ は0以上の整数を表す。

[0085]  $Z_1$ は少なくとも2つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、または、5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。5員環、6員環、または、5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環としては、通常メロシアニン色素で酸性核として用いられるものが好ましく、その具体例としては例えば以下のものが挙げられる。

[0086] (a) 1,3-ジカルボニル核：例えば1,3-インダンジオン核、1,3-シクロヘキサジオン、5,5-ジメチル-1,3-シクロヘキサジオン、1,3-ジオキササン-4,6-ジオン等。

(b) ピラゾリノン核：例えば1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、3-メチル-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-(2-ベンゾチアゾイル)-3-メチル-2-ピラゾリン-5-オン等。

(c) イソオキサゾリノン核：例えば3-フェニル-2-イソオキサゾリン-5-オン、3-メチル-2-イソオキサゾリン-5-オン等。

(d) オキシインドール核：例えば1-アルキル-2,3-ジヒドロ-2-オキシインドール等。

(e) 2,4,6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核：例えばバルビツル

酸または2-チオバルビツル酸およびその誘導体等。誘導体としては例えば1-メチル、1-エチル等の1-アルキル体、1,3-ジメチル、1,3-ジエチル、1,3-ジブチル等の1,3-ジアルキル体、1,3-ジフェニル、1,3-ジ(p-クロロフェニル)、1,3-ジ(p-エトキシカルボニルフェニル)等の1,3-ジアリール体、1-エチル-3-フェニル等の1-アルキル-1-アリール体、1,3-ジ(2-ピリジル)等の1,3位ジヘテロ環置換体等が挙げられる。

(f) 2-チオ-2,4-チアゾリジンジオン核：例えばローダニンおよびその誘導体等。誘導体としては例えば3-メチルローダニン、3-エチルローダニン、3-アリルローダニン等の3-アルキルローダニン、3-フェニルローダニン等の3-アリールローダニン、3-(2-ピリジル)ローダニン等の3位ヘテロ環置換ローダニン等が挙げられる。

[0087] (g) 2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン(2-チオ-2,4-(3H,5H)-オキサゾールジオン核：例えば3-エチル-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン等。

(h) チアナフテノン核：例えば3(2H)-チアナフテノン-1,1-ジオキサイド等。

(i) 2-チオ-2,5-チアゾリジンジオン核：例えば3-エチル-2-チオ-2,5-チアゾリジンジオン等。

(j) 2,4-チアゾリジンジオン核：例えば2,4-チアゾリジンジオン、3-エチル-2,4-チアゾリジンジオン、3-フェニル-2,4-チアゾリジンジオン等。

(k) チアゾリン-4-オン核：例えば4-チアゾリノン、2-エチル-4-チアゾリノン等。

(l) 2,4-イミダゾリジンジオン(ヒダントイン)核：例えば2,4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2,4-イミダゾリジンジオン等。

(m) 2-チオ-2,4-イミダゾリジンジオン(2-チオヒダントイン)核：例えば2-チオ-2,4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2-チ

オー2, 4-イミダゾリジンジオン等。

(n) イミダゾリン-5-オン核：例えば2-プロピルメルカプト-2-イミダゾリン-5-オン等。

(o) 3, 5-ピラゾリジンジオン核：例えば1, 2-ジフェニル-3, 5-ピラゾリジンジオン、1, 2-ジメチル-3, 5-ピラゾリジンジオン等。

(p) ベンゾチオフェン-3-オン核：例えばベンゾチオフェン-3-オン、オキソベンゾチオフェン-3-オン、ジオキソベンゾチオフェン-3-オン等。

(q) インダノン核：例えば1-インダノン、3-フェニル-1-インダノン、3-メチル-1-インダノン、3, 3-ジフェニル-1-インダノン、3, 3-ジメチル-1-インダノン等。

[0088] Z<sub>1</sub>で形成される環として好ましくは、1, 3-ジカルボニル核、ピラゾリノン核、2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含み、例えばバルビツル酸核、2-チオバルビツール酸核）、2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核、2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン核、2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン核、2, 4-チアゾリジンジオン核、2, 4-イミダゾリジンジオン核、2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン核、2-イミダゾリン-5-オン核、3, 5-ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフェン-3-オン核、インダノン核であり、より好ましくは1, 3-ジカルボニル核、2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含み、例えばバルビツル酸核、2-チオバルビツール酸核）、3, 5-ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフェン-3-オン核、インダノン核であり、更に好ましくは1, 3-ジカルボニル核、2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含み、例えばバルビツル酸核、2-チオバルビツール酸核）であり、特に好ましくは1, 3-インダンジオン核、バルビツル酸核、2-チオバルビツール酸核およびそれらの誘導体である。

[0089]  $L_1$ 、 $L_2$ 、および $L_3$ はそれぞれ独立に、無置換メチン基、または置換メチン基を表す。置換メチン基同士が結合して環（例、6員環、例えば、ベンゼン環）を形成してもよい。置換メチン基の置換基は置換基Wが挙げられるが、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ は全てが無置換メチン基である場合が好ましい。

$L_1 \sim L_3$ は互いに連結して環を形成しても良く、形成する環として好ましくはシクロヘキセン環、シクロペンテン環、ベンゼン環、チオフェン環等が挙げられる。

[0090]  $n$ は0以上の整数を表し、好ましくは0以上3以下の整数を表し、より好ましくは0である。 $n$ を増大させた場合、吸収波長域が長波長にする事ができるか、熱による分解温度が低くなる。可視域に適切な吸収を有し、かつ蒸着成膜時の熱分解を抑制する点で $n=0$ が好ましい。

[0091]  $D_1$ は原子群を表す。 $D_1$ は $-NR^a(R^b)$ を含む基であることが好ましく $-NR^a(R^b)$ が置換したアリーレン基を表す場合が更に好ましい。 $R^a$ 、 $R^b$ はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表す。

[0092]  $D_1$ が表すアリーレン基としては、好ましくは炭素数6~30のアリーレン基であり、より好ましくは炭素数6~18のアリーレン基である。アリーレン基は、後述の置換基Wを有していてもよく、好ましくは炭素数1~4のアルキル基を有していてもよい炭素数6~18のアリーレン基である。例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基、フェナントレニレン基、メチルフェニレン基、ジメチルフェニレン基等が挙げられ、フェニレン基またはナフチレン基が好ましい。

[0093]  $R^a$ 、 $R^b$ で表される置換基としては後述の置換基Wが挙げられ、好ましくは、脂肪族炭化水素基（好ましくは置換されてよいアルキル基、アルケニル基）、アリール基（好ましくは置換されてよいフェニル基）、またはヘテロ環基である。

[0094]  $R^a$ 、 $R^b$ が表すアリール基としては、それぞれ独立に、好ましくは炭素数6~30のアリール基であり、より好ましくは炭素数6~18のアリール基である。アリール基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1~4

のアルキル基または炭素数6～18のアリール基を有していてもよい炭素数6～18のアリール基である。例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基、フェナントレニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ビフェニル基等が挙げられ、フェニル基またはナフチル基が好ましい。

[0095]  $R^a$ 、 $R^b$ が表すヘテロ環基としては、それぞれ独立に、好ましくは炭素数3～30のヘテロ環基であり、より好ましくは炭素数3～18のヘテロ環基である。ヘテロ環基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～18のアリール基を有していてもよい炭素数3～18のヘテロ環基である。また、 $R^a$ 、 $R^b$ が表すヘテロ環基は縮環構造であることが好ましく、フラン環、チオフェン環、セレノフェン環、シロール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環から選ばれる環の組み合わせ（同一でも良い）の縮環構造が好ましく、キノリン環、イソキノリン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、チエノチオフェン環、ビチエノベンゼン環、ビチエノチオフェン環が好ましい。

[0096]  $D_1$ 、 $R^a$ 、および $R^b$ が表すアリーレン基およびアリール基はベンゼン環または縮環構造であることが好ましく、ベンゼン環を含む縮環構造であることがより好ましく、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環を挙げることができ、ベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環がより好ましくは、ベンゼン環またはナフタレン環が更に好ましい。

[0097] 置換基Wとしてはハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基といっても良い）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基（アニリノ基を含む）、ア



ンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル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ルスルフィニル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール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 ( $-OPO(OH)_2$ )、スルファト基 ( $-OSO_3H$ )、その他の公知の置換基が挙げられる。

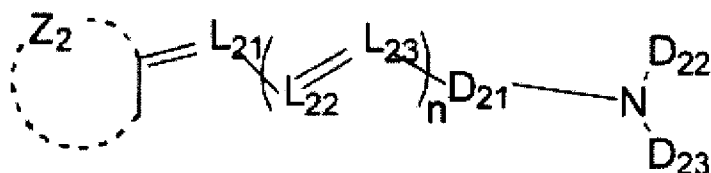
[0098]  $R^a$ 、 $R^b$ が置換基（好ましくはアルキル基、アルケニル基）を表す場合、それらの置換基は、 $-NR^a(R^b)$ が置換したアリール基の芳香環（好ましくはベンゼン環）骨格の水素原子、または置換基と結合して環（好ましくは6員環）を形成してもよい。

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

[0099] 一般式（1）で表される化合物は、特開2000-297068号公報に記載の化合物であり、前記公報に記載のない化合物も、前記公報に記載の合成方法に準じて製造することができる。一般式（1）で表される化合物は一般式（2）で表される化合物であることが好ましい。

[0100] [化3]

一般式（2）



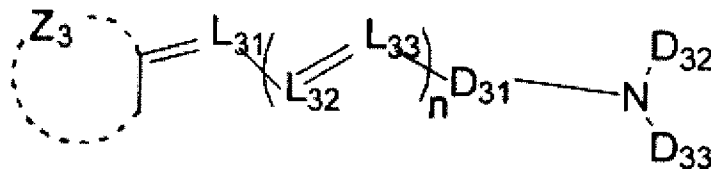
[0101] 一般式 (2) 中、 $Z_2$ 、 $L_{21}$ 、 $L_{22}$ 、 $L_{23}$ 、および  $n$  は一般式 (1) における  $Z_1$ 、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、および  $n$  と同義であり、その好ましい例も同様である。 $D_{21}$  は置換または無置換のアリーレン基を表す。 $D_{22}$ 、および  $D_{23}$  はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

[0102]  $D_{21}$  が表すアリーレン基としては、 $D_1$  が表すアリーレン環基と同義であり、その好ましい例も同様である。 $D_{22}$ 、および  $D_{23}$  が表すアリール基としては、それぞれ独立に、 $R^a$ 、および  $R^b$  が表すヘテロ環基と同義であり、その好ましい例も同様である。

[0103] 以下に一般式 (1) で表される化合物の好ましい具体例を、一般式 (3) を用いて示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0104] [化4]

一般式 (3)

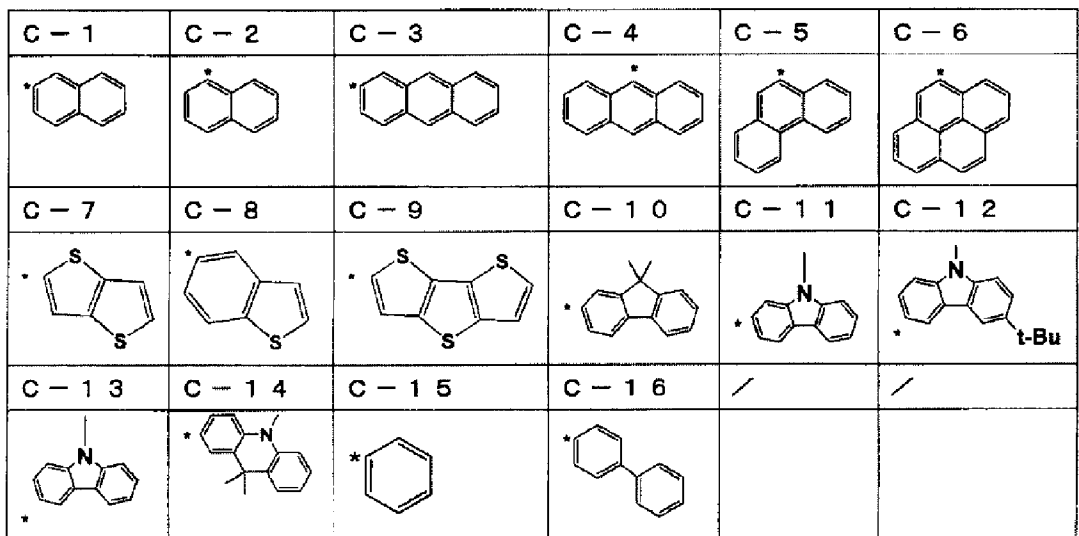
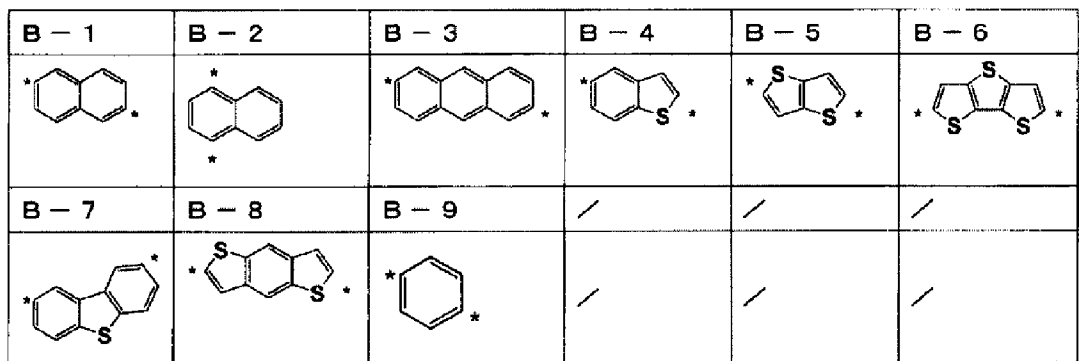
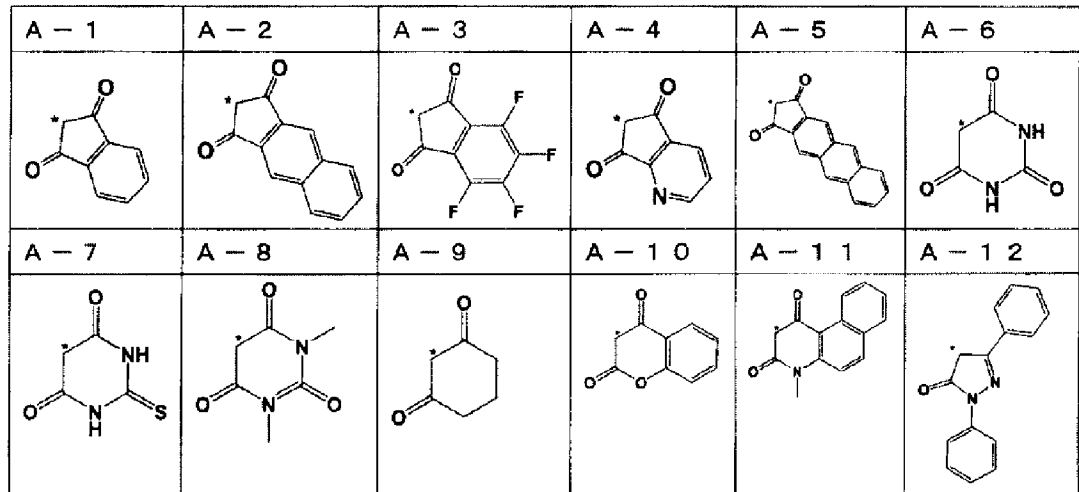


[0105] 一般式 (3) 中、 $Z_3$  は以下に示す化4における A-1 ~ A-12 のいずれかを表す。 $L_{31}$  がメチレンを表し、 $n$  が 0 を表す。 $D_{31}$  が B-1 ~ B-9 のいずれかであり、 $D_{32}$ 、および  $D_{33}$  が C-1 ~ C-16 のいずれかを表す。 $Z_3$  としては、A-2 が好ましく、 $D_{32}$ 、および  $D_{33}$  は C-1、C-2、C-15、C-16 から選択されることが好ましく、 $D_{31}$  は B-1 または B-9 であることが好ましい。

[0106]

[化5]

(表中「\*」は結合位置を表す)



[0107] 特に好ましいp型有機材料としては、染料もしくは5個以上の縮環構造を持たない材料（縮環構造を0～4個、好ましくは1～3個有する材料）が挙

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

[0108] 一般式 (1) で表される化合物の更に好ましい具体例は、一般式 (3) における以下に示す置換基、連結基および部分構造の組み合わせであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

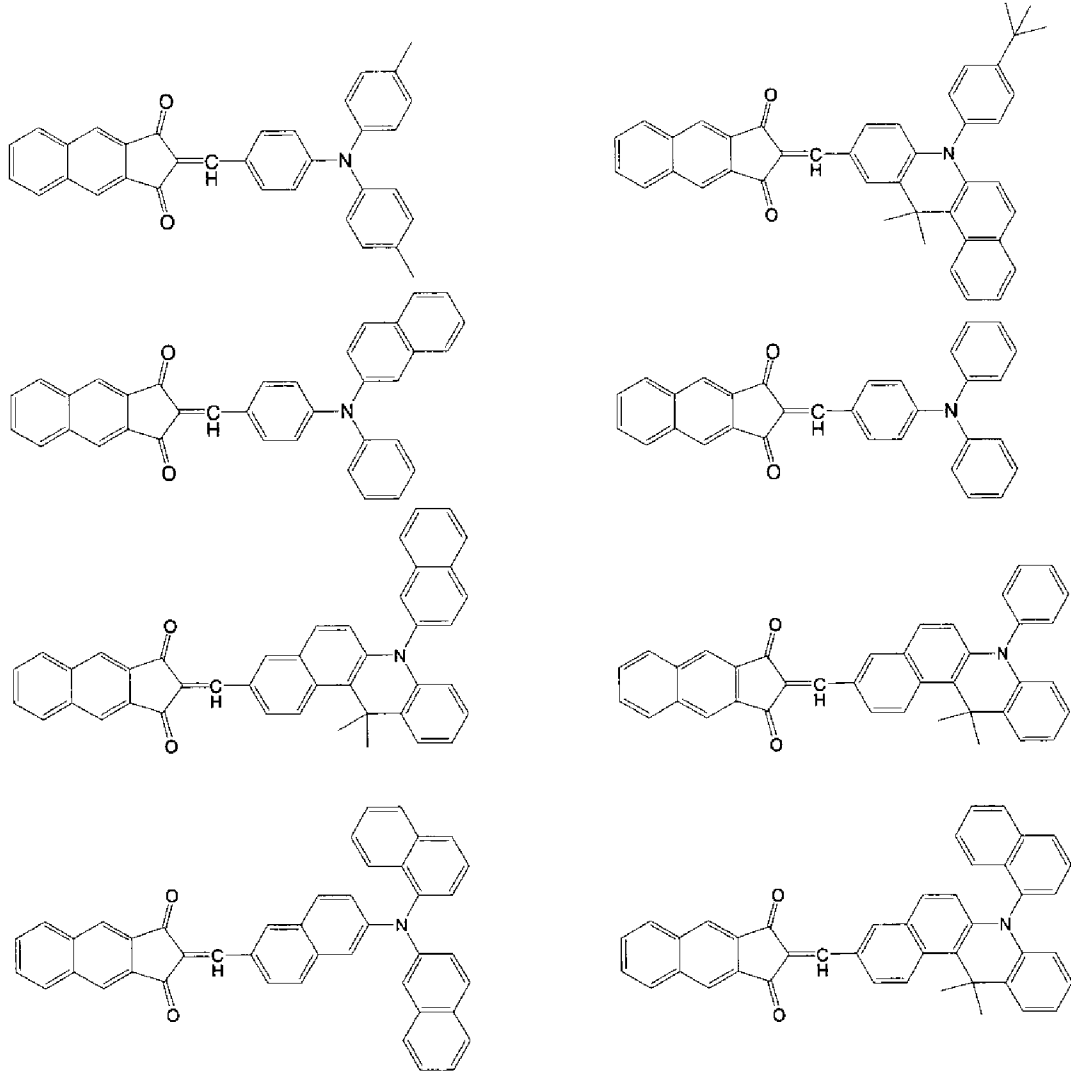
[0109]

[化6]

化合物	$Z_3$ *	$L_{31}$	n	$D_{31}$	$D_{32}$	$D_{33}$
1	A-1	CH	0	B-9	C-1	C-1
2	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-1
3	A-3	CH	0	B-9	C-15	C-15
4	A-4	CH	0	B-9	C-15	C-15
5	A-5	CH	0	B-9	C-15	C-15
6	A-10	CH	0	B-9	C-15	C-15
7	A-11	CH	0	B-9	C-15	C-15
8	A-6	CH	0	B-1	C-15	C-15
9	A-7	CH	0	B-1	C-15	C-15
10	A-8	CH	0	B-1	C-15	C-15
11	A-9	CH	0	B-1	C-15	C-15
12	A-12	CH	0	B-1	C-15	C-15
13	A-2	CH	0	B-2	C-15	C-15
14	A-2	CH	0	B-3	C-15	C-15
15	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-15
16	A-2	CH	0	B-9	C-16	C-16
17	A-1	CH	0	B-9	C-16	C-16
18	A-2	CH	0	B-9	C-1	C-1
19	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-2
20	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-15
21	A-2	CH	0	B-1	C-1	C-3
22	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-4
23	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-5
24	A-2	CH	0	B-9	C-15	C-6
25	A-2	CH	0	B-9	C-7	C-7
26	A-2	CH	0	B-9	C-8	C-8
27	A-2	CH	0	B-1	C-10	C-10
28	A-2	CH	0	B-9	C-11	C-11
29	A-2	CH	0	B-9	C-12	C-12
30	A-2	CH	0	B-4	C-15	C-15
31	A-2	CH	0	B-5	C-15	C-15
32	A-2	CH	0	B-6	C-15	C-15
33	A-2	CH	0	B-7	C-15	C-15
34	A-2	CH	0	B-8	C-15	C-15

[0110] なお、上記化6中のA-1~A-12、B-1~B-9、およびC-1~C-16は上記化5に示したものと同義である。以下に、一般式(1)で表される化合物の特に好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0111] [化7]



[0112] (分子量)

一般式(1)で表される化合物は、成膜適性の観点から、分子量が300以上1500以下であることが好ましく、350以上1200以下であることがより好ましく、400以上900以下であることが更に好ましい。分子量が小さすぎる場合には、成膜した光電変換膜の膜厚が揮発により減少して

しまい、逆に分子量が大きすぎる場合では蒸着ができず、光電変換素子を作製できない。

[0113] (融点)

一般式(1)で表される化合物は、蒸着安定性の観点から、融点が200℃以上であることが好ましく、220℃以上がより好ましく、240℃以上が更に好ましい。融点が低いと蒸着前に融解してしまい、安定に成膜できないことに加え、化合物の分解物が多くなるため、光電変換性能が劣化する。

[0114] (吸収スペクトル)

一般式(1)で表される化合物の吸収スペクトルのピーク波長は、可視領域の光を幅広く吸収するという観点から400nm以上700nm以下であることが好ましく、480nm以上700nm以下がより好ましく、510nm以上680nm以下であることが更に好ましい。

[0115] (ピーク波長のモル吸光係数)

一般式(1)で表される化合物は、光を効率よく利用する観点から、モル吸光係数は高ければ高いほどよい。吸収スペクトル(クロロホルム溶液)が、波長400nmから700nmまでの可視領域において、モル吸光係数は20000M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>以上が好ましく、30000M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>以上がより好ましく、40000M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>以上が更に好ましい。

[0116] 電子ブロッキング層52には、電子供与性有機材料を用いることができる。具体的には、低分子材料では、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD)もしくは4, 4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル( $\alpha$ -NPD)等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリーールアルカン、ブタジエン、4, 4', 4''-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、ポルフィン、テトラフェニルポルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニ

ンオキサイド等のポリフィリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジザゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アニールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体、カルバゾール誘導体、ビフルオレン誘導体等を用いることができ、高分子材料では、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、ジアセチレン等の重合体またはその誘導体を用いることができる。電子供与性化合物でなくとも、十分な正孔輸送性を有する化合物であれば用いることは可能である。

[0117] 電子ブロッキング層52としては、無機材料を用いることもできる。一般的に、無機材料は有機材料よりも誘電率が大きいため、電子ブロッキング層52に用いた場合に、光電変換層に電圧が多くかかるようになり、光電変換効率を高くすることができる。電子ブロッキング層52となりうる材料としては、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化クロム銅、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化ガリウム銅、酸化ストロンチウム銅、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化インジウム銅、酸化インジウム銀、酸化イリジウム等がある。

[0118] 本発明は、基本的に以上のように構成されるものである。以上、本発明の光電変換素子の製造方法、および撮像素子の製造方法について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、種々の改良または変更をしてもよいのはもちろんである。

## 実施例

[0119] 以下、本発明において、上部電極108（対向電極20）を0.5 Å/s以上の成膜速度で成膜すること、および応力を-50 MPa~-500 MPa（50~500 MPaの圧縮応力）とすることによる効果を具体的に説明する。

本実施例においては、実施例1~8および比較例1~14の光電変換素子



を作製し、本発明の効果を確認した。なお、光電変換素子は、図1に示す構成であり、基板上に形成された、下部電極／電子ブロッキング層／光電変換層／上部電極／封止層の構成である。

[0120] 作製した実施例1～8および比較例1～14の光電変換素子について、それぞれ光電変換効率、暗電流を測定した。光電変換効率、暗電流を測定した後、90℃で1000時間の保存試験を実施し、保存試験の実施後、再び光電変換効率と暗電流を測定した。

下記表1に実施例1～8および比較例1～14の各上部電極の成膜速度と応力、ならびに保存試験前後の相対感度（光電変換効率）および暗電流値を示す。

光電変換効率は、保存性試験前の光電変換効率を100とした時の相対値とした。このため、下記表1では、光電変換効率を相対感度と表記している。

なお、光電変換効率および暗電流の測定は、上部電極側に正のバイアスを $2.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 印加した状態で実施した。

以下、実施例1～8および比較例1～14の光電変換素子について説明する。

[0121] （実施例1）

実施例1は、基板上に、下部電極、電子ブロッキング層、光電変換層、上部電極、封止層110の順に形成されたものである。下部電極は、TiNで構成されている。

電子ブロッキング層は、下記に示す化合物1で示される有機化合物を、真空蒸着法により、100nmの膜厚で形成したものである。

光電変換層は、下記に示す化合物2で示される有機化合物とフラーレン $C_{60}$ の混合膜（化合物2：フラーレン $C_{60}$ =1：2（体積比））を、真空中で共蒸着により、400nmの膜厚で形成したものである。有機化合物の蒸着は、いずれも $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の真空度で、蒸着速度 $3 \text{ \AA/s}$ で成膜を行なった。

上部電極は、ITOを、プレーナー型ターゲットを用いて、DCスパッタ法により、 $1 \text{ \AA} / \text{s}$ の蒸着速度で $10 \text{ nm}$ の膜厚に形成したものである。スパッタは、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の真空度のスパッタチャンバーにArガスを導入し、 $1 \text{ Pa}$ の真空度で、成膜時の基板温度が $30^\circ\text{C}$ の環境で実施した。

封止層は、酸化アルミニウム膜、窒化珪素膜からなる積層膜を形成したものである。酸化アルミニウム膜は、原子層堆積装置（ALD装置）を使用したALD法により、 $200 \text{ nm}$ の膜厚に形成したものである。窒化珪素膜は、マグネトロンスパッタ法を用いて、 $100 \text{ nm}$ の膜厚に形成したものである。

なお、上部電極と同じ条件で作製したITO膜の応力は、 $-312 \text{ MPa}$ （圧縮応力 $312 \text{ MPa}$ ）だった。ITO膜の応力は、上述のように基板60上にITO膜を形成し、上述の図3に示す測定装置200を用いて上述の薄膜62と同じ算出方法で算出したものである。

[0122]（実施例2）

上部電極は、ITOをDCスパッタ法により、 $2 \text{ \AA} / \text{s}$ の成膜速度で $10 \text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。スパッタは、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の真空度のスパッタチャンバーにArガスを導入し、 $1 \text{ Pa}$ の真空度で、成膜時の基板温度が $30^\circ\text{C}$ の環境で実施した。上記以外は、実施例1と同様して光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したITO膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-196 \text{ MPa}$ （圧縮応力 $196 \text{ MPa}$ ）だった。

[0123]（実施例3）

上部電極は、ITOをDCスパッタ法により、 $4 \text{ \AA} / \text{s}$ の成膜速度で $10 \text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。スパッタは、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の真空度のスパッタチャンバーにArガスを導入し、 $1.2 \text{ Pa}$ の真空度で、成膜時の基板温度が $30^\circ\text{C}$ の環境で実施した。上記以外は、実施例1と同様して光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したITO膜

の応力は、実施例 1 と同様に算出したものであり、 $-63\text{ MPa}$ （圧縮応力  $63\text{ MPa}$ ）だった。

[0124]（実施例 4）

上部電極は、ITO を DC スパッタ法により、 $0.6\text{ \AA/s}$  の成膜速度で  $10\text{ nm}$  の膜厚で形成したものである。スパッタは、 $5.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  以下の真空度のスパッタチャンバーに Ar ガスを導入し、 $0.3\text{ Pa}$  の真空度で、成膜時の基板温度が  $30^\circ\text{C}$  の環境で実施した。上記以外は、実施例 1 と同様して光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製した ITO 膜の応力は、実施例 1 と同様に算出したものであり、 $-437\text{ MPa}$ （圧縮応力  $437\text{ MPa}$ ）だった。

[0125]（実施例 5）

電子ブロッキング層は、下記に示す化合物 3 で示される有機化合物を、真空蒸着法により、 $100\text{ nm}$  の膜厚で形成したものである。

光電変換層は、下記に示す化合物 4 で示される有機化合物とフラーレン  $\text{C}_{60}$  の混合膜（化合物 4 : フラーレン  $\text{C}_{60} = 1 : 2$ （体積比））を、真空中で共蒸着により、 $400\text{ nm}$  の膜厚で形成したものである。有機化合物の蒸着は、いずれも  $5.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  以下の真空度で、蒸着速度  $3\text{ \AA/s}$  で成膜を行なった。上記以外は、実施例 1 と同様にして光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製した ITO 膜の応力は、実施例 1 と同様に算出したものであり、 $-312\text{ MPa}$ （圧縮応力  $312\text{ MPa}$ ）だった。

[0126]（実施例 6）

電子ブロッキング層は、下記に示す化合物 3 で示される有機化合物を、真空蒸着法により、 $100\text{ nm}$  の膜厚で形成したものである。

光電変換層は、下記に示す化合物 4 で示される有機化合物とフラーレン  $\text{C}_{60}$  の混合膜（化合物 4 : フラーレン  $\text{C}_{60} = 1 : 2$ （体積比））を、真空中で共蒸着により、 $400\text{ nm}$  の膜厚で形成したものである。有機化合物の蒸着は、いずれも  $5.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  以下の真空度で、蒸着速度  $3\text{ \AA/s}$  で成膜を行なった。上記以外は、実施例 3 と同様にして光電変換素子を作製した。なお、

上部電極と同じ条件で作製したITO膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-63\text{ MPa}$ （圧縮応力 $63\text{ MPa}$ ）だった。

[0127]（実施例7）

電子ブロッキング層は、下記に示す化合物5で示される有機化合物を、真空蒸着法により、 $100\text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。

光電変換層は、下記に示す化合物6で示される有機化合物とフラーレン $C_{60}$ の混合膜（化合物6：フラーレン $C_{60}=1:3$ （体積比））を、真空中で共蒸着により、 $400\text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。有機化合物の蒸着は、いずれも $5.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下の真空度で、蒸着速度 $3\text{ \AA/s}$ で成膜を行なった。上記以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したITO膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-312\text{ MPa}$ （圧縮応力 $312\text{ MPa}$ ）だった。

[0128]（実施例8）

電子ブロッキング層は、下記に示す化合物5で示される有機化合物を、真空蒸着法により、 $100\text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。

光電変換層は、下記に示す化合物6で示される有機化合物とフラーレン $C_{60}$ の混合膜（化合物6：フラーレン $C_{60}=1:3$ （体積比））を、真空中で共蒸着により、 $400\text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。有機化合物の蒸着は、いずれも $5.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下の真空度で、蒸着速度 $3\text{ \AA/s}$ で成膜を行なった。上記以外は、実施例4と同様にして光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したITO膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-437\text{ MPa}$ （圧縮応力 $437\text{ MPa}$ ）だった。

[0129]（比較例1）

上部電極は、ITOをDCスパッタ法により、 $0.4\text{ \AA/s}$ の成膜速度で $10\text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。スパッタは、 $5.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下の真空度のスパッタチャンバーにArガスを導入し、 $0.2\text{ Pa}$ の真空度で、成膜時の基板温度が $30^\circ\text{C}$ の環境で実施した。上記以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したIT

O膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-397\text{ MPa}$ （圧縮応力 $397\text{ MPa}$ ）だった。

[0130]（比較例2）

上部電極は、ITOをDCスパッタ法により、 $0.3\text{ \AA/s}$ の成膜速度で $10\text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。スパッタは、 $5.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下の真空度のスパッタチャンバーにArガスを導入し、 $0.2\text{ Pa}$ の真空度で、成膜時の基板温度が $30^\circ\text{C}$ の環境で実施した。上記以外は、実施例1と同様して光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したITO膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-442\text{ MPa}$ （圧縮応力 $442\text{ MPa}$ ）だった。

[0131]（比較例3）

上部電極は、ITOをDCスパッタ法により、 $0.1\text{ \AA/s}$ の成膜速度で $10\text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。スパッタは、 $5.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下の真空度のスパッタチャンバーにArガスを導入し、 $0.2\text{ Pa}$ の真空度で、成膜時の基板温度が $30^\circ\text{C}$ の環境で実施した。上記以外は、実施例1と同様して光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したITO膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-473\text{ MPa}$ （圧縮応力 $473\text{ MPa}$ ）だった。

[0132]（比較例4）

上部電極は、ITOをDCスパッタ法により、 $1.2\text{ \AA/s}$ の成膜速度で $10\text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。スパッタは、 $5.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下の真空度のスパッタチャンバーにArガスを導入し、 $1.5\text{ Pa}$ の真空度で、成膜時の基板温度が $30^\circ\text{C}$ の環境で実施した。上記以外は、実施例1と同様して光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したITO膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-31\text{ MPa}$ （圧縮応力 $31\text{ MPa}$ ）だった。

[0133]（比較例5）

上部電極は、ITOをDCスパッタ法により、 $1.4\text{ \AA/s}$ の成膜速度で

10 nmの膜厚で形成したものである。スパッタは、 $5.0 \times 10^{-4}$  Pa以下の真空度のスパッタチャンバーにArガスを導入し、1.5 Paの真空度で、成膜時の基板温度が30°Cの環境で実施した。上記以外は、実施例1と同様して光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したITO膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-39$  MPa（圧縮応力39 MPa）だった。

[0134]（比較例6）

上部電極は、ITOをDCスパッタ法により、 $0.9 \text{ \AA/s}$ の成膜速度で10 nmの膜厚で形成したものである。スパッタは、 $5.0 \times 10^{-4}$  Pa以下の真空度のスパッタチャンバーにArガスを導入し、0.3 Paの真空度で、成膜時の基板温度が30°Cの環境で実施した。上記以外は、実施例1と同様して光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したITO膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-546$  MPa（圧縮応力546 MPa）だった。

[0135]（比較例7）

上部電極は、ITOをDCスパッタ法により、 $0.8 \text{ \AA/s}$ の成膜速度で10 nmの膜厚で形成したものである。スパッタは、 $5.0 \times 10^{-4}$  Pa以下の真空度のスパッタチャンバーにArガスを導入し、0.3 Paの真空度で、成膜時の基板温度が30°Cの環境で実施した。上記以外は、実施例1と同様して光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したITO膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-611$  MPa（圧縮応力611 MPa）だった。

[0136]（比較例8）

上部電極は、ITOをDCスパッタ法により、 $0.7 \text{ \AA/s}$ の成膜速度で10 nmの膜厚で形成したものである。スパッタは、 $5.0 \times 10^{-4}$  Pa以下の真空度のスパッタチャンバーにArガスを導入し、0.3 Paの真空度で、成膜時の基板温度が30°Cの環境で実施した。上記以外は、実施例1と同様して光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したITO

O膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-786\text{ MPa}$ （圧縮応力 $786\text{ MPa}$ ）だった。

[0137]（比較例9）

電子ブロッキング層は、下記に示す化合物3で示される有機化合物を、真空蒸着法により、 $100\text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。

光電変換層は、下記に示す化合物4で示される有機化合物とフラーレン $\text{C}_{60}$ の混合膜（化合物4：フラーレン $\text{C}_{60}=1:2$ （体積比））を、真空中で共蒸着により、 $400\text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。有機化合物の蒸着は、いずれも $5.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下の真空度で、蒸着速度 $3\text{ \AA/s}$ で成膜を行った。上記以外は、比較例2と同様にして光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したITO膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-442\text{ MPa}$ （圧縮応力 $442\text{ MPa}$ ）だった。

[0138]（比較例10）

電子ブロッキング層は、下記に示す化合物3で示される有機化合物を、真空蒸着法により、 $100\text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。

光電変換層は、下記に示す化合物4で示される有機化合物とフラーレン $\text{C}_{60}$ の混合膜（化合物4：フラーレン $\text{C}_{60}=1:2$ （体積比））を、真空中で共蒸着により、 $400\text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。有機化合物の蒸着は、いずれも $5.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下の真空度で、蒸着速度 $3\text{ \AA/s}$ で成膜を行った。上記以外は、比較例4と同様にして光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したITO膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-31\text{ MPa}$ （圧縮応力 $31\text{ MPa}$ ）だった。

[0139]（比較例11）

電子ブロッキング層は、下記に示す化合物3で示される有機化合物を、真空蒸着法により、 $100\text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。

光電変換層は、下記に示す化合物4で示される有機化合物とフラーレン $\text{C}_{60}$ の混合膜（化合物4：フラーレン $\text{C}_{60}=1:2$ （体積比））を、真空中で共蒸着により、 $400\text{ nm}$ の膜厚で形成したものである。有機化合物の蒸着は、

いずれも  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下の真空度で、蒸着速度  $3 \text{ \AA} / \text{s}$  で成膜を行なった。上記以外は、比較例 7 と同様にして光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製した ITO 膜の応力は、実施例 1 と同様に算出したものであり、 $-611 \text{ MPa}$  (圧縮応力  $611 \text{ MPa}$ ) だった。

[0140] (比較例 12)

電子ブロッキング層は、下記に示す化合物 5 で示される有機化合物を、真空蒸着法により、 $100 \text{ nm}$  の膜厚で形成したものである。

光電変換層は、下記に示す化合物 6 で示される有機化合物とフラーレン  $C_{60}$  の混合膜 (化合物 6 : フラーレン  $C_{60} = 1 : 3$  (体積比)) を、真空中で共蒸着により、 $400 \text{ nm}$  の膜厚で形成したものである。有機化合物の蒸着は、いずれも  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下の真空度で、蒸着速度  $3 \text{ \AA} / \text{s}$  で成膜を行なった。上記以外は、比較例 2 と同様にして光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製した ITO 膜の応力は、実施例 1 と同様に算出したものであり、 $-442 \text{ MPa}$  (圧縮応力  $442 \text{ MPa}$ ) だった。

[0141] (比較例 13)

電子ブロッキング層は、下記に示す化合物 5 で示される有機化合物を、真空蒸着法により、 $100 \text{ nm}$  の膜厚で形成したものである。

光電変換層は、下記に示す化合物 6 で示される有機化合物とフラーレン  $C_{60}$  の混合膜 (化合物 6 : フラーレン  $C_{60} = 1 : 3$  (体積比)) を、真空中で共蒸着により、 $400 \text{ nm}$  の膜厚で形成したものである。有機化合物の蒸着は、いずれも  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下の真空度で、蒸着速度  $3 \text{ \AA} / \text{s}$  で成膜を行なった。上記以外は、比較例 5 と同様にして光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製した ITO 膜の応力は、実施例 1 と同様に算出したものであり、 $-39 \text{ MPa}$  (圧縮応力  $39 \text{ MPa}$ ) だった。

[0142] (比較例 14)

電子ブロッキング層は、下記に示す化合物 5 で示される有機化合物を、真空蒸着法により、 $100 \text{ nm}$  の膜厚で形成したものである。

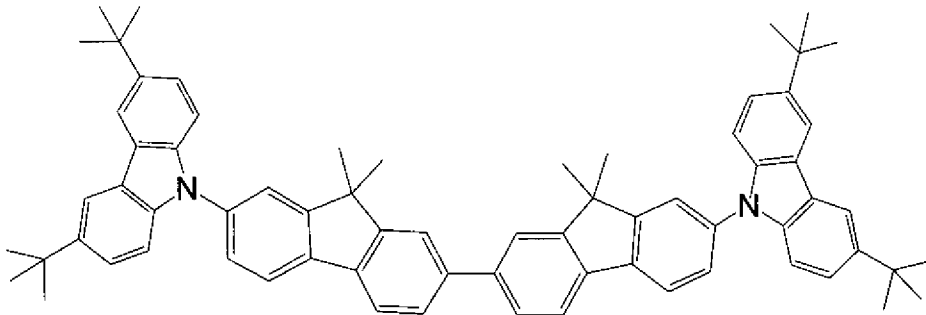
光電変換層は、下記に示す化合物 6 で示される有機化合物とフラーレン  $C_{60}$



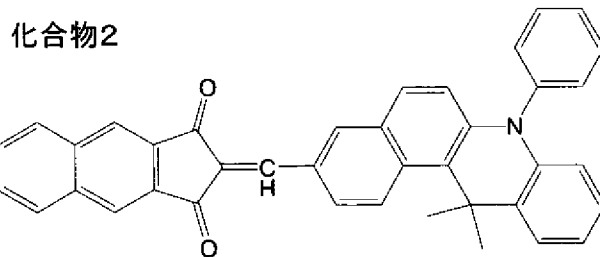
の混合膜（化合物6：フラーレン $C_{60}$ ＝1：3（体積比））を、真空中で共蒸着により、400nmの膜厚で形成したものである。有機化合物の蒸着は、いずれも $5.0 \times 10^{-4}$ Pa以下の真空度で、蒸着速度 $3 \text{ \AA} / \text{s}$ で成膜を行った。上記以外は、比較例8と同様にして光電変換素子を作製した。なお、上部電極と同じ条件で作製したITO膜の応力は、実施例1と同様に算出したものであり、 $-786 \text{ MPa}$ （圧縮応力 $786 \text{ MPa}$ ）だった。

[0143] [化8]

化合物1



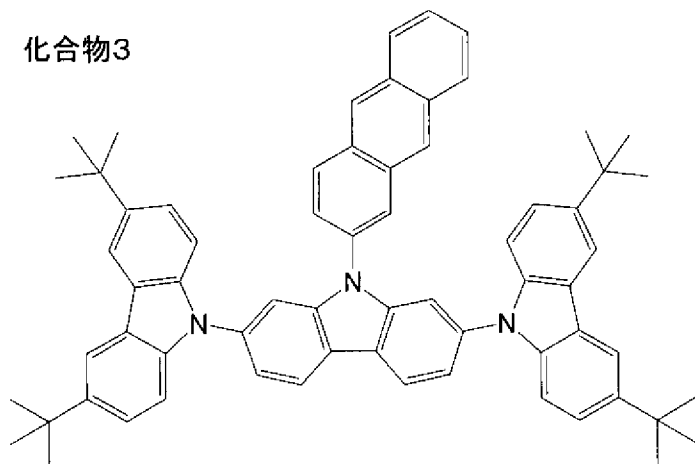
[0144] [化9]



[0145]

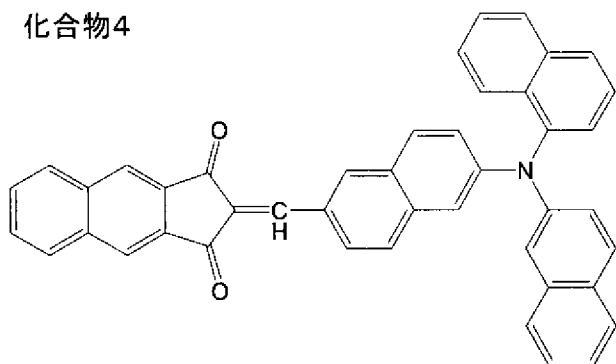
[化10]

化合物3



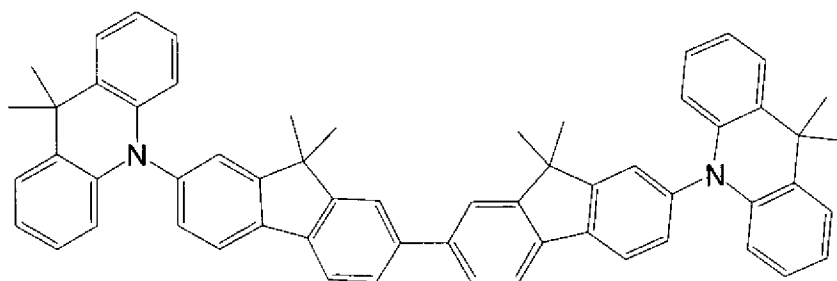
[0146] [化11]

化合物4



[0147] [化12]

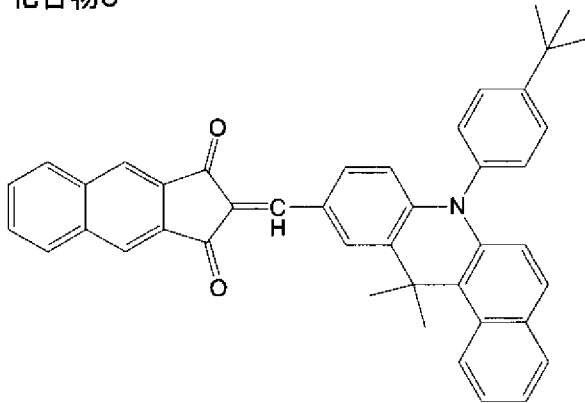
化合物5



[0148]

[化13]

化合物6



[0149] [表1]

	上部電極		初期特性		90°C1000h経過後の特性	
	成膜速度(Å/s)	応力(MPa)	相対感度	暗電流(A/cm <sup>2</sup> )	相対感度	暗電流(A/cm <sup>2</sup> )
実施例1	1	-312	100	1.60×10 <sup>-10</sup>	100	1.55×10 <sup>-10</sup>
実施例2	2	-196	100	1.57×10 <sup>-10</sup>	100	1.52×10 <sup>-10</sup>
実施例3	4	-63	100	1.34×10 <sup>-10</sup>	100	1.28×10 <sup>-10</sup>
実施例4	0.6	-437	100	1.72×10 <sup>-10</sup>	100	1.71×10 <sup>-10</sup>
実施例5	1	-312	100	1.55×10 <sup>-10</sup>	100	1.52×10 <sup>-10</sup>
実施例6	4	-63	100	1.48×10 <sup>-10</sup>	100	1.41×10 <sup>-10</sup>
実施例7	1	-312	100	1.63×10 <sup>-10</sup>	100	1.62×10 <sup>-10</sup>
実施例8	0.6	-437	100	1.58×10 <sup>-10</sup>	100	1.54×10 <sup>-10</sup>
比較例1	0.4	-397	100	1.86×10 <sup>-10</sup>	93	2.85×10 <sup>-10</sup>
比較例2	0.3	-442	100	1.82×10 <sup>-10</sup>	87	2.98×10 <sup>-10</sup>
比較例3	0.1	-473	100	1.42×10 <sup>-10</sup>	62	4.55×10 <sup>-10</sup>
比較例4	1.2	-31	100	1.57×10 <sup>-10</sup>	—	—
比較例5	1.4	-39	100	1.35×10 <sup>-10</sup>	—	—
比較例6	0.9	-546	100	2.27×10 <sup>-9</sup>	100	3.20×10 <sup>-9</sup>
比較例7	0.8	-611	100	5.33×10 <sup>-9</sup>	100	7.25×10 <sup>-9</sup>
比較例8	0.7	-786	100	3.20×10 <sup>-8</sup>	100	5.12×10 <sup>-8</sup>
比較例9	0.3	-442	100	1.77×10 <sup>-10</sup>	84	4.10×10 <sup>-10</sup>
比較例10	1.2	-31	100	1.57×10 <sup>-10</sup>	—	—
比較例11	0.8	-611	100	8.20×10 <sup>-9</sup>	100	8.95×10 <sup>-9</sup>
比較例12	0.3	-442	100	1.65×10 <sup>-10</sup>	82	1.79×10 <sup>-10</sup>
比較例13	1.4	-39	100	1.38×10 <sup>-10</sup>	—	—
比較例14	0.7	-786	100	1.26×10 <sup>-8</sup>	100	1.29×10 <sup>-8</sup>

- [0150] 実施例 1～8 は、上部電極の成膜速度が  $0.5 \text{ \AA/s}$  以上で、かつ上部電極の応力が  $-50 \text{ MPa} \sim -500 \text{ MPa}$  の範囲であるため、高い SN 比が初期特性で得られ、保存性試験後にも特性が劣化することがなかった。
- [0151] 比較例 1～3、9、12 は、初期特性は実施例 1～8 と同等性能が得られたが、保存試験後に光電変換効率が低下してしまう結果となった。これは、上部電極の成膜速度が  $0.5 \text{ \AA/s}$  よりも遅いため、酸化物 (ITO) のスパッタ成膜中に発生している酸素ガスが光電変換層 (有機膜) 中に取り込まれてしまったことによると推定される。
- [0152] 比較例 4、5、10、13 は、初期特性は実施例 1～8 と同等性能が得られたが、保存試験後には上部電極が光電変換層 (有機膜) から剥離してしまう結果となった。これは、上部電極の応力が  $-50 \text{ MPa}$  以上であったために、光電変換層 (有機膜) と上部電極の密着力が十分でなく、時間経過により剥離してしまったことによると推定される。剥離したため、比較例 4、5、10、13 では、保存試験後に光電変換効率および暗電流は測定していない。このため、比較例 4、5、10、13 については、表 1 の保存試験後の相対感度 (光電変換効率) および暗電流値の欄を「-」としている。
- [0153] 比較例 6～8、11、14 は、初期特性の暗電流が、実施例 1～8 と比較して 1 桁以上高い結果となった。これは、上部電極の応力が  $-500 \text{ MPa}$  以下であったために、上部電極成膜時に光電変換層 (有機膜) が凸変形し微細なクラックが形成され、そのクラックに上部電極が侵入してしまった結果、クラックの部位には、局所的に大きな電界強度が印加されてしまい、クラックから電荷が光電変換層に注入され、暗電流が大きくなってしまったと推定される。
- [0154] 以上の結果により、下部電極、電子ブロッキング層、光電変換層、上部透明電極および封止層で構成された光電変換素子において、上部透明電極を、スパッタ法により  $0.5 \text{ \AA/s}$  以上の速度で成膜された、 $-50 \text{ MPa} \sim -500 \text{ MPa}$  の応力の透明導電性酸化物とすることで、SN 比が高く、かつ長期間に亘って安定な光電変換素子を実現できることが示された。

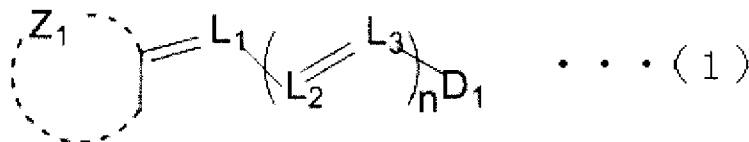
## 符号の説明

- [0155] 1 0 撮像素子  
1 2 基板  
1 4 絶縁層  
1 6 画素電極  
1 8 光電変換部  
2 0 対向電極  
2 2 封止層  
2 6 カラーフィルタ  
3 0 保護層  
4 0 読出し回路  
4 2 対向電極電圧供給部  
4 4 第1の接続部  
4 6 第2の接続部  
5 0 光電変換層  
5 2 電子ブロッキング層  
1 0 0 光電変換素子  
1 0 2 基板  
1 0 4 下部電極  
1 0 6 光電変換部  
1 0 8 上部電極  
1 1 0 封止層  
1 1 2 光電変換層  
1 1 4 電子ブロッキング層

## 請求の範囲

- [請求項1] 下部電極、電子ブロッキング層、光電変換層、上部電極および封止層が、この順で積層された光電変換素子の製造方法であって、  
スパッタ法により、透明導電酸化物を $0.5 \text{ \AA} / \text{s}$ 以上の成膜速度で成膜し、応力が $-50 \sim -500 \text{ MPa}$ である前記上部電極を前記光電変換層上に形成する工程を有することを特徴とする光電変換素子の製造方法。
- [請求項2] 前記光電変換層は、n型有機半導体材料とp型有機半導体材料とが混合されたバルクヘテロ構造を有する請求項1に記載の光電変換素子の製造方法。
- [請求項3] 前記n型有機半導体材料は、フラーレンまたはフラーレン誘導体である請求項2に記載の光電変換素子の製造方法。
- [請求項4] 前記上部電極は、厚さが $5 \sim 20 \text{ nm}$ である請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子の製造方法。
- [請求項5] 前記上部電極は、 $10 \text{ \AA} / \text{s}$ 以下の成膜速度で形成される請求項1～4のいずれか1項に記載の光電変換素子の製造方法。
- [請求項6] 前記p型有機半導体材料は、一般式(1)で表される化合物を含む請求項2～5のいずれか1項に記載の光電変換素子の製造方法。

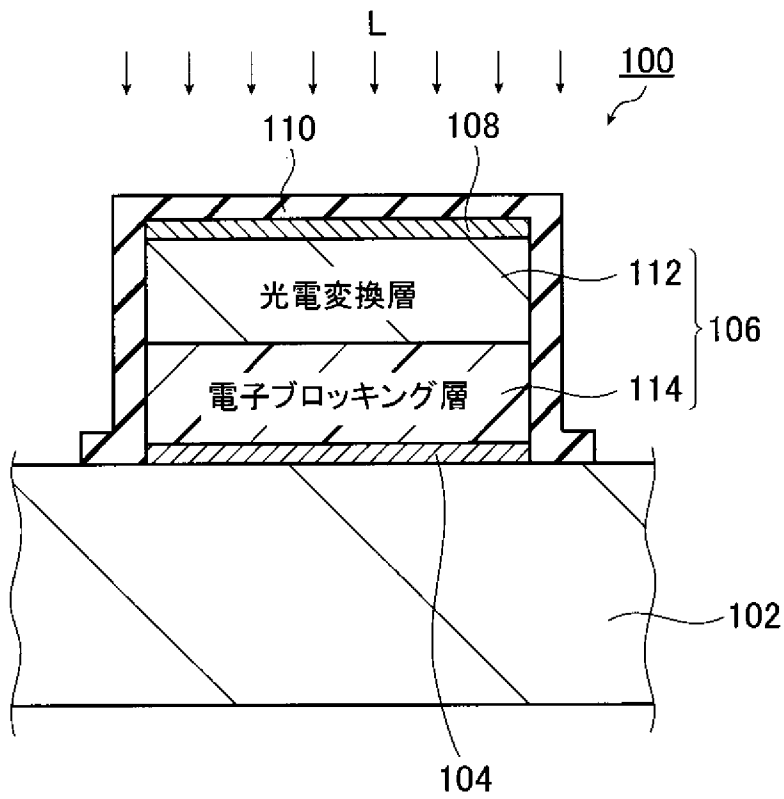
[化1]



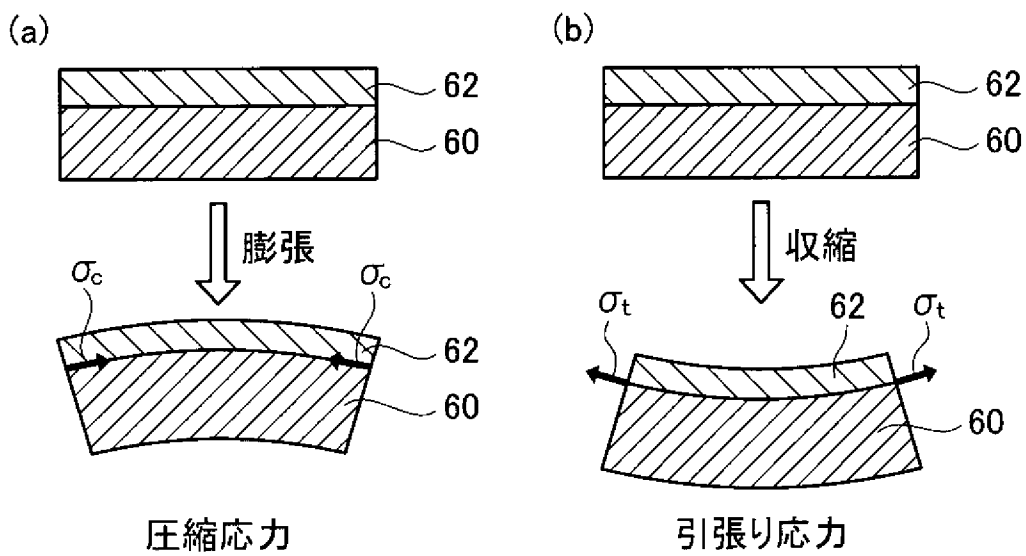
一般式(1)中、 $\text{Z}_1$ は少なくとも2つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、または5員環および6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。 $\text{L}_1$ 、 $\text{L}_2$ 、および $\text{L}_3$ はそれぞれ独立に無置換メチン基、または置換メチン基を表す。 $\text{D}_1$ は原子群を表す。 $n$ は0以上の整数を表す。

[請求項7] 光電変換素子を有する撮像素子の製造方法であって、  
前記光電変換素子は、請求項1～6のいずれか1項に記載の光電変換素子の製造方法で製造する工程を有することを特徴とする撮像素子の製造方法。

[図1]

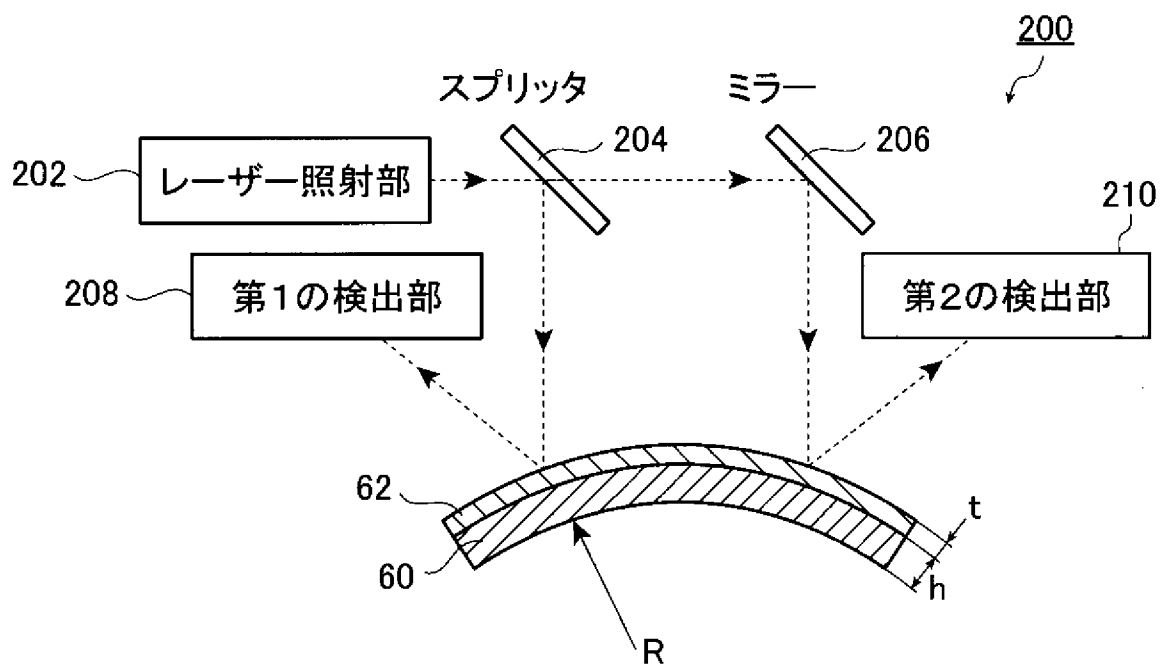


[図2]

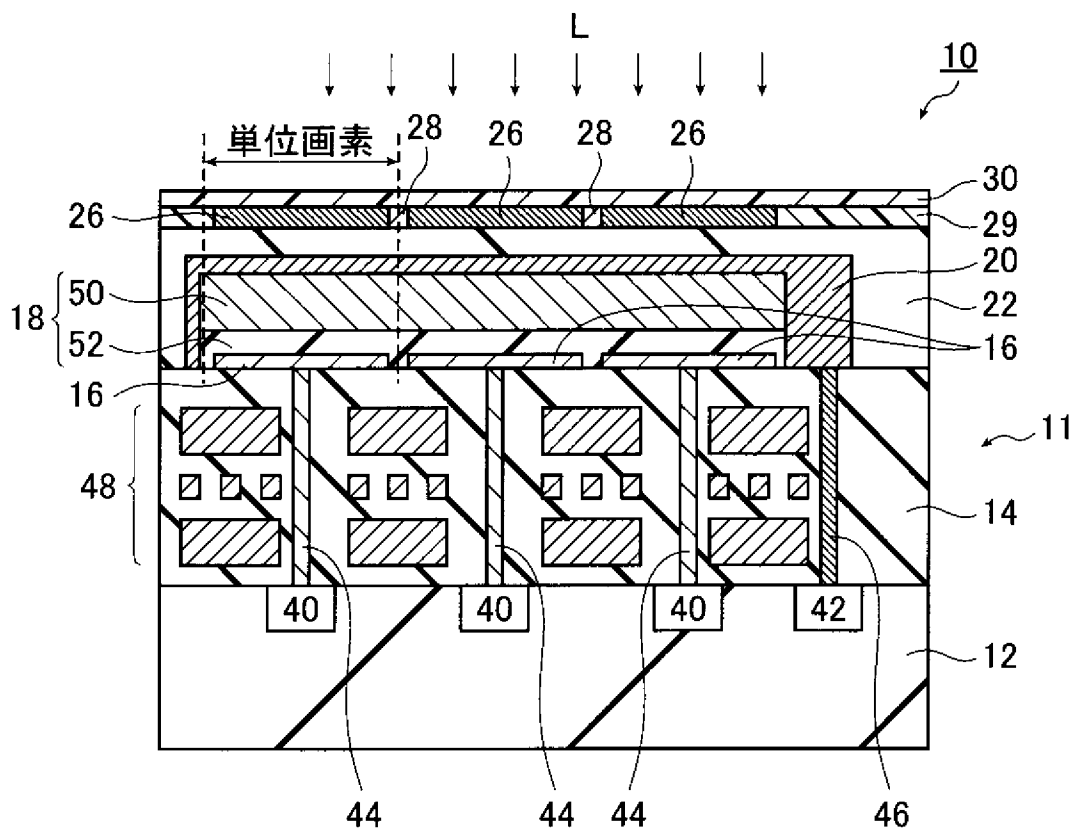




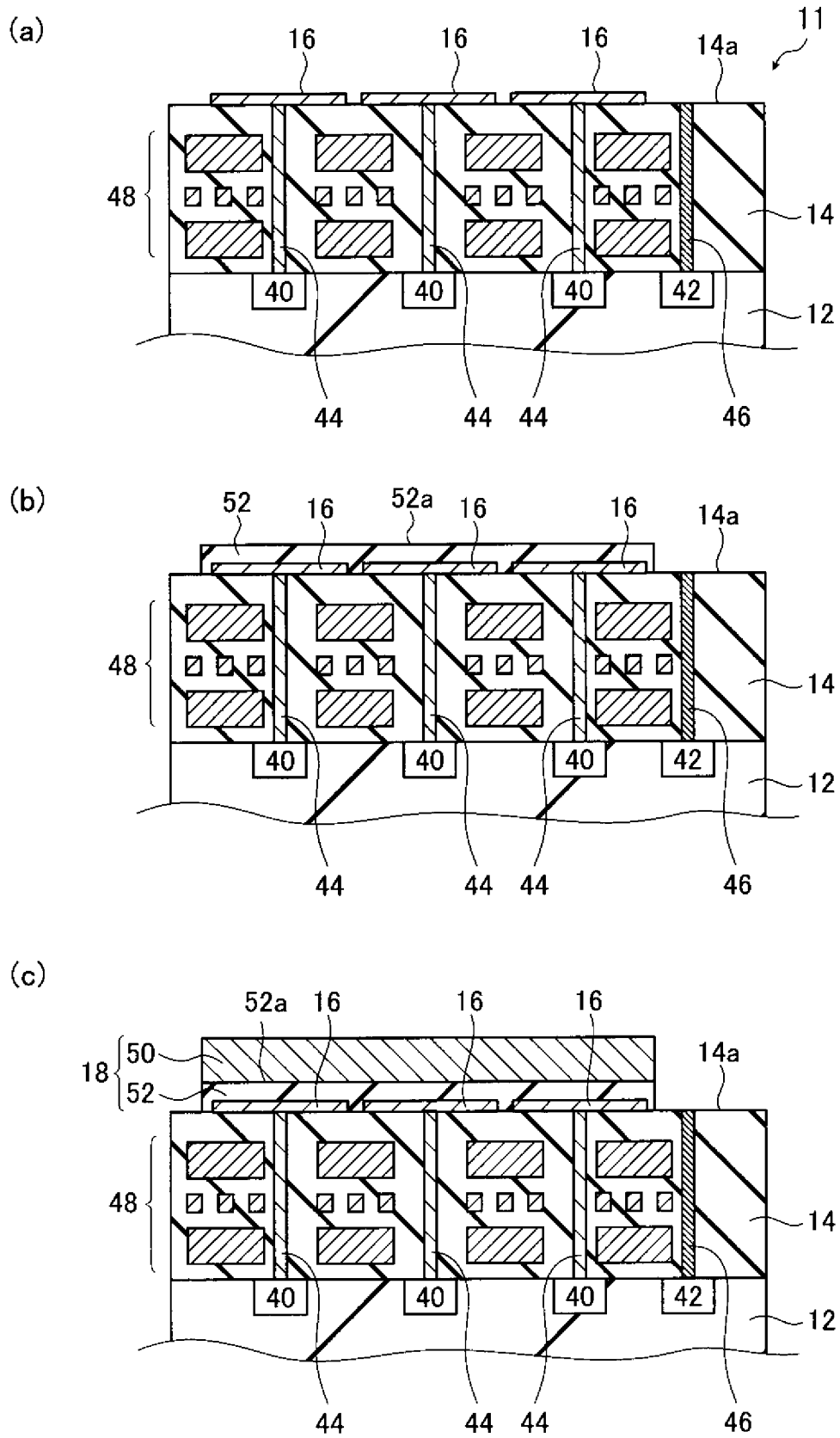
[図3]



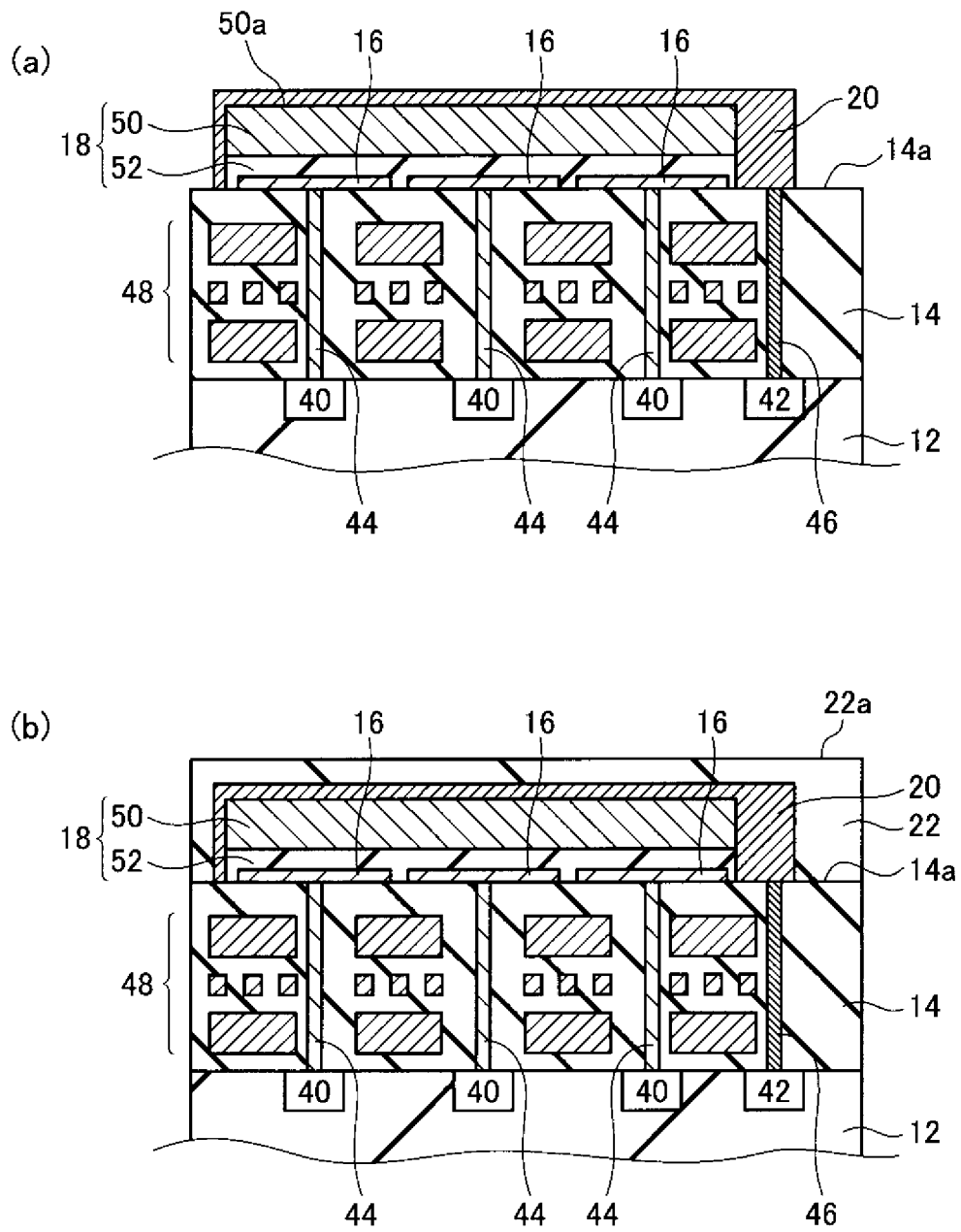
[図4]



[図5]



[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069680

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/10(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/10, C09B23/00, H01L27/146, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/42, H01L31/04-31/078

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-158734 A (Hitachi, Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), entire text; all drawings & US 2009/0165857 A1	1-7
Y	JP 2011-134775 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 July 2011 (07.07.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
Y	JP 2011-124567 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 23 June 2011 (23.06.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 September, 2012 (25.09.12)

Date of mailing of the international search report  
09 October, 2012 (09.10.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069680

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-135718 A (Canon Inc.), 12 June 2008 (12.06.2008), paragraphs [0170] to [0181] & US 2008/0096305 A1	1-7
Y A	JP 2011-124421 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 23 August 2011 (23.08.2011), entire text; all drawings (Family: none)	6, 7 1-5
Y A	JP 2007-335760 A (Fujifilm Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), claim 6; paragraphs [0090] to [0118]; fig. 1, 2 (Family: none)	7 1-6
A	JP 2004-95881 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 25 March 2004 (25.03.2004), paragraph [0025] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L31/10(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L31/10, C09B23/00, H01L27/146, H01L51/05, H01L51/30, H01L51/42, H01L31/04 - 31/078

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-158734 A (株式会社日立製作所) 2009.07.16, 全文、全図 & US 2009/0165857 A1	1-7
Y	JP 2011-134775 A (三菱化学株式会社) 2011.07.07, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2011-124567 A (パナソニック電工株式会社) 2011.06.23, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.09.2012

国際調査報告の発送日

09.10.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 俊彦

2K

4753

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-135718 A (キャノン株式会社) 2008.06.12, 段落【0170】 - 【0181】 & US 2008/0096305 A1	1-7
Y A	JP 2011-124421 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011.08.23, 全文、全図 (ファミリーなし)	6,7 1-5
Y A	JP 2007-335760 A (富士フイルム株式会社) 2007.12.27, 請求項6, 段落【0090】 - 【0118】, 図1,2 (ファミリーなし)	7 1-6
A	JP 2004-95881 A (凸版印刷株式会社) 2004.03.25, 段落【0025】 (ファミリーなし)	1-7