

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

W O 2012/005048 A 1

(43) 国際公開日

2012 年 1 月 12 日 (12.01.2012)

PCT

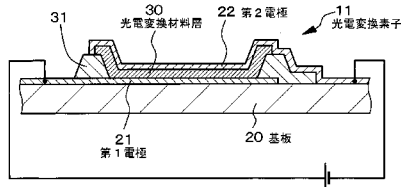
- (51) 国際特許分類 : H01L 51/42 (2006.01) C07D 277/50 (2006.01)
C07D 277/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP201 1/060566
- (22) 国際出願日 : 2011 年 4 月 25 日 (25.04.201 1)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ : 特願 2010-156642 2010 年 7 月 9 日 (09.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について) : ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南 1 丁目 7 番 1 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) : 二瓶 あゆみ (NIHEI, Ayumi) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南 1 丁目 7 番 1 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 村田 昌樹 (MURATA, Masaki) [JP/JP]; 〒1080075
- (74) 代理人 : 杉浦 正知, 外 (SUGIURA, Masatomo et al); 〒1710022 東京都豊島区南池袋 2 丁目 2 9 番 1 2 号 メトロシティ南池袋 2 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, 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, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND SOLID STATE IMAGING DEVICE

(54) 発明の名称 : 光電変換素子及び固体撮像装置

[図 1]



11 Photoelectric conversion element
20 Substrate
21 First electrode
22 Second electrode
30 Photoelectric conversion material layer
AA Photoelectric conversion device
BB Light

(57) ADStract: Disclosed is a photoelectric conversion element with excellent sensitivity and responsiveness and provided with a photoelectric conversion material layer composed of an organic material. The photoelectric conversion element is provided with (a-1) a first electrode (21) and a second electrode (22) separated from one another, and (a-2) a photoelectric conversion material layer (30) provided between the first electrode (21) and the second electrode (22), wherein the photoelectric conversion material layer (30) comprises a compound having a thiazole azo site represented by structural formula (1).

(57) 要約 : 従来よりも感度、応答性に優れた有機材料から構成された光電変換材料層を備えた光電変換素子を提供する。光電変換素子は、(a-1) 離間して設けられた第1電極21及び第2電極22、並びに、(a-2) 第1電極21と第2電極22との間に設けられた光電変換材料層30を備え、光電変換材料層30は、構造式(1)で表されるチアゾール系アゾ部位を有する化合物から成る。

WO 2012/005048 A1

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類：
(B, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, - 国際調査報告 条約第21条(3))
NE, SN, TD, TC).

明 細 書

発 明 の 名 称

光電変換素子及び固体撮像装置

5

技 術 分 野

本発明は、光電変換素子、及び、係る光電変換素子を備えた固体撮像装置に関する。

10

背 景 技 術

有機材料を用いた光電変換素子（有機フォトダイオード）は、特定の色（波長帯）だけを光電変換することが可能である。そして、このような特徴を有するが故に、固体撮像装置における光電変換素子として用いる場合、オンチップカラーフィルター（OCCF）と光電変換素子との組合せから副画素が成り、副画素が2次元配列されている従来の固体撮像装置では不可能な、副画素を積層した構造を得ることが可能である。従って、入射する光を高効率で受光できることから、固体撮像装置の高感度化が見込まれる。また、デモザイク処理を必要としないことから偽色が発生しないといった利点がある。

20

一方、固体撮像装置に用いられる有機光電変換素子の構造は、各種有機薄膜太陽電池と同一又は類似した構造を有し（例えば、特開2006—339424、特開2007—123707、特開2007—311647、特開2007—088033参照）、光電変換効率の向上を目的としている。

25

先 行 技 術 文 献

特許文献

特許文献 1 :特開 2 0 0 6 — 3 3 9 4 2 4

特許文献 2 :特開 2 0 0 7 — 1 2 3 7 0 7

特許文献 3 :特開 2 0 0 7 — 3 1 1 6 4 7

特許文献 4 :特開 2 0 0 7 — 0 8 8 0 3 3

5

発明の概要

発明が解決しようとする課題

しかしながら、一般に、シリコン系半導体材料と比較し、有機材料は、高抵抗であり、移動度、キャリア密度が非常に低い。よって、感度、応答性において、従来のシリコン系半導体材料に代表される無機材料を用いた光電変換素子に匹敵する特性を示すまでには至っていない。

従って、本発明の目的は、従来よりも感度、応答性に優れた有機材料から構成された光電変換材料層を備えた光電変換素子、及び、係る光電変換素子を備えた固体撮像装置を提供することにある。

15

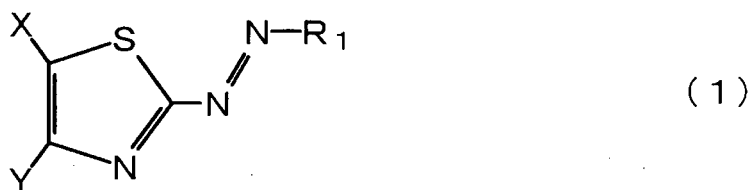
課題を解決するための手段

上記の目的を達成するための本発明の第 1 の態様に係る光電変換素子は、

(a - 1) 離間して設けられた第 1 電極及び第 2 電極、並びに、

20 (a - 2) 第 1 電極と第 2 電極との間に設けられた光電変換材料層、を備え、

光電変換材料層は、以下の構造式 (1) で表されるチアゾール系アゾ部位を有する化合物から成る。



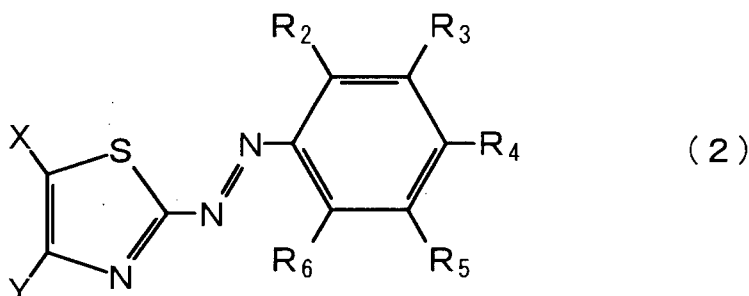
但し、X及びYは、それぞれ、水素原子又は水素原子以外の置換基であり、R₁は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又は、アリール基である。

5 上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る光電変換素子は、

(a-1) 離間して設けられた第1電極及び第2電極、並びに、

(a-2) 第1電極と第2電極との間に設けられた光電変換材料層、を備え、

10 光電変換材料層は、以下の構造式(2)で表されるチアゾール系アゾ部位を有する化合物から成る。



但し、X及びYは、それぞれ、水素原子又は水素原子以外の置換基であり、R₂~R₆の内の少なくとも1つは、水素原子以外の置換基である。

15

上記の目的を達成するための本発明の第1の態様に係る固体撮像装置は、

(a-1) 離間して設けられた第1電極及び第2電極、並びに、

(a - 2) 第 1 電極と第 2 電極との間に設けられた光電変換材料層、
を備え、

光電変換材料層は、上記の構造式 (1) で表されるチアゾール系アゾ
部位を有する化合物から成る光電変換素子を備えている。

5 上記の目的を達成するための本発明の第 2 の態様に係る固体撮像装置
は、

(a - 1) 離間して設けられた第 1 電極及び第 2 電極、並びに、

(a - 2) 第 1 電極と第 2 電極との間に設けられた光電変換材料層、
を備え、

10 光電変換材料層は、上記の構造式 (2) で表されるチアゾール系アゾ
部位を有する化合物から成る光電変換素子を備えている。

発明の効果

光電変換材料層を構成する上記の構造式 (1) あるいは構造式 (2)
15 で表されるチアゾール系アゾ部位を有する化合物は、一般的な有機色素
(例えば、キナタリドン) の有する吸収係数 (約 $1.4 \times 10^4 \text{ dm}^3$
 $\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) よりも高い吸収係数 ($3 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
あるいはそれ以上であり、例えば、 $4.5 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
乃至 $5.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を有し、光電流の増大を達成
20 することができる。また、X 位、Y 位、 R_1 、 $R_2 \sim R_6$ に種々の置換基
を導入することで $400 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ において吸収波長を任意に選
択することが可能である。しかも、HOMO レベルが深く、電極とのエ
ネルギー障壁が大きいことから、高バイアス印加時にも暗電流 (電荷注
入) を抑制することができる。更には、高い吸収係数を有することから、
25 光電変換材料層の薄膜化が可能である。それ故、高感度・高速応答性を
有する光電変換素子、固体撮像装置の実現が可能となる。また、光電変

換材料層を構成する有機半導体材料の分子設計の自由度が高く、分子設計が容易となる。しかも、プロセス適応性の向上を図ることができる。即ち、PVD法だけでなく、塗布法や印刷法といった所謂ウエット・プロセスに基づき、光電変換材料層の形成が可能である。そして、これによって、高性能の光電変換素子を容易に製造することが可能になる。また、置換基を容易に導入することができ、しかも、適切な置換基を選択することで吸収波長を選択することができるので、光電変換材料層によって特定の波長の光を吸収することが可能となる。それ故、本発明の光電変換素子によって固体撮像装置を構成する場合、オンチップカラーフィルターが不要であり、光電変換素子の多層化を図ることが可能となる。また、従来技術で、屢々必要とされるp-n接合、p-i-n接合、バルクヘテロ構造の利用、多層化等を行うことなく、非常に単純な構造で光電変換素子、固体撮像装置を実現することができる。

15 図面の簡単な説明

図1は、実施例1の光電変換素子の模式的な断面図である。

図2は、実施例1の光電変換素子において、波長480nmの光を照射したときの電流-電圧曲線、及び、光を照射しないときの電流-電圧曲線を示すグラフである。

20 図3は、実施例1の固体撮像装置の概念図である。

図4の(A)及び(B)は、実施例2及び実施例3の光電変換素子の模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

25 以下、図面を参照して、実施例に基づき本発明を説明するが、本発明は実施例に限定されるものではなく、実施例における種々の数値や材料

は例示である。尚、説明は、以下の順序で行う。

1. 本発明の第1の態様及び第2の態様に係る光電変換素子及び固体撮像装置、全般に関する説明

2. 実施例1（本発明の第1の態様及び第2の態様に係る光電変換素子及び固体撮像装置）、その他

[本発明の第1の態様及び第2の態様に係る光電変換素子及び固体撮像装置、全般に関する説明]

本発明の第2の態様に係る光電変換素子、あるいは、本発明の第2の態様に係る固体撮像装置における光電変換素子（以下、これらを総称して、単に『本発明の第2の態様に係る光電変換素子等』と呼ぶ場合がある）にあつては、 $R_2 \sim R_6$ の内の少なくとも1つは、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールアルキル基、芳香族複素環、複素環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アシル基、チオカルボニル基、アシルオキシ基、アミド基、カルバモイル基、ウレイド基、スルフィエル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アミノ基、ハロゲン原子、フッ化炭化水素基、シアノ基、イソシアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボン酸シアニド基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、ホルミル基、チオホルミル基、ヒドラジド基、ヒドロキシ基、スルファニル基、スルホ基、及び、シリル基である構成とすることができる。そして、係る構成を含む本発明の第2の態様に係る光電変換素子等にあつては、あるいは又、本発明の第1の態様に係る光電変換素子、あるいは、本発明の第1の態様に係る固体撮像装置における光電変換素子（以下、これらを総称して、単に『本発明の第1の態

- 様に係る光電変換素子等』と呼ぶ場合がある) にあつては、X 及び Y を、それぞれ、水素原子以外の置換基とするとき、この置換基は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールアルキル基、芳香族複素環、複素環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アシル基、チオカルボニル基、アシルオキシ基、アミド基、カルバモイル基、ウレイド基、スルフィエル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アミノ基、ハロゲン原子、フッ化炭化水素基、シアノ基、イソシアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボン酸シアニド基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、ホルミル基、チオホルミル基、ヒドラジド基、ヒドロキシ基、スルファニル基、スルホ基、及び、シリル基から成る群から選択された置換基である構成とすることができる。
- 15 上記の好ましい構成を含む本発明の第 1 の態様あるいは第 2 の態様に係る光電変換素子、あるいは、本発明の第 1 の態様あるいは第 2 の態様に係る固体撮像装置における光電変換素子 (以下、これらを総称して、単に『本発明の光電変換素子等』と呼ぶ場合がある) にあつては、
- 20 透明導電材料から成る第 1 電極は、透明な基板上に形成されており、
光電変換材料層は、第 1 電極上に形成されており、
第 2 電極は、光電変換材料層上に形成されている構成とすることができる。あるいは又、
- 第 1 電極は、基板上に形成されており、
光電変換材料層は、第 1 電極上に形成されており、
- 25 透明導電材料から成る第 2 電極は、光電変換材料層上に形成されている構成とすることができる。ここで、第 1 電極と第 2 電極とは離間され

ているが、係る離間状態として、第1電極の上方に第2電極が設けられている形態を挙げることができる。

本発明の光電変換素子等においては、上述したとおり、光入射側の電極は透明導電材料から成ることが好ましい。尚、係る電極を『透明電極』と呼ぶ。ここで、透明電極を構成する透明導電材料として、インジウム-錫酸化物 (ITO, Snドープの In_2O_3 、結晶性ITO及びアモルファスITOを含む)、IFO (Fドープの In_2O_3)、酸化錫 (SnO_2)、ATO (Sbドープの SnO_2)、FTO (Fドープの SnO_2)、酸化亜鉛 (A1ドープの ZnO やBドープの ZnO 、Gaドープの ZnO を含む)、酸化インジウム-酸化亜鉛 (IZO)、酸化チタン (TiO_2)、スピネル形酸化物、 YbFe_2O_4 構造を有する酸化物を例示することができる。尚、このような材料から成る透明電極は、通常、高仕事関数を有し、アノード電極として機能する。透明電極を形成する方法として、透明電極を構成する材料にも依るが、真空蒸着法や反応性蒸着法、各種のスパッタリング法、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法といった物理的気相成長法 (PVD法)、パイロゾル法、有機金属化合物を熱分解する方法、スプレー法、ディップ法、MOCVD法を含む各種の化学的気相成長法 (CVD法)、無電解メッキ法、電解メッキ法を挙げることができる。場合によっては、もう一方の電極も透明導電材料から構成してもよい。

透明性が不要である場合、第1電極あるいは第2電極を構成する導電材料として、第1電極あるいは第2電極をアノード電極 (陽極) として機能させる場合、即ち、正孔を取り出す電極として機能させる場合、高仕事関数 (例えば、 $\phi = 4.5 \text{ eV} \sim 5.5 \text{ eV}$) を有する導電材料から構成することが好ましく、具体的には、金 (Au)、銀 (Ag)、クロム (Cr)、ニッケル (Ni)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、

鉄 (F e) 、イリジウム (I r) 、ゲルマニウム (G e) 、オスミウム (O s) 、レニウム (R e) 、テルル (T e) を例示することができる。一方、第 1 電極あるいは第 2 電極をカソード電極 (陰極) として機能させる場合、即ち、電子を取り出す電極として機能させる場合、低仕事関数 (例えば、 $\phi = 3.5 \text{ eV} \sim 4.5 \text{ eV}$) を有する導電材料から構成することが好ましく、具体的には、アルカリ金属 (例えば L i、N a、K 等) 及びそのフッ化物又は酸化物、アルカリ土類金属 (例えば M g、C a 等) 及びそのフッ化物又は酸化物、アルミニウム (A l) 、亜鉛 (Z n) 、錫 (S n) 、タリウム (T l) 、ナトリウム-カリウム合金、アルミニウム-リチウム合金、マグネシウム-銀合金、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属、あるいは、これらの合金を挙げる事ができる。あるいは又、第 1 電極や第 2 電極を構成する材料として、白金 (P t) 、金 (A u) 、パラジウム (P d) 、クロム (C r) 、ニッケル (N i) 、アルミニウム (A l) 、銀 (A g) 、タンタル (T a) 、タングステン (W) 、銅 (C u) 、チタン (T i) 、インジウム (I n) 、錫 (S n) 、鉄 (F e) 、コバルト (C o) 、モリブデン (M o) 等の金属、あるいは、これらの金属元素を含む合金、これらの金属から成る導電性粒子、これらの金属を含む合金の導電性粒子、不純物を含むポリシリコン、炭素系材料、酸化物半導体、カーボン・ナノチューブ、グラフエン等の導電性物質を挙げる事ができるし、これらの元素を含む層の積層構造とすることもできる。更には、第 1 電極や第 2 電極を構成する材料として、ポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフェン) / ポリスチレンスルホン酸 [P E D O T / P S S] といった有機材料 (導電性高分子) を挙げる事もできる。また、これらの導電性材料をバインダー (高分子) に混合してペースト又はインクとしたものを硬化させ、電極として用いてもよい。第 1 電極や第 2 電極の形成方法と

して、これらを構成する材料にも依るが、各種のPVD法；MOCVD法を含む各種のCVD法；各種の塗布法；リフトオフ法；ゾルーゲル法；電着法；シャドウマスク法；電解メッキ法や無電解メッキ法あるいはこれらの組合せといったメッキ法；及び、スプレー法の内のいずれかと、必要に応じてパターンニング技術との組合せを挙げることができる。

基板として、ポリメチルメタクリレート（ポリメタクリル酸メチル、PMMA）やポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルフェノール（PVP）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリイミド、ポリカーポネート（PC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）に例示される有機ポリマー（高分子材料から構成された可撓性を有するプラスチック・フィルムやプラスチック・シート、プラスチック基板といった高分子材料の形態を有する）を挙げることができる、あるいは又、雲母を挙げることができる。このような可撓性を有する高分子材料から構成された基板を使用すれば、例えば電子機器への組込みあるいは一体化が可能となる。あるいは又、基板として、各種ガラス基板や、表面に絶縁膜が形成された各種ガラス基板、石英基板、表面に絶縁膜が形成された石英基板、表面に絶縁膜が形成されたシリコン基板、ステンレス等の各種合金や各種金属から成る金属基板を挙げることができる。尚、絶縁膜として、酸化ケイ素系材料（例えば、 SiO_x やスピノンガラス（SOG））；窒化ケイ素（ SiN_γ ）；酸窒化ケイ素（ $SiON$ ）；酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）；金属酸化物や金属塩を挙げることができる。また、表面にこれらの絶縁膜が形成された導電性基板（金やアルミニウム等の金属から成る基板、高配向性グラファイトから成る基板）を用いることもできる。基板の表面は、平滑であることが望ましいが、光電変換材料層の特性に悪影響を及ぼさない程度のラフネスがあっても構わない。基板の表面にシランカップリン

グ法によるシラノール誘導体を形成したり、SAM法等によりチオール誘導体、カルボン酸誘導体、リン酸誘導体等から成る薄膜を形成したり、CVD法等により絶縁性の金属塩や金属錯体から成る薄膜を形成することで、第1電極や第2電極と基板との間の密着性を向上させてもよい。

- 5 透明な基板とは、基板を介して光電変換材料層に入射する光を過度に吸収しない材料から構成された基板を指す。

場合によっては、電極や光電変換材料層を被覆層で被覆してもよい。被覆層を構成する材料として、酸化ケイ素系材料；窒化ケイ素 (SiN_Y)；酸化アルミニウム (Al₂O₃)等の金属酸化物高誘電絶縁膜にて例示される無機系絶縁材料だけでなく、ポリメチルメタクリレート (PMMA)；ポリビニルフェノール (PVP)；ポリビニルアルコール (PVA)；ポリイミド；ポリカーボネート (PC)；ポリエチレンテレフタレート (PET)；ポリスチレン；N-2 (アミノエチル) 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (AEAPTMS)、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTMS)、オクタデシルトリクロロシラン (OTS)等のシラノール誘導体 (シランカップリング剤)；オクタデカンチオール、ドデシルイソシアネイト等の一端に電極と結合可能な官能基を有する直鎖炭化水素類にて例示される有機系絶縁材料 (有機ポリマー) を挙げることもできるし、これらの組み合わせを用いることもできる。尚、酸化ケイ素系材料として、酸化シリコン (SiO_x)、BPSG、PSG、BSG、AsSG、PbSG、酸化窒化シリコン (SiON)、SOG (スピノングラス)、低誘電率材料 (例えば、ポリアリールエーテル、シクロパーフルオロカーボンポリマー及びベンゾシクロブテン、環状フッ素樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化アリールエーテル、フッ化ポリイミド、アモルファスカーボン、有機SQG) を例示することができる。

10

15

20

25

本発明の光電変換素子等において、光電変換材料層の厚さは、限定するものではないが、 $2.5 \times 10^{-8} \text{ m}$ 乃至 $3 \times 10^{-7} \text{ m}$ 、好ましくは $2.5 \times 10^{-8} \text{ m}$ 乃至 $2 \times 10^{-7} \text{ m}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \text{ m}$ 乃至 $1.8 \times 10^{-7} \text{ m}$ を例示することができる。構造式 (1) あるしは

5 構造式 (2) で表されるチアゾール系アゾ部位を有する化合物は高い吸収係数 (6) を有している。それ故、光電変換材料層の厚さを薄くすることが可能となり、従来の有機材料の有する欠点であった高抵抗、低移動度、低キャリア密度といった問題を解消することができ、高感度、高速応答性を有する光電変換素子あるいは固体撮像装置を提供することができる。尚、光電変換材料層の厚さを薄くすることによって、同一電位印加時に光電変換材料層に加わる電界強度 E を大きくすることができ、

10 たとえ、移動度やキャリア密度が低くても、高い光電流を得ることが可能となる。光電変換材料層の形成方法として、塗布法、PVD法；MOCVD法を含む各種のCVD法を挙げることができる。ここで、塗布法として、具体的には、スピコート法；浸漬法；キャスト法；スクリーン印刷法；インクジェット印刷法、オフセット印刷法、グラビア印刷法といった各種印刷法；スタンプ法；スプレー法；エアドクタコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、ナイフコーター法、スクイズコター法、リップスロールコーター法、トランスファーロールコ

15 ーター法、グラビアコーター法、キスコーター法、キャストコター法、スプレーコーター法、スリットオリフィスコーター法、カレンダーコーター法といった各種コーティング法を例示することができる。尚、塗布法においては、溶媒として、トルエン、クロロホルム、ヘキサン、エタノールといった無極性又は極性の低い有機溶媒を例示することができる。

20 また、PVD法として、電子ビーム加熱法、抵抗加熱法、フラッシュ蒸着等の各種真空蒸着法；プラズマ蒸着法；2極スパッタリング法、直流

- スパッタリング法、直流マグネトロンスパッタリング法、高周波スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、バイアスパッタリング法等の各種スパッタリング法 ;D C (direct current) 法、R F 法、多陰極法、活性化反応法、電界蒸着法、
- 5 高周波イオンプレーティング法、反応性イオンプレーティング法等の各種イオンプレーティング法を挙げることができる。あるいは又、固体撮像装置を構成する光電変換素子を集積化する場合、P L D 法 (パルスレーザーデポジション法) に基づきパターンを形成する方法を採用することもできる。
- 10 光電変換材料層を形成すべき下地の表面粗さ R_a 、具体的には、例えば、第1電極や基板の表面粗さ R_a は、1.0nm以下であることが好ましい。下地を平坦化することで、光電変換材料層を構成する分子を、平坦な下地上、水平方向、垂直方向のどちらにも整然と並べることができ、光電変換材料層と第1電極との界面に大きな電位降下が生じ難い構造となる。尚、このような電位降下は、光電変換材料層と第1電極との
- 15 界面における格子不整合に起因しており、欠陥準位の形成や界面抵抗の増大を招くことが広く知られており、結果として第1電極と光電変換材料層との間のキャリア移動を阻害する。光電変換材料層と基板との間に平坦化層を形成してもよい。平坦化層は、基板を通過した光の反射を防止する機能を有していてもよい。ここで、平坦化層は、ポリメチルメタ
- 20 タリレート、ポリビュルアルコール、ポリビュルフェノール、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、酸化ケイ素系材料、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、又は、酸化アルミニウムから成る構成とすることができる。
- 25

光電変換材料層を形成すべき下地としての第1電極の表面に、プラズ

マアッシング処理を施してもよい。プラズマアッシングのガス種として、
Ar、N₂及びO₂から選ばれた少なくとも1種以上のガス種を挙げる
ことができる。第1電極の表面にプラズマアッシング処理を施すことで、
光電変換におけるバラツキ及びノイズレベルが低減され、光電流値を保
5 つたまま、暗電流レベルを1ナノアンペア/cm²まで低減できた。そ
して、このように暗電流レベルを低減することができる結果、ダイナミ
ックレンジが広く、高感度でコントラストをとることが可能な有機光電
変換素子を提供することができる。

構造式(1)あるいは構造式(2)のXあるいはYを構成する置換基
10 におけるアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソ
プロピル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル
基、ドデシル基等を挙げる事ができる。尚、直鎖、分岐は問わない。
また、シクロアルキル基として、シクロペンチル基、シクロヘキシル基
等を挙げる事ができるし；アルケニル基として、ビュル基等を挙げる
15 ことができるし；アルキニル基として、エチニル基等を挙げる事がで
きるし；アリール基として、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等
を挙げる事ができるし；アリールアルキル基として、メチルアリー
ル基、エチルアリール基、イソプロピルアリール基、ノルマルブチルア
リール基、p-トリル基、p-エチルフェニル基、p-イソプロピルフェ
20 ニル基、4-プロピルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-ノニル
フェニル基を挙げる事ができるし；芳香族複素環として、ピリジル基、
チエニル基、フリル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジユ
ル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、
キナゾリニル基、フタラジユル基等を挙げる事ができるし；複素環基
25 として、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾ
リル基等を挙げる事ができるし；アルコキシ基として、メトキシ基、

エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等を挙げる事ができるし；シクロアルコキシ基として、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等を挙げる事ができるし；アリー

ールオキシ基として、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等を挙げる事ができるし；アルキルチオ基として、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基等を挙げる事ができるし；シクロアルキルチオ基として、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等を挙げる事ができるし；アリールチオ基として、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等を挙げる事ができるし；アルコキシカルボニル基として、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基等を挙げる事ができるし；アリー

ールオキシカルボニル基として、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等を挙げる事ができるし；スルファモイル基として、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等を挙げる事ができるし；アシル基として、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等を挙げる事ができるし；チオカルボニル基として、チオアセチル基、エチルチオカルボニル基、プロピルチオカルボニル基、シクロヘキシルチオカルボニル基、オクチルチオカルボニル基、2-エチルヘキシルチオカルボニル基、ドデシルチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基、ナフチルチオカルボニル基、ピリジルチオカルボニル基等を挙げる事ができるし；アシルオ

キシ基として、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等を挙げることができるし；アミド基として、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等を挙げることができるし；カルバモイル基として、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等を挙げることができるし；ウレイド基として、メチルウレイド基、エチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等を挙げることができるし；スルフィエ

15 ル基として、メチルスルフィニル基、エチルスルフィエ基、ブチルスルフィエ基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等を挙げることができるし；アルキルスルホニル基として、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等を挙げることができるし；アリールスルホニル基として、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等を挙げることができるし；アミノ基として、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等を挙げることができるし；ハロゲン原子として、フッ素原子、

20
25

塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができるし；フッ化炭化水素基として、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等を挙げることができる。更には、シアノ基、イソシアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボン酸シアニド基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、ホルミル基、チオホルミル基、ヒドラジド基、ヒドロキシ基、スルファニル基、スルホ基を挙げることができるし、シリル基として、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等を挙げることができる。ここで、以上で例示した置換基は、上記の置換基によって更に置換されていてもよい。また、これらの置換基は、複数が互いに結合して環を形成してもよい。

また、構造式 (1) における R_1 あるいは構造式 (2) における R_2 ~ R_6 を構成する置換基におけるアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等を挙げることができる。尚、直鎖、分岐は問わない。また、シクロアルキル基として、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができるし；アルケニル基として、ビニル基等を挙げることができるし；アルキニル基として、エチニル基等を挙げることができるし；アリール基として、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等を挙げることができるし；アリールアルキル基として、メチルアリール基、エチルアリール基、イソプロピルアリール基、ノルマルブチルアリール基、*p*-トリル基、*p*-エチルフェニル基、*p*-イソプロピルフェニル基、*4*-プロピルフェニル基、*4*-ブチルフェニル基、*4*-ノニルフェニル基を挙げることができるし；芳香族複素環として、ピリジル基、チエニル基、フリル基、ピリダジニル基、ピリミ

ジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等を挙げる事ができるし；複素環基として、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等を挙げる事ができるし；アルコキシ基として、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等を挙げる事ができるし；シクロアルコキシ基として、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等を挙げる事ができるし；アリーロキシ基として、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等を挙げる事ができるし；アルキルチオ基として、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基等を挙げる事ができるし；シクロアルキルチオ基として、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等を挙げる事ができるし；アリールチオ基として、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等を挙げる事ができるし；アルコキシカルボニル基として、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基等を挙げる事ができるし；アリーロキシカルボニル基として、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等を挙げる事ができるし；スルファモイル基として、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等を挙げる事ができるし；アシル基として、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等を挙げる事ができるし；チオカルボニル基として、チオアセチル基、エ

チルチオカルボニル基、プロピルチオカルボニル基、シクロヘキシルチ
オカルボニル基、オクチルチオカルボニル基、2-エチルヘキシルチオ
カルボニル基、ドデシルチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基、
ナフチルチオカルボニル基、ピリジルチオカルボニル基等を挙げるこ
5 ができるし；アシルオキシ基として、アセチルオキシ基、エチルカルボ
ニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキ
シ基等を挙げるこができるし；アミド基として、メチルカルボニルア
ミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、ペ
ンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-
10 エチルヘキシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナ
フチルカルボニルアミノ基等を挙げるこができるし；カルバモイル基
として、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルア
ミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、2-エチルヘ
キシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルア
15 ミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等を挙げるこが
: できるし；ウレイド基として、メチルウレイド基、エチルウレイド基、
シクロヘキシルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、
ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等を挙げるこが
できるし；スルフィエル基として、メチルスルフィニル基、エチルスル
20 フィニル基、ブチルスルフィエル基、シクロヘキシルスルフィニル基、
2-エチルヘキシルスルフィニル基、フェニルスルフィエル基、ナフチ
ルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等を挙げるこができ
るし；アルキルスルホニル基として、メチルスルホニル基、エチルスル
ホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エ
25 チルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等を挙げるこがで
きるし；アリールスルホニル基として、フェニルスルホニル基、ナフチ

ルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等を挙げることができるし；アミノ基として、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等を挙げることができるし；ハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができるし；フッ化炭化水素基として、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等を挙げることができる。更には、スルホ基、シアノ基、イソシアノ基、ニトロソ基、ニトロ基、カルボン酸シアニド基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、ホルミル基、チオホルミル基、ヒドラジド基、ヒドロキシ基、スルファニル基、スルホ基を挙げることができるし、シリル基として、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジェチルシリル基等を挙げることができる。ここで、以上で例示した置換基は、
5
10
15
上記の置換基によって更に置換されていてもよい。また、これらの置換基は、複数が互いに結合して環を形成してもよい。

本発明の固体撮像装置は、表面照射型とすることもできるし、裏面照射型とすることもでき、また、単板式カラー固体撮像装置を構成することができる。本発明の固体撮像装置を構成する固体撮像素子には、その
20
他、必要に応じて、オンチップ「マイクロ」レンズや遮光層を設けてもよいし、光電変換素子（固体撮像素子）を駆動するための駆動回路や配線が設けられている。必要に応じて、光電変換素子（固体撮像素子）への光の入射を制御するためのシャッターを配設してもよいし、固体撮像装置の目的に応じて光学カットフィルターを具備してもよい。更には、
25
本発明の固体撮像装置における固体撮像素子を本発明の光電変換素子の単層から構成する場合、光電変換素子の配列として、ベイヤ配列、イン

ターライン配列、GストライプRB市松配列、GストライプRB完全市松配列、市松補色配列、ストライプ配列、斜めストライプ配列、原色色差配列、フィールド色差順次配列、フレーム色差順次配列、MOS型配列、改良MOS型配列、フレームインターリーブ配列、フィールドインターリーブ配列を挙げることができる。尚、本発明の光電変換素子によつて、テレビカメラ等の撮像装置（固体撮像装置）以外にも、光センサーやイメージセンサー、太陽電池を構成することができる。

[実施例 1]

実施例 1 は、本発明の第 1 の態様及び第 2 の態様に係る光電変換素子及び固体撮像装置に関する。模式的な一部断面図を図 1 に示すように、実施例 1 の光電変換素子 11 は、

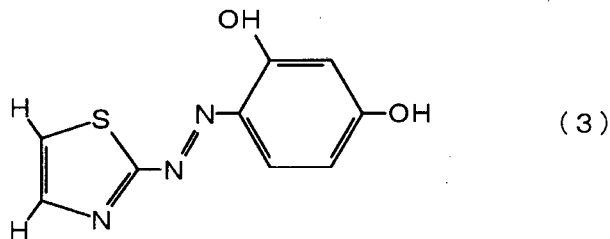
(a - 1) 離間して設けられた第 1 電極 21 及び第 2 電極 22、並びに、

(a - 2) 第 1 電極 21 と第 2 電極 22 との間に設けられた光電変換材料層 30、を備えている。より具体的には、透明導電材料から成る第 1 電極 21 は透明な基板 20 上に形成されており、光電変換材料層 30 は第 1 電極 21 上に形成されており、第 2 電極 22 は光電変換材料層 30 上に形成されている。

光入射側の電極である第 1 電極 21 は、透明導電材料、具体的には、厚さ 120 nm のインジウム－錫酸化物 (ITO) から成る。また、第 2 電極 22 は、厚さ 100 nm のアルミニウム (A1) から成る。透明導電材料から成る第 1 電極 21 は、透明な基板 20 上に形成されており、光電変換材料層 30 は第 1 電極 21 上に形成されており、第 2 電極 22 は光電変換材料層 30 上に形成されている。光は、基板 20 及び第 1 電極 21 を介して光電変換材料層 30 に入射する。基板 20 は厚さ 0.7 mm の石英基板から成る。尚、光電変換材料層側の第 1 電極 21 の表面

粗さ R_a は0.28nmであり、 R_{max} は3.3nmであった。一般に、第1電極21の表面粗さ R_a は、1.0nm以下、好ましくは0.3nm以下であることが望ましい。

そして、光電変換材料層30は、上述した構造式(1) [本発明の第1の態様] あるいは構造式(2) [本発明の第2の態様] で表されるチアゾール系アゾ部位を有する化合物から成る。尚、実施例1においては、より具体的には、光電変換材料層30は、以下の構造式(3) で表される4-(2-チアゾリルアゾ)レソルシノール [4-(2-Thiazolylazo) resorcinol] から成り、青色の光を吸収する。尚、4-(2-チアゾリルアゾ)レソルシノールの吸収係数は、 $3.45 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。



実施例1の光電変換素子11を、以下の方法で作製した。即ち、先ず、基板20上に、厚さ100nmのITOから成る第1電極21を、フォトマスクを用いたリソグラフィ技術に基づき形成する。次いで、基板20及び第1電極21上に絶縁材料から成る凸部31を形成した後、真空蒸着法にて、上記の構造式(1)、(2)あるいは(3)で示されたチアゾール系アゾ部位を有する化合物から成る光電変換材料層30(厚さ107nm)を、第1電極21から凸部31の上に互り、メタルマスクを用いた真空蒸着法に基づき形成(成膜)する。尚、真空蒸着時の基板温度を室温(25°C)とし、光電変換材料層30の成膜速度を0.1nm/秒とした。次に、光電変換材料層30上から基板20上に互り、厚さ100nmのアルミニウムから成る第2電極22を、メタルマスク

を用いてPVD法にて形成する。尚、第2電極22の形成条件として、基板温度を室温(25°C)とし、第2電極22の成膜速度を0.5nm/秒とした。凸部31は、光電変換材料層30を形成すべき基板20の領域を囲むように形成されている。また、光電変換材料層30の成膜前に、下地である第1電極21及び凸部31に対して、UVオゾン処理を施した。後述する実施例2～実施例3においても、同様の方法で光電変換素子を作製することができる。

得られた実施例1の光電変換素子11において、波長480nmの光を照射したときの電流-電圧曲線(曲線「A」で示す)、及び、光を照射しない時の電流-電圧曲線(曲線「B」で示す)を図2に示す。尚、図2の縦軸は流れる電流の値であり、横軸は第2電極に印加した電圧である。第1電極は接地している。図2から、波長480nmの光の照射の有無によって、光電変換素子11を流れる電流が変化し、波長480nmの光の照射による光電流のオン/オフ応答が認められた。

図3に、実施例1の固体撮像装置(固体撮像素子)の概念図を示す。尚、後述する実施例2～実施例3においても、固体撮像装置(固体撮像素子)は、実施例1の固体撮像装置(固体撮像素子)と同様の構成、構造を有する。実施例1の固体撮像装置40は、半導体基板(例えばSi基板)上に、上述した光電変換素子11が2次元アレイ状に配列された撮像領域41、並びに、その周辺回路としての垂直駆動回路42、カラム信号処理回路43、水平駆動回路44、出力回路45及び制御回路46等から構成されている。尚、これらの回路は周知の回路から構成することができるし、また、他の回路構成(例えば、従来のCCD撮像装置やCMOS撮像装置にて用いられる各種の回路)を用いて構成することができることは云うまでもない。

制御回路46は、垂直同期信号、水平同期信号及びマスタクロックに

基づいて、垂直駆動回路 4 2、コラム信号処理回路 4 3 及び水平駆動回路 4 4 の動作の基準となるクロック信号や制御信号を生成する。そして、生成されたクロック信号や制御信号は、垂直駆動回路 4 2、コラム信号処理回路 4 3 及び水平駆動回路 4 4 に入力される。

5 垂直駆動回路 4 2 は、例えば、シフトレジスタによって構成され、撮像領域 4 1 の各光電変換素子 1 1 を行単位で順次垂直方向に選択走査する。そして、各光電変換素子 1 1 における受光量に応じて生成した電流（信号）に基づく画素信号は、垂直信号線 4 7 を介してコラム信号処理回路 4 3 に送られる。

10 コラム信号処理回路 4 3 は、例えば、光電変換素子 1 1 の列毎に配置されており、1 行分の光電変換素子 1 1 から出力される信号を光電変換素子毎に黒基準画素（図示しないが、有効画素領域の周囲に形成される）からの信号によって、ノイズ除去や信号増幅の信号処理を行う。コラム信号処理回路 4 3 の出力段には、水平選択スイッチ（図示せず）が
15 水平信号線 4 8 との間に接続されて設けられる。

水平駆動回路 4 4 は、例えばシフトレジスタによって構成され、水平走査パルスを順次出力することによって、コラム信号処理回路 4 3 の各々を順次選択し、コラム信号処理回路 4 3 の各々から信号を水平信号線 4 8 に出力する。

20 出力回路 4 5 は、コラム信号処理回路 4 3 の各々から水平信号線 4 8 を介して順次供給される信号に対し、信号処理を行って出力する。

[実施例 2]

実施例 2 は、実施例 1 の光電変換素子の変形である。実施例 2 の光電変換素子 1 2 にあつては、図 4 の (A) に模式的な一部断面図を示すよ
25 うに、第 1 電極 2 1 A は基板 2 0 A 上に形成されており、光電変換材料層 3 0 は第 1 電極 2 1 A 上に形成されており、透明導電材料から成る第

2 電極 2 2 A は光電変換材料層 3 0 上に形成されている。尚、光は、第
2 電極 2 2 A を介して光電変換材料層 3 0 に入射する。ここで、具体的
には、基板 2 0 A は例えばシリコン半導体基板から成り、第 1 電極 2 1
A はアルミニウムから成り、第 2 電極 2 2 A は I T O から成る。この点
5 を除き、実施例 2 の光電変換素子 1 2 の構成、構造は、実施例 1 の光電
変換素子 1 1 の構成、構造と同様とすることができるので、詳細な説明
は省略する。

[実施例 3]

実施例 3 も、実施例 1 の光電変換素子の変形である。実施例 3 の光電
10 変換素子 1 3 にあつては、図 4 の (B) に模式的な一部断面図を示すよ
うに、第 1 電極 2 1 B 及び第 2 電極 2 2 B は基板上に形成されており、
光電変換材料層 3 0 は、第 1 電極 2 1 B から第 2 電極 2 2 B に互り、基
板 2 0 B 上に形成されている。尚、光は、第 2 電極 2 2 B を介して光電
変換材料層 3 0 に入射する。あるいは又、光は、基板 2 0 B、第 1 電極
15 2 1 B を介して光電変換材料層 3 0 に入射する。ここで、具体的には、
基板 2 0 B は例えばシリコン半導体基板から成り、第 1 電極 2 1 B 及び
第 2 電極 2 2 B は金属材料あるいは透明導電材料から成る。この点を除
き、実施例 3 の光電変換素子 1 3 の構成、構造は、実施例 1 の光電変換
素子 1 1 の構成、構造と同様とすることができるので、詳細な説明は省
20 略する。

以上、本発明を好ましい実施例に基づき説明したが、本発明はこれら
の実施例に限定されるものではない。実施例にて説明した光電変換素子、
固体撮像装置の構造や構成、製造条件、製造方法、使用した材料は例示
であり、適宜変更することができる。光電変換材料層は、1 種類のチア
25 ザール系アゾ部位を有する化合物から構成してもよいし、複数種のチア
ザール系アゾ部位を有する化合物の混合品から構成してもよい。あるい

は又、光電変換材料層を多層化し、各光電変換材料層を異なるチアゾール系アゾ部位を有する化合物から構成してもよい。あるいは又、実施例 1 において説明した光電変換素子を、例えば、シリコン半導体基板の上に設け、係る光電変換素子の下方に位置するシリコン半導体基板の内部
 5 に光電変換領域を 1 層あるいは複数層（例えば 2 層）、設けることで、光電変換素子（受光領域）が積層化された構造、即ち、副画素を積層した構造を有する固体撮像装置を得ることができる。このような固体撮像装置にあつては、例えば、実施例 1 において説明した光電変換素子によつて青色の光を受光し、シリコン半導体基板の内部に光電変換領域を 1
 10 層あるいは複数層、設けることで、他の色の光を受光することができる。尚、シリコン半導体基板の内部に光電変換領域を設ける代わりに、光電変換領域を、エピタキシャル成長法にて半導体基板上に形成することもできるし、あるいは又、所謂 SOI 構造におけるシリコン層に形成することもできる。また、本発明の光電変換素子を太陽電池として機能させる
 15 場合には、第 1 電極と第 2 電極との間に電圧を印加しない状態で光電変換材料層に光を照射すればよい。

符号の説明

1 1 . . . 光電変換素子、2 0 . . . 基板、2 1 . . . 第 1 電極、2
 20 2 . . . 第 2 電極、3 0 . . . 光電変換材料層、3 1 . . . 凸部、4
 0 . . . 固体撮像装置、4 1 . . . 撮像領域、4 2 . . . 垂直駆動回路、
 4 3 . . . カラム信号処理回路、4 4 . . . 水平駆動回路、4 5 . . .
 出力回路、4 6 . . . 制御回路、4 7 . . . 垂直信号線、4 8 . . . 水
 平信号線

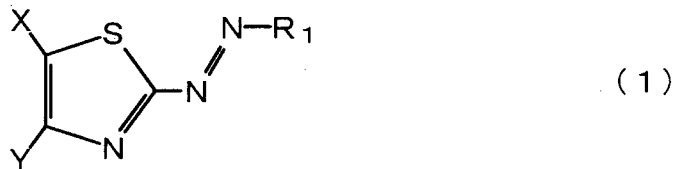
25

請 求 の 範 囲

[請求項 1コ]

- (a-1) 離間して設けられた第1電極及び第2電極、並びに、
 5 (a-2) 第1電極と第2電極との間に設けられた光電変換材料層、
 を備え、

光電変換材料層は、以下の構造式(1)で表されるチアゾール系アゾ
 部位を有する化合物から成る光電変換素子。



- 10 但し、X及びYは、それぞれ、水素原子又は水素原子以外の置換基であ
 り、R₁は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又は、アリー
 ル基である。

[請求項 2]

- X及びYを、それぞれ、水素原子以外の置換基とするとき、該置換基
 15 は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ア
 リール基、アリアルアルキル基、芳香族複素環、複素環基、アルコキシ
 基、シクロアルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルチオ基、シクロ
 アルキルチオ基、アリアルチオ基、アルコキシカルボニル基、アリアル
 オキシカルボニル基、スルファモイル基、アシル基、チオカルボニル基、
 20 アシルオキシ基、アミド基、カルバモイル基、ウレイド基、スルフィニ
 ル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、アミノ基、ハロ
 ゲン原子、フッ化炭化水素基、シアノ基、イソシアノ基、ニトロ基、ニ
 トロソ基、カルボン酸シアニド基、シアネート基、イソシアネート基、

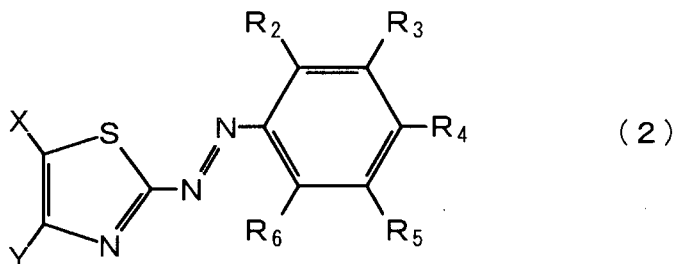
チオシアネート基、イソチオシアネート基、ホルミル基、チオホルミル基、ヒドラジド基、ヒドロキシ基、スルファニル基、スルホ基、及び、シリル基から成る群から選択された置換基である請求項 1 に記載の光電変換素子。

5 [請求項 3]

(a - 1) 離間して設けられた第 1 電極及び第 2 電極、並びに、

(a - 2) 第 1 電極と第 2 電極との間に設けられた光電変換材料層、を備え、

光電変換材料層は、以下の構造式 (2) で表されるチアゾール系アゾ部位を有する化合物から成る光電変換素子。



但し、X 及び Y は、それぞれ、水素原子又は水素原子以外の置換基であり、 $R_2 \sim R_6$ の内の少なくとも 1 つは、水素原子以外の置換基である。

[請求項 4]

15 $R_2 \sim R_6$ の内の少なくとも 1 つは、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールアルキル基、芳香族複素環、複素環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル

20 基、アシル基、チオカルボニル基、アシルオキシ基、アミド基、カルバモイル基、ウレイド基、スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アミノ基、ハロゲン原子、フッ化炭化水素基、シア

ノ基、イソシアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボン酸シアニド基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、ホルミル基、チオホルミル基、ヒドラジド基、ヒドロキシ基、スルファニル基、スルホ基、及び、シリル基である請求項 3 に記載の光電変換素子。

[請求項 5]

X 及び Y を、それぞれ、水素原子以外の置換基とするとき、該置換基は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールアルキル基、芳香族複素環、複素環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アシル基、チオカルボニル基、アシルオキシ基、アミド基、カルバモイル基、ウレイド基、スルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アミノ基、ハロゲン原子、フッ化炭化水素基、シアノ基、イソシアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボン酸シアニド基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、ホルミル基、チオホルミル基、ヒドラジド基、ヒドロキシ基、スルファニル基、スルホ基、及び、シリル基から成る群から選択された置換基である請求項 3 又は請求項 4 に記載の光電変換素子。

[請求項 6]

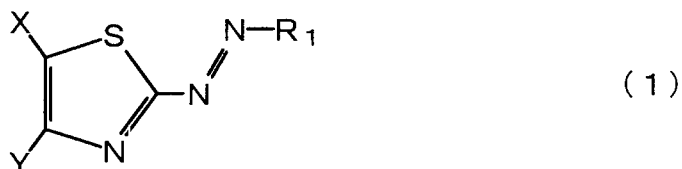
光入射側の電極は透明導電材料から成る請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項 7]

- 25 (a - 1) 離間して設けられた第 1 電極及び第 2 電極、並びに、
(a - 2) 第 1 電極と第 2 電極との間に設けられた光電変換材料層、

を備え、

光電変換材料層は、以下の構造式 (1) で表されるチアゾール系アゾ部位を有する化合物から成る光電変換素子を備えている固体撮像装置。

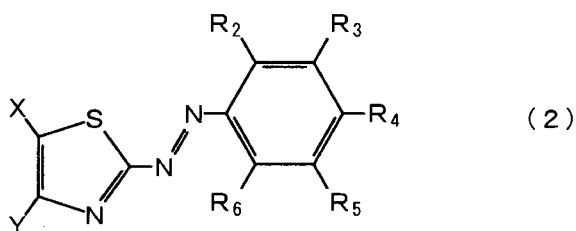


- 5 但し、X 及び Y は、それぞれ、水素原子又は水素原子以外の置換基であり、R₁ は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又は、アリール基である。

[請求項 8]

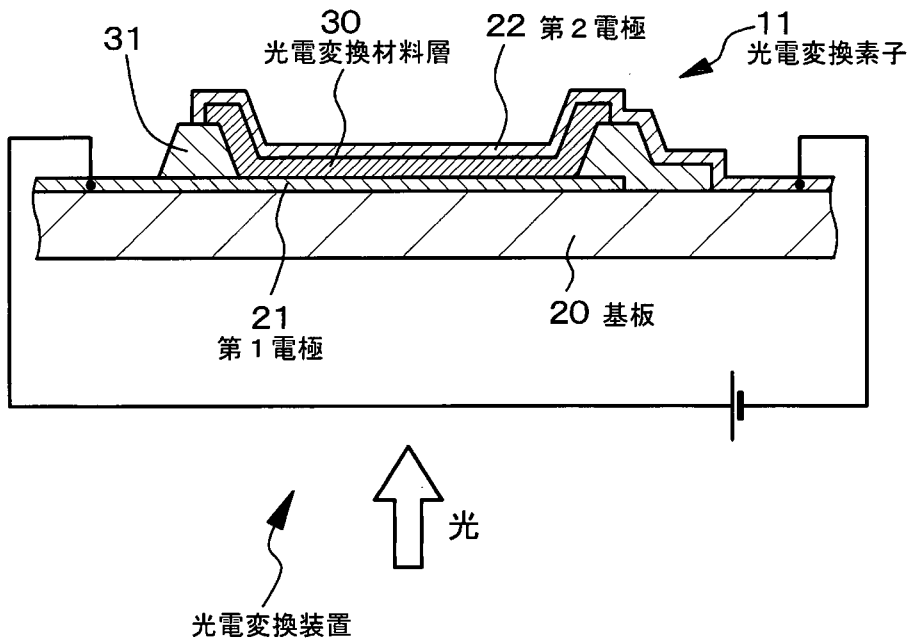
- (a - 1) 離間して設けられた第 1 電極及び第 2 電極、並びに、
 10 (a - 2) 第 1 電極と第 2 電極との間に設けられた光電変換材料層、
 を備え、

光電変換材料層は、以下の構造式 (2) で表されるチアゾール系アゾ部位を有する化合物から成る光電変換素子を備えている固体撮像装置。

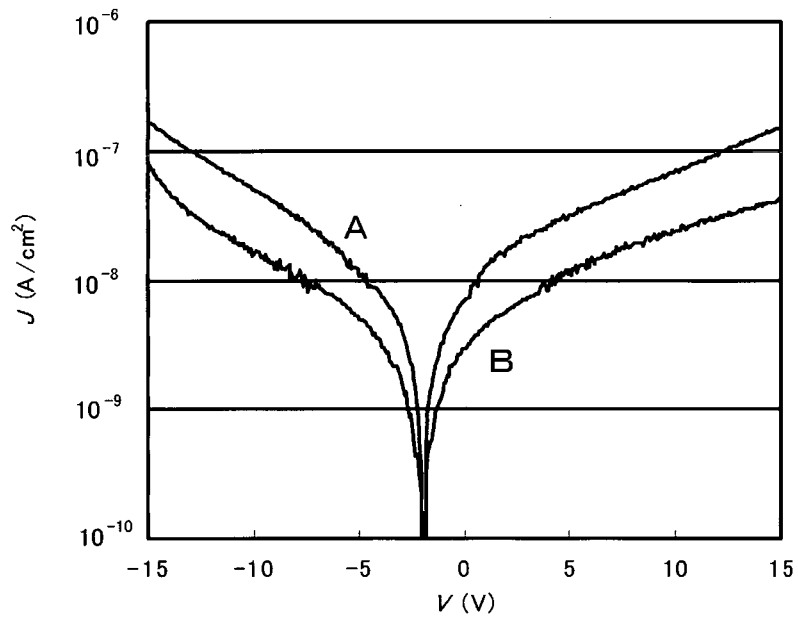


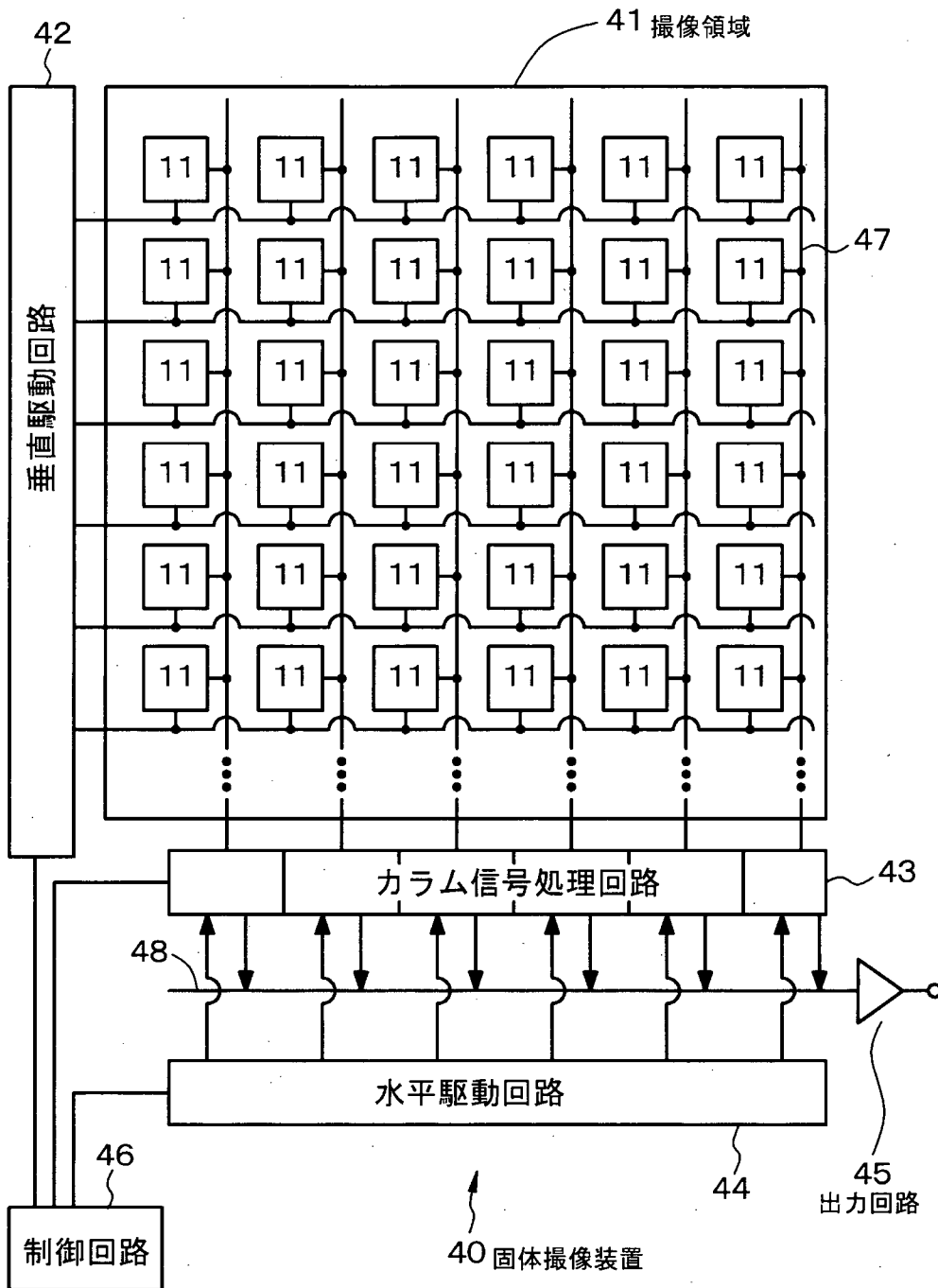
- 15 但し、X 及び Y は、それぞれ、水素原子又は水素原子以外の置換基であり、R₂ ~ R₆ の内の少なくとも 1 つは、水素原子以外の置換基である。

[図1]

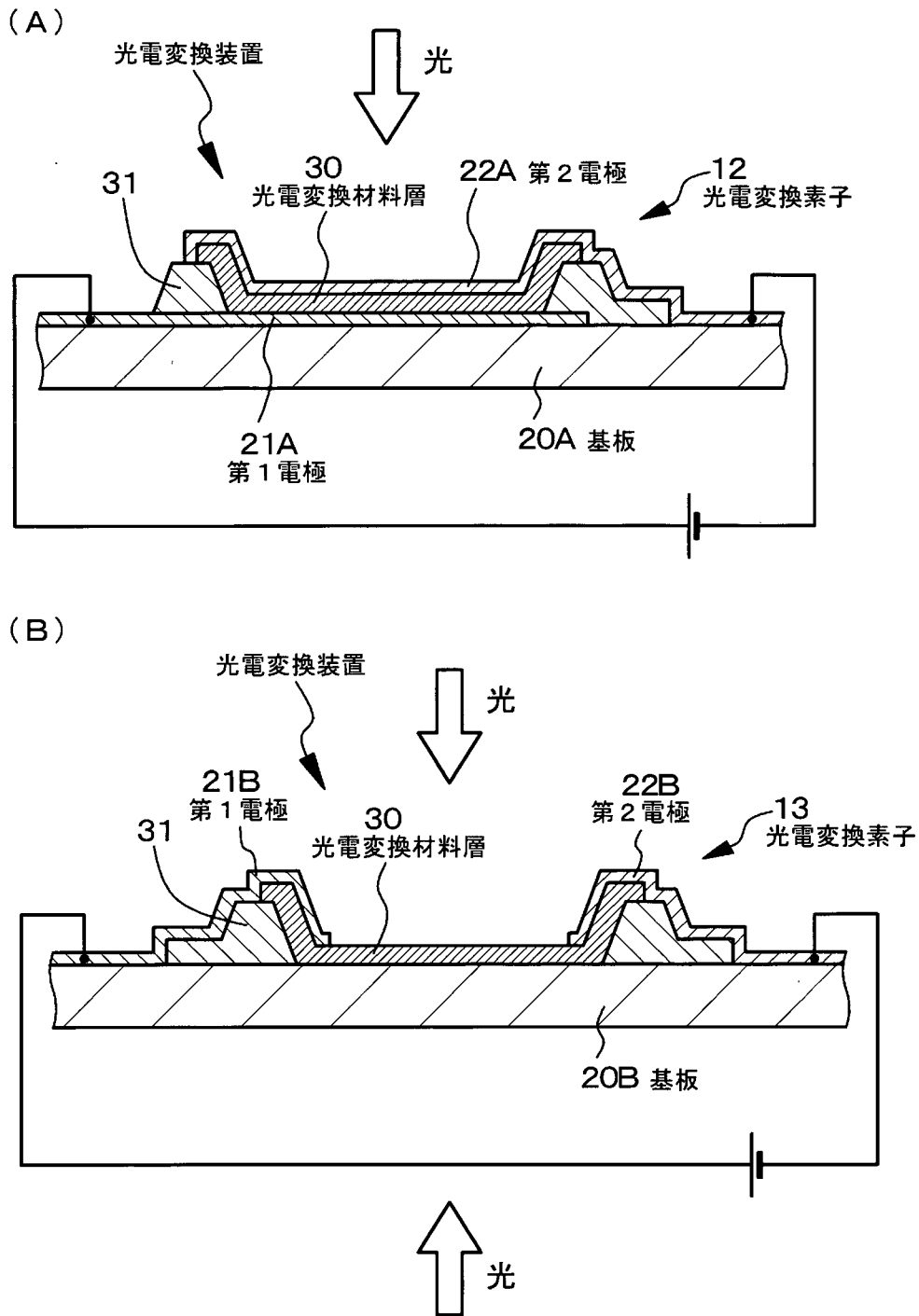


[図2]





[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011 / 060566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42 (2006.01)i, C07D277/20 (2006.01)i, C07D277/50 (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)

H01L51/42, C07D277/20, C07D277/50

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	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Kat suj i H I G A S H I N O et al., "Yuki Senryo Azo Kagobut su no Hi kari Dendo Oyobi Hi kari Kidenryoku ni Oke ru Chi kanki Koka", Senryo to Yaku hin, 1996, vol.41, no.6, page s 135 to 149	1-8
X	Higashi no, Kat suj i; Nakaya, Tadao; I shiguro, Eiji, Photovo ltai c propert ies of azo compounds containing the thia zole group, Journal of Photo chemi stry and Photobi ology, A: Chemi stry, 1994, 79(1-2), 81-8	1-8
X A	Pos samai, Gio rgia et al., Synthe sis, photophys ics, and photo respons e of ful le rene -bas ed a zoaromati c dyads, Chemi stry A European Journal, 2005, 11(19), 5765-5776	1, 3, 4, 6-8 2, 5

 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

"I" 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
24 May, 2011 (24.05.11)Date of mailing of the international search report
07 June, 2011 (07.06.11)Name and mailing address of the ISA/
Japan ese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L51/42 (2006.01)i, C07D277/20 (2006.01)i, C07D277/50 (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. H01L51/42, C07D277/20, C07D277/50

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-
 日本国公開実用新案公報 1971-2
 日本国実用新案登録公報 1996-
 日本国登録実用新案公報 1994-2

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)
 CA/REGISTRY (STN) 年

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
X	東野勝治他, 有機染料アゾ化合物の光伝導及び光起電力における置換基効果, 染料と薬品, 1996, 第41巻第6号, 135-149頁	1-8
X	higashino, Katsuji ; Nakaya, Tadao ; Ishiguro, Eiji, Photovoltaic properties of azo compounds containing the thiazole group, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 1994, 79 (1-2), 81-8	1-8
X	Possaraai, Giorgia et al., Synthesis, photophysics, and	1, 3, 4,

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

IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの」
 IE 「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」
 I 「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)」
 Iθ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
 IP 「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」
 IT 「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」
 IX 「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」
 IY 「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」
 I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日
 24.05.2011

国際調査報告の発送日
 07.06.2011

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA / JP)
 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)
 外川 敬之
 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	photoresponse of fullerene-based azoaromatic dyads, Chemistry A European Journal, 2005, 11(19), 5765—5776	6 - 8 2, 5