

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-129276

(P2012-129276A)

(43) 公開日 平成24年7月5日(2012.7.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 27/146 (2006.01)	H O 1 L 27/14	E 4 M 1 1 8
H O 1 L 31/10 (2006.01)	H O 1 L 31/10	A 5 F 0 4 9
	H O 1 L 27/14	C

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-277827 (P2010-277827)	(71) 出願人	000004352
(22) 出願日	平成22年12月14日 (2010.12.14)		日本放送協会
			東京都渋谷区神南2丁目2番1号
		(74) 代理人	100070150
			弁理士 伊東 忠彦
		(72) 発明者	瀬尾 北斗
			東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日
			本放送協会放送技術研究所内
		(72) 発明者	相原 聡
			東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日
			本放送協会放送技術研究所内
		Fターム(参考)	4M118 AA10 AB01 BA05 BA07 CA14
			CA22 CA27 CB05 CB14 FB13
			FB23 GC08
			5F049 MB08 NA10 NB05 QA07 RA04
			SE04 SE05 SZ07

(54) 【発明の名称】 光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】本発明は、色分解特性を向上させることができる光電変換素子を提供することを目的とする。

【解決手段】入射光を複数の波長範囲に分けて光電変換する光電変換素子であって、

前記入射光が入射され、第1の波長範囲に光吸収の最大値 W_{p1} を有する第1の光電変換層10と、

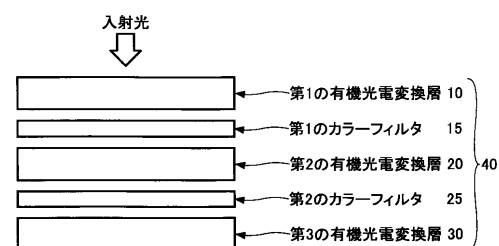
該第1の光電変換層の背面側に設けられ、前記第1の波長範囲に光吸収の最大値 W_{p1c} を有する第1のカラーフィルタ15と、

該第1のカラーフィルタの背面側に設けられ、第2の波長範囲に光吸収の最大値 W_{p2} を有する第2の光電変換層20と、

該第2の光電変換層の背面側に設けられ、前記第2の波長範囲に光吸収の最大値 W_{p2c} を有する第2のカラーフィルタ25と、

該第2のカラーフィルタの背面側に設けられ、第3の波長範囲に光吸収の最大値を有する第3の光電変換層と、を備えることを特徴とする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

入射光を複数の波長範囲に分けて光電変換する光電変換素子であって、
前記入射光が入射され、第 1 の波長範囲に光吸収の最大値を有する第 1 の光電変換層と

、
該第 1 の光電変換層の背面側に設けられ、前記第 1 の波長範囲に光吸収の最大値を有する第 1 のカラーフィルタと、

該第 1 のカラーフィルタの背面側に設けられ、第 2 の波長範囲に光吸収の最大値を有する第 2 の光電変換層と、

該第 2 の光電変換層の背面側に設けられ、前記第 2 の波長範囲に光吸収の最大値を有する第 2 のカラーフィルタと、

該第 2 のカラーフィルタの背面側に設けられ、第 3 の波長範囲に光吸収の最大値を有する第 3 の光電変換層と、を備えることを特徴とする光電変換素子。

10

【請求項 2】

前記第 1 の波長範囲が前記第 2 の波長範囲より短波長側で、かつ前記第 2 の波長範囲が前記第 3 の波長範囲より短波長側であって、

前記第 1 のカラーフィルタの吸収端波長は、前記第 1 の光電変換層の吸収端波長よりも長く、

前記第 2 のカラーフィルタの吸収端波長は、前記第 2 の光電変換層の吸収波長よりも長いことを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換素子。

20

【請求項 3】

前記第 1 の波長範囲が前記第 2 の波長範囲より長波長側で、かつ前記第 2 の波長範囲が前記第 3 の波長範囲より長波長側であって、

前記第 1 のカラーフィルタの吸収端波長は、前記第 1 の光電変換層の吸収端波長よりも短く、

前記第 2 のカラーフィルタの吸収端波長は、前記第 2 の光電変換層の吸収波長よりも短いことを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換素子。

【請求項 4】

前記第 1 の波長範囲は、青色光の波長範囲であり、

前記第 2 の波長範囲は、緑色光の波長範囲であり、

前記第 3 の波長範囲は、赤色光の波長範囲であることを特徴とする請求項 2 に記載の光電変換素子。

30

【請求項 5】

前記第 1 の波長範囲は、赤色光の波長範囲であり、

前記第 2 の波長範囲は、緑色光の波長範囲であり、

前記第 3 の波長範囲は、青色光の波長範囲であることを特徴とする請求項 3 に記載の光電変換素子。

【請求項 6】

前記第 1 の光電変換層、前記第 2 の光電変換層及び前記第 3 の光電変換層は、有機光電変換層であって、該有機光電変換層は、それぞれ有機光電変換膜を厚さ方向の両側から電極で挟んだ構成であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

40

【請求項 7】

前記電極のうち一方は、画素に分割されていることを特徴とする請求項 6 に記載の光電変換素子。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、光電変換素子に関し、特に、入射光を複数の波長範囲に分けて光電変換する光電変換素子に関する。

50

【背景技術】

【0002】

従来から、放送用テレビカメラや民生用ビデオカメラ、民生用デジタルスチルカメラには、単結晶シリコンを加工したCCD（Charge Coupled Device）撮像素子や、CMOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor）撮像素子等が主に採用されている。これらの撮像素子は、自分自身で入射光を3原色に分離する機能が無い。そこで、カラー対応とするために、プリズムを利用して入射光を青色・緑色・赤色に色分解し、それぞれの色に対応する3枚の撮像素子を配置したカラー撮像方式（3板式）や、1枚の撮像素子上に青色・緑色・赤色のカラーフィルタをモザイク状に配置したカラー撮像方式（単板式）が用いられている。3板式のカラー撮像方式は、高画質が得られるため放送用テレビカメラに採用されることが多い。一方、単板式のカラー撮像方式は、3板式のカラー撮像方式に比較して解像度は劣るが、カメラシステムの小型化・軽量化が容易であり、コストの低減も図れることから、民生用ビデオカメラやデジタルスチルカメラに採用されることが多い。

10

【0003】

しかしながら、放送用テレビカメラでは、機動的な報道に対応するために、カメラの更なる小型化が求められており、一方の民生用ビデオカメラ、デジタルスチルカメラでは、小型・軽量を維持しつつ、より一層の高画質化が望まれている。

【0004】

そこで、従来の撮像素子では実現できなかった高画質と小型・軽量を両立するカメラを意図して、光電変換部に有機光電変換層を用いた撮像素子が提案されている（例えば、特許文献1～6参照）。かかる有機光電変換層を用いた撮像素子においては、赤色・青色・緑色の各々の光のみを吸収して光電変換する3種類の有機光電変換層を3層に積層することで、撮像素子内で入射光を色分解・光電変換できる。よって、従来の撮像素子でカラー撮像に必要とされた色分解プリズムや、カラーフィルタが不要となる。そして、従来の3板式カラー撮像方式と同等に高画質が得られ、かつ、単板式カラー撮像方式と同等に小型・軽量なカラーカメラを実現できると期待されている。

20

【0005】

かかる有機光電変換層を積層した光電変換素子では、入射光のうち、青色光のみが第1の有機光電変換層で吸収されて光電変換され、第1の有機光電変換層を透過した光のうち、緑色光のみが第2の有機光電変換層で吸収されて光電変換される。そして、第1の光電変換膜及び第2の光電変換膜を透過した光のうち、赤色光のみが第3の有機光電変換層で吸収され、光電変換される。そのため、光電変換素子の色分解特性は、有機光電変換層の光吸収特性に依存する。即ち、第1の有機光電変換素子の分光特性は、第1の有機光電変換層の光吸収特性に従い、第2の有機光電変換層の分光特性は、第1の光電変換膜の光吸収特性及び第2の光電変換膜の光吸収特性に従う。また、第3の有機光電変換層の分光特性は、第1の有機光電変換層の光吸収特性、第2の有機光電変換層の光吸収特性及び第3の有機光電変換層の光吸収特性に従うことになる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0006】

【特許文献1】特開2006-319275号公報

【特許文献2】特開2006-270021号公報

【特許文献3】特開2006-80254号公報

【特許文献4】特開2005-303275号公報

【特許文献5】特開2005-268609号公報

【特許文献6】特開2005-51115号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

しかしながら、上述の従来の有機光電変換層を積層した光電変換素子では、第１の有機光電変換層と第２の有機光電変換層の光吸収特性、第２の有機光電変換層と第３の有機光電変換層の光吸収特性にそれぞれ大きな重なりがあり、光電変換素子の色分解特性が十分ではないという問題があった。つまり、第２の光電変換膜で第１の光電変換膜で吸収し切れずに透過した青色光を吸収し、第３の光電変換膜で第２の光電変換膜で吸収し切れずに透過した青色光を吸収してしまうため、色分解特性が低下してしまうという問題があった。

【０００８】

そこで、本発明は、色分解特性を向上させることができる光電変換素子を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【０００９】

上記目的を達成するため、第１の発明に係る光電変換素子は、入射光を複数の波長範囲に分けて光電変換する光電変換素子であって、

前記入射光が入射され、第１の波長範囲に光吸収の最大値を有する第１の光電変換層と、

該第１の光電変換層の背面側に設けられ、前記第１の波長範囲に光の最大値を有する第１のカラーフィルタと、

該第１のカラーフィルタの背面側に設けられ、第２の波長範囲に光吸収の最大値を有する第２の光電変換層と、

20

該第２の光電変換層の背面側に設けられ、前記第２の波長範囲に光吸収の最大値を有する第２のカラーフィルタと、

該第２のカラーフィルタの背面側に設けられ、第３の波長範囲に光吸収の最大値を有する第３の光電変換層と、を備えることを特徴とする。

【００１０】

これにより、第１の光電変換層で吸収し切れなかった第１の波長範囲の光を第１のカラーフィルタで吸収することができ、第２の光電変換層で吸収し切れなかった第２の波長範囲の光を第２のカラーフィルタで吸収することができるため、色分解特性を向上させることができる。

30

【００１１】

第２の発明は、第１の発明に係る光電変換素子において、

前記第１の波長範囲が前記第２の波長範囲より短波長側で、かつ前記第２の波長範囲が前記第３の波長範囲より短波長側であって、

前記第１のカラーフィルタの吸収端波長は、前記第１の光電変換層の吸収端波長よりも長く、

前記第２のカラーフィルタの吸収端波長は、前記第２の光電変換層の吸収波長よりも長いことを特徴とする。

【００１２】

これにより、光電変換層の吸収特性に重複を生じ易い各波長範囲の境界付近の透過光を、カラーフィルタで確実に吸収することができ、色分解特性を向上させることができるとともに、エネルギーの高い波長範囲の光から順に光電変換を開始することができ、エネルギーの高い波長範囲の光の減衰機会を多くして色彩全体のバランスを保つことができる。

40

【００１３】

第３の発明は、第１の発明に係る光電変換素子において、

前記第１の波長範囲が前記第２の波長範囲より長波長側で、かつ前記第２の波長範囲が前記第３の波長範囲より長波長側であって、

前記第１のカラーフィルタの吸収端波長は、前記第１の光電変換層の吸収端波長よりも短く、

前記第２のカラーフィルタの吸収端波長は、前記第２の光電変換層の吸収波長よりも短いことを特徴とする。

50

【 0 0 1 4 】

これにより、光電変換層の吸収特性に重複を生じ易い各波長範囲の境界付近の透過光を、カラーフィルタで確実に吸収することができ、色分解特性を向上させることができる。

【 0 0 1 5 】

第 4 の発明は、第 2 の発明に係る光電変換素子において、
前記第 1 の波長範囲は、青色光の波長範囲であり、
前記第 2 の波長範囲は、緑色光の波長範囲であり、
前記第 3 の波長範囲は、赤色光の波長範囲であることを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

これにより、赤色・緑色・青色の光の 3 原色を分解して光電変換することができ、撮像等の種々の用途に利用することができる。 10

【 0 0 1 7 】

第 5 の発明は、第 3 の発明に係る光電変換素子において、
前記第 1 の波長範囲は、赤色光の波長範囲であり、
前記第 2 の波長範囲は、緑色光の波長範囲であり、
前記第 3 の波長範囲は、青色光の波長範囲であることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

これにより、赤色・緑色・青色の光の 3 原色を分解して光電変換することができ、撮像等の種々の用途に利用することができる。

【 0 0 1 9 】

第 6 の発明は、第 1 ～ 5 のいずれかの発明に係る光電変換素子において、
前記第 1 の光電変換層、前記第 2 の光電変換層及び前記第 3 の光電変換層は、有機光電変換層であって、該有機光電変換層は、それぞれ有機光電変換膜を厚さ方向の両側から電極で挟んだ構成であることを特徴とする。 20

【 0 0 2 0 】

第 7 の発明に係る光電変換素子において、
前記電極のうち一方は、画素に分割されていることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

これにより、色分解能の高い画素毎の表示を行うことができ、ディスプレイ等の表示装置への応用を容易にすることができる。 30

【 発明の効果 】

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、色分解特性を向上させることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 3 】

【 図 1 】実施形態 1 に係る光電変換素子の一例を示した構成図である。

【 図 2 】実施形態 1 に係る光電変換素子の第 1 の有機光電変換層の一例を示した構成図である。

【 図 3 】実施形態 2 に係る光電変換素子の一例を示した構成図である。

【 図 4 】実施形態 2 に係る光電変換素子の第 1 の有機光電変換層の一例を示した構成図である。 40

【 図 5 】比較例に係る従来の光電変換素子を示した図である。

【 図 6 】比較例に係る光電変換素子の分光特性を示した図である。

【 図 7 】実施例 1 に係る光電変換素子の分光特性を示した図である。

【 図 8 】第 1 のカラーフィルタ及び第 2 のカラーフィルタの透過率特性を示した図である。

【 図 9 】実施例 1 に係る光電変換素子の分光特性を色度図として示した図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 4 】

以下、図面を参照して、本発明を実施するための形態の説明を行う。 50

【 0 0 2 5 】

〔 実施形態 1 〕

図 1 は、本発明の実施形態 1 に係る光電変換素子 4 0 の一例を示した構成図である。図 1 において、実施形態 1 に係る光電変換素子 4 0 は、第 1 の有機光電変換層 1 0 と、第 1 のカラーフィルタ 1 5 と、第 2 の有機光電変換層 2 0 と、第 2 のカラーフィルタ 2 5 と、第 3 の光電変換層 4 0 とを備える。

【 0 0 2 6 】

光電変換素子 4 0 は、入射光に対して、第 1 の有機光電変換層 1 0 、第 1 のカラーフィルタ 1 5 、第 2 の有機光電変換層 2 0 、第 2 のカラーフィルタ 2 5 及び第 3 の有機光電変換層 3 0 の順序で重なるように配置されて構成される。図 1 においては、各層が離れた状態を示されているが、必要に応じて絶縁層等を挿入して、全体としては 1 個の積層体として構成されてよい。

10

【 0 0 2 7 】

第 1 の有機光電変換層 1 0 は、入射光のうち、第 1 の波長範囲に光吸収の最大値を有し、第 1 の波長範囲の光を吸収して光電変換する層である。また、第 1 の有機光電変換層 1 0 は、第 1 の波長範囲以外の波長範囲の光を透過させる。第 1 の波長範囲の光は、光電変換素子 4 0 の構成により、種々の光を対象としてよいが、例えば、青色光としてもよい。

【 0 0 2 8 】

第 1 のカラーフィルタ 1 5 は、第 1 の波長範囲に光吸収の最大値を有し、第 1 の波長範囲の光を吸収し、第 1 の波長範囲以外の光を透過させる光分離手段である。第 1 のカラーフィルタ 1 5 は、第 1 の有機光電変換層 1 0 の背面側に設けられ、第 1 の有機光電変換層と第 1 のカラーフィルタ 1 5 が積層するように設けられてよい。第 1 のカラーフィルタ 1 5 は、第 1 の波長範囲の光で、第 1 の有機光電変換層 1 0 が吸収し切れなかった光を吸収することになる。

20

【 0 0 2 9 】

第 1 のカラーフィルタ 1 5 の吸収波長端は、第 1 の有機光電変換層 1 0 の波長端よりも大きいことが好ましい。第 1 のカラーフィルタ 1 5 は、第 1 の有機光電変換層 1 0 で吸収し切れなかった光を吸収する役割を有するため、第 1 の有機光電変換層 1 0 よりも広い光の範囲を吸収することが好ましいからである。

【 0 0 3 0 】

第 2 の有機光電変換層 2 0 は、第 2 の波長範囲に光吸収の最大値を有する層であり、第 1 の有機光電変換層 1 0 及び第 1 のカラーフィルタ 1 5 を透過した光のうち、第 2 の波長範囲の光を吸収して光電変換する。また、第 2 の有機光電変換層 2 0 は、第 2 の波長範囲以外の光は透過させる。なお、第 2 の波長範囲の光は、用途に応じて種々の波長範囲の光を対象としてよいが、例えば、緑色光であってもよい。

30

【 0 0 3 1 】

第 2 のカラーフィルタ 2 5 は、第 2 の波長範囲に光吸収の最大値を有し、第 2 の波長範囲の光を吸収するとともに、第 2 の波長範囲以外の光を透過させる光分離手段である。第 2 のカラーフィルタ 2 5 は、第 2 の有機光電変換層の背面側に設けられ、第 2 のカラーフィルタ 2 5 と第 2 の有機光電変換層 2 0 とが積層されるように設けられてもよい。第 2 のカラーフィルタ 2 5 は、第 2 の有機光電変換層 2 0 が吸収し切れなかった第 2 の波長範囲の光を吸収する役割を果たす。

40

【 0 0 3 2 】

第 3 の光電変換層 3 0 は、第 3 の波長範囲に光吸収の最大値を有する層であり、第 1 の光電変換層 1 0 、第 1 のカラーフィルタ 1 5 、第 2 の光電変換層 2 0 及び第 2 のカラーフィルタ 2 5 を透過した光のうち、第 3 の波長範囲の光を吸収して光電変換する。第 3 の波長範囲の光は、用途に応じて種々の波長範囲の光を対象としてよいが、例えば、赤色光としてもよい。

【 0 0 3 3 】

次に、個々の構成要素について、より詳細に説明する。なお、以後、説明と理解の容易

50

のため、第 1 の波長範囲の光は青色光、第 2 の波長範囲の光は緑色光、第 3 の波長範囲の光は赤色光である例を挙げて説明するが、例示した光に限定する趣旨ではない。

【 0 0 3 4 】

図 2 は、本発明の実施形態 1 に係る光電変換素子 4 0 の第 1 の有機光電変換層 1 0 の一例を示した構成図である。図 2 において、第 1 の光電変換層 1 0 は、第 1 の有機光電変換膜 1 1 と、電極 5 0、5 1 とを備える。第 1 の有機光電変換膜 1 1 は、波長 4 0 0 n m から 7 0 0 n m までの可視光のうち、波長 4 0 0 n m から波長 5 0 0 n m までの青色光に対して最大の吸収度を示す有機材料 ($4 0 0 \text{ n m} < W p 1 < 5 0 0 \text{ n m}$: $W p 1$ は波長 4 0 0 n m から 7 0 0 n m までの単波長光を材料に入射した場合に、材料の吸収度が最大となる波長) から構成される。第 1 の有機薄膜は、例えば、ポルフィリン系材料、クマリン系材料、フラーレン系材料の単層膜、積層膜又は混合膜を含む薄膜等で形成されてよい。

10

【 0 0 3 5 】

電極 5 0、5 1 は、第 1 の有機光電変換膜 1 1 で発生した電荷を読み取るために、第 1 の有機光電変換膜 1 1 を上下で挟むように設けられている。電極 5 0、5 1 は、例えば、I T O (Indium-Tin-Oxide) 膜、I Z O (Indium-Zinc-Oxide) 膜、A Z O (Aluminum-Zinc-Oxide) 膜等の透明導電膜や、膜厚 5 0 n m 以下の M g - A g 合金の薄膜や A u 薄膜で構成されてよい。第 1 の有機光電変換膜 1 1 は、図 2 に示すように、両電極 5 0、5 1 間に電源 6 0 から電圧を印加した状態で動作し、両電極間には、入射光の強度と波長に応じた電流が流れる。流れた電流を電流計 6 1 で読み取ることにより、入射光の青色成分における情報を読み取ることができる。

20

【 0 0 3 6 】

なお、第 2 の有機光電変換層 2 0 及び第 3 の有機光電変換層 3 0 も、図 2 と同様に、有機材料からなる有機光電変換膜の両面が電極により挟まれた構成を有する。電源 6 0 から電圧が印加され、流れた電流を電流計 6 1 で測定し、入射光の緑色成分及び赤色成分における情報を読み取ることができる。

【 0 0 3 7 】

このように、第 1 の有機光電変換層 1 0、第 2 の光電変換層 2 0 及び第 3 の有機光電変換層 3 0 は、有機光電変換膜の両面が電極で挟まれた構成を有してよい。

【 0 0 3 8 】

図 1 に戻る。

30

【 0 0 3 9 】

第 1 のカラーフィルタ 1 5 は、波長 4 0 0 n m から 7 0 0 n m までの波長範囲の可視光のうち、波長 4 0 0 n m から 5 0 0 n m までの範囲の青色光に対して最大の吸収を示す材料 ($4 0 0 \text{ n m} < W p 1 c < 5 0 0 \text{ n m}$: $W p 1 c$ は波長 4 0 0 n m から 7 0 0 n m までの範囲の単波長光を材料に入射した場合に、材料の吸収度が最大となる波長) で構成される。また、好ましくは、第 1 カラーフィルタ 1 5 の吸収端波長が、第 1 の有機光電変換層 1 0 の吸収端波長よりも大きい ($W e 1 < W e 1 c$: $W e 1$ 、 $W e 1 c$ はそれぞれ、第 1 の有機光電変換層 1 0、第 1 のカラーフィルタ 1 5 の吸収端波長) 材料で構成される。これにより、第 1 の有機光電変換層 1 0 の波長範囲よりも広い波長範囲で光吸収を行うことができ、第 1 の有機光電変換層 1 0 で吸収できなかった範囲の光を吸収することができる。第 1 のカラーフィルタ 1 1 は、例えば、ポルフィリン系材料、クマリン系材料の単層膜、積層膜又は混合膜で構成されてよい。ここで、吸収端波長とは、入射光波長 - 吸収度特性において、入射光を 7 0 0 n m から 4 0 0 n m に掃引した際に、吸収度が急激に大きくなり始める入射光波長を示している。

40

【 0 0 4 0 】

第 2 の有機光電変換層 2 0 は、波長 4 0 0 n m から 7 0 0 n m の可視光のうち、波長 5 0 0 n m から波長 6 0 0 n m までの緑色光に対して最大の吸収を示す ($5 0 0 \text{ n m} < W p 2 < 6 0 0 \text{ n m}$: $W p 2$ は波長 4 0 0 n m から 7 0 0 n m までの範囲の単波長光を材料に入射した場合に、材料の吸収度が最大となる波長) 有機材料からなる第 2 の有機光電変換膜 (図示せず) を含んで構成される。有機材料は、例えば、キナクリドリン系材料、ペリ

50

レン系材料、クマリン系材料、ローダミン系材料、フラーレン系材料の単層膜、積層膜又は混合膜を含む薄膜と、ITO、IZO、AZO等の透明電極、又は膜厚50nm未満で半透明なMg-Ag合金やAu膜で構成された電極で構成される。図2において説明したように、第2の有機光電変換膜も、両電極間50、51に電圧を印加した状態で動作し、両電極間50、51には、入射光の強度と波長に応じた電流が流れる。

【0041】

第2のカラーフィルタ25は、波長400nmから700nmまでの可視光のうち、波長500nmから波長600nmまでの緑色光に対して最大の吸収を示す(500nm < Wp2c < 600nm : Wp2cは波長400nmから700nmまでの範囲の単波長光を材料に入射した場合に、材料の吸収度が最大となる波長)ように構成される。また、好ましくは、吸収端波長が、第2の有機光電変換層20よりも大きく(We2 < We2c : We2、We2cはそれぞれ、第2の有機光電変換層20、第2のカラーフィルタ25の吸収端波長)なるように構成される。第2のカラーフィルタ25は、このような条件を満たす材料で構成され、例えば、キナクリドン系材料、クマリン系材料、ローダミン系材料、ペリレン系材料の単層膜、積層膜又は混合膜で構成されてよい。

【0042】

第3の有機光電変換層30は、波長400nmから700nmまでの波長範囲の可視光のうち、波長600nmから波長700nmまでの赤色光に対して光吸収の最大値(600nm < Wp3 < 700nm : Wp1は波長400nmから700nmまでの単波長光を材料に入射した場合に、材料の吸収度が最大となる波長)を有するように構成される。第3の有機光電変換層30は、図2で説明したように、第3の有機光電変換膜(図示せず)の両面を、電極で挟んで構成される。第3の有機光電変換膜は、例えば、フタロシアン系材料、ナフタロシアン系材料の単層膜、積層膜又は混合層を含む有機材料から構成されてよい。また、その両面に設けられた電極は、ITO、IZO、AZO等の透明電極、又は膜厚50nm未満で半透明なMg-Ag合金やAu薄膜で構成されてよい。第3の有機光電変換膜も、両電極間に電圧を印加した状態で動作し、両電極間には、入射光の強度と波長に応じた電流が流れる。

【0043】

実施形態1に係る光電変換素子40は、かかる構成を有することにより、入射した光から、第1の光電変換層10で青色光が吸収されて光電変換され、第1のカラーフィルタ15で第1の光電変換層10で吸収し切れずに透過した青色光が吸収される。第1のカラーフィルタ15の吸収端波長を、第1の光電変換層10よりも大きく構成することにより、第1の光電変換層10で吸収し切れなかった青色光を、第1のカラーフィルタ15で吸収できるので、色分解特性を向上させることができる。そして、第1の有機光電変換層10及び第1のカラーフィルタ15を透過した光から、第2の光電変換層20で緑色光が吸収され、光電変換される。第2の光電変換膜20で吸収し切れずに透過した緑色光は、第2のカラーフィルタ25で吸収される。第2のカラーフィルタ25の吸収端波長を第2の有機光電変換膜の吸収端波長よりも大きくすることにより、第2の有機光電変換膜で吸収し切れない緑色光を第2のカラーフィルタ25で吸収することができ、色分解特性を向上させることができる。第1の有機光電変換層10、第1のカラーフィルタ15、第2の有機光電変換層20及び第2のカラーフィルタ25を透過した光は、第3の有機光電変換層30に入射し、赤色光が吸収され、光電変換される。第2のカラーフィルタ25で緑色光が十分に吸収されているので、第3の有機光電変換層30で赤色光のみを光電変換することができ、青色光、緑色光、赤色光の分解特性の高い信号を出力することができる。

【0044】

〔実施形態2〕

図3は、本発明の実施形態2に係る光電変換素子41の一例を示した構成図である。図3において、入射光の進行順に、第1の有機光電変換層11、第1のカラーフィルタ15、第2の有機光電変換層20、第2のカラーフィルタ25、第3の有機光電変換層30が積層されて配置されている点は、実施形態1に係る光電変換素子40と同様である。実施

10

20

30

40

50

形態 2 に係る光電変換素子 4 1 は、第 1 の有機光電変換層 1 1、第 2 の有機光電変換層 2 1 及び第 3 の有機光電変換層 3 1 の構成が実施形態 1 に係る光電変換素子 4 0 と異なっている。

【0045】

図 4 は、実施形態 2 に係る光電変換素子 4 1 の第 1 の有機光電変換層 1 1 の一例を示した構成図である。図 4 において、有機光電変換層 1 1 は、有機光電変換膜 1 2 と、電極 5 2、5 3 とを備える。電極 5 2、5 3 が、有機光電変換膜 1 2 の上下から挟むように設けられている点は、図 2 と同様であるが、電極 5 3 が画素に分割されている点で、図 2 と異なっている。このように、両電極 5 2、5 3 の一方を、画素分割して画素電極 5 3 として構成してもよい。かかる構成により、入射光の強度と波長に応じた電流を、位置情報とともに検出することができる。なお、画素電極 5 3 と電源 6 0 との間には、スイッチング素子 5 2 が各々設けられ、画素毎に電荷の読み取りが可能に構成されている。電流は、電流計 6 1 を用いて読み取ってよい点は、図 2 と同様である。

10

【0046】

また、図示を省略するが、第 2 の有機光電変換層 2 1 及び第 3 の有機光電変換層 3 1 も、図 4 に示した第 1 の有機光電変換層 1 1 と同様に、全面を連続して覆った 1 枚の電極 5 2 を一方の面上に備え、分割された画素電極 5 3 を他方の面上に備える構成を有する。これにより、第 1 の有機光電変換層 2 1、第 2 の有機光電変換層及び第 3 の有機光電変換層 3 1 の総てにおいて、入射光の強度と波長に応じた電流を位置情報とともに検出することができる。

20

【0047】

なお、その他の構成及び機能については、実施形態 1 に係る光電変換素子 4 0 と同様であるので、その説明を省略する。

【0048】

実施形態 1 及び実施形態 2 において説明したように、第 1 の有機光電変換層 1 0、1 1、第 2 の有機光電変換層 2 0、2 1 及び第 3 の有機光電変換層 3 0、3 1 は、各々の有機光電変換膜を両側から電極 5 0 ~ 5 3 で挟むように配置して構成され、各々の有機光電変換膜で生成した電荷を読み取ることができれば、種々の構成とすることができる。

【0049】

次に、具体的な実施例及び比較例を用いて、実施形態 1 に係る光電変換素子についてより詳細に説明する。

30

【0050】

〔比較例〕

図 5 は、比較例に係る従来の光電変換素子を示した図である。比較例に係る光電変換素子は、第 1 の有機光電変換層 1 0、第 2 の有機光電変換層 2 0 及び第 3 の有機光電変換層 3 0 が直接的に積層され、第 1 のカラーフィルタ 1 5 及び第 2 のカラーフィルタ 2 5 が挿入されない構成となっている。

【0051】

第 1 の有機光電変換層 1 0 は、以下のようにして形成した。厚さ 0.7 mm の無アルカリガラス基板上に、スパッタ法を用いて膜厚 200 nm の ITO 薄膜を成膜した後、蒸着法を用いて、クマリン 30 とフラレーンの混合膜を膜厚が 150 nm となるように成膜した。更に、アルミニウムキノリン薄膜 20 nm、無水ナフタレン薄膜 600 nm を順次蒸着した後、スパッタ法により膜厚 200 nm の ITO 薄膜を成膜し、第 1 の有機光電変換層 1 0 とした。

40

【0052】

また、第 2 の有機光電変換層 2 0 については、厚さ 0.7 mm の無アルカリガラス基板上に、スパッタ法を用いて膜厚 200 nm の ITO 薄膜を成膜した後、蒸着法を用いて、ジメチルキナクリドン薄膜 100 nm、メチルペリレン薄膜 100 nm、無水ナフタレン薄膜 600 nm を順次蒸着した。次いで、スパッタ法により膜厚 200 nm の ITO 薄膜を成膜し、第 2 の有機光電変換層 2 0 を得た。

50

【0053】

更に、第3の有機光電変換層30については、厚さ0.7nmの無アルカリガラス基板上に、スパッタ法を用いて膜厚200nmのITO薄膜を成膜した。次いで、蒸着法を用いて、亜鉛フタロシアニン薄膜100nm、チタニルフタロシアニン薄膜100nm、無水ナフタレン薄膜600nmを順次成膜した。その後、スパッタ法により膜厚200nmのITO薄膜を成膜し、第3の有機光電変換層を得た。

【0054】

最後に、光の入射側から、第1の有機光電変換層10、第2の有機光電変換層20、第3の有機光電変換層30になるように、3枚の基板を重ねて比較例に係る光電変換素子を得た。

10

【0055】

図6は、比較例に係る光電変換素子の分光特性を示した図である。比較例においては、3つの有機光電変換層10、20、30の電極間にそれぞれ5V、1V、4Vの電圧を印加した状態で、 $50\mu\text{W}/\text{cm}^2$ のエネルギーの単波長光を入射した。図6は、その際の、入射波長光に対する有機光電変換層10、20、30の出力G、H、Iを示している。図6において、横軸は波長(nm)、縦軸は分光特性(Norm.)を示しているが、比較の容易のため、縦軸は規格化し、最大値を揃えている。

【0056】

図6において、400nm以上500nm未満が青色光の波長範囲、500nm以上600nm未満が緑色光の波長範囲、600nm以上700nm未満が赤色光の波長範囲を示しており、各々第1の有機光電変換層10、第2の有機光電変換層20及び第3の有機光電変換層30が出力すべき範囲となっている。グラフから、青色光を光電変換すべき第1の有機光電変換層10の出力Gに、緑色光を光電変換すべき役割を有する第2の有機光電変換層20の出力Hが大きく重なっているのが分かる。また、第3の有機光電変換層30の出力Iも、第2の有機光電変換層20の出力Hに重なっていることが分かる。第1の有機光電変換層10、第2の有機光電変換層20及び第3の有機光電変換層30は、各色光の波長範囲に吸収最大値を有するが、それよりも広い波長範囲で光を吸収する。よって、入射した光に、光電変換対象とする色の光と異なる色の光を含んでいても、吸収範囲内にある光であれば、これを吸収し、光電変換してしまう。よって、各有機光電変換層10、20、30の出力に、異なる色成分の出力が混在してしまい、良好な色分解特性が得られないことになる。

20

30

【0057】

〔実施例1〕

図7は、実施例1に係る光電変換素子の分光特性を示した図である。実施例1においては、実施形態1に係る光電変換素子40を形成し、この分光特性を測定した。図7において、第1の有機光電変換層10、第2の有機光電変換層20及び第3の有機光電変換層30の出力A、B、Cが各々示されている。

【0058】

また、図8は、第1のカラーフィルタ15及び第2のカラーフィルタ25の透過率特性を示した図である。図8において、出力Bが第1のカラーフィルタ15の入射光波長-透過率特性、出力Eが第2のカラーフィルタ25の入射光波長-透過率特性を示している。なお、実施例1に係る光電変換素子の形成方法は、以下の通りである。

40

【0059】

第1の光電変換層10については、比較例において説明したのと同様の材料を用いて、同様の方法により形成して取得した。第1の有機光電変換層10は、青色光に対して最大の吸光度を示し、その波長(Wp1)は440nmであった。なお、第1の光電変換層10自体の出力特性は図6の出力Gに示されており、光吸収の最大値を示す波長(Wp1)は440nmとなっている。また、吸収端波長(We1)は490nmとなっている。

【0060】

次に、第1の有機光電変換層10上に膜厚200nmのクマリン6薄膜を蒸着法により

50

成膜し、第1のカラーフィルタ15とした。第1のカラーフィルタ15も青色光に対して最大の吸光度を示し、図8に示すように、その波長($Wp1c$)は460nmであった。また、第1のカラーフィルタ15の吸収単波長($We1c$)は530nmであり、第1の有機光電変換層10の吸収端波長($We1$)の490nmよりも大きい。

【0061】

次に、厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板上に、第2の有機光電変換層20を形成した。第2の有機光電変換層20の形成方法は、比較例と同様であるので、その説明を省略する。第2の有機光電変換層20は、緑色光に対して最大の吸光度を示し、図6に示すように、その波長($Wp2$)は540nmである。

【0062】

次に、第2の有機光電変換層20上に膜厚600nmのジメチルキナクリドン薄膜を蒸着法により成膜し、第2のカラーフィルタ25とした。第2のカラーフィルタ25も緑色光に対して最大の吸光度を示し、図8に示すように、その波長($Wp2c$)は580nmであった。また、第2のカラーフィルタ25の吸収端波長($We2c$)は620nmであり、図6に示した第2の有機光電変換層20の吸収端波長($We2$)の590nmよりも大きい。

【0063】

次に、厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板上に、第3の有機光電変換層30を形成した。第3の有機光電変換層30の形成方法は、比較例と同様であるので、その説明を省略する。第3の有機光電変換層30は、図6の出力Iに示すように、青色光に対して最大の吸光度を示し、その波長($Wp3$)は、700nmであった。

【0064】

最後に、光の入射側から第1の有機光電変換層10、第1のカラーフィルタ15、第2の有機光電変換層20、第2のカラーフィルタ25、第3の有機光電変換層30の順になるように、基板を重ねて、実施例1に係る光電変換素子を形成した。

【0065】

図7は、3つの有機光電変換層10、20、30の電極50、51間に、それぞれ5V、1V、4Vの電圧を印加した状態で、 $50\mu W/cm^2$ のエネルギーの単波長光を入射したときの、入射光波長に対する有機光電変換層10、20、30の出力A、B、Cが示している。図6と同様に、横軸は波長(nm)、縦軸は分光特性($Norm.$)を示しているが、比較の容易のため、縦軸は規格化して最大値を1に揃えている。

【0066】

図7において、第1の有機光電変換層10の出力A、第2の有機光電変換層20の出力B、第3の有機光電変換層30の出力C間の重なりが図6と比較して少なくなり、色分解特性が向上していることが分かる。これは、第1の有機光電変換層10で吸収し切れなかった青色光を、第1のカラーフィルタ15で吸収し、第2の有機光電変換層20で吸収し切れなかった緑色光を、第2のカラーフィルタ25で吸収しているため、第2の有機光電変換層20で青色光を光電変換し、第3の有機光電変換層30で緑色光を光電変換することを防止しているからである。

【0067】

図9は、実施例1に係る光電変換素子の分光特性を、色度図として比較例とともに示した図である。図9において、HDTV(High Definition Television、高精細テレビ)規格の3原色色度も示しているが、比較例に比べると、実施例1の方が、HDTV規格で定められた3原色色度により近くなっていることが分かる。

【0068】

〔実施例2〕

実施例2においては、実施形態2に係る光電変換素子41を作製し、その分光特性を測定した。実施例2に係る光電変換素子は、以下のようにして形成した。

【0069】

まず、厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板上に、酸化亜鉛を半導体に用いた薄膜ト

10

20

30

40

50

ランジスタ回路を作製した。このランジスタ回路上にスパッタ法を用いて、膜厚 200 nm に画素分割された ITO 電極 53 を形成した。その後、蒸着法を用いて、クマリン 30 とフラレーンの混合膜を膜厚 150 nm となるように成膜した。更に、アルミニウムキノリン薄膜 20 nm、無水ナフタレン薄膜 600 nm を順次蒸着した後、スパッタ法により膜厚 200 nm の ITO 薄膜 52 を成膜し、第 1 の有機光電変換層 11 とした。なお、第 1 の有機光電変換層 11 内の第 1 の有機光電変換膜 12 の構成は、実施例 1 と同様である。

【0070】

次に、第 1 の有機光電変換層 11 上に、膜厚 200 nm のクマリン 6 薄膜を蒸着法により成膜し、第 1 のカラーフィルタ 15 とした。

10

【0071】

次に、厚さ 0.7 mm の無アルカリガラス基板上に、酸化亜鉛を半導体に用いた薄膜ランジスタ回路を作製した。このランジスタ回路上にスパッタ法を用いて、膜厚 200 nm に画素分割された ITO 電極 53 を形成した。次いで、蒸着法を用いて、ジメチルキナクリドン薄膜 100 nm、メチルペリレン薄膜 100 nm、無水ナフタレン薄膜 600 nm を順次蒸着した後、スパッタ法により膜厚 200 nm の ITO 薄膜 52 を成膜し、第 2 の有機光電変換素子 21 とした。

【0072】

そして、第 2 の有機光電変換層 21 上に、膜厚 600 nm のジメチルキナクリドン薄膜を蒸着法により成膜し、第 2 のカラーフィルタ 25 とした。

20

【0073】

更に、厚さ 0.7 mm の無アルカリガラス基板上に、酸化亜鉛を半導体層に用いた薄膜ランジスタ回路を作製した。このランジスタ回路上にスパッタ法を用いて膜厚 200 nm の画素分割された ITO 電極 53 を形成した。次いで、蒸着法を用いて、亜鉛フタロシアニン薄膜 100 nm、チタニルフタロシアニン薄膜 100 nm、無水ナフタレン薄膜 600 nm を順次蒸着した後、スパッタ法により膜厚 200 nm の ITO 薄膜 52 を成膜し、第 3 の有機光電変換層 31 とした。

【0074】

最後に、光の入射側から、第 1 の有機光電変換層 11、第 1 のカラーフィルタ 15、第 2 の有機光電変換層 21、第 2 のカラーフィルタ 25、第 3 の有機光電変換層 31 の順になるように、基板を重ねた。

30

【0075】

3 つの有機光電変換層 11、21、31 の電極 52、53 間にそれぞれ 5 V、1 V、4 V の電圧を印加した状態で、 $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ のエネルギーの単波長光を入射し、選択画素において入射光波長に対する有機光電変換層 11、21、31 の出力を測定したところ、図 7 と同様の結果を得ることができた。つまり、図 6 に示した比較例の結果と比較して、色分解特性が向上し、本実施例に係る光電変換素子の効果を確認することができた。

【0076】

このように、第 1 の有機光電変換層 11、第 2 の有機光電変換層 21 及び第 3 の有機光電変換層 31 の電極 52、53 の一方を画素電極として構成した場合にも、光電変換素子 41 の色分解特性を向上させることができ。

40

【0077】

実施形態 1 及び実施形態 2、実施例 1 及び実施例 2 で説明したように、第 1 の有機光電変換層 10、11、第 2 の有機光電変換層 20、21 及び第 3 の有機光電変換層 30、31 の電極 50 ~ 54 の構成は、光電変換により発生した電荷を読み出すことができれば、用途に応じて種々の構成とすることができ、実施形態 1 及び実施形態 2、実施例 1 及び実施例 2 で説明した電極構成以外の構成とすることも可能である。

【0078】

なお、実施形態 1 及び実施形態 2、実施例 1 及び実施例 2 においては、有機光電変換層を 3 色に対応させた構成としたが、波長範囲を分けて光電変換する用途を有する総ての光

50

電変換素子に適用できるので、２つ以上の有機光電変換素子１０、２０を備えていれば、本発明の作用効果を奏することができる。また、実施形態１及び実施形態２、実施例１及び実施例２においては、対象とする波長範囲を赤色、緑色、青色の３原色としたが、用途に応じて、他の色を光電変換の対象としてもよい。

【００７９】

また、実施形態１及び実施形態２、実施例１及び実施例２においては、第１の有機光電変換層１０、１１、第１のカラーフィルタ１５、第２の有機光電変換層２０、２１、第２のカラーフィルタ２５及び第３の有機光電変換層３０、３１は、波長の短い色から順に青色、緑色、赤色を各々吸収するように配置した例を挙げて説明したが、この順序は、逆であってもよい。例えば、第１の有機光電変換層１０、１１及び第１のカラーフィルタで波長の最も長い赤色光を吸収し、第２の有機光電変換層２０、２１及び第２のカラーフィルタ２５で次に波長の長い緑色光を吸収し、第３の有機光電変換層３０、３１で最も波長の短い青色光を吸収するような配置構成としてもよい。このような配置構成としても、波長の接近した２色を高効率で分離できるので、高い色分解能を実現することができる。

10

【００８０】

更に、実施形態１及び実施形態２、実施例１及び実施例２においては、有機材料を用いた有機光電変換素子を用いた例を挙げて説明したが、積層型の光電変換素子であれば、無機光電変換素子を含めて、種々の光電変換素子に適用することができる。

【００８１】

以上、本発明の好ましい実施形態について詳説したが、本発明は、上述した実施形態に制限されることはなく、本発明の範囲を逸脱することなく、上述した実施形態に種々の変形及び置換を加えることができる。

20

【産業上の利用可能性】

【００８２】

本発明は、光電変換素子全般に利用することができ、例えば、撮像素子に利用することができる。

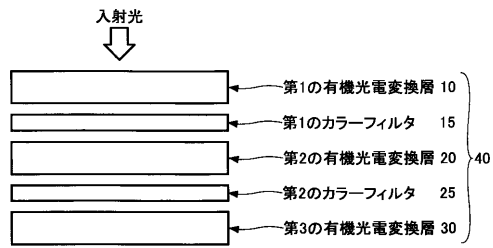
【符号の説明】

【００８３】

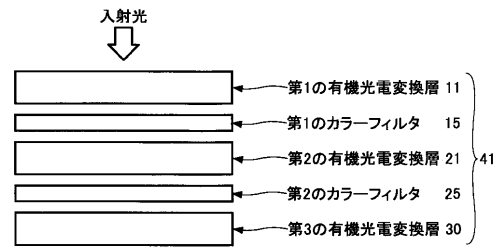
- １０、１１ 第１の有機光電変換層
- １５ 第１のカラーフィルタ
- ２０、２１ 第２の有機光電変換層
- ２５ 第２のカラーフィルタ
- ３０、３１ 第３の有機光電変換層
- ４０、４１ 光電変換素子
- ５０、５１、５２、５３ 電極
- ６０ 電源
- ６１ 電流計

30

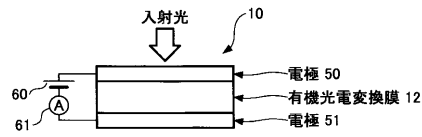
【図 1】



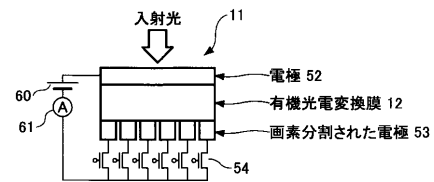
【図 3】



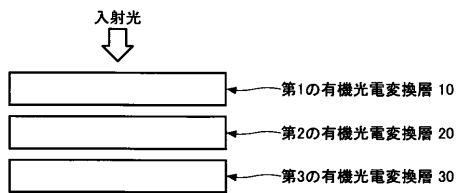
【図 2】



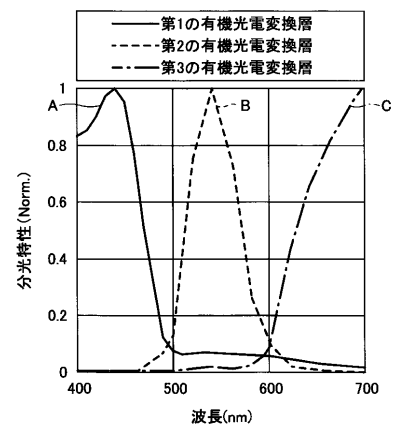
【図 4】



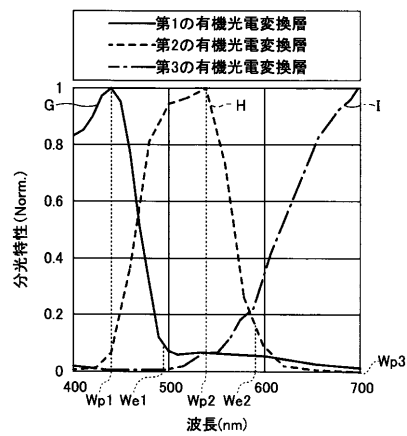
【図 5】



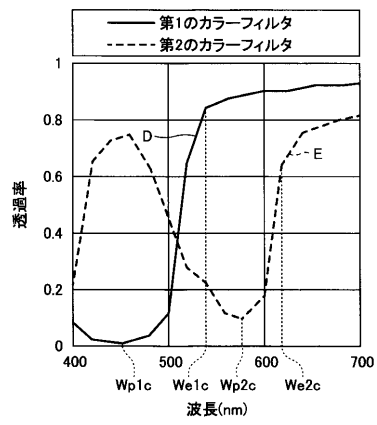
【図 7】



【図 6】



【図 8】



【図 9】

