

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6834400号
(P6834400)

(45) 発行日 令和3年2月24日(2021.2.24)

(24) 登録日 令和3年2月8日(2021.2.8)

(51) Int.Cl.			F I		
HO 1 L	27/146	(2006.01)	HO 1 L	27/146	E
HO 1 L	51/42	(2006.01)	HO 1 L	31/08	T
HO 1 L	31/10	(2006.01)	HO 1 L	31/10	A

請求項の数 18 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2016-227291 (P2016-227291)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成28年11月22日(2016.11.22)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2018-85427 (P2018-85427A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成30年5月31日(2018.5.31)	(74) 代理人	100112874
審査請求日	令和1年10月15日(2019.10.15)		弁理士 渡邊 薫
		(72) 発明者	氏家 康晴
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	室山 雅和
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	坂東 雅史
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撮像素子、積層型撮像素子、撮像装置及び電子装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

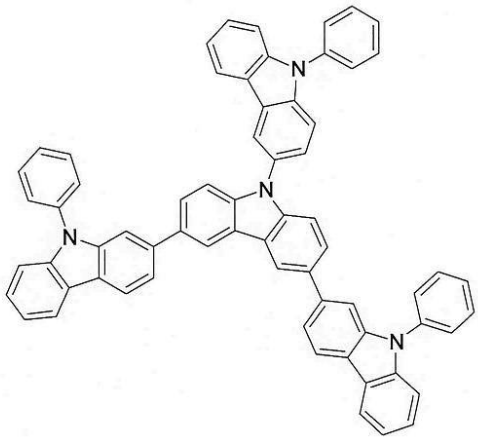
少なくとも、第1電極と、第1バッファ層と、光電変換層と、第2電極とが、この順で積層され、

該第1バッファ層がインドロカルバゾール誘導体を含み、

前記インドロカルバゾール誘導体が、下記の化合物A、化合物B、化合物C、化合物D及び化合物Eからなる群から選ばれる1つの化合物である、撮像素子。

【化 1】

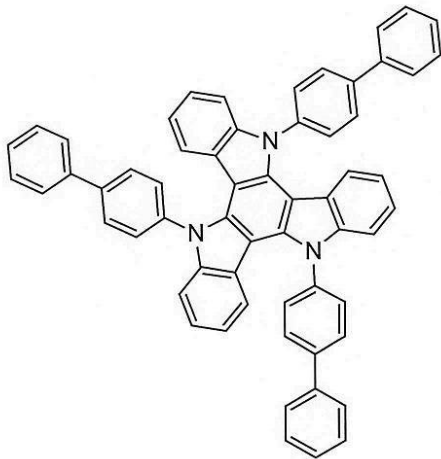
化合物A



10

【化 2】

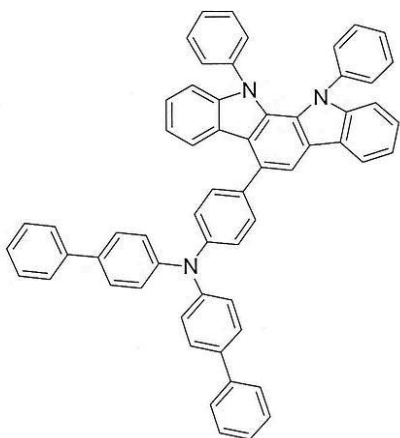
化合物B



20

【化 3】

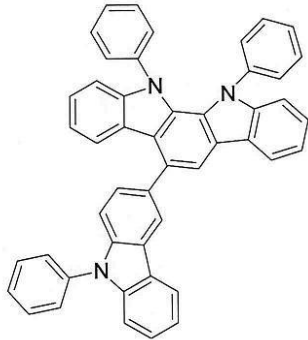
化合物C



40

【化4】

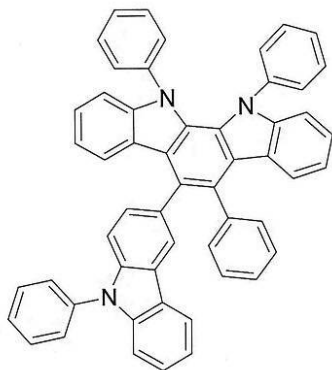
化合物D



10

【化5】

化合物E



20

【請求項2】

前記第1バッファ層が有するHOMOレベルと、前記光電変換層に含まれる材料が有する最も浅いHOMOレベル又は仕事関数との差が、 $\pm 0.2 \text{ eV}$ の範囲にある、請求項1に記載の撮像素子。

30

【請求項3】

前記光電変換層に含まれる材料が有する最も浅いHOMOレベル又は仕事関数が $-5.6 \text{ eV} \sim -5.7 \text{ eV}$ である、請求項1又は2に記載の撮像素子。

【請求項4】

前記光電変換層が、結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、結晶セレン、アモルファスセレン、及び、カルコパライト系化合物であるCIGS (CuInGaSe)、CIS (CuInSe_2)、 CuInS_2 、 CuAlS_2 、 CuAlSe_2 、 CuGaS_2 、 CuGaSe_2 、 AgAlS_2 、 AgAlSe_2 、 AgInS_2 、 AgInSe_2 、又は、III-V族化合物であるGaAs、InP、AlGaAs、InGaP、AlGaInP、InGaAsP、更には、CdSe、CdS、 In_2Se_3 、 In_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2S_3 、ZnSe、ZnS、PbSe、PbSの化合物半導体、又は、これらの材料から成る量子ドットである、請求項1から3のいずれか一項に記載の撮像素子。

40

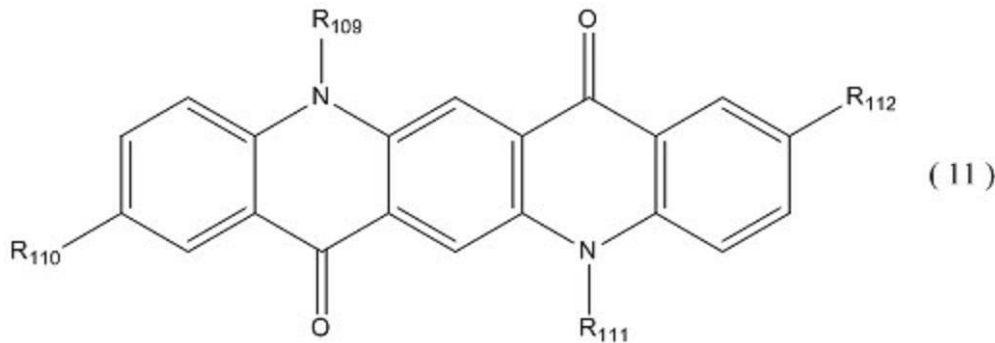
【請求項5】

前記光電変換層が、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、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン誘導体、ピセン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、フタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、複素環化合物を配位子とする金属錯体、ベンゾチエノチオフェン(BTBT)誘導体、ジナフトチエノチオフェン(DNTT)誘導

50

体、ジアントラセノチエノチオフェン(DATT)誘導体、ベンゾビスベンゾチオフェン(BBBT)誘導体、チエノビスベンゾチオフェン(TBBT)誘導体、ジベンゾチエノビスベンゾチオフェン(DBTBT)誘導体、ジチエノベンゾジチオフェン(DTBDT)誘導体、ジベンゾチエノジチオフェン(DBTDT)誘導体、ベンゾジチオフェン(BDT)誘導体、ナフトジチオフェン(NDT)誘導体、アントラセノジチオフェン(ADT)誘導体、テトラセノジチオフェン(TDT)誘導体、ペンタセノジチオフェン(PDT)誘導体、及び下記一般式(11)で表される化合物、p型有機半導体よりもHOMOLEベル及びLUMOLEベルが大きい有機半導体、透明な無機金属酸化物、並びにピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、イソキノリン、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、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズオキサゾール、カルバゾール、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、有機金属錯体やサブフタロシアニン誘導体、フラーレン及びフラーレン誘導体を含む窒素原子、酸素原子、硫黄原子、分子骨格の一部に有する有機分子、有機金属錯体、及びサブフタロシアニン誘導体を含む複素環化合物からなる群から選ばれる少なくとも2種の材料を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の撮像素子。

【化6】



(該一般式(11)中、 $R_{109} \sim R_{112}$ は、各々独立に、水素基、アルキル基、アリール基、アリールアミノ基、又はカルバゾリル基であり、該アルキル基、該アリール基、該アリールアミノ基、及び該カルバゾリル基は、置換基を有していても、有していなくてもよい。)

【請求項6】

前記第1バッファ層の吸収スペクトルが、425nm以下の波長に吸収極大を有する、請求項1から5のいずれか一項に記載の撮像素子。

【請求項7】

前記第1電極及び前記第2電極が透明導電性材料からなる、請求項1から6のいずれか一項に記載の撮像素子。

【請求項8】

前記透明導電性材料が金属酸化物である、請求項7に記載の撮像素子。

【請求項9】

前記金属酸化物が、ITO、IGO、IZO、IGZO、AZO及びGZOからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項8に記載の撮像素子。

【請求項10】

前記第1電極及び前記第2電極のいずれか一方が透明導電性材料からなり、他方が金属材料からなる、請求項1から6のいずれか一項に記載の撮像素子。

【請求項11】

前記透明導電性材料が金属酸化物である、請求項10に記載の撮像素子。

【請求項12】

前記金属酸化物が、ITO、IGO、IZO、IGZO、AZO及びGZOからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項11に記載の撮像素子。

【請求項 13】

前記第1電極が透明導電性材料からなり、前記第2電極が、Al、Al-Si-Cu又はMg-Agからなる、請求項1から6のいずれか一項に記載の撮像素子。

【請求項 14】

前記第1電極が、Al-Nd又はAl-Sm-Cuからなり、前記第2電極が、透明導電性材料からなる、請求項1から6のいずれか一項に記載の撮像素子。

【請求項 15】

請求項1から9のいずれか一項に記載の撮像素子の少なくとも2つが積層されてなる、積層型撮像素子。

【請求項 16】

請求項1から14のいずれか一項に記載の撮像素子を複数で備える、撮像装置。

10

【請求項 17】

請求項15に記載の積層型撮像素子を複数で備える、撮像装置。

【請求項 18】

請求項16又は17に記載の撮像装置を備える、電子装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、撮像素子、積層型撮像素子、撮像装置及び電子装置に関する。

【背景技術】

20

【0002】

近年、デジタルカメラ、ビデオカムコーダに止まらず、スマートフォン用カメラ、監視向けカメラ、自動車用のバックモニター、衝突防止用センサとしても撮像素子の応用が拡がり、注目されている。様々な用途に対応するために、撮像素子の性能の向上、機能の多様化が図られ、また、進化を続けている。

【0003】

例えば、一对の電極の間に、昇華精製された有機化合物を含む有機光電変換層と、一方の電極と該有機光電変換層との間に有機正孔ブロッキング層とを配置した有機光電変換素子と、光照射時に該有機光電変換層に $1.0 \times 10^5 \text{ V/cm} \sim 1.0 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電圧を印加する電圧印加部と、を有するセンサであって、該正孔ブロッキング層のイオン化ポテンシャルが、隣接する一方の電極の仕事関数より 1.3 eV 以上大きく、かつ、該正孔ブロッキング層の電子親和力が、隣接する有機光電変換層の電子親和力と同等か、もしくはそれより大きいことを特徴とするセンサが提案されている（特許文献1を参照）。

30

【0004】

また、導電性薄膜、有機光電変換膜、ブロッキング層及び透明導電性薄膜を含んでなる光電変換素子であって、該有機光電変換膜が、ガラス転移点(Tg)が 100 以上のp型有機光電変換材料であってアモルファス膜を形成するp型有機光電変換材料を含有し、該ブロッキング層が、Tgが 140 以上であるブロッキング材料を含有することを特徴とする光電変換素子が提案されている（特許文献2を参照）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許4677314号公報

【特許文献2】特開2011-187937号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1～2で提案された技術では、画質の更なる向上や、信頼性の更なる向上が図れないおそれがある。

50

【0007】

そこで、本技術は、このような状況に鑑みてなされたものであり、画質を更に向上させることや、信頼性を更に向上させることを実現できる撮像素子、積層型撮像素子、撮像装置及び電子装置を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上述の目的を解決するために鋭意研究を行った結果、撮像素子にインドロカルバゾール誘導体を用いることによって、驚くべきことに、画質や信頼性を飛躍的に向上させることに成功し、本技術を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本技術では、まず、少なくとも、第1電極と、第1バッファ層と、少なくともp型半導体を含む光電変換層と、第2電極とが、この順で積層され、該第1バッファ層がインドロカルバゾール誘導体を含む、撮像素子を提供する。光電変換層は有機光電変換層でもよいし、無機光電変換層でもよい。

【0010】

前記インドロカルバゾール誘導体が、1分子内に少なくとも2つのインドール環を含んでよい。

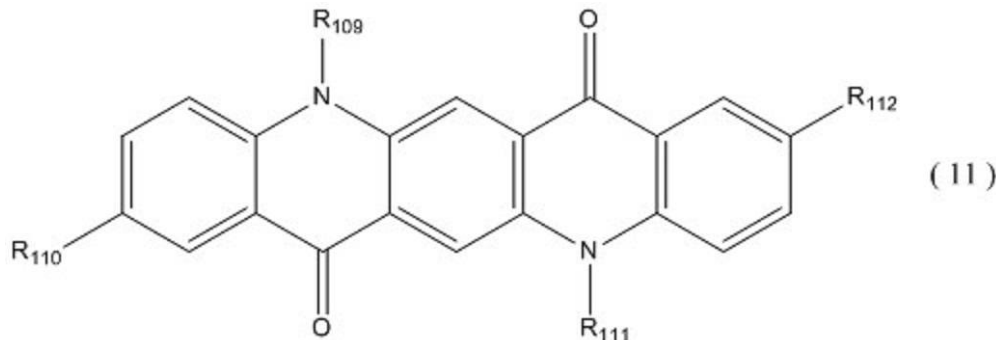
前記第1バッファ層が有するHOMOレベルと、前記p型半導体が有するHOMOレベル又は仕事関数との差が、 $\pm 0.2 \text{ eV}$ の範囲でよい。

前記p型半導体のHOMOレベル又は仕事関数が $-5.6 \text{ eV} \sim -5.7 \text{ eV}$ でよい。

前記p型半導体が、下記一般式(11)で表される化合物を含んでよい。

【0011】

【化1】



(該一般式(11)中、 $R_{109} \sim R_{112}$ は、各々独立に、水素基、アルキル基、アリール基、アリールアミノ基、又はカルバゾリル基であり、該アルキル基、該アリール基、該アリールアミノ基、及び該カルバゾリル基は、置換基を有していても、有していなくてもよい。)

【0012】

前記第1バッファ層の吸収スペクトルが、 425 nm 以下の波長に吸収極大を有してよい。

【0013】

前記第1電極及び前記第2電極が透明導電性材料からなってよい。

前記第1電極及び前記第2電極のいずれか一方が透明導電性材料からなってよく、他方が金属材料からなってよい。

前記第1電極が透明導電性材料からなってよく、前記第2電極が、 Al 、 Al-Si-Cu 又は Mg-Ag からなってよい。

前記第1電極が、 Al-Nd 又は Al-Sm-Cu からなってよく、前記第2電極が透明導電性材料からなってよい。

【0014】

前記透明導電性材料が金属酸化物でよい。

前記金属酸化物が、 ITO 、 IGO 、 IZO 、 IGZO 、 AZO 及び GZO からなる群

10

20

30

40

50

から選ばれる少なくとも1種でよい。

【0015】

また、本技術では、本技術に係る撮像素子の少なくとも2つが積層されてなる、積層型撮像素子を提供する。

【0016】

さらに、本技術では、本技術に係る撮像素子を複数で備える、撮像装置を提供し、そして、本技術に係る積層型撮像素子を複数で備える、撮像装置を提供する。

【0017】

またさらに、本技術では、本技術に係る撮像装置を備える、電子装置を提供する。

【発明の効果】

10

【0018】

本技術によれば、画質や信頼性を向上させることができる。なお、ここに記載された効果は、必ずしも限定されるものではなく、本技術中に記載されたいずれかの効果であってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、本技術を適用した第1の実施形態の撮像素子の構成例を示す図である。

【図2】図2A及びBは、本技術を適用した第1の実施形態の撮像素子の構成例を示す断面図である。

【図3】図3は、実施例で用いた評価用の撮像素子の一部の断面図である。

20

【図4】図4は、インドロカルバゾール誘導体からなる第1パツファ層の好適膜厚(10nm)における光吸収率を示す図である。

【図5】図5は、本技術を適用した撮像装置の使用例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本技術を実施するための好適な形態について説明する。以下に説明する実施形態は、本技術の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本技術の範囲が狭く解釈されることはない。

【0021】

なお、説明は以下の順序で行う。

30

1. 撮像素子の概要
2. 第1の実施形態(撮像素子)
3. 第2の実施形態(積層型撮像素子)
4. 第3の実施形態(撮像装置)
5. 第4の実施形態(電子装置)
6. 本技術を適用した撮像装置の使用例

【0022】

< 1. 撮像素子の概要 >

まず、本技術に係る撮像素子の概要について説明をする。

次世代技術の1つとして、無機半導体材料による光電変換ではなく、有機半導体材料による光電変換を挙げることができる。なお、このような撮像素子を、「有機撮像素子」と称する。また、複数の有機半導体層を積層することで赤色、緑色及び青色に対応する分光感度を有する撮像素子(「積層型撮像素子」と称する。)が開発されつつあり、注目されている。このような積層型撮像素子は、色分解光学系が不要であり、1つの画素から赤色、緑色及び青色に対応した3種類の電気信号(画像信号)が取り出せるので、光利用率が高く、開口が拡がり、モアレのような偽信号が発生し難い。通常のカラフィルタを備えた撮像素子ではカラフィルタの透過吸収により、入射光の約40%が失われると云われている。

40

【0023】

ところで、現在、シリコン(Si)を光電変換材料として用いた撮像素子が主流である

50

。そして、記録密度向上のための画素の微細化が進み、画素サイズはほぼ $1 \mu\text{m}$ に到達している。Si の光吸収係数は可視光領域で 10^3 乃至 10^4 cm^{-1} 程度であり、撮像素子における光電変換層は、シリコン半導体基板において、通常、深さ $3 \mu\text{m}$ 以上の所に位置する。ここで、画素サイズの微細化が進むと、画素サイズと光電変換層の深さのアスペクト比が大きくなる。その結果、隣接画素からの光漏れや、光の入射角が制限され、撮像素子の性能低下に繋がる。このような問題の解決策として、吸収係数の大きい有機材料が注目されている。有機材料の可視光領域における吸収係数は、 10^5 cm^{-1} 程度、あるいは、それ以上であり、有機撮像素子あるいは積層型撮像素子にあっては、光電変換層の厚さを薄くすることができ、偽色を抑えつつ、感度の向上、画素数の増加が可能と考えられ、開発が鋭意進められている。

10

【0024】

有機撮像素子の実用化には様々な課題が存在するが、光電変換効率、暗電流、明電流と暗電流の比である SN 比、残像特性、製造プロセス上の耐熱性の初期特性については、少なくとも全ての項目で商品化に求められる基準をクリアする必要がある。これらの初期特性の課題を解決すべく、様々な検討がなされている。例えば、陽極側のバッファ層の電子親和力が隣接する電極の仕事関数よりも 1.3 eV 以上小さく、かつ、電子プロッキング層（本技術の第 1 バッファ層）の仕事関数が隣接する光電変換層の仕事関数と同等かそれより小さいといった条件を満たすことで、光電変換効率と応答性（残像特性）を向上させるために外部から電圧を印加しても暗電流を増大させない、つまり、明電流と暗電流との比である SN 比と応答特性との両立が図れる技術がある。また、有機光電変換膜がガラス

20

【0025】

有機化合物の特性および有機半導体物理から考えると、上記 2 つの技術は理に適っているが、実際に検討してみると、後で実施例に示すように必ずしもそうではないことが分かってきた。更に製品として使用されることを考えた場合、電圧の連続印加、製品筐体中での発熱、撮影時の外光等の負荷に対する信頼性の確保が必要になり、初期特性と信頼性とを同時に満たす有機撮像素子は未だ開発中であり、両特性を両立する材料および新技術を見出すことが課題である。

30

【0026】

本発明者らは鋭意開発し、有機撮像素子の第 1 バッファ層にインドロカルバゾール誘導体を用いることで、SN 比、残像特性等の初期特性が優れるだけでなく、光、電圧及び熱の 3 つの負荷を同時に連続的に加えた信頼性試験においても電気特性の劣化を抑制できることを見出した。

【0027】

インドロカルバゾール誘導体は、有機電界発光素子の正孔輸送材料としての応用が試みられている。6 種類のインドロカルバゾール異性体を用いた、有機電界発光素子への応用に関して 20 V 未満の電圧印加耐性、及び 45 以上の駆動安定性についての技術があるが、撮像素子への応用についての技術はない。また、この技術においては、当該インドロカルバゾール骨格の中央部に配されるベンゼン環数が $1 \sim 3$ と規定されており、有機撮像素子及び積層型撮像素子で必要とされる可視光域での吸収特性、言い換えれば、 400 nm から 700 nm の波長を有する光を可能な限り吸収しない第 1 バッファ層の透明性については配慮されていないし、正孔輸送層として用いた場合の分光特性については考慮されていない。

40

【0028】

本技術は、以上の状況に基づくものであり、少なくとも、第 1 電極と、第 1 バッファ層と、少なくとも p 型半導体を含む光電変換層と、第 2 電極とが、この順で積層され、該第 1 バッファ層がインドロカルバゾール誘導体を含む、撮像素子を用いることによって、画

50

質を更に向上させることや、信頼性を更に向上させることを実現でき、特に、画質と信頼性との更なる向上の両立を実現することができる。

【 0 0 2 9 】

< 2 . 第 1 の実施形態 (撮像素子) >

本技術に係る第 1 の実施形態の撮像素子は、少なくとも、第 1 電極と、第 1 バッファ層と、少なくとも p 型半導体を含む光電変換層と、第 2 電極とが、この順で積層され、該第 1 バッファ層がインドロカルバゾール誘導体を含む、撮像素子である。

【 0 0 3 0 】

本技術に係る第 1 の実施形態の撮像素子は、撮像素子に含まれる第 1 バッファ層にインドロカルバゾール誘導体を用いることで、画像特性、特に S/N 比及び残像特性の初期特性が優れるだけでなく、「光、電圧、熱」の 3 つの負荷を同時に連続的に加えた信頼性試験においても電気特性の劣化の抑制を可能とする信頼性の向上を図ることができる。

10

【 0 0 3 1 】

図 1 に、本技術に係る第 1 の実施形態の撮像素子 1 (図 1 中では撮像素子 1 - 1 である。) を示す。図 1 に示される撮像素子 1 - 1 において、光が照射され、光電変換層 2 3 が光励起され、正孔 (ホール) と電子とがキャリア分離される。そして、正孔が取り出される第 1 電極を陽極 2 1、電子が取り出される第 2 電極を陰極 2 5 とする。撮像素子 1 - 1 は、第 2 バッファ層 2 4 を含んでよく、第 1 電極 (陽極) 2 1 と、第 1 バッファ層 2 2 と、少なくとも p 型半導体を含む光電変換層 2 3 と、第 2 バッファ層 2 4 と、第 2 電極 (陰極) 2 5 とが、この順で積層されている。

20

【 0 0 3 2 】

図 2 に、本技術に係る第 1 の実施形態の撮像素子 1 (図 2 A 中では撮像素子 1 - 2 である。図 2 B 中では撮像素子 1 - 3 である。) を示す。図 2 A に示される撮像素子 1 - 2 において、第 2 バッファ層 2 4 が含まれてよく、基板 2 0 上に、第 1 電極 (陽極) 2 1、第 1 バッファ層 2 2、少なくとも p 型半導体を含む光電変換層 2 3、第 2 バッファ層 2 4、第 2 電極 (陰極) 2 5 とが、この順で積層されている。撮像素子 1 - 2 では、第 2 電極 (陰極) 2 5 から光が入射される。図 2 B に示される撮像素子 1 - 3 において、第 2 バッファ層 2 4 が含まれてよく、基板 2 0 上に、第 2 電極 (陰極) 2 5、第 2 バッファ層 2 4、少なくとも p 型半導体を含む光電変換層 2 3、第 1 バッファ層 2 2、第 1 電極 (陽極) 2 1 とが、この順で積層されている。撮像素子 1 - 3 では、第 1 電極 (陽極) 2 1 から光が入射される。

30

【 0 0 3 3 】

[第 1 バッファ層]

第 1 バッファ層 2 2 はインドロカルバゾール誘導体を含む。第 1 バッファ層 2 2 は、インドロカルバゾール誘導体から構成されてもよいし、インドロカルバゾール誘導体と、インドロカルバゾール誘導体以外の少なくとも 1 種の材料とから構成されていてもよい。第 1 バッファ層 2 2 の膜厚は任意の厚みでよいが、5 nm 以上 50 nm 以下が好ましく、5 nm 以上 25 nm 以下がより好ましい。

【 0 0 3 4 】

第 1 バッファ層 2 2 は透明性を有してよく、すなわち、可視光域の吸収がなくてよい。第 1 バッファ層 2 2 が透明性を有することによって、光電変換層 2 3 による光吸収を阻害しない効果を奏する。したがって、第 1 バッファ層 2 2 の吸収スペクトルが、425 nm 以下の波長に吸収極大を有することが好ましく、400 nm 以下の波長に吸収極大を有することがより好ましい。

40

【 0 0 3 5 】

[インドロカルバゾール誘導体]

インドロカルバゾール誘導体は、1 分子内に少なくとも 2 つのインドール環を含むことが好ましく、下記に示される一般式 (1) ~ (10) で表される化合物であることがより好ましい。

【 0 0 3 6 】

50

インドロカルバゾール誘導体のHOMOレベルと、光電変換層23に含まれるp型半導体のHOMOレベル又は仕事関数が近いと、SN比と残像特性との両立を図ることができる。インドロカルバゾール誘導体のHOMOレベルを考慮すると、光電変換層23に含まれるp型半導体のHOMO又は仕事関数が、例えば $-5.6\text{ eV} \sim -5.7\text{ eV}$ であると光電変換率が更に良好となる。好適には、一般式(11)で示されるキナクリドン誘導体や、ベンゾチエノチオフェン(BTBT)誘導体、ジナフトチエノチオフェン(DNTT)誘導体、ジアントラセノチエノチオフェン(DATT)誘導体、ベンゾビスベンゾチオフェン(BBBT)誘導体、チエノビスベンゾチオフェン(TBBT)誘導体、ジベンゾチエノビスベンゾチオフェン(DBTBT)誘導体、ジチエノベンゾジチオフェン(DTBDT)誘導体、ジベンゾチエノジチオフェン(DBTDT)誘導体、ベンゾジチオフェン(BDT)誘導体、ナフトジチオフェン(NDT)誘導体、アントラセノジチオフェン(ADT)誘導体、テトラセノジチオフェン(TDT)誘導体、ペンタセノジチオフェン(PDT)誘導体に代表されるチエノアセン系材料といった化合物等が用いられる。

【0037】

インドロカルバゾール誘導体を含む第1バッファ層が有するHOMOレベルと、p型半導体が有するHOMOレベル又は仕事関数との差が、 $\pm 0.2\text{ eV}$ の範囲であることが好ましい。この好ましい態様により、SN比及び残像特性の初期特性が更に向上し、「光、電圧、熱」の3つの負荷を同時に連続的に加えた信頼性試験においても電気特性の劣化を更に抑制できる。

【0038】

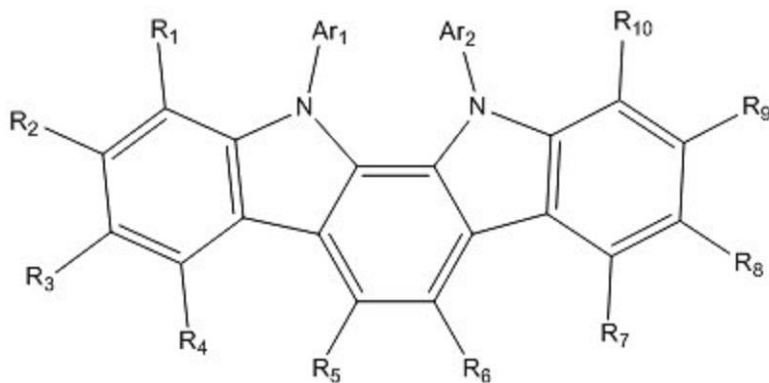
また、分光特性として、インドロカルバゾール骨格は分子内対称性があり、さらに、5員環のピロール環を含むことにより、ベンゼン環のみの縮環と比較し、分子サイズの割に、分子共役長が抑えられ、吸収波長の長波長化が抑制される。このことから可視域での吸収が抑えられ、光電変換層による光吸収を阻害しない。第1バッファ層22にインドロカルバゾール誘導体を用いることで、第1バッファ層22の透明性を担保することができる。

【0039】

さらに、インドロカルバゾール誘導体は、分子全体に占める母骨格の大きさが大きく、母骨格自体の熱、光、電圧による分子回転がなく、母骨格の分子構造変化がないため、熱、光、電圧の3つの負荷が加えられた場合でも第1バッファ層の薄膜形状を維持できる。したがって、撮像素子1にインドロカルバゾール誘導体を用いることで、電圧、温度、及び光の3つの負荷を同時に掛けても撮像素子の劣化が少なく、信頼性を向上させることができる。

【0040】

【化2】



(1)

【0041】

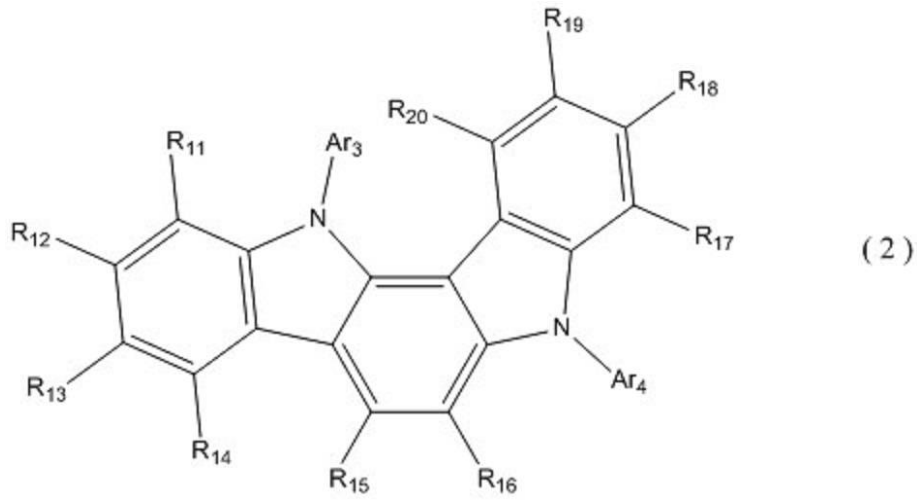
10

20

30

40

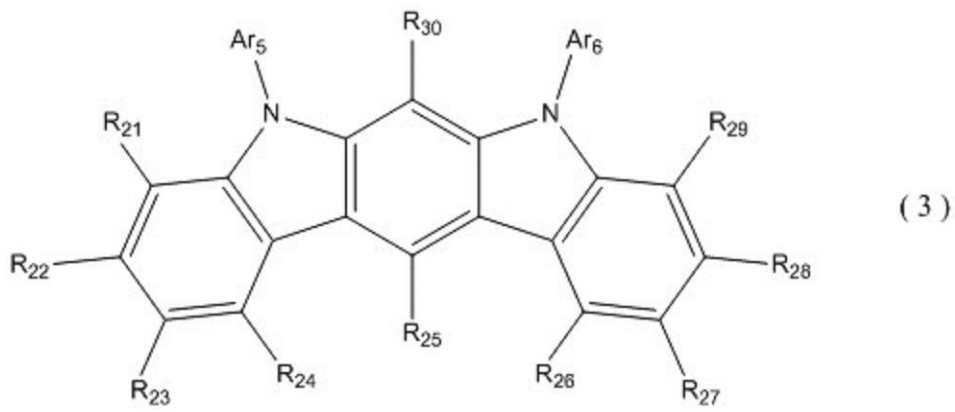
【化3】



10

【0042】

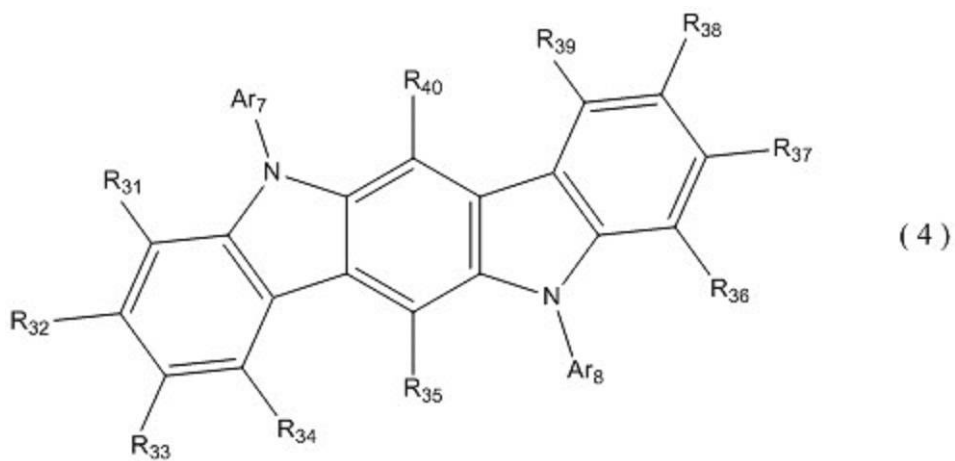
【化4】



20

【0043】

【化5】

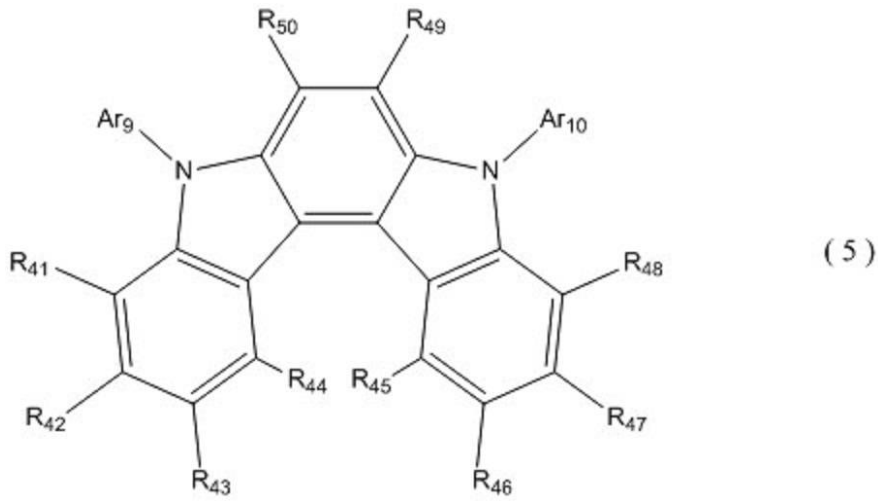


30

40

【0044】

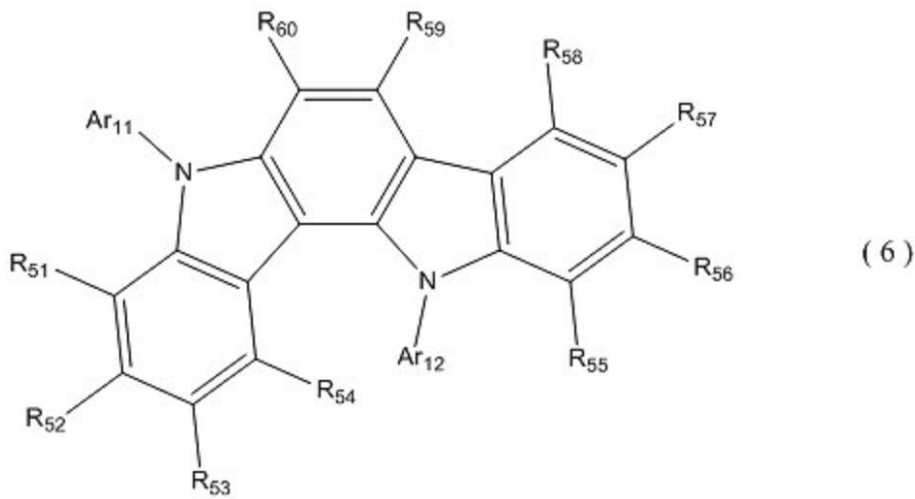
【化6】



10

【0045】

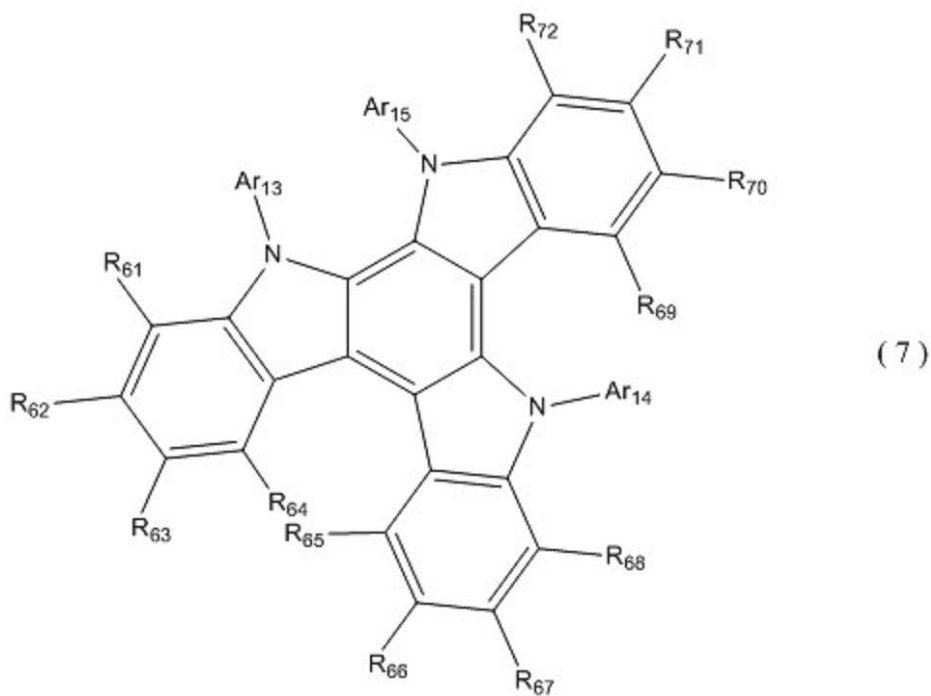
【化7】



20

【0046】

【化8】

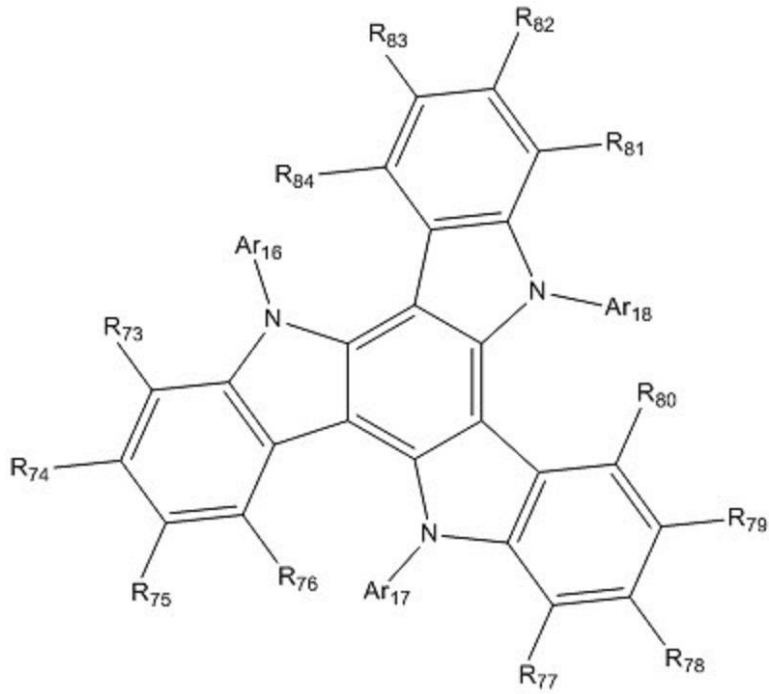


40

【0047】

50

【化9】



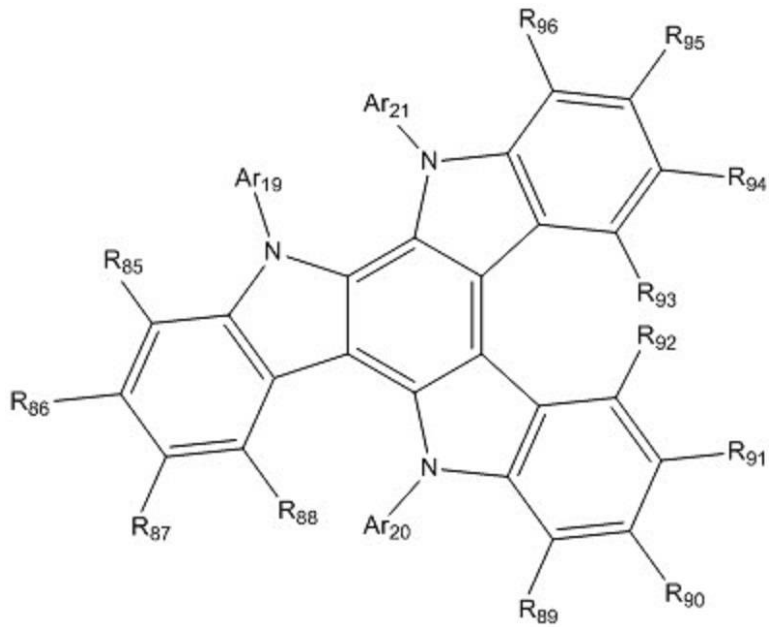
(8)

10

【0048】

【化10】

20

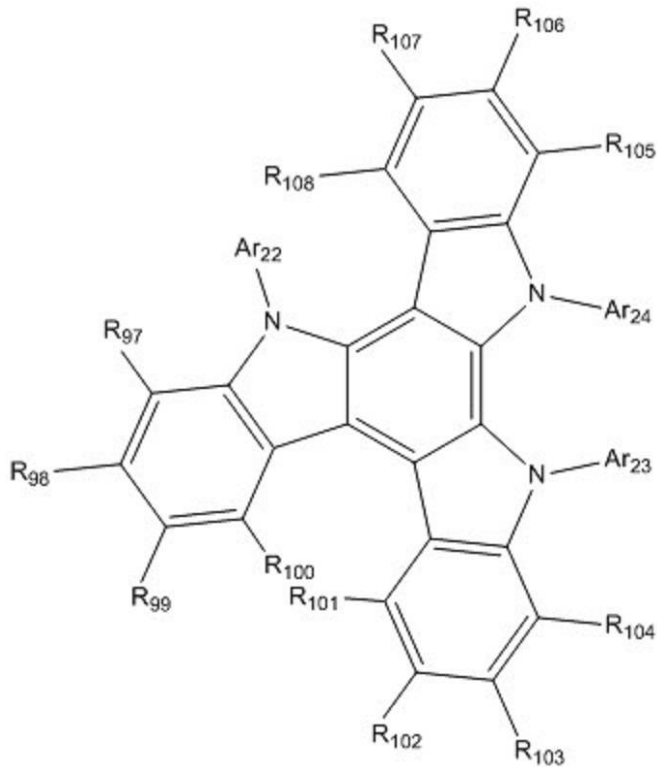


(9)

30

【0049】

【化 1 1】



(10)

10

20

【 0 0 5 0 】

上記一般式(1)~(10)中、 $Ar_1 \sim Ar_{24}$ は、各々独立に、アリアル基であり、該アリアル基は、置換基を有していても、有していなくともよい。 $R_1 \sim R_{108}$ は、各々独立に、水素基、アルキル基、アリアル基、アリアルアミノ基、アリアルアミノ基を置換基としたアリアル基、又はカルバゾリル基であり、該アルキル基、該アリアル基、該アリアルアミノ基、該アリアルアミノ基を置換基としたアリアル基、及び該カルバゾリル基は、置換基を有していても、有していなくともよい。

【 0 0 5 1 】

該アリアル基及び該アリアルアミノ基のアリアル置換基のそれぞれは、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンズイミダゾール基、又はチエニル基であることが好ましい。該アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基であることが好ましい。該アルキル基は、直鎖状のアルキル基でもよいし、分岐型のアルキル基でもよい。

30

【 0 0 5 2 】

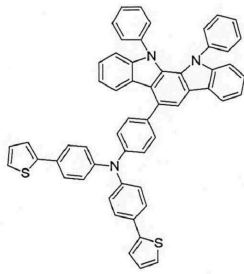
以下に、一般式(1)~(10)で表される化合物の例示化合物100~150を挙げる。なお、一般式(1)~(10)で表される化合物は、これら例示化合物に限定されることはない。

40

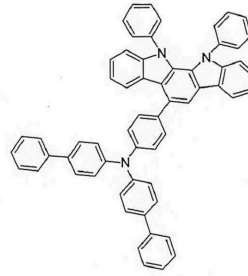
【 0 0 5 3 】

【化 1 2】

(100)

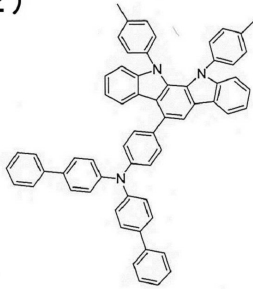


(101)

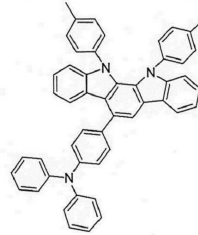


10

(102)

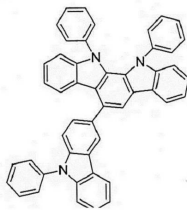


(103)

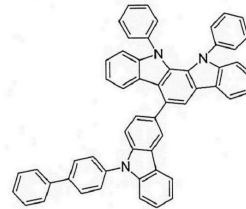


20

(104)

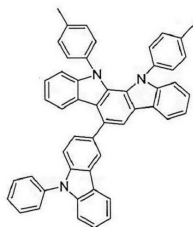


(105)

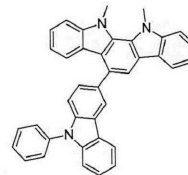


30

(106)



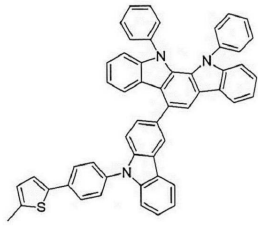
(107)



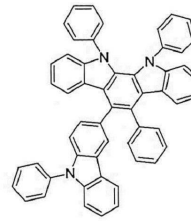
40

【化 1 3】

(108)

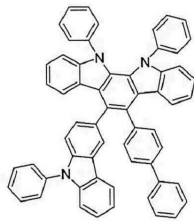


(109)

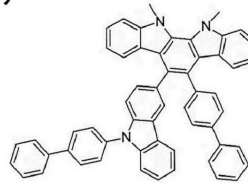


10

(110)

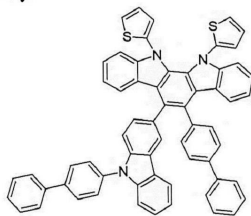


(111)

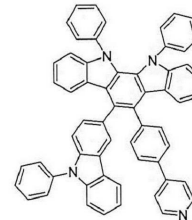


20

(112)

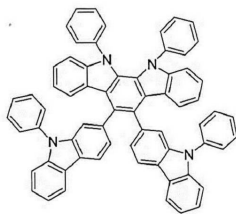


(113)

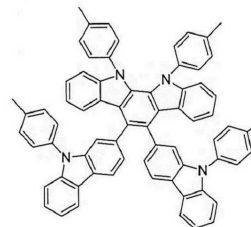


30

(114)



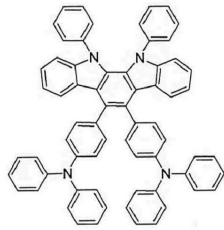
(115)



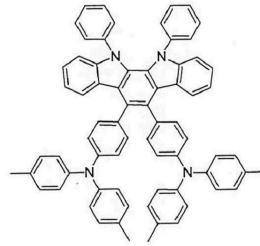
40

【化 1 4】

(116)

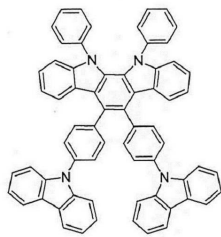


(117)

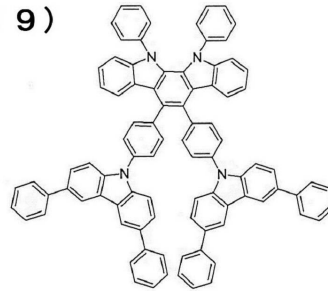


10

(118)

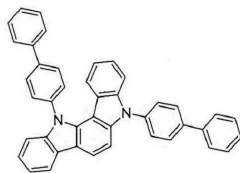


(119)

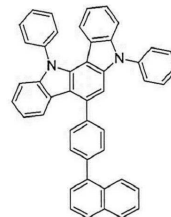


20

(120)

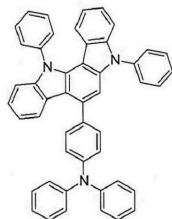


(121)

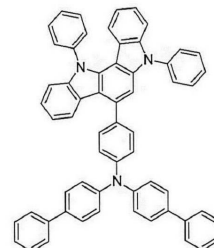


30

(122)



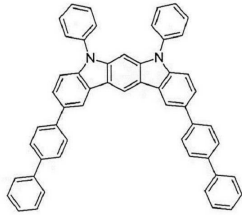
(123)



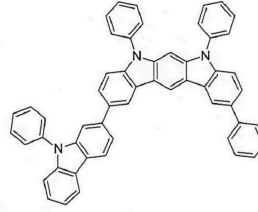
40

【化 1 5】

(124)

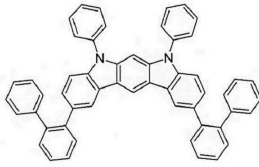


(125)

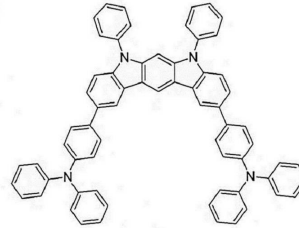


10

(126)

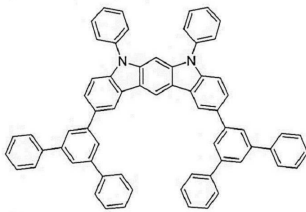


(127)

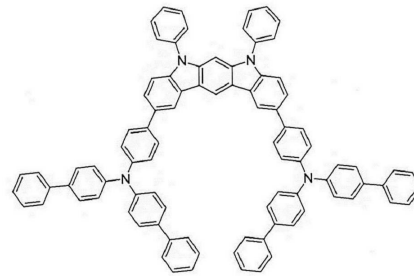


20

(128)

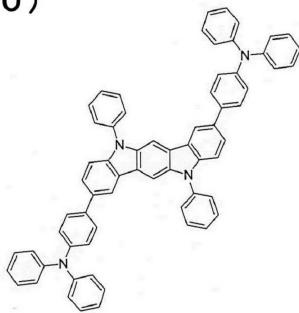


(129)

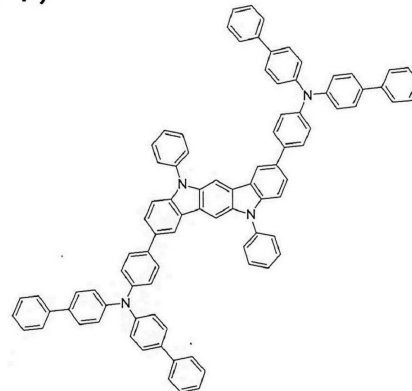


30

(130)



(131)

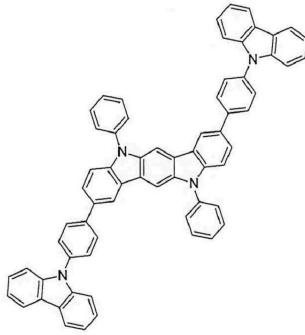


40

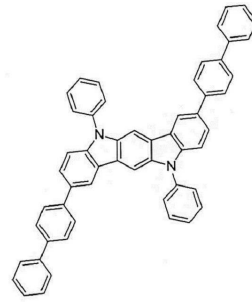
【 0 0 5 7】

【化 1 6】

(132)

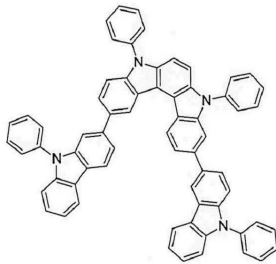


(133)

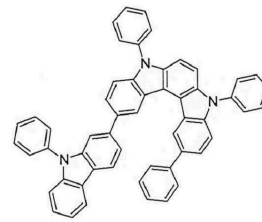


10

(134)

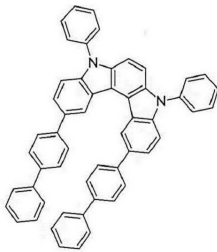


(135)

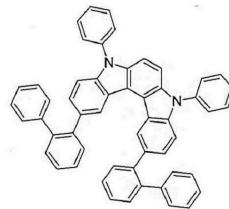


20

(136)

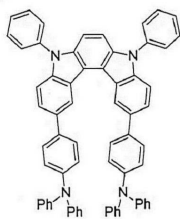


(137)

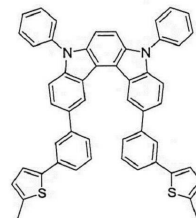


30

(138)



(139)



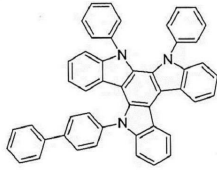
40

【 0 0 5 8】

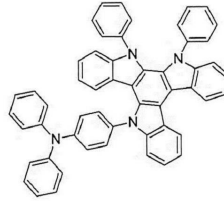
50

【化 1 7】

(140)

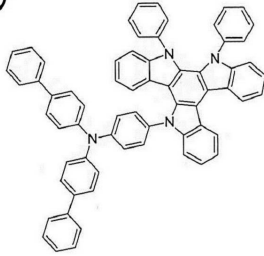


(141)

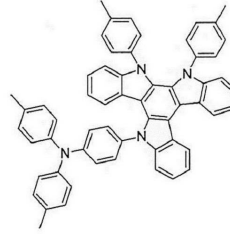


10

(142)

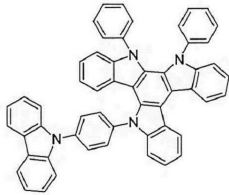


(143)

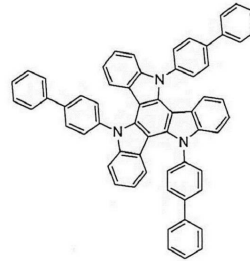


20

(144)

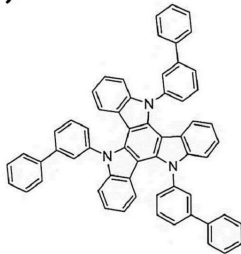


(145)

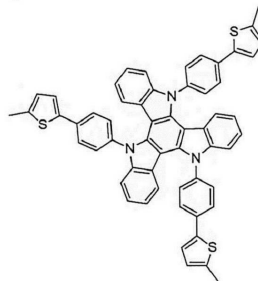


30

(146)



(147)



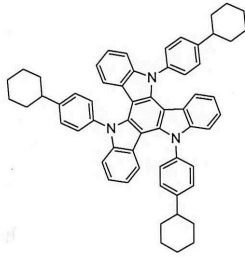
40

【 0 0 5 9 】

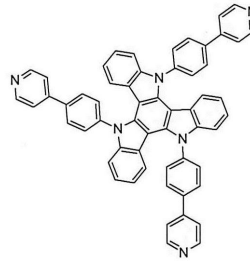
50

【化 18】

(148)

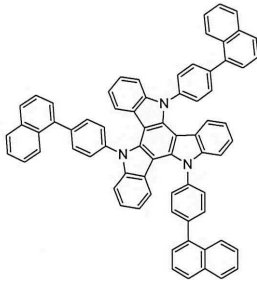


(149)



10

(150)



20

【0060】

〔撮像素子〕

撮像素子1は、少なくともp型半導体を含む光電変換層23を含み、光電変換層23が有機光電変換層である有機撮像素子でもよいし、光電変換層23が無機光電変換層である無機撮像素子でもよい。

【0061】

(有機撮像素子)

有機撮像素子は、同一画素内に青色、緑色、赤色に対応する可視光を吸収する有機光電変換素子を3層、縦に積層し、縦分光方式を取っても良いし、一般的な撮像素子で採用されているベイヤー配列のように3色の画素が平面に配されていてもよい。同一画素内に青色、緑色、赤色に対応する可視光を吸収する有機光電変換素子を3層積層する場合には、青色については425nm~495nmの光を吸収することができ、緑色については495nm~570nmの光を吸収することができ、赤色については620nm~750nmの光を吸収することができる光電変換素子を使用する。3色の光電変換素子の積層順は、光入射方向から青色、緑色、赤色の順番が好ましい。このことは、より短い波長の光が入射表面にて効率良く吸収されることによる。赤色は3色の中では最も長い波長であることから、光入射面から見て最下層が好ましい。緑色については、2色の中では真ん中に配されることが好ましいが、光入射面に対して最上層でも構わない。本縦分光方式の特徴は、ベイヤー配列の素子とは異なり、カラーフィルタを用いて青色、緑色、赤色の分光を行わず、更に青色、緑色、赤色の画素を平面に並べるのではなく、同一画素内で光の入射方向と平行して3色の光電変換素子を積層するため、感度および単位体積当たりの記録密度の向上が可能になる。また、有機材料は吸収係数が高いため、各色の光電変換層の膜厚を従来のSi系光電変換層と比較して薄くでき、隣接画素からの光漏れや、光入射角の制限が緩和される。更に従来のSi系撮像素子は3色の画素間で補間処理を行って色信号を作るため、偽色が生じるが、積層型撮像素子では偽色が抑えられるメリットがある。一方、ベイヤー配列のように3色の画素を平面に配する場合には、カラーフィルタを用いることが一般的であるため、縦分光方式の光電変換層よりは青色、緑色、赤色の分光特性スペックを緩和でき、量産性も縦分光方式よりは向上すると考えられる。

30

40

【0062】

(無機撮像素子)

50

無機撮像素子は、Si系光電変換層を含むことが好ましく、例えば、特開2014-127545に記載されているような裏面照射型の撮像素子が好ましい。

【0063】

[光電変換層]

以下に、光電変換層23について、有機光電変換層と無機光電変換層とに項分けして説明をする。

【0064】

(有機光電変換層)

有機光電変換層を、

(1) p型有機半導体から構成する。

(2) p型有機半導体層/n型有機半導体層の積層構造から構成する。p型有機半導体層/p型有機半導体とn型有機半導体との混合層(バルクヘテロ構造)/n型有機半導体層の積層構造から構成する。p型有機半導体層/p型有機半導体とn型有機半導体との混合層(バルクヘテロ構造)の積層構造から構成する。n型有機半導体層/p型有機半導体とn型有機半導体との混合層(バルクヘテロ構造)の積層構造から構成する。

(3) p型有機半導体とn型有機半導体の混合(バルクヘテロ構造)から構成する。

以上(1)~(3)の3態様のいずれかとすることができる。

なお、p型半導体およびn型半導体は、同じ層に1種含ませてもよいし、2種以上含ませてもよい。例えばバルクヘテロ層を構成する材料は、2種になる場合に加え、3種以上になることも含む。

【0065】

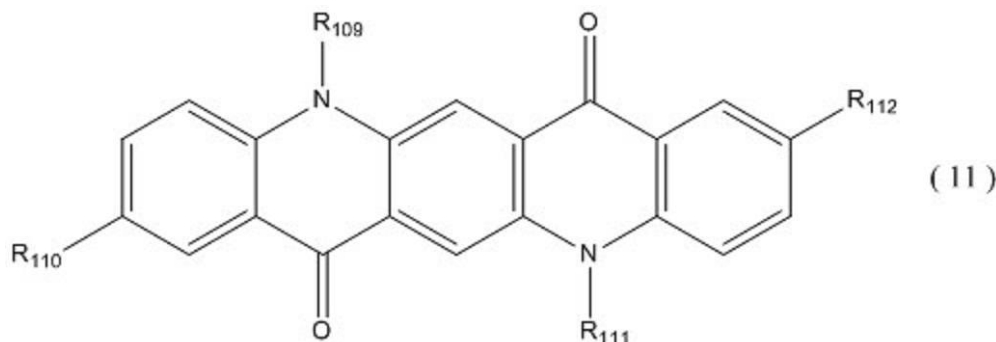
p型有機半導体として、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン誘導体、ピセン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、フタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、複素環化合物を配位子とする金属錯体、ベンゾチエノチオフエン(BTT)誘導体、ジナフトチエノチオフエン(DNTT)誘導体、ジアントラセノチエノチオフエン(DATT)誘導体、ベンゾビスベンゾチオフエン(BBBT)誘導体、チエノビスベンゾチオフエン(TBBT)誘導体、ジベンゾチエノビスベンゾチオフエン(DBTBT)誘導体、ジチエノベンゾジチオフエン(DTBDT)誘導体、ジベンゾチエノジチオフエン(DBTDT)誘導体、ベンゾジチオフエン(BDT)誘導体、ナフトジチオフエン(NDT)誘導体、アントラセノジチオフエン(ADT)誘導体、テトラセノジチオフエン(TDT)誘導体、ペンタセノジチオフエン(PDT)誘導体に代表されるチエノアセン系材料等を挙げることができる。

【0066】

p型半導体の一つであるp型有機半導体は、下記一般式(11)で表される化合物であることが好ましい。

【0067】

【化19】



【0068】

該一般式(11)中、R₁₀₉~R₁₁₂は、各々独立に、水素基、アルキル基、アリール基、アリーールアミノ基、又はカルバゾリル基であり、該アルキル基、該アリーール基、

10

20

30

40

50

該アリールアミノ基、及び該カルバゾリル基は、置換基を有していても、有していなくてもよい。

【0069】

該アリール基及び該アリールアミノ基のアリール置換基のそれぞれは、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンズイミダゾール基、又はチエニル基であることが好ましい。該アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基であることが好ましい。該アルキル基は、直鎖状のアルキル基でもよいし、分岐型のアルキル基でもよい。

10

【0070】

n型有機半導体として、例えば、フラレーン及びフラレーン誘導体、p型有機半導体よりもHOMOレベル及びLUMOレベルが大きい(深い)有機半導体、透明な無機金属酸化物等を挙げることができる。n型有機半導体として、具体的には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する複素環化合物、例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、イソキノリン、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、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズオキサゾール、カルバゾール、ベンゾフラン、ジベンゾフラン等を分子骨格の一部に有する有機分子、有機金属錯体やサブフタロシアニン誘導体、フラレーンおよびフラレーン誘導体等を挙げることができる。有機光電変換層の厚さは、限定するものではないが、例えば、10nm乃至500nm、好ましくは25nm乃至300nm、より好ましくは25nm乃至250nm、更に好ましくは100nm乃至180nmを例示することができる。尚、有機半導体は、p型、n型と分類されることが多いが、p型とは正孔を輸送し易いという意味であり、n型とは電子を輸送し易いという意味であり、無機半導体のように熱励起の多数キャリアとして正孔又は電子を有しているという解釈に限定されない。

20

【0071】

(無機光電変換層)

光電変換層23を構成する無機系材料として、結晶シリコン以外にも、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、結晶セレン、アモルファスセレン、及び、カルコパライト系化合物であるCIGS(CuInGaSe)、CIS(CuInSe₂)、CuInS₂、CuAlS₂、CuAlSe₂、CuGaS₂、CuGaSe₂、AgAlS₂、AgAlSe₂、AgInS₂、AgInSe₂、あるいは又、III-V族化合物であるGaAs、InP、AlGaAs、InGaP、AlGaInP、InGaAsP、更には、CdSe、CdS、In₂Se₃、In₂S₃、Bi₂Se₃、Bi₂S₃、ZnSe、ZnS、PbSe、PbS等の化合物半導体を挙げることができる。加えて、これらの材料から成る量子ドットを無機光電変換層に使用することも可能である。

30

【0072】

(第2バッファ層)

第2電極(陰極)25と光電変換層23との間には、第2バッファ層24を挿入してもよい。第2バッファ層24に用いられる材料としては、第1バッファ層22に用いられる材料の仕事関数よりも大きい(深い)材料が好ましい。例えば、ピリジン、キノリン、アクリジン、インドール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、フェナントロリンのようなNを含む複素環を分子骨格の一部にする有機分子および有機金属錯体で、更に可視光領域の吸収が少ない材料が好ましい。また、5nmから20nm程度の薄い膜で陰極側有機キャリアブロッキング層を形成する場合には、400nmから700nmの可視光領域に吸収を有するC60やC70に代表されるフラレーンおよびその誘導体を用いることも可能である。ただし、本技術の係る第1の実施形態の撮像素子1で使用される第2バッファ層24は、これらに限定されるものではない。

40

50

【 0 0 7 3 】

(第 1 中間層)

第 1 バッファ層 2 2 と、第 1 電極 (陽極) 2 1 又は光電変換層 2 3 との電氣的接合性を向上させるため、あるいは光電変換素子の電気容量を調整するために、第 1 バッファ層 2 2 に隣接して第 1 中間層 (不図示) を含ませてもよい。例えば第 1 中間層には以下の材料を用いることが好ましく、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物、スチリルアミン化合物に代表される芳香族アミン系材料、カルバゾール誘導体、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、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、ペリレン誘導体、ピセン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、フタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ヘキサアザトリフェニレン誘導体、複素環化合物を配位子とする金属錯体、ベンゾチエノチオフェン (B T B T) 誘導体、ジナフトチエノチオフェン (D N T T) 誘導体、ジアントラセノチエノチオフェン (D A T T) 誘導体、ベンゾビスベンゾチオフェン (B B B T) 誘導体、チエノビスベンゾチオフェン (T B B T) 誘導体、ジベンゾチエノビスベンゾチオフェン (D B T B T) 誘導体、ジチエノベンゾジチオフェン (D T B D T) 誘導体、ジベンゾチエノジチオフェン (D B T D T) 誘導体、ベンゾジチオフェン (B D T) 誘導体、ナフトジチオフェン (N D T) 誘導体、アントラセノジチオフェン (A D T) 誘導体、テトラセノジチオフェン (T D T) 誘導体、ペンタセノジチオフェン (P D T) 誘導体に代表されるチエノアセン系材料、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]、ポリアニリン、酸化モリブデン (M o O x)、酸化ルテニウム (R u O x)、酸化バナジウム (V O x)、酸化タングステン (W O x) 等の化合物を例示することができる。特に、電気容量を大幅に低減させる目的で、中間層の膜厚を厚くする場合には、ベンゾチエノチオフェン (B T B T) 誘導体に代表されるチエノアセン系誘導体 (材料) が好ましい。

10

20

【 0 0 7 4 】

(第 1 バッファ層、光電変換層、第 2 バッファ層及び第 1 中間層の成膜方法)

第 1 バッファ層 2 2、光電変換層 2 3、第 2 バッファ層 2 4 及び第 1 中間層の成膜方法として、乾式成膜法及び湿式成膜法を挙げることができる。乾式成膜法として、抵抗加熱あるいは高周波加熱を用いた真空蒸着法、E B 蒸着法、各種スパッタリング法 (マグネトロンスパッタリング法、R F - D C 結合形バイアススパッタリング法、E C R スパッタリング法、対向ターゲットスパッタリング法、高周波スパッタリング法)、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、分子線エピタキシー法、レーザー転写法を挙げることができる。また、C V D 法として、プラズマ C V D 法、熱 C V D 法、M O C V D 法、光 C V D 法を挙げることができる。一方、湿式法として、スピンコート法、インクジェット法、スプレーコート法、スタンプ法、マイクロコンタクトプリント法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、グラビア印刷法、ディップ法等の方法を用いることができる。パターンニングについては、シャドーマスク、レーザー転写、フォトリソグラフィ等の化学的エッチング、紫外線やレーザー等による物理的エッチング等を利用することができる。平坦化技術として、レーザー平坦化法、リフロー法等を用いることができる。

30

【 0 0 7 5 】

[第 1 電極及び第 2 電極]

第 1 電極 (陽極) 2 1 及び第 2 電極 (陰極) 2 5 は透明導電材料から成る構成とすることができる。後述する本技術に係る第 2 の実施形態の積層型撮像素子を構成する場合には、第 1 電極 (陽極) 2 1 及び第 2 電極 (陰極) 2 5 は透明導電材料から成る構成とすることができる。本技術に係る第 1 の実施形態の撮像素子等が、例えばベイヤー配列のように平面に配される場合には、第 1 電極 (陽極) 2 1 及び第 2 電極 (陰極) 2 5 のいずれか一方は透明導電材料から成り、他方は金属材料から成る構成とすることができる。この場合、図 2 B に示されるように、光入射側に位置する第 1 電極 2 1 は透明導電材料から成り、第 2 電極 2 5 は、A l (アルミニウム)、A l - S i - C u (アルミニウム、シリコン及び銅の合金) 又は M g - A g (マグネシウム及び銀の合金) から成る構成とすることができ

40

50

、あるいは、図2Aに示されるように光入射側に位置する第2電極25は透明導電材料から成り、第1電極21は、Al-Nd（アルミニウム及びネオジウムの合金）又はASC（アルミニウム、サマリウム及び銅の合金）から成る構成とすることができる。なお、透明導電材料から成る電極を「透明電極」と呼ぶ場合がある。ここで、透明電極を構成する透明導電材料として、導電性のある金属酸化物を挙げることができ、具体的には、酸化インジウム、インジウム-錫酸化物（ITO, Indium Tin Oxide, Snドープの In_2O_3 、結晶性ITO及びアモルファスITOを含む）、酸化亜鉛にドーパントとしてインジウムを添加したインジウム-亜鉛酸化物（IZO, Indium Zinc Oxide）、酸化ガリウムにドーパントとしてインジウムを添加したインジウム-ガリウム酸化物（IGO）、酸化亜鉛にドーパントとしてインジウムとガリウムを添加したインジウム-ガリウム-亜鉛酸化物（IGZO, In-GaZnO₄）、IFO（Fドープの In_2O_3 ）、酸化錫（SnO₂）、ATO（SbドープのSnO₂）、FTO（FドープのSnO₂）、酸化亜鉛（他元素をドープしたZnOを含む）、酸化亜鉛にドーパントとしてアルミニウムを添加したアルミニウム-亜鉛酸化物（AZO）、酸化亜鉛にドーパントとしてガリウムを添加したガリウム-亜鉛酸化物（GZO）、酸化チタン（TiO₂）、酸化アンチモン、スピネル型酸化物、YbFe₂O₄構造を有する酸化物を例示することができる。あるいは、ガリウム酸化物、チタン酸化物、ニオブ酸化物、ニッケル酸化物等を母層とする透明電極を挙げることができる。透明電極の厚さとして、 $2 \times 10^{-8}m$ 乃至 $2 \times 10^{-7}m$ 、好ましくは $3 \times 10^{-8}m$ 乃至 $1 \times 10^{-7}m$ を挙げることができる。

【0076】

また、透明性が不要である場合、正孔を取り出す電極としての機能を有する陽極を構成する導電材料として、高仕事関数（例えば、 $= 4.5 eV \sim 5.5 eV$ ）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（Fe）、イリジウム（Ir）、ゲルマニウム（Ge）、オスmium（Os）、レニウム（Re）、テルル（Te）を例示することができる。一方、電子を取り出す電極としての機能を有する陰極を構成する導電材料として、低仕事関数（例えば、 $= 3.5 eV \sim 4.5 eV$ ）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Li、Na、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Mg、Ca等）及びそのフッ化物又は酸化物、アルミニウム（Al）、亜鉛（Zn）、錫（Sn）、タリウム（Tl）、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ことができる。あるいは、陽極や陰極を構成する材料として、白金（Pt）、金（Au）、パラジウム（Pd）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、アルミニウム（Al）、銀（Ag）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、銅（Cu）、チタン（Ti）、インジウム（In）、錫（Sn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、モリブデン（Mo）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、グラフェン等の導電性物質を挙げることができるし、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、陽極や陰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 [PEDOT/ PSS] といった有機材料（導電性高分子）を挙げることができる。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。

【0077】

第1電極（陽極）21及び第2電極（陰極）25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

10

20

30

40

50

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) を挙げることができるし、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 (スピノンガラス)、低誘電率材料 (例えば、ポリアリアルエーテル、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、フッ化アリアルエーテル、フッ化ポリイミド、アモルファスカーボン、有機SOG) を例示することができる。絶縁層の形成方法として、例えば、上述した乾式成膜法、湿式成膜法を用いることが可能である。

10

【0078】

(第1電極及び第2電極の成膜方法)

第1電極 (陽極) 21 や第2電極 (陰極) 25 の成膜方法として、乾式法あるいは湿式法を用いることが可能である。乾式法として、物理的気相成長法 (PVD法) 及び化学的気相成長法 (CVD法) を挙げることができる。PVD法の原理を用いた成膜法として、抵抗加熱あるいは高周波加熱を用いた真空蒸着法、EB (電子ビーム) 蒸着法、各種スパッタリング法 (マグネトロンスパッタリング法、RF - DC 結合形バイアススパッタリング法、ECRスパッタリング法、対向ターゲットスパッタリング法、高周波スパッタリング法)、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、分子線エピタキシー法、レーザー転写法を挙げることができる。また、CVD法として、プラズマCVD法、熱CVD法、有機金属 (MO) CVD法、光CVD法を挙げることができる。一方、湿式法として、電解メッキ法や無電解メッキ法、スピコート法、インクジェット法、スプレーコート法、スタンプ法、マイクロコンタクトプリント法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、グラビア印刷法、ディップ法等の方法を挙げることができる。パターンニングについては、シャドーマスク、レーザー転写、フォトリソグラフィ等々の化学的エッチング、紫外線やレーザー等による物理的エッチング等を利用することができる。平坦化技術として、レーザー平坦化法、リフロー法、CMP (Chemical Mechanical Polishing) 法を用いることができる。

20

30

【0079】

(基板)

撮像素子1を基板20上に形成することができる。ここで、基板20として、ポリメタクリレート (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、ポリカーボネート (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。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、例えば曲面形状を有する電子機器への撮像素子の組み込みあるいは一体化が可能となる。あるいは、基板20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、シリコン半導体基板、表面に絶縁膜が形成されたステンレス鋼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。なお、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_y) ; 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、有機物の絶縁膜を形成することも可能である。例えば、リソグラフィ可能なポリフェノール系材料、ポリビニルフェノール系材料、ポリイミド系材料、ポリアミド系材料、ポリアミドイミド系材料、フッ素系ポリマー材料、ボラジン-珪素ポリマー材料、トルクセン系材料等が挙げられる。更に、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

40

50

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20の表面は、平滑であることが望ましいが、有機光電変換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(陽極)21と基板20との間の密着性又は第2電極(陰極)25と基板20との間の密着性を向上させてもよい。

【0080】

本技術に係る第1の実施形態の撮像素子には、その他、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、本技術に係る第1の実施形態の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てもよい。必要に応じて、第1の実施形態の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。

10

【0081】

<3.第2の実施形態(積層型撮像素子)>

本技術に係る第2の実施形態の積層型撮像素子は、本技術に係る第1の実施形態の撮像素子の少なくとも2つが積層されてなる、撮像素子である。積層される撮像素子は、有機撮像素子と無機撮像素子の組み合わせでもよいし、有機撮像素子同士でもよいし、無機撮像素子同士でもよい。

【0082】

(有機撮像素子と無機撮像素子を積層した撮像素子について)

20

上述したように、本技術に係る第2の実施形態の積層型撮像素子は、1層または2層の有機光電変換素子と無機光電変換素子を組み合わせた素子とすることができる。縦分光方式とする場合には、光電変換素子の積層順としては、無機光電変換素子を光入射方向から見て最下層に配することが好ましい。有機光電変換素子は光入射方向に対して上層に配するのが理想的であるため、1層(単層素子)の場合は、青色か緑色の光電変換素子が好ましく、2層(2色の素子の積層)の場合は、青色が1層目で、緑色が2層目であることが好ましく、その逆でも構わない。各色の可視光吸収波長については、有機撮像素子で述べた波長領域と同様で、青色については425nm~495nmの光を吸収することができ、緑色については495nm~570nmの光を吸収することができ、赤色については620nm~750nmの光を吸収することができる。

30

【0083】

有機撮像素子と無機撮像素子を積層した撮像素子の一例としては、特開2014-127545が挙げられる。ただし、この特許では、有機光電変換素子が緑色の色信号を取得できるように記述されているが、本特許の積層型撮像素子はこれに限定されるものではない。本積層型撮像素子は、有機撮像素子の部分で説明した感度、記録密度、光漏れ、光入射角の制限、偽色低減のメリットが得られる。また有機光電変換層と無機光電変換層をベイヤー配列のように平面に配することも可能である。この場合には、縦分光方式の光電変換素子よりは青色、緑色、赤色の分光特性スペックを緩和でき、量産性も縦分光方式よりは向上すると考えられる。

【0084】

40

本技術に係る第2の実施形態の積層型撮像素子には、その他、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、本技術に係る第2の実施形態の積層型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てもよい。必要に応じて、積層型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。

【0085】

<4.第3の実施形態(撮像装置)>

本技術に係る第3の実施形態の撮像装置は、本技術に係る第1の実施形態の撮像素子を複数で備える装置であるか、又は本技術に係る第2の実施形態の積層型撮像素子を複数で備える装置である。

【0086】

50

本技術に係る第3の実施形態の撮像装置には、その他、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。本技術に係る第3の実施形態の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。さらには、本技術に係る第3の実施形態の撮像装置における、本技術に係る第1の実施形態の撮像素子又は本技術に係る第2の実施形態の積層型撮像素子の配列として、バイヤー配列の他、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。

【0087】

10

< 5. 第4の実施形態(電子装置) >

本技術に係る第4の実施形態の電子装置は、本技術に係る第3の実施形態の撮像装置を備える、装置である。

【0088】

< 6. 本技術を適用した撮像装置の使用例 >

図5は、上述した撮像装置を使用する使用例を示す図である。上述した撮像装置は、例えば、以下のように、可視光や、赤外光、紫外光、X線等の光をセンシングする様々なケースに使用することができる。

【0089】

・デジタルカメラや、カメラ機能付きの携帯機器等の、鑑賞の用に供される画像を撮影する装置。

20

・自動停止等の安全運転や、運転者の状態の認識等のために、自動車の前方や後方、周囲、車内等を撮影する車載用センサ、走行車両や道路を監視する監視カメラ、車両間等の測距を行う測距センサ等の、交通の用に供される装置。

・ユーザのジェスチャを撮影して、そのジェスチャに従った機器操作を行うために、TVや、冷蔵庫、エアコンディショナ等の家電に供される装置。

・内視鏡や、赤外光の受光による血管撮影を行う装置等の、医療やヘルスケアの用に供される装置。

・防犯用途の監視カメラや、人物認証用途のカメラ等の、セキュリティの用に供される装置。

30

・肌を撮影する肌測定器や、頭皮を撮影するマイクロスコープ等の、美容の用に供される装置。

・スポーツ用途等向けのアクションカメラやウェアラブルカメラ等の、スポーツの用に供される装置

・畑や作物の状態を監視するためのカメラ等の、農業の用に供される装置。

【0090】

なお、本技術に係る実施形態は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本技術の要旨を逸脱しない範囲において種々の変更が可能である。

【0091】

また、本明細書に記載された効果はあくまでも例示であって限定されるものではなく、また他の効果があってもよい。

40

【0092】

また、本技術は、以下のような構成も取ることができる。

[1]

少なくとも、第1電極と、第1バッファ層と、少なくともp型半導体を含む光電変換層と、第2電極とが、この順で積層され、

該第1バッファ層がインドロカルバゾール誘導体を含む、撮像素子。

[2]

前記インドロカルバゾール誘導体が、1分子内に少なくとも2つのインドール環を含む、[1]に記載の撮像素子。

50

[3]

前記第 1 バッファ層が有する H O M O レベルと、前記 p 型半導体が有する H O M O レベル又は仕事関数との差が、 $\pm 0.2 \text{ eV}$ の範囲にある、[1] 又は [2] に記載の撮像素子。

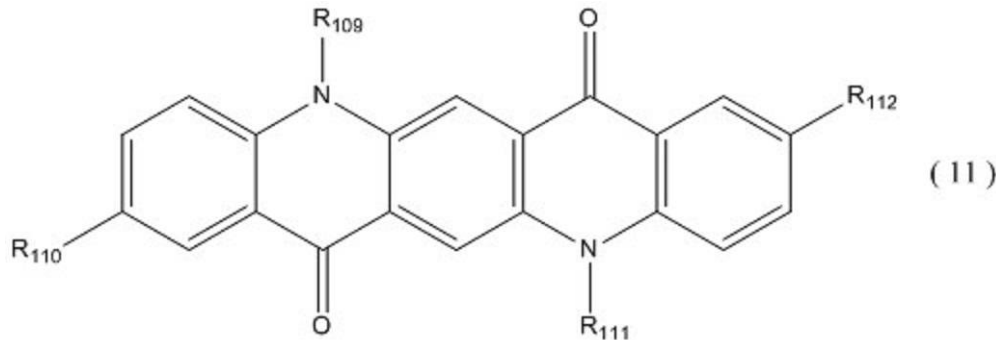
[4]

前記 p 型半導体の H O M O レベル又は仕事関数が $-5.6 \text{ eV} \sim -5.7 \text{ eV}$ である、[1] から [3] のいずれか 1 つに記載の撮像素子。

[5]

前記 p 型半導体が、下記一般式 (1 1) で表される化合物を含む、[1] から [4] のいずれか 1 つに記載の撮像素子。

【化 2 0】



(該一般式 (1 1) 中、 $R_{109} \sim R_{112}$ は、各々独立に、水素基、アルキル基、アリール基、アリールアミノ基、又はカルバゾリル基であり、該アルキル基、該アリール基、該アリールアミノ基、及び該カルバゾリル基は、置換基を有していても、有していなくてもよい。)

[6]

前記第 1 バッファ層の吸収スペクトルが、 425 nm 以下の波長に吸収極大を有する、[1] から [5] のいずれか 1 つに記載の撮像素子。

[7]

前記第 1 電極及び前記第 2 電極が透明導電性材料からなる、[1] から [6] のいずれか 1 つに記載の撮像素子。

[8]

前記透明導電性材料が金属酸化物である、[7] に記載の撮像素子。

[9]

前記金属酸化物が、I T O、I G O、I Z O、I G Z O、A Z O 及び G Z O からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、[8] に記載の撮像素子。

[1 0]

前記第 1 電極及び前記第 2 電極のいずれか一方が透明導電性材料からなり、他方が金属材料からなる、[1] から [6] のいずれか 1 つに記載の撮像素子。

[1 1]

前記第 1 電極が透明導電性材料からなり、前記第 2 電極が、A l、A l - S i - C u 又は M g - A g からなる、[1] から [6] のいずれか 1 つに記載の撮像素子。

[1 2]

前記第 1 電極が、A l - N d 又は A l - S m - C u からなり、前記第 2 電極が透明導電性材料からなる、[1] から [6] のいずれか 1 つに記載の撮像素子。

[1 3]

前記透明導電性材料が金属酸化物である、[1 0] ~ [1 2] のいずれか 1 つに記載の撮像素子。

[1 4]

前記金属酸化物が、I T O、I G O、I Z O、I G Z O、A Z O 及び G Z O からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、[1 3] に記載の撮像素子。

10

20

30

40

50

[1 5]

[1] ~ [9] のいずれか 1 つに記載の撮像素子の少なくとも 2 つが積層されてなる、積層型撮像素子。

[1 6]

[1] ~ [1 4] のいずれか 1 つに記載の撮像素子を複数で備える、撮像装置。

[1 7]

[1 5] に記載の積層型撮像素子を複数で備える、撮像装置。

[1 8]

[1 6] 又は [1 7] に記載の撮像装置を備える、電子装置。

【実施例】

10

【 0 0 9 3 】

以下に、実施例を挙げて、本技術の効果について具体的に説明をする。なお、本技術の範囲は実施例に限定されるものではない。

【 0 0 9 4 】

< 実施例 1 >

図 3 に示した模式的な一部断面図で表される評価用の撮像素子を以下の方法で作製した。なお、評価用の撮像素子を緑色用撮像素子とした。

【 0 0 9 5 】

(有機撮像素子の作製)

石英基板上に I T O 膜をスパッタ装置にて 1 2 0 n m 成膜し、I T O から成る第 1 電極を、フォトマスクを用いたリソグラフィ技術に基づき形成した。次いで、石英基板および第 1 電極上に絶縁層を形成し、リソグラフィ技術にて 1 m m 角の I T O の第 1 電極が露出するように画素を形成し、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて順次、超音波洗浄した。この I T O 基板を乾燥後、さらに U V / オゾン処理を 1 0 分間行った。次いで、この I T O 基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を $5 . 5 \times 1 0^{-5}$ P a に減圧した。

20

【 0 0 9 6 】

その後、表 1 に示される物性値を有し、下記に示される分子構造の化合物 A ~ F の材料を用い、シャドーマスクを用いた真空蒸着成膜にて、膜厚 5 n m の第 1 バッファ層を成膜した。次いで、同蒸着機中で t - ブチル基で置換したキナクリドン誘導体 (B Q D) を用いて 5 n m の光電変換層中の p 型有機半導体層を成膜した。更に B Q D とフッ素化サブフラロシアニクロライド (F 6 - S u b P c - C l) を蒸着速度比 1 : 1 で 1 5 0 n m 共蒸着し、p 型有機半導体と n 型有機半導体との混合層 (バルクヘテロ構造) による光電変換層を成膜した。引き続き、B 4 P y M P M を 5 n m 蒸着し、第 2 バッファ層を形成した。その後、不活性雰囲気中で搬送できる容器に入れ、スパッタ装置へ運び、B 4 P y M P M 上層に I T O を 5 0 n m 成膜し、第 2 電極を形成した。その後、窒素雰囲気中で、実際の撮像素子、装置を形成する場合のプロセス、特にカラーフィルタの設置、保護膜の設置、素子のハンダ付け等の加熱工程を想定した 1 5 0 2 . 5 h アニールを行い、有機撮像素子を作製した。

30

【 0 0 9 7 】

40

また、下記の表 1 に示した物性値は、以下の方法にて評価した。H O M O (イオン化ポテンシャル) は S i 基板上に、化合物 A ~ F をそれぞれ 2 0 n m 成膜し、その薄膜表面を紫外線光電子分光法 (U P S) によって測定して求めた。また各材料の薄膜の吸収スペクトルの吸収端から光学的なエネルギーギャップを算出し、H O M O とエネルギーギャップの差分から L U M O を算出した ($L U M O = - 1 * | H O M O - エネルギーギャップ |$) 。それから移動度については以下の方法で移動度測定用の素子を作製して評価した。まず、E B 蒸着法にて P t の薄膜を厚さ 1 0 0 n m で成膜し、フォトマスクを用いたリソグラフィ技術に基づき P t の第 1 電極を形成した。次いで基板および P t 第 1 電極上に絶縁層を形成し、リソグラフィ技術にて 0 . 2 5 m m 角の P t の第 1 電極が露出するように画素を形成し、その上に蒸着法にて酸化モリブデン (M o O ₃) 膜を 1 n m、移動度を測

50

定しようとする化合物 A ~ F の膜を 200 nm、酸化モリブデン (MoO_3) 膜を 3 nm、更に Au の第 2 電極を 100 nm、それぞれ積層成膜した。前述方法によって得られた移動度成膜用の素子に -1 V ~ -20 V または +1 V ~ +20 V の電圧を印加し、負バイアスまたは正バイアスでより電流が流れた電流 - 電圧カーブに SCLC (空間電荷制限電流) の式を Fitting させ、-1 V または +1 V の移動度を測定した。

【0098】

化合物 A ~ F のガラス転移温度は、セイコーインスツルメンツ社製の装置 (機種名: DSC6200) を用いて測定をした。化合物 A ~ F の各試料を 5 ~ 10 mg 秤取して試料パンに入れ、 N_2 雰囲気下で融解する温度まで 20 /min の昇温速度にて加熱し、1 回目の測定を行った。その後、装置から試料パンを取出し、Al 製ブロックに乗せて急冷した。続いて、2 回目の測定において、30 から融点まで 20 /min の昇温速度で加熱し、2 次の相転移が現れる温度をガラス転移温度として測定した。

【0099】

(有機撮像素子の評価)

ここで得られた有機撮像素子を 60 に温度制御したプローブステージに置き、第 2 電極と第 1 電極との間に 1 V の電圧を印加しながら、波長 560 nm、 $2 \mu\text{W} / \text{cm}^2$ の条件で光照射を行って、明電流を測定した。その後、光照射を切り、暗電流を測定した。明電流と暗電流から外部量子効率 ($\text{EQE} = |((\text{明電流} - \text{暗電流}) \times 100 / (2 \times 10^{-6})) \times (1240 / 560) \times 100|$)、および SN 比 ($\text{SN 比} = \text{Log}((\text{明電流} - \text{暗電流}) / \text{暗電流})$) を求めた結果を表 1 に示す。また残像評価については、第 2 電極と第 1 電極との間に -1 ボルト (所謂逆バイアス電圧 1 ボルト) を印加しながら、波長 560 nm、 $2 \mu\text{W} / \text{cm}^2$ の光を照射し、次いで、光の照射を中止したとき、光照射中止直前に第 2 電極と第 1 電極との間を流れる電流量を I_0 とし、光照射中止から電流量が ($0.03 \times I_0$) となるまでの時間を T_0 としたとき、 T_0 を残像時間とし、表 1 に記した。ただし、暗電流、外部量子効率、残像 T_0 については、化合物 A の値を 1 とした時の相対値で示した。

【0100】

表 1 を参照すると、化合物 C ~ F の 4 材料の SN 比が 4 に近く、良好な撮像特性が得られた。これは SN 比の式から考えると、HOMO レベルが深い程、暗電流が抑えられることに起因している。本検討で用いられた何れの第 1 バッファ層材料 (化合物 A ~ F) も LUMO レベルが -3 eV より浅く、第 1 電極の仕事関数 (-4.8 eV) と第 1 バッファ層の LUMO レベルが -1.8 eV 程度離れていることによるエネルギー障壁があり、それにより第 1 電極 (ITO) からの第 1 バッファ層の LUMO レベルを介した有機光電変換層への電子注入は暗所において抑えられていると考えられる。ただし、暗電流源は第 1 電極から第 1 バッファ層を介した電子注入だけでなく、光電変換層中あるいは「第 1 バッファ層と光電変換層 (p 型有機半導体のグレイン) との界面」から発生したキャリアに起因することもある (暗電流の内部発生)。特に暗電流の内部発生起因については、従来の技術では検討されていないが、実施例 1 の検討結果から暗電流の内部発生への対策として、第 1 バッファ層の HOMO レベルを深くすることが有効であると考えられる。つまり SN 比を向上させるには良好な明電流を得るだけでなく、暗電流を抑える必要があり、第 1 バッファ層の LUMO レベルを浅くして第 1 電極からのキャリア注入を阻止することに加え、HOMO レベルを深くし、内部発生キャリアの滲み出しの両方を同時に防ぐことが重要である。

【0101】

一方、残像特性については、化合物 A ~ E が良好であるが、化合物 F は約 2 倍の残像値となっている。残像特性には光電変換で発生したキャリアの輸送に参与する「第 1 バッファ材料の HOMO レベルと光電変換層中の p 材料の HOMO レベルの接合状態」および「第 1 バッファ材料のホール移動度」が関与していると考えられる。実施例 1 で用いた第 1 バッファ材料群は、ホール移動度は 1 桁程度の差に留まっており、実際に移動度と残像値の相関関係を調べると、相関がないことが分かった。一方、「第 1 バッファ材料の HOMO

10

20

30

40

50

「Oレベルと光電変換層中のp材料のHOMOレベルの接合状態」に注目し、HOMOレベルに対する残像値の相関関係を調査すると、表1に示したように、HOMOレベルが浅い材料の方が残像値に優れることが分かる。このメカニズムについては、残像評価において光照射で発生したキャリアを-1Vの逆バイアスをかけて有機光電変換素子から抜き取る際に、第1バッファ層のHOMOが深すぎるとp型有機半導体のグレインと第1バッファ層間の障壁が生じ、残像特性を悪化させることに起因すると考えられる。前述のSN比の結果と合わせて考えると、第1バッファ層のHOMOレベルはp型有機半導体のグレインのHOMOレベルと比較して浅いと残像特性が良いものの、暗電流特性に優れない。またその逆のエネルギーレベル関係にあれば、残像特性と暗電流の良し悪しも逆転する。つまりSN比と残像特性を両立するには、第1バッファ層と光電変換層のp材料のエネルギーレベルがほぼ同じところが良いと言え、第1バッファ層の仕事関数と光電変換層中のp材料が有する仕事関数の差が $\pm 0.2 \text{ eV}$ の範囲にあることが好ましい。本実施例では、HOMOレベルが -5.7 eV のp材料：キナクリドン誘導体(BQD)を用いているため、第1バッファ層のHOMOレベルは $-5.5 \text{ eV} \sim -5.9 \text{ eV}$ の範囲が好ましく、本発明のインドロカルバゾール誘導体はこの範囲を満たす有用な材料である。

【0102】

<実施例2>

(有機撮像素子の作製)

実施例1に示した方法と同様にITO基板を作製した。このITO基板を乾燥後、さらにUV/オゾン処理を10分間行った。次いで、このITO基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を $5.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ に減圧した。その後、化合物A、化合物C、化合物Eの材料を用い、シャドーマスクを用いた真空蒸着成膜にて、膜厚10nmの第1バッファ層を成膜した。次いで、2Ph-BTBT、フッ素化サブフタロシアニククロライド(F6-SubPc-Cl)、C60を蒸着速度比4:4:2で200nm共蒸着し、p型有機半導体とn型有機半導体との混合層(バルクヘテロ構造)による光電変換層を成膜した。引き続き、B4PyMPM(図12)を10nm蒸着し、第2バッファ層を形成した。その後、不活性雰囲気中で搬送できる容器に入れ、スパッタ装置へ運び、B4PyMPM上層にITOを50nm成膜し、第2電極を形成した。その後、窒素雰囲気中で、実際の撮像素子、装置を形成する場合のプロセス、特にカラーフィルタの設置、保護膜の設置、素子のハンダ付け等の加熱工程を想定した150 \sim 3.5hアニールを行い、有機撮像素子を作製した。

【0103】

(有機撮像素子の評価)

ここで得られた有機撮像素子を95 \sim の温度に制御したプローブステージに置き、第2電極と第1電極に-2.6Vの電圧を印加しながら、通常光の2000倍に当たる白色光の光照射を行って、有機撮像素子の暗電流を測定した。測定開始時の暗電流値を J_{dk0} とし、12時間経過後の暗電流値を J_{dkE} とし、本試験中の暗電流変化を $J_{dk} = |(J_{dkE} - J_{dk0}) / J_{dk0} \times 100|$ と定義し、評価を行った。その結果を表2に示す。化合物A、化合物C、及び化合物Eの3材料の評価を行ったが、化合物Aと比較して、化合物Cと化合物Eとの暗電流変化が抑えられていた。これは化合物Aのカルバゾール骨格と比較して、化合物Cと化合物Eとはインドロカルバゾール骨格を母骨格としており、分子全体に占める母骨格の大きさが大きく、母骨格自体の熱、光、及び電圧による分子回転がなく、母骨格の分子構造変化がないため、熱、光、及び電圧の3つの負荷が加えられた場合でも第1バッファ層の薄膜形状を維持でき、熱、光、及び電圧の3つの負荷が加えられた場合でも暗電流の変化を抑制することができると考えられる。従来技術では、バッファ層にガラス転移温度が140 \sim 以上の材料を用いることで、撮像素子を形成する場合のプロセス、特にカラーフィルタの設置、保護膜の設置、素子のハンダ付け等の加熱工程への耐性や保存性の向上が可能になることが見出されているが、表1に示された化合物A及び化合物Cのガラス転移温度を比較すると、寧ろ化合物Aの方が高く、ガラス転移温度が熱、光、及び電圧の3つの負荷耐性への主要因子ではないことが分かった。

【0104】

実施例1と実施例2とから、第1バッファ層にインドロカルバゾール誘導体の化合物を用いることで、SN比及び残像特性の初期特性が優れるだけでなく、「光、電圧、熱」の3つの負荷を同時に連続的に加えた信頼性試験においても電気特性の劣化を抑制できることが示せた。

【0105】

<実施例3>

(インドロカルバゾール誘導体を含む第1バッファ層の吸収率の評価方法)

インドロカルバゾール誘導体を薄膜化した場合の可視光領域における光吸収を測定するために分光測定を行った。具体的には、石英基板上に、厚さ50nmのインドロカルバゾール誘導体(化合物C、D、E)の化合物から成る薄膜を真空蒸着法に基づき成膜し、光透過率測定及び光反射率測定を行って、算出した膜厚10nmの場合の光吸収スペクトル(光吸収率)を求めた。

10

【0106】

(インドロカルバゾール誘導体を含む第1バッファ層の吸収率の評価結果)

本発明の好適な膜厚10nmにおける薄膜の吸収率測定結果を表3および図4に示す。図4には350nmから750nmの波長領域における薄膜の吸収率変化を示した。本発明のインドロカルバゾール材料は、450nmより長波長の可視光領域でほとんど吸収は確認されない。また、450nmから400nmの波長領域は青色の光に対応する領域であるが、表3に示すように本発明のインドロカルバゾール誘導体である化合物C、D、Eは、450nm、425nm、400nmにおける光吸収率が、最も高いものでも1%以下に抑えられている。つまり、本発明のインドロカルバゾール誘導体の薄膜は可視光領域における吸収がほとんど無く、優れた光吸収特性を有し、撮像素子における光入射方向から見て、第1バッファ層の下層に配される撮像素子および光電変換層に対して、光電変換機能を妨げることが無いことが分かった。実施例1で用いた第1バッファ層材料の物性値と電気特性とを下記の表1に示す。また、実施例2の信頼性試験結果を下記の表2に示す。

20

【0107】

【表 1】

表 1

	物性値					電気特性			
	ガラス転移温度 (°C)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ホール移動度 (cm ² /Vs)	暗電流 (相対値)	外部量子効率 (相対値)	SN比	残像T ₀ (相対値)	
化合物A	189	-5.3	-2.1	2.02E-06	1.00	1.00	3.76	1.00	
化合物B	176	-5.4	-2.1	5.50E-06	0.79	1.01	3.87		
化合物C	174	-5.5	-2.3	1.00E-05	0.63	1.00	3.96	0.95	
化合物D	184	-5.5	-2.3	3.24E-06	0.42	1.01	4.14	0.96	
化合物E	207	-5.6	-2.4	1.50E-05	0.48	0.96	4.06	1.02	
化合物F	203	-6.0	-2.9		0.39	0.91	4.13	2.12	

【表 2】

表2

	ΔJdk
化合物A	32.90%
化合物C	9.30%
化合物E	0.80%

10

【0109】

【表 3】

表3

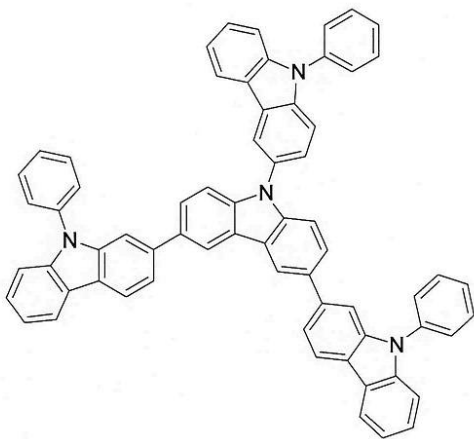
	400nm	425nm	450nm
化合物C	1.04%	0.02%	0.01%
化合物D	0.23%	0.04%	0.01%
化合物E	0.08%	0.01%	0.01%

20

【0110】

【化 2 1】

化合物 A

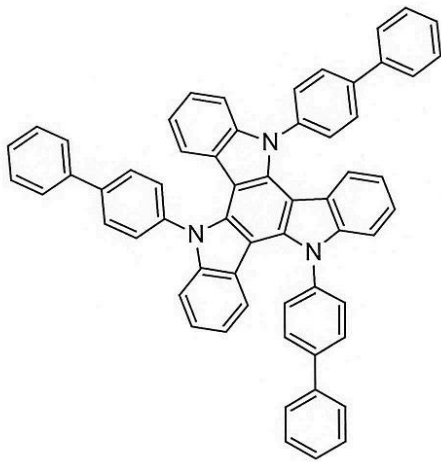


30

【0111】

【化 2 2】

化合物B

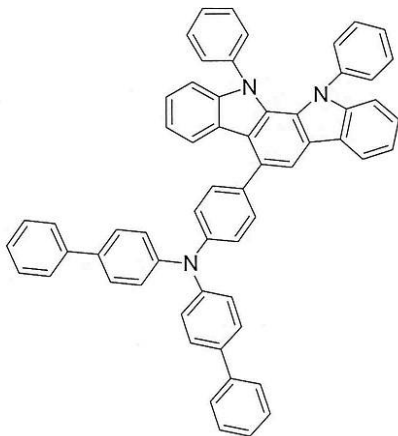


10

【 0 1 1 2】

【化 2 3】

化合物C

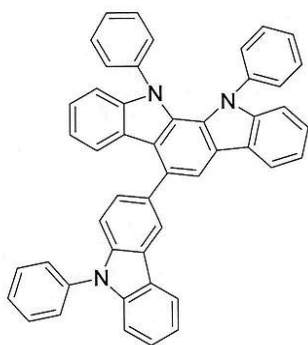


20

【 0 1 1 3】

【化 2 4】

化合物D

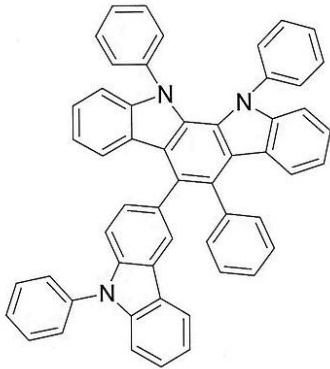


40

【 0 1 1 4】

【化25】

化合物E

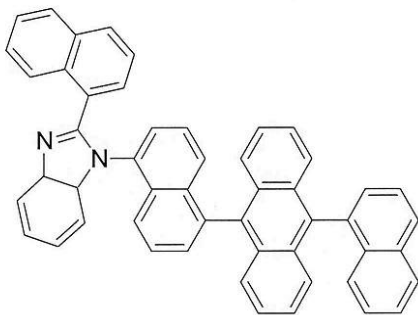


10

【0115】

【化26】

化合物F

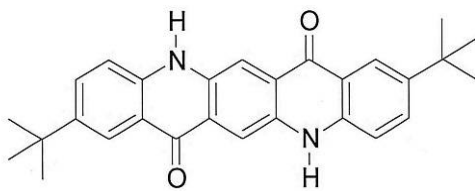


20

【0116】

【化27】

t-ブチル基で置換されたキナクリドン誘導体 (BQD)

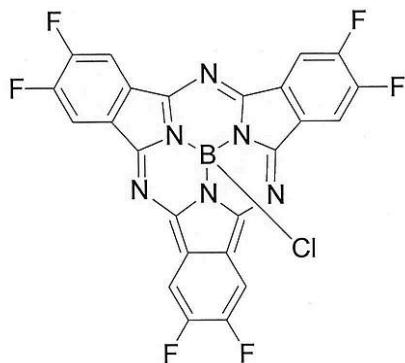


30

【0117】

【化28】

フッ素化サブフタロシアニン (F6-SubPc-C1)



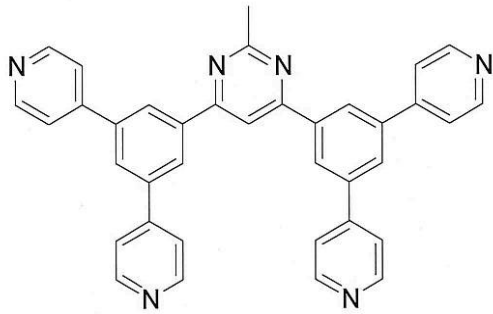
40

50

【 0 1 1 8 】

【 化 2 9 】

B 4 P y M P M

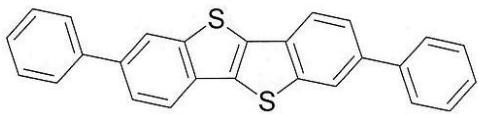


10

【 0 1 1 9 】

【 化 3 0 】

2 P h - B T B T

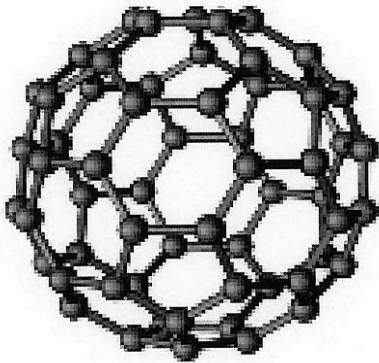


20

【 0 1 2 0 】

【 化 3 1 】

C 6 0



30

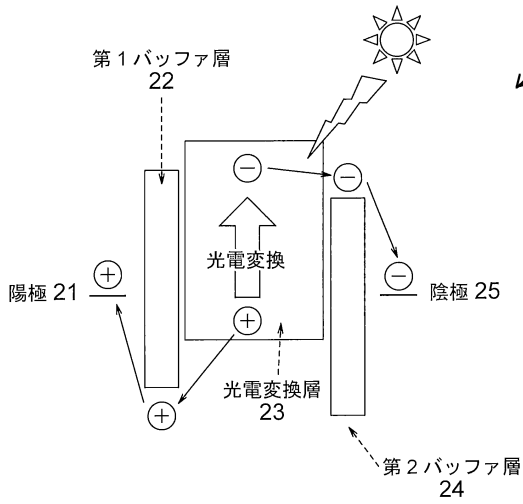
【 符号の説明 】

【 0 1 2 1 】

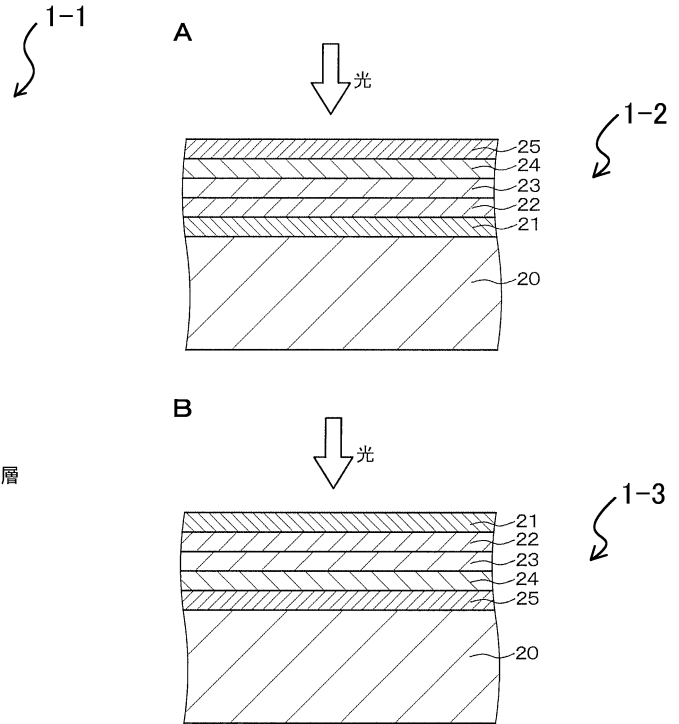
1 (1 - 1 ~ 1 - 3) ... 撮像素子、2 0 ... 基板、2 1 ... 陽極 (第 1 電極)、2 2 ... 第 1
バッファ層、2 3 ... 光電変換層、2 4 ... 第 2 バッファ層、2 5 ... 陰極 (第 2 電極)

40

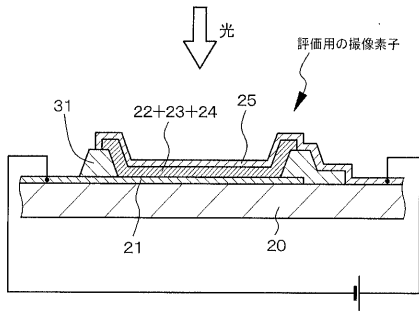
【図1】



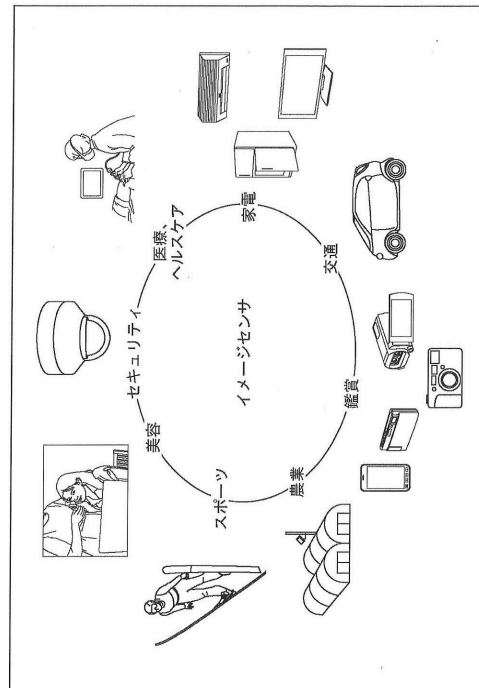
【図2】



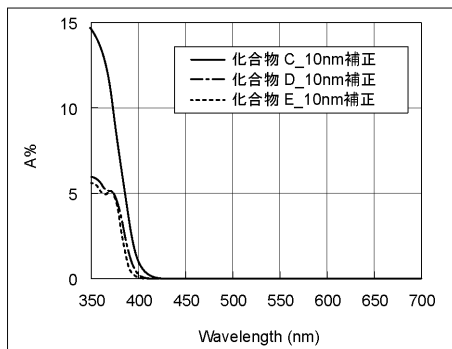
【図3】



【図5】



【図4】



フロントページの続き

- (72)発明者 村田 昌樹
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 汲田 英之
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 境川 佐知子
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 平田 晋太郎
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 熊谷 裕也
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 加藤 裕
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

審査官 西出 隆二

- (56)参考文献 特開平11-167215(JP,A)
国際公開第2016/027675(WO,A1)
国際公開第2011/125020(WO,A1)
特開2016-033978(JP,A)
Ji Hoon Park, et al, Photo-Stable Organic Thin-Film Transistor Utilizing a New Indolocarbazole Derivative for Image Pixel and Logic Applications, ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS 24(2014), ドイツ, 2014年, 1109-1116, URL, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.201301783>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 27/146

H01L 31/10

H01L 51/42

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)