

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/104173 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 27/146 (2006.01) *H04N 5/369* (2011.01)
H01L 51/42 (2006.01) *H05B 33/28* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/084739
- (22) 国際出願日: 2015年12月11日(11.12.2015)
- (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 2014-260540 2014年12月24日(24.12.2014) JP
- (71) 出願人: 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: 林 利彦(HAYASHI Toshihiko); 〒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).
- (74) 代理人: 西川 孝, 外(NISHIKAWA Takashi et al.);
〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目5番25号 西新宿木村屋ビルディング9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SEMICONDUCTOR DEVICE, SOLID-STATE IMAGING DEVICE AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体装置、固体撮像装置、および電子機器

図2



- 31 Upper electrode film
33 Lower electrode film
41 Oxygen blocking layer
42 Stabilization layer
43 Organic photoelectric conversion film
44 Hole readout layer

(57) Abstract: The present disclosure relates to: a semiconductor device wherein the reliability of an organic photoelectric conversion layer is able to be improved; a solid-state imaging device; and an electronic device. In an organic photoelectric conversion part of the present invention, an oxygen blocking layer and a stabilization layer are sequentially provided, from the top, between an organic photoelectric conversion film and an upper electrode film above the organic photoelectric conversion film, said upper electrode film being a layer wherein a metal oxide is disposed. The oxygen blocking layer is configured, for example, of a transparent inorganic fluoride that exhibits low reactivity to oxygen. The oxygen blocking layer is transparent in the visible light region, and has a thickness thicker than that of the stabilization layer. The stabilization layer is configured of an inorganic film that has a higher standard energy of formation than the oxygen blocking layer. The present disclosure is applicable, for example, to a CMOS solid-state imaging device wherein an organic film is used for a photoelectric conversion part.

(57) 要約: 本開示は、有機光電変換層の信頼性を向上することができる半導体装置、固体撮像装置、および電子機器に関する。有機光電変換部においては、有機光電変換膜と有機光電変換膜上の金属酸化物が設置される層である上部電極膜の間に、酸素ブロッキング層と安定化層とが上から順に設けられる。酸素ブロッキング層は、例えば、酸素に対して反応性が低い透明無機フッ化物で構成される。酸素ブロッキング層は、可視光域で透明で、厚さは、安定化層よりも厚い。安定化層は、酸素ブロッキング層よりも標準生成エネルギーが大きい無機膜で構成される。本開示は、例えば、有機膜を光電変換部に用いられる CMOS 固体撮像装置に適用することができる。

明 細 書

発明の名称：半導体装置、固体撮像装置、および電子機器

技術分野

[0001] 本開示は、半導体装置、固体撮像装置、および電子機器に関し、特に、有機光電変換層の信頼性を向上することができるようにした半導体装置、固体撮像装置、および電子機器に関する。

背景技術

[0002] 有機材料層は、組成の調整が容易で、特性を調整し易いこと、塗布法やインクジェット法で成膜可能であることなどから近年さまざまな電子デバイスへの適用が注目されている。

[0003] 一方、近年のCCD(Charge Coupled Devices)型やCMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor)型のイメージセンサでは、画素サイズの縮小とともに単位画素に入射するフォトン数の減少が起こり、このため、感度の低下や、S/N比の低下してしまうことがあった。また、現在広く用いられているレッド、グリーン、ブルーの画素を平面状に並べた画素配列とするために、例えば原色カラーフィルタを用いたベイヤー配列とした場合では、レッド画素では、グリーンとブルーの光はカラーフィルタを透過しない。このため、レッド画素では、グリーンとブルーの光は光電変換に用いられないので、光の利用効率にロスが生じる。また、これらの画素構成では、画素間の補間処理を行い、色信号を作ることに伴う、偽色が発生してしまうことがあった。

[0004] これらに対応して、同一の画素の縦方向にグリーン、ブルー、レッドのそれぞれの波長の光を光電変換する光電変換領域を積層し、かつグリーンの光電変換領域は、有機光電変換膜で構成するという固体撮像装置が提案されている。このような構造を用いれば、カラーフィルタでの光のロスを生じないというメリットがあるとともに、補間処理を行わない為に偽色が発生しないという効果が期待できる。

[0005] そこで、近年では、光電変換膜積層型固体撮像装置が提案されるようにな

ってきており、上記の感光層として、有機半導体等の有機材料層を使用している。

[0006] このような光電変換膜積層型固体撮像装置（以下、積層型固体撮像装置）を製造する場合、半導体基板側の信号読出回路の製造に関しては、従来のCCD型やCMOS型のイメージセンサと同様であり、半導体装置の製造技術をそのまま利用することができる。また、半導体基板の上に積層する有機材料層である光電変換膜や光電変換膜を挟む電極膜及び絶縁膜も、真空蒸着法、スパッタ法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法等を利用することで容易に製造することができる。

[0007] 例えば、有機光電変換層と有機光電変換層上に位置する電極間の膜構成に関しては、特許文献1に提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2012-19235号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1に記載の膜構成では、有機膜上に真空下で無機酸化物を物理蒸着法で形成時に、無機酸化物の膜特性を補うために有機膜と反応し易い酸素を用いる必要がある。また最も光学特性が得られやすく大口径化に適したスパッタ法を用いた場合では、ターゲットからの酸素負イオンが成膜時に照射されやすく、下地有機膜が酸素との反応により分解や結合の解離が生じ、不純物の形成により特性を劣化させてしまうことがあった。

[0010] また、有機半導体膜は微量の水分が取り込まれるだけでも信頼性が劣化することが知られているため、高真空下で電極膜を形成する必要がある、真空下でのスパッタ法以外の形成方法を取る場合には、大気雰囲気に対し耐久性の高い有機材料に限定されていた。

[0011] 本開示は、このような状況に鑑みてなされたものであり、有機光電変換層

の信頼性を向上することができるものである。

課題を解決するための手段

- [0012] 本技術の一側面の半導体装置は、有機膜と、前記有機膜と前記有機膜よりも上部に形成される金属酸化物との間に、前記有機膜への酸素の進入を抑制する酸素ブロッキング層とを備える。
- [0013] 前記酸素ブロッキング層は、酸素に対して反応性が低い無機フッ化物である。
- [0014] 前記酸素ブロッキング層は、可視光域で透明である。
- [0015] 前記酸素ブロッキング層は、 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 LiF 、または、前記 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 LiF うちのいずれかを含む3次元化合物からなる。
- [0016] 前記有機膜と前記酸素ブロッキング層の間に、前記酸素ブロッキング層よりも標準生成エネルギーの高い無機膜である安定化層をさらに備えることができる。
- [0017] 前記安定化層は、 Li 、 Co 、または Ni からなる。
- [0018] 前記酸素ブロッキング層の厚さは、前記安定化層よりも厚い。
- [0019] 前記金属酸化物はスパッタ法により形成される。
- [0020] 前記有機膜は、有機光電変換膜として用いられる。
- [0021] 前記有機膜は、有機EL膜として用いられる。
- [0022] 本発明の一側面の固体撮像装置は、有機膜と、前記有機膜と前記有機膜よりも上部に形成される金属酸化物との間に、前記有機膜への酸素の進入を抑制する酸素ブロッキング層とを備える。
- [0023] 前記酸素ブロッキング層は、酸素に対して反応性が低い無機フッ化物である。
- [0024] 前記酸素ブロッキング層は、可視光域で透明である。
- [0025] 前記酸素ブロッキング層は、 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 LiF 、または、前記 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 LiF うちのいずれかを含む3次元化合物からなる。
- [0026] 前記有機膜と前記酸素ブロッキング層の間に、前記酸素ブロッキング層よりも標準生成エネルギーの高い無機膜である安定化層をさらに備えることがで

きる。

[0027] 前記安定化層は、Li、Co、またはNiからなる。

[0028] 前記酸素ブロッキング層の厚さは、前記安定化層よりも厚い。

[0029] 前記金属酸化物はスパッタ法により形成される。

[0030] 本発明の一側面の電子機器は、有機膜と、前記有機膜と前記有機膜よりも上部に形成される金属酸化物との間に、前記有機膜への酸素の進入を抑制する酸素ブロッキング層とを備える固体撮像装置と、前記固体撮像装置から出力される出力信号を処理する信号処理回路と、入射光を前記固体撮像装置に入射する光学系とを有する。

[0031] 本技術の一側面においては、有機膜と前記有機膜よりも上部に形成される金属酸化物との間に、前記有機膜への酸素の進入を抑制する酸素ブロッキング層が設けられる。

発明の効果

[0032] 本技術によれば、有機光電変換層の信頼性を向上することができる。

[0033] なお、本明細書に記載された効果は、あくまで例示であり、本技術の効果は、本明細書に記載された効果に限定されるものではなく、付加的な効果があってもよい。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本技術を適用した固体撮像装置の概略構成例を示すブロック図である。

[図2]本技術を適用した半導体装置としての有機光電変換部の例を示す断面図である。

[図3]スパッタ法での形成方法について説明する図である。

[図4]フッ化物の標準生成エネルギーを示す図である。

[図5]図2の有機光電変換部を有する固体撮像装置の全体構成例を示す断面図である。

[図6]本技術を適用した半導体装置としての有機EL部の例を示す断面図である。

[図7]図6の有機EL部を有する有機ELディスプレイの全体構成例を示す断面図

である。

[図8]図6の有機EL部を有する有機ELディスプレイの全体構成例を示す断面図である。

[図9]イメージセンサの使用例を示す図である。

[図10]本技術を適用した電子機器の構成例を示すブロック図である。

発明を実施するための形態

[0035] 以下、本開示を実施するための形態（以下実施の形態とする）について説明する。なお、説明は以下の順序で行う。

1. 第1の実施の形態（固体撮像装置の例）
2. 第2の実施の形態（ELデバイスの例）
3. 第3の実施の形態（イメージセンサの使用例）
4. 第4の実施の形態（電子機器の例）

[0036] <1. 第1の実施の形態（固体撮像装置の例）>

<固体撮像装置の概略構成例>

図1は、本技術の各実施の形態に適用されるCMOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor）固体撮像装置の一例の概略構成例を示している。

[0037] 図1に示されるように、固体撮像装置（素子チップ）1は、半導体基板1（例えばシリコン基板）に複数の光電変換素子を含む画素2が規則的に2次元的に配列された画素領域（いわゆる撮像領域）3と、周辺回路部とを有して構成される。

[0038] 画素2は、光電変換素子（例えばフォトダイオード）と、複数の画素トランジスタ（いわゆるMOSトランジスタ）を有してなる。複数の画素トランジスタは、例えば、転送トランジスタ、リセットトランジスタ、および増幅トランジスタの3つのトランジスタで構成することができ、さらに選択トランジスタを追加して4つのトランジスタで構成することもできる。各画素2（単位画素）の等価回路は一般的なものと同様であるので、ここでは詳細な説明は省略する。

[0039] また、画素2は、共有画素構造とすることもできる。画素共有構造は、複

数のフォトダイオード、複数の転送トランジスタ、共有される１つのフローティングディフュージョン、および、共有される１つずつの他の画素トランジスタから構成される。

[0040] 周辺回路部は、垂直駆動回路４、カラム信号処理回路５、水平駆動回路６、出力回路７、および制御回路８から構成される。

[0041] 制御回路８は、入力クロックや、動作モード等を指令するデータを受け取り、また、固体撮像装置１の内部情報等のデータを出力する。具体的には、制御回路８は、垂直同期信号、水平同期信号、およびマスタクロックに基づいて、垂直駆動回路４、カラム信号処理回路５、および水平駆動回路６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、制御回路８は、これらの信号を垂直駆動回路４、カラム信号処理回路５、および水平駆動回路６に入力する。

[0042] 垂直駆動回路４は、例えばシフトレジスタによって構成され、画素駆動配線を選択し、選択された画素駆動配線に画素２を駆動するためのパルスを供給し、行単位で画素２を駆動する。具体的には、垂直駆動回路４は、画素領域３の各画素２を行単位で順次垂直方向に選択走査し、垂直信号線９を通して各画素２の光電変換素子において受光量に応じて生成した信号電荷に基づいた画素信号をカラム信号処理回路５に供給する。

[0043] カラム信号処理回路５は、画素２の例えば列毎に配置されており、１行分の画素２から出力される信号を画素列毎にノイズ除去等の信号処理を行う。具体的には、カラム信号処理回路５は、画素２固有の固定パターンノイズを除去するためのＣＤＳ（Correlated Double Sampling）や、信号増幅、Ａ／Ｄ（Analog/Digital）変換等の信号処理を行う。カラム信号処理回路５の出力段には、水平選択スイッチ（図示せず）が水平信号線１０との間に接続されて設けられる。

[0044] 水平駆動回路６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、カラム信号処理回路５の各々を順番に選択し、カラム信号処理回路５の各々から画素信号を水平信号線１０に出力さ

せる。

[0045] 出力回路 7 は、カラム信号処理回路 5 の各々から水平信号線 10 を通して順次に供給される信号に対し、信号処理を行って出力する。出力回路 7 は、例えば、バッファリングだけを行う場合もあるし、黒レベル調整、列ばらつき補正、各種デジタル信号処理等を行う場合もある。

[0046] 入出力端子 12 は、外部と信号のやりとりをするために設けられる。

[0047] <有機光電変換部の構成例>

図 2 は、本技術を適用した半導体装置としての有機光電変換部の例を示す断面図である。

[0048] 図 2 に示される有機光電変換部 21 は、例えば、図 1 の固体撮像装置 1 の画素 2 に用いられる。

[0049] 有機光電変換部 21 は、上部電極膜 31、有機光電変換層 32、および下部電極膜 33 を含むように構成されている。

[0050] 上部電極膜 31 および下部電極膜 33 は、透明性を有する金属酸化物の膜であり、例えば、酸素を含むスパッタ膜で構成される。

[0051] 具体的には、上部電極膜 31 および下部電極膜 33 は、透過性を有する導電膜により構成され、例えば、ITO（インジウム錫酸化物）などの金属酸化物により構成されている。ただし、構成材料としては、この ITO の他にも、ドーパントを添加した酸化スズ（SnO₂）系材料、あるいはアルミニウム亜鉛酸化物（ZnO）にドーパントを添加してなる酸化亜鉛系材料を用いてもよい。酸化亜鉛系材料としては、例えば、ドーパントとしてアルミニウム（Al）を添加したアルミニウム亜鉛酸化物（AZO）、ガリウム（Ga）添加のガリウム亜鉛酸化物（GZO）、インジウム（In）添加のインジウム亜鉛酸化物（IZO）が挙げられる。また、この他にも、CuI、InSbO₄、ZnMgO、CuInO₂、MgIn₂O₄、CdO、ZnSnO₃等が用いられてもよい。

[0052] 両電極材料の作製には、様々な方法が用いられるが、有機半導体材料が大気中で劣化しやすいことから、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法やスパッタ法が候補に挙げられる。大面積が容易で低温成膜かつ低温の焼成アニールで透

過率が得られやすいことからスパッタ法が最適であると考えられる。

[0053] 有機光電変換層 3 2 は、上から順に、酸素ブロッキング層 4 1、安定化層 4 2、有機光電変換膜 4 3、ホール読出し層 4 4 により構成されている。

[0054] すなわち、有機光電変換部 2 1 においては、有機光電変換膜 4 3 と有機光電変換膜 4 3 上の金属酸化物が設置される層である上部電極膜 3 1 の間に、有機光電変換部 2 1 への酸素の進入をブロック（抑制）する酸素ブロッキング層 4 1 と、安定化層 4 2 とが上から順に設けられる。

[0055] 酸素ブロッキング層 4 1 は、例えば、酸素に対して反応性が低い透明無機フッ化物で構成される。酸素ブロッキング層 4 1 は、可視光域で透明で、厚さは、安定化層 4 2 よりも厚い。安定化層 4 2 は、酸素ブロッキング層 4 1 よりも標準生成エネルギーが大きい無機膜で構成される。

[0056] 有機光電変換膜 4 3 は、光を電気信号に変換する有機膜であり、p 型光電変換材料により構成されている。ホール読出し層 4 4 は、有機光電変換膜 4 3 により変換された電気信号のホール（正孔）を読み出す。

[0057] 有機光電変換膜 4 3 に含まれる p 型光電変換材料は、吸収する波長に依らず、正孔輸送性および電子輸送性の少なくともいずれか一方を有することが好ましい。なお、p 型光電変換材料は、キナクリドン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、スクアリリウム誘導体、ナフタレンまたはペリレン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、ローダミン誘導体、ジフェニルメタンまたはトリフェニルメタン誘導体、キサンテン誘導体、アクリジン誘導体、フェノキサジン誘導体、キノリン誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジン誘導体、チアジン誘導体、ベンゾキノロン誘導体、ナフトキノロン誘導体、アントラキノロン誘導体、インジゴまたはチオインジゴ誘導体、ピロール誘導体、ピリジン誘導体、ジピリン誘導体、インドール誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、クマリン誘導体、フルオレン誘導体、フルオランテン誘導、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、トリフェニルアミン、ナフチルアミンおよびスチリルアミンなどのトリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、フェニレンジアミン誘導体またはベ

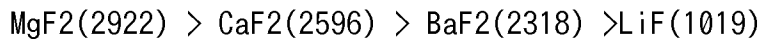
ンジジン誘導体、フェナントロリン誘導体、イミダゾール誘導体、オキサゾリン誘導体、チアゾリン誘導体、トリアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チオフェン誘導体、セレノフェン誘導体、シロール誘導体、ゲルモール誘導体、スチルベン誘導体またはフェニレンビニレン誘導体、ペンタセン誘導体、ルブレン誘導体、チエノチオフェン誘導体、ベンゾジチオフェン誘導体、キサンテノキサンテン誘導体、フラーレン誘導体などであってもよい。また、p型光電変換材料は、上述した置換基をユニット構造として有する連結体、多量体、重合体、共重合体、またはブロックコポリマーなどであってもよい。特に、本開示の実施形態に係る光電変換膜に含まれるp型光電変換材料としては、キナクリドン誘導体が好ましい。このような有機光電変換膜43の厚みは、例えば50nm乃至250nmである。薄膜の形成方法としては、スピコート法やインクジェット方式による塗布方式があるが、材料特性が得られやすいため真空蒸着法が最も適している。

[0058] ここで、例えば、図3に示されるように、有機光電変換部21において、有機光電変換膜43上に、酸素ブロッキング層41および安定化層42がない場合、スパッタ法で酸化物ターゲット(例えば、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)を用いてITO膜を形成すると、例えば、酸素イオン(O^-)や反跳Ar粒子が有機光電変換膜43上に飛来する。酸素イオン(O^-)は、有機光電変換膜43との反応により、有機光電変換膜43に不純物準位を生じ、特性劣化を生じてしまう。

[0059] そこで、本技術においては、有機光電変換膜43と上部電極膜31との間に、酸素との反応性が低い透明フッ化物層である酸素ブロッキング層41が挿入される。

[0060] また、スパッタ法でITO膜を形成する際、透過率を得るために10eV以上の入射粒子のエネルギーが必要と考えられる。入射粒子エネルギーで結合乖離が生じにくいフッ化物材料が望ましく、候補として、格子エネルギーが10eV以上の以下の材料が挙げられる。

[0061] なお、候補材料は以下で限定されるものではなく、以下材料を含む3元化合物でも良い。



29eV 25eV 23eV 10eV (kJ/mol)

- [0062] フッ化物は製造過程の影響や長期使用環境下において、有機光電変換膜43へフッ素が脱離し拡散する懸念がある。この拡散を防止するために有機光電変換膜43とフッ化物との間に、上述したフッ化物の構成元素よりも、標準生成エネルギーが大きい元素が安定化層42として設置される。これにより、フッ化物からのフッ素の進入が抑制される。
- [0063] 図4においては、フッ化物をMgF₂とした場合、標準生成エネルギーが高い元素の候補が示されている。安定化層42の候補としてBe, Pb, Sb, Cr, Zn, Fe, Co, Ni, Li, Ir, Na, K, Rb, Cs, Cu, Tl, Xeが挙げられる。
- [0064] なお、フッ化物層である酸素ブロッキング層41、および安定化層42の膜厚および形成方法として、酸素ブロッキング層41（フッ化物層）は、スパッタ粒子のイオン侵入が生じることから最低でも10nm以上であることが望ましい。
- [0065] 安定化層は単元素を挿入することから透過率の劣化の観点からは薄い方が望ましく、フッ素の拡散防止の観点からはある程度の膜厚が必要で3nm以下が望ましい。
- [0066] 両膜の形成方法は有機半導体膜と真空下で連続成膜が可能である点、および低エネルギーで成膜可能な点から、抵抗加熱蒸着法、電子イオンビーム法が挙げられる。
- [0067] 以上ように、本技術においては、有機光電変換膜43への酸化反応を抑制するフッ化物材料を用いた層である酸素ブロッキング層41が設けられる。これにより、スパッタ法を用いた金属酸化物膜（上部電極膜31）の形成時に、酸素と有機膜との反応を防ぎ、有機光電変換膜43の分解や結合の解離が抑制される。
- [0068] また、フッ化物材料を用いた層（酸素ブロッキング層41）の下に、標準生成エネルギーが大きい無機膜（安定化層42）を設けるようにしたので、フッ化物からのフッ素の拡散を防ぎ、有機光電変換膜43にフッ素が進入する

ことを抑制することができる。

[0069] <固体撮像装置の構成例>

図5は、図2の光電変換部を有する固体撮像装置の全体構成例を示す断面図である。図5の例においては、図1の固体撮像装置1の画素領域3とその周辺回路部SCとの境界付近の構造に相当するものが示されている。画素領域3には、例えば有機光電変換素子よりなる複数の画素2が形成され、周辺回路部SCには、各画素2を駆動するための周辺回路が形成されている。

[0070] また、固体撮像装置1は、半導体基板11の表面（受光面S1と反対側の面S2）側に、画素トランジスタ（転送トランジスタTr1乃至Tr3を含む）を有すると共に、多層配線層（多層配線層61）を有する、いわゆる裏面照射型の構造を有している。

[0071] 図5の例において、図2の有機光電変換部21は、半導体基板11上に、層間絶縁膜52Aおよび52Bを介して下部電極膜33を有している。この下部電極膜33は、半導体基板11上の選択的な領域に配設されており、層間絶縁膜52Aおよび52Bには、下部電極膜33と、図示しない配線層とを電氣的に接続させるための導電性プラグ52a2、52a3、52b2、および52b3が埋設されている。半導体基板11上には、下部電極膜33に対向して開口を有する絶縁膜53が設けられ、この絶縁膜53の開口に、有機光電変換層32が形成されている。絶縁膜53は、そのような開口とは異なる領域（下部電極膜33に非対向な領域）に、溝56を有しており、有機光電変換層32は、絶縁膜53の開口内部から、絶縁膜53の溝56まで延在形成され、溝56において分断されている。

[0072] この有機光電変換層32上には、上部電極膜31および封止膜54（保護膜）がこの順に積層されている。これらの上部電極膜31および封止膜54の端部を覆うように、コンタクトメタル層55が形成されている。コンタクトメタル層55は、例えば下部電極膜33と同層に配設される配線層51と、層間絶縁膜52Bに埋設された導電性プラグ52b2および52b3とを介して図示しない配線層に接続されている。なお、本実施の形態の有機光電

変換層 3 2 が、本開示における「半導体装置」の一具体例である。

[0073] 半導体基板 1 1 は、例えばシリコン (Si) 等よりなる。但し、有機光電変換部 2 1 の用途によっては、ガラスやプラスチック、あるいは表面が絶縁処理された金属板により構成されていてもよい。

[0074] 導電性プラグ 5 2 a 2、5 2 a 3、5 2 b 2、および 5 2 b 3 は、半導体基板 1 1 とのコネクタとして機能するものである。これらの導電性プラグ 5 2 a 2、5 2 a 3、5 2 b 2、および 5 2 b 3 は、例えばチタン (Ti)、窒化チタン (TiN) およびタングステン (W) などの材料の積層膜により構成されることが望ましい。

[0075] 層間絶縁膜 5 2 A および 5 2 B は、例えば半導体基板 1 1 (Si) との界面準位を低減させると共に、シリコン層 1 1 S との界面からの暗電流の発生を抑制するために、界面準位の小さな絶縁膜を含んで構成されることが望ましい。例えば、半導体基板 1 1 側から順に、酸化ハフニウム (HfO_2) 膜とシリコン化合物膜とが形成された積層膜を用いることができる。シリコン化合物膜としては、例えば酸化シリコン (SiO_2) 膜、窒化シリコン (SiN) 膜および酸窒化シリコン膜 (SiON) のうちのいずれかよりなる単層膜あるいは、これらのうちの 2 種以上よりなる積層膜を用いることができる。

[0076] 絶縁膜 5 3 は、例えば酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコンおよび酸化アルミニウム (AlO_x) 等のうちの 1 種よりなる単層膜か、あるいはこれらのうちの 2 種以上よりなる積層膜により構成されている。尚、絶縁膜 5 3 は、有機光電変換部 2 1 が固体撮像装置 1 に用いられる場合には、各画素の下部電極膜 3 3 間を電氣的に分離する機能を有する。また、この他にも、半導体基板 1 1 などの周囲の膜に内包された水分等から有機光電変換層 3 2 を保護するために、透水性および吸湿性の低い膜であることが望ましい。このような材料としては例えば窒化シリコン、酸化アルミニウムが挙げられる。また、上部電極膜 3 1 (透明導電膜) との光学干渉による反射成分を考慮した材料であることがより望ましく、例えば上部電極膜 3 1 として IT0 を用いた場合には、窒化シリコンを用いるとよい。IT0 と窒化シリコンとは、屈折率

が近いことから、干渉効果を低減し易くなるためである。

[0077] 溝56は、絶縁膜53の表面に段差を形成し、この段差によって有機光電変換層32を分断するものである。この溝56は、本実施の形態では、絶縁膜53の画素領域3と周辺回路部SCとの境界領域に、下部電極膜33と同層に形成されたストッパ51cの上面までを貫通するように設けられている。ストッパ51cは、溝56の深さを制御するものであり、例えば下部電極膜33と同一材料により構成されている。このストッパ51cは、下部電極膜33をパターン形成する際に同時に形成することができる。

[0078] 有機光電変換層32は、上述した図2に示されるように、上から順に、酸素ブロッキング層41、安定化層42、有機光電変換膜43、ホール読出し層44により構成されている。

[0079] 本実施の形態では、この上部電極膜31が溝56に対向する領域において繋がって形成されている。上部電極膜31の厚みは、例えば50nm乃至150nmである。

[0080] 封止膜54は、この上部電極膜31上に形成されたものであり、例えば、例えば酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコンおよび酸化アルミニウム等のうちの1種よりなる単層膜か、あるいはこれらのうちの2種以上よりなる積層膜である。この封止膜54は、本実施の形態では、上部電極膜31の上面を覆うように、溝56に対向する領域においても繋がって形成されている。但し、封止膜54の端部（周辺回路部SCに対応する領域）では、コンタクトメタル層55との接続のため、上部電極膜31を露出するように形成されている。この封止膜54の厚みは、例えば100nm乃至1 μ mである。

[0081] コンタクトメタル層55は、例えば、チタン、タングステン、窒化チタンおよびアルミニウム等のいずれか、あるいはそれらのうちの2種以上よりなる積層膜により構成されている。

[0082] ここで、画素領域3の画素2は、互いに異なる波長域の光を選択的に検出して光電変換を行う有機光電変換部と無機光電変換部とを縦方向に積層した構造を有している。これによりカラーフィルタを用いることなく、画素毎に

複数種類の色信号を取得可能となる。ここでは、画素2が、1つの有機光電変換部21と2つの無機光電変換部11B, 11Rとの積層構造を有しており、これにより、赤(R), 緑(G), 青(B)の各色信号を取得するようになっている。具体的には、有機光電変換部21は、半導体基板11の裏面(面S1)上に形成され、無機光電変換部11B, 11Rは、半導体基板11内に埋め込み形成されている。以下、各部の構成について説明する。

[0083] 半導体基板11は、例えばn型のシリコン(Si)層11Sの所定の領域に、無機光電変換部11B, 11Rと緑用蓄電層11Gとが埋め込み形成されたものである。半導体基板11には、また、有機光電変換部21からの電荷(電子または正孔(ホール))の伝送経路となる導電性プラグ52a1, 52b1が埋設されている。本実施の形態では、この半導体基板11の裏面(面S1)が受光面となっていえる。半導体基板11の表面(面S2)側には、有機光電変換部21, 無機光電変換部11B, 11Rのそれぞれに対応する複数の画素トランジスタ(転送トランジスタTr1乃至Tr3を含む)が形成されると共に、ロジック回路等からなる周辺回路が形成されている。

[0084] 画素トランジスタとしては、例えば転送トランジスタ、リセットトランジスタ、増幅トランジスタおよび選択トランジスタが挙げられる。これらの画素トランジスタは、いずれも例えばMOSトランジスタにより構成され、面S2側のp型半導体ウェル領域に形成されている。このような画素トランジスタを含む回路が、赤、緑、青の光電変換部毎に形成されている。各回路では、これらの画素トランジスタのうち、例えば転送トランジスタ、リセットトランジスタおよび増幅トランジスタからなる、計3つのトランジスタを含む3トランジスタ構成を有していてもよいし、これに選択トランジスタを加えた4トランジスタ構成であってもよい。ここでは、これらの画素トランジスタのうち、転送トランジスタTr1乃至Tr3についてのみ図示および説明を行っている。また、転送トランジスタ以外の他の画素トランジスタについては、光電変換部間あるいは画素間において共有することもできる。また、フローティングディフュージョンを共有する、いわゆる画素共有構造を適用

することもできる。

[0085] 転送トランジスタ T_{r1} 乃至 T_{r3} は、ゲート電極（3つのゲート電極 T_G ）と、3つのフローティングディフュージョン（ F_D ）とを含んで構成されている。これらのうち、3つのゲート電極 T_G は、配線層 51 内に設けられ、3つの F_D は、半導体基板 11 内に形成されている。転送トランジスタ T_{r1} は、有機光電変換部 21 において発生し、緑用蓄電層 11G に蓄積された、緑色に対応する信号電荷（本実施の形態ではホール）を、後述の垂直信号線 L_{sig} へ転送するものである。転送トランジスタ T_{r2} は、無機光電変換部 11B において発生し、蓄積された、青色に対応する信号電荷（ここではホール）を、垂直信号線 L_{sig} へ転送するものである。同様に、転送トランジスタ T_{r3} は、無機光電変換部 11R において発生し、蓄積された、赤色に対応する信号電荷（本実施の形態ではホール）を、垂直信号線 L_{sig} へ転送するものである。

[0086] 無機光電変換部 11B, 11R はそれぞれ、 $p-n$ 接合を有するフォトダイオード（Photo Diode）であり、半導体基板 11 内の光路上において、面 S_1 側から無機光電変換部 11B, 11R の順に形成されている。これらのうち、無機光電変換部 11B は、青色光を選択的に検出して青色に対応する信号電荷を蓄積させるものであり、例えば半導体基板 11 の面 S_1 に沿った選択的な領域から、多層配線層 61 との界面近傍の領域にかけて延在して形成されている。無機光電変換部 11R は、赤色光を選択的に検出して赤色に対応する信号電荷を蓄積させるものであり、例えば無機光電変換部 11B よりも下層（面 S_2 側）の領域にわたって形成されている。尚、青（B）は、例えば 450nm 乃至 495nm の波長域、赤（R）は、例えば 620nm 乃至 750nm の波長域にそれぞれ対応する色であり、無機光電変換部 11B, 11R はそれぞれ、各波長域のうちの一部または全部の波長域の光を検出可能となっていればよい。

[0087] 緑用蓄電層 11G は、例えばホール蓄積層となる p 型領域を含んで構成されている。 p 型領域の一部は、導電性プラグ 52a1 に接続されており、下部電極膜 33 側から導電性プラグ 52a1 を介して伝送されるホールを蓄積

するようになっている。

[0088] 導電性プラグ52a1, 52b1は、導電性プラグ52a2, 52b2と共に、有機光電変換部21と半導体基板11とのコネクタとして機能すると共に、有機光電変換部21において生じた電子またはホール伝送経路となるものである。ここでは、導電性プラグ52a1は、有機光電変換部21の下部電極膜33と導通しており、緑用蓄電層11Gと接続されている。導電性プラグ52b1は、有機光電変換部21の上部電極膜31と導通しており、電子を排出するための配線となっている。

[0089] これらの導電性プラグ52a1および52b1はそれぞれ、例えば貫通ビアにタングステン等の導電膜材料が埋設されて形成されている。この場合、例えばシリコンとの短絡を抑制するために、酸化シリコン(SiO₂)または窒化シリコン(SiN)などの絶縁膜でビア側面が覆われていることが望ましい。あるいは、導電性プラグ52a1, 52b1は、導電型の半導体層により埋め込み形成されたものであってもよい。この場合、導電性プラグ52a1はp型とし(ホール伝送経路となるため)、導電性プラグ52b1は、n型とする(電子伝送経路となるため)とよい。

[0090] 上記のような半導体基板11の面S2上には、多層配線層61が形成されている。多層配線層61では、複数の配線61aが層間絶縁膜62を介して配設されている。このように、画素2では、多層配線層61が受光面とは反対側に形成されており、いわゆる裏面照射型の固体撮像装置を実現可能となっている。この多層配線層61には、例えばシリコンよりなる支持基板63が貼り合わせられている。

[0091] 有機光電変換部21は、有機半導体を用いて、選択的な波長域の光(ここでは緑色光)を吸収して、電子・ホール対を発生させる有機光電変換素子である。有機光電変換部21は、信号電荷を取り出すための一対の電極(下部電極膜33, 上部電極膜31)間に、酸素ブロッキング層41、安定化層42、有機光電変換膜43、ホール読出し層44からなる有機光電変換膜32を挟み込んだ構成を有している。下部電極膜33および上部電極膜31は、

配線層やコンタクトメタル層を介して、半導体基板 1 1 内に埋設された導電性プラグ 5 2 a 1, 5 2 b 1 に電氣的に接続されている。

[0092] 具体的には、有機光電変換部 2 1 では、半導体基板 1 1 の面 S 1 上に、層間絶縁膜 5 2 A, 5 2 B が形成され、層間絶縁膜 5 2 A には、導電性プラグ 5 2 a 1, 5 2 b 1 のそれぞれと対向する領域に貫通孔が設けられ、各貫通孔に導電性プラグ 5 2 a 2, 5 2 b 2 が埋設されている。層間絶縁膜 5 2 B には、導電性プラグ 5 2 a 2, 5 2 b 2 のそれぞれと対向する領域に、導電性プラグ 5 2 a 3, 5 2 b 3 が埋設されている。この層間絶縁膜 5 2 B 上に、下部電極膜 3 3 が設けられると共に、この下部電極膜 3 3 と絶縁膜 5 3 によって電氣的に分離された配線層 5 1 が設けられている。これらのうち、下部電極膜 3 3 上に、有機光電変換層 3 2 が形成され、有機光電変換層 3 2 を覆うように上部電極膜 3 1 および封止膜 5 4 が形成されている。上部電極膜 3 1 に電氣的に接続されて、コンタクトメタル層 5 5 が形成されている。

[0093] 導電性プラグ 5 2 a 2, a 3 は、導電性プラグ 5 2 a 1 と共にコネクタとして機能すると共に、下部電極膜 3 3 から緑用蓄電層 1 1 G への電荷（電子）の伝送経路を形成するものである。導電性プラグ 5 2 b 2, b 3 は、導電性プラグ 5 2 b 1 と共にコネクタとして機能すると共に、配線層 5 1 およびコンタクトメタル層 5 5 と共に、上部電極膜 3 1 からの電荷（電子）の排出経路を形成するものである。導電性プラグ 5 2 a 2, 5 2 b 2 は、遮光膜としても機能させるために、例えばチタン（Ti）、窒化チタン（TiN）およびタングステンなどの金属材料の積層膜により構成されることが望ましい。また、このような積層膜を用いることにより、導電性プラグ 5 2 a 1, 5 2 b 1 を p 型または n 型の半導体層として形成した場合にも、シリコンとのコンタクトを確保することができるため望ましい。

[0094] 下部電極膜 3 3 は、半導体基板 1 1 内に形成された無機光電変換部 1 1 B, 1 1 R の受光面と正対して、これらの受光面を覆う領域に画素毎に設けられている。上部電極膜 3 1 は、各画素に共通して設けられている。

[0095] 有機光電変換部 2 1 では、封止膜 5 4 およびコンタクトメタル層 5 5 上の

全面を覆うように、平坦化膜 5 7 が形成されている。平坦化膜 5 7 上には、オンチップレンズ 5 8（マイクロレンズ）が設けられている。オンチップレンズ 5 8 は、その上方から入射した光を、有機光電変換部 2 1、無機光電変換部 1 1 B、1 1 R の各受光面へ集光させるものである。本実施の形態では、多層配線層 6 1 が半導体基板 1 1 の面 S 2 側に形成されていることから、有機光電変換部 2 1、無機光電変換部 1 1 B、1 1 R の各受光面を互いに近づけて配置することができ、オンチップレンズ 5 8 の F 値に依存して生じる各色間の感度のばらつきを低減することができる。

[0096] このような固体撮像装置 1 では、例えば次のようにして受光信号が取得される。

[0097] 画素 2 へ入射した光 L のうち、まず、緑色光 L_g が、有機光電変換部 2 1 において選択的に検出（吸収）され、光電変換される。これにより、発生した電子・ホール対のうちのホールが下部電極膜 3 3 側から取り出された後、導電性プラグ 5 2 a 1 乃至 5 2 a 3 を介して緑用蓄電層 1 1 G へ蓄積される。蓄積されたホールは、読み出し動作の際に図示しない画素トランジスタを介して垂直信号線 L_{sig} へ読み出される。なお、電子は、上部電極膜 3 1 側から、コンタクトメタル層 5 5、配線層 5 1 および導電性プラグ 5 2 b 1 乃至 5 2 b 3 を介して排出される。

[0098] 続いて、有機光電変換部 2 1 を透過した光のうち、青色光は無機光電変換部 1 1 B、赤色光は無機光電変換部 1 1 R において、それぞれ順に吸収され、光電変換される。無機光電変換部 1 1 B では、入射した青色光に対応したホールが図示しない p 型領域に蓄積され、蓄積されたホールは、読み出し動作の際に、図示しない画素トランジスタを介して垂直信号線 L_{sig} へ読み出される。なお、電子は、図示しない n 型領域に蓄積される。同様に、無機光電変換部 1 1 R では、入射した赤色光に対応したホールが p 型領域に蓄積され、蓄積された電子は、読み出し動作の際に、図示しない画素トランジスタを介して垂直信号線 L_{sig} へ読み出される。なお、電子は、図示しない n 型領域に蓄積される。

- [0099] このように、縦方向に有機光電変換部 2 1 と、無機光電変換部 1 1 B, 1 1 R とを積層することにより、カラーフィルタを設けることなく、赤、緑、青の色光を分離して検出し、各色の信号電荷を得ることができる。これにより、カラーフィルタの色光吸収に起因する光損失（感度低下）や、画素補間処理に伴う偽色の発生を抑制することができる。
- [0100] 以上のように、本技術においては、有機光電変換膜への酸素ブロッキング層および安定化層を設けるようにしたので、低温で透過率の高い透明電極膜を形成可能なスパッタ法を選択することができる。
- [0101] これにより、高い光取り込みと、フッ素の離脱を抑制した高信頼の有機光電変換層を実現することができる。
- [0102] なお、図 5 の例においては、有機光電変換部 2 1 の 1 層としているが、本技術を、有機光電変換部を複数層（2 層や 3 層など）に縦に積んだ構造に適用することも可能である。
- [0103] また、以上においては、本技術を、CMOS 固体撮像装置に適用した構成について説明してきたが、CCD（Charge Coupled Device）固体撮像装置といった固体撮像装置に適用するようにしてもよい。
- [0104] さらに、図 5 の例においては、裏面照射型の例を説明したが、固体撮像装置の構造は、裏面照射型でも表面照射型でもよい。また、図 5 の画素の構造は 1 例であり、この構造の画素に限定されない。
- [0105] また、本技術の 1 実施の形態として、有機半導体装置を用いた固体撮像装置についてこれまで記載してきたが、その他にも、有機 EL（electroluminescence）デバイスや有機太陽電池、有機照明などの代表される有機半導体膜を使用したデバイスにおいて、有機半導体膜上に金属酸化膜を形成する際に適用可能である。
- [0106] < 2. 第 2 の実施の形態（EL デバイスの例） >
- < 有機 EL 部の構成例 >
- 図 6 は、本技術を適用した半導体装置としての有機 EL 部の例を示す断面図である。

[0107] 図6に示される有機EL部101は、例えば、後述する図7および図8の有機ELディスプレイに用いられる。

[0108] 有機EL部101は、上部電極膜111、有機EL層112、および下部電極膜113を含むように構成されている。なお、本実施の形態の有機EL層112が、本開示における「半導体装置」の一具体例である。

[0109] 上部電極膜111および下部電極膜113は、上部電極膜31および下部電極膜33と基本的に同様に構成されるので、その説明は繰り返しになるため、省略される。

[0110] 有機EL層112は、上から順に、酸素ブロッキング層121、安定化層122、電子注入層123、有機EL膜124、ホール注入層125により構成されている。

[0111] 酸素ブロッキング層121および安定化層122は、図2の酸素ブロッキング層41および安定化層42と基本的に同様に構成されるので、その説明は繰り返しになるため、省略される。

[0112] 電子注入層123は、上部電極膜111からの電子を、有機EL膜124に注入する。ホール注入層125は、下部電極膜113からのホールを、有機EL膜124に注入する。

[0113] 有機EL膜124は、電子注入層123からの電子とホール注入層125からのホールが再結合して有機分子を励起することで、発光を行う有機膜である。有機EL膜124は、材料は異なるが、その他の構成（厚みや形成方法）は、図2の有機光電変換膜43と同じ構成である。

[0114] <有機ELディスプレイの構成例>

図7および図8は、図6の有機EL部を有する有機ELディスプレイの全体構成例を示す断面図である。

[0115] 図7の例においては、トップエミッション型で、かつ、色(Red, Green, Blue)毎の有機EL層112を備える有機ELディスプレイ151の断面例が示されている。

[0116] すなわち、有機ELディスプレイ151は、下から順に、ガラス基板161

、TFT(Thin Film Transistor) 1 6 2、色毎の有機EL部 1 0 1、封止層 1 6 3、および封止ガラス 1 6 4 が積層されて構成されている。

[0117] 図 8 の例においては、トップエミッション型で、かつ、有機EL層 1 1 2 を各色共通としてカラーフィルタ 2 1 1 を備える有機ELディスプレイ 2 0 1 の断面例が示されている。

[0118] すなわち、有機ELディスプレイ 2 0 1 は、下から順に、ガラス基板 1 6 1、TFT(Thin Film Transistor) 1 6 2、有機EL部 1 0 1、封止層 1 6 3、カラーフィルタ 2 1 1、および封止ガラス 1 6 4 が積層されて構成されている。

[0119] 以上のように、本技術は、有機ELディスプレイにも適用することができる。

[0120] < 3. 第 3 の実施の形態 (イメージセンサの使用例) >

図 9 は、上述の固体撮像装置を使用する使用例を示す図である。

[0121] 上述した固体撮像装置 (イメージセンサ) 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。

[0122] ・ 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

・ 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

・ 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

[0123] <4. 第4の実施の形態（電子機器の例）>

<電子機器の構成例>

[0124] さらに、本技術は、固体撮像装置への適用に限られるものではなく、撮像装置にも適用可能である。ここで、撮像装置とは、デジタルスチルカメラやデジタルビデオカメラ等のカメラシステムや、携帯電話機等の撮像機能を有する電子機器のことをいう。なお、電子機器に搭載されるモジュール状の形態、すなわちカメラモジュールを撮像装置とする場合もある。

[0125] ここで、図10を参照して、本技術の第4の実施の形態の電子機器の構成例について説明する。

[0126] 図10に示される電子機器300は、固体撮像装置（素子チップ）301、光学レンズ302、シャッタ装置303、駆動回路304、および信号処理回路305を備えている。固体撮像装置301としては、上述した本技術の第1の実施の形態の固体撮像装置1が設けられる。これにより、電子機器300の固体撮像装置301の信頼性を向上することができる。

[0127] 光学レンズ302は、被写体からの像光（入射光）を固体撮像装置301の撮像面上に結像させる。これにより、固体撮像装置301内に一定期間信号電荷が蓄積される。シャッタ装置303は、固体撮像装置301に対する光照射期間および遮光期間を制御する。

[0128] 駆動回路304は、固体撮像装置301の信号転送動作およびシャッタ装置303のシャッタ動作を制御する駆動信号を供給する。駆動回路304から供給される駆動信号（タイミング信号）により、固体撮像装置301は信号転送を行う。信号処理回路305は、固体撮像装置301から出力された信号に対して各種の信号処理を行う。信号処理が行われた映像信号は、メモリなどの記憶媒体に記憶されたり、モニタに出力される。

[0129] なお、本開示における実施の形態は、上述した実施の形態に限定されるものではなく、本開示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。

[0130] また、以上において、1つの装置（または処理部）として説明した構成を分割し、複数の装置（または処理部）として構成するようにしてもよい。逆に、以上において複数の装置（または処理部）として説明した構成をまとめて1つの装置（または処理部）として構成されるようにしてもよい。また、各装置（または各処理部）の構成に上述した以外の構成を付加するようにしてももちろんよい。さらに、システム全体としての構成や動作が実質的に同じであれば、ある装置（または処理部）の構成の一部を他の装置（または他の処理部）の構成に含めるようにしてもよい。つまり、本技術は、上述した実施の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。

[0131] 以上、添付図面を参照しながら本開示の好適な実施形態について詳細に説明したが、開示はかかる例に限定されない。本開示の属する技術の分野における通常の知識を有するのであれば、請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例また修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本開示の技術的範囲に属するものと了解される。

[0132] なお、本技術は以下のような構成も取ることができる。

（１） 有機膜と、

前記有機膜と前記有機膜よりも上部に形成される金属酸化物との間に、前記有機膜への酸素の進入を抑制する酸素ブロッキング層とを備える半導体装置。

（２） 前記酸素ブロッキング層は、酸素に対して反応性が低い無機フッ化物である

前記（１）に記載の半導体装置。

（３） 前記酸素ブロッキング層は、可視光域で透明である

前記（１）または（２）に記載の半導体装置。

（４） 前記酸素ブロッキング層は、 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 LiF 、または、前記 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 LiF うちのいずれかを含む３次元化合物からなる

前記（１）乃至（３）のいずれかに記載の半導体装置。

（５） 前記有機膜と前記酸素ブロッキング層の間に、前記酸素ブロッキング層よりも標準生成エネルギーの高い無機膜である安定化層を

さらに備える前記（１）乃至（４）のいずれかに記載の半導体装置。

（６） 前記安定化層は、 Li 、 Co 、または Ni からなる

前記（１）乃至（５）のいずれかに記載の半導体装置。

（７） 前記酸素ブロッキング層の厚さは、前記安定化層よりも厚い

前記（１）乃至（６）のいずれかに記載の半導体装置。

（８） 前記金属酸化物はスパッタ法により形成される

前記（１）乃至（７）のいずれかに記載の半導体装置。

（９） 前記有機膜は、有機光電変換膜として用いられる

前記（１）乃至（８）のいずれかに記載の半導体装置。

（１０） 前記有機膜は、有機 EL 膜として用いられる

前記（１）乃至（９）のいずれかに記載の半導体装置。

（１１） 有機膜と、

前記有機膜と前記有機膜よりも上部に形成される金属酸化物との間に、前記有機膜への酸素の進入を抑制する酸素ブロッキング層と

を備える固体撮像装置。

（１２） 前記酸素ブロッキング層は、酸素に対して反応性が低い無機フッ化物である

前記（１１）に記載の固体撮像装置。

（１３） 前記酸素ブロッキング層は、可視光域で透明である

前記（１１）または（１２）に記載の固体撮像装置。

（１４） 前記酸素ブロッキング層は、 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 LiF 、または、前記 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 LiF うちのいずれかを含む３次元化合物からなる

前記（１１）乃至（１３）のいずれかに記載の固体撮像装置。

（１５） 前記有機膜と前記酸素ブロッキング層の間に、前記酸素ブロッキング層よりも標準生成エネルギーの高い無機膜である安定化層をさらに備える前記（１１）乃至（１４）のいずれかに記載の固体撮像装置。

（１６） 前記安定化層は、Li、Co、またはNiからなる前記（１１）乃至（１５）のいずれかに記載の固体撮像装置。

（１７） 前記酸素ブロッキング層の厚さは、前記安定化層よりも厚い前記（１１）乃至（１６）のいずれかに記載の固体撮像装置。

（１８） 前記金属酸化物はスパッタ法により形成される前記（１１）乃至（１７）のいずれかに記載の固体撮像装置。

（１９） 有機膜と、
前記有機膜と前記有機膜よりも上部に形成される金属酸化物との間に、前記有機膜への酸素の進入を抑制する酸素ブロッキング層と
を備える固体撮像装置と、
前記固体撮像装置から出力される出力信号を処理する信号処理回路と、
入射光を前記固体撮像装置に入射する光学系と
を有する電子機器。

符号の説明

[0133] １ 固体撮像装置， ２ 画素， ３ 画素領域， １１ 半導体基板，
 ２１ 有機光電変換部， ３１ 上部電極膜， ３２ 有機光電変換層，
 ３３ 下部電極膜， ４１ 酸素ブロッキング層， ４２ 安定化層，
 ４３ 有機光電変換膜， ４４ ホール読出し部， ５１ 配線層， ５
 ２Ａ， ５２Ｂ 層間絶縁膜， ５３ 絶縁膜， ５４ 封止膜， ５５ コ
 ンタクトメタル層， ５６ 溝， ５７ 平坦化膜， ５８ オンチップレ
 ンズ， ６１ 多層配線層， ６２ 層間絶縁膜， ６３ 支持基板， １
 ０１ 有機EL部， １１１ 上部電極膜， １１２ 有機EL層， １１３
 下部電極膜， １２１ 酸素ブロッキング層， １２２ 安定化層， １２

3 電子注入層, 124 有機EL膜, 125 ホール注入層, 151
有機ELディスプレイ, 161 ガラス基板, 162 TFT, 163
封止層, 164 封止ガラス, 201 有機ELディスプレイ, 211
カラーフィルタ, 300 電子機器, 301 固体撮像装置, 30
2 光学レンズ, 303 シャッタ装置, 304 駆動回路, 305
信号処理回路

請求の範囲

- [請求項1] 有機膜と、
前記有機膜と前記有機膜よりも上部に形成される金属酸化物との間に、前記有機膜への酸素の進入を抑制する酸素ブロッキング層とを備える半導体装置。
- [請求項2] 前記酸素ブロッキング層は、酸素に対して反応性が低い無機フッ化物である
請求項1の記載の半導体装置。
- [請求項3] 前記酸素ブロッキング層は、可視光域で透明である
請求項2の記載の半導体装置。
- [請求項4] 前記酸素ブロッキング層は、 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 LiF 、または、前記 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 LiF うちのいずれかを含む3次元化合物からなる
請求項3の記載の半導体装置。
- [請求項5] 前記有機膜と前記酸素ブロッキング層の間に、前記酸素ブロッキング層よりも標準生成エネルギーの高い無機膜である安定化層をさらに備える請求項2の記載の半導体装置。
- [請求項6] 前記安定化層は、 Li 、 Co 、または Ni からなる
請求項5の記載の半導体装置。
- [請求項7] 前記酸素ブロッキング層の厚さは、前記安定化層よりも厚い
請求項5の記載の半導体装置。
- [請求項8] 前記金属酸化物はスパッタ法により形成される
請求項1の記載の半導体装置。
- [請求項9] 前記有機膜は、有機光電変換膜として用いられる
請求項1の記載の半導体装置。
- [請求項10] 前記有機膜は、有機EL膜として用いられる
請求項1の記載の半導体装置。
- [請求項11] 有機膜と、

前記有機膜と前記有機膜よりも上部に形成される金属酸化物との間に、前記有機膜への酸素の進入を抑制する酸素ブロッキング層とを備える固体撮像装置。

[請求項12] 前記酸素ブロッキング層は、酸素に対して反応性が低い無機フッ化物である

請求項11の記載の固体撮像装置。

[請求項13] 前記酸素ブロッキング層は、可視光域で透明である

請求項12の記載の固体撮像装置。

[請求項14] 前記酸素ブロッキング層は、 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 LiF 、または、前記 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 LiF うちのいずれかを含む3次元化合物からなる

請求項13の記載の固体撮像装置。

[請求項15] 前記有機光膜と前記酸素ブロッキング層の間に、前記酸素ブロッキング層よりも標準生成エネルギーの高い無機膜である安定化層をさらに備える請求項12の記載の固体撮像装置。

[請求項16] 前記安定化層は、 Li 、 Co 、または Ni からなる

請求項15の記載の固体撮像装置。

[請求項17] 前記酸素ブロッキング層の厚さは、前記安定化層よりも厚い

請求項15の記載の固体撮像装置。

[請求項18] 前記金属酸化物はスパッタ法により形成される

請求項11の記載の固体撮像装置。

[請求項19] 有機膜と、

前記有機膜と前記有機膜よりも上部に形成される金属酸化物との間に、前記有機膜への酸素の進入を抑制する酸素ブロッキング層とを備える固体撮像装置と、

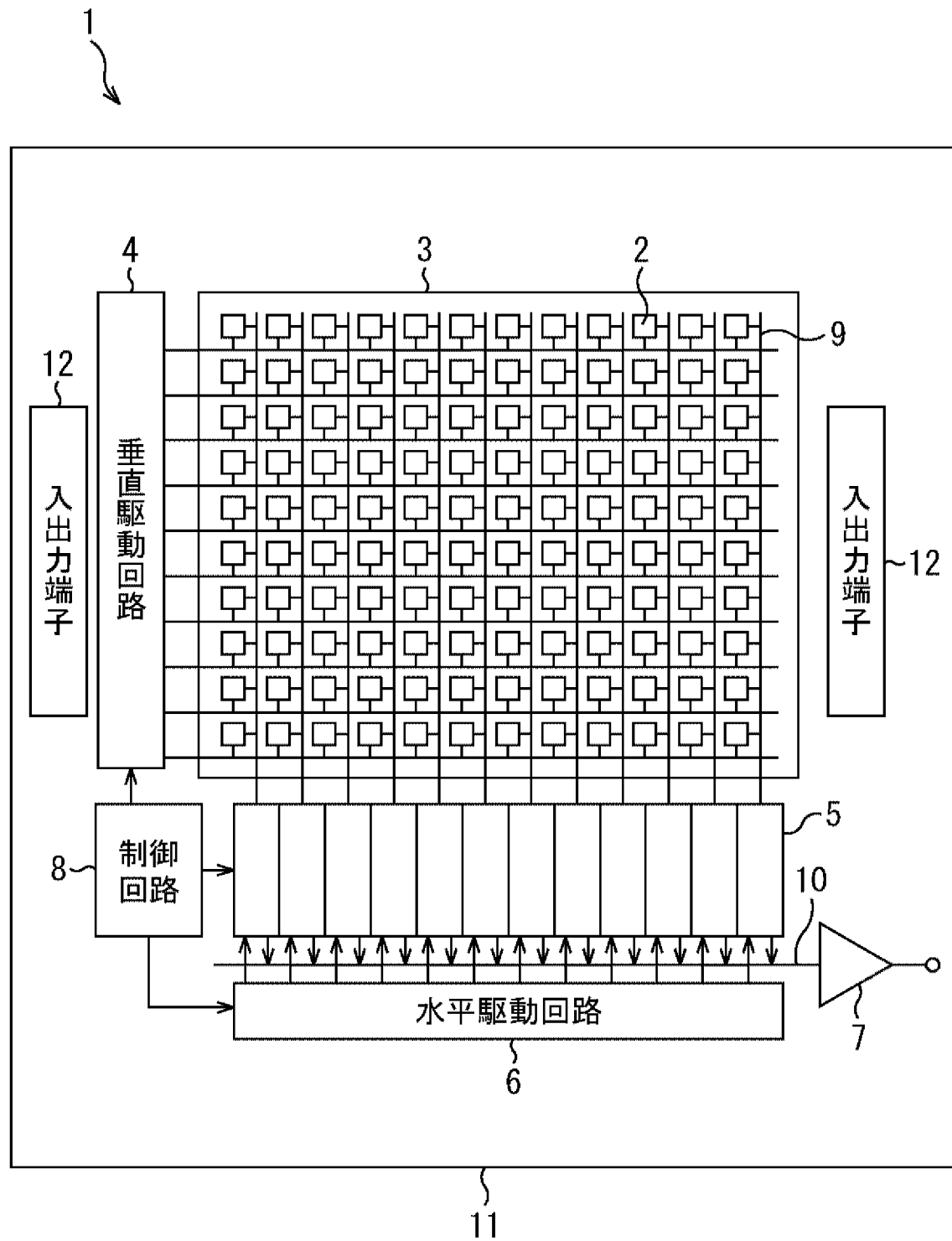
前記固体撮像装置から出力される出力信号を処理する信号処理回路と、

入射光を前記固体撮像装置に入射する光学系と

を有する電子機器。

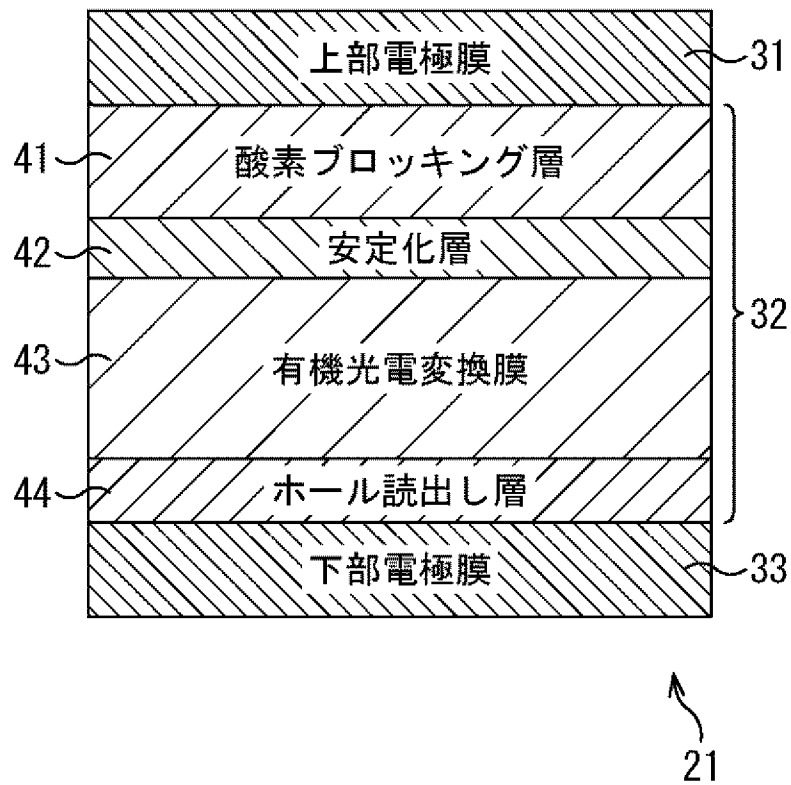
[図1]

図1



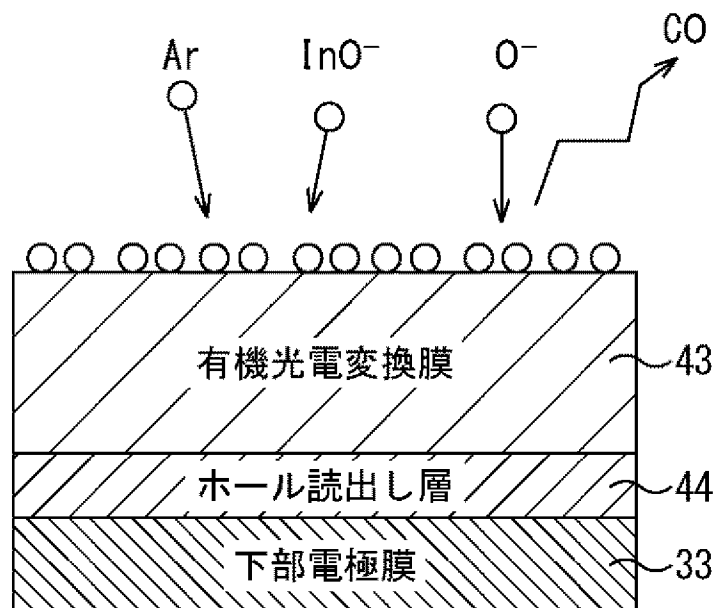
[図2]

図2



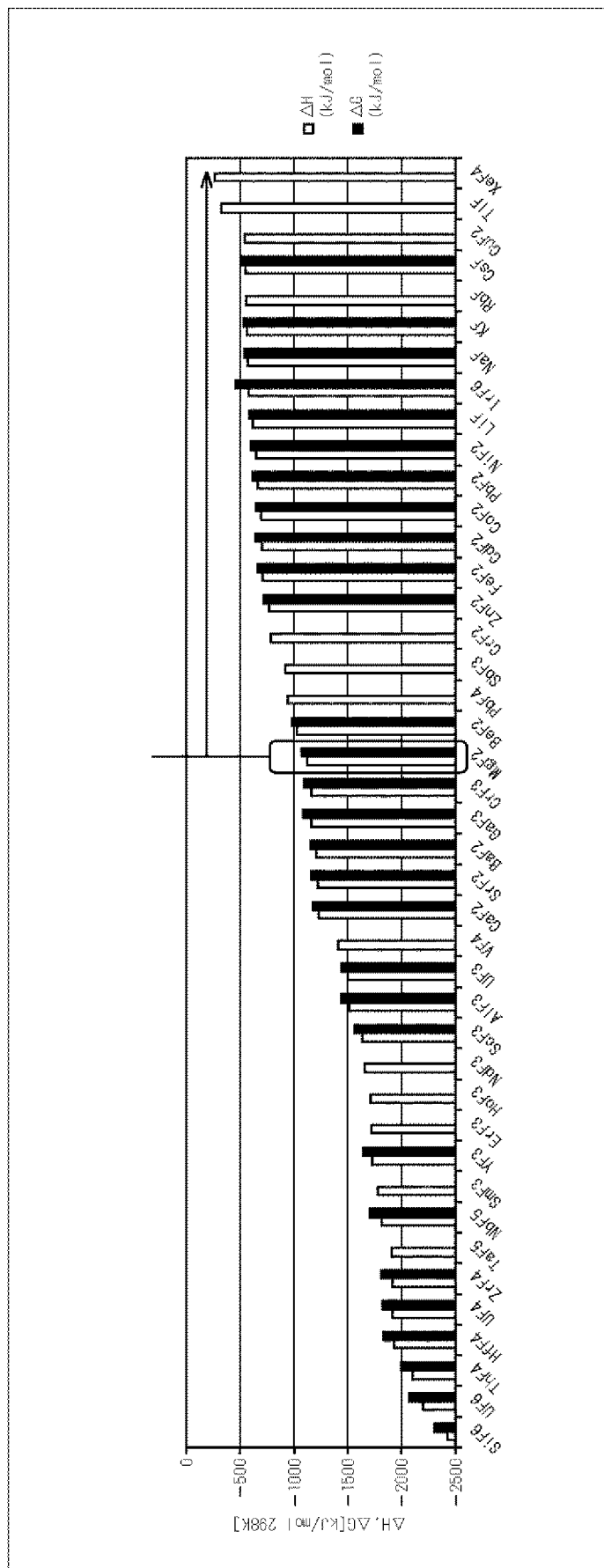
[図3]

図3



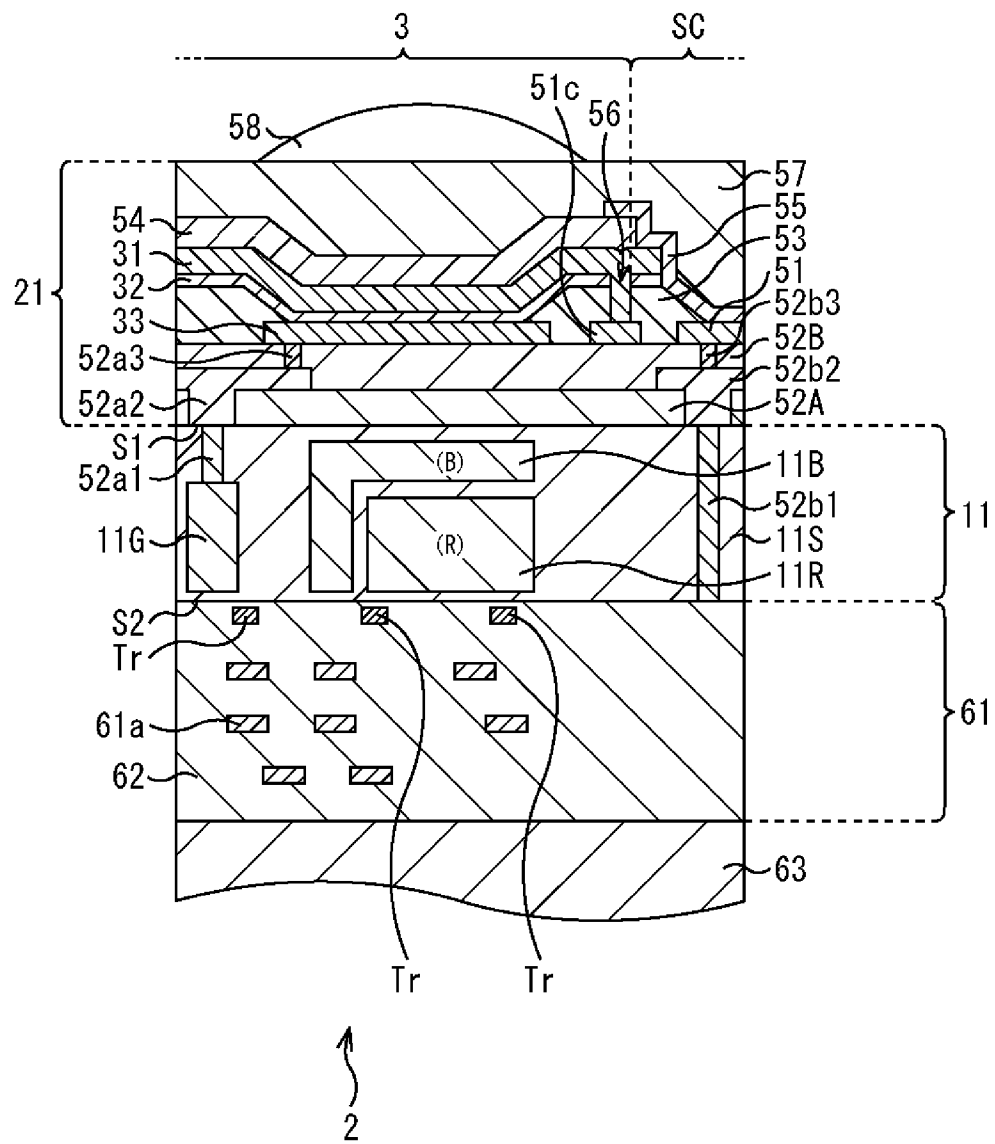
[図4]

図4



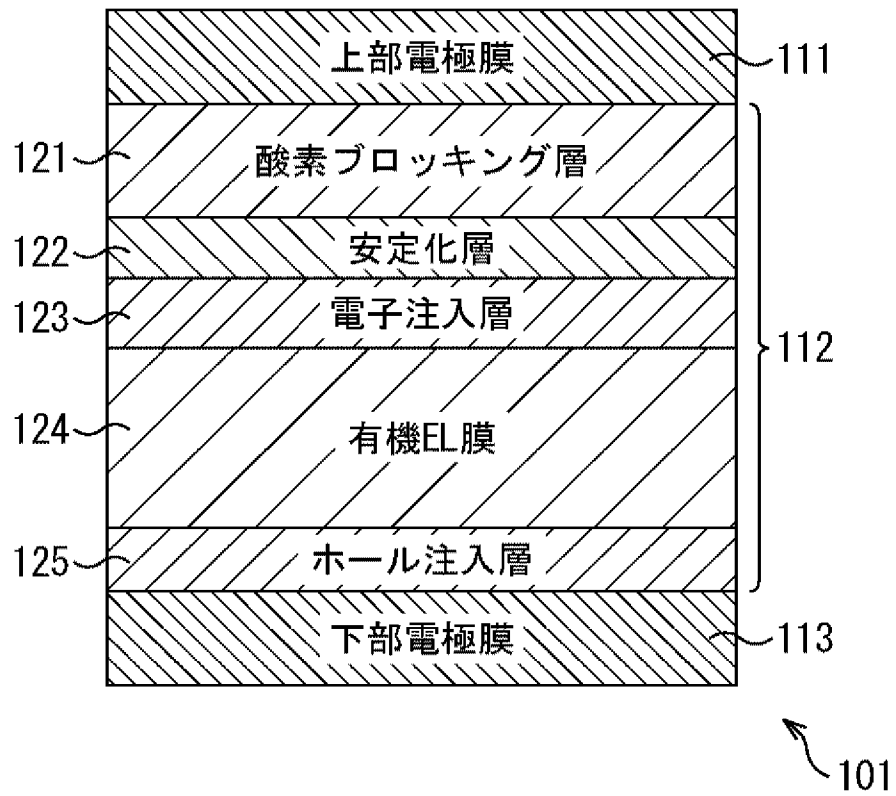
[図5]

図5



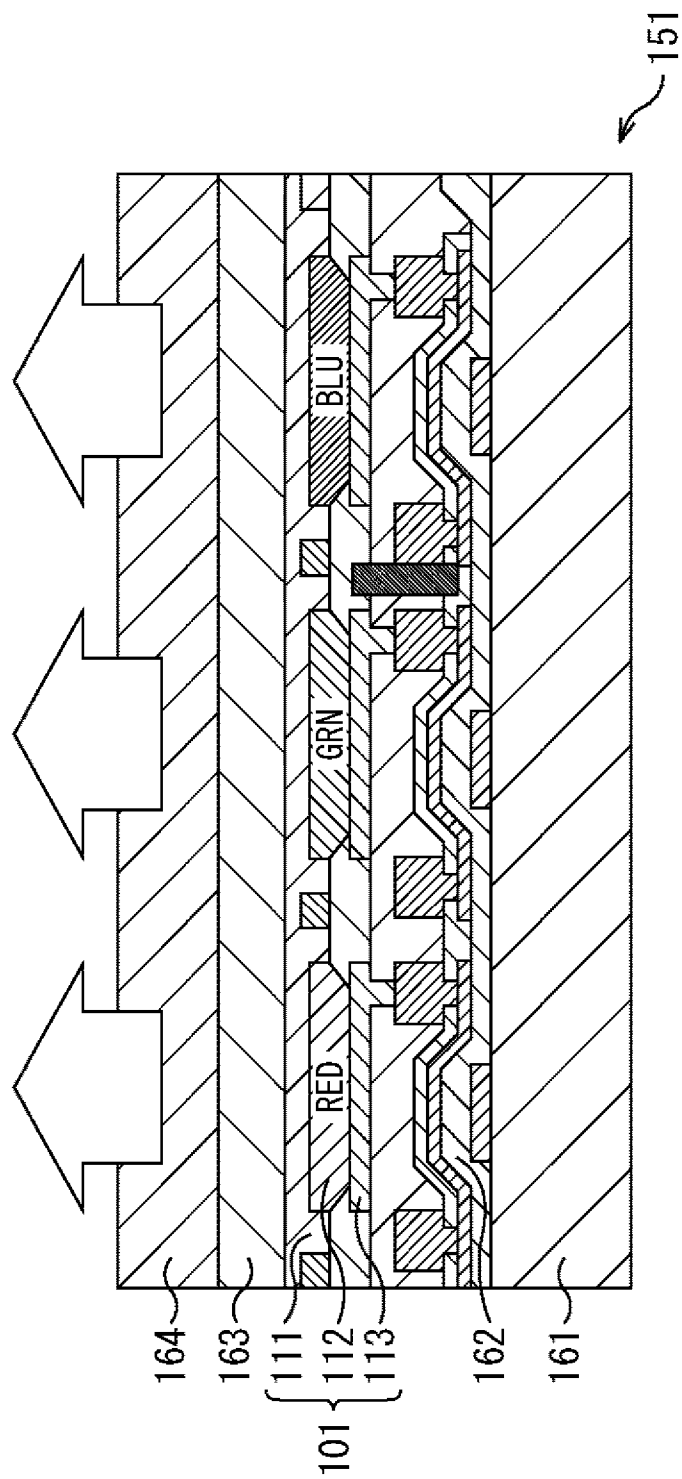
[図6]

図6



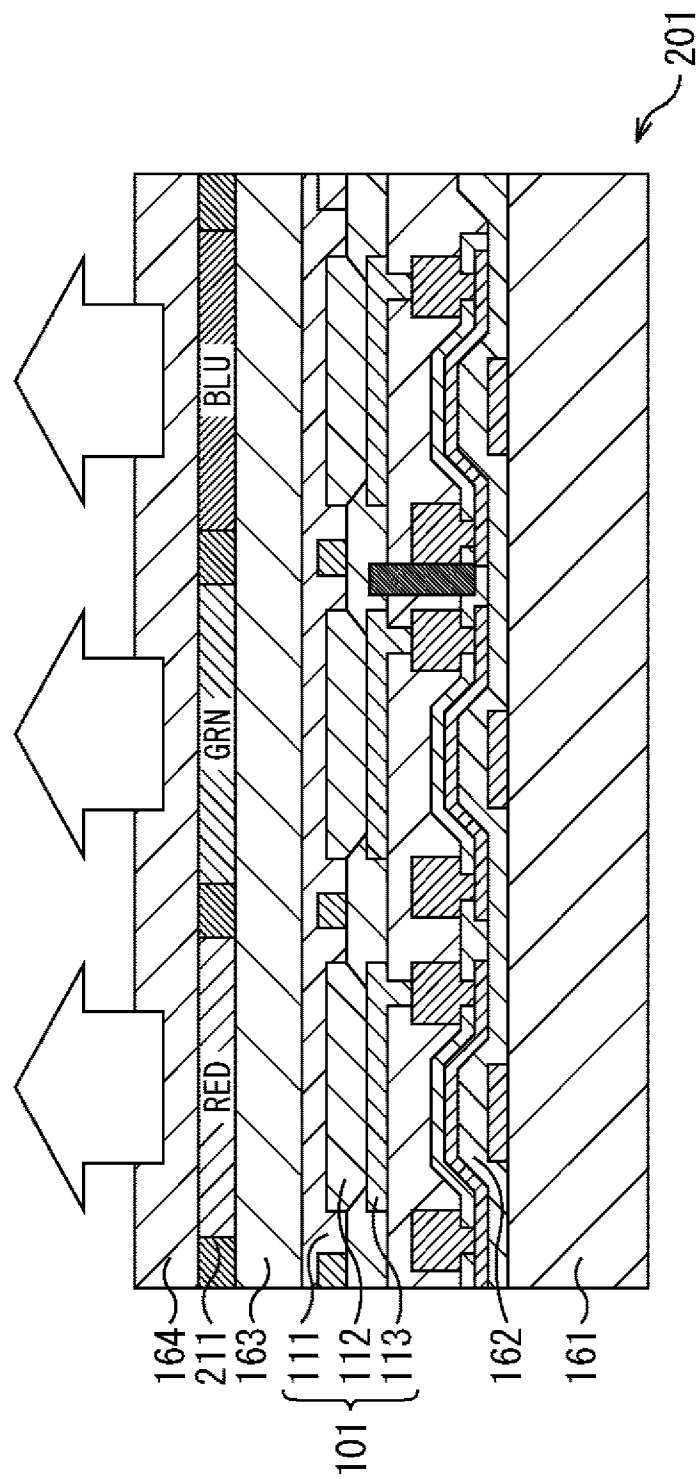
[図7]

図7



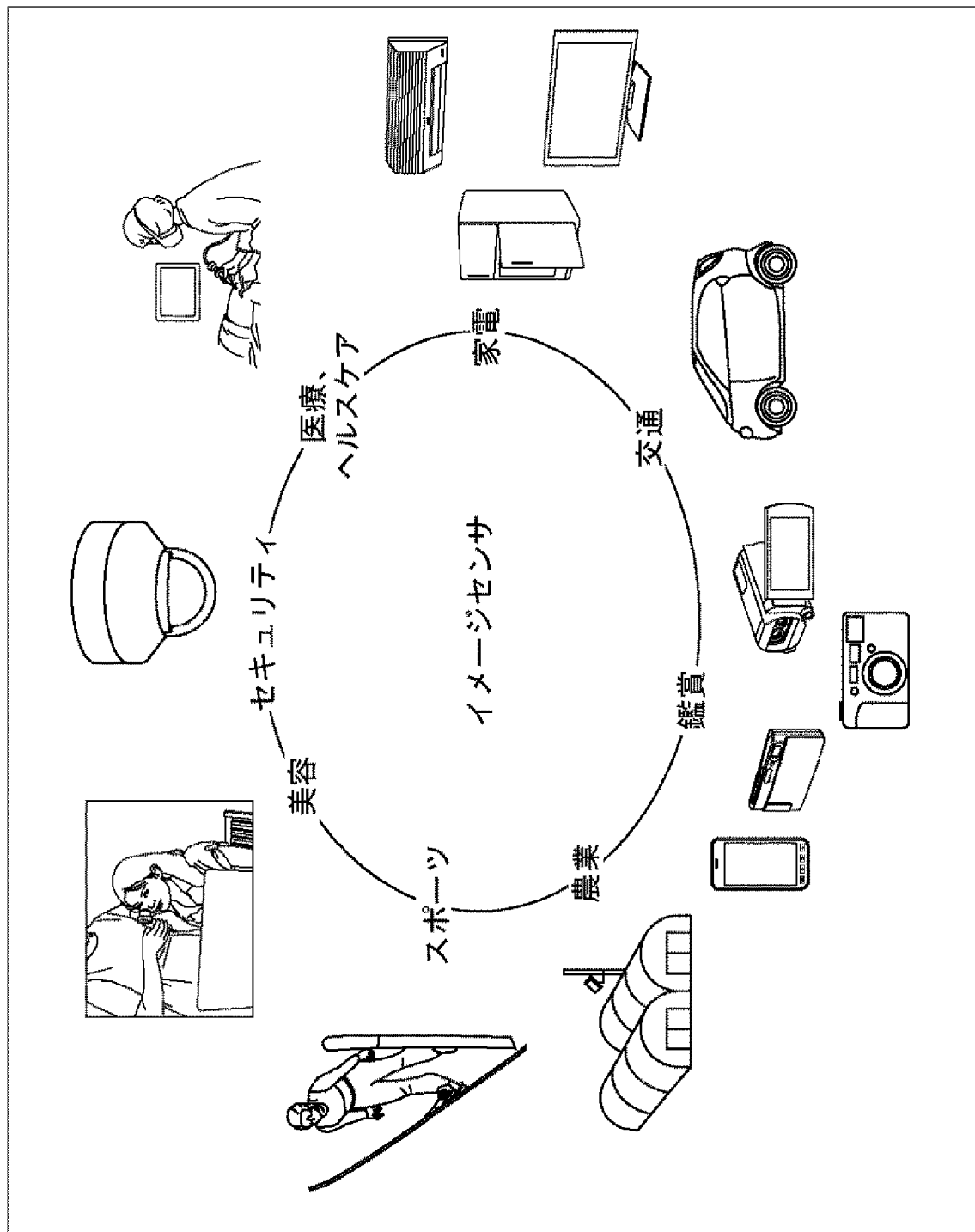
[図8]

図8



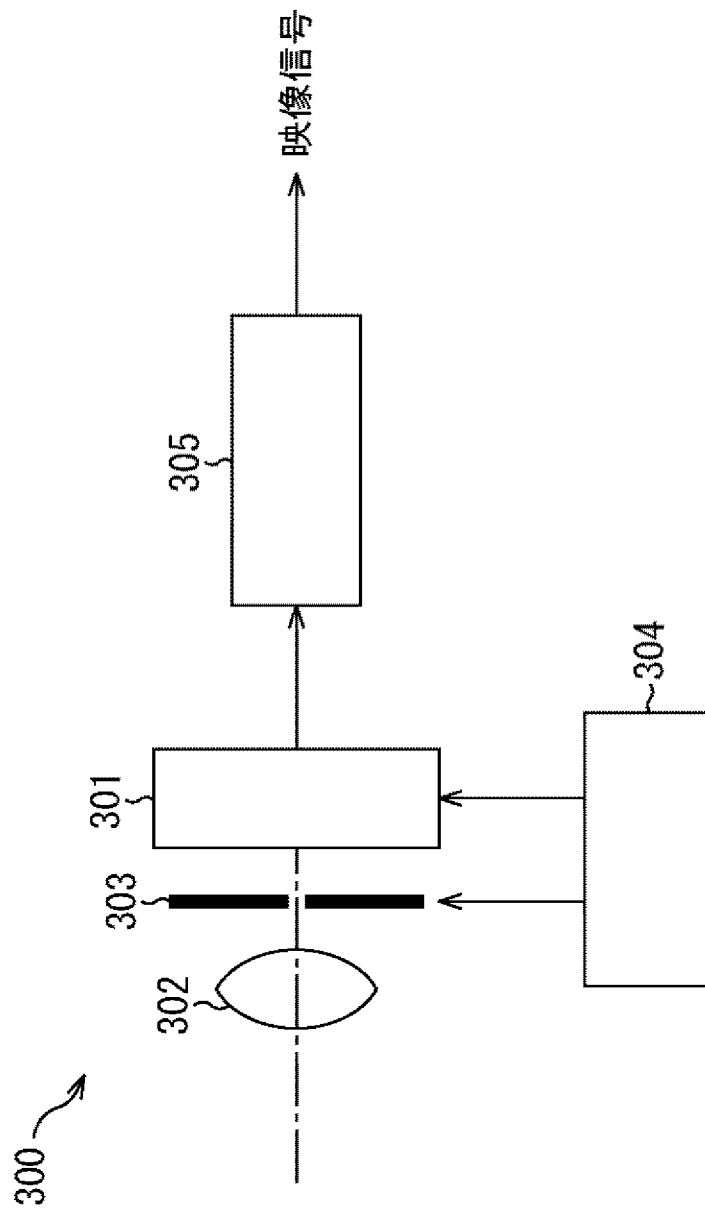
[図9]

図9



[図10]

図10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/084739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L27/146(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H04N5/369(2011.01)i, H05B33/28(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)

H01L27/146, H01L51/42, H01L51/50, H04N5/369, H05B33/28

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-327414 A (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.), 18 November 2004 (18.11.2004), paragraphs [0021] to [0056]; fig. 2 & US 2004/0224183 A1 paragraphs [0015] to [0041] & GB 2400980 A	1-5, 7-8, 10 1-5, 7-15, 17-19 6, 16
X Y A	JP 2007-67291 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 15 March 2007 (15.03.2007), paragraphs [0005] to [0059]; fig. 1 to 2 & US 2007/0046192 A1 paragraphs [0007] to [0082] & GB 2430798 A	1-4, 8-10 1-5, 7-15, 17-19 6, 16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 February 2016 (23.02.16)

Date of mailing of the international search report

08 March 2016 (08.03.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/084739

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2010-62125 A (Samsung Mobile Display Co., Ltd.), 18 March 2010 (18.03.2010), paragraph [0064]; fig. 7 & US 2010/0055810 A1 paragraph [0086] & EP 2159299 A2 & KR 10-2010-0026655 A & CN 101667529 A & TW 201013305 A	1-4, 10 1-5, 7-15, 17-19 6, 16
X Y A	JP 2005-135706 A (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.), 26 May 2005 (26.05.2005), paragraphs [0006] to [0022] (Family: none)	1, 8, 10 1-5, 7-15, 17-19 6, 16
X Y A	JP 2006-32714 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), paragraphs [0002], [0013] to [0018], [0031] to [0035], [0044] to [0051]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1, 8-11, 18-19 1-5, 7-15, 17-19 6, 16
Y A	JP 2007-250890 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), paragraphs [0005], [0020] to [0026]; fig. 1 & US 2007/0215204 A1 paragraphs [0004], [0012] to [0019]	1-5, 7-15, 17-19 6, 16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L27/146(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H04N5/369(2011.01)i, H05B33/28(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（I P C））

Int.Cl. H01L27/146, H01L51/42, H01L51/50, H04N5/369, H05B33/28

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2004-327414 A（富士電機ホールディングス株式会社） 2004. 11. 18, 段落[0021]－[0056]及び図 2 & US 2004/0224183 A1, 段落[0015]－[0041] & GB 2400980 A	1-5, 7-8, 10 1-5, 7-15, 17-19 6, 16
X Y A	JP 2007-67291 A（大日本印刷株式会社）2007. 03. 15, 段落[0005]－[0059]及び図 1－2 & US 2007/0046192 A1, 段落[0007]－[0082] & GB 2430798 A	1-4, 8-10 1-5, 7-15, 17-19 6, 16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

2 3 . 0 2 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

安田 雅彦

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 1 4

5 F

9 4 4 7

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
X Y A	JP 2010-62125 A (三星モバイルディスプレイ株式会社) 2010.03.18, 段落[0064]及び図7 & US 2010/0055810 A1, 段落[0086] & EP 2159299 A2 & KR 10-2010-0026655 A & CN 101667529 A & TW 201013305 A	1-4, 10 1-5, 7-15, 17- 19 6, 16
X Y A	JP 2005-135706 A (富士電機ホールディングス株式会社) 2005.05.26, 段落[0006]－[0022] (ファミリーなし)	1, 8, 10 1-5, 7-15, 17- 19 6, 16
X Y A	JP 2006-32714 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.02.02, 段落[0002], [0013]－[0018], [0031]－[0035], [0044]－[0051] 及び図1－2 (ファミリーなし)	1, 8-11, 18-19 1-5, 7-15, 17- 19 6, 16
Y A	JP 2007-250890 A (富士写真フイルム株式会社) 2007.09.27, 段落[0005], [0020]－[0026]及び図1 & US 2007/0215204 A1, 段落[0004], [0012]－[0019]	1-5, 7-15, 17- 19 6, 16