(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
2017 年 6 月 1 日(01.06.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/090438 A1

(51) 国際特許分類:
*H01L 31/10* (2006.01) *H01L 51/44* (2006.01)
*H01L 27/146* (2006.01) *H04N 5/369* (2011.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083325

(22) 国際出願日: 2016 年 11 月 10 日(10.11.2016)

(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 2015-228427 2015 年 11 月 24 日(24.11.2015) 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: 兼田　有希央(KANEDA Yukio); 〒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, DJ, 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, KW, 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.

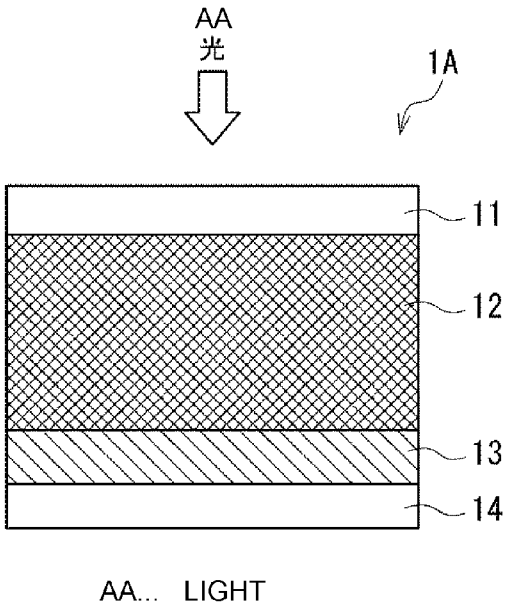
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, METHOD FOR PRODUCING SAME, SOLID-STATE IMAGING ELEMENT, ELECTRONIC DEVICE AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称 : 光電変換素子およびその製造方法、固体撮像素子、電子機器、並びに太陽電池

[図1]
Fig. 1




AA... LIGHT

(57) **Abstract**: The present technique relates to: a photoelectric conversion element which uses a photoelectric conversion film and is capable of improving the quantum efficiency; a method for producing this photoelectric conversion element; a solid-state imaging element; an electronic device; and a solar cell. This photoelectric conversion element comprises: two electrodes that constitute a positive electrode and a negative electrode; and a photoelectric conversion layer that is arranged between the two electrodes. The photoelectric conversion layer is doped with an impurity at an impurity density of 1e16/cm$^3$ or more in at least one of electrode-side portions positioned adjacent to the two electrodes. The present technique is applicable, for example, to solid-state imaging elements, electronic devices, solar cells and the like.

(57) 要約: 本技術は、光電変換膜を用いた光電変換素子において、量子効率を向上させることができるようにする光電変換素子およびその製造方法、固体撮像素子、電子機器、並びに太陽電池に関する。 光電変換素子は、陽極と陰極を構成する２つの電極と、２つの電極の間に配置された光電変換層とを有し、光電変換層では、２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3 以上の不純物密度で不純物がドープされている。本技術は、例えば、固体撮像素子、電子機器、太陽電池等に適用できる。

WO 2017/090438 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 光電変換素子およびその製造方法、固体撮像素子、電子機器、並びに太陽電池

## 技術分野

[0001] 本技術は、光電変換素子およびその製造方法、固体撮像素子、電子機器、並びに太陽電池に関し、特に、量子効率を向上させることができるようにする光電変換素子およびその製造方法、固体撮像素子、電子機器、並びに太陽電池に関する。

## 背景技術

[0002] 近年、有機半導体を光電変換膜とする太陽電池、固体撮像素子などが開発されている。光電変換膜を用いた光電変換素子の一般的な構造は、光電変換膜と、それを上下で挟む電極とからなり、上下の電極のうちの少なくとも一方の電極が画素ごとに分離された素子構造である。有機光電変換素子において量子効率を改善するためには、電荷分離サイトの数を増大させる技術が提案されており、代表例として、電子供与性材料と電子受容性材料を混合した膜構造（バルクヘテロジャンクション構造）がある。

[0003] バルクヘテロジャンクション構造について、より量子効率を高くするための方法が提案されている。例えば、特許文献１、２ではバルクヘテロジャンクション構造内において、電子供与性材料と電子受容性材料の組成比を深さ方向に順次変化させることで、分離後のキャリアの取り出し効率をよくしている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１１－５４８６９号公報

特許文献2：特開２００６－７３８５６号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 一般的に有機半導体において、電子供与性材料と電子受容性材料との界面が電荷分離サイトとなるが、特許文献１、２の実現方法では、電荷分離サイトが減少し、逆に量子効率を下げる可能性がある。

[0006] 本技術は、このような状況に鑑みてなされたものであり、光電変換膜を用いた光電変換素子において、量子効率を向上させることができるようにするものである。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本技術の第１の側面の光電変換素子は、陽極と陰極を構成する２つの電極と、前記２つの電極の間に配置された光電変換層とを有し、前記光電変換層では、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物がドープされている。

[0008] 本技術の第２の側面の光電変換素子の製造方法は、陽極と陰極を構成する２つの電極と、前記２つの電極の間に配置された光電変換層とを形成し、前記光電変換層を形成する際、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物をドープする。

[0009] 本技術の第３の側面の固体撮像素子は、陽極と陰極を構成する２つの電極と、前記２つの電極の間に配置された光電変換層とを有し、前記光電変換層では、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物がドープされている光電変換素子を備える。

[0010] 本技術の第４の側面の電子機器は、陽極と陰極を構成する２つの電極と、前記２つの電極の間に配置された光電変換層とを有し、前記光電変換層では、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物がドープされている光電変換素子を備える。

[0011] 本技術の第５の側面の太陽電池は、陽極と陰極を構成する２つの電極と、前記２つの電極の間に配置された光電変換層とを有し、前記光電変換層では、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物がドープされている光電変換素子を備える。

[0012] 本技術の第１乃至第５の側面においては、陽極と陰極を構成する２つの電極の間に配置された光電変換層において、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物がドープされている。

[0013] 光電変換素子、固体撮像素子、電子機器及び太陽電池は、独立した装置であっても良いし、他の装置に組み込まれるモジュールであっても良い。

## 発明の効果

[0014] 本技術の第１乃至第５の側面によれば、光電変換膜を用いた光電変換素子において、量子効率を向上させることができる。

[0015] 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、本開示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

[0016] [図1]本技術を適用した光電変換素子の第１の実施の形態の断面構造図である。

[図2]図１の光電変換素子のエネルギーダイアグラムである。

[図3]本技術を適用した光電変換素子の第２の実施の形態の断面構造図である。

[図4]図３の光電変換素子のエネルギーダイアグラムである。

[図5]本技術を適用した光電変換素子の第３の実施の形態の断面構造図である。

[図6]図５の光電変換素子のエネルギーダイアグラムである。

[図7]本技術を適用した光電変換素子の第４の実施の形態の断面構造図である。

[図8]図７の光電変換素子のエネルギーダイアグラムである。

[図9]第３の実施の形態の変形例の光電変換素子のエネルギーダイアグラムである。

[図10]第４の実施の形態の変形例の光電変換素子のエネルギーダイアグラムである。

[図11]本技術を適用した光電変換素子の第５の実施の形態の断面構造図である。

[図12]図９の光電変換素子のエネルギーダイアグラムである。

[図13]第５の実施の形態の変形例の光電変換素子のエネルギーダイアグラムである。

[図14]図１の光電変換素子を光電変換部として用いた固体撮像素子の断面図である。

[図15]図１の光電変換素子の製造方法を説明する図である。

[図16]本技術を適用した電子機器としての撮像装置の構成例を示すブロック図である。

[図17]本技術を適用したイメージセンサの使用例を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0017] 以下、本技術を実施するための形態（以下、実施の形態という）について説明する。なお、説明は以下の順序で行う。

１．光電変換素子の第１の実施の形態（電子受容性不純物がドープされた光電変換層を有する例）

２．光電変換素子の第２の実施の形態（電子供与性不純物がドープされた光電変換層を有する例）

３．光電変換素子の第３の実施の形態（正孔ブロッキング層を有する例）

４．光電変換素子の第４の実施の形態（電子ブロッキング層を有する例）

５．光電変換素子の第５の実施の形態（電子受容性不純物がドープされた光電変換層と電子供与性不純物がドープされた光電変換層を有する例）

６．固体撮像素子の実施の形態

７．光電変換素子の製造方法

８．電子機器への適用例

[0018] ＜１．光電変換素子の第１の実施の形態＞

図１は、本技術を適用した光電変換素子１の第１の実施の形態としての光電変換素子１Aの断面構造を示している。

[0019] 図１の光電変換素子１Aは、上部電極１１、第１の光電変換層１２、第２の光電変換層１３、及び、下部電極１４の積層構造によって構成されている。

[0020] 第１の光電変換層１２及び第２の光電変換層１３において、光が光電変換された電子及び正孔は、上部電極１１または下部電極１４に収集される。図１においては、例えば、光は上部電極１１側から照射されるものとし、下部電極１４よりも上部電極１１の電位が高く設定される。この場合、上部電極１１が陽極、下部電極１４が陰極となり、光電変換された電子は陽極である上部電極１１に収集され、正孔は陰極である下部電極１４に収集される。

[0021] 上部電極１１と下部電極１４は、例えば、酸化インジウム錫（ITO）膜、酸化インジウム亜鉛膜等で形成される。

[0022] 第１の光電変換層１２は、吸収した光を光電変換する膜であり、電子供与性材料と電子受容性材料とが混合された層である。電子供与性材料と電子受容性材料は、光電変換材料であり、光吸収やキャリア転送が行われる場となっている材料である。電子供与性材料は、電子供与性化合物、電子供与体、N型材料、などとも呼ばれる。電子受容性材料は、電子受容性化合物、電子受容体、P型材料、などとも呼ばれる。

[0023] 電子供与性材料としては、例えば、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－トリル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンジジン（ｍＴＰＤ）、Ｎ，Ｎ’－ジナフチル－Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンジジン（ＮＰＤ）、４，４’，４’’－トリス（フェニル－３－トリルアミノ）トリフェニルアミン（ＭＴＤＡＴＡ）等に代表されるアミン化合物、フタロシアニン（Ｐｃ）、銅フタロシアニン（ＣｕＰｃ）、亜鉛フタロシアニン（ＺｎＰｃ）、チタニルフタロシアニン（ＴｉＯＰｃ）等のフタロシアニン類、オクタエチルポルフィリン（ＯＥＰ）、白金オクタエチルポルフィリン（ＰｔＯＥＰ）、亜鉛テトラフェニルポルフィリン（ＺＮＴＰＰ）等に代表されるポルフィリン類が挙げられる。また、溶液による塗布プロセスを用いる高分子化合物であれば、メトキシエチルヘキシロキシフェニレンビニレン（ＭＥＨＰＰＶ）、ポリヘキシルチオフェン（Ｐ３ＨＴ）、シクロペンタジチオフェン‐ベンゾチアジアゾール（ＰＣＰＤＴＢＴ

）等の主鎖型共役高分子類、ポリビニルカルバゾール等に代表される側鎖型高分子類等が挙げられる。

[0024] 電子受容性材料としては、例えば、有機化合物であれば、Ｃ６０、Ｃ７０等のフラーレン誘導体、カーボンナノチューブ、ペリレン誘導体、多環キノン、キナクリドン等、高分子系ではＣＮ－ポリ（フェニレン－ビニレン）、ＭＥＨ－ＣＮ－ＰＰＶ、－ＣＮ基又はＣＦ３基含有ポリマー、ポリ（フルオレン）誘導体等を挙げることができる。尚、電子親和力が小さい材料が好ましい。電子親和力の小さい材料をＮ層として組み合わせることで充分な開放端電圧を実現することができる。

[0025] 第２の光電変換層１３は、第１の光電変換層１２を構成する材料に加えて、1e16/cm3（1.0x10$^{16}$/cm3）以上の不純物密度で電子受容性不純物をドープした層である。電子受容性不純物及び後述する電子供与性不純物は、ドーパントであり、膜中に固定電荷として存在することでポテンシャルを変化させる働きを有する。電子受容性不純物及び電子供与性不純物自体が、光吸収やキャリア転送を行うことはない。電子受容性不純物はアクセプターであり、電子供与性不純物はドナーである。

[0026] ドープする電子受容性不純物としては、F4-TCNQ、DBC (dibenzo 18-crown-6 ether)などの有機物やMo03、V205など無機物の材料が挙げられる。第１の光電変換層１２と第２の光電変換層１３の厚さについては特に制限はないが、第２の光電変換層１３の膜厚は、第１の光電変換層１２に対して40%以下であることが好ましい。また、電子受容性不純物密度は、好ましくは1e17/cm3、より好ましくは1e18/cm3以上である。

[0027] 図２は、光電変換素子１Aのエネルギーダイアグラムを示している。

[0028] 図２において実線で示されるエネルギープロファイルは、光電変換素子１Aのエネルギープロファイルを表し、破線で示されるエネルギープロファイルは、第２の光電変換層１３に電子受容性不純物をドープしない場合のエネルギープロファイルを表している。

[0029] 光電変換素子１Aのエネルギープロファイルは、第２の光電変換層１３に電

子受容性不純物をドープしたことによって、図２に示されるように上に凸になる。このようになることで、第１の光電変換層１２には電界が強くかかることになり、光電変換により発生した電子、正孔の転送が促進され、量子効率を向上させることができる。

[0030] また、この光電変換素子１Aを固体撮像素子の光電変換部として用いる場合、第２の光電変換層１３のイオン化ポテンシャルが相対的に高くなる（真空順位からの距離が浅くなる）ことで、下部電極１４からの電子注入を抑制することができ、ノイズとなる暗電流を少なくすることができる。

[0031] ＜２．光電変換素子の第２の実施の形態＞

図３は、本技術を適用した光電変換素子１の第２の実施の形態としての光電変換素子１Bの断面構造を示している。

[0032] 図３において、上述した第１の実施の形態と対応する部分については同一の符号を付してあり、その説明は適宜省略する。

[0033] 図３の光電変換素子１Bは、上部電極１１、第３の光電変換層１５、第１の光電変換層１２、及び、下部電極１４の積層構造によって構成されている。

[0034] 即ち、第２の実施の形態では、上部電極１１、第１の光電変換層１２、及び、下部電極１４は、第１の実施の形態と同様に構成されている。そして、第２の実施の形態では、第１の実施の形態の第２の光電変換層１３が省略され、その代わりに、上部電極１１と第１の光電変換層１２との間に、第３の光電変換層１５が設けられている。

[0035] なお、第２の実施の形態においては、光は下部電極１４側から照射されるものとする。

[0036] 第３の光電変換層１５は、第１の光電変換層１２を構成する材料に加えて、1e16/cm3以上の不純物密度で電子供与性不純物をドープした層である。ドープする電子供与性不純物としては、Ru(terpy)2などの有機物やCs2CO3などの無機物、Liなどのアルカリ金属などの材料が挙げられる。第１の光電変換層１２と第３の光電変換層１５の厚さについては特に制限はないが、第３の光電変換層１５の膜厚は、第１の光電変換層１２に対して40%以下であること

が好ましい。また、電子供与性不純物密度は、好ましくは1e17/cm3、より好ましくは1e18/cm3以上である。

[0037] 図４は、光電変換素子１Bのエネルギーダイアグラムを示している。

[0038] 図４において実線で示されるエネルギープロファイルは、光電変換素子１Bのエネルギープロファイルを表し、破線で示されるエネルギープロファイルは、第３の光電変換層１５に電子供与性不純物をドープしない場合のエネルギープロファイルを表している。

[0039] 光電変換素子１Bのエネルギープロファイルは、第３の光電変換層１５に電子供与性不純物をドープしたことによって、図４に示されるように下に凸になる。このようになることで、第１の光電変換層１２には電界が強くかかることになり、光電変換により発生した電子、正孔の転送が促進され、量子効率を向上させることができる。

[0040] また、この光電変換素子１Bを固体撮像素子の光電変換部として用いる場合、第３の光電変換層１５のイオン化ポテンシャルが相対的に低くなる（真空順位からの距離が深くなる）ことで、上部電極１１からの正孔注入を抑制することができ、ノイズとなる暗電流を少なくすることができる。

[0041] ＜３．光電変換素子の第３の実施の形態＞

図５は、本技術を適用した光電変換素子１の第３の実施の形態としての光電変換素子１Cの断面構造を示している。

[0042] 第３の実施の形態においても、上述した第１の実施の形態と同一の符号を付した部分についての説明は適宜省略する。

[0043] 図５の光電変換素子１Cは、上部電極１１、正孔ブロッキング層２１、第１の光電変換層１２、第２の光電変換層１３、及び、下部電極１４の積層構造によって構成されている。即ち、第３の実施の形態の光電変換素子１Cは、第１の実施の形態の光電変換素子１Aの上部電極１１と第１の光電変換層１２の間に、正孔ブロッキング層２１を追加した構成とされている。

[0044] 正孔ブロッキング層２１には、電子受容性有機材料を用いることができる。この電子受容性有機材料としては、Ｃ６０、Ｃ７０をはじめとするフラー

レンやカーボンナノチューブ、及びそれらの誘導体や、１，３－ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル－１，３，４－オキサジアゾリル）フェニレン（ＯＸＤ－７）等のオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、バソクプロイン、バソフェナントロリン、及びこれらの誘導体、トリアゾール化合物、トリス（８－ヒドロキシキノリナート）アルミニウム錯体、ビス（４－メチル－８－キノリナート）アルミニウム錯体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール化合物などを用いることができる。正孔ブロッキング層２１の厚みは、１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下、さらに好ましくは３０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下、特に好ましくは５０ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。

[0045] 光電変換素子１を固体撮像素子の光電変換部として用いる場合、光電変換効率向上や応答速度向上のために外部から電圧を印加することが多い。しかし、そのような場合、外部電界により電極からの正孔注入もしくは電子注入による暗電流が増えてしまう。外部電圧により光電変換効率上昇分以上に暗電流が増えると、Ｓ／Ｎ比が低下してしまう。

[0046] 光電変換素子１Ｃでは、正孔ブロッキング層２１を設けたことにより、上部電極１１からの正孔注入をブロッキングすることで、ノイズの小さい光電変換素子を提供することができる。

[0047] 図６は、光電変換素子１Ｃのエネルギーダイアグラムを示している。

[0048] 正孔ブロッキング層２１は、図６に示すように、第１の光電変換層１２のHOMO（Highest Occupied Molecular Orbital：最高被占軌道）よりも深いHOMO、及び、第１の光電変換層１２のLUMO（Lowest Unoccupied Molecular Orbital：最低空軌道）と同等または深いLUMOを持つことが量子効率、応答性の観点から望ましく、また透明であることが好ましい。

[0049] ＜４．光電変換素子の第４の実施の形態＞

図７は、本技術を適用した光電変換素子１の第４の実施の形態としての光電変換素子１Ｄの断面構造を示している。

[0050] 第４の実施の形態においても、上述した第２の実施の形態と同一の符号を

付した部分についての説明は適宜省略する。

[0051] 図７の光電変換素子１Dは、上部電極１１、第３の光電変換層１５、第１の光電変換層１２、電子ブロッキング層２２、及び、下部電極１４の積層構造によって構成されている。即ち、第４の実施の形態の光電変換素子１Dは、第２の実施の形態の光電変換素子１Bの第１の光電変換層１２と下部電極１４の間に、電子ブロッキング層２２を追加した構成とされている。

[0052] 電子ブロッキング層２２には、電子供与性有機材料を用いることができる。この電子供与性有機材料としては、低分子材料では、例えば、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－メチルフェニル）－（１，１’－ビフェニル）－４，４’－ジアミン（ＴＰＤ）や４，４’－ビス［Ｎ－（ナフチル）－Ｎ－フェニル－アミノ］ビフェニル（α－ＮＰＤ）等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリールアルカン、ブタジエン、４，４’，４”－トリス（Ｎ－（３－メチルフェニル）Ｎ－フェニルアミノ）トリフェニルアミン（ｍ－ＭＴＤＡＴＡ）、ポルフィン、テトラフェニルポルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポリフィリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジザゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アニールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体などを用いることができる。高分子材料では、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、ジアセチレン等の重合体や、その誘導体を用いることができる。電子ブロッキング層２２の厚みは、１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下、さらに好ましくは３０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下、特に好ましくは５０ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。

[0053] 光電変換素子１Dでは、電子ブロッキング層２２を設けたことにより、下部

電極１４からの電子注入をブロッキングすることで、ノイズの小さい光電変換素子を提供することができる。

[0054] 図８は、光電変換素子１Dのエネルギーダイアグラムを示している。

[0055] 電子ブロッキング層２２は、図８に示されるように、第１の光電変換層１２のLUMOよりも浅いLUMO、及び、第１の光電変換層１２のHOMOと同等または深いHOMOを持つことが量子効率、応答性の観点から望ましく、また透明であることが好ましい。

[0056] 上述した第３の実施の形態は、第１の実施の形態の光電変換素子構造に正孔ブロッキング層２１を追加した構成であり、第４の実施の形態は、第２の実施の形態の光電変換素子構造に電子ブロッキング層２２を追加した構成である。

[0057] しかしながら、追加する正孔ブロッキング層２１と電子ブロッキング層２２を反対にした構成、即ち、第１の実施の形態の光電変換素子構造に電子ブロッキング層２２を追加し、第２の実施の形態の光電変換素子構造に正孔ブロッキング層２１を追加した構成とすることも可能である。

[0058] 第１の実施の形態の光電変換素子構造に電子ブロッキング層２２を追加した構成（第３の実施の形態の変形例）のエネルギーダイアグラムは、図９に示されるようになる。電子ブロッキング層２２は、第２の光電変換層１３と下部電極１４の間に挿入される。

[0059] 第２の実施の形態の光電変換素子構造に正孔ブロッキング層２１を追加した構成（第４の実施の形態の変形例）のエネルギーダイアグラムは、図１０に示されるようになる。正孔ブロッキング層２１は、上部電極１１と第３の光電変換層１５の間に挿入される。

[0060] 第３及び第４の実施の形態の変形例においても、正孔ブロッキング層２１または電子ブロッキング層２２が挿入されることにより、ノイズとなる暗電流をさらに少なくすることができる。

[0061] ＜５．光電変換素子の第５の実施の形態＞

図１１は、本技術を適用した光電変換素子１の第５の実施の形態としての

光電変換素子１Ｅの断面構造を示している。

[0062] 第５の実施の形態においても、上述した第１乃至第４の実施の形態と同一の符号を付した部分についての説明は適宜省略する。

[0063] 図１１の光電変換素子１Ｅは、上部電極１１、第３の光電変換層１５、第１の光電変換層１２、第２の光電変換層１３、及び、下部電極１４の積層構造によって構成されている。即ち、第５の実施の形態の光電変換素子１Ｅは、第１の実施の形態の光電変換素子１Ａの上部電極１１と第１の光電変換層１２との間に、第３の光電変換層１５も追加した構成である。光は、第１の実施の形態と同様、上部電極１１側から照射されるものとする。

[0064] 図１２は、光電変換素子１Ｅのエネルギーダイアグラムを示している。

[0065] 図１２において実線で示されるエネルギープロファイルは、光電変換素子１Ｅのエネルギープロファイルを表し、破線で示されるエネルギープロファイルは、第２の光電変換層１３に電子受容性不純物をドープせず、かつ、第３の光電変換層１５に電子供与性不純物をドープしない場合のエネルギープロファイルを表している。

[0066] 光電変換素子１Ｅのエネルギープロファイルは、第２の光電変換層１３、第３の光電変換層１５にそれぞれ電子受容性不純物、電子供与性不純物をドープしたことによって、第１の光電変換層１２の深さ方向に対するエネルギー変化が急になることを示している。このようになることで、第１の光電変換層１２には電界が強くかかることになり、光電変換により発生した電子、正孔の転送が促進され、量子効率を向上させることができる。

[0067] この光電変換素子１Ｅを固体撮像素子の光電変換部として用いる場合、第２の光電変換層１３のイオン化ポテンシャルが相対的に高くなることで、下部電極１４からの電子注入を抑制することができ、ノイズが少なくなる。また、第３の光電変換層１５のイオン化ポテンシャルが相対的に低くなることで、上部電極１１からの正孔注入を抑制することができ、ノイズが少なくなる。

[0068] また、断面構造図は省略するが、図１１に示した光電変換素子１Ｅの上部電

極１１と第３の光電変換層１５の間に正孔ブロッキング層２１をさらに追加し、第２の光電変換層１３と下部電極１４の間に電子ブロッキング層２２をさらに追加してもよい。あるいはまた、図１１に示した光電変換素子１Eの構成に、正孔ブロッキング層２１または電子ブロッキング層２２のいずれか一方を追加してもよい。

[0069] 図１３は、図１１に示した光電変換素子１Eの構成に正孔ブロッキング層２１と電子ブロッキング層２２を追加した構成のエネルギーダイアグラムを示している。

[0070] 正孔ブロッキング層２１を追加することにより、上部電極１１からの正孔注入をブロッキングすることで、さらにノイズの小さい光電変換素子を提供することができ、電子ブロッキング層２２を追加することにより、下部電極１４からの電子注入をブロッキングすることで、さらにノイズの小さい光電変換素子を提供することができる。

[0071] ＜６．固体撮像素子の実施の形態＞

次に、上述した光電変換素子１を光電変換部として用いた固体撮像素子の構成例について説明する。

[0072] 図１４は、上述した光電変換素子１を光電変換部として用いた固体撮像素子３１の断面図である。

[0073] なお、図１４は、固体撮像素子３１の特に、画素３２が行列状に２次元配置された画素アレイ部の断面図であり、光電変換素子１として、第１の実施の形態の光電変換素子１Aの構成が採用された例である。

[0074] 半導体基板３３の第１導電型（例えば、P型）の半導体領域４１内に、第２導電型（例えば、N型）の半導体領域４２及び４３を深さ方向に積層して形成することにより、PN接合によるフォトダイオードPD１およびPD２が、深さ方向に形成されている。半導体領域４２を電荷蓄積領域とするフォトダイオードPD１は、青色の光を受光して光電変換する光電変換部であり、半導体領域４３を電荷蓄積領域とするフォトダイオードPD２は、赤色の光を受光して光電変換する光電変換部である。

[0075] 半導体基板３３の表面側（図中下側）には、フォトダイオードPD１及びPD２に蓄積された電荷の読み出し等を行う複数の画素トランジスタと、複数の配線層と層間絶縁膜とからなる多層配線層が形成されているが、図１４では、図示が省略されている。

[0076] 半導体基板３３には、光電変換素子１Aで光電変換された電荷を基板表面側（図中下側）に取り出すための導電性プラグ４４が、半導体基板３３（の半導体領域４１）を貫通して形成されている。なお、図示は省略されているが、導電性プラグ４４の外周は、SiO2若しくはSiN等の絶縁膜で絶縁されている。

[0077] 導電性プラグ４４は、半導体領域４１内に第２導電型（例えば、N型）の半導体領域で形成された電荷保持部４５と接続されている。電荷保持部４５は、光電変換素子１Aで光電変換された電荷を、読み出されるまでの間、一時的に保持する。

[0078] 半導体基板３３の裏面側（図中上側）の界面には、例えば、ハフニウム酸化（HfO2）膜とシリコン酸化膜の２層または３層の膜からなる透明絶縁膜５１が形成されている。

[0079] 透明絶縁膜５１の上側には、図１に示した光電変換素子１Aが配置されている。光電変換素子１Aは、緑の波長光を光電変換する。第１の光電変換層１２及び第２の光電変換層１３において、緑のみに感度を有する電子供与性材料及び電子受容性材料の組み合わせとしては、例えば、キナクリドン系化合物（電子供与性材料）とペリレン系化合物（電子受容性材料）からなる有機材料の組合せが一例として挙げられる。

[0080] また、第１の光電変換層１２及び第２の光電変換層１３を赤のみに感度を有する光電変換膜とする場合には、電子供与性材料及び電子受容性材料膜の組合せとしては、例えば、フタロシアニン系化合物（電子供与性材料）とフッ素置換フタロシアニン系化合物（電子受容性材料）からなる有機材料の組合せが挙げられる。

[0081] 第１の光電変換層１２及び第２の光電変換層１３を青のみに感度を有する

光電変換膜とする場合には、電子供与性材料及び電子受容性材料膜の組合せとしては、例えば、クマリン系化合物（電子供与性材料）とシロール系化合物（電子受容性材料）からなる有機材料の組合せが挙げられる。

[0082] 図１４の例では、上部電極１１及び下部電極１４は、いずれも画素単位に形成されており、下部電極１４は、透明絶縁膜５１を貫通する金属配線５５により半導体基板３３の導電性プラグ４４と接続されている。金属配線５５は、例えば、タングステン（W）、アルミニウム（Al）、銅（Cu）などの材料で形成される。

[0083] 上部電極１１の上面には、シリコン窒化膜（SiN）、シリコン酸窒化膜（SiON）、炭化珪素（SiC）等の無機膜により、高屈折率層５６が形成されている。また、高屈折率層５６の上には、オンチップレンズ５７が形成されている。オンチップレンズ５７の材料には、例えば、シリコン窒化膜（SiN）、または、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンーアクリル共重合系樹脂、若しくはシロキサン系樹脂等の樹脂系材料が用いられる。高屈折率層５６とオンチップレンズ５７は同一の材料で形成することができる。

[0084] 以上のように構成される固体撮像素子３１は、画素トランジスタが形成される半導体基板３３の表面側と反対側の裏面側から光が入射される裏面照射型のCMOS固体撮像素子である。

[0085] 固体撮像素子３１の光電変換部の一部として、上述した光電変換素子１を備えているので、緑の波長光を光電変換する光電変換において量子効率を向上させることができる。

[0086] なお、固体撮像素子３１は、緑の波長光については半導体基板（シリコン層）３３の外側に形成された光電変換素子１Aで光電変換し、青と赤の波長光については半導体基板３３内のフォトダイオードPD１及びPD２で光電変換する縦方向分光型の固体撮像素子である。このような縦方向分光型の固体撮像素子ではなく、可視光波長全域にわたって感度を有する所謂パンクロ膜を用い、光電変換膜の上側にベイヤ配列等のカラーフィルタを形成した固体撮像素子の光電変換膜として、光電変換素子１を用いることもできる。この場合

、半導体基板３３内のフォトダイオードPD１及びPD２は形成されないため、下部電極１４には、例えば、アルミニウム、バナジウム、金、銀、白金、鉄、コバルト、炭素、ニッケル、タングステン、パラジウム、マグネシウム、カルシウム、スズ、鉛、チタン、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等の金属及びそれらの合金を用いることができる。

[0087] また、図１４の例では、上部電極１１及び下部電極１４のどちらも画素単位に形成されているが、少なくとも一方のみが画素単位に形成されていればよい。また、図１４の例では、光電変換素子１として、第１の実施の形態の光電変換素子１Aの構成が採用されていたが、上述した光電変換素子１A乃至１E及びそれらの変形例のいずれを採用してもよい。

[0088] ＜７．光電変換素子の製造方法＞

次に、図１５を参照して、光電変換素子１Aの製造方法について説明する。

[0089] 初めに、図１５のAに示されるように、例えば、所望の領域に対してリソグラフィによりITO膜をパターニングすることにより、光電変換素子１Aにおいて最下層となる下部電極１４が形成される。

[0090] 次に、図１５のBに示されるように、電子供与性材料、電子受容性材料、及び、電子受容性不純物の３種の材料を真空蒸着することにより、下部電極１４の上に第２の光電変換層１３が形成される。ここで、電子受容性不純物の不純物密度は、上述したように、1e16/cm3以上であり、好ましくは1e17/cm3、より好ましくは1e18/cm3以上である。

[0091] 次に、図１５のCに示されるように、第２の光電変換層１３と同一の電子供与性材料と電子受容性材料を真空蒸着することにより、第２の光電変換層１３の上に第１の光電変換層１２が形成される。

[0092] 最後に、図１５のDに示されるように、例えば、下部電極１４と同種のITO膜を成膜することにより、第１の光電変換層１２の上に第１の光電変換層１２が形成される。

[0093] 以上のように、下層側から順に積層することにより、光電変換素子１Aは形成することができる。その他の実施の形態である光電変換素子１B乃至１Eに

ついても同様に作製することができる。

[0094] なお、上述した例では、第１の光電変換層１２及び第２の光電変換層１３は、真空蒸着により形成することとしたが、溶液プロセスにより形成することも可能である。また、第１の光電変換層１２と第２の光電変換層１３に用いる電子供与性材料と電子受容性材料は、同一の材料としているが、異なる材料を用いてもよい。

[0095] ＜８．電子機器への適用例＞

本技術は、固体撮像素子への適用に限られるものではない。即ち、本技術は、デジタルスチルカメラやビデオカメラ等の撮像装置や、撮像機能を有する携帯端末装置や、画像読取部に固体撮像素子を用いる複写機など、画像取込部（光電変換部）に固体撮像素子を用いる電子機器全般に対して適用可能である。固体撮像素子は、ワンチップとして形成された形態であってもよいし、撮像部と信号処理部または光学系とがまとめてパッケージングされた撮像機能を有するモジュール状の形態であってもよい。

[0096] 図１６は、本技術を適用した電子機器としての、撮像装置の構成例を示すブロック図である。

[0097] 図１６の撮像装置１００は、レンズ群などからなる光学部１０１、図１４の固体撮像素子３１の構成が採用される固体撮像素子（撮像デバイス）１０２、およびカメラ信号処理回路であるDSP(Digital Signal Processor)回路１０３を備える。また、撮像装置１００は、フレームメモリ１０４、表示部１０５、記録部１０６、操作部１０７、および電源部１０８も備える。DSP回路１０３、フレームメモリ１０４、表示部１０５、記録部１０６、操作部１０７および電源部１０８は、バスライン１０９を介して相互に接続されている。

[0098] 光学部１０１は、被写体からの入射光（像光）を取り込んで固体撮像素子１０２の撮像面上に結像する。固体撮像素子１０２は、光学部１０１によって撮像面上に結像された入射光の光量を画素単位で電気信号に変換して画素信号として出力する。この固体撮像素子１０２として、図１４の固体撮像素

子３１、即ち、量子効率を向上させ、暗電流を抑制した光電変換素子１を有する固体撮像素子を用いることができる。

[0099] 表示部１０５は、例えば、液晶パネルや有機EL(Electro Luminescence)パネル等のパネル型表示装置からなり、固体撮像素子１０２で撮像された動画または静止画を表示する。記録部１０６は、固体撮像素子１０２で撮像された動画または静止画を、ハードディスクや半導体メモリ等の記録媒体に記録する。

[0100] 操作部１０７は、ユーザによる操作の下に、撮像装置１００が持つ様々な機能について操作指令を発する。電源部１０８は、DSP回路１０３、フレームメモリ１０４、表示部１０５、記録部１０６および操作部１０７の動作電源となる各種の電源を、これら供給対象に対して適宜供給する。

[0101] 以上のように、固体撮像素子１０２として、上述した光電変換素子１を有する固体撮像素子３１を用いることで、高感度を実現することができる。従って、ビデオカメラやデジタルスチルカメラ、さらには携帯電話機等のモバイル機器向けカメラモジュールなどの撮像装置１００においても、撮像画像の高画質化を図ることができる。

[0102] ＜イメージセンサの使用例＞

図１７は、上述の固体撮像素子３１をイメージセンサとして使用する場合の使用例を示す図である。

[0103] 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。

[0104] ・ディジタルカメラや、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、エアー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

[0105] 本技術の実施の形態は、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。

[0106] 光電変換素子１は、固体撮像素子の光電変換部に限らず、太陽電池としての利用も可能である。太陽電池として光電変換素子１を用いる場合、上部電極１１と下部電極１４のうちの光入射側でない方の電極の材料には、例えば、アルミニウム、バナジウム、金、銀、白金、鉄、コバルト、炭素、ニッケル、タングステン、パラジウム、マグネシウム、カルシウム、スズ、鉛、チタン、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等の金属及びそれらの合金を用いることができる。また、光電変換素子１を用いた太陽電池は、時計、携帯電話機及びモバイルパソコン等の電子機器の電源として使用できる。

[0107] また、上述した実施の形態では、不純物がドープされていない第１の光電変換層１２と、電子受容性不純物がドープされた第２の光電変換層１３、または、電子供与性不純物がドープされた第３の光電変換層１５とが、均一な膜厚で２層に分かれた構成とされていた。しかしながら、第１の光電変換層１２と第２の光電変換層１３または第３の光電変換層１５との境界は平坦面でなくてもよい。換言すれば、第１の実施の形態における光電変換素子１Aでは、第１の光電変換層１２と第２の光電変換層１３を１つの光電変換層と見

た場合に、電子受容性不純物を含む光電変換層（第２の光電変換層１３）が、陰極である下部電極１４側に形成され、電子受容性不純物を含まない光電変換層（第１の光電変換層１２）が、陽極である上部電極１１側に形成されていればよい。第２の実施の形態における光電変換素子１Bでは、第１の光電変換層１２と第３の光電変換層１５を１つの光電変換層と見た場合に、電子供与性不純物を含む光電変換層（第３の光電変換層１５）が、陽極である上部電極１１側に形成され、電子供与性不純物を含まない光電変換層（第１の光電変換層１２）が、陰極である下部電極１４側に形成されていればよい。第３乃至第５の実施の形態においても同様である。

[0108] 上述した各実施の形態において、光電変換素子１を構成する各層または電極の材料として例示した材料は飽くまで一例であり、明細書に記載の材料のみに限られるものではない。

[0109] 上述した固体撮像素子３１の構成例では、第１導電型をP型、第２導電型をN型として、電子を信号電荷とした固体撮像素子について説明したが、本技術は正孔を信号電荷とする固体撮像素子にも適用することができる。すなわち、第１導電型をN型とし、第２導電型をP型として、前述の各半導体領域を逆の導電型の半導体領域で構成することができる。

[0110] また、本技術は、可視光の入射光量の分布を検知して画像として撮像する固体撮像素子への適用に限らず、赤外線やＸ線、あるいは粒子等の入射量の分布を画像として撮像する固体撮像素子や、広義の意味として、圧力や静電容量など、他の物理量の分布を検知して画像として撮像する指紋検出センサ等の固体撮像素子（物理量分布検知装置）全般に対して適用可能である。

[0111] 上述した複数の実施の形態の全てまたは一部を組み合わせた形態を採用することができる。

[0112] なお、本明細書に記載された効果はあくまで例示であって限定されるものではなく、本明細書に記載されたもの以外の効果があってもよい。

[0113] なお、本技術は以下のような構成も取ることができる。

（１）

陽極と陰極を構成する２つの電極と、

前記２つの電極の間に配置された光電変換層と

を有し、

前記光電変換層では、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物がドープされている

光電変換素子。

（２）

前記陰極となる電極側に、電子受容性を示す前記不純物がドープされている

前記（１）に記載の光電変換素子。

（３）

前記陽極となる電極側に、電子供与性を示す前記不純物がドープされている

前記（１）に記載の光電変換素子。

（４）

前記陰極となる電極側に電子受容性を示す前記不純物がドープされており、かつ、前記陽極となる電極側に電子供与性を示す前記不純物がドープされている

前記（１）に記載の光電変換素子。

（５）

前記陽極となる電極と前記光電変換層との間に、正孔ブロッキング層をさらに有する

前記（１）、（２）、または（４）に記載の光電変換素子。

（６）

前記陰極となる電極と前記光電変換層との間に、電子ブロッキング層をさらに有する

前記（１）、（３）、または（４）に記載の光電変換素子。

（７）

前記不純物密度は、1e17/cm3以上である

前記（１）乃至（６）のいずれかに記載の光電変換素子。

（８）

前記不純物密度は、1e18/cm3以上である

前記（７）に記載の光電変換素子。

（９）

陽極と陰極を構成する２つの電極と、

前記２つの電極の間に配置された光電変換層と

を形成し、

前記光電変換層を形成する際、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物をドープする

光電変換素子の製造方法。

（１０）

陽極と陰極を構成する２つの電極と、

前記２つの電極の間に配置された光電変換層と

を有し、

前記光電変換層では、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物がドープされている

光電変換素子

を備える固体撮像素子。

（１１）

陽極と陰極を構成する２つの電極と、

前記２つの電極の間に配置された光電変換層と

を有し、

前記光電変換層では、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物がドープされている

光電変換素子

を備える電子機器。

（１２）

陽極と陰極を構成する２つの電極と、

前記２つの電極の間に配置された光電変換層と

を有し、

前記光電変換層では、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物がドープされている

光電変換素子

を備える太陽電池。

## 符号の説明

[0114] １A乃至１E　光電変換素子，　１１　上部電極，　１２　第１の光電変換層，　１３　第２の光電変換層，　１４　下部電極，　１５　第３の光電変換層，　２１　正孔ブロッキング層，　２２　電子ブロッキング層，　３１　固体撮像素子，　１００　撮像装置，　１０２　固体撮像素子

# 請求の範囲

[請求項1] 陽極と陰極を構成する２つの電極と、

前記２つの電極の間に配置された光電変換層と

を有し、

前記光電変換層では、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物がドープされている

光電変換素子。

[請求項2] 前記陰極となる電極側に、電子受容性を示す前記不純物がドープされている

請求項１に記載の光電変換素子。

[請求項3] 前記陽極となる電極側に、電子供与性を示す前記不純物がドープされている

請求項１に記載の光電変換素子。

[請求項4] 前記陰極となる電極側に電子受容性を示す前記不純物がドープされており、かつ、前記陽極となる電極側に電子供与性を示す前記不純物がドープされている

請求項１に記載の光電変換素子。

[請求項5] 前記陽極となる電極と前記光電変換層との間に、正孔ブロッキング層をさらに有する

請求項１に記載の光電変換素子。

[請求項6] 前記陰極となる電極と前記光電変換層との間に、電子ブロッキング層をさらに有する

請求項１に記載の光電変換素子。

[請求項7] 前記不純物密度は、1e17/cm3以上である

請求項１に記載の光電変換素子。

[請求項8] 前記不純物密度は、1e18/cm3以上である

請求項７に記載の光電変換素子。

[請求項9] 陽極と陰極を構成する２つの電極と、

前記２つの電極の間に配置された光電変換層と

を形成し、

前記光電変換層を形成する際、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物をドープする

光電変換素子の製造方法。

[請求項10] 陽極と陰極を構成する２つの電極と、

前記２つの電極の間に配置された光電変換層と

を有し、

前記光電変換層では、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物がドープされている

光電変換素子

を備える固体撮像素子。

[請求項11] 陽極と陰極を構成する２つの電極と、

前記２つの電極の間に配置された光電変換層と

を有し、

前記光電変換層では、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物がドープされている

光電変換素子

を備える電子機器。

[請求項12] 陽極と陰極を構成する２つの電極と、

前記２つの電極の間に配置された光電変換層と

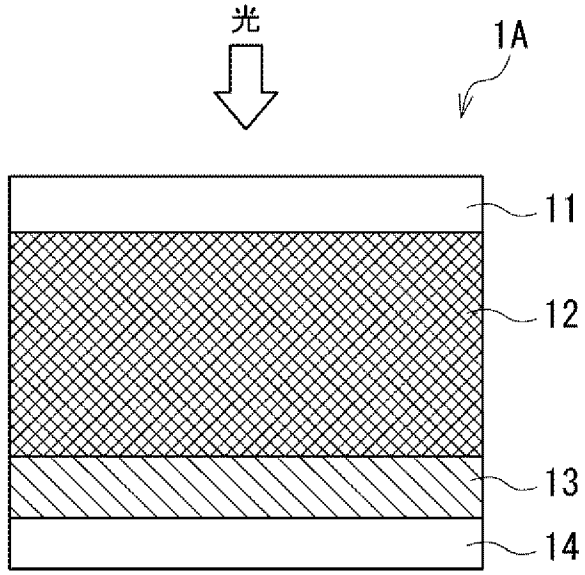
を有し、

前記光電変換層では、前記２つの電極のうちの少なくとも一方の電極側に、1e16/cm3以上の不純物密度で不純物がドープされている

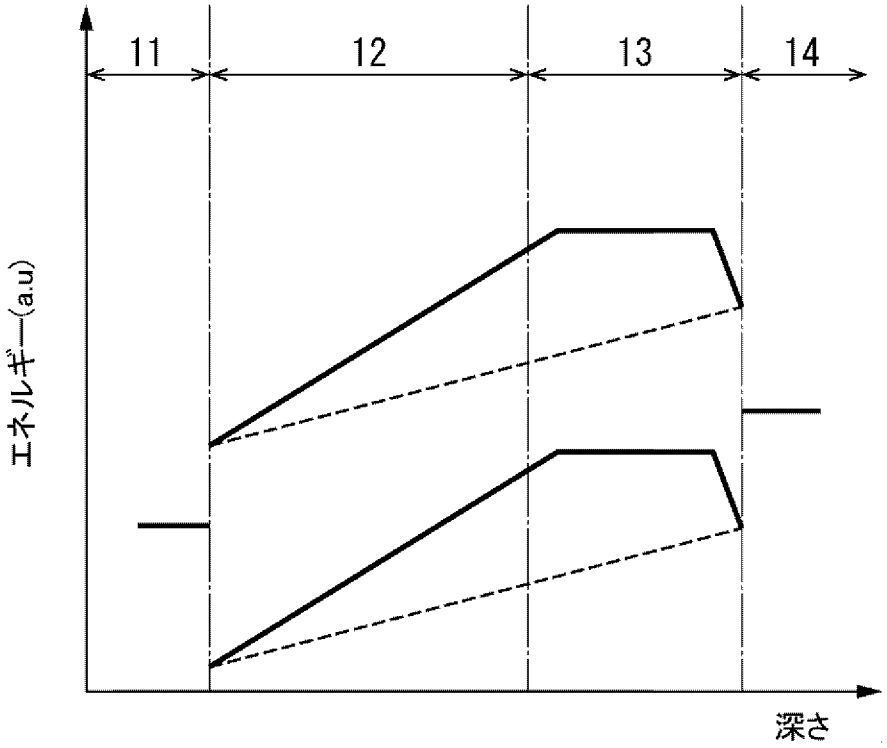
光電変換素子

を備える太陽電池。

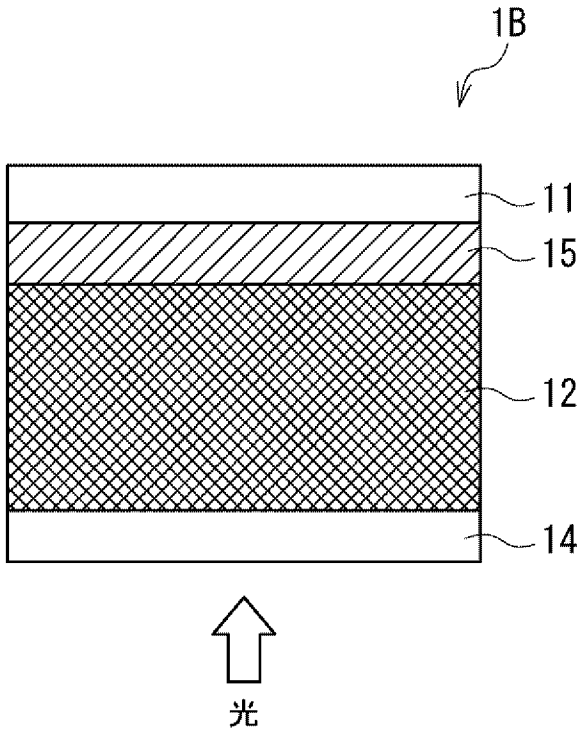
[図1]
Fig. 1



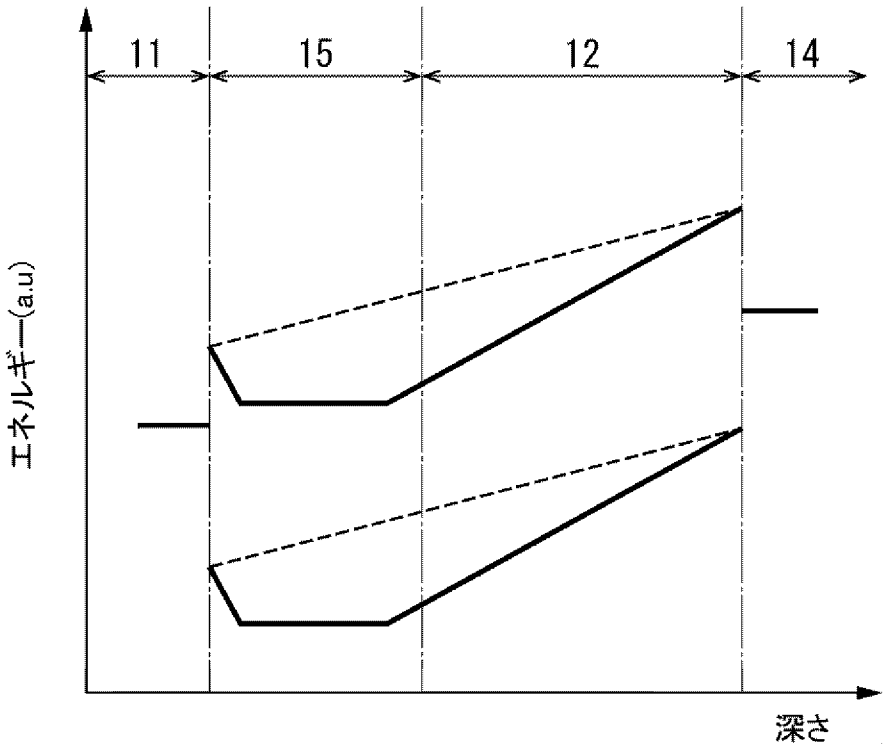

[図2]
Fig. 2



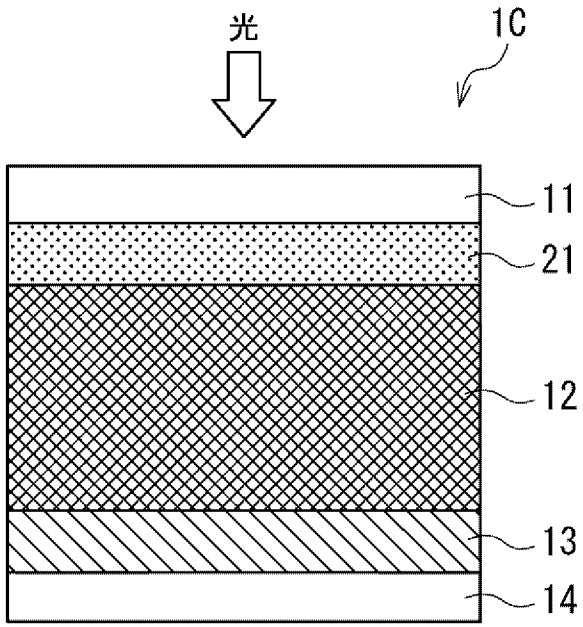
[図3]
Fig. 3



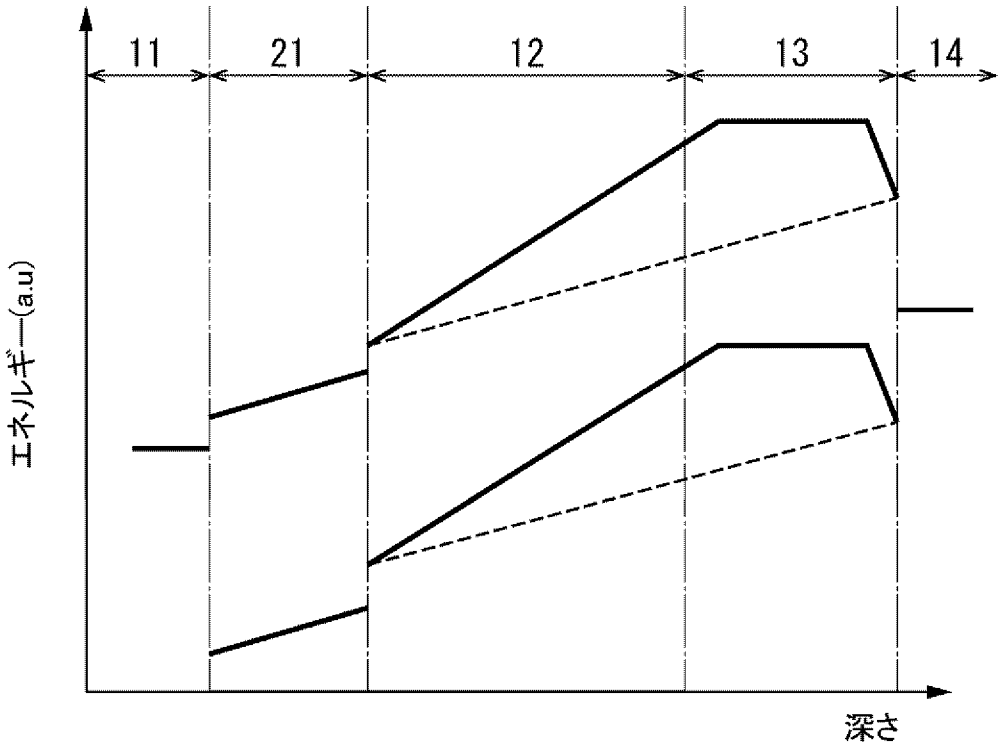

[図4]
Fig. 4



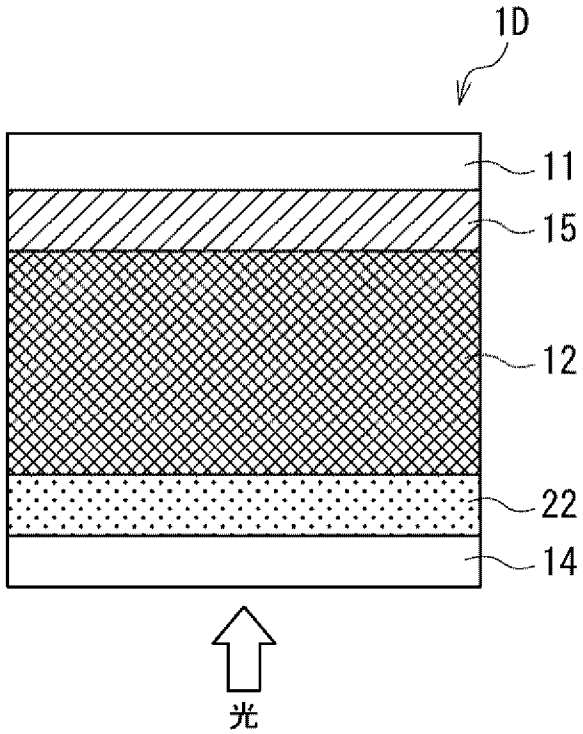
[図5]
Fig. 5



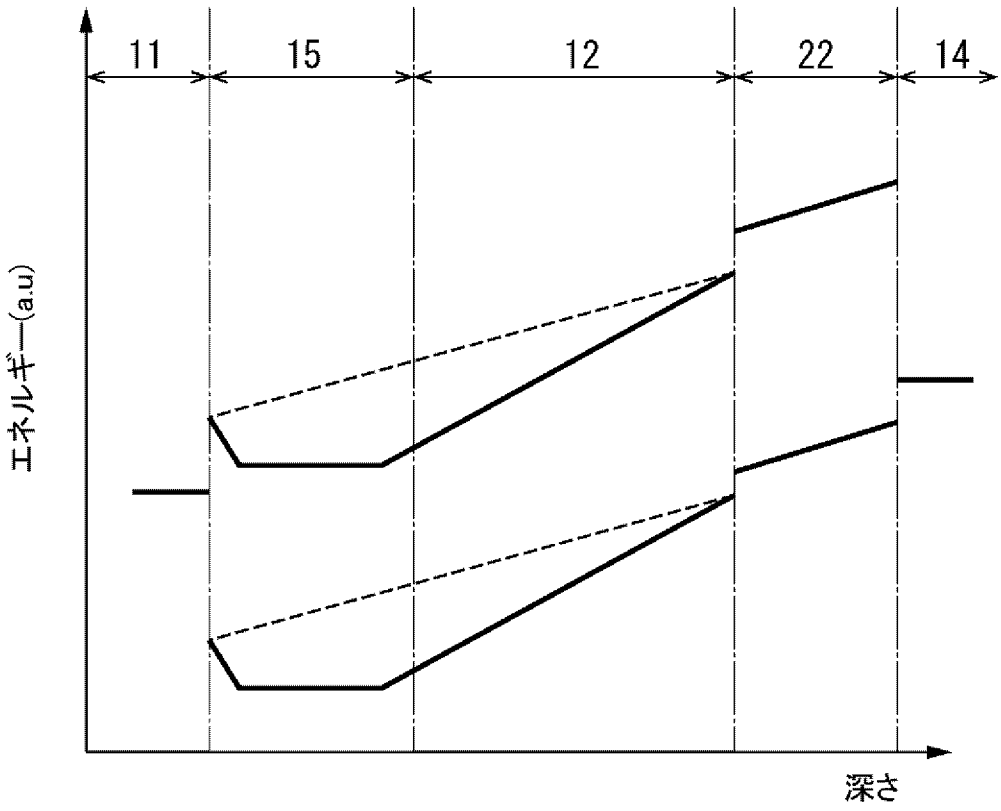

[図6]
Fig. 6



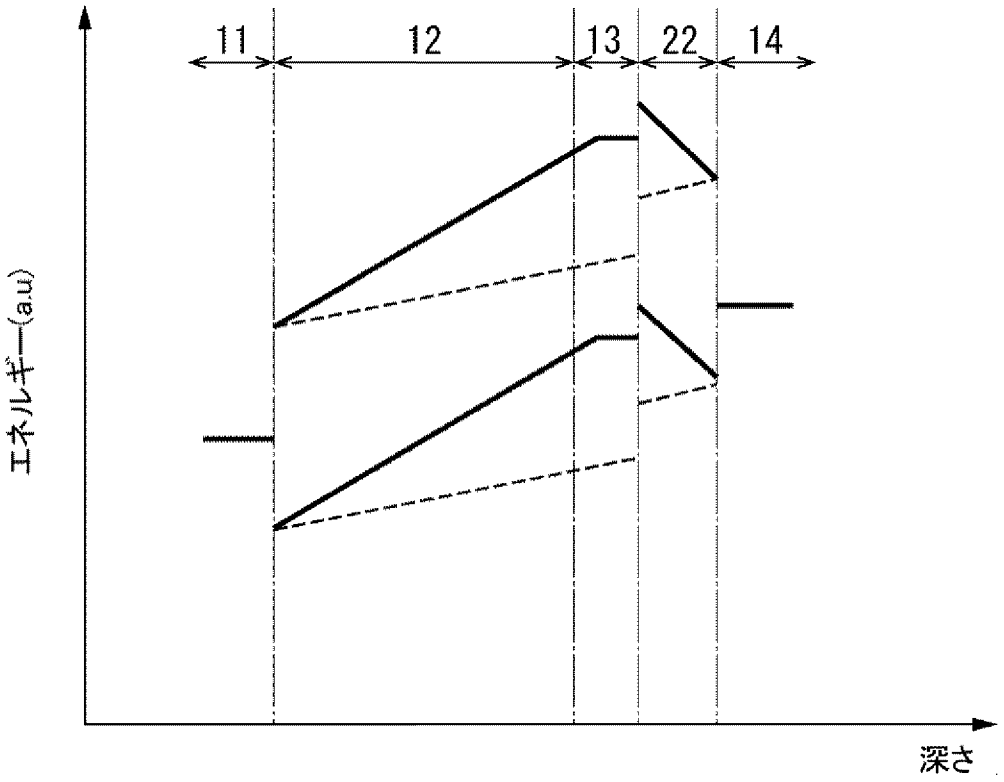
[図7]
Fig. 7



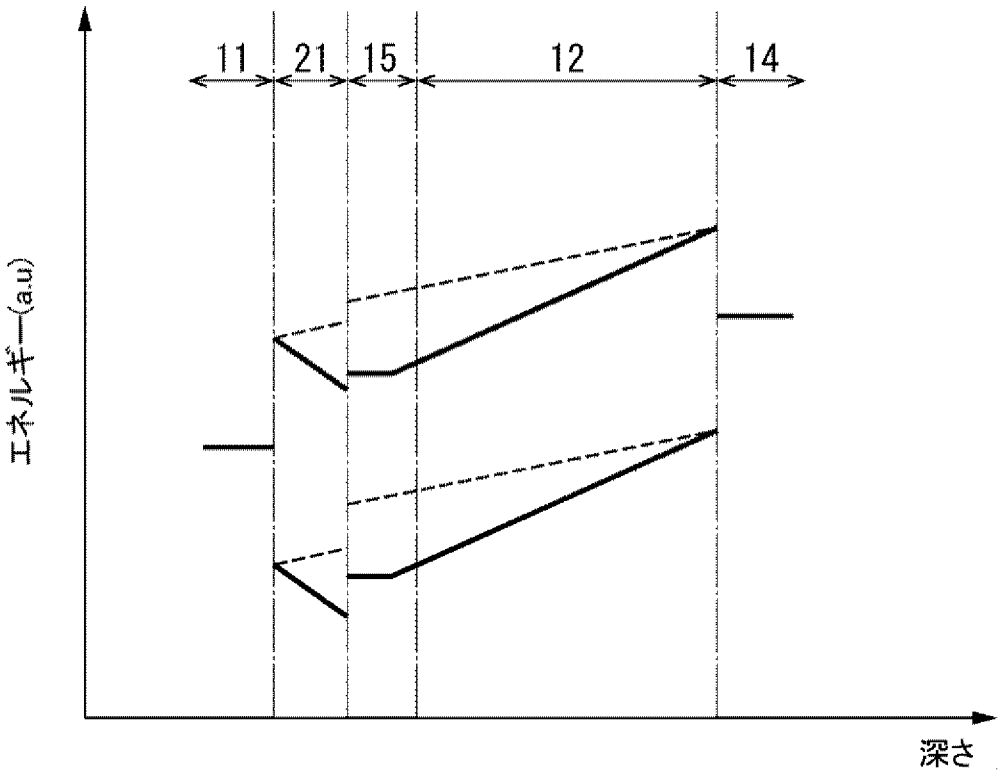

[図8]
Fig. 8



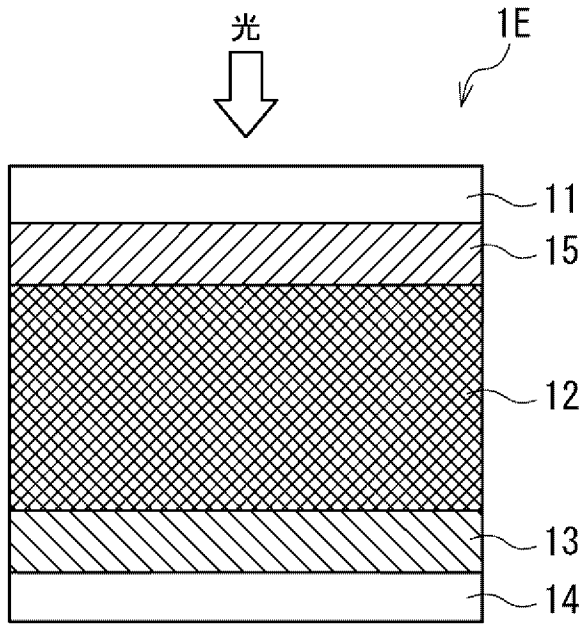
[図9]
Fig. 9



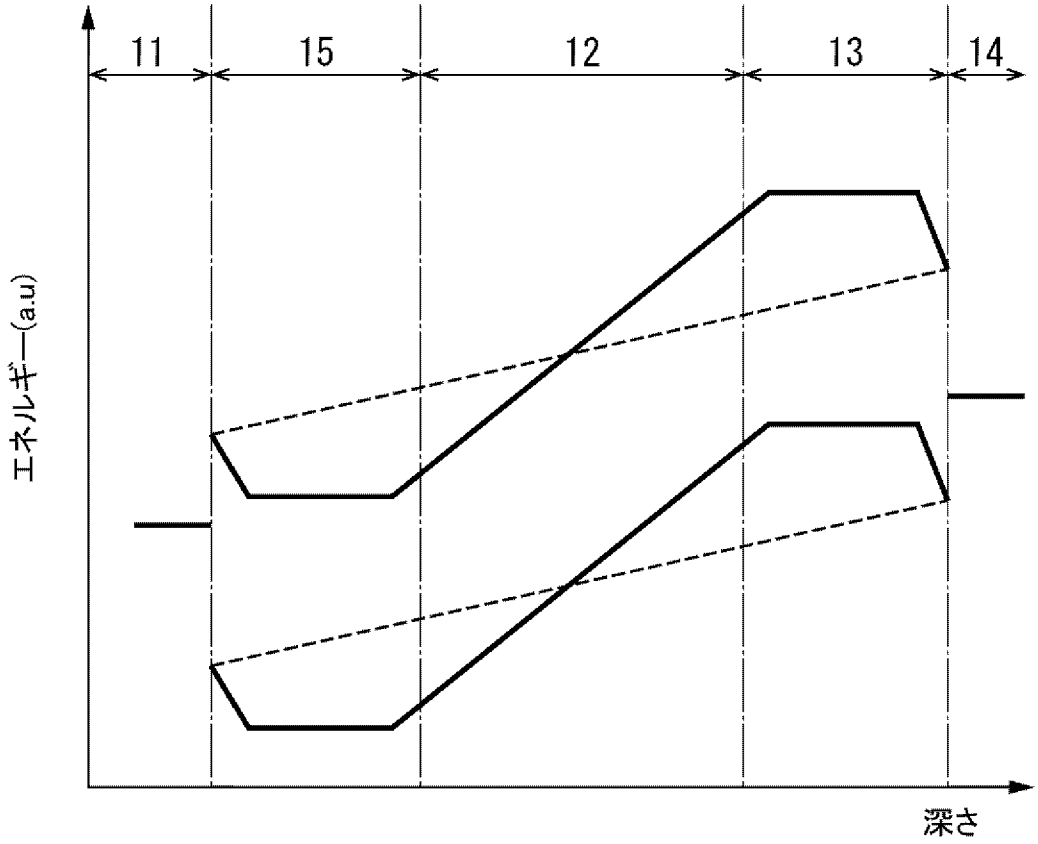

[図10]
Fig. 10



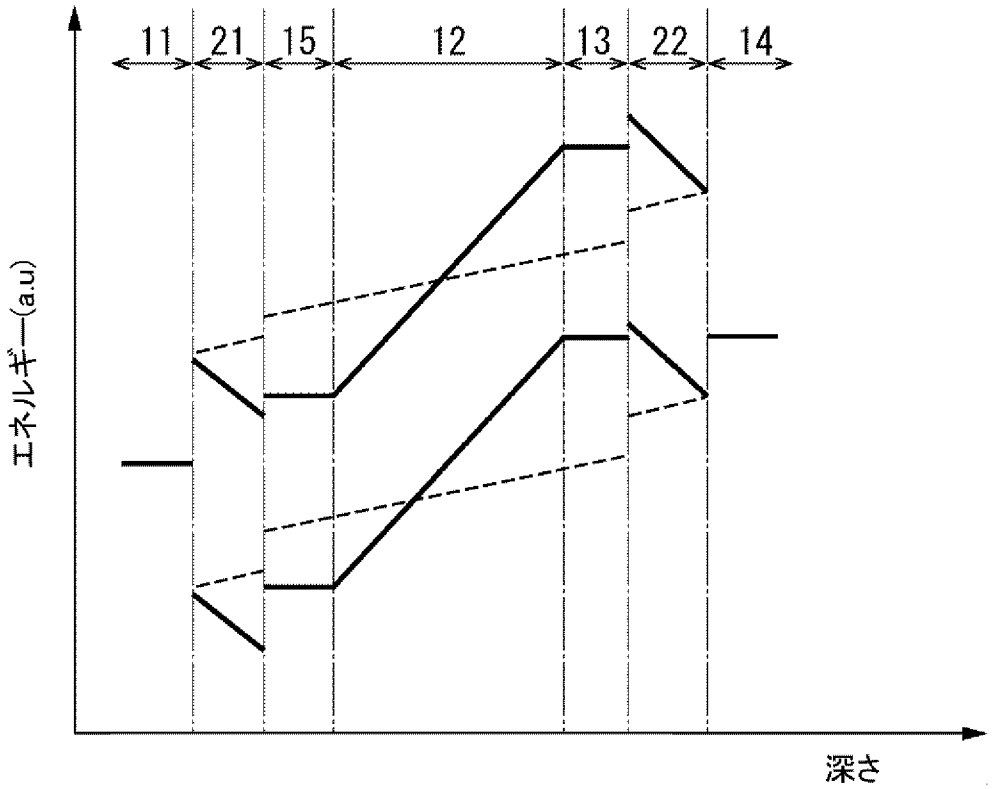
[図11]
Fig. 11



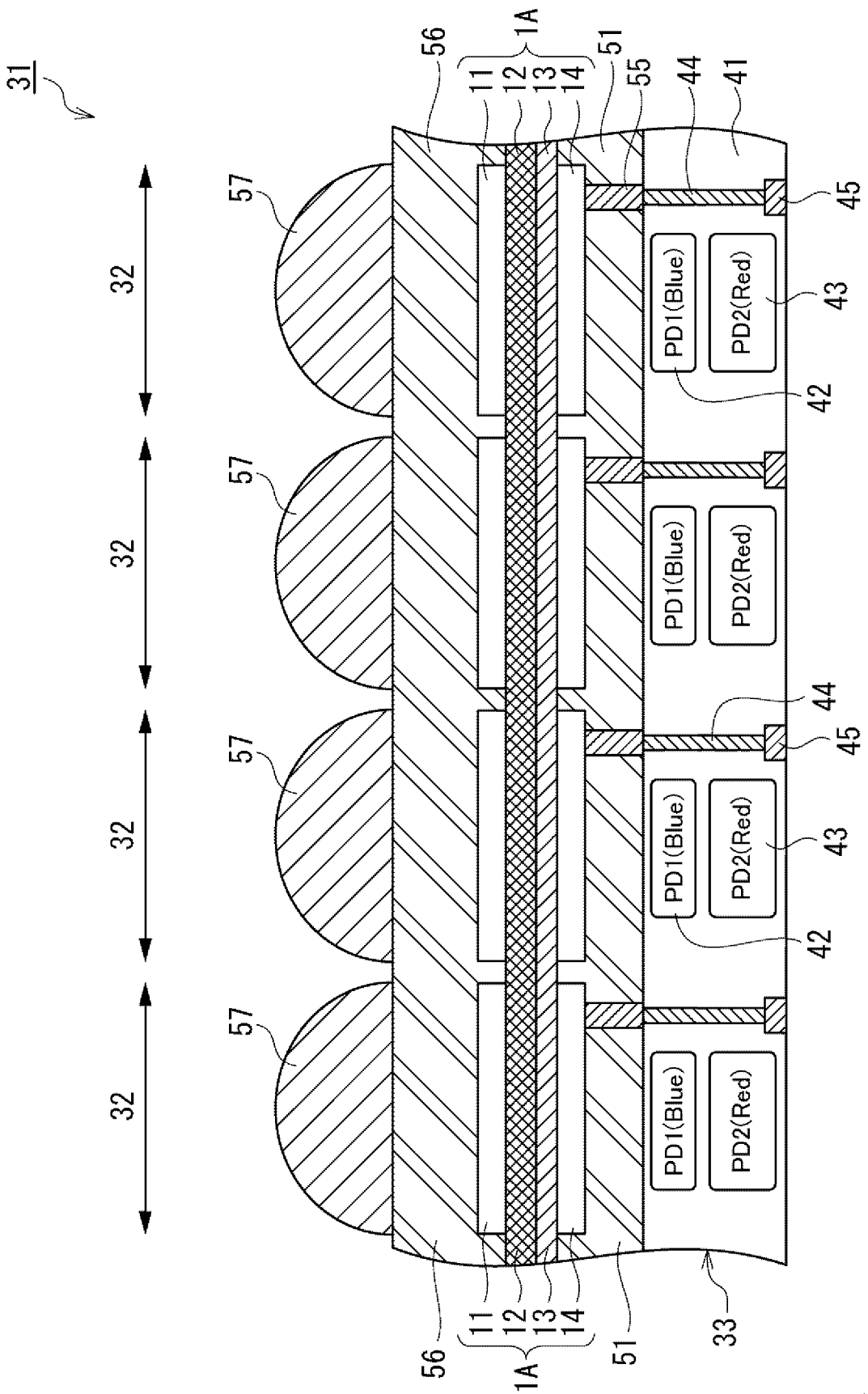

[図12]
Fig. 12



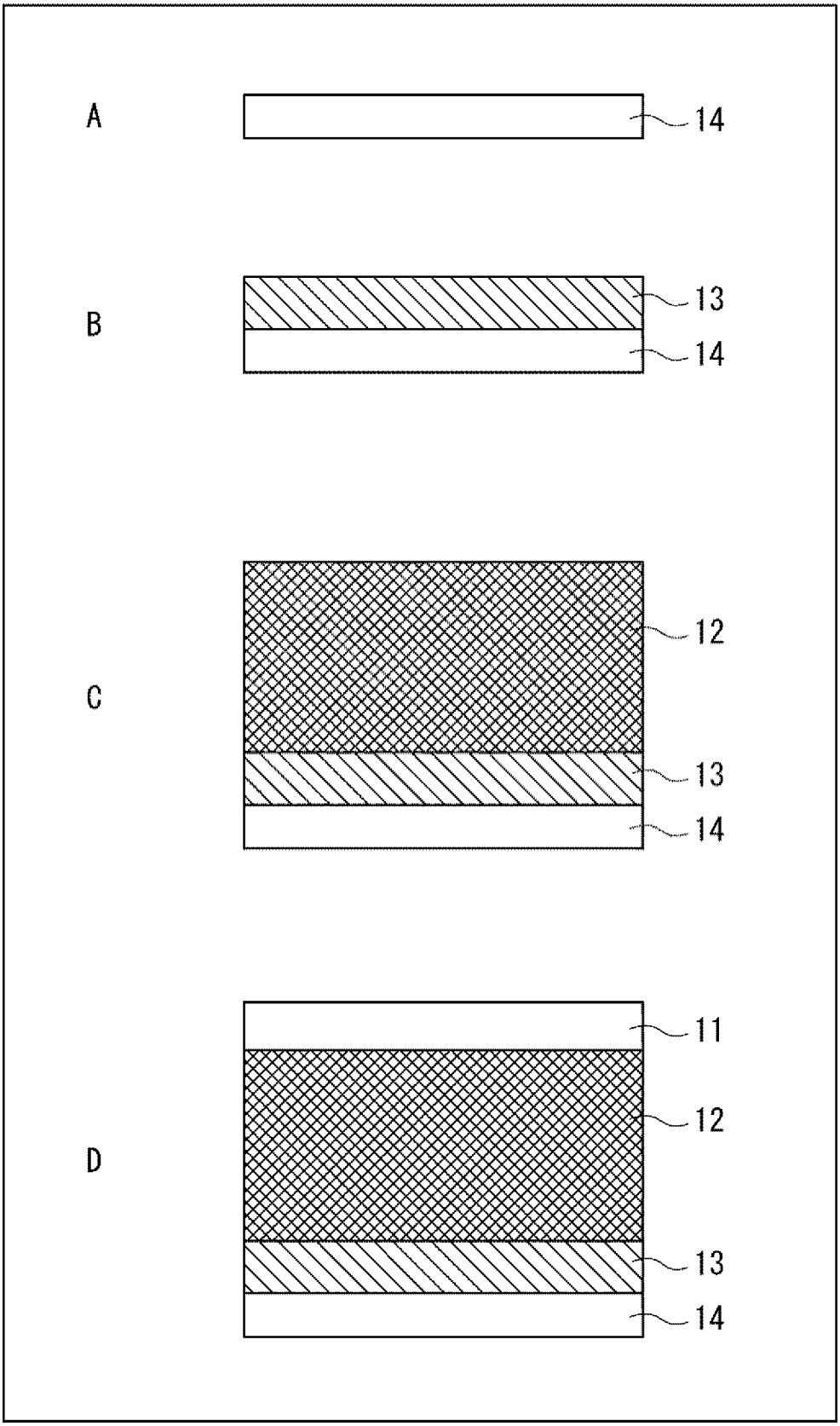
[図13]
Fig. 13



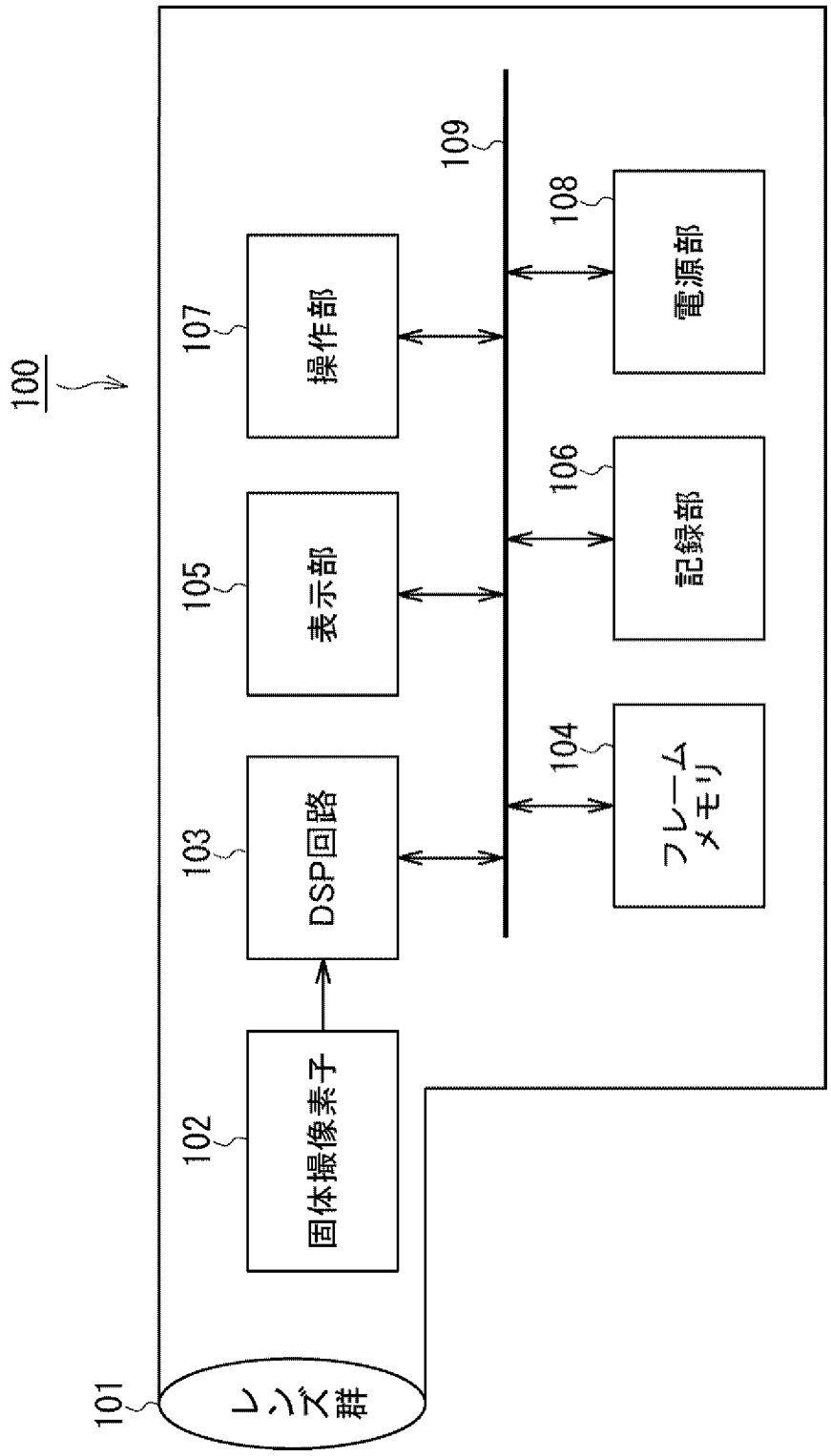
[図14]
Fig. 14


31
32
32
32
32
56
11
12
13
14
1A
51
55
44
41
57
45
PD1(Blue)
PD2(Red)
43
42
33

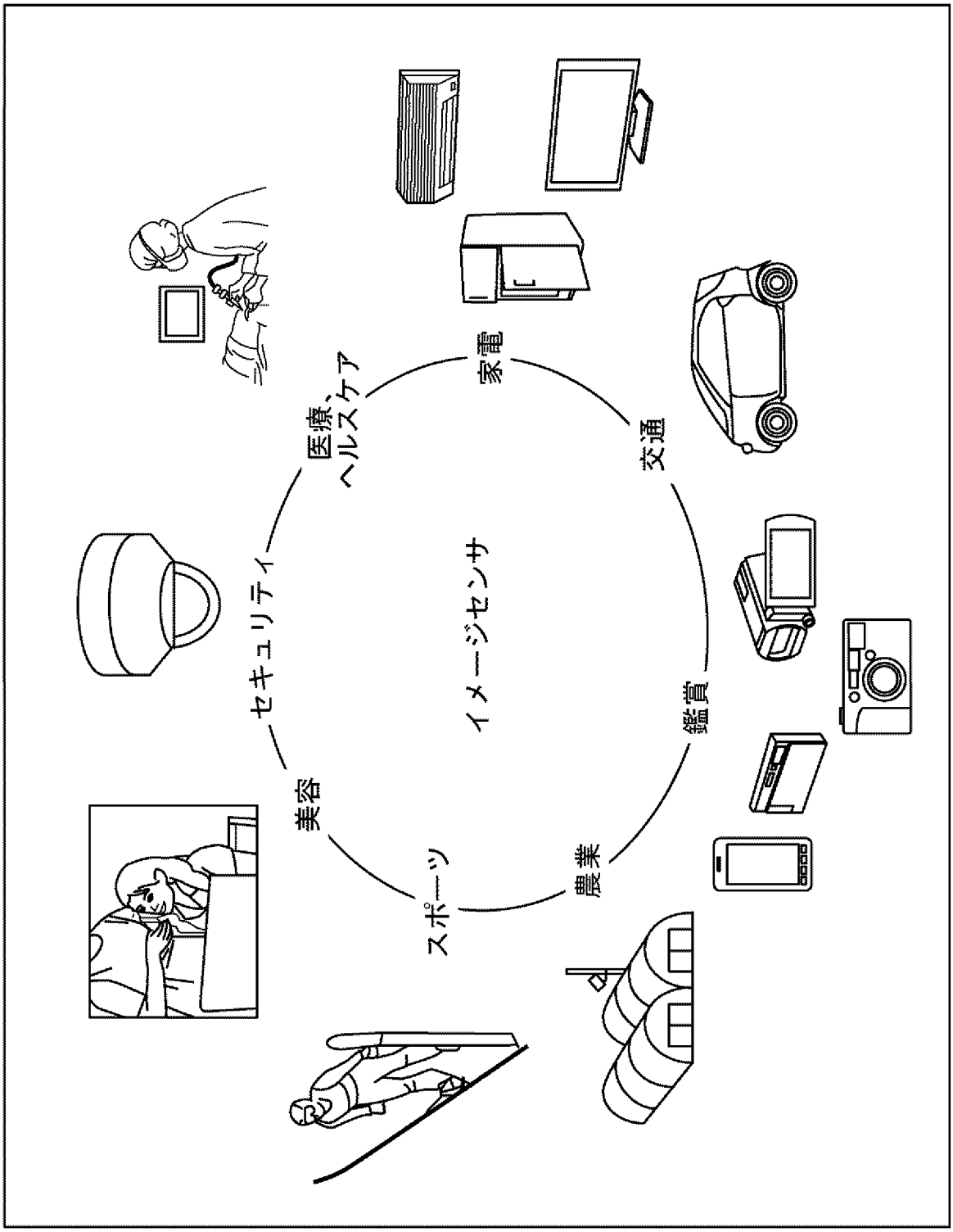
[図15]
Fig. 15



[図16]
Fig. 16


100
101
レンズ群
102
固体撮像素子
103
DSP回路
104
フレーム
メモリ
105
表示部
106
記録部
107
操作部
108
電源部
109

[図17]
Fig. 17



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/083325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*H01L31/10*(2006.01)i, *H01L27/146*(2006.01)i, *H01L51/44*(2006.01)i, *H04N5/369*(2011.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L31/10, H01L27/146, H01L51/44, H04N5/369

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 | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

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<br>Y | JP 2014-107465 A (Fujitsu Ltd.),<br>09 June 2014 (09.06.2014),<br>paragraphs [0039] to [0087]; fig. 3, 9<br>(Family: none) | 1-4,7-12<br>5-6 |
| X<br>A | JP 2013-123043 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.),<br>20 June 2013 (20.06.2013),<br>fig. 1, 23<br>& US 2013/0119374 A1<br>fig. 1, 23<br>& CN 103107228 A | 1,7-12<br>2-6 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 11 January 2017 (11.01.17) | 24 January 2017 (24.01.17) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2016/083325

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | JP 2007-88033 A (Fujifilm Corp.),<br>05 April 2007 (05.04.2007),<br>claim 1<br>& US 2007/0063156 A1<br>claim 1 | 5-6 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８３３２５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/10(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H01L51/44(2006.01)i, H04N5/369(2011.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/10, H01L27/146, H01L51/44, H04N5/369

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１７年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１７年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１７年 |

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 2014-107465 A（富士通株式会社）2014.06.09,<br>［００３９］－［００８７］、[図３]、[図９]<br>(ファミリーなし) | １－４、７－１２<br>５－６ |
| X<br>A | JP 2013-123043 A（株式会社半導体エネルギー研究所）2013.06.20,<br>［図１］、[図２３]<br>& US 2013/0119374 A1;Fig.1,Fig23 & CN 103107228 A | １、７－１２<br>２－６ |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| １１．０１．２０１７ | ２４．０１．２０１７ |

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｋ　４４６６
森江　健蔵
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５

C（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Y | JP 2007-88033 A（富士フイルム株式会社）2007.04.05,<br>［請求項１］<br>& US 2007/0063156 A1;Claim1 | ５－６ |