

(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
2018年5月24日(24.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/092523 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 27/146 (2006.01) H04N 5/369 (2011.01)
H01L 51/42 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/038245

(22) 国際出願日: 2017年10月24日(24.10.2017)

(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 2016-222916 2016年11月16日(16.11.2016) JP

(71) 出願人: ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社(SONY SEMICONDUCTOR SOLUTIONS CORPORATION) [JP/JP]; 〒2430014 神奈川県厚木市旭町四丁目14番1号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 伊藤 琢哉(ITO Takuya); 〒2430014 神奈川県厚木市旭町4丁目14-1 ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社内 Kanagawa (JP). 長谷川 雄大(HASEGAWA Yuta); 〒2430014 神奈川県厚木市旭町4丁目14-1 ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社内 Kanagawa (JP). 茂木 英昭(MOGI Hideaki); 〒2430014 神奈川県厚木市旭

町4丁目14-1 ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社内 Kanagawa (JP).

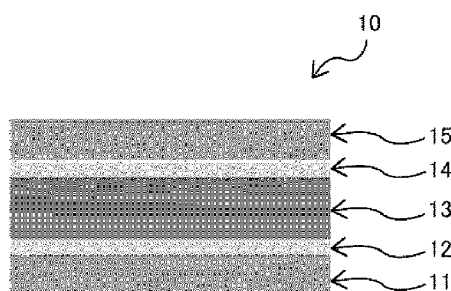
(74) 代理人: 渡 邊 薫 (WATANABE Kaoru); 〒1080074 東京都港区高輪2丁目20番29号 サクセス泉岳寺ビル3階 薫風国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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, JO, KE, KG, KH, 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,

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

(54) 発明の名称: 光電変換素子、固体撮像素子および電子装置



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a photoelectric conversion element which has improved responsivity and external quantum efficiency. Provided is an organic photoelectric conversion element 10 which comprises an organic photoelectric conversion layer 13 that is sandwiched between a first electrode 11 and a second electrode 15, and wherein: the organic photoelectric conversion layer 13 contains organic molecules, namely quinacridone derivatives and subphthalocyanine derivatives; and at least the quinacridone derivatives among the organic molecules are randomly oriented.

(57) 要約: 応答性および外部量子効率を向上させた光電変換素子を提供すること。第1電極11と第2電極15とに挟まれた有機光電変換層13を備え、有機光電変換層13は、キナクリドン誘導体およびサブフタロシアニン誘導体の有機分子を含み、有機分子のうちの少なくともキナクリドン誘導体がランダム配向である有機光電変換素子10を提供する。

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：

- 一 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、固体撮像素子および電子装置

技術分野

[0001] 本技術は、光電変換素子、固体撮像素子および電子装置に関する。より詳しくは、有機分子などの有機材料を含む有機光電変換層を備えた光電変換素子、固体撮像素子および電子装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、CCD (Charge Coupled Device) イメージセンサ、あるいはCMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) イメージセンサ等の固体撮像装置では、画素サイズの縮小化が進んでいる。これにより、単位画素へ入射するフォトン数が減少することから感度が低下すると共に、S/N比の低下が生じている。また、カラー化のために、赤、緑、青の原色フィルタを2次元配列してなるカラーフィルタを用いた場合、赤画素では、緑と青の光がカラーフィルタによって吸収されるために、感度の低下を招いている。また、各色信号を生成する際に、画素間で補間処理を行うことから、いわゆる偽色が発生する。

[0003] そこで、例えば、特許文献1では、青色光 (B) に感度を持つ有機光電変換膜、緑色光 (G) に感度を持つ有機光電変換膜、赤色光 (R) に感度を持つ有機光電変換膜が順次積層された多層構造の有機光電変換膜を用いたイメージセンサが開示されている。このイメージセンサでは、1画素から、B/G/Rの信号を別々に取り出すことで、感度向上が図られている。特許文献2では、1層の有機光電変換膜を形成し、この有機光電変換膜で1色の信号を取り出し、シリコン (Si) バルク分光で2色の信号を取り出す撮像素子が開示されている。特許文献1および特許文献2に記載の所謂積層型の撮像素子 (イメージセンサ) では、入射光がほとんど光電変換させて読みだされ、可視光の使用効率は100%に近い。更に、各受光部でR, G, Bの3色の色信号が得られるため、高感度で高解像度 (偽色が目立たない) な画像が

生成できる。

[0004] 一方、さらなる感度の向上、即ち外部量子効率 (External Quantum Efficiency : EQE) および分光形状の改善を目的として、例えば特許文献3では、キナクリドンあるいはその誘導体を光電変換膜に含む固体撮像素子が開示されている。また、例えば非特許文献1では、光電変換層をジメチルキナクリドンおよびサブフタロシアニン類で構成することで応答性が向上したイメージセンサが報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1 : 特開2003-234460号公報
特許文献2 : 特開2005-303266号公報
特許文献3 : 特開2007-234651号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1 : J. Phys. Chem. C 2014, 118, 13424-13431

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献3および非特許文献1で提案された技術では、光電変換素子の応答性としては不十分であり、外部量子効率の向上も図れないおそれがある。

[0008] 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、応答性および外部量子効率を向上させた光電変換素子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

[0009] 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、有機光電変換層に含まれる有機分子の分子配向を調整することによって、応答性および外部量子効率を向上することに成功し、本技術を完成するに至った。

[0010] すなわち、本技術では、まず、第1電極と第2電極とに挟まれた有機光電

変換層を備え、有機光電変換層は、キナクリドン（QD）誘導体およびサブフタロシアニン（SubPc）誘導体の有機分子を含み、有機分子のうちの少なくともキナクリドン誘導体がランダム配向である光電変換素子を提供する。

[0011] また、本技術では、1次元または2次元に配列された複数の画素毎に、少なくとも、本技術に係る光電変換素子と、半導体基板とが積層された、固体撮像素子を提供する。

[0012] さらに、本技術では、本技術に係る固体撮像素子を備えた、電子装置を提供する。

発明の効果

[0013] 本技術によれば、応答性および外部量子効率を向上させた光電変換素子を提供することができる。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

[0014] [図1]本技術を適用した第1実施形態の有機光電変換素子の構成例を示す断面図である。

[図2]有機分子の分子形状と分子配向との一般的な関係を表すグラフである。

[図3]本技術を適用した第1実施形態の有機光電変換素子を構成する、キナクリドン誘導体の配向を示す模式図である。（a）はキナクリドン誘導体の断面を示し、（b）は膜面法線方向から見たキナクリドン誘導体を示す。

[図4]分光エリプソメトリによる測定と異方性モデルを使ってフィッティングした結果から得られた吸収係数Kを示すグラフである。

[図5]キナクリドン誘導体の配向パラメーターの概念を説明する概念図である。（a）は法線n方向への整列状態を示し、（b）はn方向に垂直な面内にキナクリドン誘導体の長軸方向が分布した状態を示す。

[図6]配向パラメーターSとキナクリドンの分布の平均的な傾きとの関係を示す図である。（a）は $S = 0.5$ 、（b）は $S = 0.1$ 、（c）は $S = 0$ （ランダム）、（d）は $S = -0.1$ 、（e）は $S = -0.4$ 、の場合を示す。

[図7] X線回折による結晶粒径の導出方法を示すフロー図である。

[図8] 有機分子の種類に応じた、配向パラメーターと応答性との関係を示す図である。

[図9] 有機分子の種類に応じた、結晶粒径と応答性との関係を示す図である。

[図10] 本技術を適用した第2実施形態の固体撮像素子の構成例を示す断面図である。

[図11] 本技術を適用した第2実施形態の固体撮像素子の使用例を示す図である。

[図12] 本技術を適用した内視鏡手術システムの概略的な構成の一例を示す図である。

[図13] 本技術を適用したカメラヘッド及びCCUの機能構成の一例を示すブロック図である。

[図14] 本技術を適用した車両制御システムの概略的な構成の一例を示すブロック図である。

[図15] 本技術を適用した車外情報検出部及び撮像部の設置位置の一例を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0015] 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。

[0016] なお、説明は以下の順序で行う。

1. 第1実施形態（有機光電変換素子）

1-1. 有機光電変換素子

1-2. 有機光電変換素子の製造方法

1-3. キナクリドン誘導体の配向

1-4. 配向性の評価方法

1-5. X線回折による結晶粒径の導出方法

1-6. 配向パラメーターSと応答性との関係

- 1－7．結晶粒径と応答性との関係
- 1－8．実施例
- 1－9．比較例
- 2．第2実施形態（固体撮像素子）
 - 2－1．裏面照射型の固体撮像素子
 - 2－2．表面照射型の固体撮像素子
- 3．第3実施形態（電子装置）
- 4．本技術を適用した固体撮像素子の使用例
- 5．内視鏡手術システムへの応用例
- 6．移動体への応用例

[0017] < 1．第1実施形態（有機光電変換素子） >

本技術に係る第1実施形態の有機光電変換素子について、図1ないし図9を用いて説明する。

[0018] [1－1．有機光電変換素子]

図1は、本技術に係る第1実施形態の有機光電変換素子10の構成例を示す断面図である。図1に示すように、有機光電変換素子10は、下層から上層へ、第1電極（下部電極）11と、第1バッファ層12と、有機光電変換層13と、第2バッファ層14と、第2電極（上部電極）15とが、この順で積層されている。有機光電変換層13には、キナクリドン（QD）誘導体とサブフタロシアニン（SubPc）誘導体とがそれぞれ1種類以上含まれている。

[0019] 有機光電変換層13内のキナクリドン誘導体の一部または全部は、分子の平均の傾きがランダム配向となっている。ここで、「ランダム配向」とは、分子の遷移双極子モーメントの平均方位と有機光電変換層13の面に対する積層面法線 n とのなす角度 θ が $50^{\circ} \sim 60^{\circ}$ であることをいう。

[0020] また、有機光電変換層13内に適用できるキナクリドン誘導体の種類としては、例えば、2,9-ジエチルキナクリドン（EQD）、2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン（BQD）、N,N'-ジメチルキナクリドン（DMQD）、N,N'-ジフ

エニルキナクリドン (DPQD)、N,N'-ジフェニル-2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン (BPQD)、N-メチルキナクリドン (MMQD)、N-メチル-2,9-ジメチルキナクリドン (TMQD)、N-メチル-2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン (BMQD)、N-フェニルキナクリドン (MPQD)、2,9-ジ-n-ブチルキナクリドン (2,9-DBQD)、N,N'-ジ-n-ブチルキナクリドン (N,N'-DBQD) などが挙げられるが、この限りではない。

[0021] 一方、有機光電変換層 13 内のサブフタロシアニン誘導体は、アモルファスの状態で存在しているが、このサブフタロシアニン誘導体の一部または全部も、分子の平均の傾きがランダム配向となっている。

[0022] 有機光電変換層 13 内に適用できるサブフタロシアニン誘導体の種類としては、例えば、ホウ素サブフタロシアニנקロリド (SubPc-Cl)、ホウ素サブフタロシアニン-4-クロロフェノキシド (SubPc-OPhCl)、ヘキサフルオロホウ素サブフタロシアニנקロリド (F6-SubPc-Cl)、ヘキサフルオロホウ素サブフタロシアニン-4-クロロフェノキシド (F6-SubPc-OPhCl)、ホウ素サブフタロシアニフルオリド (SubPc-F)、ホウ素サブフタロシアニン-4-ピリジノキシド (SubPc-0py)、ホウ素サブフタロシアニン-4-フルオロフェノキシド (SubPc-0phF)、ペンタフルオロホウ素サブフタロシアニン (SubPc-OC6F5)、ドデカフルオロホウ素サブフタロシアニנקロリド (F12-SubPc-Cl) などが挙げられるが、この限りではない。

[0023] 本実施形態では、有機光電変換層 13 にキナクリドン誘導体とサブフタロシアニン誘導体とがそれぞれ 1 種類含まれている例を示しているが、これに限らずキナクリドン誘導体またはサブフタロシアニン誘導体が 2 種類以上含まれていてもよい。

[0024] 第 1 電極 11 および第 2 電極 15 は、例えば、光透過性の透明導電材料、具体的には ITO (Indium-Tin-Oxide) により構成される。第 1 電極 11 は、酸化スズ (SnO₂) 系材料または酸化亜鉛 (ZnO) 系材料により構成するようにしてもよい。酸化スズ系材料とは酸化スズにドーパントを添加したものであり、酸化亜鉛系材料とは例えば、酸化亜鉛にドー

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 (AlZnO)、酸化亜鉛にドーパントとしてガリウム (Ga) を添加したガリウム亜鉛酸化物 (GaZnO) および酸化亜鉛にドーパントとしてインジウム (In) を添加したインジウム亜鉛酸化物 (InZnO) 等である。この他、 IGZO 、 CuI 、 InSbO_4 、 ZnMgO 、 CuInO_2 、 MgIn_2O_4 、 CdO および ZnSnO_3 等を用いることも可能である。第1電極11および第2電極15の厚みは、任意の厚みでよいが、例えば、それぞれ $50\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ である。

[0025] [1-2. 有機光電変換素子の製造方法]

有機光電変換素子10の製造方法について説明をする。

[0026] まず、第1電極11を形成する。第1電極11は、例えば、スパッタ法によりITO膜を成膜した後、これをフォトリソグラフィー技術によりパターンニングしてドライエッチングまたはウェットエッチングを行うことにより形成する。

[0027] 次に、第1電極11上に、第1バッファ層12を成膜する。第1バッファ層12の成膜には、蒸着法を用いることが望ましいが、塗布法（キャスト法、スピコート法を含む）等を用いることもできる。第1バッファ層12上には、有機光電変換層13を成膜する。光電変換層13上には、第2バッファ層14を成膜する。第2バッファ層14の成膜には、第1バッファ層12の成膜と同様に、蒸着法を用いることが望ましいが、塗布法（キャスト法、スピコート法を含む）等を用いることもできる。

[0028] 最後に、第2バッファ層14上に、第2電極15を真空蒸着法等により成膜し、有機光電変換素子10を製造する。

[0029] [1-3. キナクリドン誘導体の配向]

図2は、有機分子の分子形状と分子配向との一般的な関係を表すグラフである（出典：J. Mater. Chem., 2011, 21, 19187 Fig. 7）。図3は、本実施形態の有機光電変換素子10を構成する、キナクリドン誘導体の配向を示す模式図である。図3（a）は、キナクリドン誘導体の断面を示し、図3（b）は

、膜面法線方向から見たキナクリドン誘導体を示している。図2および図3を用いて、キナクリドン誘導体の配向について説明する。

[0030] 図3(a)に示すように、キナクリドン誘導体は、一例として、キナクリドン20の長軸方向が水平方向に整列されて配向している。キナクリドン20は、成膜条件にもよるが、特に低温で成膜した場合、水平方向に配向する。また、図3(b)に示すように、キナクリドン誘導体は、一例として、キナクリドン20が膜面内において、ランダム配向されている。

[0031] また、図2に示すように、有機分子の分子配向は一般的に分子形状に依存するため、有機分子の形状が平面状または細長い線形状の分子ほど配向しやすいことが知られている。一例として、キナクリドン誘導体の場合は、図3(a)に示すように、水平方向に配向しやすい傾向がある。このように、分子が配向している場合には、分子の方向によって、電子と正孔が移動する時間に差が生じることにより、光電変換素子の応答性が不十分となることが考えられる。したがって、キナクリドン誘導体を含む有機光電変換素子10の応答性を向上させるために、キナクリドン誘導体の配向性と粒径をコントロールする必要がある。

[0032] [1-4. 配向性の評価方法]

次に、配向性の評価方法について説明する。配向性の評価は、配向パラメーターSを計算し、その配向パラメーターSに基づいて配向の度合いを求めることによって行う。

[0033] 図4は、分光エリプソメトリによる測定と異方性モデルを使ってフィッティングした結果から得られた吸収係数Kを示すグラフである。図4中の実線のグラフは吸収係数Kの水平方向 K_o を表し、点線のグラフは吸収係数Kの垂直方向 K_e を表している。また、図4中央の円は、吸収係数Kの極大値の位置を表している。図4を用いて、配向パラメーターSの求め方について説明する。配向パラメーターSは、分光エリプソメトリの測定結果により、異方性モデルを使って解析して得られた光学定数（吸収係数）Kの極大の垂直方向（ K_e ）と水平方向（ K_o ）の値を用いて計算することができる。配向

パラメーター S を計算することにより、分子配向の度合いを求めることができる。

[0034] 具体的には、有機光電変換層 13 の積層面法線 n の方向と有機光電変換層 13 内におけるキナクリドンの遷移双極子モーメントの方向とのなす角を θ 、有機光電変換層 13 の多入射角分光エリプソメトリ測定により得られる法線方向および水平方向の吸収係数 K をそれぞれ K_e および K_o とすると、下記の式 (1) により、キナクリドン誘導体の配向パラメーター S を求めることができる。

$$S = (1/2) \cdot (3 \cos^2 \theta - 1) = (K_e - K_o) / (K_e + 2 K_o) \quad (1)$$

上記 (1) より、 $S = 1$ ($\theta = 0$) の場合は有機光電変換層 13 の面に対して遷移双極子モーメントの方向が垂直であり、 $S = 0$ ($3 \cos^2 \theta - 1 = 0$) の場合はランダム配向であり、 $S = -0.5$ ($\theta = 1$) の場合は有機光電変換層 13 の面に対して遷移双極子モーメントの方向が平行であることを示す。

[0035] なお、上記の分光エリプソメトリによる測定方法は公知の手法であり、本技術では、上記手法に限らず、例えば、公知の偏光ラマン分光法等を用いることもできる。

[0036] 図 5 は、形状異方性のある粒子の配向パラメーターを説明する模式図である。図 5 (a) は、形状異方性粒子 41 の長軸方向が、全て法線 n 方向に整列している状態を示し ($S = 1$ の場合)、図 5 (b) は、形状異方性粒子 41 の長軸方向が、法線 n 方向に垂直な有機光電変換層の面内に分布した状態を示す ($S = -0.5$ の場合)。

[0037] 図 5 (a) および (b) の場合は、法線 n 方向または一平面の方向に形状異方性粒子 41 が配向しているため、このような配向状態の形状異方性粒子 41 を含む光電変換層を備えた光電変換素子は、応答性が不十分となる。分子が配向状態の場合には、分子の方向によって、電子と正孔が移動するのに時間差が生じるためであると考えられる。

[0038] 図6は、配向パラメーターSとキナクリドン51の分布の平均的な傾きとの関係を示す図である。図6(a)は $S=0.5$ 、図6(b)は $S=0.1$ 、図6(c)は $S=0$ (ランダム)、図6(d)は $S=-0.1$ 、図6(e)は $S=-0.4$ 、の場合を示す。

[0039] 上記の式(1)により、キナクリドン51の分布の平均の傾きを求めると、例えば、配向パラメーター $S=0.5$ のときは $\theta=35.3^\circ$ 、 $S=0.1$ のときは $\theta=50.8^\circ$ 、 $S=-0.1$ のときは $\theta=58.9^\circ$ 、 $S=-0.4$ のときは $\theta=75.0^\circ$ となる。

[0040] なお、キナクリドン51の分布の平均の傾きは、有機光電変換層13内のキナクリドン51の分子数を n_i とし、第 i 番目のキナクリドン51の傾きを θ_i とすると、 $\sum n_i \cos^2 \theta_i$ で求めることができる。

[0041] [1-5. X線回折による結晶粒径の導出方法]

図7は、X線回折(XRD)による結晶粒径の導出方法を示すフロー図である。図7を用いて、キナクリドン誘導体の結晶粒径の導出方法の一例について説明する。

[0042] ステップS701において、平行法(薄膜法)にアライメント(調整)したX線回折装置を用いてXRD測定を開始する。例えば、X線の入射角度を試料面に対して 1° 以下で固定し、検出器の角度 2θ を $3^\circ \sim 35^\circ$ の範囲で測定する。

[0043] ステップS702において、公知のPeasonVIIまたは疑似フォークト関数を用いたピーク分離によって半値全幅(FWHM) B_{exp} を求める。

[0044] ステップS703において、結晶粒径100nm以上の市販の標準試料の測定から、装置係数補正(X線の広がり補正) B_i を求める。X線の広がり補正 B_i は、以下の式(2)を用いて求めることができる。

$$\beta = (B_{exp}^2 - B_i^2)^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 β は結晶子による回折線の広がり(rad)、 B_{exp} は測定による回折角度(rad)、 B_i は装置による回折線の広がり(rad)、である。

[0045] ステップS704において、一例として、以下のシェラーの式(3)によ

り、粒径 D nm を導出することができる。

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

ここで、 K はシェラー定数 0.94、 λ は X 線の波長 (nm)、 β は回折線の広がり (rad)、 θ は回折角度 (rad)、である。

[0046] 本実施形態では、上記手法により、粒径 D nm を導出しているが、導出方法はこれに限らず、粒径 D nm を求められる手法であればどのようなものであってもよい。

[0047] [1-6. 配向パラメーター S と応答性との関係]

図 8 は、ランダム配向の場合の有機分子の種類に応じた、配向パラメーター S と応答性との関係を示す図である。図 8 を用いて、応答性が良好となる配向パラメーター S の値について説明する。

[0048] 図 8 において、横軸は配向パラメーター S を示し、縦軸は応答性 (msec) を示している。ここで、配向パラメーター S は 0 の場合にランダム配向で、配向パラメーター S が 0 より小さくなるほど水平配向となり、配向パラメーター S が 0 より大きくなるほど垂直配向となる。また、応答性は、数値が小さいほど良好であることを示す。すなわち、数値が大きいほど残像が早く消えて残らないことを示す。なお、図 8 中の■は 2 元系 (2 種類の有機分子を含む) を表し、◆は 3 元系 (3 種類の有機分子を含む) を表している。

[0049] 図 8 に示すように、 $-0.05 \leq S \leq 0.15$ の範囲では、応答性が 100 (msec) 以下の良好な値を示している。具体的には、例えば、配向パラメーター $S = 0$ 付近では、2 元系である BQD : F6 は、応答性が 10.0 (msec) で、3 元系である QD : BQD : F6 は、応答性が 7.5 (msec) で、非常に良好な値を示している。

[0050] [1-7. 結晶粒径と応答性との関係]

図 9 は、ランダム配向の場合の有機分子の種類に応じた、結晶粒径と応答性との関係を示す図である。図 9 を用いて、応答性が良好となる結晶粒径の大きさについて説明する。

[0051] 図 9 において、横軸は結晶粒径 (nm) を示し、縦軸は応答性 (msec) を

示している。また、図8と同様に、図9中の■は2元系を表し、◆は3元系を表している。

[0052] 図9に示すように、結晶粒径が1 nm付近および6.5 nm付近の両方から2~3 nm付近に向かうにつれて応答性が良好になっている。このように、本実施形態では、ランダム配向であって、かつ結晶粒径が約2~5 nmの場合に応答性が10 (msec) 以下の良好な値を示している。特に、約2~3 nmに応答性のピークが存在し、この付近で応答性が最も良好となる。具体的には、例えば、結晶粒径が約2.7 nm付近では、3元系であるMMQD : BQD : F6の応答性が約2~3 (msec) のピークを示している。

[0053] このように、本実施形態では、キナクリドン誘導体およびサブフタロシアニン誘導体の配向パラメーターSがS=0付近、すなわちランダム配向である場合、または、キナクリドン誘導体およびサブフタロシアニン誘導体の結晶粒径が約2~5 nmの場合に、本実施形態の有機光電変換素子10の応答性を良好にすることができる。特に、キナクリドン誘導体およびサブフタロシアニン誘導体がランダム配向であり、かつ、キナクリドン誘導体およびサブフタロシアニン誘導体の結晶粒径が約2~5 nmの場合に、有機光電変換素子10の応答性をより良好にすることができる。さらに、キナクリドン誘導体の粒径を小さくすることにより(5 nm以下)、界面トラップや有機光電変換層中の欠陥を低減させることができる。

[0054] ここで、多結晶の有機光電変換層13に生じるグレインバウンダリー(結晶粒界)によって電荷移動度は大きく低下する。グレインバウンダリーでは、電子トラップおよびホールバリアが形成され、原子軌道の重なりが減少することにより電荷が移動しにくくなるためである。したがって、電荷移動度(キャリア移動度)を向上させるためには、グレインバウンダリーが形成されない均一な構造を作ることが重要となる。そして、有機光電変換層13内の有機分子の分子配向が強くなると π 軌道が重なりやすくなるが結晶にもなりやすく、グレインバウンダリーが形成され易く、ランダム配向でも結晶粒径が大きい場合にはグレインバウンダリーが形成されてしまう。

[0055] しかしながら、図9に示す結晶粒径と応答性との関係から、結晶粒径が5 nmよりも小さい微結晶からアモルファスの領域では、明確なグレインバウンダリーが形成されていないと言える。さらに、図8および図9から、結晶粒径が2～3 nmで、かつランダム配向の時に高い移動度が得られたと言え、粒径が小さくランダムな構造とすることにより、界面トラップや膜中欠陥を低減することができる。なお、結晶粒径が2 nm以下になると、有機分子がアモルファスに近づくことによって電荷移動度が低くなるので、応答性が低下してしまう。

[0056] [1-8. 実施例]

以下のように、本技術の第1実施形態に係る光電変換素子を作製し、光電変換効率（外部量子効率）、応答性およびキナクリドン誘導体の結晶粒径を評価した。

[0057] （実験1）

まず、ITO電極付ガラス基板をUV／オゾン処理にて洗浄した。なお、該ガラス基板における下部電極（第1電極）に相当するITO膜の膜厚は、50 nmであった。

[0058] 次に、該ガラス基板を有機蒸着装置に投入し、 1×10^{-5} Pa以下に減圧し、基板ホルダを回転させながらN-メチル-2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン（BMQD）と、2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン（BQD）と、ヘキサフルオロホウ素サブフタロシアニンクロリド（F6-SubPc-Cl）を抵抗加熱法によって同時蒸着した。蒸着速度（成膜速度）は、0.025 nm/秒と0.025 nm/秒と0.05 nm/秒とし、合計100 nm成膜して有機光電変換層を形成した。

[0059] さらに、上記の有機光電変換層上にAlSiCuを蒸着法にて膜厚100 nmで成膜し、上部電極（第2電極）を形成した。以上の作製方法により1 mm×1 mmの光電変換領域を有する光電変換素子を作製した。

[0060] この他、実施例2～6として、実施例1のN-メチル-2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン（BMQD）の代わりに、N-メチル-2,9-ジメチルキナクリ

ドン (TMQD ; 実施例 2) 、 N-メチルキナクリドン (MMQD ; 実施例 3) 、 N-フェニルキナクリドン (MPQD ; 実施例 4) 、 TMQD および 実施例 1 のヘキサフルオロホウ素サブフタロシアニクロリド (F6-SubPc-Cl) の代わりにヘキサフルオロホウ素サブフタロシアニン-4-クロロフェノキシド (F6-SubPc-OPh ; 実施例 5) 、 N-メチルキナクリドン (MMQD) および 実施例 1 の 2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン (BQD) の代わりにキナクリドン (QD ; 実施例 6) 、を用いて 実施例 1 と同様の方法を用いて光電変換素子を作製した (表 1 参照) 。表 1 は、HR+HH 型構造のキナクリドン誘導体を用いた 実施例 1 ~ 6 の外部量子効率 (EQE) 、応答性およびキナクリドン誘導体の結晶粒径の評価結果を示したものである。

[0061] [外部光電変換効率の評価方法]

外部光電変換効率の評価は、半導体パラメータアナライザを用いて行った。具体的には、フィルタを介して光源から光電変換素子に照射される光の光量を $1.62 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ とし、電極間に印加されるバイアス電圧を -1 V とした場合の明電流値、および暗電流値から、外部光電変換効率を算出した。

[0062] [応答性の評価方法]

応答性の評価は、半導体パラメータアナライザを用いて光照射時に観測される明電流値が、光照射を止めてから立ち下がる速さを測定することによって行った。具体的には、フィルタを介して光源から光電変換素子に照射される光の光量を $1.62 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ とし、電極間に印加されるバイアス電圧を -1 V とした。この状態で定常電流を観測した後、光照射を止めて、電流が減衰していく様子を観測した。続いて、得られた電流-時間曲線から暗電流値を差し引いた。こうして得られる電流-時間曲線を用い、光照射を止めてからの電流値が、定常状態において観測される電流値の 3% にまで減衰するのに要する時間を応答性の指標として算出した。

[0063] [配向性の評価方法]

分光エリプソメーターで異方性モデルを用いて光学異方性の測定を行い、 $500 \text{ nm} \sim 600 \text{ nm}$ の吸収のピークから配向パラメーター S を算出した

。配向パラメーター S は、 $S = 1$ で完全に垂直配向、 $S = 0$ でランダム配向、 $S = -0.5$ で完全に水平配向を示す。配向方向に関しては、光学的な吸収を検出しているため、必ずしも分子の長軸方向ではなく、各分子の遷移双極子モーメントの方向の配向を意味する。分光エリプソメーターは、ウーラム製 M2000 を用いて、波長 $245\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の範囲で $55^\circ \sim 75^\circ$ の 5° 間隔で測定を行った。なお、一例として、分光エリプソの試料作製方法は、1 インチの石英基板上に真空蒸着法で、成膜レート $1\text{ \AA/sec}$ で 50 nm を成膜することができる。

[0064] [粒径の評価方法]

平行法（薄膜法）にアライメントした X 線回折装置（リガク製 RINT-TTR II）で、発散スリット 1 mm 、発散縦スリット 5 mm 、入射角度を $0.1^\circ \sim 0.2^\circ$ に固定して、角度 2θ を $3^\circ \sim 35^\circ$ の範囲で測定した。バックグラウンド除去後、Pearson VII 関数を用いたピーク分離によって半値幅を求め、装置係数（X 線の広がり）の補正を行ってから、シェラーの式によって半値幅から粒径を算出した。装置係数の補正は、十分に粒径の大きな S_i 粒子の半値幅を用いて、X 線の広がり補正を実施したところ、 S_i 粒子のピークの半値幅の平均値は 0.73° (B_i) で、式 $(B \exp^2 - B_i^2)^{1/2}$ を用いて装置係数の補正を行った。

[0065] [表1]

	用いたキナクリドン材料の分類	光電変換層の構成物質			外部量子効率 (実施例1を1とした場合)	100から3%信号強度への立下り時間 (実施例1を1とした場合)	QD誘導体の粒径	配向パラメーター S
実施例1	HR+HH	BMQD	BQD	F6SubPcCl	1	1	2.5	-0.008
実施例2	HR+HH	TMQD	BQD	F6SubPcCl	1	3.5	2.2	0.05
実施例3	HR+HH	MMQD	BQD	F6SubPcCl	0.8	2	2.7	0.016
実施例4	HR+HH	MPQD	BQD	F6SubPcCl	0.5	4	3.6	-0.06
実施例5	HR+HH	TMQD	BQD	F6SubPcOPh	0.9	2.5	3.0	0.03
実施例6	HR+HH	MMQD	QD	F6SubPcCl	0.8	3	3.4	0.049

[0066] 表1から、まず、キナクリドン誘導体の結晶粒径が約 $2.2\text{ nm} \sim 3.6\text{ nm}$ の範囲では、応答性が良好となることがわかった。次に、キナクリドン誘導体の結晶粒径が約 $2.2\text{ nm} \sim 3.5\text{ nm}$ の範囲では、外部量子効率および応答性が共に良好となることがわかった。さらに、配向パラメーター

Sの絶対値が $|S| \leq 0.05$ であれば、外部量子効率および応答性が共に良好となることがわかった。

[0067] (実験2)

次に、有機光電変換層の構成以外は、上記実施例1と同様の方法を用いて光電変換素子（実施例7～9）を作製し、その外部量子効率（EQE）、応答性およびキナクリドン誘導体の結晶粒径を以下のように評価した。実施例7～9として、実施例1のN-メチル-2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン（BMQD）の代わりに、N,N'-ジフェニルキナクリドン（DPQD；実施例7）、N,N'-ジフェニル-2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン（BPQD；実施例8）、2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン（BQD；実施例9）を用い、実施例1の2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン（BQD）の代わりに実施例7～9の全てでキナクリドンを用いて、実施例1と同様の方法を用いて光電変換素子を作製した（表2参照）。表2は、HR+HH型構造以外の2種類のキナクリドン誘導体を用いた実施例7～9の評価結果を示したものである。なお、EQEおよび応答性の評価結果は、実施例1の結果を基準値1とした相対値で表している。

[0068] [表2]

	用いたキナクリドン材料の分類	光電変換層の構成物質			外部量子効率 (実施例1を1とした場合)	100から3%信号強度への立下り時間 (実施例1を1とした場合)	QD誘導体の粒径	配向/パラメータ-S
実施例7	RR+HH	DPQD	QD	F6SubPcCl	0.7	4.5	3.9	0.05
実施例8	RR+HH	BPQD	QD	F6SubPcCl	0.7	4	3.8	-0.01
実施例9	HH+HH	BQD	QD	F6SubPcCl	0.8	7	4.1	-0.004

[0069] 実験2では、実験1と比べてキナクリドン誘導体の結晶粒径を大きくしている。表2から、キナクリドン誘導体の結晶粒径が4.1nm以下の範囲では、外部量子効率および応答性が共に実験1に比べてやや劣るものの、依然として外部量子効率および応答性が共に良好となることがわかった。

[0070] (実験3)

次に、有機光電変換層の構成以外は、上記実施例1と同様の方法を用いて光電変換素子（実施例10～11）を作製し、その外部量子効率（EQE）

、応答性およびキナクリドン誘導体の結晶粒径を以下のように評価した。ただし、実験3における成膜速度は、0.05 nm/秒と0.05 nm/秒である。実施例10～11として、実施例1のN-メチル-2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン (BMQD) の代わりに、N-メチルキナクリドン (MMQD) (実施例10)、N,N'-ジメチルキナクリドン (DMQD) (実施例11) を用い、実施例1の2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン (BQD) は実施例10～11の全てで使用せずに、実施例1と同様の方法を用いて光電変換素子を作製した (表3参照)。表3は、HR+HH型構造以外の1種類のキナクリドン誘導体を用いた実施例10～11の評価結果を示したものである。なお、EQEおよび応答性の評価結果は、実施例1の結果を基準値1とした相対値で表している。

[0071] [表3]

	用いたキナクリドン材料の分類	光電変換層の構成物質			外部量子効率 (実施例1を1とした場合)	100から3%信号強度への立下り時間 実施例1を1とした場合	QD誘導体の粒径	配向パラメーターS
実施例10	HR	MMQD	—	F6SubPcCl	0.4	2.5	2.5	-0.03
実施例11	RR	DMQD	—	F6SubPcCl	0.36	5	2.1	-0.05

[0072] 実験3では、1種類のキナクリドン誘導体のみを用いている。表3から、キナクリドン誘導体が1種類の場合でも、キナクリドン誘導体の結晶粒径が約2.5 nm以下の範囲で、配向パラメーターSの絶対値が $|S| \leq 0.05$ であれば、応答性が良好となることがわかった。しかしながら、キナクリドン誘導体が1種類の場合には、キナクリドン誘導体の結晶粒径および配向パラメーターSの値が好条件であっても、外部量子効率が低下することが分かった。

[0073] [1-9. 比較例]

以下のように、有機光電変換層の構成以外は、上記実施例1と同様の方法を用いて光電変換素子 (比較例1～8) を作製し、その外部量子効率 (EQE)、応答性およびキナクリドン誘導体の結晶粒径を以下のように評価した。

[0074] (実験4)

比較例1～4として、キナクリドン誘導体は、比較例1～3ではキナクリドンのみを、比較例4では2,9-ジメチルキナクリドン (PR122) および2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン (BQD) を用いた。また、サブフタロシアニン誘導体は、比較例1ではホウ素サブフタロシアニנקロリド (SubPc-Cl) を、比較例2ではヘキサフルオロホウ素サブフタロシアニン-4-クロロフェノキシド (SubPc-OPh) を、比較例3および4ではヘキサフルオロホウ素サブフタロシアニנקロリド (F6-SubPc-Cl) を用いた。そして、実施例1と同様の方法を用いて光電変換素子を作製した (表4参照)。表4は、結晶粒径または配向パラメーターSが大き過ぎて応答性が悪い比較例1～4の評価結果を示したものである。なお、EQEおよび応答性の評価結果は、実施例1の結果を基準値1とした相対値で表している。

[0075] [表4]

	用いたキナクリドン材料の分類	光電変換層の構成物質			外部量子効率 (実施例1を1とした場合)	100から3%信号強度への立下り時間 (実施例1を1とした場合)	QD誘導体の粒径	配向パラメーターS
比較例1	HH	QD	—	SubPcCl	0.96	500	6.9	-0.145
比較例2	HH	QD	—	SubPcOPh	0.96	220	4.8	-0.138
比較例3	HH	QD	—	F6SubPcCl	0.84	40	5.9	-0.022
比較例4	HH+HH	PR122	BQD	F6SubPcCl	0.7	17	6	0.15

[0076] 表4から、キナクリドン誘導体の結晶粒径が4.8nm～6.9nmの範囲、または、配向パラメーターSの絶対値が $|S| \leq 0.15$ であれば、外部量子効率は良好となることがわかった。しかしながら、実験4の条件の場合には、キナクリドン誘導体の結晶粒径または配向パラメーターSが大き過ぎるため、上記実施例1～11と比べて応答性が極端に低下することが分かった。

[0077] (実験5)

比較例5～8として、キナクリドン誘導体は、比較例5では2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン (BQD) のみを、比較例6ではN,N'-ジメチルキナクリドン (DMQD) および2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン (BQD) を、比較

例 7 では N, N' - ジフェニルキナクリドン (DPQD) および 2, 9- ジーtert-ブチルキナクリドン (BQD) を、比較例 8 では 2, 9- ジエチルキナクリドン (EQD) および 2, 9- ジーtert-ブチルキナクリドン (BQD) を用いた。また、サブフタロシアニン誘導体は、比較例 5 ~ 8 の全てでヘキサフルオロホウ素サブフタロシアニנקロリド (F6-SubPc-Cl) を用いた。そして、実施例 1 と同様の方法を用いて光電変換素子を作製した (表 5 参照)。表 5 は、結晶粒径が小さ過ぎて応答性が悪い比較例 5 ~ 8 の評価結果を示したものである。なお、EQE および応答性の評価結果は、実施例 1 の結果を基準値 1 とした相対値で表している。

[0078] [表5]

	用いたキナクリドン材料の分類	光電変換層の構成物質			外部量子効率 (実施例 1 を 1 とした場合)	100 から 3% 信号強度への立下り時間 (実施例 1 を 1 とした場合)	QD 誘導体の粒径	配向パラメーター S
比較例 5	HH	BQD	—	F6SubPcCl	0.88	10	1.3	0.004
比較例 6	RR+HH	DMQD	BQD	F6SubPcCl	0.5	44	1.5	0.09
比較例 7	RR+HH	DPQD	BQD	F6SubPcCl	0.1	100	1.2	0.015
比較例 8	HH+HH	EQD	BQD	F6SubPcCl	0.8	60	1.6	0.037

[0079] 表 5 の比較例 5 ~ 8 より、キナクリドン誘導体の結晶粒径が 1.6 nm 以下の場合、配向パラメーター S が S = 0 に近い値であっても、キナクリドン誘導体の結晶粒径が小さ過ぎるため、上記実施例 1 ~ 11 と比べて応答性が低下することがわかった。

[0080] 以上の実験 1 ~ 5 の結果より、光電変換素子を構成する光電変換層に、ランダム配向かつ結晶粒径が約 2 nm ~ 5 nm の範囲のキナクリドン誘導体とサブフタロシアニン誘導体とが含まれていることにより、光電変換素子の応答性および外部量子効率が良好になることがわかった。また、実験 1 ~ 3 の結果より、光電変換層に上記キナクリドン誘導体を 2 種類含むことにより、さらに応答性および外部量子効率を向上させることができたことがわかった。

[0081] < 2. 第 2 実施形態 (裏面照射型固体撮像素子) > 図 10 は、本技術を適用した第 2 実施形態の固体撮像素子の構成例を示す断面図である。図 10

を用いて、本実施形態の固体撮像素子 900 について説明する。

[0082] [2-1. 裏面照射型の固体撮像素子]

図 10 は、一例として、CMOS イメージセンサ等の裏面照射型の固体撮像素子 900 が備える複数の画素のうちの 1 つの画素 901 を示している。画素 901 は、固体撮像素子 900 の受光表面から深さ方向に、オンチップレンズ (OCL: On-Chip Lens) 902、平坦化層 903、保護層 904、有機光電変換素子 10、絶縁膜 905、半導体基板 (シリコン基板) 906、および多層配線層 907 を有している。また、半導体基板 906 内には、pn 接合を有する 2 つの無機光電変換部である第 1 フォトダイオード 908 および第 2 フォトダイオード 909 が形成されている。そして、多層配線層 907 には、例えば、シリコンで形成された支持基板 910 が貼り合わせられている。

[0083] 半導体基板 906 の裏面側 (図 10 中の半導体基板 906 の上側) には、光が入射される受光面が形成され、半導体基板 906 の表面側 (図 10 中の半導体基板 906 の下側) には、読み出し回路等を含む回路が形成される。すなわち画素 901 は、半導体基板 906 の裏面側に受光面を有し、半導体基板 906 の表面側に回路形成面を有する。半導体基板 906 は、例えば、第 1 導電型を p 型、第 2 導電型を n 型として、p 型または n 型のいずれの半導体で構成されてもよい。

[0084] 本実施形態の半導体基板 906 内では、半導体基板 906 の裏面側から深さ方向 (図 10 中の下方向) に向かって、まず第 1 フォトダイオード 908 が形成され、次に第 2 フォトダイオード 909 が形成されている。図 10 においては、第 1 フォトダイオード 908 が青色 (B) 用となり、第 2 フォトダイオード 909 が赤色 (R) 用となる。

[0085] 第 1 フォトダイオード 908 および第 2 フォトダイオード 909 が形成された半導体基板 906 の裏面上部には、第 1 電極 (下部電極) 11、第 1 バッファ層 12、有機光電変換層 13、第 2 バッファ層 14、および第 2 電極 (上部電極) 15、がこの順で積層された有機光電変換素子 10 が配されて

いる。本実施形態の固体撮像素子 900 では、有機光電変換素子 10 が緑色（G）用となる。有機光電変換素子 10 内の第 1 電極 11 および第 2 電極は、例えば、酸化インジウム錫膜、酸化インジウム亜鉛膜等の透明導電膜で形成されてよい。なお、有機光電変換層 13 は、入射光を光電変換するための光吸収層であり、可視波長では結晶質シリコン（Si）であることが一般的である。

[0086] 色の組み合わせとして、本実施形態の固体撮像素子 900 では、有機光電変換素子 10 を緑色、第 1 フォトダイオード 908 を青色、第 2 フォトダイオード 909 を赤色としたが、その他の色の組み合わせも可能である。例えば、有機光電変換素子 10 を赤色または青色とし、第 1 フォトダイオード 908 および第 2 フォトダイオード 909 を、その他の対応する色に設定することができる。この場合、色に応じて第 1 フォトダイオード 908 および第 2 フォトダイオード 909 の深さ方向の位置が設定される。

[0087] さらに、青色用の有機光電変換素子 10B、緑色用の有機光電変換素子 10G および赤色用の有機光電変換素子 10R に加えて、紫外光用の有機光電変換素子 10UV および／または赤外光用の有機光電変換素子 10IR を、本技術に係る第 2 の実施形態の固体撮像素子（裏面照射型の固体撮像素子および表面照射型の固体撮像素子）に適用してもよい。紫外光用の有機光電変換素子 10UV および／または赤外光用の有機光電変換素子 10IR を設けることで、可視光領域以外の波長の光を検出することが可能となる。

[0088] 画素 901 内には、第 1 電極 11 に接続される配線 911 と第 2 電極 15 に接続される配線（図示せず）が形成される。配線 911 と第 2 電極 15 に接続される配線としては、例えば、Si との短絡を抑制するために、SiO₂ または SiN 絶縁層を周辺に有するタングステン（W）プラグ、あるいは、イオン注入による半導体層等により形成することができる。本実施形態の固体撮像素子 900 では、信号電荷を正孔（ホール）としているので、配線 911 は、イオン注入による半導体層で形成する場合、p 型半導体層となる。第 2 電極 15 に接続される配線は、第 2 電極 15 が電子を引き抜くので n

型半導体層を用いることができる。

[0089] 本実施形態では、半導体基板 906 内の表面側に電荷蓄積用の n 型領域 912 が形成される。この n 型領域 910 は、有機光電変換素子 10 のフローティングディフュージョン部として機能する。

[0090] 半導体基板 906 の裏面上の絶縁膜 905 としては、負の固定電荷を有する膜を用いることができる。負の固定電荷を有する膜としては、例えば、ハフニウム酸化膜を用いることができる。すなわち、絶縁膜 905 は、半導体基板 906 の裏面側より順次シリコン酸化膜、ハフニウム酸化膜およびシリコン酸化膜を成膜した 3 層構造となるように形成されてもよい。

[0091] また、第 1 フォトダイオード 908 および第 2 フォトダイオード 909 を用いなくて、3 つの光電変換素子、すなわち、青色用の有機光電変換素子 10B、緑色用の有機光電変換素子 10G および赤色用の有機光電変換素子 10R を、本技術に係る第 2 の実施形態の固体撮像素子（裏面照射型の固体撮像素子および表面照射型の固体撮像素子）に適用してもよい。赤の波長光で光電変換する有機光電変換素子 10R としては、例えば、フタロシアニン系色素を含む有機光電変換材料を用いることができる。緑の波長光で光電変換する有機光電変換素子 10G としては、例えば、ローダーミン系色素、メラシアニン系色素、キナクリドン等を含む有機光電変換材料を用いることができる。青の波長光で光電変換する有機光電変換素子 10B としては、例えば、クマリン系色素、トリスー 8-ヒドロキシキノリン A1 (A1q3)、メラシアニン系色素等を含む有機光電変換材料を用いることができる。

[0092] [2-2. 表面照射型の固体撮像素子]

本技術に係る第 2 実施形態の固体撮像素子は、上述の裏面照射型の固体撮像素子 900 だけではなく、表面照射型の固体撮像素子にも適用することができる。

[0093] 表面照射型の固体撮像素子の構成例は、半導体基板 906 の下部に多層配線層 910 が形成されている裏面照射型の固体撮像素子 900 に対し、有機光電変換素子 10 と半導体基板 906 との間に多層配線層 910 が形成され

るという点のみが異なる。その他の表面照射型の固体撮像素子の構成は、裏面照射型の固体撮像素子 900 と同様であるため、ここでは説明を省略する。

[0094] < 3. 第 3 実施形態（電子装置） >

本技術に係る第 3 実施形態の電子装置は、本技術に係る第 2 実施形態の固体撮像素子が搭載され、固体撮像素子が、1 次元または 2 次元に配列された複数の画素毎に、少なくとも、本技術に係る第 1 実施形態の光電変換素子と、半導体基板とが積層された、電子装置である。本技術に係る第 3 実施形態の電子装置は、応答性および外部量子効率を向上させた固体撮像素子を備えるので、カラー画像の画質等の性能の向上を図ることができる。

[0095] < 4. 本技術を適用した固体撮像素子の使用例 >

図 11 は、イメージセンサとしての本技術に係る第 2 実施形態の固体撮像素子の使用例を示す図である。

[0096] 上述した第 2 実施形態の固体撮像素子は、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さまざまなケースに使用することができる。すなわち、図 11 に示すように、例えば、鑑賞の用に供される画像を撮影する鑑賞の分野、交通の分野、家電の分野、医療・ヘルスケアの分野、セキュリティの分野、美容の分野、スポーツの分野、農業の分野等において用いられる装置（例えば、上述した第 3 実施形態の電子装置）に、第 2 実施形態の固体撮像素子を使用することができる。

[0097] 具体的には、鑑賞の分野においては、例えば、デジタルカメラやスマートフォン、カメラ機能付きの携帯電話機等の、鑑賞の用に供される画像を撮影するための装置に、第 2 実施形態の固体撮像素子を使用することができる。

[0098] 交通の分野においては、例えば、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に、第 2 実施形態の固体撮像素子を使用することができる。

- [0099] 家電の分野においては、例えば、ユーザー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、テレビ受像機や冷蔵庫、エアコンディショナ等の家電に供される装置で、第2実施形態の固体撮像素子を使用することができる。
- [0100] 医療・ヘルスケアの分野においては、例えば、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に、第2実施形態の固体撮像素子を使用することができる。
- [0101] セキュリティの分野においては、例えば、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に、第2実施形態の固体撮像素子を使用することができる。
- [0102] 美容の分野においては、例えば、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に、第2実施形態の固体撮像素子を使用することができる。
- [0103] スポーツの分野において、例えば、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に、第2実施形態の固体撮像素子を使用することができる。
- [0104] 農業の分野においては、例えば、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に、第2実施形態の固体撮像素子を使用することができる。
- [0105] 本開示に係る技術（本技術）は、様々な製品へ応用することができる。以下に、内視鏡手術システムへの応用例と移動体への応用例とについて述べる。
- [0106] <5. 内視鏡手術システムへの応用例>
- 本開示に係る技術は、内視鏡手術システムに適用することができる。
- [0107] 図12は、本開示に係る技術（本技術）が適用され得る内視鏡手術システムの概略的な構成の一例を示す図である。
- [0108] 図12では、術者（医師）11131が、内視鏡手術システム11000を用いて、患者ベッド11133上の患者11132に手術を行っている様

子が図示されている。図示するように、内視鏡手術システム 11000 は、内視鏡 11100 と、気腹チューブ 11111 やエネルギー処置具 11112 等の、その他の術具 11110 と、内視鏡 11100 を支持する支持アーム装置 11120 と、内視鏡下手術のための各種の装置が搭載されたカート 11200 と、から構成される。

[0109] 内視鏡 11100 は、先端から所定の長さの領域が患者 11132 の体腔内に挿入される鏡筒 11101 と、鏡筒 11101 の基端に接続されるカメラヘッド 11102 と、から構成される。図示する例では、硬性の鏡筒 11101 を有するいわゆる硬性鏡として構成される内視鏡 11100 を図示しているが、内視鏡 11100 は、軟性の鏡筒を有するいわゆる軟性鏡として構成されてもよい。

[0110] 鏡筒 11101 の先端には、対物レンズが嵌め込まれた開口部が設けられている。内視鏡 11100 には光源装置 11203 が接続されており、当該光源装置 11203 によって生成された光が、鏡筒 11101 の内部に延設されるライトガイドによって当該鏡筒の先端まで導光され、対物レンズを介して患者 11132 の体腔内の観察対象に向かって照射される。なお、内視鏡 11100 は、直視鏡であってもよいし、斜視鏡又は側視鏡であってもよい。

[0111] カメラヘッド 11102 の内部には光学系及び撮像素子が設けられており、観察対象からの反射光（観察光）は当該光学系によって当該撮像素子に集光される。当該撮像素子によって観察光が光電変換され、観察光に対応する電気信号、すなわち観察像に対応する画像信号が生成される。当該画像信号は、RAW データとしてカメラコントロールユニット（CCU: Camera Control Unit）11201 に送信される。

[0112] CCU 11201 は、CPU（Central Processing Unit）や GPU（Graphics Processing Unit）等によって構成され、内視鏡 11100 及び表示装置 11202 の動作を統括的に制御する。さらに、CCU 11201 は、カメラヘッド 11102

から画像信号を受け取り、その画像信号に対して、例えば現像処理（デモザイク処理）等の、当該画像信号に基づく画像を表示するための各種の画像処理を施す。

- [0113] 表示装置 11202 は、CCU 11201 からの制御により、当該 CCU 11201 によって画像処理が施された画像信号に基づく画像を表示する。
- [0114] 光源装置 11203 は、例えば LED (Light Emitting Diode) 等の光源から構成され、術部等を撮影する際の照射光を内視鏡 11100 に供給する。
- [0115] 入力装置 11204 は、内視鏡手術システム 11000 に対する入力インタフェースである。ユーザは、入力装置 11204 を介して、内視鏡手術システム 11000 に対して各種の情報の入力や指示入力を行うことができる。例えば、ユーザは、内視鏡 11100 による撮像条件（照射光の種類、倍率及び焦点距離等）を変更する旨の指示等を入力する。
- [0116] 処置具制御装置 11205 は、組織の焼灼、切開又は血管の封止等のためのエネルギー処置具 11112 の駆動を制御する。気腹装置 11206 は、内視鏡 11100 による視野の確保及び術者の作業空間の確保の目的で、患者 11132 の体腔を膨らめるために、気腹チューブ 11111 を介して当該体腔内にガスを送り込む。レコーダ 11207 は、手術に関する各種の情報を記録可能な装置である。プリンタ 11208 は、手術に関する各種の情報を、テキスト、画像又はグラフ等各種の形式で印刷可能な装置である。
- [0117] なお、内視鏡 11100 に術部を撮影する際の照射光を供給する光源装置 11203 は、例えば LED、レーザ光源又はこれらの組み合わせによって構成される白色光源から構成することができる。RGB レーザ光源の組み合わせにより白色光源が構成される場合には、各色（各波長）の出力強度及び出力タイミングを高精度に制御することができるため、光源装置 11203 において撮像画像のホワイトバランスの調整を行うことができる。また、この場合には、RGB レーザ光源それぞれからのレーザ光を時分割で観察対象に照射し、その照射タイミングに同期してカメラヘッド 11102 の撮像素

子の駆動を制御することにより、RGBそれぞれに対応した画像を時分割で撮像することも可能である。当該方法によれば、当該撮像素子にカラーフィルタを設けなくても、カラー画像を得ることができる。

[0118] また、光源装置11203は、出力する光の強度を所定の時間ごとに変更するようにその駆動が制御されてもよい。その光の強度の変更のタイミングに同期してカメラヘッド11102の撮像素子の駆動を制御して時分割で画像を取得し、その画像を合成することにより、いわゆる黒つぶれ及び白とびのない高ダイナミックレンジの画像を生成することができる。

[0119] また、光源装置11203は、特殊光観察に対応した所定の波長帯域の光を供給可能に構成されてもよい。特殊光観察では、例えば、体組織における光の吸収の波長依存性を利用して、通常の観察時における照射光（すなわち、白色光）に比べて狭帯域の光を照射することにより、粘膜表層の血管等の所定の組織を高コントラストで撮影する、いわゆる狭帯域光観察（Narrow Band Imaging）が行われる。あるいは、特殊光観察では、励起光を照射することにより発生する蛍光により画像を得る蛍光観察が行われてもよい。蛍光観察では、体組織に励起光を照射し当該体組織からの蛍光を観察すること（自家蛍光観察）、又はインドシアニンググリーン（ICG）等の試薬を体組織に局注するとともに当該体組織にその試薬の蛍光波長に対応した励起光を照射し蛍光像を得ること等を行うことができる。光源装置11203は、このような特殊光観察に対応した狭帯域光及び／又は励起光を供給可能に構成され得る。

[0120] 図13は、図12に示すカメラヘッド11102及びCCU11201の機能構成の一例を示すブロック図である。

[0121] カメラヘッド11102は、レンズユニット11401と、撮像部11402と、駆動部11403と、通信部11404と、カメラヘッド制御部11405と、を有する。CCU11201は、通信部11411と、画像処理部11412と、制御部11413と、を有する。カメラヘッド11102とCCU11201とは、伝送ケーブル11400によって互いに通信可

能に接続されている。

[0122] レンズユニット 1 1 4 0 1 は、鏡筒 1 1 1 0 1 との接続部に設けられる光学系である。鏡筒 1 1 1 0 1 の先端から取り込まれた観察光は、カメラヘッド 1 1 1 0 2 まで導光され、当該レンズユニット 1 1 4 0 1 に入射する。レンズユニット 1 1 4 0 1 は、ズームレンズ及びフォーカスレンズを含む複数のレンズが組み合わされて構成される。

[0123] 撮像部 1 1 4 0 2 は、撮像素子で構成される。撮像部 1 1 4 0 2 を構成する撮像素子は、1 つ（いわゆる単板式）であってもよいし、複数（いわゆる多板式）であってもよい。撮像部 1 1 4 0 2 が多板式で構成される場合には、例えば各撮像素子によって RGB それぞれに対応する画像信号が生成され、それらが合成されることによりカラー画像が得られてもよい。あるいは、撮像部 1 1 4 0 2 は、3 D (Dimensional) 表示に対応する右目用及び左目用の画像信号をそれぞれ取得するための 1 対の撮像素子を有するように構成されてもよい。3 D 表示が行われることにより、術者 1 1 1 3 1 は術部における生体組織の奥行きをより正確に把握することが可能になる。なお、撮像部 1 1 4 0 2 が多板式で構成される場合には、各撮像素子に対して、レンズユニット 1 1 4 0 1 も複数系統設けられ得る。

[0124] また、撮像部 1 1 4 0 2 は、必ずしもカメラヘッド 1 1 1 0 2 に設けられなくてもよい。例えば、撮像部 1 1 4 0 2 は、鏡筒 1 1 1 0 1 の内部に、対物レンズの直後に設けられてもよい。

[0125] 駆動部 1 1 4 0 3 は、アクチュエータによって構成され、カメラヘッド制御部 1 1 4 0 5 からの制御により、レンズユニット 1 1 4 0 1 のズームレンズ及びフォーカスレンズを光軸に沿って所定の距離だけ移動させる。これにより、撮像部 1 1 4 0 2 による撮像画像の倍率及び焦点が適宜調整され得る。

[0126] 通信部 1 1 4 0 4 は、CCU 1 1 2 0 1 との間で各種の情報を送受信するための通信装置によって構成される。通信部 1 1 4 0 4 は、撮像部 1 1 4 0 2 から得た画像信号を RAW データとして伝送ケーブル 1 1 4 0 0 を介して

CCU11201に送信する。

[0127] また、通信部11404は、CCU11201から、カメラヘッド11102の駆動を制御するための制御信号を受信し、カメラヘッド制御部11405に供給する。当該制御信号には、例えば、撮像画像のフレームレートを指定する旨の情報、撮像時の露出値を指定する旨の情報、並びに／又は撮像画像の倍率及び焦点を指定する旨の情報等、撮像条件に関する情報が含まれる。

[0128] なお、上記のフレームレートや露出値、倍率、焦点等の撮像条件は、ユーザによって適宜指定されてもよいし、取得された画像信号に基づいてCCU11201の制御部11413によって自動的に設定されてもよい。後者の場合には、いわゆるAE (Auto Exposure) 機能、AF (Auto Focus) 機能及びAWB (Auto White Balance) 機能が内視鏡11100に搭載されていることになる。

[0129] カメラヘッド制御部11405は、通信部11404を介して受信したCCU11201からの制御信号に基づいて、カメラヘッド11102の駆動を制御する。

[0130] 通信部11411は、カメラヘッド11102との間で各種の情報を送受信するための通信装置によって構成される。通信部11411は、カメラヘッド11102から、伝送ケーブル11400を介して送信される画像信号を受信する。

[0131] また、通信部11411は、カメラヘッド11102に対して、カメラヘッド11102の駆動を制御するための制御信号を送信する。画像信号や制御信号は、電気通信や光通信等によって送信することができる。

[0132] 画像処理部11412は、カメラヘッド11102から送信されたRAWデータである画像信号に対して各種の画像処理を施す。

[0133] 制御部11413は、内視鏡11100による術部等の撮像、及び、術部等の撮像により得られる撮像画像の表示に関する各種の制御を行う。例えば、制御部11413は、カメラヘッド11102の駆動を制御するための制

御信号を生成する。

[0134] また、制御部 11413 は、画像処理部 11412 によって画像処理が施された画像信号に基づいて、術部等が映った撮像画像を表示装置 11202 に表示させる。この際、制御部 11413 は、各種の画像認識技術を用いて撮像画像内における各種の物体を認識してもよい。例えば、制御部 11413 は、撮像画像に含まれる物体のエッジの形状や色等を検出することにより、鉗子等の術具、特定の生体部位、出血、エネルギー処置具 11112 の使用時のミスト等を認識することができる。制御部 11413 は、表示装置 11202 に撮像画像を表示させる際に、その認識結果を用いて、各種の手術支援情報を当該術部の画像に重畳表示させてもよい。手術支援情報が重畳表示され、術者 11131 に提示されることにより、術者 11131 の負担を軽減することや、術者 11131 が確実に手術を進めることが可能になる。

[0135] カメラヘッド 11102 及び CCU 11201 を接続する伝送ケーブル 11400 は、電気信号の通信に対応した電気信号ケーブル、光通信に対応した光ファイバ、又はこれらの複合ケーブルである。

[0136] ここで、図示する例では、伝送ケーブル 11400 を用いて有線で通信が行われていたが、カメラヘッド 11102 と CCU 11201 との間の通信は無線で行われてもよい。

[0137] 以上、本開示に係る技術が適用され得る内視鏡手術システムの一例について説明した。本開示に係る技術は、以上説明した構成のうち、カメラヘッド 11102 の撮像部 11402 に適用され得る。具体的には、本技術に係る固体撮像素子は、撮像部 11402 に適用することができる。撮像部 11402 に、本開示に係る技術を適用することにより、より鮮明な術部画像を得ることができるため、術者が術部を確実に確認することが可能になる。

[0138] なお、ここでは、一例として内視鏡手術システムについて説明したが、本開示に係る技術は、その他、例えば、顕微鏡手術システム等に適用されてもよい。

[0139] <6. 移動体への応用例>

本開示に係る技術は、自動車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、自動二輪車、自転車、パーソナルモビリティ、飛行機、ドローン、船舶、ロボット等のいずれかの種類の移動体に搭載される装置として実現され得る。

[0140] 図14は、本開示に係る技術が適用され得る移動体制御システムの一例である車両制御システムの概略的な構成例を示すブロック図である。

[0141] 車両制御システム12000は、通信ネットワーク12001を介して接続された複数の電子制御ユニットを備える。図14に示した例では、車両制御システム12000は、駆動系制御ユニット12010、ボディ系制御ユニット12020、車外情報検出ユニット12030、車内情報検出ユニット12040、及び統合制御ユニット12050を備える。また、統合制御ユニット12050の機能構成として、マイクロコンピュータ12051、音声画像出力部12052、及び車載ネットワークI/F (interface) 12053が図示されている。

[0142] 駆動系制御ユニット12010は、各種プログラムにしたがって車両の駆動系に関連する装置の動作を制御する。例えば、駆動系制御ユニット12010は、内燃機関又は駆動用モータ等の車両の駆動力を発生させるための駆動力発生装置、駆動力を車輪に伝達するための駆動力伝達機構、車両の舵角を調節するステアリング機構、及び、車両の制動力を発生させる制動装置等の制御装置として機能する。

[0143] ボディ系制御ユニット12020は、各種プログラムにしたがって車体に装備された各種装置の動作を制御する。例えば、ボディ系制御ユニット12020は、キーレスエントリシステム、スマートキーシステム、パワーウィンドウ装置、あるいは、ヘッドランプ、バックランプ、ブレーキランプ、ウinker又はフォグランプ等の各種ランプの制御装置として機能する。この場合、ボディ系制御ユニット12020には、鍵を代替する携帯機から発信される電波又は各種スイッチの信号が入力され得る。ボディ系制御ユニット12020は、これらの電波又は信号の入力を受け付け、車両のドアロック装置、パワーウィンドウ装置、ランプ等を制御する。

- [0144] 車外情報検出ユニット１２０３０は、車両制御システム１２０００を搭載した車両の外部の情報を検出する。例えば、車外情報検出ユニット１２０３０には、撮像部１２０３１が接続される。車外情報検出ユニット１２０３０は、撮像部１２０３１に車外の画像を撮像させるとともに、撮像された画像を受信する。車外情報検出ユニット１２０３０は、受信した画像に基づいて、人、車、障害物、標識又は路面上の文字等の物体検出処理又は距離検出処理を行ってもよい。
- [0145] 撮像部１２０３１は、光を受光し、その光の受光量に応じた電気信号を出力する光センサである。撮像部１２０３１は、電気信号を画像として出力することもできるし、測距の情報として出力することもできる。また、撮像部１２０３１が受光する光は、可視光であっても良いし、赤外線等の非可視光であっても良い。
- [0146] 車内情報検出ユニット１２０４０は、車内の情報を検出する。車内情報検出ユニット１２０４０には、例えば、運転者の状態を検出する運転者状態検出部１２０４１が接続される。運転者状態検出部１２０４１は、例えば運転者を撮像するカメラを含み、車内情報検出ユニット１２０４０は、運転者状態検出部１２０４１から入力される検出情報に基づいて、運転者の疲労度合い又は集中度合いを算出してもよいし、運転者が居眠りをしていないかを判別してもよい。
- [0147] マイクロコンピュータ１２０５１は、車外情報検出ユニット１２０３０又は車内情報検出ユニット１２０４０で取得される車内外の情報に基づいて、駆動力発生装置、ステアリング機構又は制動装置の制御目標値を演算し、駆動系制御ユニット１２０１０に対して制御指令を出力することができる。例えば、マイクロコンピュータ１２０５１は、車両の衝突回避あるいは衝撃緩和、車間距離に基づく追従走行、車速維持走行、車両の衝突警告、又は車両のレーン逸脱警告等を含むADAS (Advanced Driver Assistance System) の機能実現を目的とした協調制御を行うことができる。

[0148] また、マイクロコンピュータ 12051 は、車外情報検出ユニット 12030 又は車内情報検出ユニット 12040 で取得される車両の周囲の情報に基づいて駆動力発生装置、ステアリング機構又は制動装置等を制御することにより、運転者の操作に拠らずに自律的に走行する自動運転等を目的とした協調制御を行うことができる。

[0149] また、マイクロコンピュータ 12051 は、車外情報検出ユニット 12030 で取得される車外の情報に基づいて、ボディ系制御ユニット 12020 に対して制御指令を出力することができる。例えば、マイクロコンピュータ 12051 は、車外情報検出ユニット 12030 で検知した先行車又は対向車の位置に応じてヘッドランプを制御し、ハイビームをロービームに切り替える等の防眩を図ることを目的とした協調制御を行うことができる。

[0150] 音声画像出力部 12052 は、車両の搭乗者又は車外に対して、視覚的又は聴覚的に情報を通知することが可能な出力装置へ音声及び画像のうちの少なくとも一方の出力信号を送信する。図 14 の例では、出力装置として、オーディオスピーカ 12061、表示部 12062 及びインストルメントパネル 12063 が例示されている。表示部 12062 は、例えば、オンボードディスプレイ及びヘッドアップディスプレイの少なくとも一つを含んでもよい。

[0151] 図 15 は、撮像部 12031 の設置位置の例を示す図である。

[0152] 図 15 では、車両 12100 は、撮像部 12031 として、撮像部 12101、12102、12103、12104、12105 を有する。

[0153] 撮像部 12101、12102、12103、12104、12105 は、例えば、車両 12100 のフロントノーズ、サイドミラー、リアバンパ、バックドア及び車室内のフロントガラスの上部等の位置に設けられる。フロントノーズに備えられる撮像部 12101 及び車室内のフロントガラスの上部に備えられる撮像部 12105 は、主として車両 12100 の前方の画像を取得する。サイドミラーに備えられる撮像部 12102、12103 は、主として車両 12100 の側方の画像を取得する。リアバンパ又はバックド

アに備えられる撮像部 12104 は、主として車両 12100 の後方の画像を取得する。撮像部 12101 及び 12105 で取得される前方の画像は、主として先行車両又は、歩行者、障害物、信号機、交通標識又は車線等の検出に用いられる。

[0154] なお、図 15 には、撮像部 12101 ないし 12104 の撮影範囲の一例が示されている。撮像範囲 12111 は、フロントノーズに設けられた撮像部 12101 の撮像範囲を示し、撮像範囲 12112, 12113 は、それぞれサイドミラーに設けられた撮像部 12102, 12103 の撮像範囲を示し、撮像範囲 12114 は、リアバンパ又はバックドアに設けられた撮像部 12104 の撮像範囲を示す。例えば、撮像部 12101 ないし 12104 で撮像された画像データが重ね合わせられることにより、車両 12100 を上方から見た俯瞰画像が得られる。

[0155] 撮像部 12101 ないし 12104 の少なくとも 1 つは、距離情報を取得する機能を有していてもよい。例えば、撮像部 12101 ないし 12104 の少なくとも 1 つは、複数の撮像素子からなるステレオカメラであってもよいし、位相差検出用の画素を有する撮像素子であってもよい。

[0156] 例えば、マイクロコンピュータ 12051 は、撮像部 12101 ないし 12104 から得られた距離情報を基に、撮像範囲 12111 ないし 12114 内における各立体物までの距離と、この距離の時間的变化（車両 12100 に対する相対速度）を求めることにより、特に車両 12100 の進行路上にある最も近い立体物で、車両 12100 と略同じ方向に所定の速度（例えば、0 km/h 以上）で走行する立体物を先行車として抽出することができる。さらに、マイクロコンピュータ 12051 は、先行車の手前に予め確保すべき車間距離を設定し、自動ブレーキ制御（追従停止制御も含む）や自動加速制御（追従発進制御も含む）等を行うことができる。このように運転者の操作に拠らずに自律的に走行する自動運転等を目的とした協調制御を行うことができる。

[0157] 例えば、マイクロコンピュータ 12051 は、撮像部 12101 ないし 1

2104 から得られた距離情報を元に、立体物に関する立体物データを、2 輪車、普通車両、大型車両、歩行者、電柱等その他の立体物に分類して抽出し、障害物の自動回避に用いることができる。例えば、マイクロコンピュータ12051は、車両12100の周辺の障害物を、車両12100のドライバが視認可能な障害物と視認困難な障害物とに識別する。そして、マイクロコンピュータ12051は、各障害物との衝突の危険度を示す衝突リスクを判断し、衝突リスクが設定値以上で衝突可能性がある状況であるときには、オーディオスピーカ12061や表示部12062を介してドライバに警報を出力することや、駆動系制御ユニット12010を介して強制減速や回避操舵を行うことで、衝突回避のための運転支援を行うことができる。

[0158] 撮像部12101ないし12104の少なくとも1つは、赤外線を検出する赤外線カメラであってもよい。例えば、マイクロコンピュータ12051は、撮像部12101ないし12104の撮像画像中に歩行者が存在するかどうかを判定することで歩行者を認識することができる。かかる歩行者の認識は、例えば赤外線カメラとしての撮像部12101ないし12104の撮像画像における特徴点を抽出する手順と、物体の輪郭を示す一連の特徴点にパターンマッチング処理を行って歩行者か否かを判別する手順によって行われる。マイクロコンピュータ12051が、撮像部12101ないし12104の撮像画像中に歩行者が存在すると判定し、歩行者を認識すると、音声画像出力部12052は、当該認識された歩行者に強調のための方形輪郭線を重畳表示するように、表示部12062を制御する。また、音声画像出力部12052は、歩行者を示すアイコン等を所望の位置に表示するように表示部12062を制御してもよい。

[0159] 以上、本開示に係る技術が適用され得る車両制御システムの一例について説明した。本開示に係る技術は、以上説明した構成のうち、撮像部12031（撮像部12101、12102、12103、12104及び12105）に適用され得る。具体的には、本技術に係る固体撮像素子は、撮像部12031（撮像部12101、12102、12103、12104及び1

2105)に適用することができる。撮像部12031(撮像部12101、12102、12103、12104及び12105)に、本開示に係る技術を適用することにより、より見やすい撮影画像を得ることができるため、ドライバの疲労を軽減することが可能になる。

[0160] 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。

[0161] 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。

[0162] また、本技術は、以下のような構成を取ることができる。

[1]

第1電極と第2電極とに挟まれた有機光電変換層を備え、該有機光電変換層は、キナクリドン誘導体およびサブフタロシアニン誘導体の有機分子を含み、

前記有機分子のうちの少なくとも前記キナクリドン誘導体がランダム配向である光電変換素子。

[2]

前記キナクリドン誘導体の結晶粒径が2～5nmである[1]に記載の光電変換素子。

[3]

さらに前記サブフタロシアニン誘導体がランダム配向である[1]に記載の光電変換素子。

[4]

前記ランダム配向は、前記キナクリドン誘導体の遷移双極子モーメントの平均方位と前記有機光電変換層の積層面法線とのなす角度が50°～60°方向の配向である[1]に記載の光電変換素子。

[5]

前記有機分子は、前記キナクリドン誘導体を2種類以上含む[1]に記載の光電変換素子。

[6]

前記キナクリドン誘導体は、2,9-ジエチルキナクリドン (EQD)、2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン (BQD)、N,N'-ジメチルキナクリドン (DMQD)、N,N'-ジフェニルキナクリドン (DPQD)、N,N'-ジフェニル-2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン (BPQD)、N-メチルキナクリドン (MMQD)、N-メチル-2,9-ジメチルキナクリドン (TMQD)、N-メチル-2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン (BMQD) およびN-フェニルキナクリドン (MPQD) のうち、少なくとも2種を含む [1] に記載の光電変換素子。

[7]

前記サブフタロシアニン誘導体は、ヘキサフルオロホウ素サブフタロシアニנקロリド (F6-SubPc-Cl)、ヘキサフルオロホウ素サブフタロシアニン-4-クロロフェノキシド (F6-SubPc-OPh)、ホウ素サブフタロシアニנקロリド (SubPc-Cl)、およびヘキサフルオロホウ素サブフタロシアニン-4-クロロフェノキシド (SubPc-OPh) のいずれか1種である [1] に記載の光電変換素子。

[8]

1次元または2次元に配列された複数の画素毎に、
少なくとも、[1] に記載の光電変換素子と、半導体基板とが積層された、固体撮像素子。

[9]

[8] に記載の固体撮像素子を備えた、電子装置。

符号の説明

- [0163] 1 0 光電変換素子
 1 1 第1電極
 1 2 第1バッファ層
 1 3 有機光電変換層
 1 4 第2バッファ層
 1 5 第2電極

20、51 キナクリドン (QD)
21、22、23、26、27 層
41 形状異方性粒子
52 軸
900 固体撮像素子
901 画素
902 オンチップレンズ (OCL)
903 平坦化層
904 保護層
905 絶縁膜
906 半導体基板
907 多層配線層
908、909 フォトダイオード
910 支持基板
911 配線
912 n型領域

請求の範囲

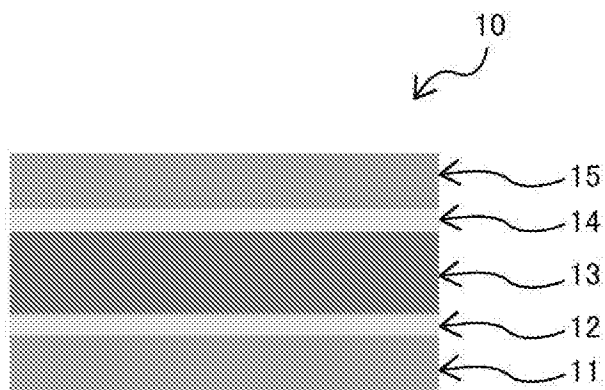
- [請求項1] 第1電極と第2電極とに挟まれた有機光電変換層を備え、該有機光電変換層は、キナクリドン誘導体およびサブフタロシアニン誘導体の有機分子を含み、
- 前記有機分子のうちの少なくとも前記キナクリドン誘導体がランダム配向である光電変換素子。
- [請求項2] 前記キナクリドン誘導体の結晶粒径が2～5 nmである請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] さらに前記サブフタロシアニン誘導体がランダム配向である請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記ランダム配向は、前記キナクリドン誘導体の遷移双極子モーメントの平均方位と前記有機光電変換層の積層面法線とのなす角度が50°～60°方向の配向である請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記有機分子は、前記キナクリドン誘導体を2種類以上含む請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項6] 前記キナクリドン誘導体は、2,9-ジエチルキナクリドン (EQD)、2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン (BQD)、N,N'-ジメチルキナクリドン (DMQD)、N,N'-ジフェニルキナクリドン (DPQD)、N,N'-ジフェニル-2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン (BPQD)、N-メチルキナクリドン (MMQD)、N-メチル-2,9-ジメチルキナクリドン (TMQD)、N-メチル-2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン (BMQD) およびN-フェニルキナクリドン (MPQD) のうち、少なくとも2種を含む請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項7] 前記サブフタロシアニン誘導体は、ヘキサフルオロホウ素サブフタロシアニクロリド (F6-SubPc-Cl)、ヘキサフルオロホウ素サブフタロシアニン-4-クロロフェノキシド (F6-SubPc-OPh)、ホウ素サブフタロシアニクロリド (SubPc-Cl)、およびヘキサフルオロホウ素サブフタロシアニン-4-クロロフェノキシド (SubPc-OPh) のいずれ

れか 1 種である請求項 1 に記載の光電変換素子。

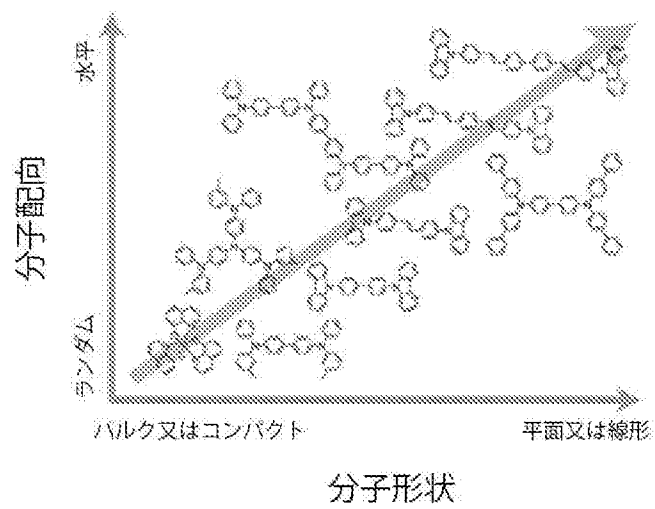
[請求項 8] 1 次元または 2 次元に配列された複数の画素毎に、
少なくとも、請求項 1 に記載の光電変換素子と、半導体基板とが積
層された、固体撮像素子。

[請求項 9] 請求項 8 に記載の固体撮像素子を備えた、電子装置。

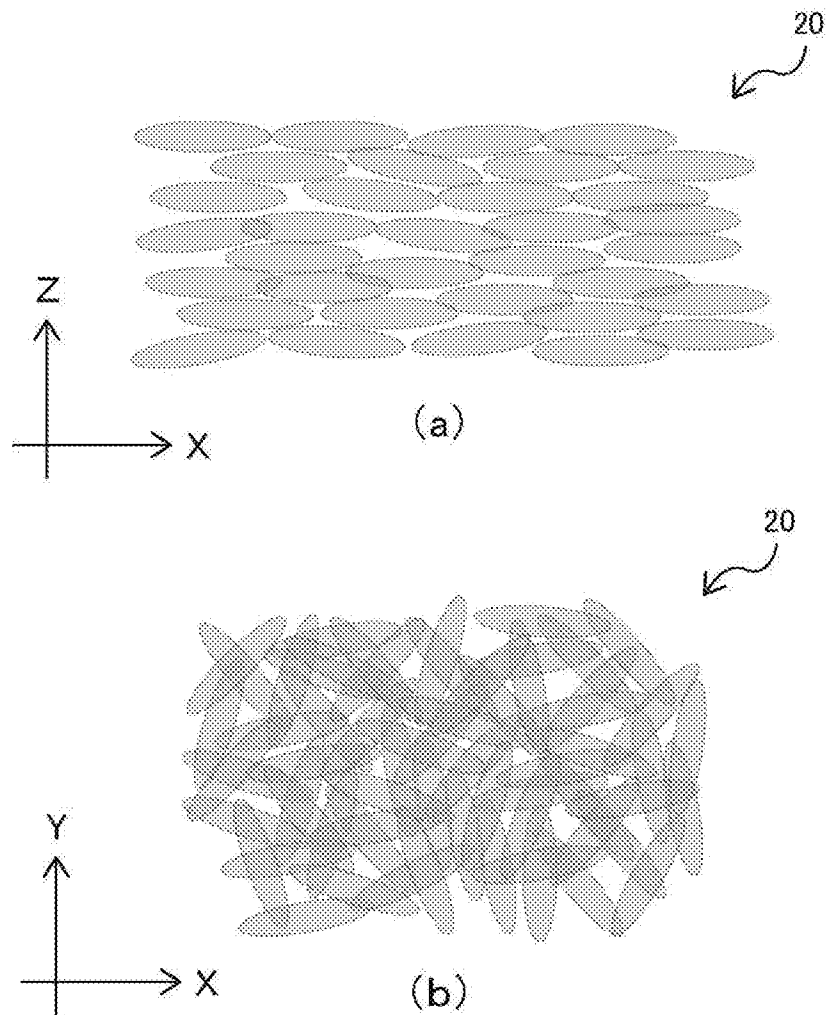
[図1]



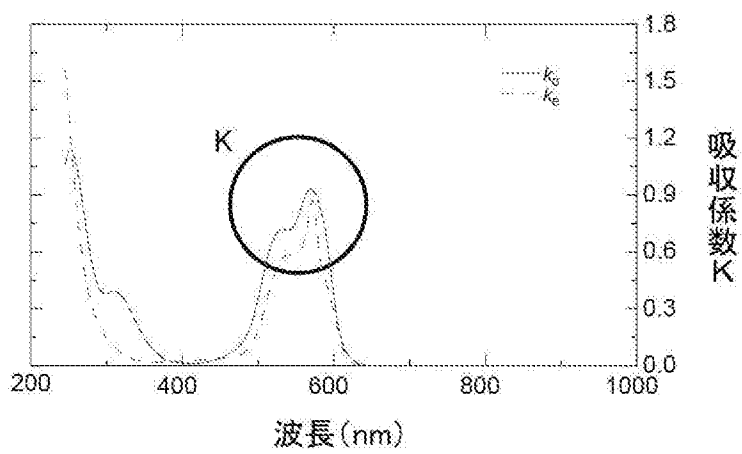
[図2]



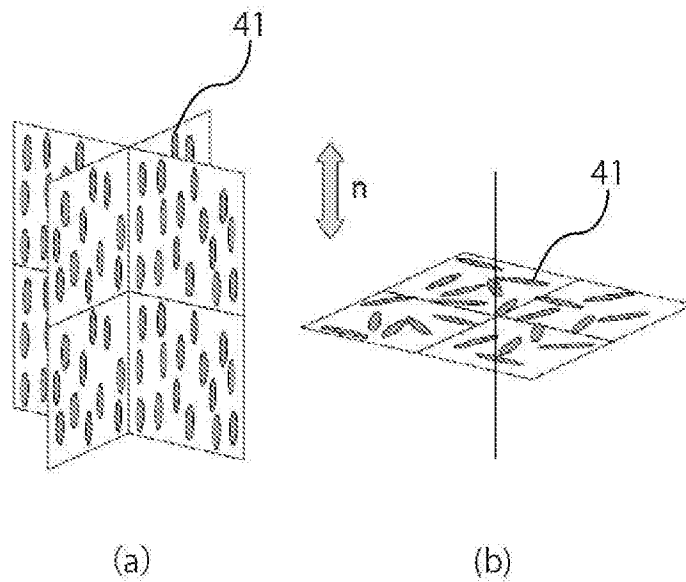
[図3]



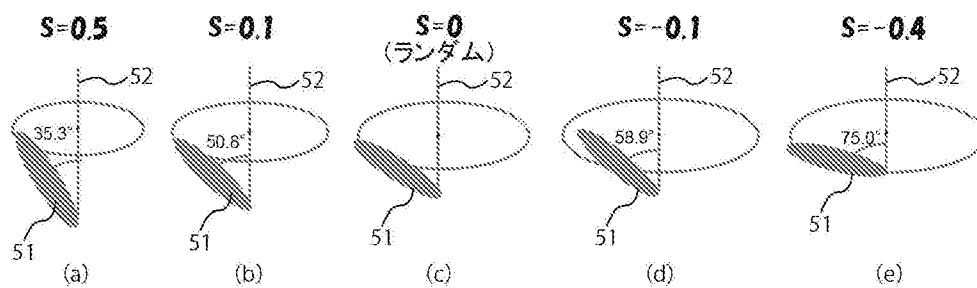
[図4]



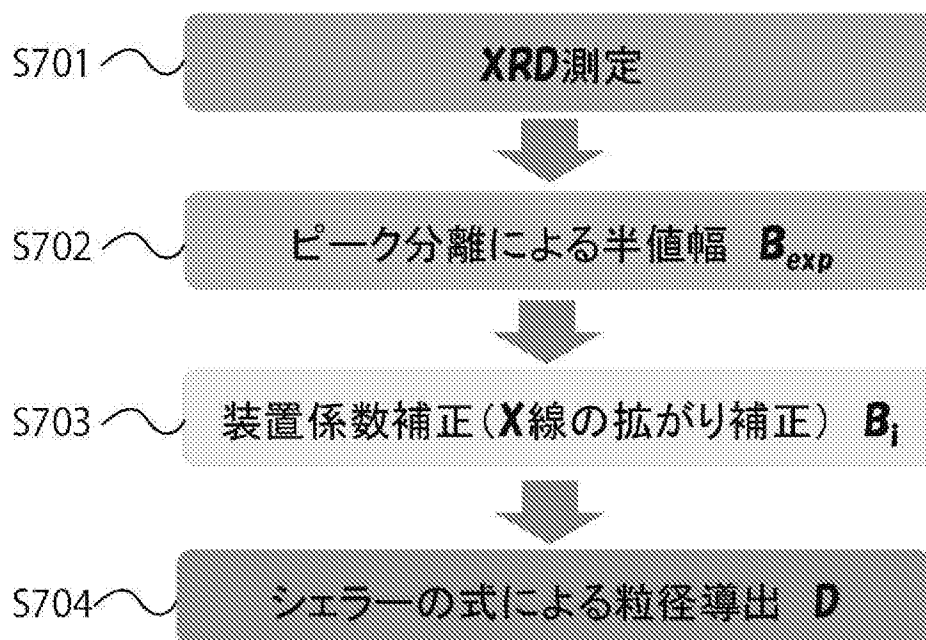
[図5]



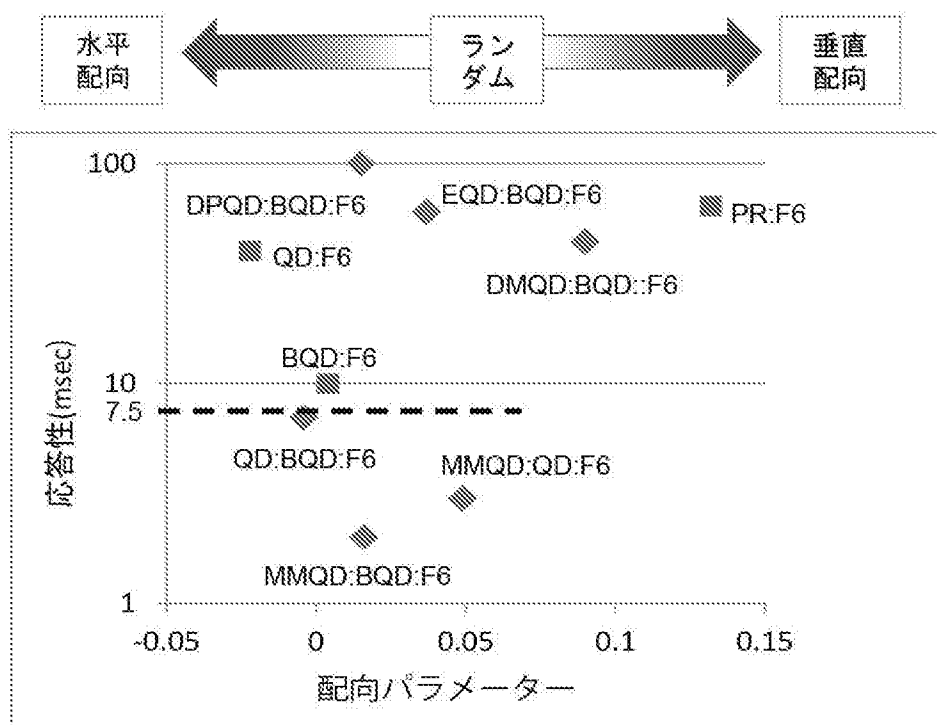
[図6]



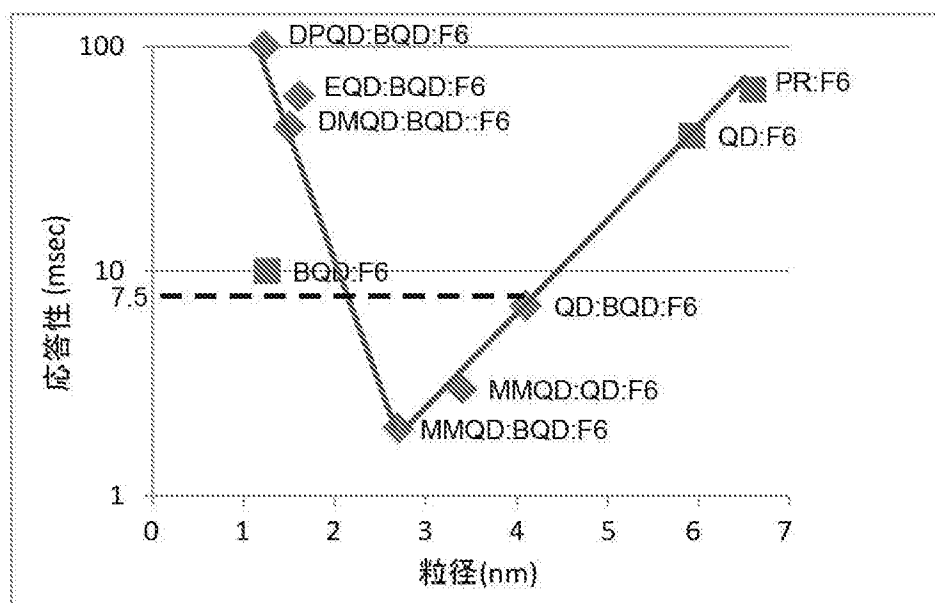
[図7]



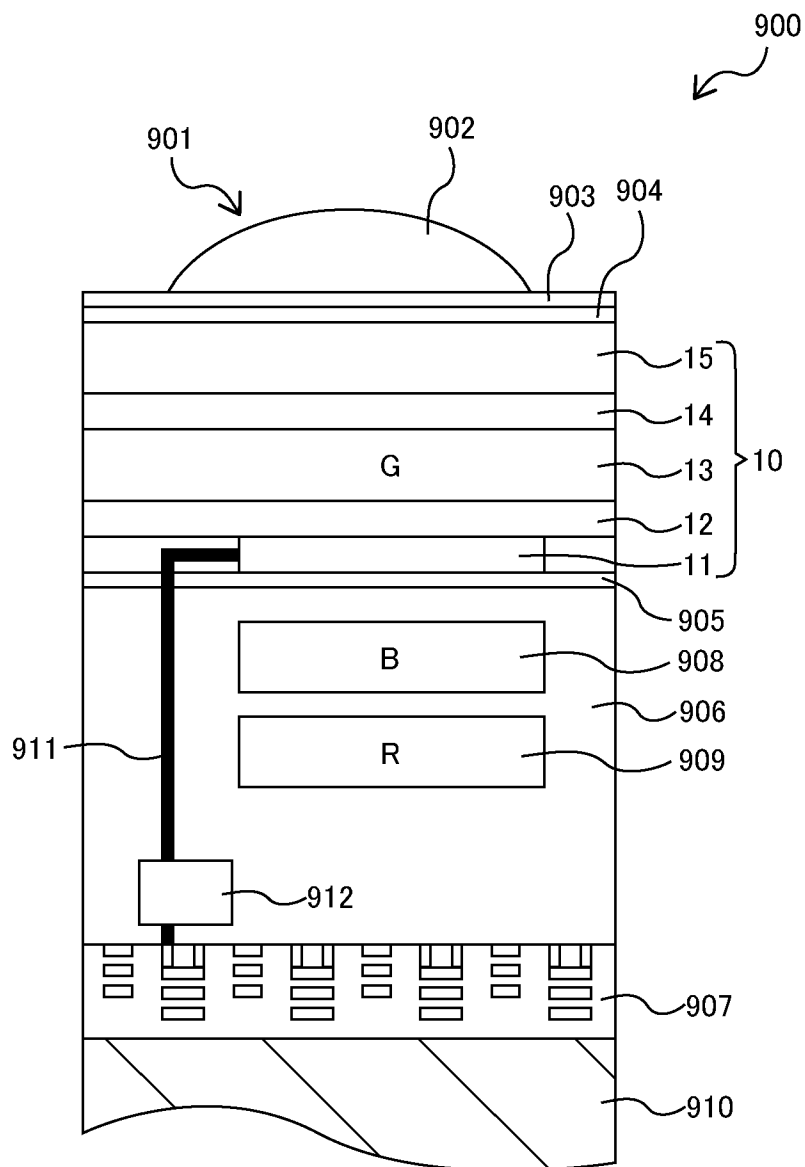
[図8]



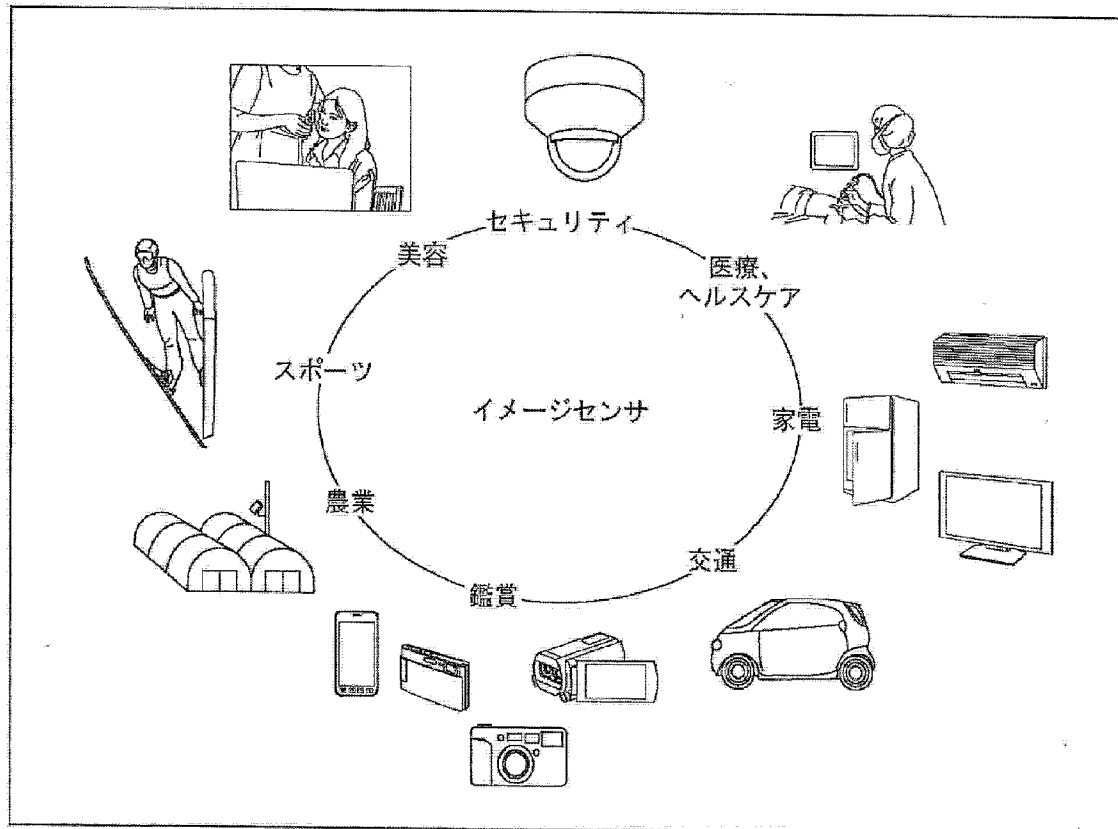
[図9]



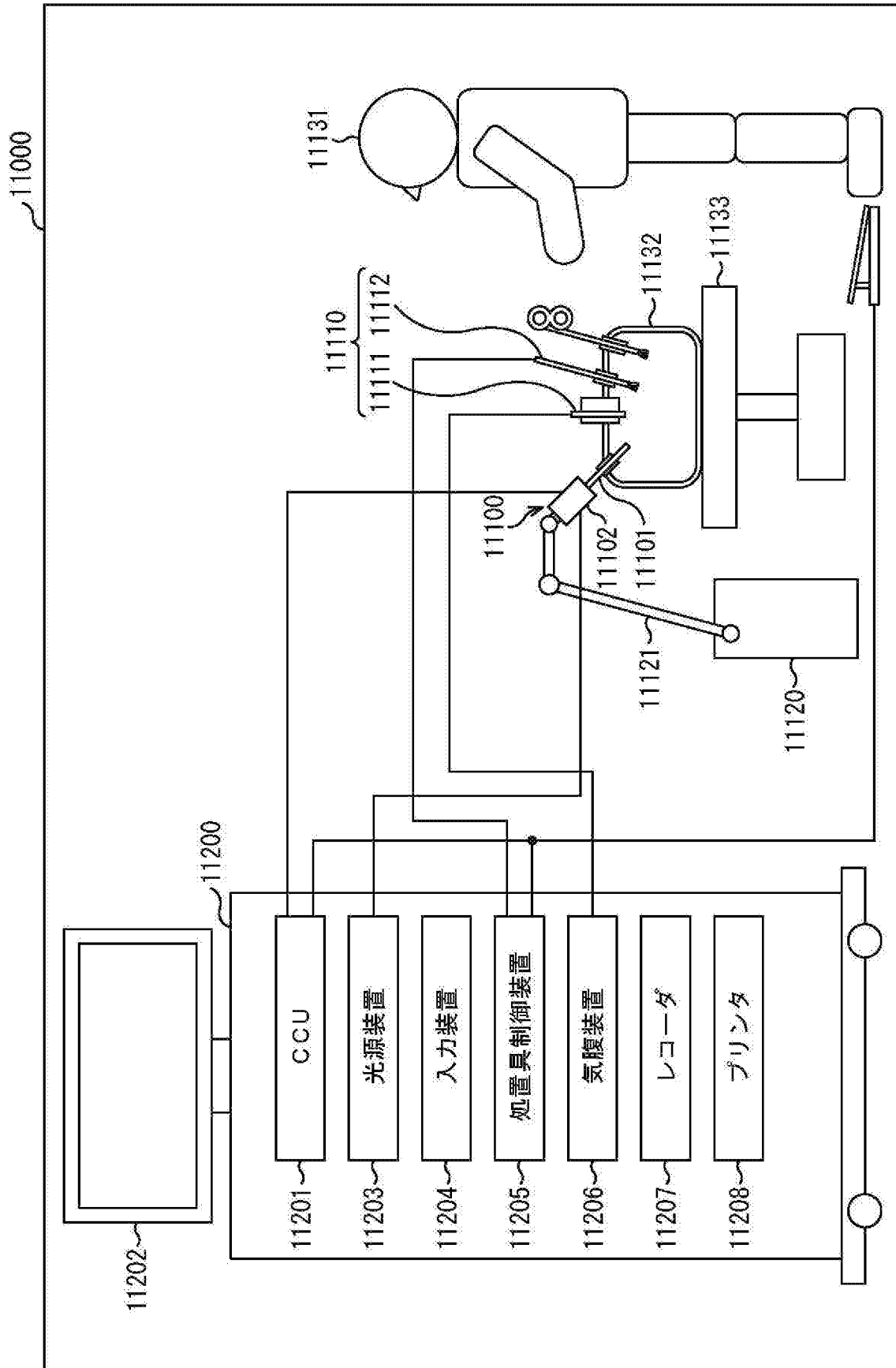
[図10]



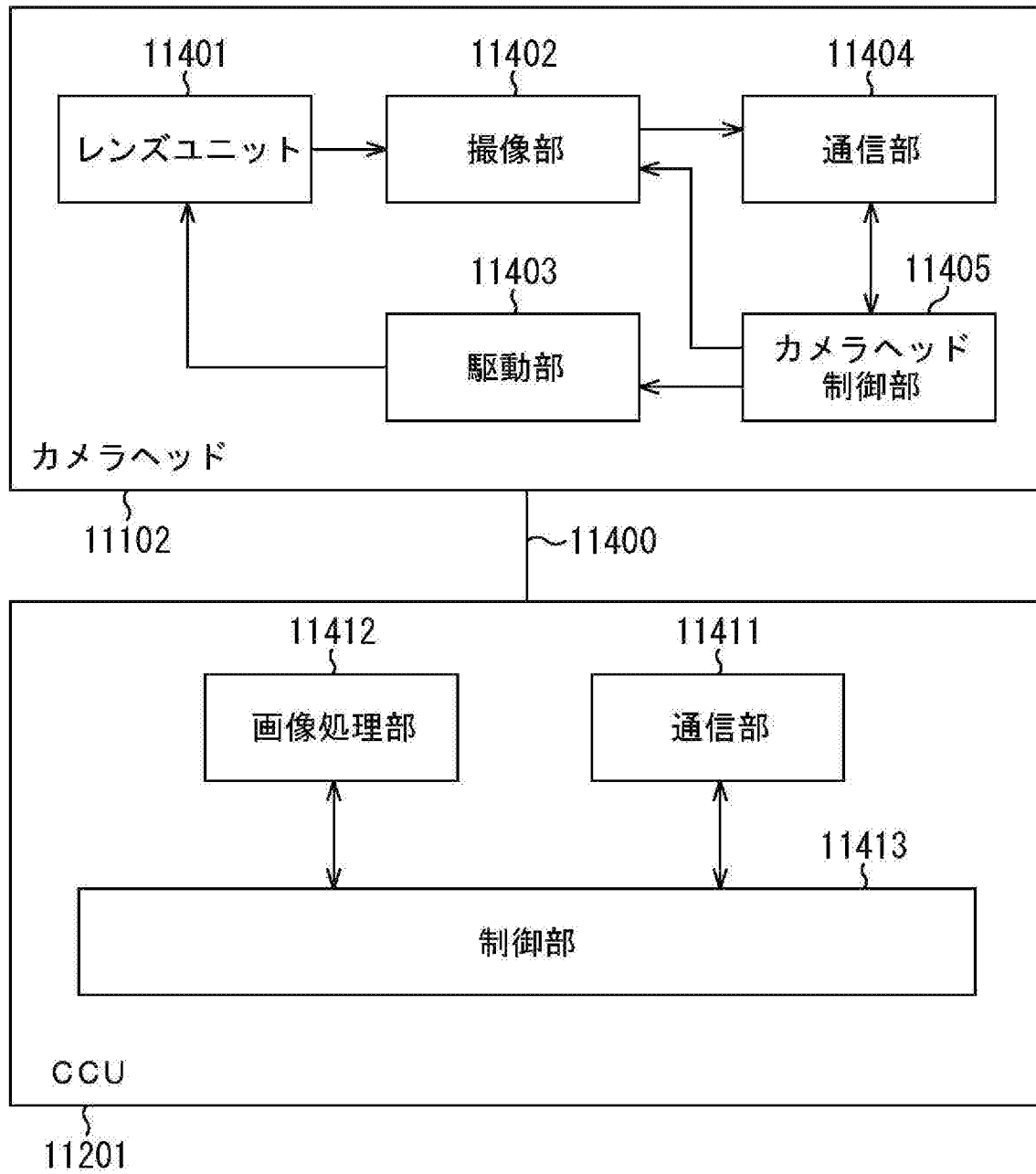
[図11]



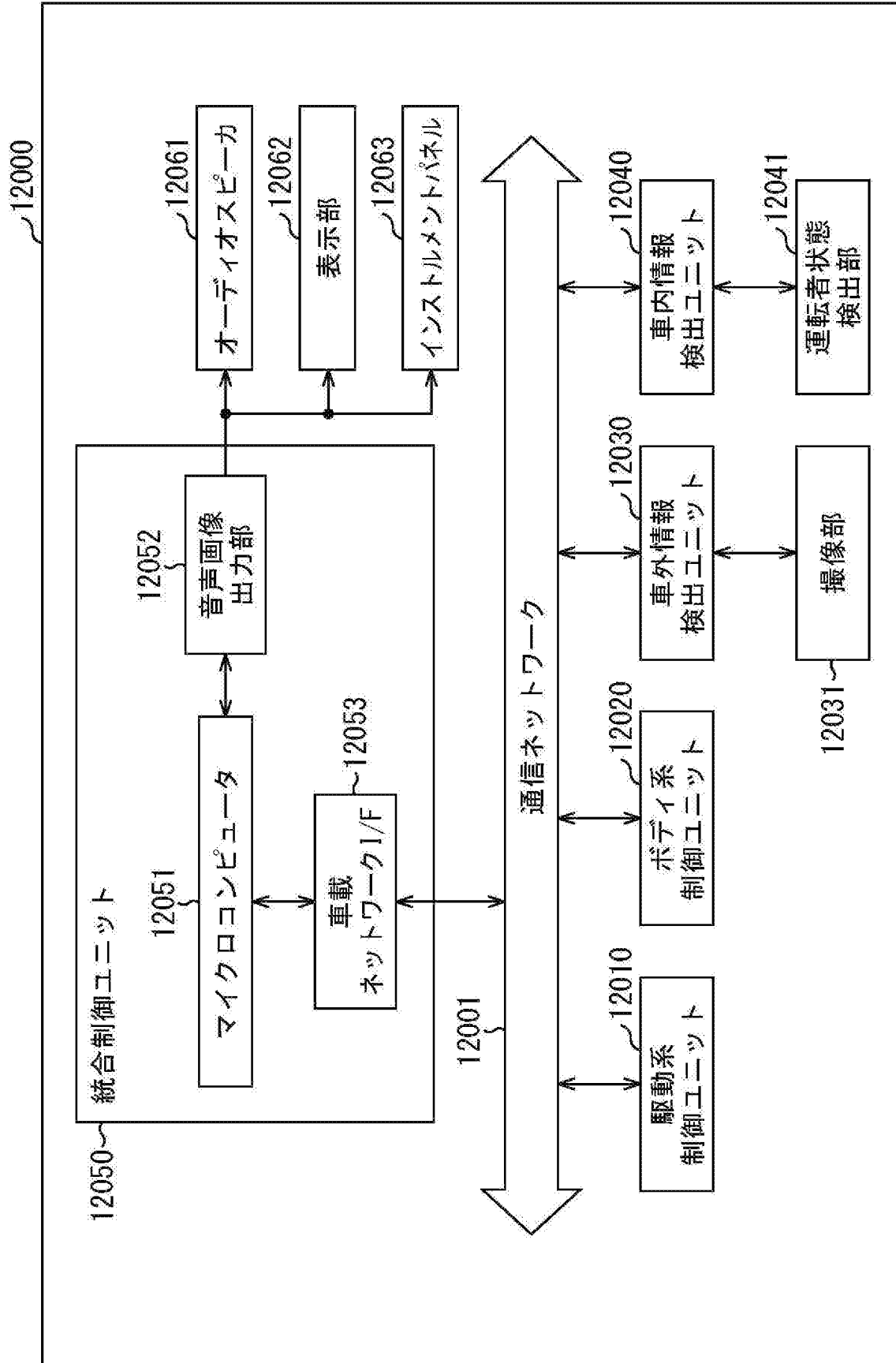
[図12]



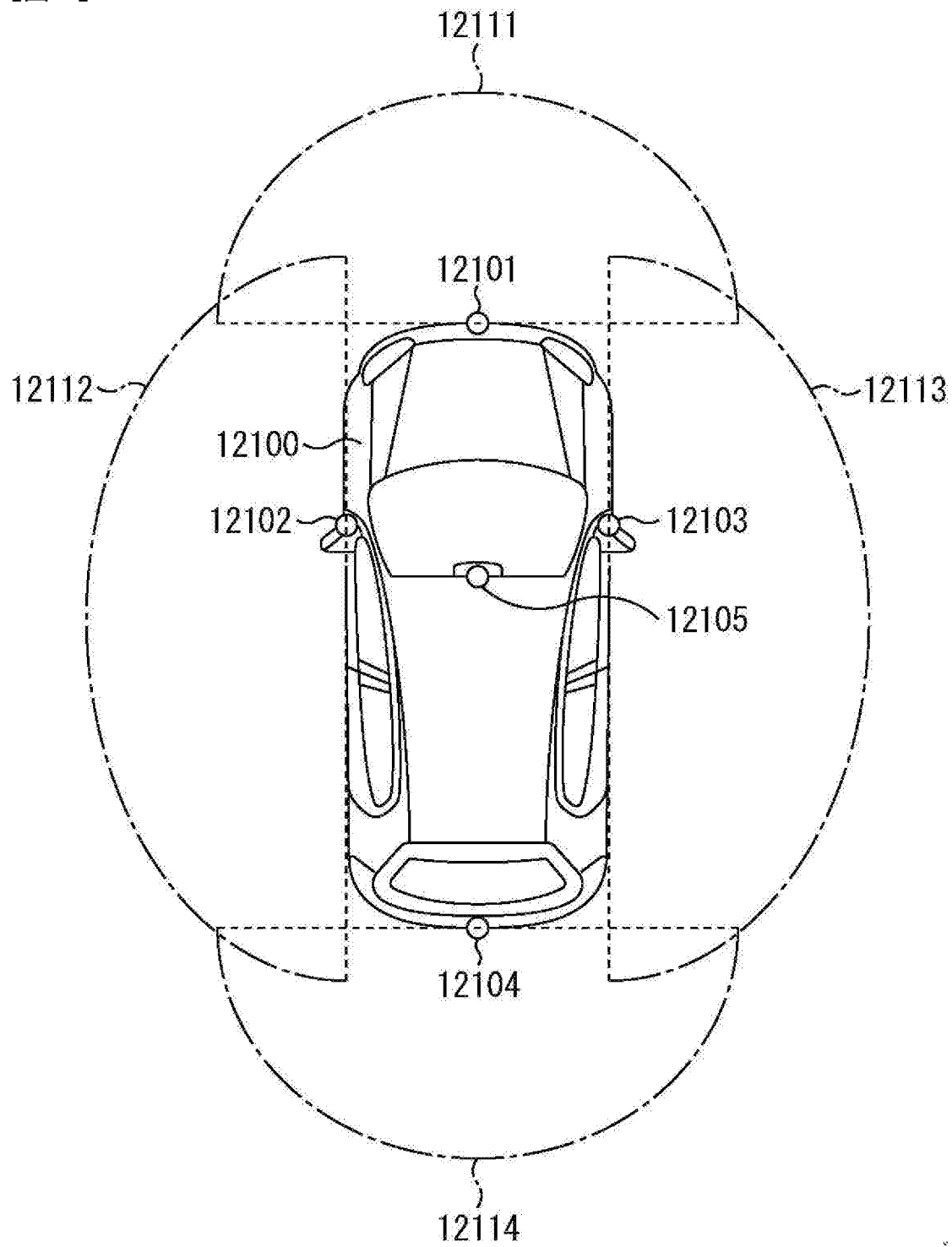
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01L27/146 (2006.01) i, H01L51/42 (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)

Int. Cl. H01L27/146, H01L51/42, H04N5/369

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 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.
Y	JP 2015-233117 A (SONY CORP.) 24 December 2015, paragraphs [0054]-[0055], [0111]-[0114], [0126], [0264]-[0265], [0297], [0303], fig. 2, 7 & US 2017/0054089 A1, paragraphs [0085]-[0086], [0140]-[0143], [0154], [0289]-[0290], [0320], [0326], fig. 2, 7 & WO 2015/174010 A1 & CN 107078216 A	1-9



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

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/JP2017/038245

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/073446 A1 (SONY CORP.) 15 May 2014, paragraphs [0001], [0031]-[0036] & US 2015/0311445 A1, paragraphs [0001], [0046]-[0051] & EP 2919277 A1 & KR 10-2015-0082246 A & CN 103811518 A & TW 201421718 A & CN 204720453 U	1-9
Y	JP 2006-245285 A (FUJIFILM PHOTO FILM CO., LTD.) 14 September 2006, paragraphs [0030]-[0032] (Family: none)	2
A	JP 2013-526082 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN) 20 June 2013, paragraphs [0129]-[0132] & US 2011/0297234 A1, paragraphs [0113]-[0121] & WO 2011/140100 A2 & TW 201208162 A & AU 2011248287 A & CA 2798276 A & CN 103038906 A & KR 10-2013-0067277 A & AU 2015203465 A	1-9
A	JP 2015-138861 A (SONY CORP.) 30 July 2015, paragraph [0039], fig. 3 & US 2015/0206925 A1, paragraph [0063], fig. 3 & US 2016/0329379 A1 & CN 104795420 A	1-9
A	JP 2006-86493 A (FUJIFILM PHOTO FILM CO., LTD.) 30 March 2006, paragraph [0017] & US 2005/0205903 A1, paragraphs [0111]-[0112]	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L27/146(2006.01)i, H01L51/42(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. H01L27/146, H01L51/42, 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
Y	JP 2015-233117 A（ソニー株式会社） 2015.12.24, 段落[0054]-[0055], [0111]-[0114], [0126], [0264]-[0265], [0297], [0303], 図2, 7 & US 2017/0054089 A1, 段落[0085]-[0086], [0140]-[0143], [0154], [0289]-[0290], [0320], [0326], 図2, 7 & WO 2015/174010 A1 & CN 107078216 A	1-9

☒ 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

29.11.2017

国際調査報告の発送日

12.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

鈴木 肇

5 F

9847

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

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	WO 2014/073446 A1 (ソニー株式会社) 2014.05.15, 段落[0001], [0031]-[0036] & US 2015/0311445 A1, 段落[0001], [0046]-[0051] & EP 2919277 A1 & KR 10-2015-0082246 A & CN 103811518 A & TW 201421718 A & CN 204720453 U	1-9
Y	JP 2006-245285 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.09.14, 段落[0030]-[0032] (ファミリーなし)	2
A	JP 2013-526082 A (ザ リージェンツ オブ ザ ユニヴァシティ オブ ミシガン) 2013.06.20, 段落[0129]-[0132] & US 2011/0297234 A1, 段落[0113]-[0121] & WO 2011/140100 A2 & TW 201208162 A & AU 2011248287 A & CA 2798276 A & CN 103038906 A & KR 10-2013-0067277 A & AU 2015203465 A	1-9
A	JP 2015-138861 A (ソニー株式会社) 2015.07.30, 段落[0039], 図 3 & US 2015/0206925 A1, 段落[0063], 図 3 & US 2016/0329379 A1 & CN 104795420 A	1-9
A	JP 2006-86493 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.03.30, 段落[0017] & US 2005/0205903 A1, 段落[0111]-[0112]	1-9