

(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5月26日(26.05.2017)



(10) 国際公開番号

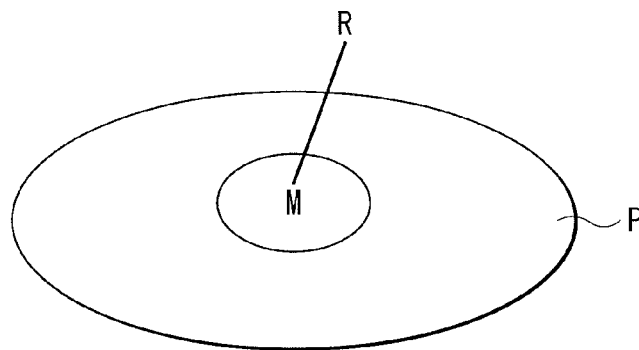
WO 2017/086115 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
H01L 27/146 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/081867
- (22) 国際出願日: 2016年10月27日(27.10.2016)
- (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 2015-225778 2015年11月18日(18.11.2015) 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: 竹村 一郎 (TAKEMURA, Ichiro); 〒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). 尾花 良哲 (OBANA, Yoshiaki); 〒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). 長谷川 雄大 (HASEGAWA, Yuta); 〒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: 特許業務法人つばさ国際特許事務所 (TSUBASA PATENT PROFESSIONAL CORPORATION); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目15番9号 さわだビル3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, JP, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND SOLID-STATE IMAGE CAPTURE DEVICE

(54) 発明の名称: 光電変換素子および固体撮像装置

[図2]



(57) Abstract: A photoelectric conversion element according to an embodiment of the present disclosure is provided with: a first electrode and a second electrode that are disposed opposing each other; and a photoelectric conversion layer which is disposed between the first electrode and the second electrode and which includes a conjugate system compound having a conjugate plane, the conjugate system compound being included in the conjugate plane and having a first atom with a substitution group R directly bonded thereto in a substantially perpendicular direction with respect to the conjugate plane, wherein the substitution group R includes a second atom directly bonded to the first atom and a third atom directly bonded to the second atom, and has a molecular structure in which the second atom, forming a bond with the first atom and the third atom, has a fixed bond angle.

(57) 要約: 本開示の一実施形態の光電変換素子は、対向配置された第1電極および第2電極と、第1電極と第2電極との間に設けられ、共役面を有し、共役面に含まれると共に、共役面に対して略垂直方向に置換基Rが直接結合した第1の原子を有する共役系化合物を含む光電変換層とを備えたものであり、置換基Rは、第1の原子に直接結合する第2の原子と、第2の原子と直接結合する第3の原子とを有し、第1の原子および第3の原子と結合を形成する第2の原子の結合角が固定された分子構造を有する。



WO 2017/086115 A1

明 細 書

発明の名称：光電変換素子および固体撮像装置

技術分野

[0001] 本開示は、例えば、有機半導体を用いた光電変換素子およびこれを備えた固体撮像装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、高感度で高解像度な画像を生成可能な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が開発されている。

[0003] 固体撮像装置の感度は、固体撮像装置を構成する光電変換素子の外部量子効率 (External Quantum Efficiency: EQE) および分光形状を改善することによって向上させることができる。例えば特許文献1では、ブロッキング層や電荷輸送層をサブフタロシアン化合物で構成することで外部量子効率が改善された有機感光性デバイスが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開公報WO2007/139704号

発明の概要

[0005] しかしながら、例えば光電変換層を引用文献1に記載のサブフタロシアン化合物で構成した光電変換素子では、その実装工程における加熱処理等において性能の低下や、変形あるいは破壊等が生じるという問題があった。

[0006] 従って、耐熱性を向上させることが可能な光電変換素子および固体撮像装置を提供することが望ましい。

[0007] 本開示の一実施形態の光電変換素子は、対向配置された第1電極および第2電極と、第1電極と第2電極との間に設けられ、共役面を有し、共役面に含まれると共に、共役面に対して略垂直方向に置換基Rが直接結合した第1の原子を有する共役系化合物を含む光電変換層とを備えたものであり、置換

基 R は、第 1 の原子に直接結合する第 2 の原子と、第 2 の原子と直接結合する第 3 の原子とを有し、第 1 の原子および第 3 の原子と結合を形成する第 2 の原子の結合角が固定された分子構造を有する。

[0008] 本開示の一実施形態の固体撮像装置は、各画素が 1 または複数の有機光電変換部を含み、有機光電変換部として上記本開示の一実施形態の固体撮像素子を有するものである。

[0009] 本開示の一実施形態の光電変換素子および一実施形態の固体撮像装置では、対向配置された第 1 電極と第 2 電極との間の光電変換層を、共役面を有し、共役面に含まれると共に、共役面に対して略垂直方向に置換基 R が直接結合した第 1 の原子を有する共役系化合物を含む光電変換層とを用いて形成するようにした。この共役系化合物の置換基 R は、第 1 の原子に直接結合する第 2 の原子と、第 2 の原子と直接結合する第 3 の原子とを有し、第 1 の原子および第 3 の原子と結合を形成する第 2 の原子の結合角が固定された分子構造を有するものである。これにより、置換基 R の回転自由度が低下し、共役系化合物のマイグレーションの発生を抑制することが可能となる。

[0010] 本開示の一実施形態の光電変換素子および一実施形態の固体撮像装置によれば、共役面に含まれると共に、共役面に対して略垂直方向に結合角を有する第 1 の原子に上記置換基 R が直接結合した共役系化合物を用いて光電変換層を形成するようにしたので、置換基 R の回転自由度が低下し、共役系化合物のマイグレーションの発生が抑制される。よって、光電変換層の耐熱性が向上し、高い耐熱性を有する光電変換素子およびこれを備えた固体撮像装置を提供することが可能となる。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、本開示中に記載されたいずれの効果であってもよい。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本開示の実施の形態に係る光電変換素子の概略構成を表す断面図である。

[図2]本開示の有機光電変換層に用いる共役系化合物の構造を表す模式図である。

[図3]有機光電変換層、保護膜（上部電極）およびコンタクトホールの形成位置関係を表す平面図である。

[図4A]無機光電変換部の一構成例を表す断面図である。

[図4B]図4Aに示した無機光電変換部の他の断面図である。

[図5]有機光電変換部の電荷（電子）蓄積層の構成（下部側電子取り出し）を表す断面図である。

[図6A]図1に示した光電変換素子の製造方法を説明するための断面図である。

[図6B]図6Aに続く工程を表す断面図である。

[図7A]図6Bに続く工程を表す断面図である。

[図7B]図7Aに続く工程を表す断面図である。

[図8A]図7Bに続く工程を表す断面図である。

[図8B]図8Aに続く工程を表す断面図である。

[図8C]図8Bに続く工程を表す断面図である。

[図9]図1に示した光電変換素子の作用を説明する要部断面図である。

[図10]図1に示した光電変換素子の作用を説明するための模式図である。

[図11]図1に示した光電変換素子を画素として用いた固体撮像装置の機能ブロック図である。

[図12]図12に示した固体撮像装置を用いた電子機器の概略構成を表すブロック図である。

[図13]実験例1における加熱による吸収スペクトルの変化を表す特性図である。

[図14]実験例2における加熱による吸収スペクトルの変化を表す特性図である。

[図15]実験例3における加熱による吸収スペクトルの変化を表す特性図である。

[図16]実験例4における加熱による吸収スペクトルの変化を表す特性図である。

[図17]実験例2および実験例4におけるアニール後のEQEの変化を表す特性図である。

[図18]実験例2および実験例4におけるアニール後の応答時間の変化を表す特性図である。

[図19]本開示の変形例に係る光電変換素子の概略構成を表す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本開示における一実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1. 実施の形態（有機光電変換層の材料として原子Mに置換基Rが直接結合した共役系化合物を用いた例）

1-1. 基本構成

1-2. 製造方法

1-3. 作用・効果

2. 適用例

3. 実施例

[0013] <1. 実施の形態>

図1は、本開示の一実施の形態の光電変換素子（光電変換素子10）の断面構成を表したものである。光電変換素子10は、例えば、CCDイメージセンサまたはCMOSイメージセンサ等の固体撮像装置（後述）において1つの画素を構成するものである。光電変換素子10は、半導体基板11の表面（受光面とは反対側の面S2）側に、画素トランジスタ（後述の転送トランジスタTr1〜3を含む）が形成されると共に、多層配線層（多層配線層51）を有するものである。

[0014] 本実施の形態の光電変換素子10は、それぞれ異なる波長域の光を選択的に検出して光電変換を行う1つの有機光電変換部11Gと、2つの無機光電変換部11B、11Rとが縦方向に積層された構造を有し、有機光電変換部11Gは、共役面を有し、共役面に含まれると共に、共役面に対して略垂直方向に置換基Rが直接結合した原子M（第1の原子）を有する共役系化合物

を用いて形成されたものである。

[0015] (1-1. 基本構成)

光電変換素子 10 は、1つの有機光電変換部 11G 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、1つの素子で赤 (R), 緑 (G), 青 (B) の各色信号を取得するようになっている。有機光電変換部 11G 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。

[0016] (有機光電変換部 11G)

有機光電変換部 11G 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-正孔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 11G は、信号電荷を取り出すための一对の電極 (下部電極 15a, 上部電極 18) 間に有機光電変換層 17 を挟み込んだ構成を有している。下部電極 15a および上部電極 18 は、後述するように、配線層やコンタクトメタル層を介して、半導体基板 11 内に埋設された導電性プラグ 120a1, 120b1 に電氣的に接続されている。なお、本実施の形態の有機光電変換層 17 が、本開示における「有機半導体層」の一具体例である。

[0017] 具体的には、有機光電変換部 11G では、半導体基板 11 の面 S1 上に、層間絶縁膜 12, 14 が形成され、層間絶縁膜 12 には、後述する導電性プラグ 120a1, 120b1 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 120a2, 120b2 が埋設されている。層間絶縁膜 14 には、導電性プラグ 120a2, 120b2 のそれぞれと対向する領域に、配線層 13a, 13b が埋設されている。この層間絶縁膜 14 上に、下部電極 15a が設けられると共に、この下部電極 15a と絶縁膜 16 によって電氣的に分離された配線層 15b が設けられている。これらのうち、下部電極 15a 上に、有機光電変換層 17 が形成され、有機光電変換層 17 を覆うように上部電極 18 が形成されている。詳細は後述するが、上部電

極 18 上には、その表面を覆うように保護層 19 が形成されている。保護層 19 の所定の領域にはコンタクトホール H が設けられ、保護層 19 上には、コンタクトホール H を埋め込み、かつ配線層 15 b の上面まで延在するコンタクトメタル層 20 が形成されている。

[0018] 導電性プラグ 120 a 2 は、導電性プラグ 120 a 1 と共にコネクタとして機能すると共に、導電性プラグ 120 a 1 および配線層 13 a と共に、下部電極 15 a から後述する緑用蓄電層 110 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 120 b 2 は、導電性プラグ 120 b 1 と共にコネクタとして機能すると共に、導電性プラグ 120 b 1、配線層 13 b、配線層 15 b およびコンタクトメタル層 20 と共に、上部電極 18 からの電荷（正孔）の排出経路を形成するものである。導電性プラグ 120 a 2、120 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等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 120 a 1、120 b 1 を n 型または p 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。

[0019] 層間絶縁膜 12 は、半導体基板 11（シリコン層 110）との界面準位を低減させると共に、シリコン層 110 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から構成されることが望ましい。このような絶縁膜としては、例えば、酸化ハフニウム（ HfO_2 ）膜と酸化シリコン（ SiO_2 ）膜との積層膜を用いることができる。層間絶縁膜 14 は、例えば、酸化シリコン、窒化シリコンおよび酸窒化シリコン（ SiON ）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。

[0020] 絶縁膜 16 は、例えば、酸化シリコン、窒化シリコンおよび酸窒化シリコン（ SiON ）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。絶縁膜 16 は、例えば、そ

の表面が平坦化されており、下部電極 15 a とほぼ段差のない形状およびパターンを有している。この絶縁膜 16 は、光電変換素子 10 が、固体撮像装置の画素として用いられる場合に、各画素の下部電極 15 a 間を電氣的に分離する機能を有している。

[0021] 下部電極 15 a は、半導体基板 11 内に形成された無機光電変換部 11 B, 11 R の受光面と正対して、これらの受光面を覆う領域に設けられている。この下部電極 15 a は、光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）により構成されている。但し、下部電極 15 a の構成材料としては、この ITO の他にも、ドーパントを添加した酸化スズ (SnO_2) 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 、 InSbO_4 、 ZnMgO 、 CuInO_2 、 MgIn_2O_4 、 CdO 、 ZnSnO_3 等が用いられてもよい。なお、本実施の形態では、下部電極 15 a から信号電荷（電子）の取り出しがなされるので、光電変換素子 10 を画素として用いた後述の固体撮像装置では、この下部電極 15 a は画素毎に分離されて形成される。

[0022] 有機光電変換層 17 は、有機 p 型半導体および有機 n 型半導体のうちの一方または両方を含むと共に、選択的な波長域の光を光電変換する一方、他の波長域の光を透過させるものである。ここでは、有機光電変換層 17 は、例えば 450 nm 以上 650 nm 以下の範囲において極大吸収波長を有する。

[0023] 本実施の形態では、有機光電変換層 17 は、例えば図 2 に示したように、原子 M を含む共役面（共役面 P）を有し、この原子 M が共役面 P に対して略垂直方向（所謂アキシアル位）に置換基 R を有する共役系化合物を用いて形成されている。置換基 R は、原子 M に直接結合している。置換基 R は、原子 M に直接結合する原子 A（第 2 の原子）と、この原子 A と直接結合する原子

B（第3の原子）とを有し、原子Mおよび原子Bと結合を形成する原子Aの結合角、換言すると、原子Mと原子Aとの結合および原子Bと原子Aとの結合が形成する原子Aの結合角が固定された分子構造を有するものである。この結合角は、置換基Rが形成する混成軌道によって決定される。このような置換基Rが原子Mに直接結合することにより、原子Mに対する置換基Rの回転自由度が低下し、共役系化合物の分子内におけるマイグレーションの発生が抑制される。

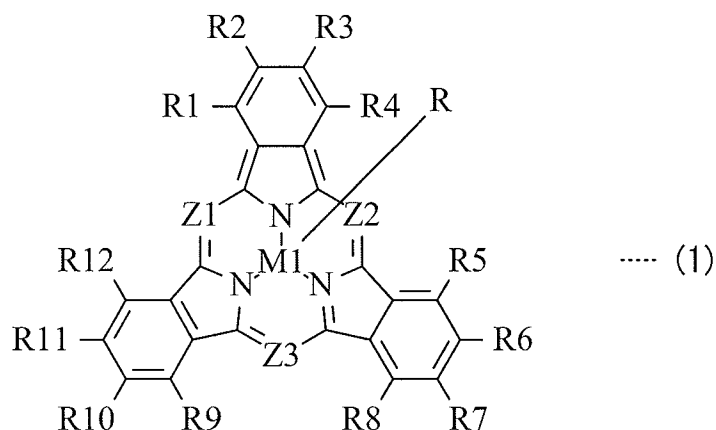
[0024] 原子Aとしては、例えば原子価が3価以上の原子であることが好ましく、例えば炭素（C）、窒素（N）および硫黄（S）のうちのいずれかであることが好ましい。例えば、2価の原子（例えば酸素（O））の場合には、酸素（O）を基点とした置換基Rの回転が可能となるからである。このため、具体的な置換基Rとしては、炭素数1以上80以下の直鎖、分岐、または環状アルキル基、パーフルオロアルキル基、芳香族化合物、複素環化合物、芳香族化合物と複素環化合物が縮環した共役系化合物、アシル基、シアノ基およびニトロ基が挙げられる。

[0025] 炭素数1以上80以下の直鎖、分岐、または環状アルキル基、パーフルオロアルキル基、芳香族化合物の具体例としては、例えばフェニル、フェニレンビニレン、フルオレン、ピレン、ペリレン、ペンタセン、ナフタレン、ピセン、トリフェニレン、ルブレン、フラーレンおよびこれらの誘導体が挙げられる。複素環化合物の具体例としては、例えばアニリン、ピロール、トリアリルアミン、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、アクリドン、キナクリドン、ナフタレンジイミド、ペリレンジイミド、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ナフトチオフェン、テトラチアフルバレン、フランおよびこれらの誘導体が挙げられる。芳香族化合物と複素環化合物が縮環した共役系化合物（含複素環共役系化合物）の具体例としては、例えばフェニル、フェニレンビニレン、フルオレン、ピレン、ペリレン、ペンタセン、ナフタレン、ピセン、トリフェニレン、ルブレン、フラーレン、アニリン、ピロール、トリアリルアミン、イミダゾール、

トリアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、アクリドン、キナクリドン、ナフタレンジイミド、ペリレンジイミド、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ナフトチオフェン、テトラチアフルバレン、フランおよびこれらの誘導体のいずれかが互いに縮環したものが挙げられる。この他、置換基 R としては、原子 M と、M に結合している原子と、さらに隣接する原子がなす角度が、分子が形成する混成軌道により固定されているような置換基、例えばトリメチルシリル基、トリアリールシリル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基であってもよい。

[0026] 共役系化合物の具体例としては、例えば下記式 (1) で表わされるサブフタロシアニン誘導体が挙げられる。

[0027] [化1]

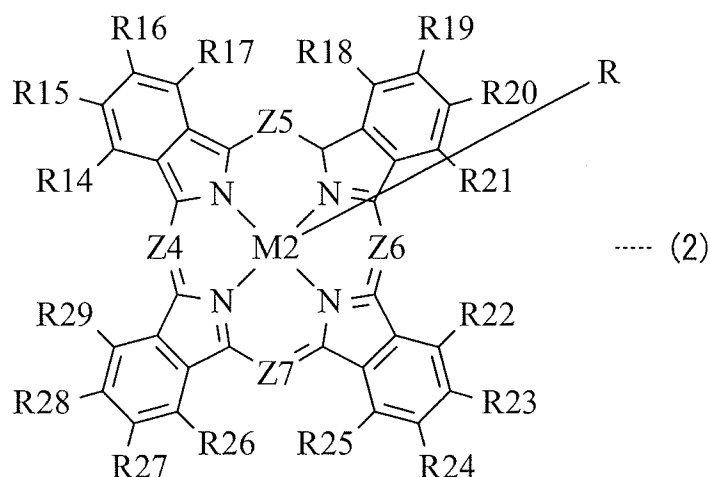


(R 1 ~ R 1 2 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。隣り合う任意の R 1 ~ R 1 2 は、互いに結合して縮合脂肪族環または縮合芳香環を形成していてもよい。前記縮合脂肪族環

または縮合芳香環は、炭素以外の1または複数の原子を含んでいてもよい。Z₁～Z₃は、各々独立して窒素原子、C_{R13}であり、R₁₃は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。M₁はホウ素または2価あるいは3価の金属である。)

[0028] また、共役系化合物として、下記式(2)で表わされるフタロシアニン誘導体が挙げられる。

[0029] [化2]

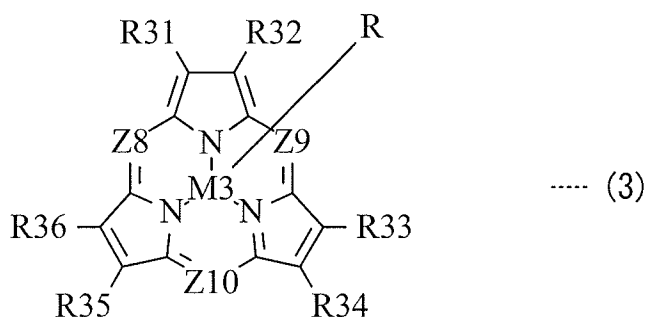


(R₁₄～R₂₉は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基

、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。隣り合う任意のR₁₄～R₂₉は、互いに結合して縮合脂肪族環または縮合芳香環を形成していてもよい。前記縮合脂肪族環または縮合芳香環は、炭素以外の1または複数の原子を含んでいてもよい。Z₄～Z₇は、各々独立して窒素原子、CR₃₀であり、R₃₀は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。M₂はホウ素または2価あるいは3価の金属である。)

[0030] また、共役系化合物として、下記式(3)で表わされるサブポルフィリン誘導体が挙げられる。

[0031] [化3]

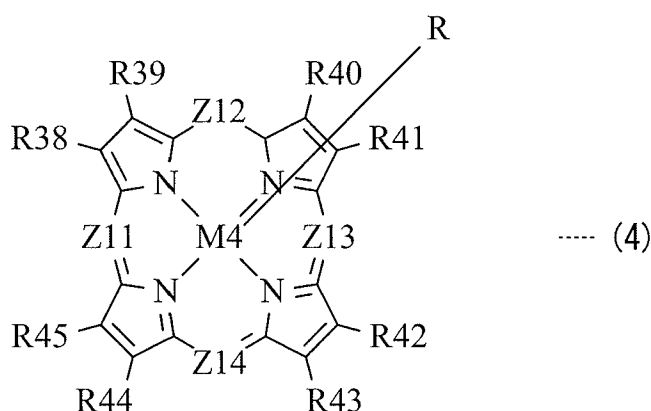


(R₃₁～R₃₆は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒド

ロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。隣り合う任意の $R_{31} \sim R_{36}$ は、互いに結合して縮合脂肪族環または縮合芳香環を形成していてもよい。前記縮合脂肪族環または縮合芳香環は、炭素以外の1または複数の原子を含んでいてもよい。 $Z_8 \sim Z_{10}$ は、各々独立して窒素原子、 CR_{37} であり、 R_{37} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。 M_3 はホウ素または2価あるいは3価の金属である。)

[0032] また、共役系化合物として、下記式(4)で表わされるポルフィリン誘導体が挙げられる。

[0033] [化4]



($R_{38} \sim R_{45}$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリール

シリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。隣り合う任意の R 3 8 ~ R 4 5 は、互いに結合して縮合脂肪族環または縮合芳香環を形成していてもよい。前記縮合脂肪族環または縮合芳香環は、炭素以外の1または複数の原子を含んでいてもよい。Z 1 1 ~ Z 1 4 は、各々独立して窒素原子、C R 4 6 であり、R 4 6 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。M 4 はホウ素または2価あるいは3価の金属である。)

[0034] 有機光電変換層 1 7 の材料としては、上記共役系化合物の他に、例えばキナクリドンおよびその誘導体、フラーレンおよびその誘導体等を用いてもよい。例えば上記共役系化合物と共に、キナクリドン誘導体とを用いた場合には、共役系化合物は有機 n 型半導体として機能し、キナクリドン誘導体は有機 p 型半導体として機能する。

[0035] 有機光電変換層 1 7 の下部電極 1 5 a との間、および上部電極 1 8 との間には、図示しない他の層が設けられていてもよい。例えば、下部電極 1 5 a 側から順に、下引き膜、正孔輸送層、電子ブロッキング膜、有機光電変換層 1 7、正孔ブロッキング膜、バッファ膜、電子輸送層および仕事関数調整膜が積層されていてもよい。

[0036] 上部電極 1 8 は、下部電極 1 5 a と同様の光透過性を有する導電膜により構成されている。光電変換素子 1 0 を画素として用いた固体撮像装置では、

この上部電極 18 が画素毎に分離されていてもよいし、各画素に共通の電極として形成されていてもよい。上部電極 18 の厚みは、例えば、10 nm ~ 200 nm である。

[0037] 保護層 19 は、光透過性を有する材料により構成され、例えば、酸化シリコン、窒化シリコンおよび酸窒化シリコン等のうちのいずれかよりなる単層膜、あるいはそれらのうちの 2 種以上よりなる積層膜である。この保護層 19 の厚みは、例えば、100 nm ~ 30000 nm である。

[0038] コンタクトメタル層 20 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。

[0039] 上部電極 18 および保護層 19 は、例えば、有機光電変換層 17 を覆うように設けられている。図 3 は、有機光電変換層 17、保護層 19（上部電極 18）およびコンタクトホール H の平面構成を表したものである。

[0040] 具体的には、保護層 19（上部電極 18 も同様）の周縁部 e2 は、有機光電変換層 17 の周縁部 e1 よりも外側に位置しており、保護層 19 および上部電極 18 は、有機光電変換層 17 よりも外側に張り出して形成されている。詳細には、上部電極 18 は、有機光電変換層 17 の上面および側面を覆うと共に、絶縁膜 16 上まで延在するように形成されている。保護層 19 は、そのような上部電極 18 の上面を覆って、上部電極 18 と同等の平面形状で形成されている。コンタクトホール H は、保護層 19 のうちの有機光電変換層 17 に非対向の領域（周縁部 e1 よりも外側の領域）に設けられ、上部電極 18 の表面の一部を露出させている。周縁部 e1, e2 間の距離は、特に限定されるものではないが、例えば、1 μ m ~ 500 μ m である。なお、図 3 では、有機光電変換層 17 の端辺に沿った 1 つの矩形状のコンタクトホール H を設けているが、コンタクトホール H の形状や個数はこれに限定されず、他の形状（例えば、円形、正方形等）であってもよいし、複数設けられていてもよい。

[0041] 保護層 19 およびコンタクトメタル層 20 上には、全面を覆うように、平

平坦化膜 2 1 が形成されている。平坦化膜 2 1 上には、オンチップレンズ 2 2（マイクロレンズ）が設けられている。オンチップレンズ 2 2 は、その上方から入射した光を、有機光電変換部 1 1 G、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 5 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 1 1 G、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 2 2 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。

[0042] なお、本実施の形態の光電変換素子 1 0 では、下部電極 1 5 a から信号電荷（電子）を取り出すことから、これを画素として用いる固体撮像装置においては、上部電極 1 8 を共通電極としてもよい。この場合には、上述したコンタクトホール H、コンタクトメタル層 2 0、配線層 1 5 b, 1 3 b、導電性プラグ 1 2 0 b 1, 1 2 0 b 2 からなる伝送経路は、全画素に対して少なくとも 1 箇所形成されればよい。

[0043] 半導体基板 1 1 は、例えば、n 型のシリコン（S i）層 1 1 0 の所定の領域に、無機光電変換部 1 1 B, 1 1 R と緑用蓄電層 1 1 0 G とが埋め込み形成されたものである。半導体基板 1 1 には、また、有機光電変換部 1 1 G からの電荷（電子または正孔（正孔））の伝送経路となる導電性プラグ 1 2 0 a 1, 1 2 0 b 1 が埋設されている。本実施の形態では、この半導体基板 1 1 の裏面（面 S 1）が受光面となっていえる。半導体基板 1 1 の表面（面 S 2）側には、有機光電変換部 1 1 G, 無機光電変換部 1 1 B, 1 1 R 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 T r 1 ~ T r 3 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。

[0044] 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、M O S トランジスタにより構成され、面 S 2 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 $T_{r1} \sim T_{r3}$ 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。

[0045] 転送トランジスタ $T_{r1} \sim T_{r3}$ は、ゲート電極（ゲート電極 $T_{G1} \sim T_{G3}$ ）と、フローティングディフュージョン（ FD_{113} , 114 , 116 ）とを含んで構成されている。転送トランジスタ T_{r1} は、有機光電変換部 $11G$ において発生し、緑用蓄電層 $110G$ に蓄積された、緑色に対応する信号電荷（本実施の形態では電子）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（本実施の形態では電子）を、後述の垂直信号線 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（本実施の形態では電子）を、後述の垂直信号線 L_{sig} へ転送するものである。

[0046] 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 $S1$ 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 $S1$ に沿った選択的な領域から、多層配線層 51 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 S2 側）の領域にわたって形成されている。なお、青（B）は、例えば、450nm～495nm の波長域、赤（R）は、例えば、620nm～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。

[0047] 図 4（A）は、無機光電変換部 11B、11R の詳細構成例を表したものである。図 4（B）は、図 4（A）の他の断面における構成に相当するものである。なお、本実施の形態では、光電変換によって生じる電子および正孔の対のうち、電子を信号電荷として読み出す場合（n 型半導体領域を光電変換層とする場合）について説明を行う。また、図中において、「p」「n」に上付きで記した「+（プラス）」は、p 型または n 型の不純物濃度が高いことを表している。また、画素トランジスタのうち、転送トランジスタ Tr2、Tr3 のゲート電極 TG2、TG3 についても示している。

[0048] 無機光電変換部 11B は、例えば、正孔蓄積層となる p 型半導体領域（以下、単に p 型領域という、n 型の場合についても同様。）111p と、電子蓄積層となる n 型光電変換層（n 型領域）111n とを含んで構成されている。p 型領域 111p および n 型光電変換層 111n はそれぞれ、面 S1 近傍の選択的な領域に形成されると共に、その一部が屈曲し、面 S2 との界面に達するように延在形成されている。p 型領域 111p は、面 S1 側において、図示しない p 型半導体ウェル領域に接続されている。n 型光電変換層 111n は、青色用の転送トランジスタ Tr2 の FD113（n 型領域）に接続されている。なお、p 型領域 111p および n 型光電変換層 111n の面 S2 側の各端部と面 S2 との界面近傍には、p 型領域 113p（正孔蓄積層）が形成されている。

[0049] 無機光電変換部 11R は、例えば、p 型領域 112p1、112p2（正孔蓄積層）間に、n 型光電変換層 112n（電子蓄積層）を挟み込んで形成されている（p-n-p の積層構造を有する）。n 型光電変換層 112n は

、その一部が屈曲し、面S 2との界面に達するように延在形成されている。
n型光電変換層1 1 2 nは、赤色用の転送トランジスタT r 3のF D 1 1 4
(n型領域)に接続されている。なお、少なくともn型光電変換層1 1 1 n
の面S 2側の端部と面S 2との界面近傍にはp型領域1 1 3 p(正孔蓄積層
)が形成されている。

[0050] 図5は、緑用蓄電層1 1 0 Gの詳細構成例を表したものである。なお、こ
こでは、有機光電変換部1 1 Gによって生じる電子および正孔の対のうち、
電子を信号電荷として、下部電極1 5 a側から読み出す場合について説明を
行う。また、図5には、画素トランジスタのうち、転送トランジスタT r 1
のゲート電極T G 1についても示している。

[0051] 緑用蓄電層1 1 0 Gは、電子蓄積層となるn型領域1 1 5 nを含んで構成
されている。n型領域1 1 5 nの一部は、導電性プラグ1 2 0 a 1に接続さ
れており、下部電極1 5 a側から導電性プラグ1 2 0 a 1を介して伝送され
る電子を蓄積するようになっている。このn型領域1 1 5 nは、また、緑色
用の転送トランジスタT r 1のF D 1 1 6(n型領域)に接続されている。
なお、n型領域1 1 5 nと面S 2との界面近傍には、p型領域1 1 5 p(正
孔蓄積層)が形成されている。

[0052] 導電性プラグ1 2 0 a 1, 1 2 0 b 1は、後述の導電性プラグ1 2 0 a 2
, 1 2 0 b 2と共に、有機光電変換部1 1 Gと半導体基板1 1とのコネクタ
として機能すると共に、有機光電変換部1 1 Gにおいて生じた電子または正
孔の伝送経路となるものである。本実施の形態では、導電性プラグ1 2 0 a
1は、有機光電変換部1 1 Gの下部電極1 5 aと導通しており、緑用蓄電層
1 1 0 Gと接続されている。導電性プラグ1 2 0 b 1は、有機光電変換部1
1 Gの上部電極1 8と導通しており、正孔を排出するための配線となってい
る。

[0053] これらの導電性プラグ1 2 0 a 1, 1 2 0 b 1はそれぞれ、例えば、導電
型の半導体層により構成され、半導体基板1 1に埋め込み形成されたもので
ある。この場合、導電性プラグ1 2 0 a 1はn型とし(電子の伝送経路とな

るため)、導電性プラグ120b1は、p型とする(正孔の伝送経路となるため)とよい。あるいは、導電性プラグ120a1, 120b1は、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たものであってもよい。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(SiO_2)または窒化シリコン(SiN)等の絶縁膜でビア側面が覆われていることが望ましい。

[0054] 半導体基板11の面S2上には、多層配線層51が形成されている。多層配線層51では、複数の配線51aが層間絶縁膜52を介して配設されている。このように、光電変換素子10では、多層配線層51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51には、例えば、シリコンよりなる支持基板53が貼り合わせられている。

[0055] (1-2. 製造方法)

光電変換素子10は、例えば、次のようにして製造することができる。図6A~図8Cは、光電変換素子10の製造方法を工程順に表したものである。なお、図8A~図8Cでは、光電変換素子10の要部構成のみを示している。なお、以下に述べる光電変換素子10の作製方法はあくまでも一例であって、本開示の実施形態に係る光電変換素子10(および後述する光電変換素子30)作製方法が下記の例に限定されるものではない。

[0056] まず、半導体基板11を形成する。具体的には、シリコン基体1101上にシリコン酸化膜1102を介して、シリコン層110が形成された、いわゆるSOI基板を用意する。なお、シリコン層110のシリコン酸化膜1102側の面が半導体基板11の裏面(面S1)となる。図6A, 図6Bでは、図1に示した構造と上下を逆転させた状態で図示している。続いて、図6Aに示したように、シリコン層110に、導電性プラグ120a1, 120b1を形成する。この際、導電性プラグ120a1, 120b1は、例えば、シリコン層110に貫通ビアを形成した後、この貫通ビア内に、上述したような窒化シリコン等のバリアメタルと、タングステンを埋め込むことによ

り形成することができる。あるいは、例えば、シリコン層 110 へのイオン注入により導電型不純物半導体層を形成してもよい。この場合、導電性プラグ 120 a 1 を n 型半導体層、導電性プラグ 120 b 1 を p 型半導体層として形成する。この後、シリコン層 110 内の深さの異なる領域に（互いに重畳するように）、例えば、図 4 A に示したような p 型領域および n 型領域をそれぞれ有する無機光電変換部 11 B, 11 R を、イオン注入により形成する。また、導電性プラグ 120 a 1 に隣接する領域には、緑用蓄電層 110 G をイオン注入により形成する。このようにして、半導体基板 11 が形成される。

[0057] 次いで、半導体基板 11 の面 S 2 側に、転送トランジスタ T r 1 ~ T r 3 を含む画素トランジスタと、ロジック回路等の周辺回路を形成したのち、図 6 B に示したように、半導体基板 11 の面 S 2 上に、層間絶縁膜 5 2 を介して複数層の配線 5 1 a を形成することにより、多層配線層 5 1 を形成する。続いて、多層配線層 5 1 上に、シリコンよりなる支持基板 5 3 を貼り付けたのち、半導体基板 11 の面 S 1 側から、シリコン基体 110 1 およびシリコン酸化膜 110 2 を剥離し、半導体基板 11 の面 S 1 を露出させる。

[0058] 次に、半導体基板 11 の面 S 1 上に、有機光電変換部 11 G を形成する。具体的には、まず、図 7 A に示したように、半導体基板 11 の面 S 1 上に、上述したような酸化ハフニウム膜と酸化シリコン膜との積層膜よりなる層間絶縁膜 1 2 を形成する。例えば、A L D（原子層堆積）法により酸化ハフニウム膜を成膜した後、例えば、プラズマ C V D（Chemical Vapor Deposition：化学気相成長）法により酸化シリコン膜を成膜する。この後、層間絶縁膜 1 2 の導電性プラグ 120 a 1, 120 b 1 に対向する位置に、コンタクトホール H 1 a, H 1 b を形成し、これらのコンタクトホール H 1 a, H 1 b をそれぞれ埋め込むように、上述した材料よりなる導電性プラグ 120 a 2, 120 b 2 を形成する。この際、導電性プラグ 120 a 2, 120 b 2 を、遮光したい領域まで張り出して（遮光したい領域を覆うように）形成してもよいし、導電性プラグ 120 a 2, 120 b 2 とは分離した領域に遮光層

を形成してもよい。

[0059] 続いて、図7Bに示したように、上述した材料よりなる層間絶縁膜14を、例えば、プラズマCVD法により成膜する。なお、成膜後、例えば、CMP（Chemical Mechanical Polishing：化学機械研磨）法により、層間絶縁膜14の表面を平坦化することが望ましい。次いで、層間絶縁膜14の導電性プラグ120a2，120b2に対向する位置に、コンタクトホールをそれぞれ開口し、上述した材料を埋め込むことにより、配線層13a，13bを形成する。なお、この後、例えば、CMP法等を用いて、層間絶縁膜14上の余剰の配線層材料（タングステン等）を除去することが望ましい。次いで、層間絶縁膜14上に下部電極15aを形成する。具体的には、まず、層間絶縁膜14上の全面にわたって、例えば、スパッタ法により、上述した透明導電膜を成膜する。この後、フォトリソグラフィ法を用いて（フォトリソグロフ膜の露光、現像、ポストベーク等を行い）、例えば、ドライエッチングまたはウェットエッチングを用いて、選択的な部分を除去することにより、下部電極15aを形成する。この際、下部電極15aを、配線層13aに対向する領域に形成する。また、透明導電膜の加工の際には、配線層13bに対向する領域にも透明導電膜を残存させることにより、正孔の伝送経路の一部を構成する配線層15bを、下部電極15aと共に形成する。

[0060] 続いて、絶縁膜16を形成する。この際、まず半導体基板11上の全面にわたって、層間絶縁膜14、下部電極15aおよび配線層15bを覆うように、上述した材料よりなる絶縁膜16を、例えば、プラズマCVD法により成膜する。この後、図8Aに示したように、成膜した絶縁膜16を、例えば、CMP法により研磨することにより、下部電極15aおよび配線層15bを絶縁膜16から露出させると共に、下部電極15aおよび絶縁膜16間の段差を緩和する（望ましくは、平坦化する）。

[0061] 次に、図8Bに示したように、下部電極15a上に有機光電変換層17を形成する。この際、例えば上述したサブフタロシアニン誘導体およびキナクリドン誘導体を、例えば、真空蒸着法によりパターン形成する。なお、上述

のように、有機光電変換層 17 の上層または下層に、他の有機層（電子ブロッキング膜等）を形成する際には、真空工程において連続的に（真空一貫プロセスで）形成することが望ましい。また、有機光電変換層 17 の成膜方法としては、必ずしも上記のような真空蒸着法を用いた手法に限られず、他の手法、例えば、プリント技術等を用いても構わない。

[0062] 続いて、図 8 C に示したように、上部電極 18 および保護層 19 を形成する。まず、上述した透明導電膜よりなる上部電極 18 を基板全面にわたって、例えば、真空蒸着法またはスパッタ法により、有機光電変換層 17 の上面および側面を覆うように成膜する。なお、有機光電変換層 17 は、水分、酸素、水素等の影響を受けて特性が変動し易いため、上部電極 18 は、有機光電変換層 17 と真空一貫プロセスにより成膜することが望ましい。この後（上部電極 18 をパターニングする前に）、上部電極 18 の上面を覆うように、上述した材料よりなる保護層 19 を、例えば、プラズマ CVD 法により成膜する。次いで、上部電極 18 上に保護層 19 を形成した後、上部電極 18 を加工する。

[0063] この後、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより、上部電極 18 および保護層 19 の選択的な部分を一括除去する。続いて、保護層 19 に、コンタクトホール H を、例えば、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより形成する。この際、コンタクトホール H は、有機光電変換層 17 と非対向の領域に形成することが望ましい。このコンタクトホール H の形成後においても、上記と同様、フォトレジストを剥離して、薬液を用いた洗浄を行うため、コンタクトホール H に対向する領域では、上部電極 18 が保護層 19 から露出することになる。このため、上述したようなピンホールの発生を考慮すると、有機光電変換層 17 の形成領域を避けて、コンタクトホール H が設けられることが望ましい。続いて、上述した材料よりなるコンタクトメタル層 20 を、例えば、スパッタ法等を用いて形成する。この際、コンタクトメタル層 20 は、保護層 19 上に、コンタクトホール H を埋め込み、かつ配線層 15 b の上面まで延在するように形成する。最後に、半導体基板 11

上の全面にわたって、平坦化膜 21 を形成した後、この平坦化膜 21 上にオンチップレンズ 22 を形成することにより、図 1 に示した光電変換素子 10 を完成する。

[0064] 上記のような光電変換素子 10 では、例えば、固体撮像装置の画素として、次のようにして信号電荷が取得される。即ち、図 9 に示したように、光電変換素子 10 に、オンチップレンズ 22（図 9 には図示せず）を介して光 L が入射すると、光 L は、有機光電変換部 11 G、無機光電変換部 11 B, 11 R の順に通過し、その通過過程において赤、緑、青の色光毎に光電変換される。図 10 に、入射光に基づく信号電荷（電子）取得の流れを模式的に示す。以下、各光電変換部における具体的な信号取得動作について説明する。

[0065] （有機光電変換部 11 G による緑色信号の取得）

光電変換素子 10 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 11 G 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－正孔対のうちの電子 E_g が下部電極 15 a 側から取り出された後、伝送経路 A（配線層 13 a および導電性プラグ 120 a 1, 120 a 2）を介して緑用蓄電層 110 G へ蓄積される。蓄積された電子 E_g は、読み出し動作の際に FD 116 へ転送される。なお、正孔 H_g は、上部電極 18 側から伝送経路 B（コンタクトメタル層 20、配線層 13 b, 15 b および導電性プラグ 120 b 1, 120 b 2）を介して排出される。

[0066] 具体的には、次のようにして信号電荷を蓄積する。即ち、本実施の形態では、下部電極 15 a に、例えば、所定の負の電位 V_L (< 0 V) が印加され、上部電極 18 には、電位 V_L よりも低い電位 V_U (< V_L) が印加される。なお、電位 V_L は、例えば、多層配線層 51 内の配線 51 a から、伝送経路 A を通じて、下部電極 15 a へ与えられる。電位 V_L は、例えば、多層配線層 51 内の配線 51 a から、伝送経路 B を通じて、上部電極 18 へ与えられる。これにより、電荷蓄積状態（図示しないリセットトランジスタおよび転送トランジスタ T_r 1 のオフ状態）では、有機光電変換層 17 で発生した電子－正孔対のうち、電子が、相対的に高電位となっている下部電極 15 a

側へ導かれる（正孔は上部電極 18 側へ導かれる）。このようにして、下部電極 15 a から電子 E_g が取り出され、伝送経路 A を介して緑用蓄電層 110 G（詳細には、 n 型領域 115 n）に蓄積される。また、この電子 E_g の蓄積により、緑用蓄電層 110 G と導通する下部電極 15 a の電位 V_L も変動する。この電位 V_L の変化量が信号電位（ここでは、緑色信号の電位）に相当する。

[0067] そして、読み出し動作の際には、転送トランジスタ T_{r1} がオン状態となり、緑用蓄電層 110 G に蓄積された電子 E_g が、FD 116 に転送される。これにより、緑色光 L_g の受光量に基づく緑色信号が、図示しない他の画素トランジスタを通じて後述の垂直信号線 L_{sig} に読み出される。この後、図示しないリセットトランジスタおよび転送トランジスタ T_{r1} がオン状態となり、 n 型領域である FD 116 と、緑用蓄電層 110 G の蓄電領域（ n 型領域 115 n）とが、例えば、電源電圧 V_{DD} にリセットされる。

[0068] （無機光電変換部 11 B，11 R による青色信号，赤色信号の取得）

続いて、有機光電変換部 11 G を透過した光のうち、青色光は無機光電変換部 11 B、赤色光は無機光電変換部 11 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 11 B では、入射した青色光に対応した電子 E_b が n 型領域（ n 型光電変換層 111 n）に蓄積され、蓄積された電子 E_d は、読み出し動作の際に FD 113 へと転送される。なお、正孔は、図示しない p 型領域に蓄積される。同様に、無機光電変換部 11 R では、入射した赤色光に対応した電子 E_r が n 型領域（ n 型光電変換層 112 n）に蓄積され、蓄積された電子 E_r は、読み出し動作の際に FD 114 へと転送される。なお、正孔は、図示しない p 型領域に蓄積される。

[0069] 電荷蓄積状態では、上述のように、有機光電変換部 11 G の下部電極 15 a に負の電位 V_L が印加されることから、無機光電変換部 11 B の正孔蓄積層である p 型領域（図 3 の p 型領域 111 p）の正孔濃度が増える傾向になる。このため、 p 型領域 111 p と層間絶縁膜 12 との界面における暗電流の発生を抑制することができる。

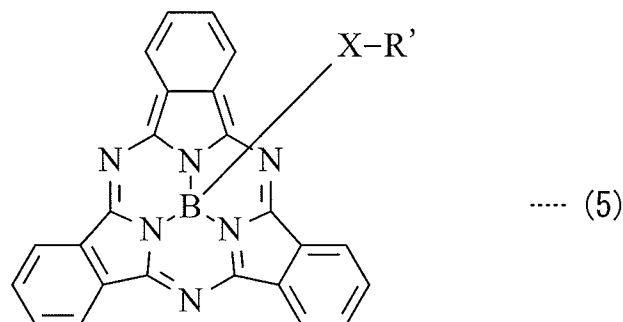
[0070] 読み出し動作の際には、上記有機光電変換部 11G と同様、転送トランジスタ $T r 2$ 、 $T r 3$ がオン状態となり、 n 型光電変換層 111n、112n にそれぞれ蓄積された電子 $E b$ 、 $E r$ が、 $F D 1 1 3$ 、114 に転送される。これにより、青色光 $L b$ の受光量に基づく青色信号と、赤色光 $L r$ の受光量に基づく赤色信号とがそれぞれ、図示しない他の画素トランジスタを通じて後述の垂直信号線 $L sig$ に読み出される。この後、図示しないリセットトランジスタおよび転送トランジスタ $T r 2$ 、 $T r 3$ がオン状態となり、 n 型領域である $F D 1 1 3$ 、114 が、例えば、電源電圧 $V D D$ にリセットされる。

[0071] このように、縦方向に有機光電変換部 11G を、無機光電変換部 11B、11R 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。

[0072] （1－3．作用・効果）

光電変換層の材料として下記式（5）に示したような一般的なサブフタロシアニンあるいはその誘導体を用いた形成した光電変換素子は、外部量子効率や分光特性に優れるものの耐熱性が低いという問題があった。例えばリフロー方式の半田付け等の加熱処理等によって色味の変化や電気特性等のデバイス特性の低下、あるいは変形や破壊が生じる。

[0073] [化5]



[0074] この耐熱性の低さは、サブフタロシアニンの共役面に対して垂直方向に結

合角を有するホウ素（B）に結合したリンカーXによる置換基R'の回転自由度の高さによると考えられる。この置換基R'は、リンカーXを介してホウ素（B）に結合している。リンカーXとしては、一般に、例えば酸素（O）が挙げられ、これらは2価の原子であるため結合角が固定されず、リンカーXに結合している置換基R'は比較的自由に回転することが可能となる。このため、光電変換層中の式（5）に示したようなサブフタロシアニンあるいはその誘導体は、上述した半田付けや高温環境下による加温によって分子内でマイグレーションが生じ、光電変換層内におけるサブフタロシアニン分子の凝集や配向性に变化が生じる。これによって、デバイス特性の変化や低下、あるいは変形や破壊が生じると考えられる。

[0075] これに対して本実施の形態では、共役面Pに対して垂直方向に結合角を有する原子M（例えばホウ素（B））に、置換基Rが直接結合したサブフタロシアニン誘導体、また、サブフタロシアニン誘導体と同様に、共役面Pに対して垂直方向に結合角を有する原子Mを有する共役系化合物を用いて有機光電変換層17を形成するようにした。置換基Rは、原子Mと原子Aとの結合および原子Bと原子Aとの結合が形成する原子Aの結合角が固定された分子構造を有するものである。サブフタロシアニン誘導体以外の共役系化合物としては、フタロシアニン誘導体、サブポルフィリン誘導体およびポルフィリン誘導体が挙げられる。これにより、サブフタロシアニン誘導体およびその他の共役系化合物の共役面Pに対して垂直方向に結合角を有する原子Mに結合した置換基Rの回転自由度が低下し、温度上昇によるマイグレーションの発生を抑制することが可能となる。

[0076] 以上、本実施の形態の光電変換素子10では、有機光電変換層17を共役面Pに対して垂直方向に結合角を有する原子Mに、回転自由度が低い置換基を有する共役系化合物を用いて有機光電変換層17を形成するようにした。これにより、半田付け等の加熱処理や高温条件下による温度上昇によるマイグレーションの発生が抑制される。よって、光電変換素子の耐熱性を向上させることが可能となる。

[0077] < 2. 適用例 >

(適用例 1)

図 1 2 は、上記実施の形態において説明した光電変換素子 1 0（あるいは、光電変換素子 3 0）を各画素に用いた固体撮像装置（固体撮像装置 1）の全体構成を表したものである。この固体撮像装置 1 は、CMOS イメージセンサであり、半導体基板 1 1 上に、撮像エリアとしての画素部 1 a を有すると共に、この画素部 1 a の周辺領域に、例えば、行走査部 1 3 1、水平選択部 1 3 3、列走査部 1 3 4 およびシステム制御部 1 3 2 からなる周辺回路部 1 3 0 を有している。

[0078] 画素部 1 a は、例えば、行列状に 2 次元配置された複数の単位画素 P（光電変換素子 1 0 に相当）を有している。この単位画素 P には、例えば、画素行ごとに画素駆動線 L read（具体的には行選択線およびリセット制御線）が配線され、画素列ごとに垂直信号線 L sig が配線されている。画素駆動線 L read は、画素からの信号読み出しのための駆動信号を伝送するものである。画素駆動線 L read の一端は、行走査部 1 3 1 の各行に対応した出力端に接続されている。

[0079] 行走査部 1 3 1 は、シフトレジスタやアドレスデコーダ等によって構成され、画素部 1 a の各単位画素 P を、例えば、行単位で駆動する画素駆動部である。行走査部 1 3 1 によって選択走査された画素行の各単位画素 P から出力される信号は、垂直信号線 L sig の各々を通して水平選択部 1 3 3 に供給される。水平選択部 1 3 3 は、垂直信号線 L sig ごとに設けられたアンプや水平選択スイッチ等によって構成されている。

[0080] 列走査部 1 3 4 は、シフトレジスタやアドレスデコーダ等によって構成され、水平選択部 1 3 3 の各水平選択スイッチを走査しつつ順番に駆動するものである。この列走査部 1 3 4 による選択走査により、垂直信号線 L sig の各々を通して伝送される各画素の信号が順番に水平信号線 1 3 5 に出力され、当該水平信号線 1 3 5 を通して半導体基板 1 1 の外部へ伝送される。

[0081] 行走査部 1 3 1、水平選択部 1 3 3、列走査部 1 3 4 および水平信号線 1

35からなる回路部分は、半導体基板11上に直に形成されていてもよいし、あるいは外部制御ICに配設されたものであってもよい。また、それらの回路部分は、ケーブル等により接続された他の基板に形成されていてもよい。

[0082] システム制御部132は、半導体基板11の外部から与えられるクロックや、動作モードを指令するデータ等を受け取り、また、固体撮像装置1の内部情報等のデータを出力するものである。システム制御部132はさらに、各種のタイミング信号を生成するタイミングジェネレータを有し、当該タイミングジェネレータで生成された各種のタイミング信号を基に行走査部131、水平選択部133および列走査部134等の周辺回路の駆動制御を行う。

[0083] (適用例2)

上述の固体撮像装置1は、例えば、デジタルスチルカメラやビデオカメラ等のカメラシステムや、撮像機能を有する携帯電話等、撮像機能を備えたあらゆるタイプの電子機器に適用することができる。図13に、その一例として、電子機器2(カメラ)の概略構成を示す。この電子機器2は、例えば、静止画または動画を撮影可能なビデオカメラであり、固体撮像装置1と、光学系(光学レンズ)310と、シャッタ装置311と、固体撮像装置1およびシャッタ装置311を駆動する駆動部313と、信号処理部312とを有する。

[0084] 光学系310は、被写体からの像光(入射光)を固体撮像装置1の画素部1aへ導くものである。この光学系310は、複数の光学レンズから構成されていてもよい。シャッタ装置311は、固体撮像装置1への光照射期間および遮光期間を制御するものである。駆動部313は、固体撮像装置1の転送動作およびシャッタ装置311のシャッタ動作を制御するものである。信号処理部312は、固体撮像装置1から出力された信号に対し、各種の信号処理を行うものである。信号処理後の映像信号Doutは、メモリ等の記憶媒体に記憶されるか、あるいは、モニタ等に出力される。

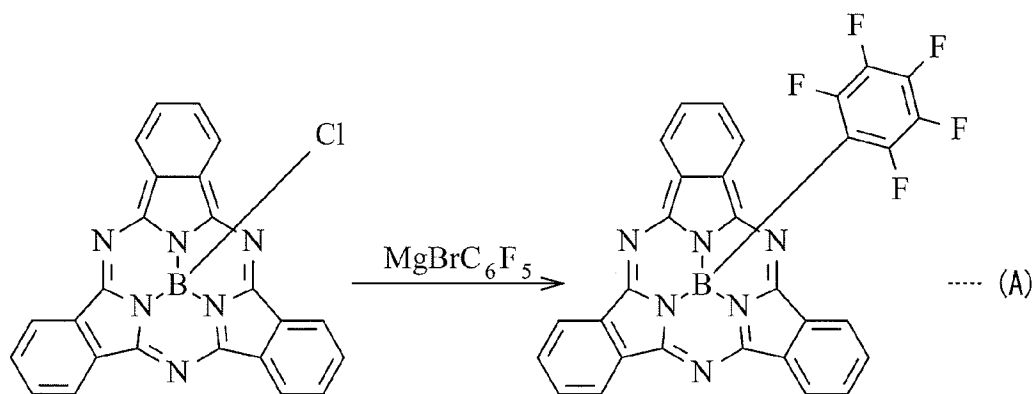
[0085] <3. 実施例>

以下に本開示の実施の形態に係る各種サンプルを作製し、加熱前後の吸収スペクトルの変化、加熱による外部量子効率および応答時間の変化について評価した。

[0086] (サブフタロシアニン誘導体 A の合成)

下記スキーム (A) に基づいてサブフタロシアニン誘導体 A を合成した。まず、乾燥トルエンにサブフタロシアニクロライドを溶解し、アルゴン雰囲気下においてパーフルオロフェニルマグネシウムブロマイドを添加した。このトルエン溶液を 40℃ にて攪拌して反応させたのち、得られた混合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、サブフタロシアニン誘導体 A を得た。

[0087] [化6]

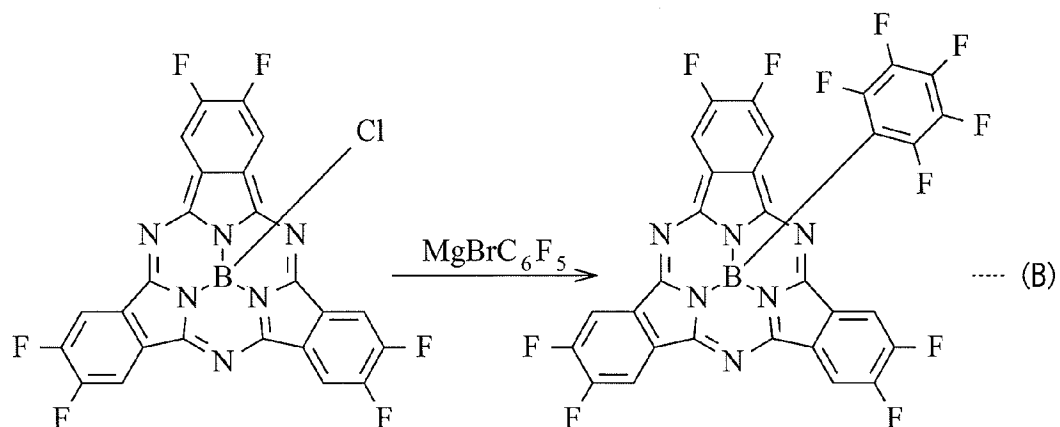


[0088] (サブフタロシアニン誘導体 B の合成)

下記スキーム (B) に基づいてサブフタロシアニン誘導体 B を合成した。まず、乾燥トルエンにフッ素化サブフタロシアニクロライドを溶解し、アルゴン雰囲気下においてパーフルオロフェニルマグネシウムブロマイドを添加した。このトルエン溶液を 40℃ にて攪拌して反応させたのち、得られた混合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、サブフタロシアニン誘導体 B を得た。

[0089]

[化7]



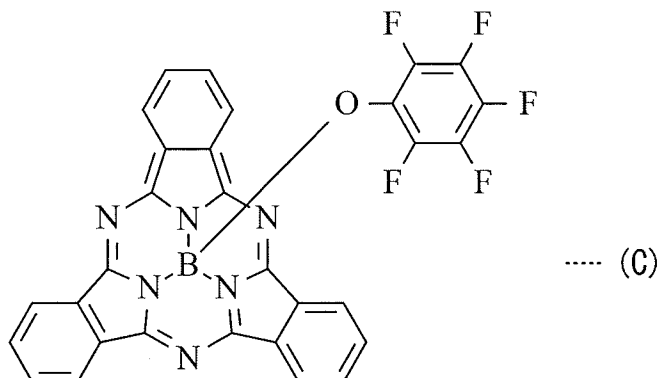
[0090] (サンプルの作製)

まず、真空蒸着装置内にてサブフタロシアニン誘導体 A を蒸着源として石英基板上に有機薄膜 A を成膜した。続いて、有機薄膜 A 上に ITO 膜を成膜し、加熱時における分光形状変化を評価するサンプル 1-1 を作製した。また、蒸着源としてサブフタロシアニン誘導体 A の代わりにサブフタロシアニン誘導体 B を用いた以外、同様の方法を用いてサンプル 2-1 を作成した。更に、サブフタロシアニン誘導体 B に関しては、サブフタロシアニン誘導体 B からなる有機薄膜 B を間に、下部電極として ITO 膜を、上部電極として AlSiCu 膜を形成した外部量子効率を評価するサンプル 2-2 を作製した。

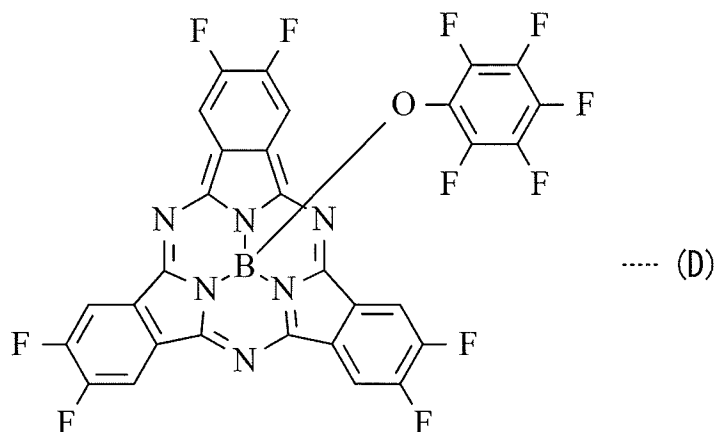
[0091] また、比較例として、下記式 (C) および式 (D) に示した B にリンカーである酸素 (O) を介して置換基 R (パーフルオロフェニル基) が結合したサブフタロシアニン誘導体 C, D をそれぞれ用いて加熱時における分光形状変化を評価するサンプル 3-1, 4-1 および外部量子効率を評価するサンプル 4-2 を作製した。

[0092]

[化8]



[0093] [化9]



[0094] 上記サンプル 1-1, 2-1, 3-1, 4-1 をそれぞれ 160℃ に加熱し、加熱時間 0 分, 5 分, 60 分, 210 分ごとに紫外可視分光高度計を用いて吸収スペクトルを測定し、加熱による分光形状の変化を評価した。図 13～図 16 は、サンプル 1-1 (図 13)、サンプル 2-1 (図 14)、サンプル 3-1 (図 15) およびサンプル 4-1 (図 16) の各加熱時間ごとの吸収スペクトルをまとめたものである。

[0095] 図 13～図 16 から、本開示のサブフタロシアニン誘導体を用いたサンプル 1-1, 2-1 では、加熱による吸光度 α 、極大吸収波長および分光形状の変化は小さいことがわかった。これに対して、酸素 (O) を介して置換基 R が結合したサブフタロシアニン誘導体を用いたサンプル 3-1, 4-1 で

は、加熱時間が長くなるにつれて吸光度 α 、極大吸収波長および分光形状が大きく変化することがわかった。よって、共役面に対して垂直方向に結合角を有する原子Mに、直接置換基Rを結合させたサブフタロシアニン誘導体は、熱安定性が向上することがわかった。

[0096] 次に、サンプル2-2およびサンプル4-2について、光源、フィルタ、半導体パラメータアナライザを用いて加熱による外部量子効率の変化率を測定した。具体的には、フィルタを介して光源からサンプル2-2およびサンプル4-2に照射される光の光量を $0 \sim 5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ とし、電極間に印加される電圧を1Vとした場合の明電流値および暗電流値から外部量子効率を算出した。図17は、加熱前後の値を割り算し、加熱前の値を1としてその変化率をプロットしたものである。

[0097] 図17から、サブフタロシアニン誘導体Dを用いたサンプル4-2では、加熱後の外部量子効率が6割近くまで減少したのに対し、サブフタロシアニン誘導体Bを用いたサンプル2-1では、その外部量子効率は加熱後も9割程度保たれることがわかった。これにより、本開示のサブフタロシアニン誘導体を用いた光電変換素子は、加熱による外部量子効率の低下が抑制されることがわかった。

[0098] 更に、サンプル2-2およびサンプル4-2について、光オフ時の応答時間を、オン時に観測される電流が3%にまで減衰するのに要する時間として加熱による応答時間の変化を評価した。図18は、各加熱時間における応答時間をプロットしたものである。

[0099] 図18から、サブフタロシアニン誘導体Dを用いたサンプル4-2では、加熱後の応答時間が20倍程度に跳ね上がったのに対し、サブフタロシアニン誘導体Bを用いたサンプル2-1では、3倍程度に抑えられたことがわかった。これにより、本開示のサブフタロシアニン誘導体を用いた光電変換素子は、加熱による応答性の低下が抑制されることがわかった。

[0100] 以上のことから、光電変換素子の例えば光電変換層を構成するサブフタロシアニン誘導体として、本開示の共役面に対して垂直方向に結合角を有する

原子Mに、直接置換基Rを結合させたサブフタロシアニン誘導体を用いることにより、耐熱性が向上され、加熱によるデバイス特性の低下を抑制することが可能となることがわかった。

[0101] 以上、実施の形態および適用例ならびに実施例を挙げて説明したが、本開示内容は上記実施の形態等に限定されるものではなく、種々変形が可能である。例えば、上記実施の形態では、光電変換素子（固体撮像装置）として、緑色光を検出する有機光電変換部11Gと、青色光，赤色光をそれぞれ検出する無機光電変換部11B，11Rとを積層させた構成としたが、本開示内容はこのような構造に限定されるものではない。即ち、有機光電変換部において赤色光あるいは青色光を検出するようにしてもよいし、無機光電変換部において緑色光を検出するようにしてもよい。

[0102] また、これらの有機光電変換部および無機光電変換部の数やその比率も限定されるものではなく、2以上の有機光電変換部を設けてもよいし、有機光電変換部だけで複数色の色信号が得られるようにしてもよい。例えば図19に示した光電変換素子30のように、それぞれ有機光電変換層42R，42G，42Bを有する赤色光電変換部40R、緑色光電変換部40Gおよび青色光電変換部40Bをこの順に積層され構成としてもよい。この光電変換素子30では、赤色光電変換部40R、緑色光電変換部40Gおよび青色光電変換部40Bはシリコン基板61上に絶縁層62を介して積層されており、青色光電変換部40B上には、保護層33および平坦化層31を介してオンチップレンズ32が設けられている。シリコン基板61内には、赤色蓄電層310R、緑色蓄電層310Gおよび青色蓄電層310Bが設けられている。オンチップレンズ32に入射した光は、赤色光電変換部40R、緑色光電変換部40Gおよび青色光電変換部40Bで光電変換され、赤色光電変換部40Rから赤色蓄電層310Rへ、緑色光電変換部40Gから緑色蓄電層310Gへ、青色光電変換部340Bから青色蓄電層310Bへそれぞれ信号電荷が送られるようになっている。更に、有機光電変換部および無機光電変換部を縦方向に積層させる構造に限らず、基板面に沿って並列させてもよい。

。

[0103] 更にまた、上記実施の形態では、裏面照射型の固体撮像装置の構成を例示したが、本開示内容は表面照射型の固体撮像装置にも適用可能である。また、本開示の固体撮像装置（光電変換素子）では、上記実施の形態で説明した各構成要素を全て備えている必要はなく、また逆に他の層を備えていてもよい。

[0104] なお、本明細書中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、また、他の効果があってもよい。

[0105] なお、本開示は、以下のような構成であってもよい。

[1]

対向配置された第 1 電極および第 2 電極と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に設けられ、共役面を有し、前記共役面に含まれると共に、前記共役面に対して略垂直方向に置換基 R が直接結合した第 1 の原子を有する共役系化合物を含む光電変換層とを備え、

前記置換基 R は、前記第 1 の原子に直接結合する第 2 の原子と、前記第 2 の原子と直接結合する第 3 の原子とを有し、前記第 1 の原子および前記第 3 の原子と結合を形成する前記第 2 の原子の結合角が固定された分子構造を有する

光電変換素子。

[2]

前記結合角は、前記置換基 R が形成する混成軌道によって固定されている前記 [1] に記載の光電変換素子。

[3]

前記第 2 の原子は、炭素（C）、窒素（N）、硫黄（S）、リン（P）およびシリコン（Si）のうちのいずれかである

前記 [1] または [2] に記載の光電変換素子。

[4]

前記置換基 R は、炭素数 1 以上 80 以下の直鎖、分岐、または環状アルキ

ル基、パーフルオロアルキル基、芳香族化合物、複素環化合物、芳香族化合物と複素環化合物が縮環した共役系化合物、トリメチルシリル基、トリアリールシリル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基のうちのいずれかである

前記〔１〕乃至〔３〕のうちのいずれかに記載の光電変換素子。

〔５〕

前記炭素数１以上８０以下の直鎖、分岐、または環状アルキル基、パーフルオロアルキル基、芳香族化合物は、フェニル、フェニレンビニレン、フルオレン、ピレン、ペリレン、ペンタセン、ナフタレン、ピセン、トリフェニレン、ルブレン、フラーレンおよびこれらの誘導体である

前記〔４〕に記載の光電変換素子。

〔６〕

前記複素環化合物は、アニリン、ピロール、トリアリルアミン、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、アクリドン、キナクリドン、ナフタレンジイミド、ペリレンジイミド、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ナフトチオフェン、テトラチアフルバレン、フランおよびこれらの誘導体である

前記〔４〕に記載の光電変換素子。

〔７〕

前記芳香族化合物と複素環化合物が縮環した共役系化合物は、フェニル、フェニレンビニレン、フルオレン、ピレン、ペリレン、ペンタセン、ナフタレン、ピセン、トリフェニレン、ルブレン、フラーレン、アニリン、ピロール、トリアリルアミン、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、アクリドン、キナクリドン、ナフタレンジイミド、ペリレンジイミド、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ナフトチオフェン、テトラチアフルバレン、フランおよびこれらの誘導体のいずれかが互いに縮環したものである

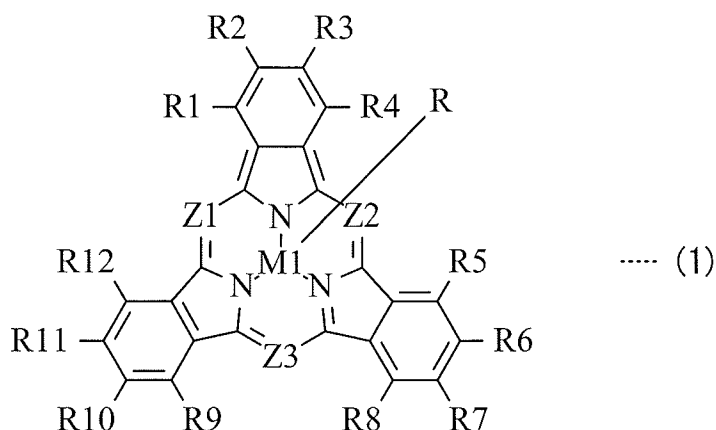
前記〔４〕に記載の光電変換素子。

[8]

前記共役系化合物は、下記式（１）で表わされるサブフタロシアニン誘導体である

前記〔１〕乃至〔７〕のうちのいずれかに記載の光電変換素子。

[化1]



（Ｒ１～Ｒ１２は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖，分岐，または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。隣り合う任意のＲ１～Ｒ１２は、互いに結合して縮合脂肪族環または縮合芳香環を形成していてもよい。前記縮合脂肪族環または縮合芳香環は、炭素以外の１または複数の原子を含んでいてもよい。Ｚ１～Ｚ３は、各々独立して窒素原子、ＣＲ１３であり、Ｒ１３は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖，分岐，または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、ア

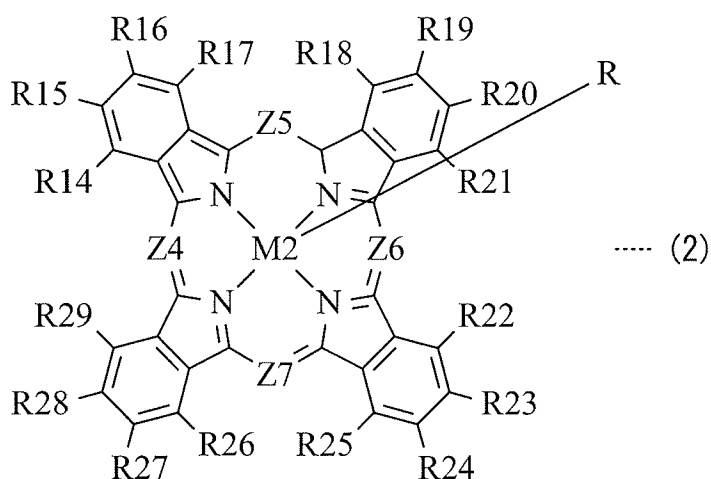
ルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。M1はホウ素または2価あるいは3価の金属である。)

[9]

前記共役系化合物は、下記式(2)で表わされるフタロシアニン誘導体である

前記[1]乃至[7]のうちのいずれかに記載の光電変換素子。

[化2]



(R14～R29は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。隣り合う任意のR14～R29は、互いに結合して縮合脂肪族環または縮合芳香環を形成していてもよい。前記縮合脂肪族環または縮合芳香環は、炭素以外の1または複数の原子を含んでいてもよい

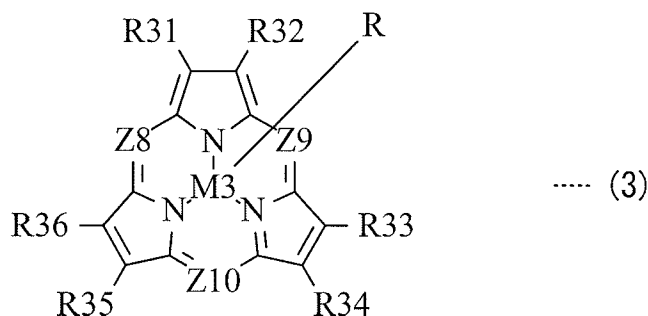
。Z4～Z7は、各々独立して窒素原子、CR30であり、R30は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。M2はホウ素または2価あるいは3価の金属である。)

[10]

前記共役系化合物は、下記式(3)で表わされるサブポルフィリン誘導体である

前記[1]乃至[7]のうちのいずれかに記載の光電変換素子。

[化3]



(R31～R36は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シ

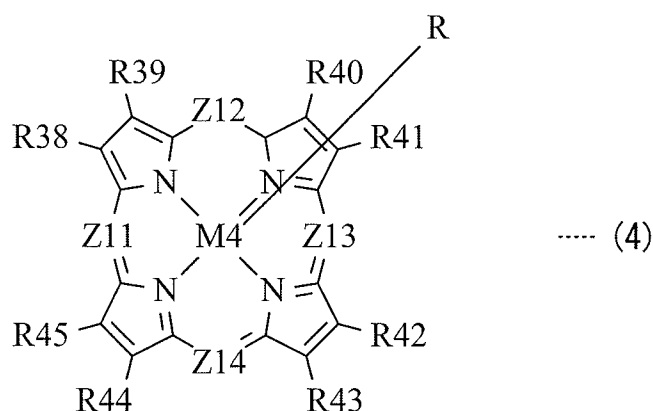
アノ基およびニトロ基である。隣り合う任意の $R_{31} \sim R_{36}$ は、互いに結合して縮合脂肪族環または縮合芳香環を形成していてもよい。前記縮合脂肪族環または縮合芳香環は、炭素以外の1または複数の原子を含んでいてもよい。 $Z_8 \sim Z_{10}$ は、各々独立して窒素原子、 CR_{37} であり、 R_{37} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。 M_3 はホウ素または2価あるいは3価の金属である。)

[11]

前記共役系化合物は、下記式(4)で表わされるポルフィリン誘導体である

前記[1]乃至[7]のうちのいずれかに記載の光電変換素子。

[化4]



($R_{38} \sim R_{45}$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリール

シリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。隣り合う任意の R₃₈～R₄₅ は、互いに結合して縮合脂肪族環または縮合芳香環を形成していてもよい。前記縮合脂肪族環または縮合芳香環は、炭素以外の1または複数の原子を含んでいてもよい。Z₁₁～Z₁₄ は、各々独立して窒素原子、C R₄₆ であり、R₄₆ は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。M₄ はホウ素または2価あるいは3価の金属である。)

[12]

各画素が1または複数の有機光電変換部を含み、

前記有機光電変換部は、

対向配置された第1電極および第2電極と、

前記第1電極と前記第2電極との間に設けられ、共役面を有し、前記共役面に含まれると共に、前記共役面に対して略垂直方向に置換基Rが直接結合した第1の原子を有する共役系化合物を含む光電変換層とを備え、

前記置換基Rは、前記第1の原子に直接結合する第2の原子と、前記第2の原子と直接結合する第3の原子とを有し、前記第1の原子および前記第3の原子と結合を形成する前記第2の原子の結合角が固定された分子構造を有する

固体撮像装置。

[1 3]

各画素では、1または複数の前記有機光電変換部と、前記有機光電変換部とは異なる波長域の光電変換を行う1または複数の無機光電変換部とが積層されている、前記[1 2]に記載の固体撮像装置。

[1 4]

前記無機光電変換部は、半導体基板内に埋め込まれ、

前記有機光電変換部は、前記半導体基板の第1面側に形成されている、前記[1 3]に記載の固体撮像装置。

[1 5]

前記有機光電変換部が緑色光の光電変換を行い、

前記半導体基板内に、青色光の光電変換を行う無機光電変換部と、赤色光の光電変換を行う無機光電変換部とが積層されている、前記[1 3]または[1 4]に記載の固体撮像装置。

[0106] 本出願は、日本国特許庁において2015年11月18日に出願された日本特許出願番号2015-225778号を基礎として優先権を主張するものであり、この出願の全ての内容を参照によって本出願に援用する。

[0107] 当業者であれば、設計上の要件や他の要因に応じて、種々の修正、コンビネーション、サブコンビネーション、および変更を想到し得るが、それらは添付の請求の範囲やその均等物の範囲に含まれるものであることが理解される。

請求の範囲

- [請求項1] 対向配置された第1電極および第2電極と、
前記第1電極と前記第2電極との間に設けられ、共役面を有し、前記共役面に含まれると共に、前記共役面に対して略垂直方向に置換基Rが直接結合した第1の原子を有する共役系化合物を含む光電変換層とを備え、
前記置換基Rは、前記第1の原子に直接結合する第2の原子と、前記第2の原子と直接結合する第3の原子とを有し、前記第1の原子および前記第3の原子と結合を形成する前記第2の原子の結合角が固定された分子構造を有する
光電変換素子。
- [請求項2] 前記結合角は、前記置換基Rが形成する混成軌道によって固定されている
請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記第2の原子は、炭素（C）、窒素（N）、硫黄（S）、リン（P）およびシリコン（Si）のうちのいずれかである
請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記置換基Rは、炭素数1以上80以下の直鎖、分岐、または環状アルキル基、パーフルオロアルキル基、芳香族化合物、複素環化合物、芳香族化合物と複素環化合物が縮環した共役系化合物、トリメチルシリル基、トリアリールシリル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基のうちのいずれかである
請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記炭素数1以上80以下の直鎖、分岐、または環状アルキル基、パーフルオロアルキル基、芳香族化合物は、フェニル、フェニレンビニレン、フルオレン、ピレン、ペリレン、ペンタセン、ナフタレン、ピセン、トリフェニレン、ルブレン、フラーレンおよびこれらの誘導体である

請求項4に記載の光電変換素子。

[請求項6]

前記複素環化合物は、アニリン、ピロール、トリアリルアミン、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、アクリドン、キナクリドン、ナフタレンジイミド、ペリレンジイミド、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ナフトチオフェン、テトラチアフルバレン、フランおよびこれらの誘導体である

請求項4に記載の光電変換素子。

[請求項7]

前記芳香族化合物と複素環化合物が縮環した共役系化合物は、フェニル、フェニレンビニレン、フルオレン、ピレン、ペリレン、ペンタセン、ナフタレン、ピセン、トリフェニレン、ルブレン、フラーレン、アニリン、ピロール、トリアリルアミン、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、アクリドン、キナクリドン、ナフタレンジイミド、ペリレンジイミド、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ナフトチオフェン、テトラチアフルバレン、フランおよびこれらの誘導体のいずれかが互いに縮環したものである

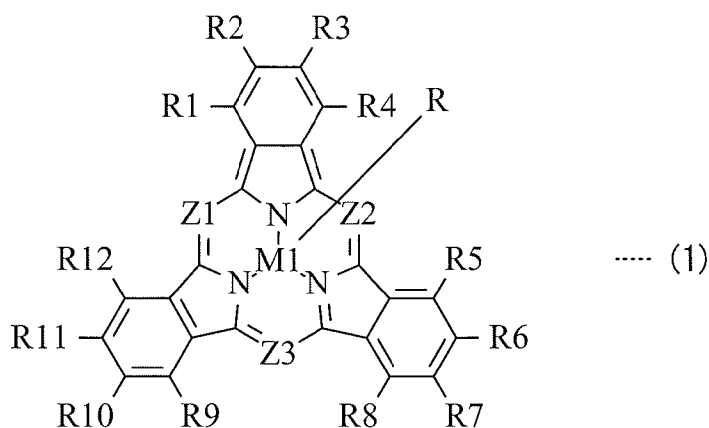
請求項4に記載の光電変換素子。

[請求項8]

前記共役系化合物は、下記式(1)で表わされるサブフタロシアニン誘導体である

請求項1に記載の光電変換素子。

[化1]

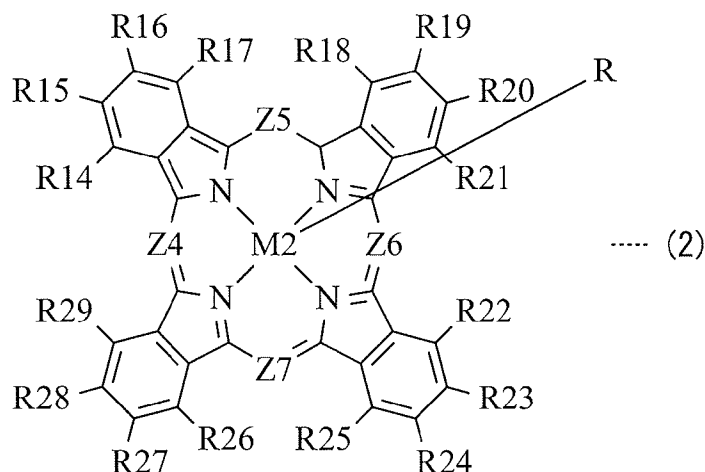


($R_1 \sim R_{12}$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。隣り合う任意の $R_1 \sim R_{12}$ は、互いに結合して縮合脂肪族環または縮合芳香環を形成していてもよい。前記縮合脂肪族環または縮合芳香環は、炭素以外の1または複数の原子を含んでいてもよい。 $Z_1 \sim Z_3$ は、各々独立して窒素原子、 CR_{13} であり、 R_{13} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。 M_1 はホウ素または2価あるいは3価の金属である。)

[請求項9] 前記共役系化合物は、下記式(2)で表わされるフタロシアニン誘導体である

請求項1に記載の光電変換素子。

[化2]



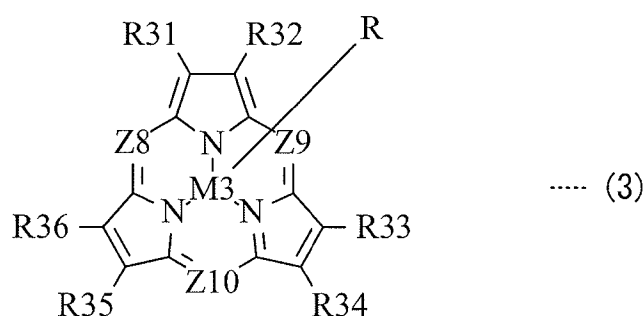
(R 1 4 ~ R 2 9 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖，分岐，または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。隣り合う任意の R 1 4 ~ R 2 9 は、互いに結合して縮合脂肪族環または縮合芳香環を形成していてもよい。前記縮合脂肪族環または縮合芳香環は、炭素以外の1または複数の原子を含んでもよい。Z 4 ~ Z 7 は、各々独立して窒素原子、C R 3 O であり、R 3 O は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖，分岐，または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ

基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。M2はホウ素または2価あるいは3価の金属である。)

[請求項10] 前記共役系化合物は、下記式(3)で表わされるサブポルフィリン誘導体である

請求項1に記載の光電変換素子。

[化3]



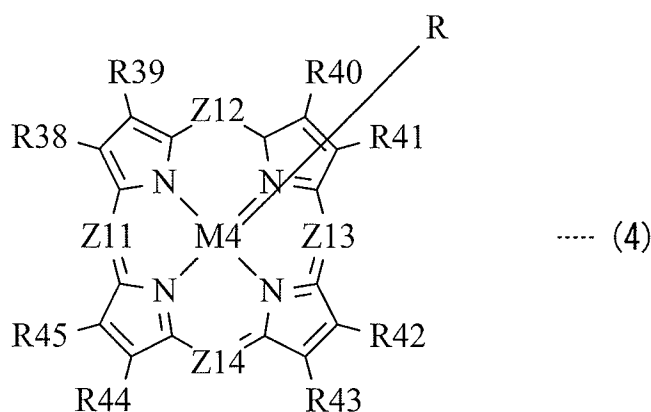
(R31～R36は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖，分岐，または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。隣り合う任意のR31～R36は、互いに結合して縮合脂肪族環または縮合芳香環を形成していてもよい。前記縮合脂肪族環または縮合芳香環は、炭素以外の1または複数の原子を含んでいてもよい。Z8～Z10は、各々独立して窒素原子、CR37であり、R37は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖，分岐，または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフル

オロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。M3はホウ素または2価あるいは3価の金属である。)

[請求項11] 前記共役系化合物は、下記式(4)で表わされるポルフィリン誘導体である

請求項1に記載の光電変換素子。

[化4]



(R38～R45は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。隣り合う任意のR38～R45は、互いに結合して縮合脂肪

族環または縮合芳香環を形成していてもよい。前記縮合脂肪族環または縮合芳香環は、炭素以外の1または複数の原子を含んでいてもよい。Z 1 1 ~ Z 1 4 は、各々独立して窒素原子、C R 4 6 であり、R 4 6 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐、または環状アルキル基、アリール基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基およびニトロ基である。M 4 はホウ素または2価あるいは3価の金属である。)

[請求項12]

各画素が1または複数の有機光電変換部を含み、

前記有機光電変換部は、

対向配置された第1電極および第2電極と、

前記第1電極と前記第2電極との間に設けられ、共役面を有し、前記共役面に含まれると共に、前記共役面に対して略垂直方向に置換基Rが直接結合した第1の原子を有する共役系化合物を含む光電変換層とを備え、

前記置換基Rは、前記第1の原子に直接結合する第2の原子と、前記第2の原子と直接結合する第3の原子とを有し、前記第1の原子および前記第3の原子と結合を形成する前記第2の原子の結合角が固定された分子構造を有する

固体撮像装置。

[請求項13]

各画素では、1または複数の前記有機光電変換部と、前記有機光電変換部とは異なる波長域の光電変換を行う1または複数の無機光電変換部とが積層されている、請求項12に記載の固体撮像装置。

[請求項14]

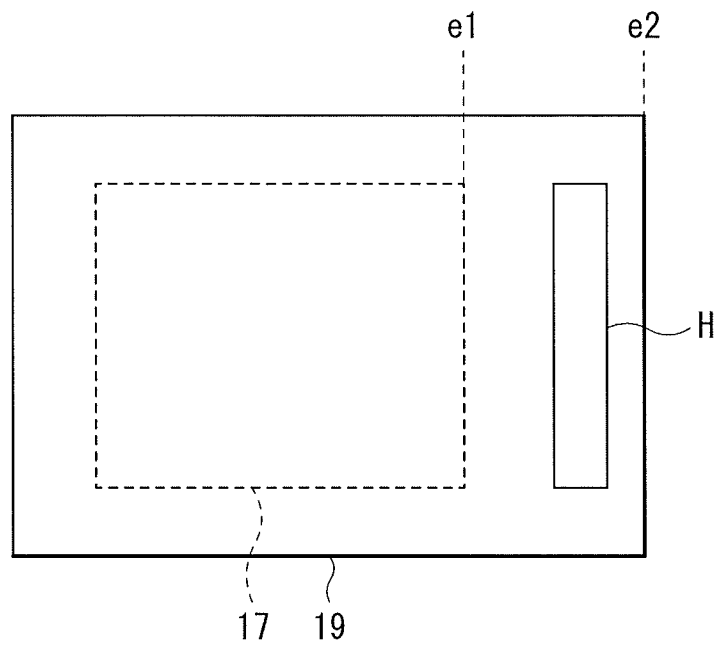
前記無機光電変換部は、半導体基板内に埋め込まれ、

前記有機光電変換部は、前記半導体基板の第1面側に形成されている、請求項13に記載の固体撮像装置。

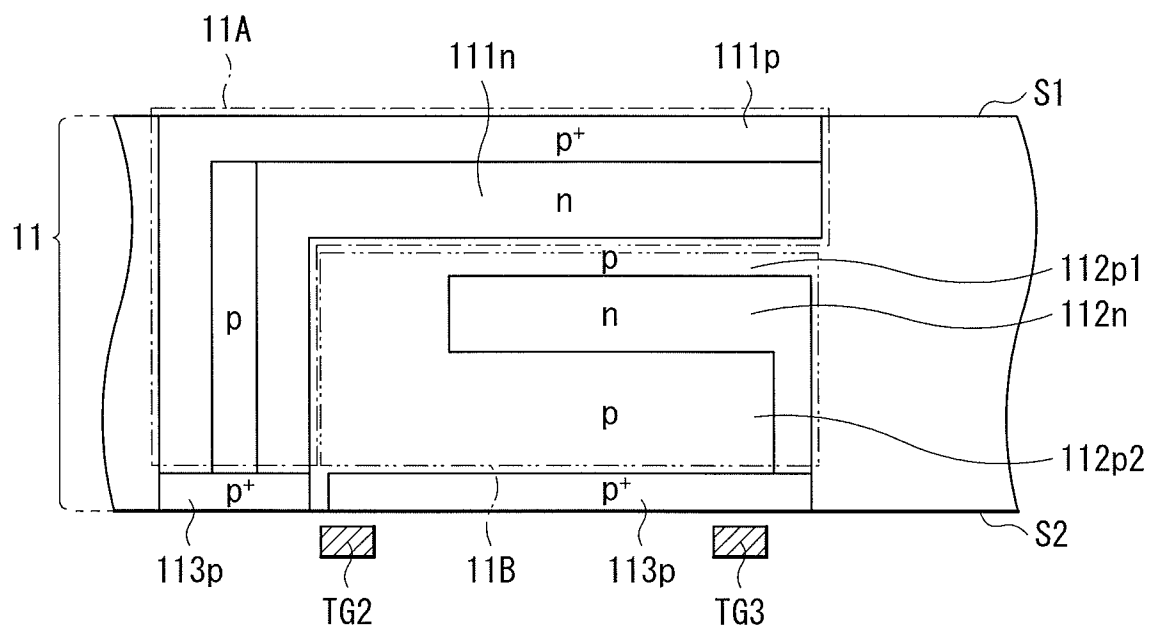
[請求項15]

前記有機光電変換部が緑色光の光電変換を行い、
前記半導体基板内に、青色光の光電変換を行う無機光電変換部と、
赤色光の光電変換を行う無機光電変換部とが積層されている、請求項14に記載の固体撮像装置。

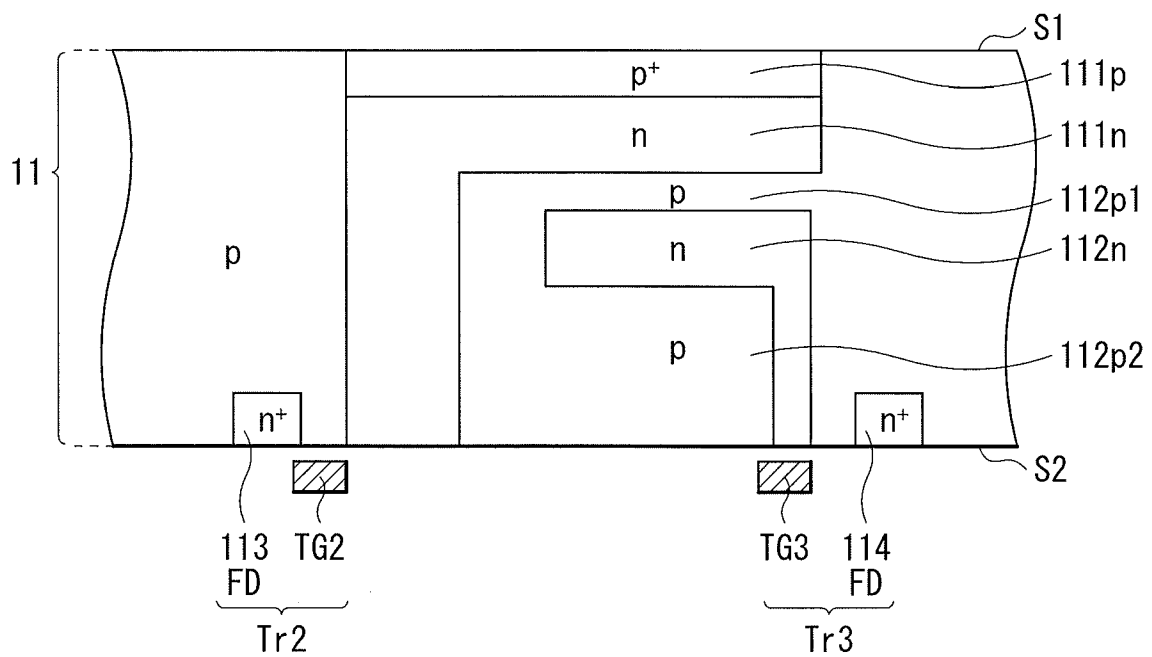
[図3]



[図4A]



[図4B]



[図5]

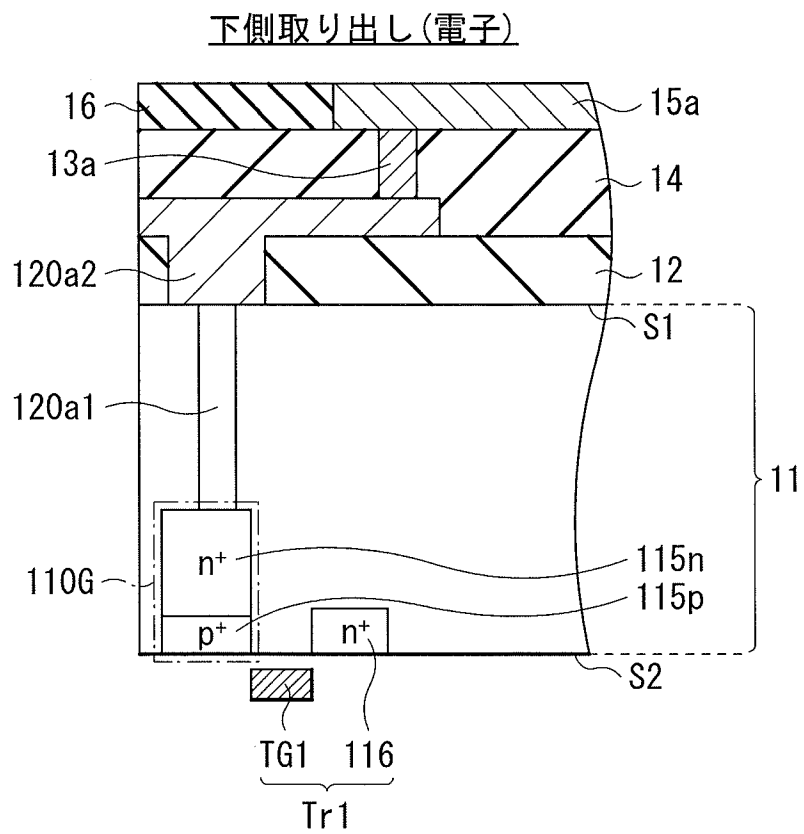


Fig. 1 is a cross-sectional view of a semiconductor device. The device includes a substrate 1101, a layer 1102, and a layer 110. Layer 110 contains regions 11R, 11B, and 110G. A gate stack 120 is formed on top of layer 110, with regions 120a1 and 120b1. A second layer 111 is on top of layer 120. A cross-section S1-S2 is indicated.

This cross-sectional diagram illustrates a multi-layered semiconductor device. The top layer, labeled 51, contains several rectangular regions with diagonal hatching, some of which are identified as TG1, TG2, and TG3. Below this is a middle section containing two main rectangular structures: one labeled (R) and another labeled (B). To the right of these structures is a vertical component labeled 11G. Various interfaces and boundaries are indicated by labels S1, S2, 110, 1102, 1101, 11R, 120b1, and 120a1. A dashed horizontal line separates the upper part of the middle section from the lower part.

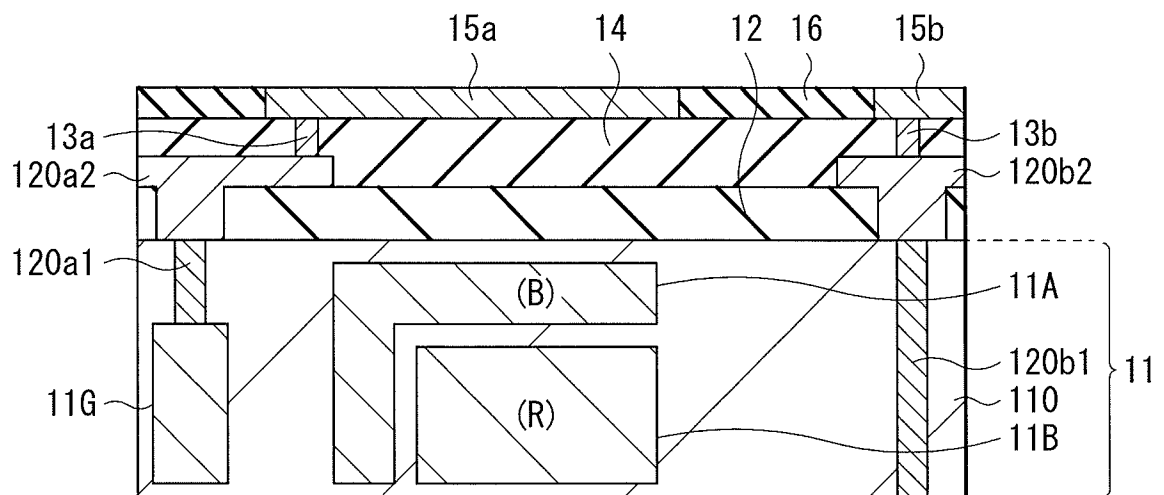
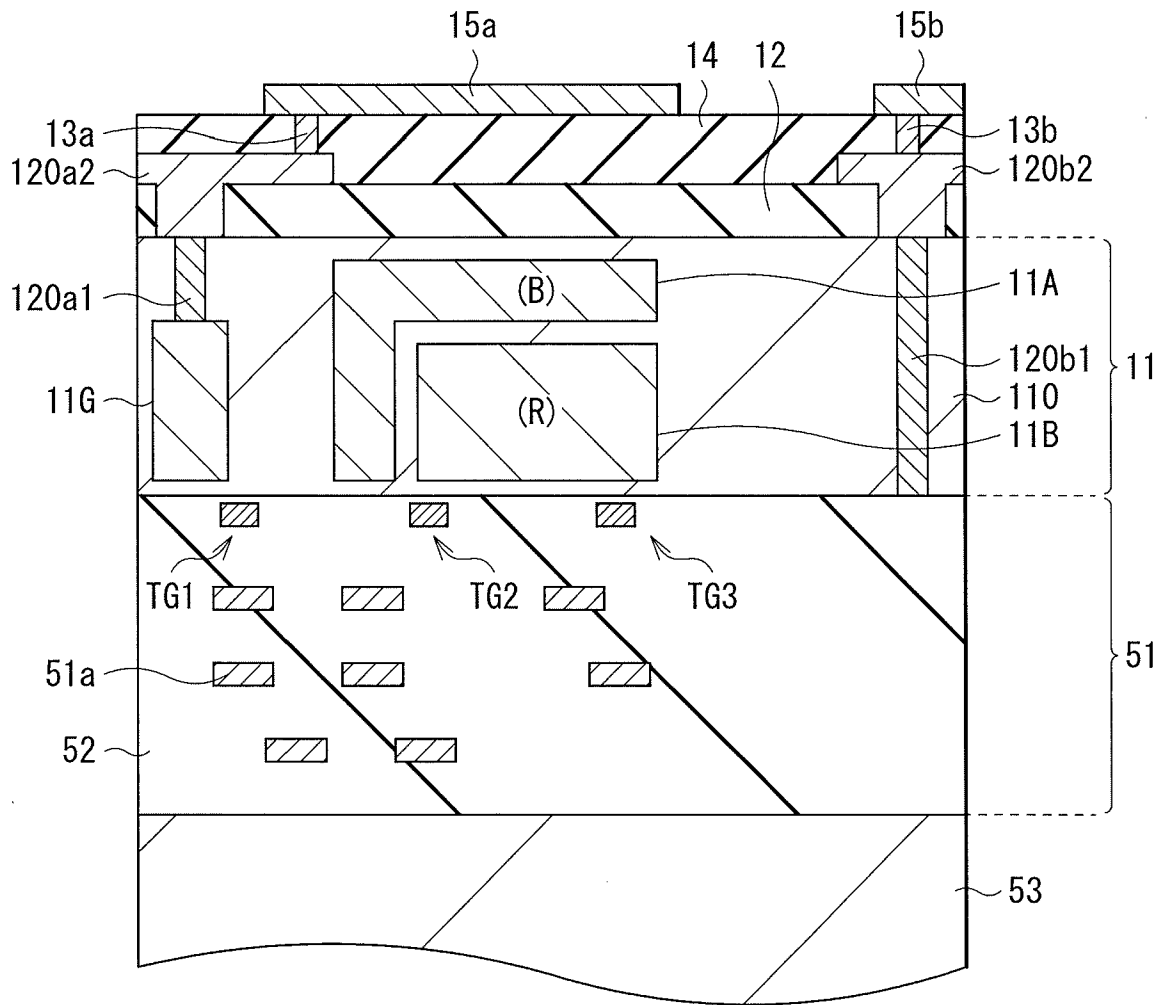
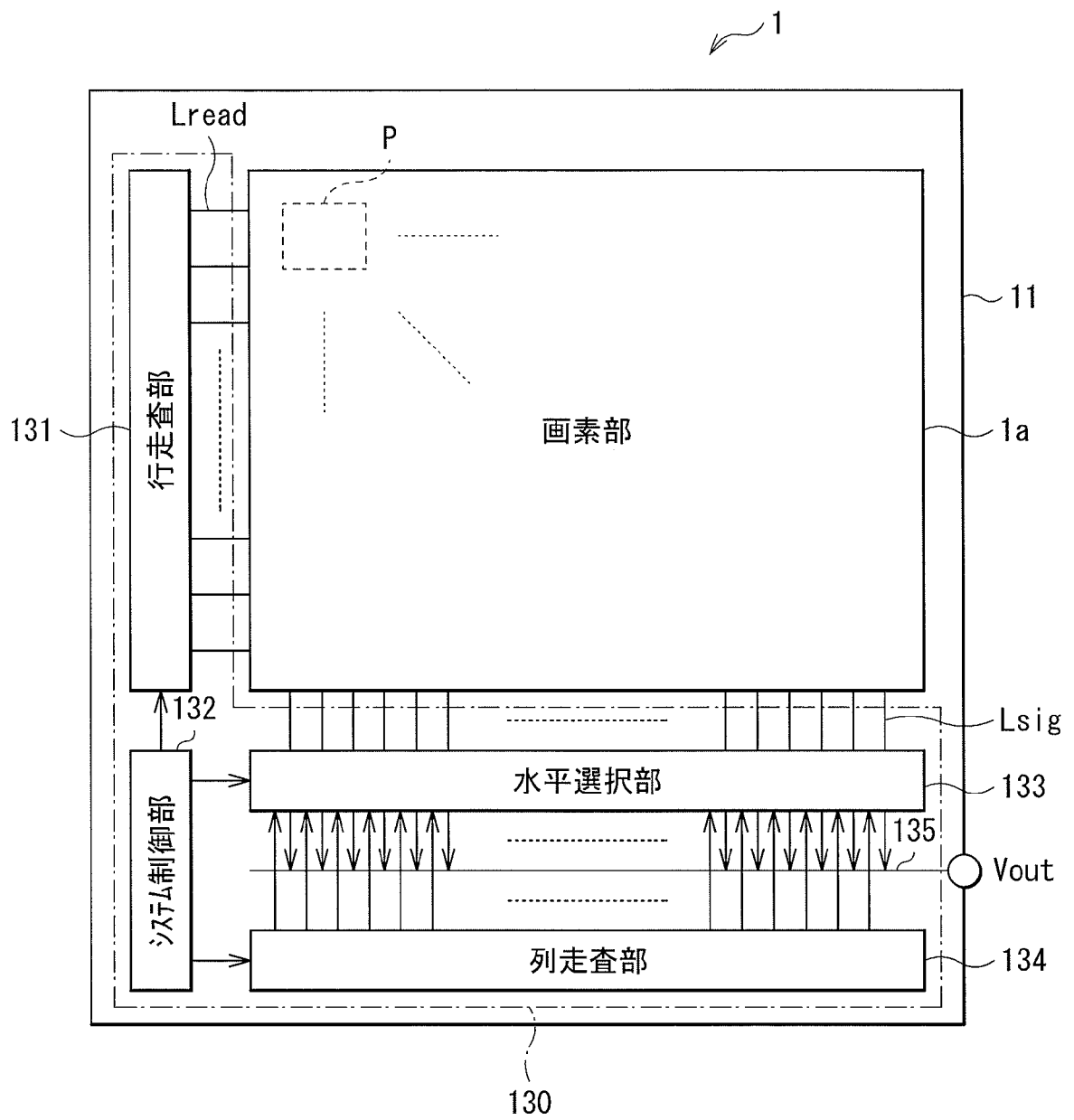


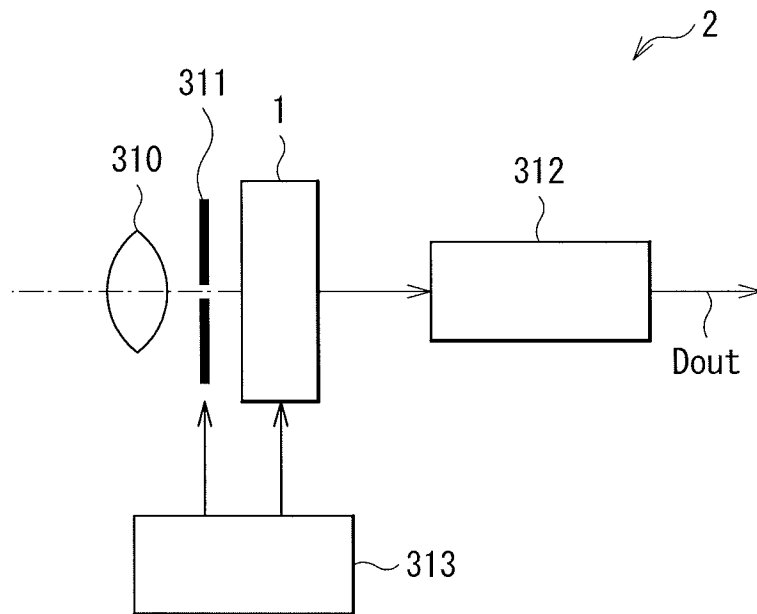
Fig. 1 is a cross-sectional view of a semiconductor device 10. The device 10 includes a substrate 11, a gate stack 12, a channel layer 13, and a source/drain region 14. The gate stack 12 includes a gate oxide 15a and a gate electrode 15b. The channel layer 13 includes a channel oxide 16 and a channel layer 17. The source/drain region 14 includes a source/drain oxide 18 and a source/drain layer 19. The device 10 is surrounded by a passivation layer 20.

[illegible]

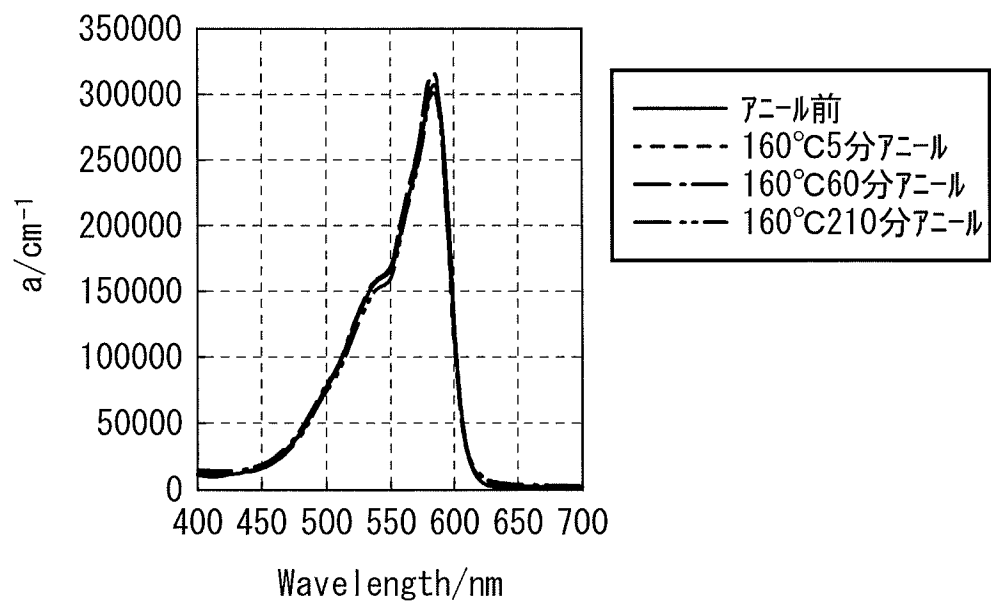
[図11]



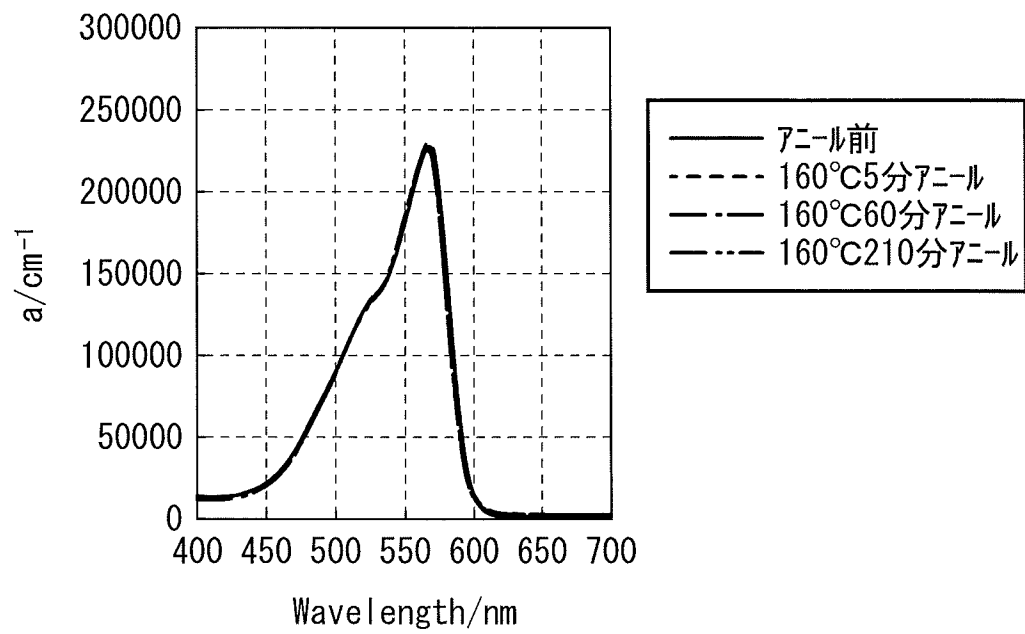
[図12]



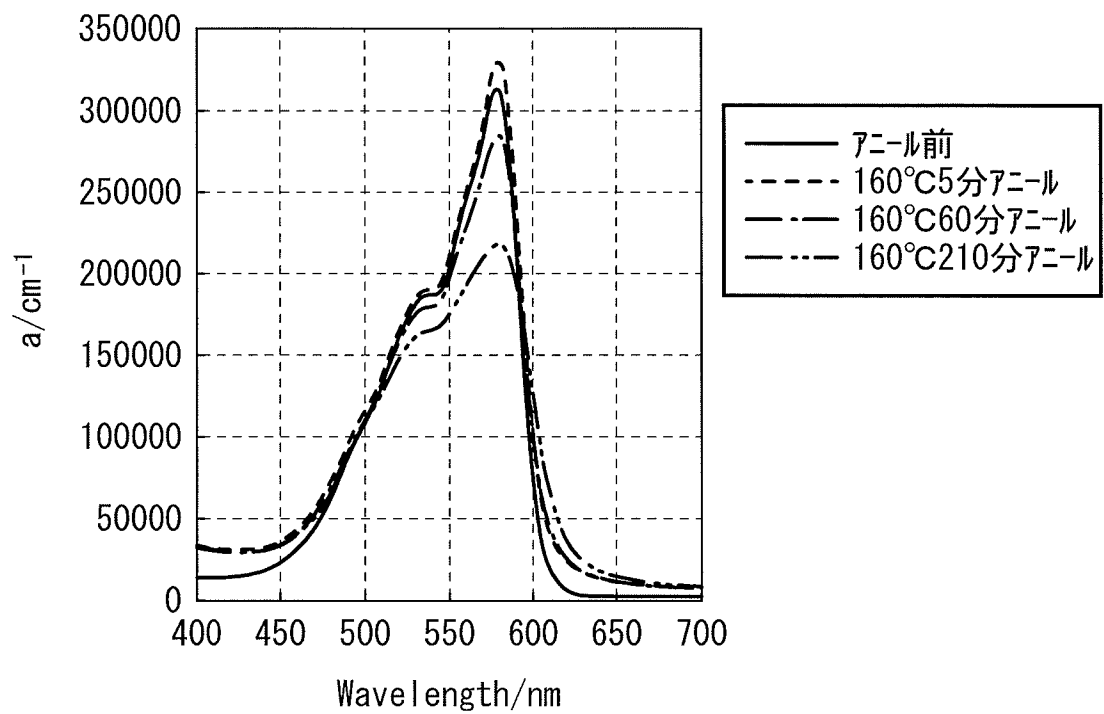
[図13]



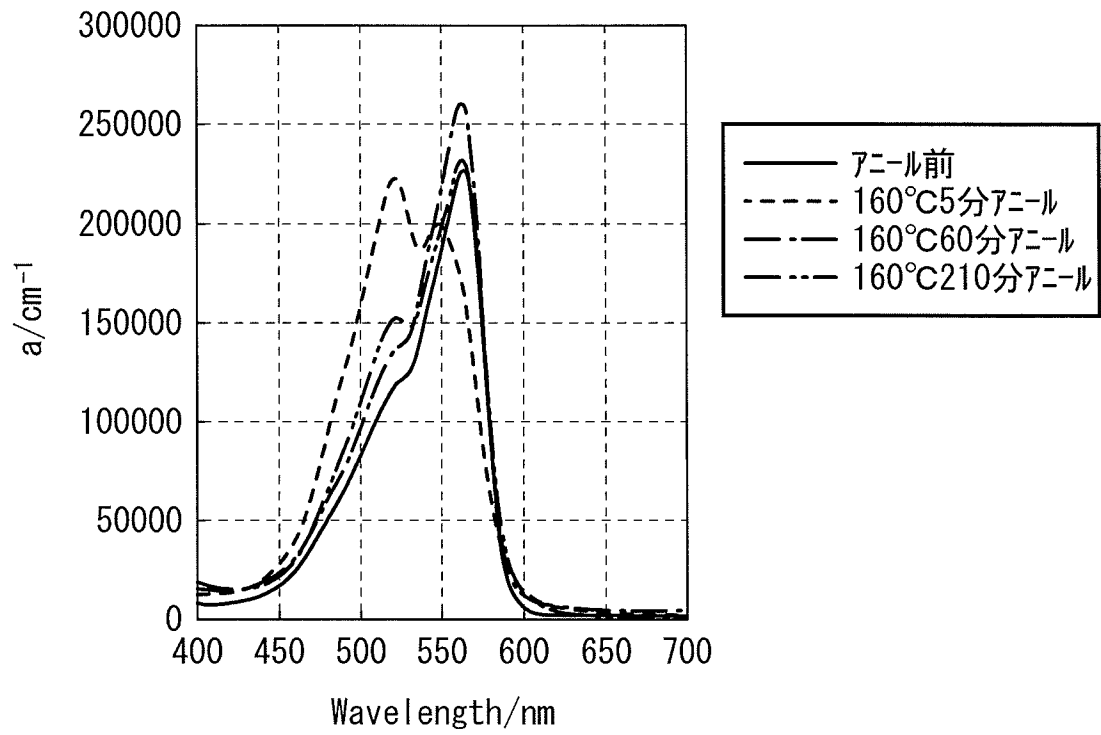
[図14]



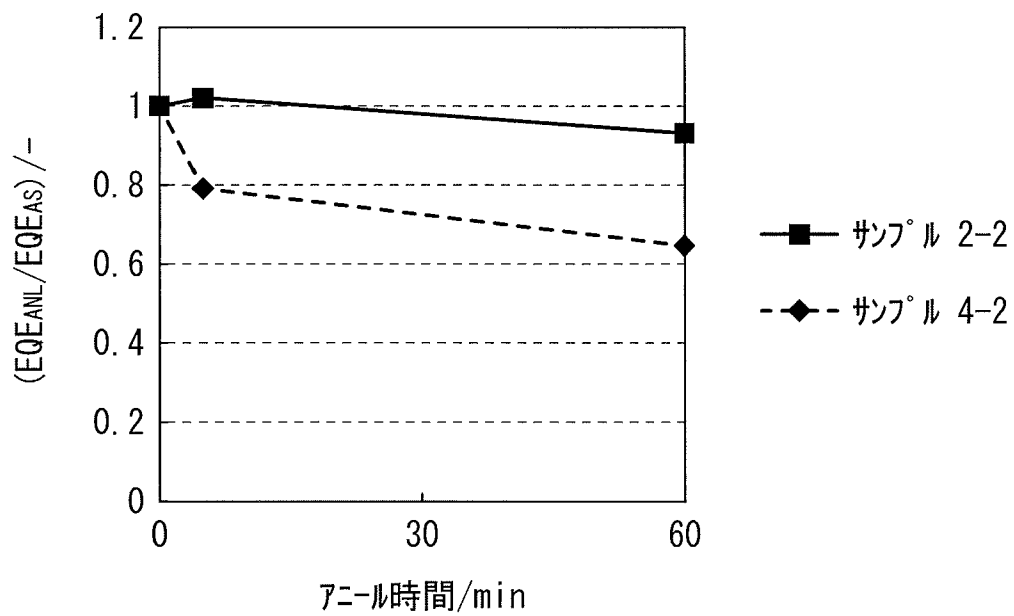
[図15]



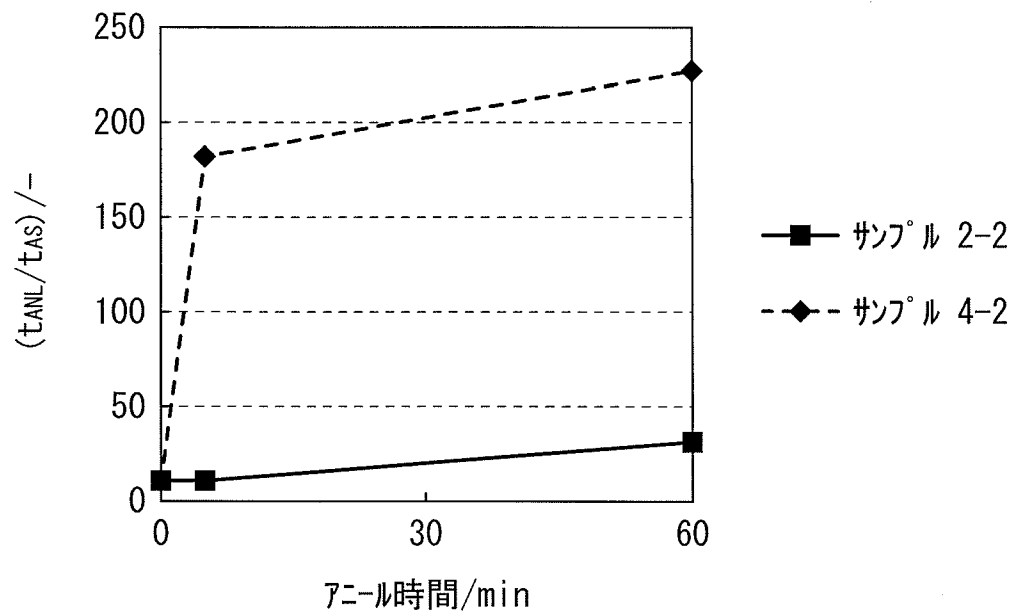
[図16]



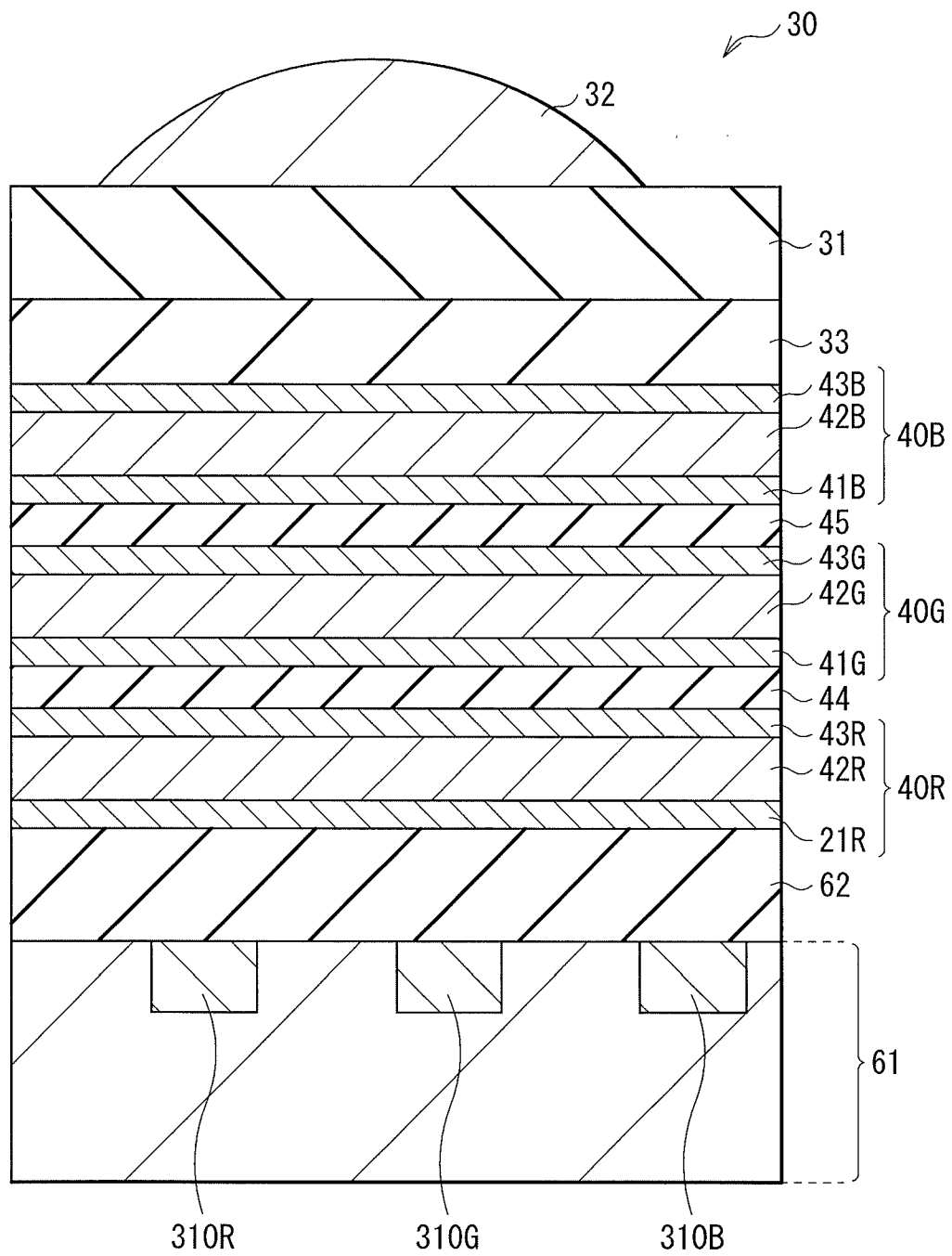
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/081867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/10(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H01L51/42(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)

H01L31/00-31/20, 51/42-51/48, 27/146

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)

CAPLUS (STN), JSTPLUS (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-218369 A (Fujifilm Corp.), 24 September 2009 (24.09.2009), paragraphs [0088] to [0090], [0123], [0129], [0147] to [0149] (Family: none)	1-7, 9, 11
Y	JP 2015-103735 A (Sony Corp.), 04 June 2015 (04.06.2015), paragraphs [0004] to [0005], [0062] to [0067]; fig. 10 & US 2016/0293859 A1 & WO 2015/079660 A1 paragraphs [0005] to [0006], [0075] to [0081]; fig. 10 & TW 201521252 A & KR 10-2016-0090807 A & CN 105684149 A	1-8, 10, 12-15

☒ 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
10 January 2017 (10.01.17)

Date of mailing of the international search report
24 January 2017 (24.01.17)

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/JP2016/081867

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Y. YAMASAKI et al., Subphthalocyanines Having Axial Substituent with Direct B-C Bond: General Preparation and Physical Properties, CHEMISTRY LETTERS, 2010.09.11, Vol.39, pp.1108-1109	1-8, 10, 12-15
A	JP 2009-538529 A (The Trustees of Princeton University), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraphs [0041] to [0054] & US 2007/0272918 A1 paragraphs [0052] to [0056] & WO 2007/139704 A2 & EP 2020047 A2 & CA 2653064 A1 & KR 10-2009-0042881 A & CN 101548404 A & AU 2007268149 A1 & TW 200810168 A & HK 1134859 A1	1-15
A	JP 2011-155185 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 11 August 2011 (11.08.2011), paragraphs [0053] to [0073] (Family: none)	1-15

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, H01L51/42(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 (IPC))

Int.Cl. H01L31/00-31/20, 51/42-51/48, 27/146

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)

CAplus (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

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	JP 2009-218369 A (富士フイルム株式会社) 2009.09.24, 段落 [0088] - [0090], [0123], [0129], [0147] - [0149] (ファミリーなし)	1-7, 9, 11
Y	JP 2015-103735 A (ソニー株式会社) 2015.06.04, 段落 [0004] - [0005], [0062] - [0067], 第10図 & US 2016/0293859 A1 & WO 2015/079660 A1, 段落 [0005] - [0006], [0075] - [0081], 第10図 & TW 201521252 A & KR 10-2016-0090807 A & CN 105684149 A	1-8, 10, 12-15

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

10.01.2017

国際調査報告の発送日

24.01.2017

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)

山本 元彦

2 K

3914

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	Y. YAMASAKI et al., Subphthalocyanines Having Axial Substituent with Direct B-C Bond: General Preparation and Physical Properties, CHEMISTRY LETTERS, 2010.09.11, Vol. 39, pp.1108-1109	1-8, 10, 12-15
A	JP 2009-538529 A (ザ トラスティーズ オブ プリンストン ユニバーシティ) 2009.11.05, 段落 [0041] - [0054] & US 2007/0272918 A1, 段落 [0052] - [0056] & WO 2007/139704 A2 & EP 2020047 A2 & CA 2653064 A1 & KR 10-2009-0042881 A & CN 101548404 A & AU 2007268149 A1 & TW 200810168 A & HK 1134859 A1	1-15
A	JP 2011-155185 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011.08.11, 段落 [0053] - [0073] (ファミリーなし)	1-15