



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115428182 A

(43) 申请公布日 2022. 12. 02

(21) 申请号 202180027763.3

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22) 申请日 2021.03.29

专利代理师 安香子

(30) 优先权数据

2020-078444 2020.04.27 JP

(51) Int.Cl.

H01L 51/42 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.10.11

H01L 27/146 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/013173 2021.03.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/220691 JA 2021.11.04

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 井土真澄 饭岛浩章 平出雅哉

岸本有子

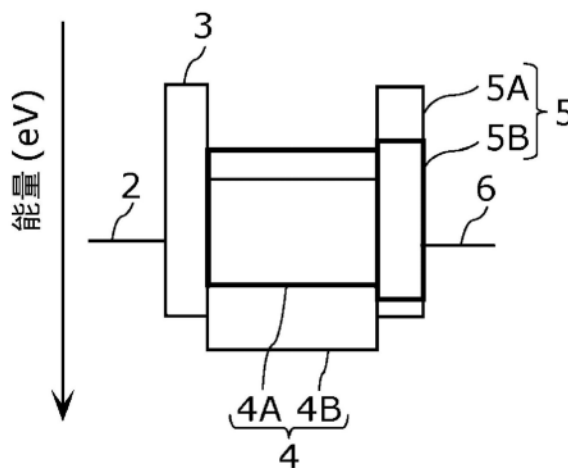
权利要求书2页 说明书18页 附图6页

(54) 发明名称

光电变换元件及摄像装置

(57) 摘要

有关本公开的一形态的光电变换元件具备：第1电极；第2电极；光电变换层，位于第1电极及第2电极之间，包含供体性半导体材料及受体性半导体材料；以及第1电荷阻挡层，位于第1电极与光电变换层之间。第1电荷阻挡层包含第1材料、以及能带隙比第1材料窄的第2材料。第1材料的电子亲和力比第2材料的电子亲和力小，第1材料的电离势比第2材料的电离势大。



1. 一种光电变换元件,其中,具备:
第1电极;
第2电极;
光电变换层,位于上述第1电极及上述第2电极之间,包含供体性半导体材料及受体性半导体材料;以及
第1电荷阻挡层,位于上述第1电极与上述光电变换层之间,
上述第1电荷阻挡层包含第1材料、以及能带隙比上述第1材料窄的第2材料,
上述第1材料的电子亲和力比上述第2材料的电子亲和力小,
上述第1材料的电离势比上述第2材料的电离势大。
2. 如权利要求1所述的光电变换元件,其中,
上述第2材料的电子亲和力比上述受体性半导体材料的电子亲和力小。
3. 如权利要求1或2所述的光电变换元件,其中,
上述第1材料的电离势比上述供体性半导体材料的电离势大。
4. 如权利要求1至3中任一项所述的光电变换元件,其中,
上述第2材料的电离势与上述供体性半导体材料的电离势相同,或比上述供体性半导体材料的电离势大。
5. 如权利要求1至4中任一项所述的光电变换元件,其中,
上述第1材料的能带隙是3.0eV以上,
上述第2材料的能带隙是2.0eV以下。
6. 如权利要求1至5中任一项所述的光电变换元件,其中,
上述第1材料的能带隙与上述第2材料的能带隙之差是1.0eV以上且3.0eV以下。
7. 如权利要求1至6中任一项所述的光电变换元件,其中,
在上述第1电荷阻挡层中,上述第1材料的重量是上述第1材料和上述第2材料的合计重量的30%以上且70%以下。
8. 如权利要求1至7中任一项所述的光电变换元件,其中,
上述供体性半导体材料是供体性有机半导体材料,
上述受体性半导体材料是受体性有机半导体材料。
9. 如权利要求1至8中任一项所述的光电变换元件,其中,
还具备位于上述第2电极与上述光电变换层之间的第2电荷阻挡层。
10. 如权利要求9所述的光电变换元件,其中,
上述第2电荷阻挡层的电子亲和力比上述受体性半导体材料的电子亲和力小,
上述第2电荷阻挡层的电离势比上述供体性半导体材料的电离势大。
11. 一种摄像装置,其中,具备:
基板;以及
像素,包括设置于上述基板的电荷检测电路、设置在上述基板上的光电变换部、以及与上述电荷检测电路及上述光电变换部电连接的电荷积蓄节点,
上述光电变换部包括权利要求1至9中任一项所述的光电变换元件。
12. 如权利要求11所述的摄像装置,其中,
还具备电压供给电路,该电压供给电路与上述第1电极或上述第2电极电连接,对上述

第1电极及上述第2电极之间赋予电位差，

上述电压供给电路对于与上述电压供给电路连接的上述第1电极或上述第2电极，在第1期间供给第1电压，在第2期间供给与上述第1电压不同的第2电压。

13. 如权利要求12所述的摄像装置，其中，

上述第1期间的上述像素的光电变换效率与上述第2期间的上述像素的光电变换效率不同。

光电变换元件及摄像装置

技术领域

[0001] 本公开涉及光电变换元件及摄像装置。

背景技术

[0002] 使用半导体材料薄膜的光电变换元件通过将由光产生的电荷作为电信号来取出，能够用作固体摄像元件等光传感器。

[0003] 但是，在使用这样的半导体材料薄膜作为光电变换层的光电变换元件中，通过被从外部施加电压，电荷从电极注入到光电变换层，有在暗状态下流过的电流(所谓的暗电流)增加、S/N(信号噪声)比下降的问题。

[0004] 为了解决该课题，在专利文献1及专利文献2中，公开了通过在光电变换元件的电极与光电变换层之间设置电荷阻挡层来抑制暗电流的方法。作为抑制暗电流的方法，例如公开了如下技术：通过在电极与光电变换层之间设置电荷阻挡层，并规定与电荷阻挡层相邻的电极及光电变换层的能级，从而阻挡从电极的电荷注入的技术。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特许第4677314号公报

[0008] 专利文献2：日本特许第5969843号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 在上述以往技术中，有来自电极的电荷注入的抑制不充分的情况，为了使光电变换元件的S/N比提高，希望减小暗电流。

[0011] 所以，本公开的目的是提供能够减小暗电流的光电变换元件及摄像装置。

[0012] 用来解决课题的手段

[0013] 有关本公开的一技术方案的光电变换元件具备：第1电极；第2电极；光电变换层，位于上述第1电极及上述第2电极之间，包含供体性半导体材料及受体性半导体材料；以及第1电荷阻挡层，位于上述第1电极与上述光电变换层之间。上述第1电荷阻挡层包含第1材料、以及能带隙比上述第1材料窄的第2材料。上述第1材料的电子亲和力比上述第2材料的电子亲和力小。上述第1材料的电离势比上述第2材料的电离势大。

[0014] 此外，有关本公开的一技术方案的摄像装置包括：基板；以及像素，包括设置于上述基板的电荷检测电路、设置在上述基板上的光电变换部、以及与上述电荷检测电路及上述光电变换部电连接的电荷积蓄节点，上述光电变换部包括上述光电变换元件。

[0015] 发明效果

[0016] 根据本公开，能够提供能够减小暗电流的光电变换元件及摄像装置。

附图说明

- [0017] 图1是表示有关实施方式的光电变换元件的构成的概略剖视图。
- [0018] 图2是有关实施方式的光电变换元件的例示性的能带图。
- [0019] 图3是表示有关实施方式的摄像装置的电路构成的一例的图。
- [0020] 图4是表示有关实施方式的摄像装置的像素设备构造的一例的概略剖视图。
- [0021] 图5是用来说明有关实施方式的摄像装置的全局快门动作的时间图。
- [0022] 图6是表示实施例1到实施例3的光电变换元件的概略构成的图。
- [0023] 图7是表示比较例1的光电变换元件的概略构成的图。
- [0024] 图8是表示比较例2的光电变换元件的概略构成的图。

具体实施方式

[0025] (得到有关本公开的一技术方案的认识)

[0026] 在对光电变换元件设置电荷阻挡层而抑制向光电变换层的电荷注入的情况下,有通过经由存在于电荷阻挡层中的中间能级等的电荷注入而暗电流增加的情况。例如,电荷阻挡层的中间能级通过构成电荷阻挡层的材料的缔合等而产生。但是,在以往的专利文献1及专利文献2中,没有记载对于这样的经由电荷阻挡层的中间能级等的电荷注入的对策,发生暗电流的抑制不充分的情况。

[0027] 这样,本申请的发明人发现,在通过电荷阻挡层减小暗电流的情况下,通过抑制经由存在于电荷阻挡层中的中间能级的电荷注入,能够减小暗电流。

[0028] 所以,在本公开中,提供通过抑制经由存在于电荷阻挡层中的中间能级的电荷注入而能够减小暗电流的光电变换元件及摄像装置。

[0029] (本公开的概要)

[0030] 本公开的一技术方案的概要如下。

[0031] 有关本公开的一技术方案的光电变换元件具备:第1电极;第2电极;光电变换层,位于上述第1电极及上述第2电极之间,包含供体性半导体材料及受体性半导体材料;以及第1电荷阻挡层,位于上述第1电极与上述光电变换层之间。上述第1电荷阻挡层包含第1材料、以及能带隙比上述第1材料窄的第2材料。上述第1材料的电子亲和力比上述第2材料的电子亲和力小,上述第1材料的电离势比上述第2材料的电离势大。

[0032] 这样,通过第1电荷阻挡层包含相对宽的能带隙的第1材料和相对窄的能带隙的第2材料,使第1电荷阻挡层的材料的电子云彼此的相互作用变小,能够抑制中间能级的形成。结果,能够抑制从第1电极向光电变换层的经由中间能级的电荷注入。因此,有关本技术方案的光电变换元件能够减小暗电流。

[0033] 此外,例如也可以是,上述第2材料的电子亲和力比上述受体性半导体材料的电子亲和力小。

[0034] 由此,从第1电极向光电变换层的电子的移动势垒变大,能够有效地抑制从第1电极向光电变换层的电子的注入。

[0035] 此外,例如也可以是,上述第1材料的电离势比上述供体性半导体材料的电离势大。

[0036] 由此,从第1电极向光电变换层的空穴的移动势垒变大,能够有效地抑制从第1电

极向光电变换层的空穴的注入。

[0037] 此外,例如也可以是,上述第2材料的电离势与上述供体性半导体材料的电离势相同,或比上述供体性半导体材料的电离势大。

[0038] 由此,从第1电极向光电变换层的空穴的移动势垒变大,能够有效地抑制从第1电极向光电变换层的空穴的注入。

[0039] 此外,例如也可以是,上述第1材料的能带隙是3.0eV以上,上述第2材料的能带隙是2.0eV以下。

[0040] 通过使用这样的能带隙的第1材料及第2材料,能够有效地减小暗电流。

[0041] 此外,例如也可以是,上述第1材料的能带隙与上述第2材料的能带隙之差是1.0eV以上且3.0eV以下。

[0042] 通过使用成为这样的能带隙之差的第1材料和第2材料,能够有效地减小暗电流。

[0043] 此外,例如也可以是,在上述第1电荷阻挡层中,上述第1材料的重量是上述第1材料和上述第2材料的合计重量的30%以上且70%以下。

[0044] 通过第1电荷阻挡层以这样的第1材料与第2材料的比率构成,能够有效地减小暗电流。

[0045] 此外,例如也可以是,上述供体性半导体材料是供体性有机半导体材料,上述受体性半导体材料是受体性有机半导体材料。

[0046] 由此,能够容易地形成作为光电变换层的薄膜。

[0047] 此外,例如也可以是,上述光电变换元件还具备位于上述第2电极与上述光电变换层之间的第2电荷阻挡层。

[0048] 由此,能够抑制从第1电极及第2电极双方的电荷注入,更有效地减小暗电流。

[0049] 此外,例如也可以是,上述第2电荷阻挡层的电子亲和力比上述受体性半导体材料的电子亲和力小,上述第2电荷阻挡层的电离势比上述供体性半导体材料的电离势大。

[0050] 由此,从第2电极向光电变换层的电子及空穴的移动势垒变大,能够有效地抑制从第2电极向光电变换层的电子及空穴的注入。

[0051] 此外,有关本公开的一技术方案摄像装置包括:基板;以及像素,包括设置于上述基板的电荷检测电路、设置在上述基板上的光电变换部、以及与上述电荷检测电路及上述光电变换部电连接的电荷积蓄节点,上述光电变换部包括上述光电变换元件。

[0052] 由此,有关本技术方案摄像装置包含包括上述光电变换元件的光电变换部,所以能够减小暗电流。因此,在有关本技术方案摄像装置中,S/N比提高,能够得到良好的摄像特性。

[0053] 此外,例如也可以是,上述摄像装置还具备电压供给电路,该电压供给电路与上述第1电极或上述第2电极电连接,对上述第1电极及上述第2电极之间赋予电位差,上述电压供给电路对于与上述电压供给电路连接的上述第1电极或上述第2电极,在第1期间供给第1电压,在第2期间供给与上述第1电压不同的第2电压。

[0054] 由此,通过匹配于光电变换层的特性而设定第1电压和第2电压,能够将光电变换的定时和进行读出的定时分开。

[0055] 此外,例如也可以是,上述第1期间的上述像素的光电变换效率与上述第2期间的上述像素的光电变换效率不同。

[0056] 由此,在第1期间及第2期间,选择根据入射到光电变换层的光量而使电流密度的变化不同的第1电压及第2电压,例如在根据光量而电流密度的变化变小的期间将光电变换层的空穴与电子再结合,从而能够减小暗电流。

[0057] 以下,参照附图对实施方式进行说明。

[0058] 另外,以下说明的实施方式都表示包含性或具体的例子。在以下的实施方式中表示的数值、形状、构成要素、构成要素的配置及连接形态、步骤、步骤的顺序等是一例,不是限定本公开的意思。此外,以下的实施方式的构成要素中的、在表示最上位概念的独立权利要求中没有记载的构成要素,设为任意的构成要素而进行说明。此外,各图并不一定是严密地图示的。在各图中,对于实质上相同的构成赋予相同的标号,有将重复的说明省略或简略化的情况。

[0059] (实施方式)

[0060] 以下,对有关本实施方式的光电变换元件及摄像装置进行说明。

[0061] [光电变换元件]

[0062] 首先,使用图1及图2对有关本实施方式的光电变换元件进行说明。有关本实施方式的光电变换元件例如是电荷读出方式的光电变换元件。图1是表示有关本实施方式的光电变换元件10的构成的概略剖视图。

[0063] 如图1所示,光电变换元件10被支承基板1支承,具备作为一对电极的上部电极6及下部电极2、位于一对电极之间的光电变换层4、位于作为一对电极中的一个电极的上部电极6与光电变换层4之间的第1电荷阻挡层5、以及位于作为一对电极中的另一个电极的下部电极2与光电变换层4之间的第2电荷阻挡层3。另外,光电变换元件10也可以不具备第2电荷阻挡层3,而是依次层叠有下部电极2、光电变换层4、第1电荷阻挡层及上部电极6的构造。在本实施方式中,上部电极6相当于本公开的第1电极,下部电极2相当于本公开的第2电极。

[0064] 以下,对有关本实施方式的光电变换元件10的各构成要素进行说明。

[0065] 支承基板1只要是在通常的光电变换元件的支承中使用的基板即可,例如也可以是玻璃基板、石英基板、半导体基板或塑料基板等。

[0066] 下部电极2由金属、金属氮化物、金属氧化物或被赋予了导电性的多晶硅等形成。作为金属的例子,可以列举出铝、铜、钛及钨等。作为对多晶硅赋予导电性的方法的例子,可以列举出掺杂杂质。

[0067] 上部电极6例如是由透明的导电性材料形成的透明电极。作为上部电极6的材料,例如可以列举出透明导电性氧化物(TCO:Transparent Conducting Oxide)、ITO(Indium Tin Oxide)、IZO(Indium Zinc Oxide)、AZO(Aluminum-doped Zinc Oxide)、FTO(Fluorine-doped Tin Oxide)、 SnO_2 及 TiO_2 等。另外,上部电极6根据希望的透射率,也可以适当将TCO、以及铝(Al)及金(Au)等金属材料单独或组合多个而制作。

[0068] 另外,下部电极2及上部电极6的材料并不限于上述的导电性材料,也可以使用其他材料。例如,下部电极2也可以是透明电极。

[0069] 在下部电极2及上部电极6的制作中,根据使用的材料而使用各种方法。例如,在使用ITO的情况下,也可以使用电子束法、溅镀法、电阻加热蒸镀法、溶胶-凝胶法等化学反应法、氧化铟锡的分散物的涂布等方法。在此情况下,在下部电极2及上部电极6的制作中,也可以在使ITO膜成膜之后再实施UV-臭氧处理、等离子处理等。

[0070] 光电变换层4包含供体性半导体材料及受体性半导体材料。光电变换层4例如使用有机半导体材料制作。光电变换层4的制作方法例如可以使用利用旋涂等的涂布法等湿式方法、或真空蒸镀法等干式方法等。真空蒸镀法是通过在真空下进行加热而使层的材料气化并使其堆积到基板上的方法。此外,光电变换层4例如是包含供体性有机半导体材料及受体性有机半导体材料的本体异质结 (bulk-heterojunction) 结构的混合膜。光电变换层4通过包含供体性有机半导体材料及受体性有机半导体材料,能够容易地形成为薄膜。以下,具体地例示供体性有机半导体材料及受体性有机半导体材料。

[0071] 作为供体性有机半导体材料,例如可以列举出具有三芳基胺化合物、联苯胺化合物、吡啶啉化合物、苯乙烯基胺化合物、腈化合物、三苯甲烷化合物、咪唑化合物、聚硅烷化合物、噻吩化合物、酞菁化合物、花菁化合物、部花菁化合物、羊杂菁化合物 (oxonol compound)、多元胺化合物、吡啶化合物、吡咯化合物、吡啶化合物、聚亚芳基化合物、缩合芳香族碳环化合物 (例如萘衍生物、蒽衍生物、菲衍生物、并四苯衍生物、芘衍生物、二萘嵌苯衍生物及荧蒽衍生物等)、以及含氮杂环化合物作为配位体的金属络合物等。

[0072] 作为受体性有机半导体材料,例如可以列举出具有富勒烯 (例如,C₆₀富勒烯及C₇₀富勒烯等)、富勒烯衍生物 (例如,PCBM (苯基C₆₁丁酸甲酯) 及ICBA (茚C₆₀双加成物) 等)、缩合芳香族碳环化合物 (例如萘衍生物、蒽衍生物、菲衍生物、并四苯衍生物、芘衍生物、二萘嵌苯衍生物、荧蒽衍生物等)、含有氮原子、氧原子、硫原子的五元杂环化合物至七元杂环化合物 (例如吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、喹啉、喹喔啉、喹唑啉、酞嗪、噌啉、异喹啉、蝶啶、吡啶、吩嗪、菲咯啉、四唑环、吡唑、咪唑、噻唑、噁唑、吡唑、苯并咪唑、苯并三唑、苯并噁唑、苯并噻唑、呋唑、嘌呤、三唑哒嗪、三唑嘧啶、四氮茚 (tetrazaindene)、噁二唑、咪唑吡啶、吡咯烷、吡咯并吡啶、噻二唑并吡啶、二苯并氮杂卓、三苯并氮杂卓等)、聚亚芳基化合物、茛化合物、环戊二烯化合物、硅烷基化合物 (silyl compound)、以及含氮杂环化合物作为配位体的金属络合物等。

[0073] 另外,供体性有机半导体材料及受体性有机半导体材料并不限于上述例子。只要是干式及湿式的任一方法能够成膜为光电变换层的有机化合物的半导体材料,也可以使用低分子的有机化合物及高分子的有机化合物作为构成光电变换层4的供体性有机半导体材料及受体性有机半导体材料。

[0074] 此外,光电变换层4也可以包含上述以外的半导体材料作为供体性半导体材料及受体性半导体材料。光电变换层4例如也可以包含硅半导体、化合物半导体、量子点、钙钛矿材料、碳纳米管等或它们的任意两种以上的混合物作为半导体材料。

[0075] 有关本实施方式的光电变换元件10具备位于下部电极2与光电变换层4之间的第2电荷阻挡层3、以及位于上部电极6与光电变换层4之间的第1电荷阻挡层5。通过设置第2电荷阻挡层3及第1电荷阻挡层5,能够抑制从电极的电荷的注入,能够减小暗电流。

[0076] 作为在第2电荷阻挡层3及第1电荷阻挡层5中使用的材料,使用具有后述的能带的半导体材料。第2电荷阻挡层3及第1电荷阻挡层5例如由有机半导体材料形成。形成第2电荷阻挡层3及第1电荷阻挡层5的材料并不限于有机半导体材料,也可以是氧化物半导体或氮化物半导体等,也可以是其复合材料。

[0077] 此外,第1电荷阻挡层5包含第1材料和能带隙比第1材料窄的第2材料。在第1电荷阻挡层5中,第1材料的重量例如是第1材料和第2材料的合计重量的30%以上且70%以下。

另外,第1电荷阻挡层5也可以包含第1材料及第2材料以外的材料。

[0078] 图2是图1所示的光电变换元件10的例示性的能带图。在图2中用矩形表示各层的能带。

[0079] 光电变换层4接受光的照射,在内部生成电子和空穴的对。所生成的电子和空穴的对通过作用于光电变换层4的电场被分离为电子和空穴。电子和空穴分别按照电场向下部电极2侧或上部电极6侧移动。这里,将吸收光而产生的电子和空穴的对中的电子提供给另一方的材料的半导体材料是供体性半导体材料,接纳电子的半导体材料是受体性半导体材料。供体性有机半导体材料是供体性半导体材料的一例,受体性有机半导体材料是受体性半导体材料的一例。如果光电变换层4受到光的照射,则例如供体性半导体材料生成电子和空穴的对,将电子提供给受体性半导体材料。在使用不同的两种有机半导体材料的情况下,通常由接触界面处的两种有机半导体材料各自的HOMO (Highest—Occupied—Molecular—Orbital:最高占据分子轨道) 和LUMO (Lowest—Unoccupied—Molecular—Orbital:最低未占分子轨道) 的能级的相对位置决定哪种为供体性半导体材料、哪种为受体性半导体材料。在图2中表示能带的矩形中,上端是LUMO的能级,下端是HOMO的能级。

[0080] 如图2所示,在两种有机半导体材料中,真空能级与LUMO的能级的能量差即电子亲和力和力较小一方为作为供体性半导体材料的供体性有机半导体材料4A,较大一方为作为受体性半导体材料的受体性有机半导体材料4B。

[0081] 如图2所示,第2电荷阻挡层3的电子亲和力例如比光电变换层4的受体性有机半导体材料4B的电子亲和力小。由此,从下部电极2向光电变换层4的电子的移动势垒变大,能够有效地抑制从下部电极2向光电变换层4的电子的注入。

[0082] 此外,第2电荷阻挡层3的电离势例如比光电变换层4的供体性有机半导体材料4A的电离势大。由此,从下部电极2向光电变换层4的空穴的移动势垒变大,能够有效地抑制从下部电极2向光电变换层4的空穴的注入。

[0083] 第1电荷阻挡层5为了使第1电荷阻挡层5的材料电子云彼此的相互作用变小、并抑制中间能级的形成,包含能带隙相对宽的第1材料5A和能带隙相对窄的第2材料5B。第1电荷阻挡层5的第1材料5A的电子亲和力比第1电荷阻挡层5的第2材料5B的电子亲和力小。此外,第1电荷阻挡层5的第1材料5A的电离势比第1电荷阻挡层5的第2材料5B的电离势大。这样,通过第1电荷阻挡层5包含第1材料5A及第2材料5B,与第1电荷阻挡层5仅由第1材料5A或仅由第2材料5B构成等由单一的材料构成的情况相比,第1电荷阻挡层5的材料电子云彼此的相互作用变小,抑制中间能级的形成。因此,在后述的正偏压及反偏压的任一个电压施加于光电变换元件10的情况下,都可抑制经由中间能级从上部电极6向光电变换层4注入电荷。结果,能够减小光电变换元件10中的暗电流。另外,在本说明书中,假设与下部电极2相比对上部电极6施加更高的电压的情况下的电压是反向偏置、所谓的反偏压,与下部电极2相比对上部电极6施加更低的电压的情况下的电压为正向偏置、所谓的正偏压,来进行以下的说明。

[0084] 此外,通过第1电荷阻挡层5包含第1材料5A及第2材料5B,与第1电荷阻挡层5仅由较宽的能带隙的第1材料5A构成的情况相比,由光电变换层4生成的信号电荷向电极的移动不易被阻碍。因此,能够在抑制光电变换元件10的光电变换效率的下降的同时减小暗电流。

[0085] 此外,第1电荷阻挡层5的第2材料5B的电子亲和力例如比光电变换层4的受体性有

机半导体材料4B的电子亲和力小。由此,从上部电极6向光电变换层4的电子的移动势垒变大,能够有效地抑制从上部电极6向光电变换层4的电子的注入。

[0086] 此外,第1电荷阻挡层5的第1材料5A的电离势例如比光电变换层4的供体性有机半导体材料4A的电离势大。由此,从上部电极6向光电变换层4的空穴的移动势垒变大,能够有效地抑制从上部电极6向光电变换层4的空穴的注入。

[0087] 此外,第1电荷阻挡层5的第2材料5B的电离势例如与光电变换层4的供体性有机半导体材料4A的电离势相同,或比光电变换层4的供体性有机半导体材料4A的电离势大。由此,从上部电极6向光电变换层4的空穴的移动势垒变大,能够有效地抑制从上部电极6向光电变换层4的空穴的注入。

[0088] 此外,例如第1材料5A的能带隙是3.0eV以上,第2材料5B的能带隙是2.0eV以下。此外,例如第1材料5A的能带隙与第2材料5B的能带隙之差是1.0eV以上且3.0eV以下。第1材料5A的能带隙与第2材料5B的能带隙之差也可以是1.1eV以上且2.5eV以下。这里,能带隙是HOMO能级与LUMO能级的能量差,换言之是电离势与电子亲和力的能量差。

[0089] 另外,上述的各材料的能量的大小关系是一例,只要第1材料5A的电子亲和力比第2材料5B的电子亲和力小,第1材料5A的电离势比第2材料5B的电离势大,则其他的能量的大小关系也可以与上述例子不同。

[0090] 如以上这样,有关本实施方式的光电变换元件10具备作为一对电极的下部电极2及上部电极6、位于一对电极之间并由包含供体性有机半导体材料及受体性有机半导体材料的混合膜构成的光电变换层4、以及位于上部电极6与光电变换层4之间的第1电荷阻挡层5。第1电荷阻挡层5包含第1材料和能带隙比第1材料窄的第2材料。第1材料的电子亲和力比上述第2材料的电子亲和力小,第1材料的电离势比第2材料的电离势大。

[0091] 光电变换元件10通过具备这样的第1电荷阻挡层5,如上述那样能够抑制第1电荷阻挡层5中的中间能级的形成,能够减小暗电流。

[0092] [摄像装置]

[0093] 以下,参照附图,使用图3及图4对有关本实施方式的摄像装置进行说明。有关本实施方式的摄像装置例如是电荷读出方式的摄像装置。

[0094] 图3是表示有关本实施方式的摄像装置100的电路构成的一例的图。图4是表示有关本实施方式的摄像装置100中的像素24的设备构造的一例的概略剖视图。

[0095] 有关本实施方式的摄像装置100具备作为基板的一例的半导体基板40和像素24。像素24包括设置于半导体基板40的电荷检测电路35、设置在半导体基板40上的光电变换部10A、以及与电荷检测电路35及光电变换部10A电连接的电荷积蓄节点34。像素24的光电变换部10A包括上述光电变换元件10。电荷积蓄节点34积蓄由光电变换部10A得到的电荷,电荷检测电路35检测积蓄在电荷积蓄节点34中的电荷。另外,设置于半导体基板40的电荷检测电路35既可以设置在半导体基板40上,也可以直接设置在半导体基板40中。

[0096] 如图3所示,摄像装置100具备多个像素24和周边电路。摄像装置100是由1个芯片的集成电路实现的有机图像传感器,具有包括二维地排列的多个像素24的像素阵列PA。

[0097] 多个像素24二维地即在行方向及列方向上排列在半导体基板40上,形成作为像素区域的感光区域。在图3中,表示了像素24排列在2行2列的矩阵上的例子。另外,在图3中,为了图示的方便,省略了用来单独地设定像素24的灵敏度的电路(例如,像素电极控制电路)

的图示。此外,摄像装置100也可以是线传感器。在此情况下,多个像素24也可以一维地排列,另外,在本说明书中,行方向及列方向是指行及列分别延伸的方向。即,在图3中,纸面的纵向是列方向,横向是行方向。

[0098] 如图3及图4所示,各像素24包括光电变换部10A及与电荷检测电路35电连接的电荷积蓄节点34。电荷检测电路35包括放大晶体管21、复位晶体管22和地址晶体管23。

[0099] 光电变换部10A包括作为像素电极设置的下部电极2及作为对置电极设置的上部电极6。光电变换部10A包括上述的光电变换元件10。对于上部电极6,从在图3中省略了图示的电压供给电路经由对置电极信号线26施加规定的偏压。

[0100] 下部电极2连接于放大晶体管21的栅极电极21G,被下部电极2汇集的信号电荷被积蓄到位于下部电极2与放大晶体管21的栅极电极21G之间的电荷积蓄节点34中。在本实施方式中,信号电荷是空穴,但信号电荷也可以是电子。具体而言,通过对下部电极2与上部电极6之间施加逆偏压,空穴作为信号电荷被积蓄到电荷积蓄节点34。另外,在积蓄电子作为信号电荷的情况下,对下部电极2与上部电极6之间施加正偏压。

[0101] 积蓄在电荷积蓄节点34中的信号电荷作为与信号电荷的量相应的电压被施加到放大晶体管21的栅极电极21G。放大晶体管21将该电压放大,作为信号电压而由地址晶体管23有选择地读出。复位晶体管22其源极/漏极电极连接于下部电极2,将积蓄在电荷积蓄节点34中的信号电荷复位。换言之,复位晶体管22将放大晶体管21的栅极电极21G及下部电极2的电位复位。

[0102] 为了在多个像素24中有选择地进行上述动作,摄像装置100具有电源布线31、垂直信号线27、地址信号线36和复位信号线37,这些线与各像素24分别连接。具体而言,电源布线31连接于放大晶体管21的源极/漏极电极,垂直信号线27连接于地址晶体管23的源极/漏极电极。地址信号线36连接于地址晶体管23的栅极电极23G。此外,复位信号线37连接于复位晶体管22的栅极电极22G。

[0103] 周边电路包括电压供给电路19、垂直扫描电路25、水平信号读出电路20、多个列信号处理电路29、多个负载电路28和多个差动放大器32。

[0104] 电压供给电路19经由对置电极信号线26与上部电极6电连接。电压供给电路19通过向上部电极6供给电压,对上部电极6与下部电极2之间赋予电位差。电压供给电路19例如在后述的曝光期间等的第1期间供给第1电压,在非曝光期间等的第2期间供给与第1电压不同的第2电压。

[0105] 垂直扫描电路25连接于地址信号线36及复位信号线37,将配置在各行中的多个像素24以行单位选择,进行信号电压的读出及下部电极2的电位的复位。作为源极跟随器电源的电源布线31向各像素24供给规定的电源电压。水平信号读出电路20与多个列信号处理电路29电连接。列信号处理电路29经由对应于各列的垂直信号线27与配置在各列中的像素24电连接。负载电路28与各垂直信号线27电连接。负载电路28和放大晶体管21形成源极跟随器电路。

[0106] 多个差动放大器32与各列对应而设置。差动放大器32的负侧的输入端子与对应的垂直信号线27连接。此外,差动放大器32的输出端子经由与各列对应的反馈线33连接于像素24。

[0107] 垂直扫描电路25通过地址信号线36,向地址晶体管23的栅极电极23G施加对地址

晶体管23的导通及截止进行控制的行选择信号。由此,扫描并选择读出对象的行。从所选择的行的像素24将信号电压读出到垂直信号线27。此外,垂直扫描电路25经由复位信号线37向复位晶体管22的栅极电极22G施加对复位晶体管22的导通及截止进行控制的复位信号。由此,选择作为复位动作的对象的像素24的行。垂直信号线27将从由垂直扫描电路25选择的像素24读出的信号电压传递给列信号处理电路29。

[0108] 列信号处理电路29进行以相关双采样为代表的杂音抑制信号处理及模拟—数字变换(AD变换)等。

[0109] 水平信号读出电路20从多个列信号处理电路29依次将信号读出到水平共同信号线(未图示)。

[0110] 差动放大器32经由反馈线33连接于复位晶体管22的漏极电极。因而,差动放大器32在负端子接受地址晶体管23的输出值。差动放大器32进行反馈动作,以使放大晶体管21的栅极电位成为规定的反馈电压。此时,差动放大器32的输出电压值是0V或0V附近的正电压。反馈电压是指差动放大器32的输出电压。

[0111] 如图4所示,像素24包括半导体基板40、电荷检测电路35、光电变换部10A和电荷积蓄节点34(参照图3)。

[0112] 半导体基板40也可以是在形成感光区域一侧的表面设有半导体层的绝缘性基板等,例如是p型硅基板。半导体基板40具有杂质区域21D、21S、22D、22S及23S和用于像素24间的电分离的元件分离区域41。杂质区域21D、21S、22D、22S及23S例如是n型区域。这里,元件分离区域41设置在杂质区域21D与杂质区域22D之间。由此,由电荷积蓄节点34积蓄的信号电荷的泄漏被抑制。另外,元件分离区域41例如通过在规定的注入条件下进行受体的离子注入而形成。

[0113] 杂质区域21D、21S、22D、22S及23S例如是形成在半导体基板40内的扩散区域。如图4所示,放大晶体管21包括杂质区域21S及杂质区域21D和栅极电极21G。杂质区域21S及杂质区域21D分别作为放大晶体管21的例如源极区域及漏极区域发挥功能。在杂质区域21S及杂质区域21D之间,形成放大晶体管21的沟道区域。

[0114] 同样,地址晶体管23包括杂质区域23S及杂质区域21S、和与地址信号线36连接的栅极电极23G。在该例中,放大晶体管21及地址晶体管23通过共用杂质区域21S而相互电连接。杂质区域23S作为地址晶体管23的例如源极区域发挥功能。杂质区域23S具有与图3所示的垂直信号线27的连接。

[0115] 复位晶体管22包括杂质区域22D及22S、和与复位信号线37连接的栅极电极22G。杂质区域22S作为复位晶体管22的例如源极区域发挥功能。杂质区域22S具有与图3所示的复位信号线37的连接。

[0116] 在半导体基板40,以将放大晶体管21、地址晶体管23及复位晶体管22覆盖的方式层叠有层间绝缘层50。

[0117] 此外,在层间绝缘层50中可以配置布线层(未图示)。布线层例如由铜等金属形成,例如可以在其一部分中包括上述的垂直信号线27等布线。层间绝缘层50中的绝缘层的层数及配置在层间绝缘层50中的布线层所包含的层数可以任意地设定。

[0118] 在层间绝缘层50中,配置与复位晶体管22的杂质区域22D连接的接触插塞54、与下部电极2连接的接触插塞51、与放大晶体管21的栅极电极21G电连接的接触插塞53、以及将

接触插塞51、接触插塞54和接触插塞53连接的布线52。由此，复位晶体管22的杂质区域22D与放大晶体管21的栅极电极21G电连接。在图4所例示的构成中，接触插塞51、53及54、布线52、放大晶体管21的栅极电极21G以及复位晶体管22的杂质区域22D构成电荷积蓄节点34的至少一部分。

[0119] 电荷检测电路35检测由下部电极2捕捉到的信号电荷，输出信号电压。电荷检测电路35包括放大晶体管21、复位晶体管22和地址晶体管23，形成于半导体基板40。

[0120] 放大晶体管21包括形成在半导体基板40内并分别作为漏极电极及源极电极发挥功能的杂质区域21D及杂质区域21S、形成在半导体基板40上的栅极绝缘层21X、以及形成在栅极绝缘层21X上的栅极电极21G。

[0121] 复位晶体管22包括形成在半导体基板40内并分别作为漏极电极及源极电极发挥功能的杂质区域22D及杂质区域22S、形成在半导体基板40上的栅极绝缘层22X、以及形成在栅极绝缘层22X上的栅极电极22G。

[0122] 地址晶体管23包括形成在半导体基板40内并分别作为漏极电极及源极电极发挥功能的杂质区域23S、形成在半导体基板40上的栅极绝缘层23X、以及形成在栅极绝缘层23X上的栅极电极23G。杂质区域23S与放大晶体管21及地址晶体管23串联地连接。

[0123] 在层间绝缘层50上配置上述的光电变换部10A。换言之，在本实施方式中，构成像素阵列的多个像素24形成在半导体基板40上。并且，在半导体基板40上二维地配置的多个像素24形成感光区域。相邻的两个像素24间的距离(即，像素间距)例如也可以是2 μ m左右。

[0124] 光电变换部10A具备上述的光电变换元件10的结构。

[0125] 在光电变换部10A的上方形成有滤色器60，在其上方形成有微透镜61。滤色器60例如被形成为基于构图的片上滤色器(On Chip Color Filter)。滤色器60使用分散有染料或颜料的感光性树脂等。微透镜61例如被形成为片上微透镜。微透镜61使用紫外线感光材料等。

[0126] 在摄像装置100的制造中，可以使用通常的半导体制造工艺。特别是，在使用硅基板作为半导体基板40的情况下，可以使用各种硅半导体工艺来制造摄像装置100。

[0127] 此外，利用光电变换的摄像装置等的图像传感器例如广泛地使用CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor:互补金属氧化物半导体)型图像传感器。在CMOS型图像传感器中，通常采用按像素阵列的每个行依次进行曝光及信号电荷的读出的所谓卷帘快门作为信号的读出方式。但是，在卷帘快门中，曝光的开始及结束的定时按每个行而不同。因此，在拍摄了高速移动的物体时作为物体的像会得到畸变的像，或在使用了闪光灯时在图像内发生明亮度的差异。因为这样的情况，有在像素阵列中的全部像素中在相同的定时进行曝光的开始及结束的所谓全局快门功能的要求。有关本实施方式的摄像装置100也可以是以这样的全局快门方式动作的摄像装置。以下，对摄像装置100的全局快门动作进行说明。

[0128] 图5是用来说明摄像装置100的全局快门动作的时间图。

[0129] 图5示意地表示施加在光电变换部10A、具体而言施加在下部电极2与上部电极6之间的偏压的大小的时间上的变化、以及摄像装置100的像素阵列PA的各行的动作的定时。为了便于理解，仅表示了偏压的变化、以及由R0到R7表示的像素阵列PA的各行的曝光及信号读出的定时。这里，对使用空穴作为信号电荷的情况进行说明。

[0130] 在图5中表示了摄像装置100的曝光期间E、非曝光期间N及信号读出R。在本说明书中,曝光期间E是用来将通过光电变换而生成的电荷、具体而言空穴积蓄到电荷积蓄节点34的期间。即,也可以将“曝光期间”称作“电荷积蓄期间”。

[0131] 此外,在本说明书中,非曝光期间N是摄像装置100的动作中的、曝光期间E以外的期间。非曝光期间N既可以是向光电变换部10A的光的入射被遮断的期间,也可以是虽然光电变换部10A被照射光、但在电荷积蓄节点34中实质上积蓄电荷的期间。

[0132] 如图5所示,在摄像装置100中,例如在作为第2期间的一例的非曝光期间N,对上部电极6施加用来使由光电变换层4生成的空穴向电荷积蓄节点34移动的电压Vb。此外,在作为第1期间的一例的曝光期间E,对上部电极6施加能够抑制从光电变换层4向电荷积蓄节点34的电荷的移动的电压Vt。即,电压供给电路19对上部电极6供给电压,以使曝光期间E和非曝光期间N的像素24、具体而言光电变换部10A的光电变换效率不同。此外,对下部电极2,例如在非曝光期间N及曝光期间E都施加电压Va。

[0133] 例如,在曝光期间E,电压供给电路19将比电压Va大的电压Vt作为第1电压施加给上部电极6。即,通过对光电变换部10A施加反偏压,由光电变换层4生成的空穴向电荷积蓄节点34移动。此外,例如在非曝光期间N,电压供给电路19将与电压Va相同或比电压Va稍小的电压Vb作为第2电压施加给上部电极6。即,通过对光电变换部10A施加适当的大小的正偏压,抑制从光电变换层4向电荷积蓄节点34的电荷的移动。由此,在非曝光期间N,不论向光电变换部10A的光的入射量如何,实质上都不积蓄电荷。

[0134] 如图5所示,在非曝光期间N,依次进行R0到R7的各行的像素24的信号读出R。此外,曝光期间E的开始及结束的定时在R0到R7的全部行的像素24中一致。即,摄像装置100在依次进行各行的像素24的信号读出的同时,实现全局快门。

[0135] 在这样的全局快门动作中,为了进行良好的摄像,要求在曝光期间E及非曝光期间N的任一期间都减小暗电流。此外,在全局快门动作中,例如对于光电变换部10A,在曝光期间E施加反偏压,在非曝光期间N施加正偏压。由于在施加反偏压时和施加正偏压时,电流流动的方向相反,所以在进行全局快门动作的摄像装置中,要求第1电荷阻挡层5阻挡电子及空穴这两个极性的电荷的移动。有关本实施方式的摄像装置100的光电变换部10A由于具有上述的光电变换元件10,所以不论在正偏压及反偏压中的哪个电压施加于光电变换部10A的情况下,都抑制第1电荷阻挡层5中的中间能级的生成,所以能够减小暗电流。因此,摄像装置100通过具有光电变换元件10,在进行全局快门动作的情况下也能够进行良好的摄像。

[0136] 由此,根据本实施方式,能够得到能够实现暗电流的减小的光电变换元件及摄像装置。

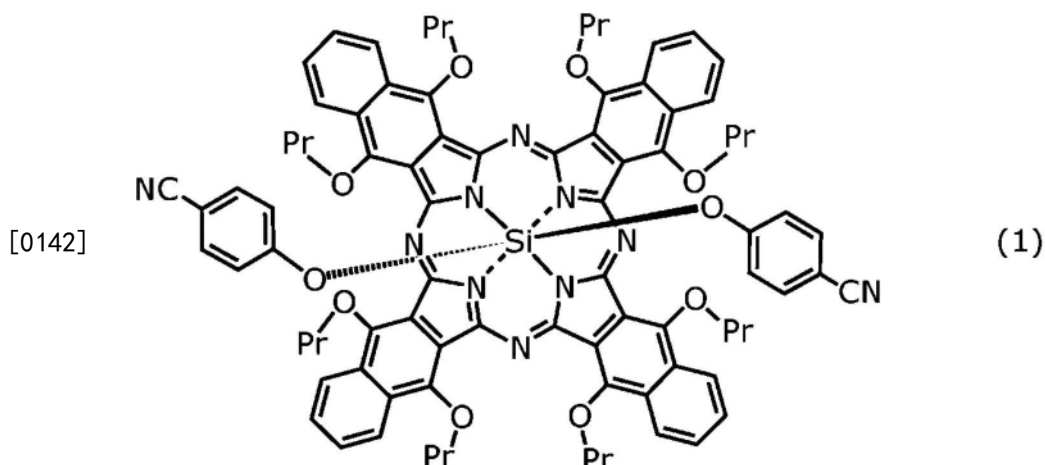
[0137] 实施例

[0138] 以下,用实施例具体地说明有关本公开的光电变换元件,但本公开完全不是仅限于以下的实施例。详细地讲,制作有关本公开的实施方式的光电变换元件及用于比较特性的光电变换元件,测量了暗电流。

[0139] (材料的合成及准备)

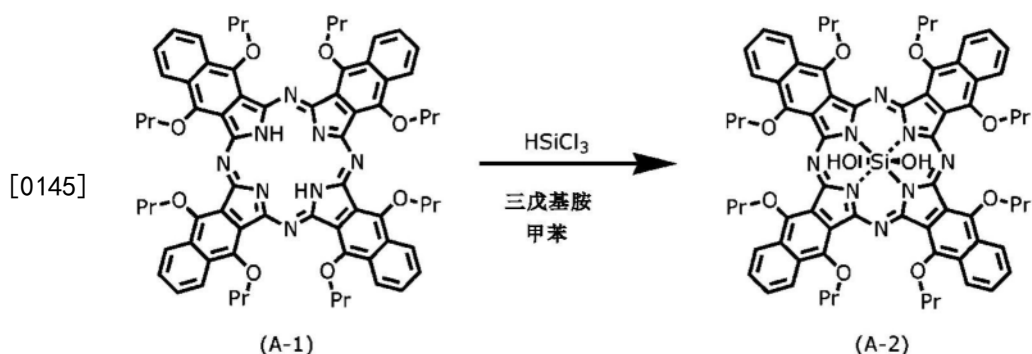
[0140] 首先,作为在光电变换层4中使用的材料,通过以下的方法合成由下述构造式(1)表示的 $(\text{OPr})_8\text{Si}(\text{O}-4-\text{CNPh})_2\text{Nc}$ 。

[0141] [化学式1]



[0143] (1) $(\text{OPr})_8\text{Si}(\text{OH})_2\text{Nc}$ (化合物 (A-2)) 的合成

[0144] [化学式2]

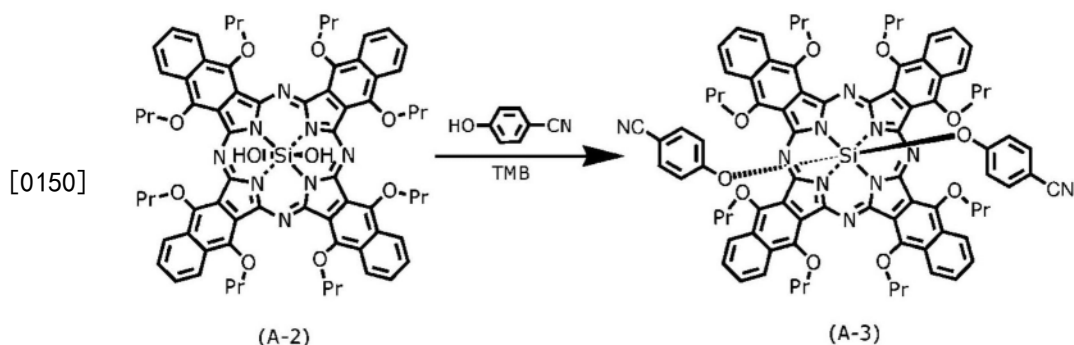


[0146] 在被用氩置换的50mL反应容器中,添加50mg的 $(\text{OPr})_8\text{H}_2\text{Nc}$ (化合物 (A-1))、5mL的三戊基胺和25mL的脱水甲苯,再添加0.5mL的 HSiCl_3 ,在90℃下加热搅拌24h。

[0147] 将反应溶液放冷至室温,对反应溶液添加蒸馏水20mL,搅拌1小时。将反应溶液用60mL的甲苯提取4次。将提取出的有机层用蒸馏水清洗后,将有机层浓缩,得到48mg的粗生成物。将得到的粗生成物用中性氧化铝柱提纯,得到褐色固体的目标化合物 $(\text{OPr})_8\text{Si}(\text{OH})_2\text{Nc}$ (化合物 (A-2))。目标化合物的获得量是25mg,获得率是49%。

[0148] (2) $(\text{OPr})_8\text{Si}(\text{O}-4\text{-CNPh})_2\text{Nc}$ (化合物 (A-3)) 的合成

[0149] [化学式3]



[0151] 接着,在被用氩置换的200mL反应容器中,添加0.75g的在上述步骤(1)中合成的 $(\text{OPr})_8\text{Si}(\text{OH})_2\text{Nc}$ (化合物 (A-2))、0.91g的4-羟基苯腈,使它们溶解到30mL的1,2,4-三甲苯(TMB)中,在180℃下加热回流3小时。在将反应溶液冷却到室温后,向反应溶液添加50mL的庚烷,使固体成分析出,将析出的固体成分滤取。将滤取的固体成分通过硅胶柱层析(展开

溶剂为甲苯:醋酸乙烯=1:1)提纯,再利用庚烷使得到的提纯物再沉淀。使得到的沉淀物在100℃下减压干燥3小时,得到目标化合物 $(\text{OPr})_8\text{Si}(\text{O}-4\text{-CNPh})_2\text{Nc}$ (化合物(A-3))。目标化合物的获得量是557mg,获得率是74%。

[0152] 得到的化合物的鉴别通过 ^1H NMR, MALDI-TOF-MS进行。将结果表示如下。

[0153] ^1H NMR(400MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 9.11(8H), 7.58(8H), 5.58(4H), 5.06(16H), 3.70(4H), 2.24(16H), 1.11(24H)

[0154] MALDI-TOF-MS实测值: $m/z=1441.82(\text{M}^+)$

[0155] 目标化合物的化学式是 $\text{C}_{86}\text{H}_{80}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{Si}$, Exact Mass是1441.82。

[0156] 根据以上的结果可以确认,通过上述合成次序,得到了目标化合物。

[0157] 此外,关于 $(\text{OPr})_8\text{Si}(\text{O}-4\text{-CNPh})_2\text{Nc}$ 以外的材料,通过购买市售品来准备。

[0158] (光电变换元件的制作)

[0159] 制作出实施例及比较例的光电变换元件。

[0160] 光电变换元件的制作全部不暴露在大气中而实施。

[0161] [实施例1]

[0162] 作为支承基板,使用设有厚度150nm的ITO膜的玻璃基板。将ITO膜作为下部电极2,在下部电极2上,作为第2电荷阻挡层3的材料,通过旋涂法涂敷VNPB(N4,N4'-二(萘-1-基)-N4,N4'-双(4-乙烯基苯基)联苯-4,4'-二胺)10mg/ml的甲苯溶液,使第2电荷阻挡层3的材料成膜。使用热板将成膜后的支承基板在200℃下加热50分钟而使VNPB交联、不溶化,由此形成第2电荷阻挡层3。另外,此时得到的第2电荷阻挡层3的膜厚大约是30nm。

[0163] 接着,通过旋涂法涂敷将作为供体性有机半导体材料4A的 $(\text{OPr})_8\text{Si}(\text{O}-4\text{-CNPh})_2\text{Nc}$ 与作为受体性半导体材料的PCBM以重量比1:9混合的30mg/ml的氯苯混合溶液,形成光电变换层4。另外,此时得到的光电变换层4的膜厚大约是150nm。

[0164] 然后,在光电变换层4上,通过真空蒸镀法经由金属制遮罩(shadow mask),将作为第1电荷阻挡层5的第1材料的9,9'-[1,1'-联苯]-4,4'-二基双[3,6-双(1,1-二甲基乙基)]-9H-咔唑、和作为第1电荷阻挡层5的第2材料的ClAlPc(Chloroaluminum Phthalocyanine:氯铝酞菁)以重量比1:2一起蒸镀,形成了第1电荷阻挡层5。另外,此时得到的第1电荷阻挡层5的膜厚大约是30nm。

[0165] 接着,在第1电荷阻挡层5上,通过溅镀法以30nm的膜厚形成ITO膜作为上部电极6后,再通过原子层堆积法在上部电极6上形成 Al_2O_3 膜作为封固膜,由此得到光电变换元件。在图6中表示实施例1的光电变换元件的概略构成。在图6中,材料A是VNPB,材料B是 $(\text{OPr})_8\text{Si}(\text{O}-4\text{-CNPh})_2\text{Nc}$,材料C是PCBM,材料D是9,9'-[1,1'-联苯]-4,4'-二基双[3,6-双(1,1-二甲基乙基)]-9H-咔唑,材料E是ClAlPc。另外,这在后述的图7及图8中也同样。

[0166] [实施例2]

[0167] 除了将作为第1电荷阻挡层5的第1材料的9,9'-[1,1'-联苯]-4,4'-二基双[3,6-双(1,1-二甲基乙基)]-9H-咔唑、和作为第1电荷阻挡层5的第2材料的ClAlPc以重量比1:1一起蒸镀以外,进行与实施例1同样的工序,得到光电变换元件。实施例2的光电变换元件的概略构成也如图6所示。

[0168] [实施例3]

[0169] 除了将作为第1电荷阻挡层5的第1材料的9,9'-[1,1'-联苯]-4,4'-二基双[3,6-

双(1,1-二甲基乙基)]-9H-咔唑、和作为第1电荷阻挡层5的第2材料的C1A1Pc以重量比2:1一起蒸镀以外,进行与实施例1同样的工序,得到光电变换元件。实施例3的光电变换元件的概略构成也如图6所示。

[0170] [比较例1]

[0171] 除了不形成第1电荷阻挡层5以外,进行与实施例1同样的工序,得到光电变换元件。在图7中表示比较例1的光电变换元件的概略构成。

[0172] [比较例2]

[0173] 除了作为第1电荷阻挡层5的材料,不使用作为第1材料的9,9'-[1,1'-联苯]-4,4'-二基双[3,6-双(1,1-二甲基乙基)]-9H-咔唑,而仅将作为第2材料的C1A1Pc通过真空蒸镀法蒸镀以外,进行与实施例1同样的工序,得到光电变换元件。在图8中表示比较例2的光电变换元件的概略构成。

[0174] (材料的电离势及电子亲和力的测量)

[0175] 对于在实施例中使用的各材料,测量电离势及电子亲和力。

[0176] 在电离势的测量中,首先,准备在ITO基板上成膜了在实施例中使用的各材料的试料。接着,对于所准备的试料,使用大气中光电子分光装置(AC-3,理研计器公司制),测量使紫外线照射的能量变化时的光电子数,将光电子开始被检测到的能量位置设为电离势。

[0177] 在电子亲和力的测量中,首先,准备在石英基板上成膜了在实施例中使用的各材料的试料。接着,对于所准备的试料,使用分光光度计(U4100,日立高新技术公司制)测量吸收光谱,根据所得到的吸收光谱的吸收端的结果,计算光学带隙。通过在上述电离势的测量中得到的电离势与计算出的光学带隙的减法运算,估算电子亲和力。

[0178] 将在实施例中使用的各材料的电离势、电子亲和力、以及电离势与电子亲和力之差即能带隙表示在表1中。

[0179] [表1]

层		材料	电离势 (eV)	电子亲和力 (eV)	能带隙 (eV)
第2电荷阻挡层		VNPB (图6中的材料A)	5.4	2.4	3.0
光电变换层	供体性有机 半导体材料	(OPr) ₈ Si(O-4-CNPh) ₂ Nc (图6中的材料B)	5.2	4.0	1.2
	受体性有机 半导体材料	PCBM (图6中的材料C)	6.2	4.3	1.9
第1电荷阻挡层	第1材料	9,9'-[1,1'-联苯]-4,4'- 二基双[3,6-双(1,1-二甲 基乙基)]-9H-咔唑 (图6中的材料D)	5.8	2.7	3.1
	第2材料	C1A1Pc (图6中的材料E)	5.5	4.0	1.5

[0181] 如表1所示,在实施例的光电变换元件中,第1电荷阻挡层5由将作为第1材料的能带隙为3.1eV的9,9'-[1,1'-联苯]-4,4'-二基双[3,6-双(1,1-二甲基乙基)]-9H-咔唑、和作为第2材料的能带隙为1.5eV的C1A1Pc混合的材料构成。即,第2材料的能带隙比第1材料的能带隙窄。

[0182] 此外,第1材料的电子亲和力是2.7eV,第2材料的电子亲和力是4.0eV。即,第1材料的电子亲和力比第2材料的电子亲和力小。此外,第1材料的电离势是5.8eV,第2材料的电离势是5.5eV。即,第1材料的电离势比第2材料的电离势大。

[0183] 此外,第2材料的电子亲和力是4.0eV,光电变换层4的受体性有机半导体材料的电子亲和力是4.3eV。即,第2材料的电子亲和力比受体性有机半导体材料的电子亲和力小。

[0184] 此外,第1材料的电离势是5.8eV,光电变换层4的供体性有机半导体材料的电离势是5.2eV。即,第1材料的电离势比供体性有机半导体材料的电离势大。

[0185] 此外,第2材料的电离势是5.5eV,光电变换层4的供体性有机半导体材料的电离势是5.2eV。即,第2材料的电离势比供体性有机半导体材料的电离势大。

[0186] 进而,本实施例的光电变换元件具备第2电荷阻挡层3,第2电荷阻挡层3的电子亲和力是2.4eV,光电变换层4的受体性有机半导体材料的电子亲和力是4.3eV。即,第2电荷阻挡层3的电子亲和力比受体性有机半导体材料的电子亲和力小。此外,第2电荷阻挡层3的电离势是5.4eV,光电变换层4的供体性有机半导体材料的电离势是5.2eV。即,第2电荷阻挡层3的电离势比供体性有机半导体材料的电离势大。

[0187] 另外,在本实施例中第1电荷阻挡层5的第2材料的电离势比光电变换层4的供体性有机半导体材料的电离势大,但也可以相同。

[0188] (暗电流的测量)

[0189] 对于实施例及比较例的光电变换元件测量暗电流。在测量中使用半导体设备参数分析器(B1500A,是德科技(Keysight Technologies)公司制)。具体而言,使施加在光电变换元件的一对电极间的偏压变化,测量暗时的电流-电压特性。

[0190] 另外,关于偏压的反向偏置及正向偏置,将对下部电极2施加负电压或对上部电极6施加正电压设为反向偏置,将对下部电极2施加正电压或对上部电极6施加负电压设为正向偏置。

[0191] 将对一对电极施加反偏压10V以及正偏压2V作为偏压时的暗电流即暗时的电流密度的测量结果表示在表2中。

[0192] [表2]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
第 1 电荷阻挡层		有	有	有	无	有
第 1 材料:第 2 材料		1:2	1:1	2:1	—	仅第 2 材料
暗电流 (mA/cm ²)	反偏压 10V 时	1.80E-06	1.75E-06	2.37E-07	3.72E-04	1.76E-06
	正偏压 2V 时	3.60E-06	1.84E-06	2.11E-06	4.28E-04	2.10E-05

[0194] 如表2所示,相对于没有第1电荷阻挡层5的构成的比较例1的光电变换元件,具备由仅第2材料的单一材料构成的第1电荷阻挡层5的构成的比较例2的光电变换元件在正偏压及反偏压的哪种电压的施加下暗电流都减小。但是,在正偏压的情况下,比较例2的光电变换元件的暗电流相对于比较例1的光电变换元件的暗电流仅减小了1位,暗电流的减小效果小。相对于此,具备由第1材料和第2材料构成的第1电荷阻挡层5的实施例1至实施例3中的光电变换元件的暗电流在正偏压及反偏压的任一电压下,相对于比较例1的光电变换元件的暗电流都减小了两位以上。进而,在第1电荷阻挡层中,第1材料的重量比第2材料的重量大的实施例3的光电变换元件的暗电流在反偏压下,相比实施例1、实施例2及比较例2的

光电变换元件的暗电流进一步减小。

[0195] 如以上这样,可以确认有关本公开的光电变换元件通过如实施例1到实施例3的光电变换元件那样具备由对能带隙宽的第1材料混合了能带隙窄的第2材料的材料构成的第1电荷阻挡层5,减小暗电流的效果变得更大。此外,在施加了正偏压及反偏压的任一电压的情况下,实施例1到实施例3的光电变换元件的暗电流都减小。因此,实施例1到实施例3的光电变换元件在被用于上述那样的以全局快门方式动作的摄像装置的情况下也是有用的。

[0196] 另外,在上述实施例中,使用9,9'-[1,1'-联苯]-4,4'-二基双[3,6-双(1,1-二甲基乙基)]-9H-咔唑作为第1电荷阻挡层5的第1材料,使用C1A1Pc作为第1电荷阻挡层5的第2材料,但第1电荷阻挡层5中也可以使用其他材料。以下,将本公开的第1材料及第2材料的具体例表示在表3中。在表3中,还一并示出了通过与在上述的“材料的电离势及电子亲和力的测量”中说明的方法同样的方法测量的各材料的电离势、电子亲和力及能带隙的值。

[0197] [表3]

	材料名	电离势 (eV)	电子亲和力 (eV)	能带隙 (eV)
[0198] 第1材料	BCP	6.4	2.9	3.5
	TAZ	6.3	2.7	3.6
	CBP	6.0	2.6	3.4
第2材料	(OPr) ₈ Si(0-4-CNPh) ₂ Nc	5.2	4.0	1.2
	DTDCTB	5.6	4.1	1.5
	SubPc	5.6	3.7	1.9

[0199] 如表3所示,作为第1材料的具体例,可以列举BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉)、TAZ(3-(联苯-4-基)-5-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑)及CBP(4,4'-双[9-二咪唑基]-2,2'-联苯)。第1材料的能带隙例如是3.0eV以上。此外,作为第2材料的具体例,可以列举(OPr)₈Si(0-4-CNPh)₂Nc、DTDCTB(2-[7-[5-[双(4-甲基苯基)氨基]-2-噻吩基]-2,1,3-苯并噻唑-4-基]亚甲基]丙二腈)及SubPc(SubPhthalocyanine:亚酞菁)。第2材料的能带隙例如是2.0eV以下。使用这样的第1材料及第2材料也能得到减小暗电流的效果。

[0200] 另外,第1材料及第2材料并不限于这些列举了具体例的材料,也可以是成为上述那样的能量的关系的有机半导体材料等的半导体材料。

[0201] 以上,基于实施方式及实施例对有关本公开的光电变换元件及摄像装置进行了说明,但本公开并不限于这些实施方式及实施例。只要不脱离本公开的主旨,对实施方式及实施例施以本领域技术人员想到的各种变形所得到的形态、以及将实施方式及实施例的一部分的构成要素组合而构建的其他形态也包含在本公开的范围中。

[0202] 例如,在上述实施方式中,第1电荷阻挡层5位于上部电极6与光电变换层4之间,但并不限于此。第1电荷阻挡层5也可以代替第2电荷阻挡层3而位于下部电极2与光电变换层4之间,第2电荷阻挡层3位于上部电极6与光电变换层4之间。在此情况下,也能得到能够减小暗电流的效果。在此情况下,下部电极2相当于本公开的第1电极,上部电极6相当于本公开的第2电极。

[0203] 产业上的可利用性

[0204] 有关本公开的光电变换元件及摄像装置例如对于在以数字摄像机为代表的摄像系统中使用的图像传感器等是有用的。

- [0205] 标号说明
- [0206] 1 支承基板
- [0207] 2 下部电极
- [0208] 3 第2电荷阻挡层
- [0209] 4 光电变换层
- [0210] 4A 供体性有机半导体材料
- [0211] 4B 受体性有机半导体材料
- [0212] 5 第1电荷阻挡层
- [0213] 5A 第1材料
- [0214] 5B 第2材料
- [0215] 6 上部电极
- [0216] 10 光电变换元件
- [0217] 10A 光电变换部
- [0218] 19 电压供给电路
- [0219] 20 水平信号读出电路
- [0220] 21 放大晶体管
- [0221] 22 复位晶体管
- [0222] 23 地址晶体管
- [0223] 21D、21S、22D、22S、23S 杂质区域
- [0224] 21G、22G、23G 栅极电极
- [0225] 21X、22X、23X 栅极绝缘层
- [0226] 24 像素
- [0227] 25 垂直扫描电路
- [0228] 26 对置电极信号线
- [0229] 27 垂直信号线
- [0230] 28 负载电路
- [0231] 29 列信号处理电路
- [0232] 31 电源布线
- [0233] 32 差动放大器
- [0234] 33 反馈线
- [0235] 34 电荷积蓄节点
- [0236] 35 电荷检测电路
- [0237] 36 地址信号线
- [0238] 37 复位信号线
- [0239] 40 半导体基板
- [0240] 41 元件分离区域
- [0241] 50 层间绝缘层
- [0242] 51、53、54 接触插塞
- [0243] 52 布线

- [0244] 60 滤色器
- [0245] 61 微透镜
- [0246] 100 摄像装置

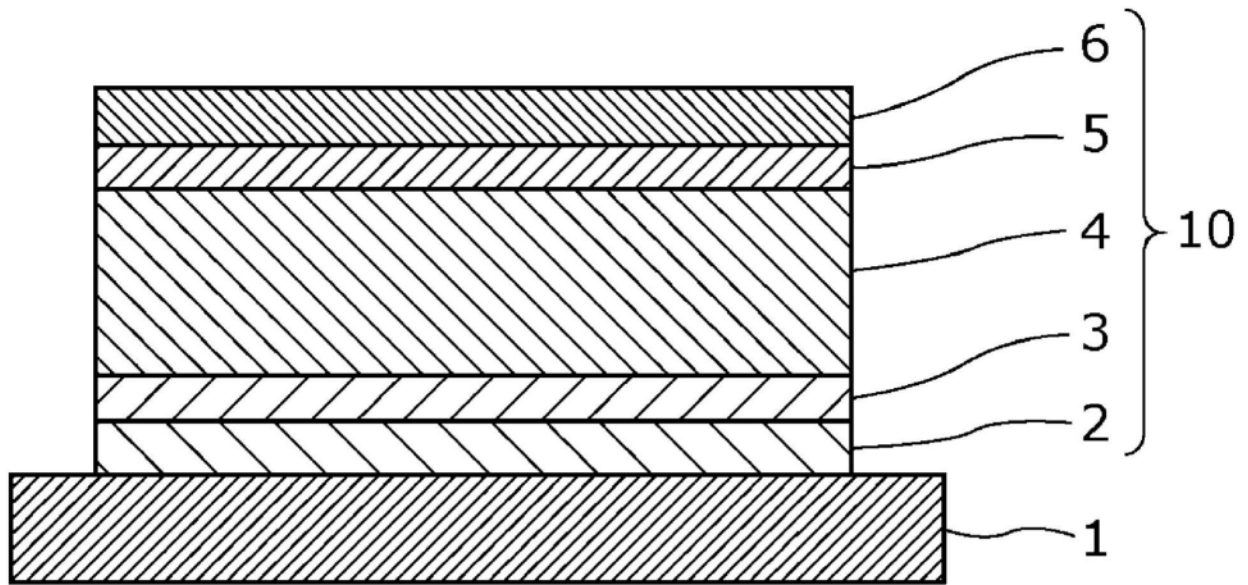


图1

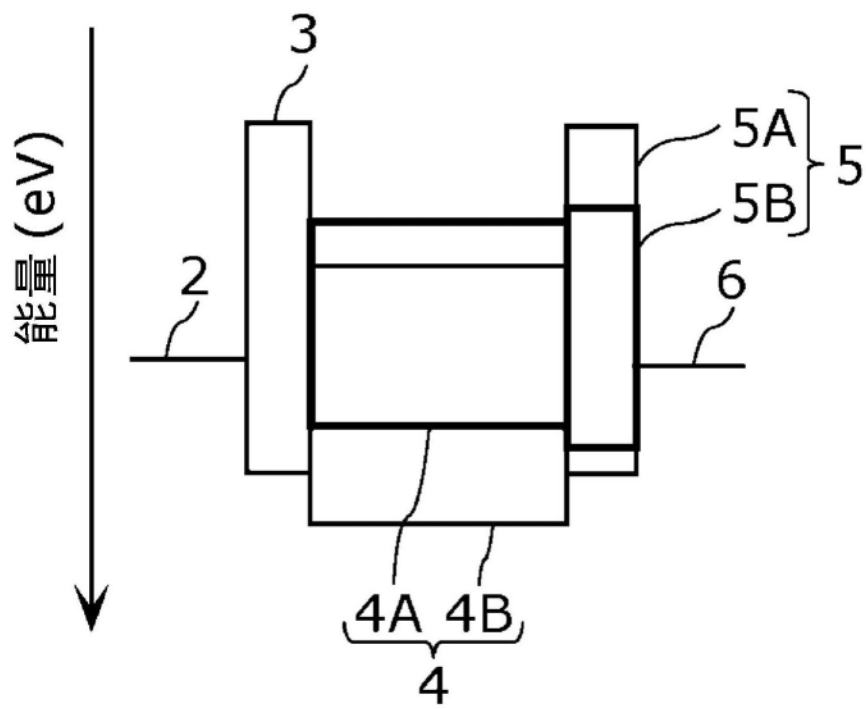


图2

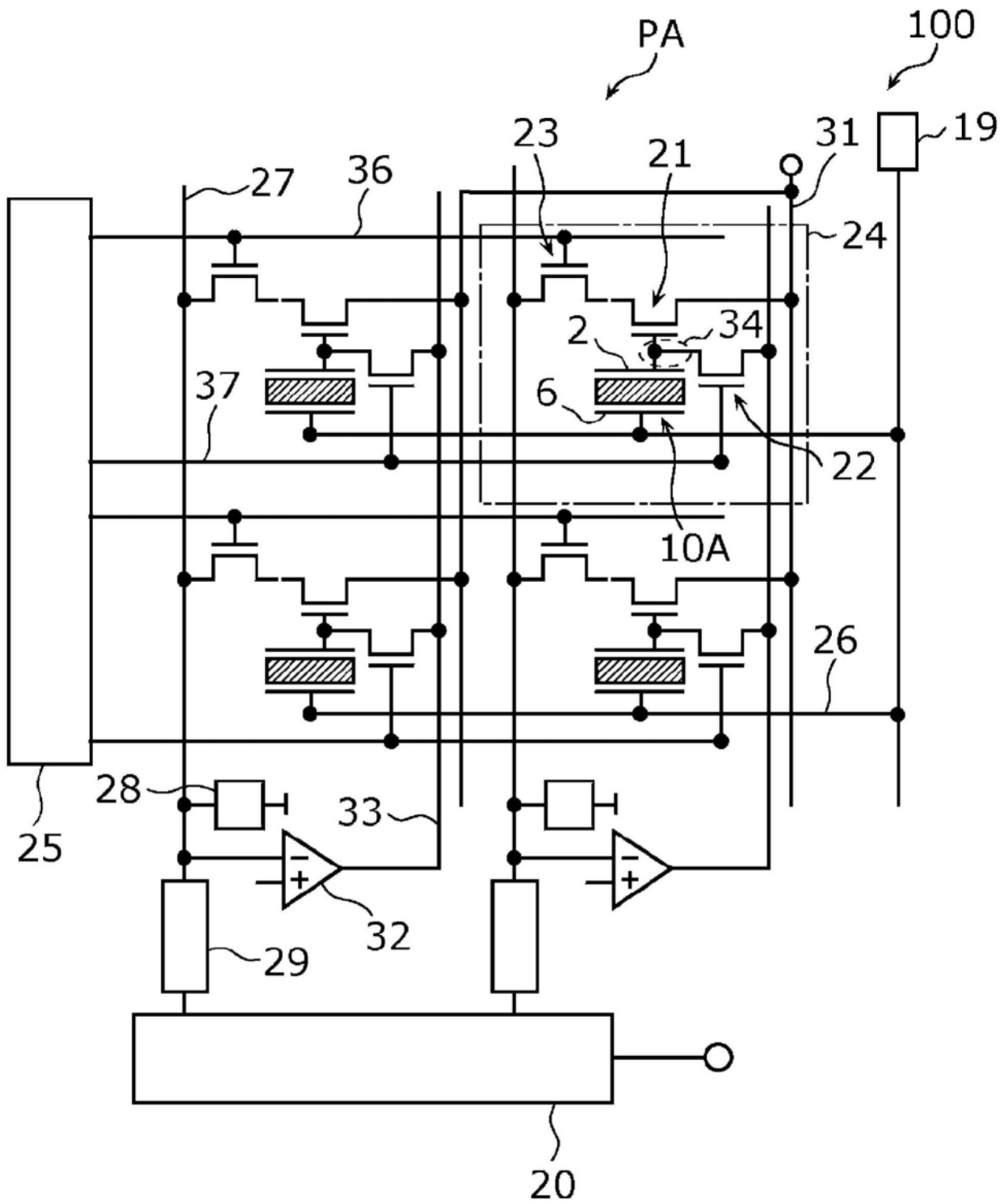


图3

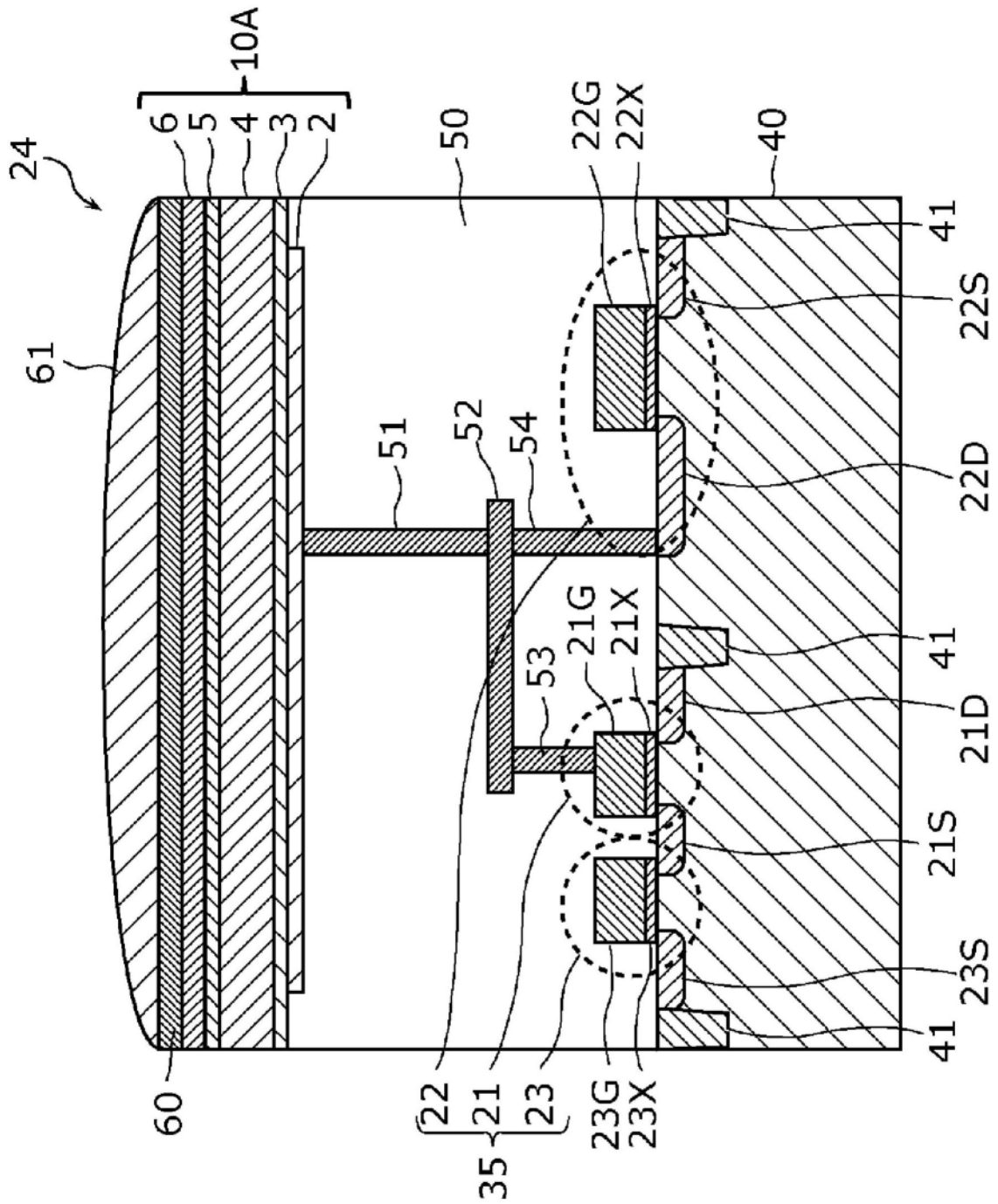


图4

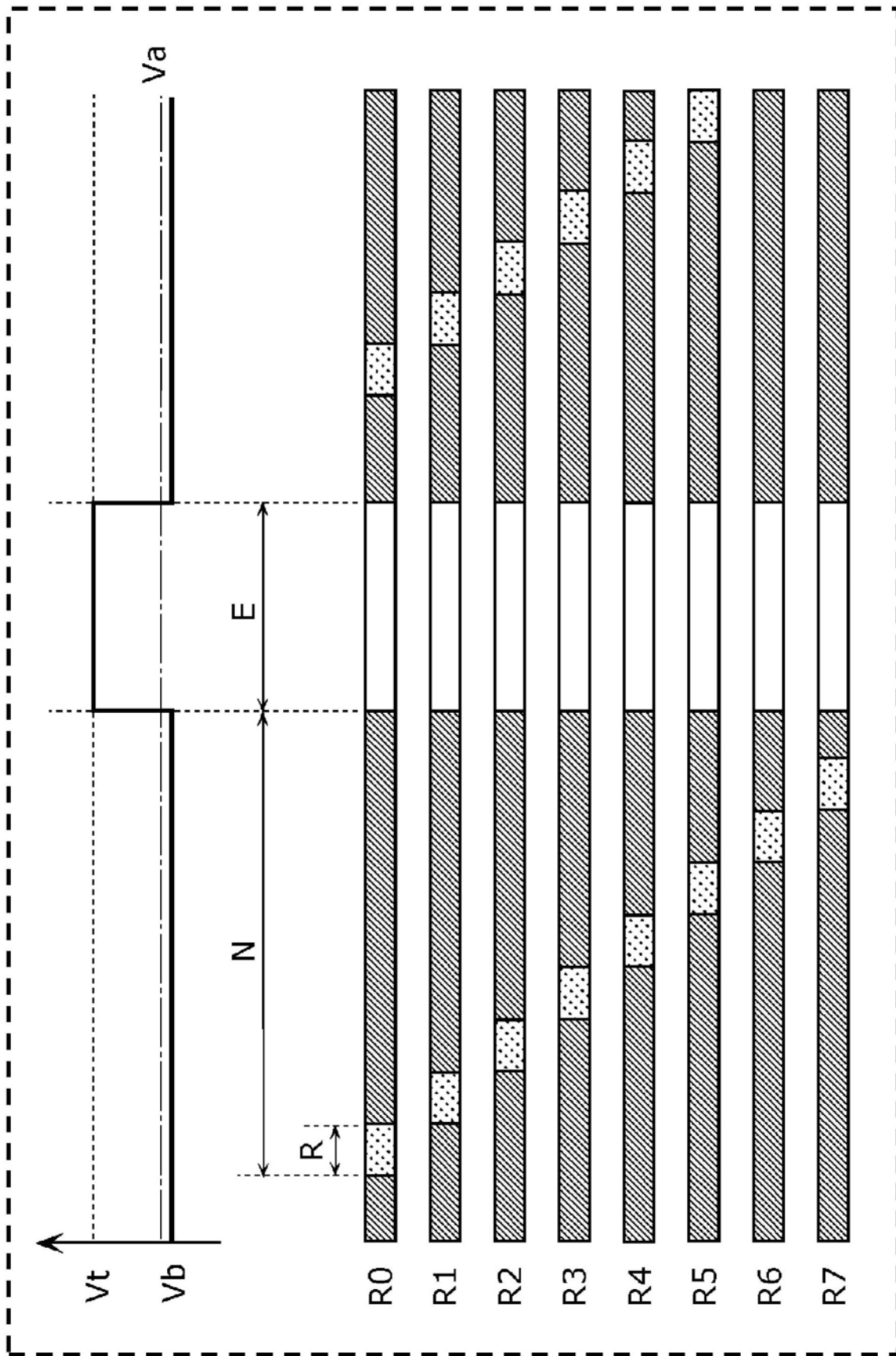


图5

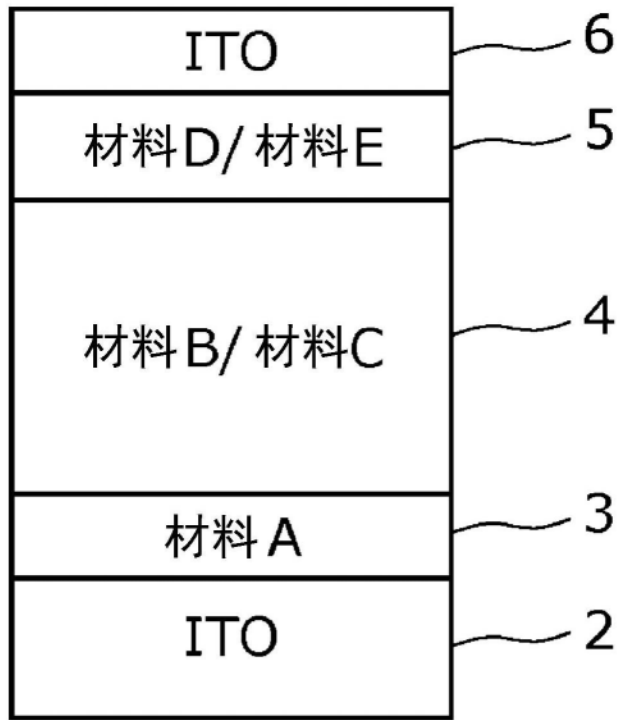


图6

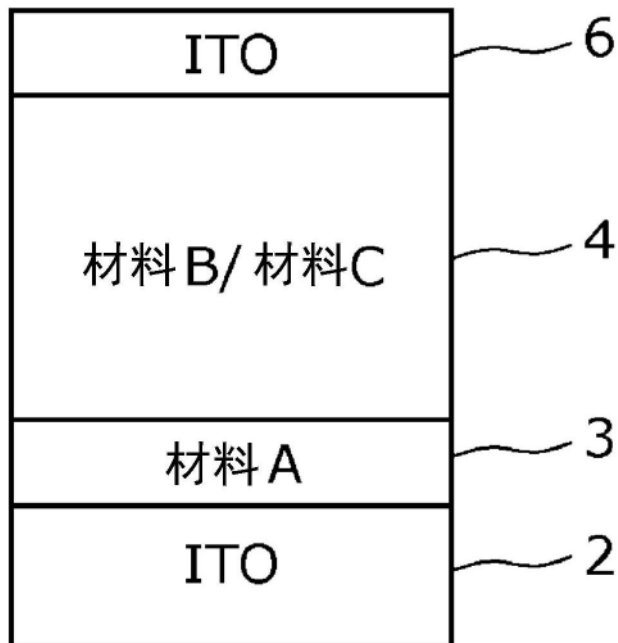


图7

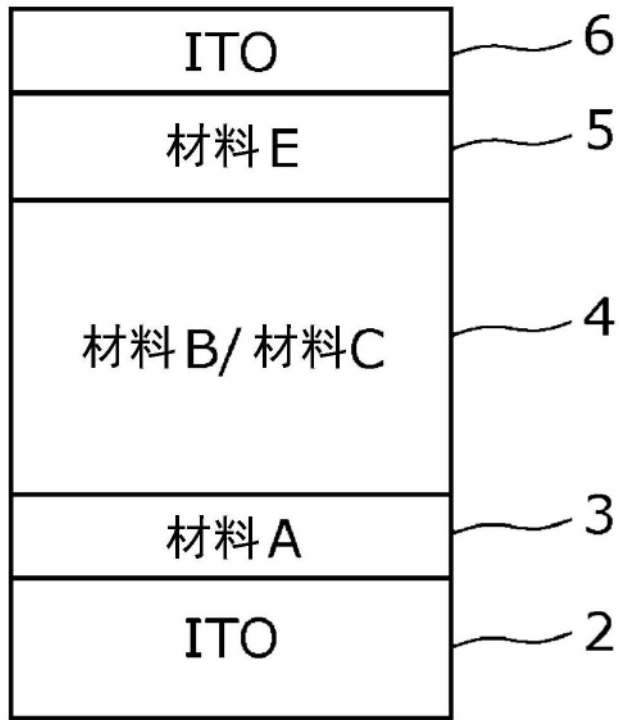


图8