(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월31일
(11) 등록번호 10-1884021
(24) 등록일자 2018년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/10 (2006.01) *H01L 27/146* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0097645
(22) 출원일자 2011년09월27일
심사청구일자 2016년06월10일
(65) 공개번호 10-2012-0031922
(43) 공개일자 2012년04월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-216102 2010년09월27일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
WO2008131313 A2
JP2008072090 A
JP2007273555 A
KR1020100101523 A

(73) 특허권자
후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고
(72) 발명자
미츠이 데츠로
일본 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
구라모토 유키
일본 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마 210반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

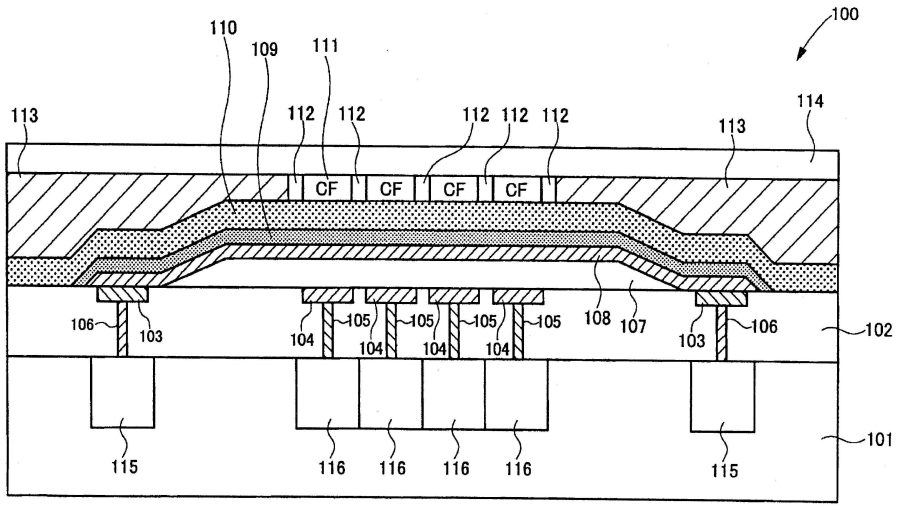
전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 방기인

(54) 발명의 명칭 **광전 변환 소자, 고체 촬상 소자, 촬상 장치, 및 광전 변환 소자의 제조 방법**

(57) 요 약

광전 변환 소자는 절연막, 제 1 전극, 수광층, 및 제 2 전극을 포함한다. 제 1 전극은 절연막 상에 형성되고 산질화 티탄으로 이루어진다. 수광층은 제 1 전극 상에 형성되고 유기 재료를 포함한다. 수광층을 형성하기 직전의 제 1 전극의 조성은, (1) 제 1 전극 전체에 함유된 산소의 양이 티탄의 양의 75 atm% 이상인 요건, 또는 (2) 제 1 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 제 1 전극의 기판 측으로부터 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 산소의 양이 티탄의 양의 40 atm% 이상인 요건을 만족한다.

대 표 도



(30) 우선권주장
JP-P-2011-169650 2011년08월02일 일본(JP)
JP-P-2011-209209 2011년09월26일 일본(JP)

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판 상에 형성되고 산화물막으로 이루어진 절연막;

상기 절연막 상에 형성된 제 1 전극;

상기 제 1 전극 상에 형성되고 유기 재료를 포함하는 수광층; 및

상기 수광층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하고:

상기 제 1 전극은 산질화 티탄으로 이루어지고,

상기 수광층을 형성하기 직전의 상기 제 1 전극의 조성은,

(1) 상기 제 1 전극 전체에 함유된 산소의 양이 티탄의 양의 75 atm% 이상인 요건, 또는

(2) 상기 제 1 전극의 상기 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 상기 제 1 전극의 상기 기판 측으로부터 상기 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 산소의 양이 티탄의 양의 40 atm% 이상인 요건

을 만족하는, 광전 변환 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 수광층을 형성하기 직전의 상기 제 1 전극의 조성은, 또한,

(3) 상기 제 1 전극 전체에 함유된 질소의 양이 티탄의 양의 73 atm% 이하인 요건, 또는

(4) 상기 제 1 전극의 상기 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 상기 제 1 전극의 상기 기판 측으로부터 상기 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 질소의 양이 티탄의 양의 90 atm% 이하인 요건

을 만족하는, 광전 변환 소자.

청구항 3

기판 상에 형성되고 산화물막으로 이루어진 절연막;

상기 절연막 상에 형성된 제 1 전극;

상기 제 1 전극 상에 형성되고 유기 재료를 포함하는 유기 재료 함유 수광층; 및

상기 수광층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하고:

상기 제 1 전극은 산질화 티탄으로 이루어지고,

상기 수광층을 형성하기 직전의 상기 제 1 전극의 조성은,

(1) 상기 제 1 전극 전체에 함유된 질소의 양이 티탄의 양의 73 atm% 이하인 요건, 또는

(2) 상기 제 1 전극의 상기 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 상기 제 1 전극의 상기 기판 측으로부터 상기 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 질소의 양이 티탄의 양의 90 atm% 이하인 요건

을 만족하는, 광전 변환 소자.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 절연막 상에 복수의 상기 제 1 전극이 배열되어 형성되고,

상기 수광층은 상기 복수의 제 1 전극을 커버하도록 형성되는, 광전 변환 소자.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수광층은 유기 재료 함유 전하 블로킹 층 및 유기 재료 함유 광전 변환 층을 포함하는, 광전 변환 소자.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 광전 변환 소자; 및

상기 수광층 내에서 발생되고 상기 제 1 전극에 의해 수집된 전하의 전하량에 따른 신호를 판독하는, 상기 기판 상에 형성된 신호 판독 회로를 포함하는, 고체 촬상 소자.

청구항 7

제 6 항에 기재된 고체 촬상 소자를 포함하는, 촬상 장치.

청구항 8

산화물막으로 이루어진 절연막을 상부에 갖는 기판, 상기 절연막 상에 형성된 제 1 전극, 상기 제 1 전극 상에 형성되고 유기 재료를 포함하는 수광층, 및 상기 수광층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하는 광전 변환 소자의 제조 방법으로서,

상기 절연막 상에 상기 제 1 전극을 형성하는 단계,

상기 제 1 전극 상에 상기 수광층을 형성하는 단계, 및

상기 수광층 상에 상기 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 제 1 전극 형성 단계에서, 상기 제 1 전극은,

(1) 상기 제 1 전극 전체에 함유된 산소의 양이 티탄의 양의 75 atm% 이상인 요건, 또는

(2) 상기 제 1 전극의 상기 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 상기 제 1 전극의 상기 기판 측으로부터 상기 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 산소의 양이 티탄의 양의 40 atm% 이상인 요건

을 만족하도록 형성되는, 광전 변환 소자의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 제 1 전극 형성 단계에서, 상기 제 1 전극은, 또한,

(3) 상기 제 1 전극 전체에 함유된 질소의 양이 티탄의 양의 73 atm% 이하인 요건, 또는

(4) 상기 제 1 전극의 상기 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 상기 제 1 전극의 상기 기판 측으로부터 상기 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 질소의 양이 티탄의 양의 90 atm% 이하인 요건

을 만족하도록 형성되는, 광전 변환 소자의 제조 방법.

청구항 10

산화물막으로 이루어진 절연막을 상부에 갖는 기판, 상기 절연막 상에 형성된 제 1 전극, 상기 제 1 전극 상에 형성되고 유기 재료를 포함하는 수광층, 및 상기 수광층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하는 광전 변환 소자의 제조 방법으로서,

상기 절연막 상에 상기 제 1 전극을 형성하는 단계,

상기 제 1 전극 상에 상기 수광층을 형성하는 단계, 및

상기 수광층 상에 상기 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 제 1 전극 형성 단계에서, 상기 제 1 전극은,

(1) 상기 제 1 전극 전체에 함유된 질소의 양이 티탄의 양의 73 atm% 이하인 요건, 또는

(2) 상기 제 1 전극의 상기 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 상기 제 1 전극의 상기 기판 측으로부터 상기 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 질소의 양이 티탄의 양의 90 atm% 이하인 요건

을 만족하도록 형성되는, 광전 변환 소자의 제조 방법.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 전극 형성 단계에서, 상기 절연막 상에 복수의 상기 제 1 전극이 배열되어 형성되고,

상기 수광층 형성 단계에서, 상기 수광층은 상기 복수의 제 1 전극을 커버하도록 형성되는, 광전 변환 소자의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 제 1 전극 형성 단계는, 상기 절연막 상에 산질화 티탄을 스퍼터링법에 의해 성막하는 단계, 상기 성막된 산질화 티탄의 막을 패터닝하는 단계, 및 패터닝한 후에, 상기 기판을 270 ℃ 이상에서 가열하는 단계를 포함하는, 광전 변환 소자의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 제 1 전극 형성 단계는, 상기 절연막 상에 산질화 티탄을 CVD (화학 기상 증착) 법에 의해 성막하는 단계, 및 상기 성막된 산질화 티탄의 막을 패터닝하는 단계를 포함하는, 광전 변환 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광전 변환 소자, 고체 촬상 소자, 촬상 장치, 및 광전 변환 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 기판 내에 포토다이오드를 갖는 일반적인 고체 촬상 소자에서는, 화소 사이즈가 미세화의 한계에 이르고 있고, 감도와 같은 성능의 향상이 어려워지고 있다. 그래서, 반도체 기판 위에 광전 변환 층을 제공하여, 개구율 100% 를 달성할 수 있도록 한 고감도의 적층형 고체 촬상 소자가 제안되어 있다 (일본 공개특허공보 2008-263178 참조).

[0003] 일본 공개특허공보 2008-263178 에 기재된 적층형 고체 촬상 소자는, 반도체 기판 위에 복수의 화소 전극이 배열되어 형성되고, 복수의 화소 전극 위에 유기 재료 함유 수광층 (적어도 광전 변환 층을 포함함) 이 형성되고, 이 수광층 위에 카운터 전극이 형성된 구성을 갖는다. 이러한 적층형 고체 촬상 소자에서는, 카운터 전극에 바이어스 전압을 인가하여, 수광층에 전계를 가하고; 수광층 내에서 발생된 전하를 화소 전극으로 이동시키고; 화소 전극에 접속된 판독 회로에 의해 상기 전하에 따른 신호를 판독한다.

[0004] 적층형 고체 촬상 소자에서는, 화소 전극, 수광층 및 카운터 전극을 형성한 후에, 예를 들면, 상기 적층 위에, 외부 공기 (예컨대, 물 또는 산소) 를 차단하기 위한 보호막, 컬러 필터 및 그외의 기능막 등을 형성하는 경우가 있을 수도 있다. 그러한 경우, 컬러 필터와 관련하여, 예를 들어, 수광층을 보호막, 컬러 필터 및 그외의 기능막을 위한 화학물질로 코팅하고, 수광층에 또한 경화를 달성하기 위해서 일반적으로 약 200 ℃의 온도에서 가열하는 가열 단계를 실시한다.

[0005] 또한, 기판 회로와 패키지를 서로 전기적으로 접속하기 위한 와이어 본딩의 경우에, 및 패키지에 대한 칩의 다

이 본딩 또는 IC 기판에 패키지를 접속하기 위한 땜납 리플로우 등의 경우에, 가열 단계를 수행한다. 게다가, 상기 와이어 본딩을 달성하기 위해, 칩 주변 등에 PAD 개구부를 제공할 필요가 있다. 그 경우에, 레지스트 패턴 형성 및 에칭이 수행되고, 수광층이 상부에 형성된 기판은 레지스트 패턴 형성 단계 및 에칭 단계의 각각에 있어서 가열 단계를 거친다.

[0006] 이상을 감안하여, 유기 재료 함유 수광층을 사용하여 고체 촬상 소자를 제조하려고 하는 경우에, 통상적인 실리콘 디바이스에 이용되고 있는 가공 방법이 활용되면, 고온의 가열 단계가 필요하고, 수광층은 이러한 가열 단계를 견디도록 요구된다.

[0007] 수광층의 내열성을 향상시키는 수법으로서, 작은 열적 변화를 갖는 재료 (예컨대, 높은 유리 전이 온도 Tg 를 갖는 재료) 의 사용이 일반적으로 적용된다. 그러나, 수광층은 내열성뿐만 아니라 높은 광전 변환 효율 및 낮은 암전류와 같은 특성도 갖도록 요구되기 때문에, 이들의 특성과 내열성을 만족할 수 있는 재료를 선택할 필요가 있다. 따라서, 수광층의 재료의 선택의 폭이 좁아진다.

[0008] 상기 서술한 바와 같이, 수광층의 내열성을 향상시키는 수법으로서, 수광층 그 자체를 개선하는 여러가지 수법이 제안되어 있다. 그러나, 수광층 이외의 구성 요소에 주목하면서 내열성을 향상시키는 어떠한 기법도 아직 알려지지 않았다.

[0009] 또한, 고체 촬상 소자에서뿐만 아니라 수광층을 사용한 태양 전지와 같은 다른 디바이스에서도, 수광층 형성 후에 가열 단계를 통해 제작되는 것이라면, 내열성에 관련한 이러한 문제가 유사하게 발생된다.

[0010] 일본 공개특허공보 2005-085933, 일본 공개특허공보 2008-072435, 및 일본 공개특허공보 2008-072589 에는, 유리 기판 상에 ITO 를 스퍼터링에 의해 성막한 후, 패터닝하여 화소 전극을 형성하고, 기판을 250 ℃에서 가열 건조시키고, 그 후, 수광층과 카운터 전극을 형성하는 광전 변환 소자의 제조 방법이 기재되어 있다.

[0011] 그러나, 이 제조 방법에서는, 오직 가열은 ITO 화소 전극을 건조시키기 위해 250 ℃에서 수행되며, 내열성 향상을 목적으로 한 것은 아니다. 또한, 내열성을 향상시키기 위한 구체적인 구성이 기재되지 않았다.

[0012] 또, 일본 공개특허공보 2009-071057 및 일본 공개특허공보 평 11-326038 에는, 화소 전극을 CVD 법에 의해 형성하는 것이 기재되어 있다. 그러나, 이들 특허 문헌에서는 내열성을 향상시키기 위한 구체적인 구성이 기재되지 않았다.

[0013] 또한, 일본 공개특허공보 2001-007367 에는, 화소 전극을 형성한 후 230 ℃ 이상에서 가열하는 제조 방법이 기재되어 있다. 그러나, 이 특허문헌에는 내열성을 향상시키기 위한 구체적인 구성이 기재되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 본 발명의 목적은, 유기 재료 함유 수광층을 포함하는 광전 변환 소자로서, 수광층의 재료에 관계없이 내열성을 향상시킬 수 있는 광전 변환 소자를 제공하는 것이다. 또, 본 발명의 다른 목적은, 이 광전 변환 소자를 구비하는 고체 촬상 소자, 이 고체 촬상소자를 구비하는 촬상 장치, 및 이 광전 변환 소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] [1] 본 발명의 일 양태에 따르면, 광전 변환 소자는 절연막, 제 1 전극, 수광층 및 제 2 전극을 포함한다. 절연막은 기판 상에 형성되고 산화물막으로 이루어진다. 제 1 전극은 절연막 상에 형성된다. 수광층은 제 1 전극 상에 형성되고 유기 재료를 포함한다. 제 2 전극은 수광층 상에 형성된다. 제 1 전극은 산질화 티탄으로 이루어진다. 수광층을 형성하기 직전의 제 1 전극의 조성은, (1) 제 1 전극 전체에 함유된 산소의 양이 티탄의 양의 75 atm% 이상인 요건, 또는 (2) 제 1 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 제 1 전극의 기판 측으로부터 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 산소의 양이 티탄의 양의 40 atm% 이상인 요건을 만족한다.

[0016] [2] 상기 [1] 의 광전 변환 소자에 있어서, 수광층을 형성하기 직전의 제 1 전극의 조성은, 또한, (3) 제 1 전극 전체에 함유된 질소의 양이 티탄의 양의 73 atm% 이하인 요건, 또는 (4) 제 1 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 제 1 전극의 기판 측으로부터 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 질소의 양이 티탄의 양의 90 atm% 이하인 요건을 만족한다.

[0017] [3] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 광전 변환 소자는 절연막, 제 1 전극, 수광층 및 제 2 전극을 포함한다. 절연막은 기판 상에 형성되고 산화물막으로 이루어진다. 제 1 전극은 절연막 상에 형성된다. 수광층은 제 1 전극 상에 형성되고 유기 재료를 포함한다. 제 2 전극은 수광층 상에 형성된다. 제 1 전극은 산질화 티탄으로 이루어진다. 수광층을 형성하기 직전의 제 1 전극의 조성은, (1) 제 1 전극 전체에 함유된 질소의 양이 티탄의 양의 73 atm% 이하인 요건, 또는 (2) 제 1 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 제 1 전극의 기판 측으로부터 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 질소의 양이 티탄의 양의 90 atm% 이하인 요건을 만족한다.

[0018] [4] 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나의 광전 변환 소자에 있어서, 절연막 상에 복수의 제 1 전극이 배열되어 형성되고, 수광층은 복수의 제 1 전극을 커버하도록 형성된다.

[0019] [5] 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나의 광전 변환 소자에 있어서, 수광층은 유기 재료 함유 전하 블로킹 층 및 유기 재료 함유 광전 변환 층을 포함한다.

[0020] [6] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 고체 촬상 소자는, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 따른 광전 변환 소자, 및 수광층 내에서 발생되고 제 1 전극에 의해 수집된 전하의 전하량에 따른 신호를 판독하는, 기판 상에 형성된 신호 판독 회로를 포함한다.

[0021] [7] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 촬상 장치는 상기 [6] 의 고체 촬상 소자를 포함한다.

[0022] [8] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 산화물막으로 이루어진 절연막을 상부에 갖는 기판, 절연막 상에 형성된 제 1 전극, 제 1 전극 상에 형성되고 유기 재료를 포함하는 수광층, 및 수광층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하는 광전 변환 소자의 제조 방법은, 제 1 내지 제 3 형성 단계를 포함한다. 제 1 형성 단계에 있어서, 절연막 상에 제 1 전극이 형성된다. 제 2 형성 단계에 있어서, 제 1 전극 상에 수광층이 형성된다. 제 3 형성 단계에 있어서, 수광층 상에 제 2 전극이 형성된다. 제 1 전극 형성 단계에서, 제 1 전극은, (1) 제 1 전극 전체에 함유된 산소의 양이 티탄의 양의 75 atm% 이상인 요건, 또는 (2) 제 1 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 제 1 전극의 기판 측으로부터 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 산소의 양이 티탄의 양의 40 atm% 이상인 요건을 만족하도록 형성된다.

[0023] [9] 상기 [8] 의 광전 변환 소자의 제조 방법에 있어서, 제 1 전극 형성 단계에서, 제 1 전극은, 또한, (3) 제 1 전극 전체에 함유된 질소의 양이 티탄의 양의 73 atm% 이하인 요건, 또는 (4) 제 1 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 제 1 전극의 기판 측으로부터 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 질소의 양이 티탄의 양의 90 atm% 이하인 요건을 만족하도록 형성된다.

[0024] [10] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 산화물막으로 이루어진 절연막을 상부에 갖는 기판, 절연막 상에 형성된 제 1 전극, 제 1 전극 상에 형성되고 유기 재료를 포함하는 수광층, 및 수광층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하는 광전 변환 소자의 제조 방법은, 제 1 내지 제 3 형성 단계를 포함한다. 제 1 형성 단계에 있어서, 절연막 상에 제 1 전극이 형성된다. 제 2 형성 단계에 있어서, 제 1 전극 상에 수광층이 형성된다. 제 3 형성 단계에 있어서, 수광층 상에 제 2 전극이 형성된다. 제 1 전극 형성 단계에서, 제 1 전극은, (1) 제 1 전극 전체에 함유된 질소의 양이 티탄의 양의 75 atm% 이하인 요건, 또는 (2) 제 1 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 제 1 전극의 기판 측으로부터 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 질소의 양이 티탄의 양의 90 atm% 이하인 요건을 만족하도록 형성된다.

[0025] [11] 상기 [8] 내지 [10] 중 어느 하나에 따른 광전 변환 소자의 제조 방법에 있어서, 제 1 전극 형성 단계에서, 절연막 상에 복수의 제 1 전극이 배열되어 형성되고, 수광층 형성 단계에서, 수광층은 복수의 제 1 전극을 커버하도록 형성된다.

[0026] [12] 상기 [11] 의 광전 변환 소자의 제조 방법에 있어서, 제 1 전극의 제 1 형성 단계는, 절연막 상에 산질화 티탄을 스퍼터링법에 의해 성막하는 단계, 성막된 산질화 티탄의 막을 패터닝하는 단계, 및 패터닝한 후에, 기판을 270 ℃ 이상에서 가열하는 단계를 포함한다.

[0027] [13] 상기 [11] 의 광전 변환 소자의 제조 방법에 있어서, 제 1 전극 형성 단계는, 절연막 상에 산질화 티탄을 CVD (화학 기상 증착) 법에 의해 성막하는 단계, 및 성막된 산질화 티탄의 막을 패터닝하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 의하면, 유기 재료 함유 수광층을 포함하는 광전 변환 소자로서, 수광층의 재료에 관계없이 내열성을

향상시킬 수 있는 광전 변환 소자를 제공할 수 있다. 또한, 이 광전 변환 소자를 구비하는 고체 촬상 소자, 이 고체 촬상 소자를 구비하는 촬상 장치, 및 이 광전 변환 소자의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1 은 본 발명의 일 실시형태를 설명하기 위한 고체 촬상 소자의 개략 구성을 나타낸 단면 모식도.

도 2 는 도 1 에 나타낸 고체 촬상 소자에서의 수광층의 바람직한 예를 나타낸 단면 모식도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 첨부 도면을 참조하여 설명한다.

[0031] 기판 상에 산화물막으로 구성된 절연막이 형성되고, 절연막 상에 형성된 화소 전극, 화소 전극 상에 형성된 유기 재료 함유 수광층, 및 수광층 상에 형성된 카운터 전극을 포함하는 광전 변환 소자에 있어서, 본 발명자들은 내열성을 향상시키는 방법에 대해 검토를 실시하였다. 그 결과, 화소 전극 각각이 산질화 티탄(TiON)으로 구성되어 있는 경우에, 동일한 수광층이 사용되더라도, 화소 전극 중의 티탄에 대한 산소 및 질소 중 적어도 하나의 비율에 의존하여, 광전 변환 소자의 내열성이 상이하다는 것을 발견하였다.

[0032] 구체적으로, 수광층을 형성하기 직전의 화소 전극의 조성이, (1) 화소 전극 전체에 함유되는 산소의 양이 티탄 양의 75 atm% 이상 (바람직하게는 85 atm% 이상, 더욱 바람직하게는 100 atm% 이상) 인 요건, 또는, (2) 화소 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 화소 전극의 기판 측으로부터 전체 두께의 2/3까지의 범위에서, 산소의 양이 티탄의 양의 40 atm% 이상 (바람직하게는 60 atm% 이상, 더욱 바람직하게는 70 atm% 이상) 인 요건을 만족할 경우, 그 위에 형성되는 수광층의 내열성이 향상된다. 화소 전극 내의 산소 비율이 너무 높으면, 도전성이 저하되기 때문에, 요건 (1) 및 (2) 모두에 있어서 산소의 양이 티탄의 양에 대해 150 atm% 이하인 것이 바람직하다.

[0033] 대안적으로, 수광층을 형성하기 직전의 화소 전극의 조성이, (3) 화소 전극 전체에 함유된 질소의 양이 티탄 양의 73 atm% 이하 (바람직하게는 65 atm% 이하, 더욱 바람직하게는 50 atm% 이하) 인 요건, 또는 (4) 화소 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 화소 전극의 기판 측으로부터 전체 두께의 2/3까지의 범위에서, 질소의 양이 티탄 양의 90 atm% 이하 (바람직하게는 80 atm% 이하, 더욱 바람직하게는 50 atm% 이하) 인 요건을 만족할 경우, 그 위에 형성되는 수광층의 내열성이 향상된다.

[0034] 본 규정에 의해 내열성이 향상되는 요인은 아직 분명하지 않지만, 상기 서술된 규정과는 상이한 조건을 갖는 TiON 이 형성된 기판에 대해 수광층을 형성할 경우에, 광전 변환 소자에 대해 나중에 수행되는 가열 단계에서의, 예컨대, 수광층에 작용하는 것과 같은, 화소 전극의 조건의 변화가 생기고, 이로써 그 작용에 의해 성능이 열화된다고 고려될 수도 있다.

[0035] 또한, 본 명세서에서 언급되는, 광전 변환 소자에 대해 나중에 수행되는 가열 단계란, 카운터 전극의 형성 이후에 수행되는, 예컨대, 컬러 필터의 경화, 와이어 본딩, 다이 본딩, 땜납 리플로우, PAD 개구부의 형성 등에서 수행되는 고온의 가열 처리 (일반적으로, 200 ℃ 이상에서의 가열 처리) 를 의미한다.

[0036] 광전 변환 소자에 대해 나중에 수행되는 가열 단계에 의해, 화소 전극 아래에 존재하는 산화물막 (예를 들면, SiO2 막) 으로부터 산소가 화소 전극에 혼입되고, 그 결과, 예를 들면, 극미량의 가스가 분출하여 수광층에 작용하고, 이로써 성능을 열화시키는 과정을 생성할 가능성이 있다고 고려될 수도 있다.

[0037] 휘발된 가스의 종류는 확실하지 않지만, 화소 전극 중의 질소의 양을 일정량 이하로 제어함으로써 수광층의 성능 열화가 억제되고; 화소 전극을 가열하기 전에 비해 화소 전극을 가열한 후에, 티탄에 대한 질소의 비율이 감소되는 사실로부터, 질소 함유 가스가 휘발된다고 예측될 수도 있다. 이 때문에, 화소 전극 중의 질소의 양을 일정량 이하로 제어하는 것이 바람직하다고 고려될 수도 있다. 따라서, 상기 요건 (3) 을 만족하는 것이 효과적이라고 고려될 수도 있다.

[0038] 또, 광전 변환 소자에 대해 나중에 수행되는 가열 단계 때에 수반하는 질소 함유 가스 성분의 휘발은, 기판 표면 상의 산화물막으로부터의 산소의 혼입으로 인해 야기된다고 고려될 수도 있다. 이 때문에, 화소 전극 전체에 뿐만 아니라 기판 표면 부근에도 질소 비율이 작은 실시형태가 취해질 수도 있다. 따라서, 상기 요건 (3) 대신에 상기 요건 (4) 를 만족하는 것이 또한 효과적이라고 고려될 수도 있다.

[0039] 또, 광전 변환 소자에 대해 나중에 수행되는 가열 단계 때에 수반하는 질소 함유 가스 성분의 휘발은, 기판 표

면 상의 산화물막으로부터의 산소의 혼입으로 인해 야기된다고 고려될 수도 있다. 이 때문에, 가열 단계 후에 화소 전극에 다량의 산소가 침입하지 않게 하기 위해, 수광층을 형성하기 직전의 화소 전극의 조성이, 상기 요건 (1) 을 만족하는 것이 효과적이라고 고려될 수도 있다.

[0040] 또, 산소의 침입은 기판 표면의 산화물막으로부터의 화소 전극으로의 산소의 혼입으로 인해 야기되는 경우가 있을 수도 있기 때문에, 화소 전극 전체에 뿐만 아니라 기판 표면 부근에도 산소 비율이 큰 실시형태가 취해질 수도 있다. 따라서, 상기 요건 (1) 대신에 상기 요건 (2) 를 만족하는 것이 효과적이라고 또한 고려될 수도 있다.

[0041] 내열성을 향상시키기 위해, 상기 요건 (1) 또는 (2) 및 상기 요건 (3) 또는 (4) 양방을 만족하는 것이, 산소의 혼입과 가스의 휘발이 발생되지 않게 효과적으로 방지한다고 고려될 수도 있기 때문에, 바람직하다.

[0042] 상기 요건 (1) 내지 (4) 중 적어도 하나를 만족하는 방법으로서는, 다음의 방법이 예시된다.

[0043] 먼저, 산화물막 (예컨대, 산화 규소) 을 실리콘 및 유리와 같은 기판 상에 형성하고; 그후, 그 위에 산질화 티탄을 스퍼터링에 의해 성막하고; 이 산질화 티탄을 포토리소그래피 및 에칭에 의해 패터닝함으로써, 복수의 화소 전극을 형성한다. 다음으로, 복수의 화소 전극을 가열하고, 그후, 복수의 화소 전극 상에 수광층 및 카운터 전극을 연속적으로 형성함으로써 광전 변환 소자를 완성한다.

[0044] 복수의 화소 전극을 가열할 때에, 카운터 전극을 형성한 후에 광전 변환 소자에 대해 수행되는 기판을 가열하는 가열 단계 중에서 가열 온도가 가장 높은 단계에서의 가열 온도보다 더 높은 온도 (바람직하게는 당해 가열 온도보다 적어도 50 ℃ 더 높은 온도, 더욱 바람직하게는 당해 가열 온도보다 적어도 100 ℃ 더 높은 온도) 에서 가열이 수행될 경우, 상기 요건 (1)~(4) 중 적어도 하나가 만족될 수 있다. 또한, 복수의 화소 전극을 가열할 때의 온도는, 270 ℃ 이상인 것이 바람직하다. 온도가 800 ℃ 를 초과할 때, 가열 단계의 환경에 산소가 존재하는 경우에, 산소가 화소 전극과 반응하여 화소 전극이 절연체가 되기 때문에, 복수의 화소 전극을 가열할 때의 온도는 800 ℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0045] 이와 같이, 화소 전극을 형성한 후에 그리고 수광층을 형성하기 전에, 후속 가열 단계에서의 가열 온도보다 더 높은 온도 (후속 가열 단계에서 화소 전극의 조성이 거의 변화하지 않는 정도의 온도) 에서 가열이 수행될 경우, 화소 전극에 충분한 양의 산소가 혼입되고, 질소가 충분히 휘발된다고 고려될 수도 있다. 그 결과, 내열성을 향상시킬 수 있는 상기 요건 (1)~(4) 중 적어도 하나가 만족될 수 있다.

[0046] 상기 요건 (1)~(4) 중 적어도 하나가 만족될 때, 카운터 전극을 형성한 후에 가열 단계를 수행하는 경우에도, 화소 전극으로의 산소의 혼입이 그만큼 일어나지 않고; 질소의 휘발도 그만큼 발생하지 않고; 예컨대, 수광층에 작용하는 것과 같은, 화소 전극의 조건의 변화가 생기지 않게 되어, 내열성이 향상된다.

[0047] 상기 요건 (1)~(4) 중 적어도 하나를 만족하는 다른 방법으로서는, 다음의 방법이 예시된다.

[0048] 산화물막 (예컨대, 산화 규소) 을 실리콘 및 유리와 같은 기판 상에 형성하고; 그후, 그 위에 산질화 티탄을 CVD법에 의해 성막하고; 이 산질화 티탄을 포토리소그래피 및 에칭에 의해 패터닝함으로써, 복수의 화소 전극을 형성한다. 다음으로, 복수의 화소 전극 상에 수광층 및 카운터 전극을 연속적으로 형성함으로써, 광전 변환 소자를 완성한다. 이 방법에 의하면, 화소 전극의 형성 후에 가열을 수행하지 않고서 상기 요건 (1)~(4) 중 적어도 하나가 만족된다.

[0049] 또한, 이상의 설명은 복수의 화소 전극을 형성하는 것을 전제로 이루어졌다. 그러나, 단일 화소 전극, 이 화소 전극 상에 배치된 수광층 및 이 수광층 상에 배치된 카운터 전극을 포함하는 광전 변환 소자에 있어서도, 상기 서술된 바와 같이 화소 전극을 가열하거나 또는 화소 전극을 CVD법에 의하여 형성함으로써, 상기 요건 (1)~(4) 중 적어도 하나가 만족될 수 있다.

[0050] 이하, 유기 재료 함유 수광층을 포함하는 광전 변환 소자를 사용한 고체 촬상 소자의 실시형태를 설명한다.

[0051] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태를 설명하기 위한 고체 촬상 소자의 개략 구성을 나타낸 단면 모식도이다. 이 고체 촬상 소자는, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, 전자 내시경 장치, 및 카메라 장착 휴대 전화와 같은 촬상 장치에 탑재되어 사용된다.

[0052] 도 1에 나타낸 고체 촬상 소자 (100) 는, 기판 (101), 절연층 (102), 접속 전극 (103), 화소 전극 (104), 접속부 (105), 접속부 (106), 수광층 (107), 카운터 전극 (108), 완충층 (109), 봉지층 (110), 컬러 필터 (111), 격벽 (112), 차광층 (113), 보호층 (114), 카운터 전극 전압 공급부 (115), 및 판독 회로 (116) 를 구비한다.

[0053] 기판 (101) 은, 유리 기판 또는 실리콘 등으로 이루어진 반도체 기판이다. 기판 (101) 상에 산화 규소로 이루어진 절연층 (102) 이 형성되어 있다. 절연층 (102) 의 표면 상에 복수의 화소 전극 (104) 가 배열되어 형성되고, 절연층 (102) 내에는 화소 전극 (104) 에 대응하여 접속 전극 (103) 이 형성되어 있다.

[0054] 수광층 (107) 은 유기 재료 함유 층이며, 적어도 광전 변환 층을 포함도록 구성된다. 광전 변환 층은, 수광된 광에 따라 전하를 발생시키는 것이다. 수광층 (107) 은 복수의 화소 전극 (104) 을 커버하도록 복수의 화소 전극 (104) 상에 제공된다. 수광층 (107) 이 화소 전극 (104) 상에 일정한 막 두께를 가지지만, 수광층 (107) 의 막 두께는 화소부 이외 (유효 화소 영역 외) 의 부분에서는 변화되더라도 문제가 없다. 수광층 (107) 의 상세한 것에 대하여는 후술한다. 또한, 수광층 (107) 은 유기 재료만으로 이루어지는 층으로 구성된 것뿐만 아니라 일부의 층이 무기 재료를 함유하는 구성도 포함한다.

[0055] 카운터 전극 (108) 은, 화소 전극 (104) 에 대향하는 전극이며, 수광층 (107) 을 커버하도록 수광층 (107) 상에 제공된다. 카운터 전극 (108) 은, 수광층 (107) 의 외측에 배치된 접속 전극 (103) 위로 연장하여 형성되고, 접속 전극 (103) 에 전기적으로 접속된다.

[0056] 광전 변환 층을 포함하는 수광층 (107) 에 광을 입사시키기 위해, 카운터 전극 (108) 은, 투명 도전성 막으로 구성되는 것이 바람직하고, 카운터 전극 (108) 을 구성하는 재료의 예는, 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 붕화물, 유기 도전성 화합물, 및 그 혼합물을 포함한다.

[0057] 그 구체예는, 산화 주석, 산화 아연, 산화 인듐, 산화 인듐 주석(ITO), 산화 인듐 아연(IZO), 산화 인듐 텅스텐(IWO), 및 산화 티탄과 같은 도전성 금속 산화물; TiN 과 같은 금속 질화물; 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 알루미늄(Al)과 같은 금속; 이러한 금속과 도전성 금속 산화물의 혼합물 또는 적층물; 폴리아닐린, 폴리티오펜, 및 폴리피롤과 같은 유기 도전성 화합물; 및 이러한 유기 도전성 화합물과 ITO의 적층물을 포함한다.

[0058] 투명 도전성 막의 재료로서는, ITO, IZO, 산화 주석, 안티몬 도핑된 산화 주석(ATO), 불소 도핑된 산화 주석(FTO), 산화 아연, 안티몬 도핑된 산화 아연(AZO), 및 갈륨 도핑된 산화 아연(GZO) 중 어느 하나가 특히 바람직하다.

[0059] 접속부 (106) 는 절연층 (102) 에 매립되어 있고, 접속 전극 (103) 과 카운터 전극 전압 공급부 (115) 를 서로 전기적으로 접속하기 위한 플러그 등이다.

[0060] 카운터 전극 전압 공급부 (115) 는 기판 (101) 에 형성되고, 접속부 (106) 및 접속 전극 (103) 을 개재하여 카운터 전극 (108) 에 소정의 전압을 인가한다.

[0061] 카운터 전극 (108) 에 인가될 전압이 고체 촬상 소자 (100) 의 전원 전압보다 더 높은 경우에는, 차지 펌프 승압 회로 등에 의해 전원 전압을 승압함으로써 상기 소정의 전압이 공급된다.

[0062] 화소 전극 (104) 은, 화소 전극 (104) 과 그 화소 전극 (104) 에 대향하는 카운터 전극 (108) 사이에 존재하는 수광층 (107) 내에서 발생된 전하를 수집하기 위한 전하 수집 전극이다.

[0063] 화소 전극 (104) 은 산질화 티탄(TiON)으로 구성되어 있다. 수광층 (107) 을 형성하기 직전의 화소 전극 (104) 의 조성은, 상기 요건 (1)~(4) 중 어느 하나, 또는 상기 요건 (1) 또는 (2) 과 상기 요건 (3) 또는 (4) 의 양방을 만족한다.

[0064] 판독 회로 (116) 는, 복수의 화소 전극 (104) 의 각각에 대응하는 기판 (101) 에 제공되고, 대응하는 화소 전극 (104) 에 의해 수집된 전하에 따른 신호를 판독한다.

[0065] 판독 회로 (116) 는, 예를 들어, CCD, MOS 회로, TFT 회로 등으로 구성되어 있고, 절연층 (102) 내에 배치된 도시되지 않은 차광층에 의해 차광되고 있다.

[0066] 완충층 (109) 은 카운터 전극 (108) 을 커버하도록 카운터 전극 (108) 상에 형성된다.

[0067] 봉지층 (110) 은 완충층 (109) 을 커버하도록 완충층 (109) 상에 형성된다.

[0068] 컬러 필터 (111) 는 봉지층 (110) 상에서 각 화소 전극 (104) 에 대향하는 위치에 형성된다.

[0069] 격벽 (112) 은, 컬러 필터들 (111) 끼리의 사이에 형성되고, 컬러 필터 (111) 의 광 투과 효율을 향상시키기 위한 것이다.

[0070] 차광층 (113) 은, 봉지층 (110) 상에서 컬러 필터 (111) 및 격벽 (112) 이 제공된 영역 이외의 영역에 형성되어 있고, 유효 화소 영역 이외의 영역에 형성된 수광층 (107) 에 광이 입사하는 것을 방지한다.

[0071] 보호층 (114) 은, 컬러 필터 (111), 격벽 (112) 및 차광층 (113) 상에 형성되어 있고, 고체 촬상 소자 (100) 전체를 보호한다.

[0072] 또한, 도 1의 예에서는, 화소 전극 (104) 및 접속 전극 (103) 이 절연층 (102) 의 표면부에 매립된 모드가 취해져 있지만, 화소 전극 (104) 및 접속 전극 (103) 이 절연층 (102) 상에 형성된 모드가 또한 취해질 수도 있다.

[0073] 또, 접속 전극 (103), 접속부 (106) 및 카운터 전극 전압 공급부 (115) 의 세트가 복수개 형성되어 있다. 그러나, 1 세트만이 제공될 수도 있다. 도 1의 예에 나타낸 바와 같이, 카운터 전극 (108) 의 양단부로부터 카운터 전극 (108) 에 전압을 공급함으로써, 카운터 전극 (108) 에서의 전압 강하가 억제될 수도 있다. 이 세트의 수는, 소자의 칩 면적을 감안하여 적절히 증감될 수도 있다.

[0074] 이하, 수광층 (107) 의 바람직한 구성에 대해 설명한다.

[0075] 도 2 는, 수광층 (107) 의 구성의 일례를 나타내는 단면이다. 도 2 에 나타낸 바와 같이, 수광층 (107) 은, 화소 전극 (104) 측에 제공된 전하 블로킹 층 (107b) 및 이 전하 블로킹 층 (107b) 상에 제공된 광전 변환 층 (107a) 을 포함한다. 전하 블로킹 층 (107b) 과 광전 변환 층 (107a) 간의 위치관계는 역으로 될 수도 있다.

[0076] 전하 블로킹 층 (107b) 은 암전류를 억제하는 기능을 갖는다. 전하 블로킹 층은 복수층에서 구성될 수도 있다. 전하 블로킹 층 (107b) 을 복수층으로 구성함으로써, 복수의 전하 블로킹 층들 간의 계면이 형성되고, 각 층에 존재하는 중간 준위에 불연속성이 생성되고, 이로써 중간 준위를 통하여 전하 담체가 이동하기 어려워지고, 암전류가 강하게 억제될 수 있다.

[0077] 광전 변환 층 (107a) 은 p형 유기 반도체와 n형 유기 반도체를 포함한다. p형 유기 반도체와 n형 유기 반도체를 접합시켜 도너/억셉터 계면을 형성함으로써, 여기자 해리 효율이 증가될 수 있다. 이 때문에, p형 유기 반도체와 n형 유기 반도체가 접합된 구성을 갖는 광전 변환 층 (107a) 은 높은 광전 변환 효율을 발현한다. 특히, p형 유기 반도체와 n형 유기 반도체가 혼합된 광전 변환 층 (107a) 은, 접합 계면이 증대되어, 광전 변환 효율이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0078] p형 유기 반도체(화합물)는 도너성 유기 반도체이며, 주로 정공 수송성 유기 화합물로 대표되고 전자를 공여하기 쉬운 성질을 갖는 유기 화합물을 의미한다. 더욱 상세하게, p형 유기 반도체는 2개의 유기 재료를 서로 접촉시킬 때에 보다 작은 이온화 포텐셜을 갖는 유기 화합물을 지칭한다. 따라서, 도너성 유기 화합물에 대해, 전자 공여성을 갖는 유기 화합물이라면 임의의 유기 화합물이 사용될 수도 있다. 사용가능한 화합물의 예는, 트리아릴아민 화합물, 벤지딘 화합물, 피라졸린 화합물, 스티릴아민 화합물, 히드라존 화합물, 트리페닐메탄 화합물, 카르바졸 화합물, 폴리실란 화합물, 티오펜 화합물, 프탈로시아닌 화합물, 시아닌 화합물, 메로시아닌 화합물, 옥소놀 화합물, 폴리아민 화합물, 인돌 화합물, 피롤 화합물, 피라졸 화합물, 폴리아릴렌 화합물, 축합 방향족 탄소환 화합물 (예컨대, 나프탈렌 유도체, 안트라센 유도체, 페난트렌 유도체, 테트라센 유도체, 피렌 유도체, 페릴렌 유도체, 플루오란텐 유도체 등), 및 질소 함유 헤테로환 화합물을 배위자로서 갖는 금속 착물을 포함한다. 또한, 화합물은 상기 서술된 것들에 한정되지 않으며, n형(억셉터성) 화합물로서 사용된 유기 화합물의 이온화 포텐셜보다 더 작은 이온화 포텐셜을 갖는 것이라면, 도너성 유기 반도체로서 사용될 수도 있다.

[0079] n형 유기 반도체(화합물)는 억셉터성 유기 반도체이며, 주로 전자 수송성 유기 화합물로 대표되고 전자를 수용하기 쉬운 성질을 갖는 유기 화합물을 의미한다. 더욱 상세하게, n형 유기 반도체는, 2개의 유기 재료를 서로 접촉시킬 때에 보다 큰 전자 친화력을 갖는 유기 화합물을 지칭한다. 따라서, 억셉터성 유기 화합물에 대해, 전자 수용성을 갖는 유기 화합물이라면 임의의 유기 화합물이 사용될 수도 있다. 사용가능한 화합물의 예는, 축합 방향족 탄소환 화합물 (예컨대, 나프탈렌 유도체, 안트라센 유도체, 페난트렌 유도체, 테트라센 유도체, 피렌 유도체, 페릴렌 유도체, 플루오란텐 유도체 등), 질소 원자, 산소 원자 또는 황 원자를 함유하는 5~7원의 헤테로환 화합물 (예컨대, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 프탈라진, 신놀린, 이소퀴놀린, 프테리딘, 아크리딘, 페나진, 페난트롤린, 테트라졸, 피라졸, 이미다졸, 티아졸, 옥사졸, 인다졸, 벤즈이미다졸, 벤조트리아졸, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 카르바졸, 푸린, 트리아졸피리다진, 트리아졸피리미딘, 테트라자인덴, 옥사디아졸, 이미다조피리딘, 피라진, 피롤로피리딘, 티아디아졸로피리딘, 디벤즈아제핀, 트리벤즈아제핀등), 폴리아릴렌 화합물, 플루오렌 화합물, 시클로펜타디엔

화합물, 실릴 화합물, 및 질소 함유 헤테로환 화합물을 배위자로서 갖는 금속 착물을 포함한다. 또한, 화합물은 상기 서술된 것들에 한정되지 않으며, p형(도너성) 화합물로서 사용된 유기 화합물의 이온화 포텐셜보다 더 큰 이온화 포텐셜을 갖는 것이라면, 억셉터성 유기 반도체로서 사용될 수도 있다.

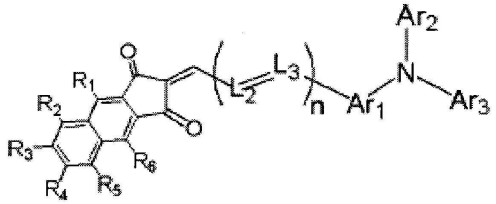
[0080] p형 유기 반도체 또는 n형 유기 반도체로서, 임의의 유기 색소가 사용될 수도 있다. 그 바람직한 예는, 시아닌 색소, 스티릴 색소, 헤미시아닌 색소, 메로시아닌 색소 (제로-메틴 메로시아닌(심플 메로시아닌)을 포함함), 3핵 메로시아닌 색소, 4핵 메로시아닌 색소, 로다시아닌 색소, 컴플렉스 시아닌 색소, 컴플렉스메로시아닌 색소, 알로폴라 색소, 옥소놀 색소, 헤미옥소놀 색소, 스쿠아리움 색소, 크로코늄 색소, 아사메틴 색소, 쿠마린 색소, 알릴리덴 색소, 안트라퀴논 색소, 트리페닐메탄 색소, 아조 색소, 아조메틴 색소, 스피로 화합물, 메탈로센 색소, 플루오레논 색소, 풀기드 색소, 페릴렌 색소, 페리논 색소, 페나진 색소, 페노티아진 색소, 퀴논 색소, 디페닐메탄 색소, 폴리엔 색소, 아크리딘 색소, 아크리디논 색소, 디페닐아민 색소, 퀴나크리돈 색소, 퀴노프탈론 색소, 페녹사진 색소, 프탈로페릴렌 색소, 디케토피롤로피롤 색소, 디옥산 색소, 포르피린 색소, 클로로필 색소, 프탈로시아닌 색소, 금속 착물 색소, 및 축합 방향족 탄소환 색소 (예컨대, 나프탈렌 유도체, 안트라센 유도체, 페난트렌 유도체, 테트라센 유도체, 피렌 유도체, 페릴렌 유도체, 플루오란텐 유도체) 를 포함한다.

[0081] n형 유기 반도체로서, 우수한 전자 수송성을 갖는 플러렌 또는 플러렌 유도체를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 명세서에서 언급되는 플러렌이란, 플러렌 C60, 플러렌 C70, 풀러렌 C76, 플러렌 C78, 플러렌 C80, 플러렌 C82, 플러렌 C84, 플러렌 C90, 플러렌 C96, 플러렌 C240, 플러렌 C540, 믹스드 플러렌, 또는 플러렌 나노튜브를 나타내며; 본 명세서에서 언급되는 플러렌 유도체란 이러한 플러렌에 치환기가 부가된 화합물을 나타낸다.

[0082] 광전 변환 층 (107a) 이 플러렌 또는 플러렌 유도체를 함유하는 경우, 광전 변환으로 인해 발생된 전자가 플러렌 분자 또는 플러렌 유도체 분자를 통해 화소 전극 (104) 또는 카운터 전극 (108) 으로 빨리 수송될 수 있다.
플러렌 분자 또는 플러렌 유도체 분자가 늘어선 상태로 전자의 경로가 형성되는 경우, 전자 수송성이 향상되어, 광전 변환 소자의 고속 응답성이 실현 가능해진다. 이를 달성하기 위해, 플러렌 또는 플러렌 유도체는 광전 변환 층 (107a) 에 40% 이상의 함유량으로 포함되어 있는 것이 바람직하다. 사실상, 플러렌 또는 플러렌 유도체의 함유량이 너무 많으면, p형 유기 반도체의 함유량이 감소되고, 접합 계면이 작아져서, 여기자 해리 효율이 저하된다.

[0083] 광전 변환 층 (107a) 에 있어서 플러렌 또는 플러렌 유도체와 함께 혼합되는 p형 유기 반도체로서 일본특허 4213832 등에 기재된 트리아릴아민 화합물을 사용하는 것은, 광전 변환 소자의 고 SN비를 발현시키기 때문에, 특히 바람직하다. 광전 변환 층 (107a) 내의 플러렌 또는 플러렌 유도체의 비율이 너무 크면, 트리아릴아민 화합물의 함유량이 작아져서, 입사광의 흡수량이 저하된다. 이에 따라, 광전 변환 효율이 감소된다. 따라서, 광전 변환 층 (107a) 에 포함될 플러렌 또는 플러렌 유도체의 함유량은 85% 이하인 조성이 바람직하다.

[0084] 광전 변환 층 (107a) 에 사용되는 p형 유기 반도체로서 하기 일반식(1) 에 의해 나타낸 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.



[0085] … 식(1)

[0086] 상기 식에서, L2 및 L3 은 각각 메틴기를 나타낸다. n는 0~2의 정수를 나타낸다. Ar1은 2가의 치환된 아릴렌기 또는 무치환된 아릴렌기를 나타낸다. Ar2 및 Ar3 은 각각 독립적으로 치환된 아릴기, 무치환된 아릴기, 치환된 알킬기, 무치환된 알킬기, 치환된 헤테로아릴기, 또는 무치환된 헤테로아릴기를 나타낸다. 또, R1~R6는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환된 알킬기, 무치환된 알킬기, 치환된 아릴기, 무치환된 아릴기, 치환된 헤테로아릴기, 또는 무치환된 헤테로아릴기를 나타내고, 인접하는 기가 서로 결합해 고리를 형성할 수도 있다.

[0087] Ar1에 의해 나타낸 아릴렌기는, 바람직하게는 탄소수 6~30의 아릴렌기이며, 보다 바람직하게는 탄소수 6~18의 아릴렌기이다. 아릴렌기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기를 가질 수도 있는

탄소수 6~18의 아릴렌이다. Ar1에 의해 나타낸 아릴렌기의 예는, 페닐렌기, 나프틸렌기, 메틸페닐렌기, 및 디메틸페닐렌기를 포함한다. 이들 중에서도, 페닐렌기 또는 나프틸렌기가 바람직하고, 페닐렌기가 보다 바람직하다.

[0088] Ar2 및 Ar3에 의해 나타낸 아릴기는 각각 독립적으로, 바람직하게는 탄소수 6~30의 아릴기이며, 보다 바람직하게는 탄소수 6~18의 아릴기이다. 아릴기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 6~18의 아릴기를 가질 수도 있는 탄소수 6~18의 아릴기이다. Ar2 및 Ar3에 의해 나타낸 각각의 아릴기의 예는, 페닐기, 나프틸기, 톨릴기, 안트릴기, 디메틸페닐기, 및 비페닐기를 포함한다. 이들 중에서도, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다. n는 0 또는 1이 바람직하다.

[0089] Ar2 및 Ar3 각각에 의해 나타낸 알킬기는, 바람직하게는 탄소수 1~6의 알킬기, 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기이다. Ar2 및 Ar3 각각에 의해 나타낸 알킬기의 예는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, 및 t-부틸기를 포함한다. 이들 중에서도, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0090] Ar2 및 Ar3에 의해 나타낸 헤테로아릴기는 각각 독립적으로, 바람직하게는 탄소수 3~30의 헤테로아릴기이며, 보다 바람직하게는 탄소수 3~18의 헤테로아릴기이다. 헤테로아릴기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 6~18의 아릴기를 가질 수도 있는 탄소수 3~18의 헤테로아릴기이다. 또, Ar2 및 Ar3 각각에 의해 나타낸 헤테로아릴기는 축합된 고리 구조일 수도 있다. 축합된 고리 구조는, 푸란 고리, 티오펜 고리, 셀레노펜 고리, 실롤 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리미딘 고리, 옥사졸 고리, 티아졸 고리, 트리아졸 고리, 옥사디아졸 고리, 및 티아디아졸 고리 중에서 선택된 고리의 조합 (고리는 서로 동일할 수도 있음) 으로 이루어진 것이 바람직하다. 이들 중에서도, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 벤조티오펜 고리, 디벤조티오펜 고리, 티에노티오펜 고리, 비티에노벤젠 고리, 비티에노티오펜 고리가 바람직하다.

[0091] R1~R6 각각에 의해 나타낸 알킬기는, 바람직하게는 탄소수 1~6의 알킬기이며, 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기이다. R1~R6 각각에 의해 나타낸 알킬기의 예는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, 및 t-부틸기를 포함한다. R1~R6 각각은 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0092] n은 0 또는 1이 바람직하다.

[0093] R1~R6에 의해 나타낸 헤테로아릴기는 각각 독립적으로, 바람직하게는 탄소수 3~30의 헤테로아릴기이며, 보다 바람직하게는 탄소수 3~18의 헤테로아릴기이다. 헤테로아릴기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 6~18의 아릴기를 가질 수도 있는 탄소수 3~18의 헤테로아릴기이다. 또, R1~R6 각각에 의해 나타낸 헤테로아릴기는 5원, 6원 또는 7원의 고리 또는 그 축합 고리로 이루어진 헤테로아릴기가 바람직하다. 헤테로아릴기에 포함되는 헤테로 원자의 예는, 산소 원자, 황 원자, 및 질소 원자를 포함한다.
헤테로아릴기를 구성하는 고리의 구체예는, 푸란 고리, 티오펜 고리, 피롤 고리, 피롤린 고리, 피롤리딘 고리, 옥사졸 고리, 이소옥사졸 고리, 티아졸 고리, 이소티아졸 고리, 이미다졸 고리, 이미다졸린 고리, 이미다졸리딘 고리, 피라졸 고리, 피라졸린 고리, 피라졸리딘 고리, 트리아졸 고리, 푸라잔 고리, 테트라졸 고리, 피란 고리, 티인 고리, 피리딘 고리, 피페리딘 고리, 옥사진 고리, 모르폴린 고리, 티아진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리, 피페라진 고리, 및 트리아진 고리를 포함한다.

[0094] 축합된 고리의 예는, 벤조푸란 고리, 이소벤조푸란 고리, 벤조티오펜 고리, 인돌 고리, 인돌린 고리, 이소인돌 고리, 벤조옥사졸 고리, 벤조티아졸 고리, 인다졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 프탈라진 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴녹살린 고리, 디벤조푸란 고리, 카르바졸 고리, 크산텐 고리, 아크리딘 고리, 페난트리딘 고리, 페난트롤린 고리, 페나진 고리, 페녹사진 고리, 티안트렌 고리, 티에노티오펜 고리, 인돌리진 고리, 퀴놀리딘 고리, 퀴누클리딘 고리, 나프트리딘 고리, 푸린 고리, 및 프테리딘 고리를 포함한다.

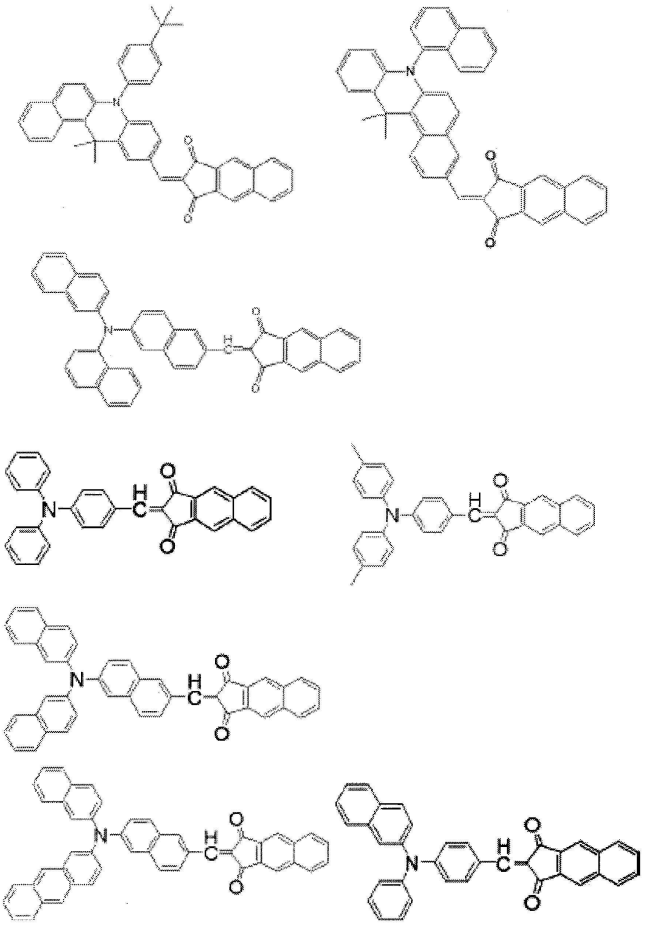
[0095] R1~R6에 의해 나타낸 아릴기는 각각 독립적으로, 바람직하게는 탄소수 6~30의 아릴기이며, 보다 바람직하게는 탄소수 6~18의 아릴기이다. 아릴기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 6~18의 아릴기를 가질 수도 있는 탄소수 6~18의 아릴기이다. R1~R6 각각에 의해 나타낸 아릴기의 예는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 피레닐기, 페난트레닐기, 메틸페닐기, 디메틸페닐기, 및 비페닐기를 포함한다. 이들 중에서도, 페닐기, 나프틸기 또는 안트라세닐기가 바람직하다.

[0096] Ar1, Ar2, Ar3, 및 R1~R6 중에서 인접하는 치환기는 서로 연결되어 고리를 형성할 수도 있다. 형성되는 고

리의 바람직한 예는, 시클로헥센 고리, 시클로펜텐 고리, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 티오펜 고리, 및 피란 고리를 포함한다.

[0097] Ar2, Ar3, 및 R1~R6 각각이 치환기를 갖는 경우에, 치환기의 예는, 할로겐 원자, 알킬기 (메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, t-부틸기, 시클로알킬기, 비시클로알킬기, 및 트리시클로 알킬기를 포함함), 알케닐기 (시클로알케닐기 및 비시클로알케닐기를 포함함), 알키닐기, 아릴기, 헤테로환기 (헤테로 고리기라고도 함), 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 카르복시기, 알콕시기, 아릴옥시, 실릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, 카르바모일옥시기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아미노기 (아닐리노기를 포함함), 암모니오기, 아실아미노기, 아미노카르보닐아미노기, 알콕시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 술파모일아미노기, 알킬- 및 아릴술포닐아미노기, 메르캅토기, 알킬티오기, 아릴티오기, 헤테로환 티오기, 술파모일기, 술포기, 알킬- 및 아릴술피닐기, 알킬- 및 아릴술포닐기, 아실기, 아릴옥시카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 아릴 및 헤테로환 아조기, 이미드기, 포스피노기, 포스피닐기, 포스피닐옥시기, 포스피닐아미노기, 포스포노기, 실릴기, 히드라지노기, 우레이도기, 보론산기 (-B(OH)2), 포스파토기 (-OPO(OH)2), 술파토기 (-OSO3H), 및 그외 공지된 치환기를 포함한다.

[0098] 이하에, 일반식(1)에 의해 나타낸 화합물의 구체예를 나타내지만, 본 발명이 여기에 한정되는 것으로 파악되지 않아야 한다.



[0099]

[0100] 전하 블로킹 층 (107b) 에 대해, 전자 공여성 유기 재료가 사용될 수 있다. 구체적으로, 사용가능한 저분자량 재료의 예는, N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(TPD) 및 4,4'-비스[N-(나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐 (α-NPD) 과 같은 방향족 디아민 화합물, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 이미다졸, 이미다졸론, 스틸벤 유도체, 피라졸린 유도체, 테트라히드로이미다졸, 폴리아릴알칸, 부타디엔, 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)N-페닐아미노)트리페닐아민 (m-MTDATA), 포르핀, 테트라페닐포르핀 구리, 프탈로시아닌, 구리 프탈로시아닌, 및 티타늄 프탈로시아닌 옥사이드와 같은 포르피린 화합물, 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환된 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 및 실라잔 유도체를 포함한다. 사용가능한 고분자 재료의 예는, 예를 들면, 페닐렌비닐렌, 플루오렌, 카르바졸, 인

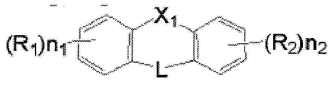
돌, 피렌, 피롤, 피콜린, 티오펜, 아세틸렌, 디아세틸렌 등의 고분자, 및 이들 고분자의 유도체를 포함한다.
또한, 전자 공여성 화합물이 아니어도 충분한 정공 수송성을 갖는 화합물이면 사용하는 것이 가능하다.

[0101] 전하 블로킹 층 (107b) 로서 무기 재료를 사용할 수도 있다. 일반적으로, 무기 재료는 유기 재료보다 유전율이 크기 때문에, 전하 블로킹 층 (107b) 에 무기 재료를 사용하는 경우에, 광전 변환 층 (107a) 에 큰 전압이 인가되어, 광전 변환 효율을 향상시킬 수 있다. 전하 블로킹 층 (107b) 으로 형성될 수 있는 재료의 예는, 산화 칼슘, 산화 크롬, 산화 크롬 구리, 산화 망간, 산화 코발트, 산화 니켈, 산화 구리, 산화 갈륨, 산화 스트론튬 구리, 산화 니오브, 산화 몰리브덴, 산화 인듐 구리, 산화 인듐 은, 및 산화 이리듐을 포함한다.

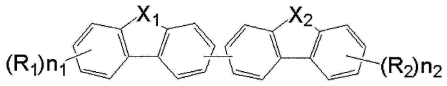
[0102] 복수 층으로 이루어진 전하 블로킹 층 (107b) 에 있어서, 복수 층 중에서, 광전 변환 층 (107a) 과 인접하는 층이 광전 변환 층 (107a) 에 포함되는 p형 유기 반도체와 동일 재료로 이루어진 층인 것이 바람직하다. 전하 블로킹 층 (107b) 에 동일한 p형 유기 반도체를 사용함으로써, 광전 변환 층 (107a) 과 인접하는 층의 계면에서의 중간 준위의 형성을 억제하여, 암전류를 더욱 억제할 수 있다.

[0103] 전하 블로킹 층 (107b) 이 단일 층인 경우에, 그 층이 무기 재료로 이루어진 층일 수 있다. 전하 블로킹 층 (107b) 이 복수의 층으로 이루어진 경우에, 1개 또는 2개 이상의 층이 무기 재료로 이루어진 층일 수 있다.

[0104] 전자 블로킹 층 (107b) 에 사용되는 재료로서는, 하기 일반식(1-A1) 또는 일반식(1-A2)에 의해 나타낸 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.



식 (1-A1)



식 (1-A2)

[0105]

[0106] 일반식(1-A1) 및 일반식(1-A2)에서, R1 및 R2는 각각 독립적으로, 알킬기로 치환될 수도 있는 헤테로환기를 나타낸다. X1 및 X2는 각각 독립적으로 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 또는 규소 원자를 나타내고, 이들 각각은 치환기를 더 가질 수도 있다. L은, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2가의 헤테로환기, 또는 이미노기를 나타내고, 이들 각각은 치환기를 더 가질 수도 있다. n1 및 n2는 각각 독립적으로, 1~4의 정수를 나타낸다.

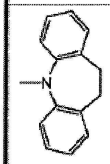
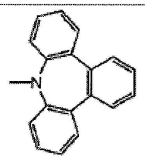
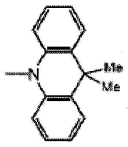
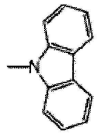
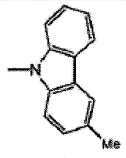
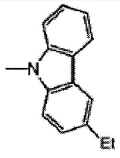
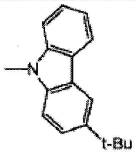
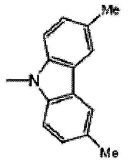
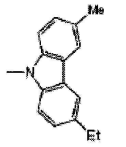
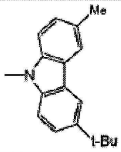
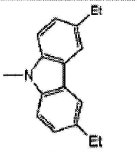
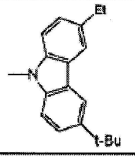
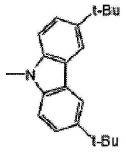
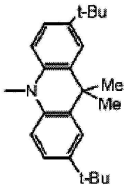
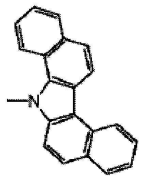
[0107] R1 및 R2 각각에 의해 나타낸 헤테로환기는, 2~5개의 단일 고리로 이루어진 축합된 고리를 포함할 수도 있다.
또한, 헤테로환기는, 바람직하게는 탄소수 6~30, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20을 가진다.

[0108] 또, 헤테로환기 상에 치환할 수도 있는 알킬기는, 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 바람직하다. 알킬기는 선형 또는 분지형의 알킬기 또는 고리형의 알킬기 (시클로알킬기) 일 수도 있고, 복수의 알킬기가 서로 결합해 고리 (예컨대, 벤젠고리) 를 형성할 수도 있다. 알킬기는 분지형의 알킬기인 것이 바람직하다. 알킬기의 구체예는, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, t-부틸기, 및 네오펜틸기를 포함한다.

[0109] L은, 단일 결합, 산소 원자, 황 원자, 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2가의 헤테로환기, 또는 이미노기를 나타낸다. L은, 단일 결합, 탄소수 1~12의 알킬렌기, 탄소수 2~12의 알케닐렌기 (예컨대, -CH2=CH2-), 아릴렌기 (예컨대, 1,2-페닐렌기 또는 2,3-나프틸렌기), 탄소수 4~13의 헤테로환기, 산소 원자, 황 원자, 또는 탄소수 1~12의 탄화수소기 (바람직하게는 아릴기 또는 알킬기) 를 갖는 이미노기 (예컨대, 페닐이미노기, 메틸이미노기, 또는 t-부틸이미노기) 가 바람직하고; 단일 결합, 탄소수 1~6의 알킬렌기 (예컨대, 메틸렌기, 1,2-에틸렌기, 또는 1,1-디메틸메틸렌기), 산소 원자, 황 원자, 또는 탄소수 1~6의 이미노기가 보다 바람직하고; 단일 결합 또는 탄소수 1~6의 알킬렌기가 특히 바람직하다.

[0110] L이 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 시클로알케닐렌기, 아릴렌기, 2가의 헤테로환기, 또는 이미노기를 나타내는 경우, 이러한 기는 치환기를 더 가질 수도 있다. 추가적인 치환기의 예는, 알킬기, 할로겐 원자, 아릴기, 및 헤테로환기를 포함한다.

[0111] R1 및 R2 각각에 의해 나타낸 바와 같은, 알킬기로 치환될 수도 있는 헤테로 환기의 예는, 하기 N1~N15를 포함한다. 이들 중에서도, N13이 바람직하다.

N 1	N 2	N 3	N 4
			
N 5	N 6	N 7	N 8
			
N 9	N 10	N 11	N 12
			
N 13	N 14	N 15	
			

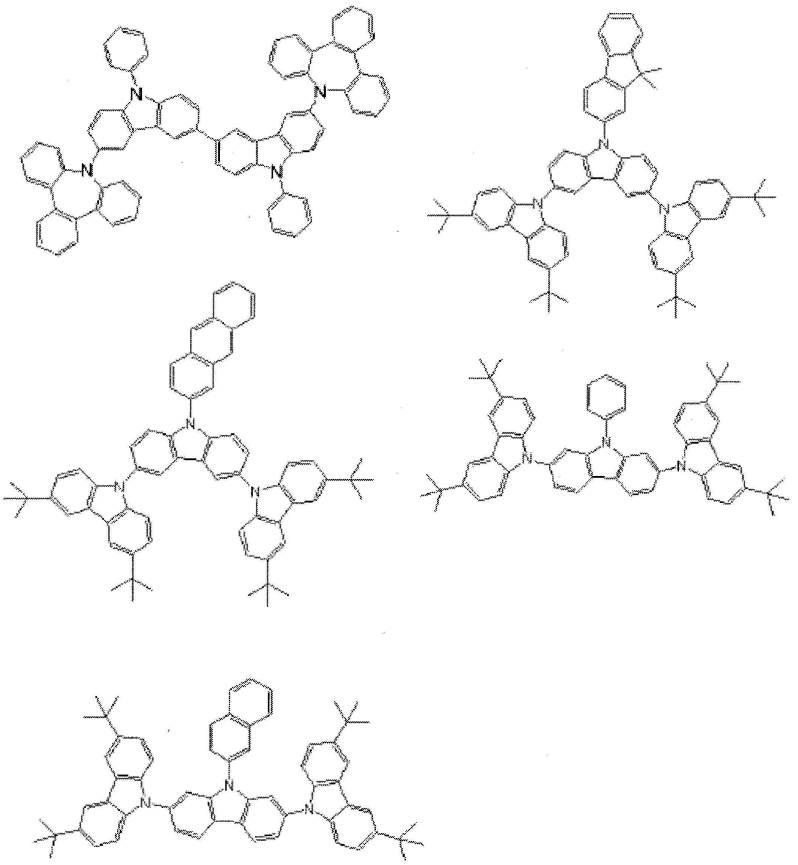
[0112]

[0113] X1 및 X2 각각이 갖는 치환기는, 알킬기 또는 아릴기인 것이 바람직하다.

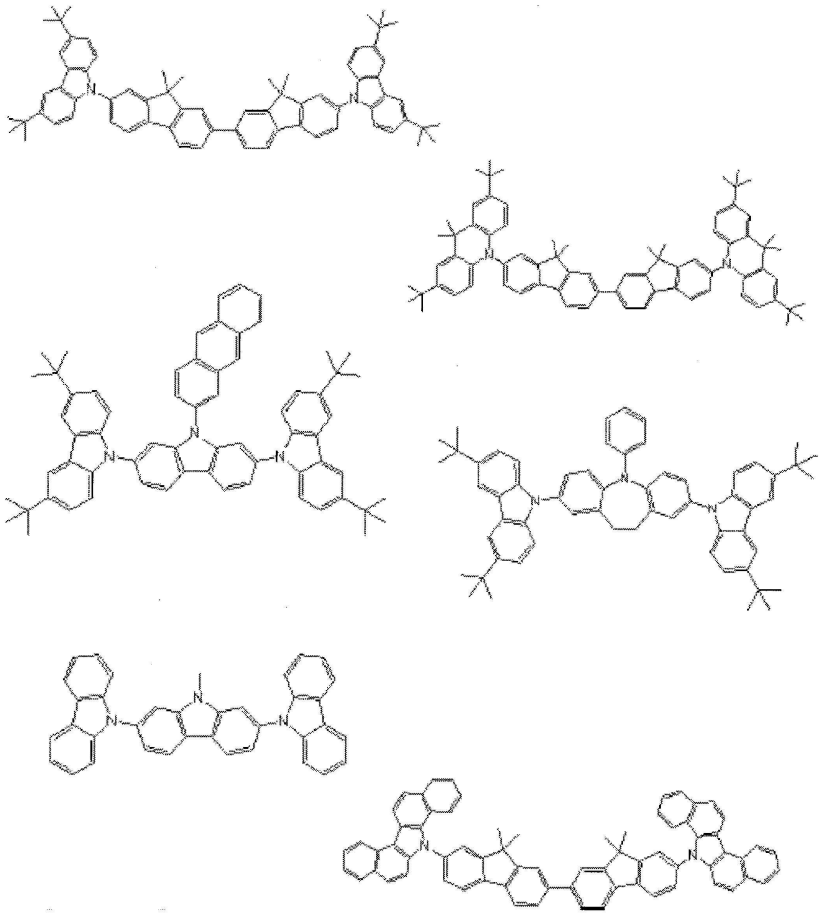
[0114] 알킬기는, 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기이며, 그 예는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 및 t-부틸기를 포함한다. 이들 중에서도, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0115] 아릴기는, 바람직하게는 탄소수 6~20의 아릴기이다. 아릴기는 알킬기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기를 가질 수도 있는, 탄소수 6~15의 아릴기이다. 아릴기의 예는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 9-디메틸플루오레닐기, 메틸페닐기, 및 디메틸페닐기를 포함한다. 이들 중에서도, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 또는 9-디메틸플루오레닐기가 바람직하다.

[0116] 전자 블로킹 층의 재료로서는, 하기 식에 의해 나타낸 화합물이 특히 바람직하다.



[0117]



[0118]

[0119] 상기 구성을 갖는 고체 촬상 소자 (100) 는 다음의 방식으로 제조된다.

[0120] 먼저, 도 1에 나타낸 접속부 (105 및 106) 를 포함하는 절연층 (102) 이 형성된 기판 (101) 을 준비하고, 이 기판 (101) 의 절연층 (102) 상에 TiON을 스퍼터링법에 의해 성막한다.

[0121] 다음으로, 접속부 (106 및 105) 상에 TiON막이 남도록 TiON막을 포토리소그래피 및 에칭에 의해 패터닝하여, 복수의 화소 전극 (104) 및 복수의 접속 전극 (103) 을 형성한다. 또한, 이러한 패터닝은, 기판에 수광층의 열화 인자가 부착되는 것을 방지하는 것을 고려하여 진공하에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0122] 복수의 화소 전극 (104) 및 복수의 접속 전극 (103) 을 형성한 후에, 그 위에 절연막을 형성하고, 그후 평탄화하여, 도 2에 나타낸 구성을 갖는 절연층 (102) 을 완성시킨다.

[0123] 다음으로, 카운터 전극 (108) 을 형성한 후에 수행되는 가열 단계 중에서 가열 온도가 가장 높은 단계에서의 가열 온도보다 더 높은 온도에서 기판 (101) 을 가열한다. 그때, 가열 온도 및 가열 시간은, 상기 요건 (1)~(4) 중 적어도 하나를 만족하도록 설정된다.

[0124] 기판 (101) 의 가열 종료 후에, 수광층 (107), 카운터 전극 (108), 완충층 (109), 봉지층 (110), 컬러 필터 (111), 및 보호층 (114) 을 연속적으로 형성하여, 고체 촬상 소자 (100) 를 완성시킨다.

[0125] 이와 같은 제조 방법에 의하면, 광전 변환 소자를 형성한 후에 수행되는 가열 단계에서의 화소 전극 (104) 의 변질이 방지되고, 이로써 고체 촬상 소자 (100) 의 내열성을 향상시킬 수 있다.

[0126] 또한, 고체 촬상 소자 (100) 는 다음의 방식으로 제조될 수도 있다.

[0127] 먼저, 도 1에 나타낸 접속부 (105 및 106) 를 포함하는 절연층 (102) 이 형성된 기판 (101) 을 준비하고, 이 기판 (101) 의 절연층 (102) 상에 TiON를 CVD법 에 의해 성막한다. 그때, CVD의 조건은, 상기 요건 (1)~(4) 중 적어도 하나를 만족하도록 설정된다.

[0128] 다음으로, 접속부 (106 및 105) 상에 TiON막이 남도록 TiON막을 포토리소그래피 및 에칭에 의해 패터닝하여, 복수의 화소 전극 (104) 및 복수의 접속 전극 (103) 을 형성한다.

[0129] 복수의 화소 전극 (104) 및 복수의 접속 전극 (103) 을 형성한 후에, 그 위에 절연막을 형성하고, 그후 평탄화하여, 도 2에 나타낸 구성을 갖는 절연층을 완성시킨다.

[0130] 다음으로, 기판 (101) 가열 처리를 수행하지 않고서, 수광층 (107), 카운터 전극 (108), 완충층 (109), 봉지층 (110), 컬러 필터 (111), 및 보호층 (114) 을 연속적으로 형성하여, 고체 촬상 소자 (100) 을 완성시킨다.

[0131] 이러한 제조 방법에 의해서도, 광전 변환 소자를 형성한 후에 수행되는 가열 단계에서의 화소 전극 (104) 의 변질을 방지하고, 이로써 고체 촬상 소자 (100) 의 내열성을 향상시킬 수 있다.

[0132] 이하, 실시예를 참조하여 본 발명의 효과에 대해 설명한다.

[0133] **[실시예]**

[0134] (실시예 1)

[0135] 신호 판독 회로를 가지며, 그 표면 상에 SiO2 로 이루어진 절연막 (접속부를 포함함) 이 형성된 CMOS 기판 상에, 스퍼터링법에 의해 산질화 티탄(TiON)을 15 nm 의 두께로 성막하고, 이 막을 포토리소그래피 및 드라이 에칭법에 의해 패터닝함으로써 화소 전극을 형성하였다. 또한, 화소 전극은 절연막 내의 접속부를 통해 기판 내의 신호 판독 회로에 전기적으로 접속되어 있다. 그 후, 이 기판을 300 ℃ 에서 30분간 공기중에서 가열하였다.

[0136] 그 후, 하기 화합물 2를 진공 열적 증착법에 의해 100 nm의 두께로 성막하여, 전자 블로킹 층을 형성하였다. 그 후, 하기 화합물 1 및 C60을 공증착법에 의해 단일 막으로 환산하여 1:2의 비율이 되도록 성막하여, 수광층을 형성하였다.

[0137] 그 후, ITO를 스퍼터링법에 의해 10 nm의 두께로 성막하여, 카운터 전극을 형성하고; 그 위에 알루미나를 ALCVD법에 의해 200 nm의 두께로 성막하여, 완충층을 형성하고; 그 위에 산질화 규소막을 스퍼터링법에 의해 100 nm의 두께로 성막하여, 봉지층을 형성하였다. 이와 같이 하여, 도 1에 나타낸 봉지층까지를 갖는 고체 촬상 소자를 제조하였다.

[0138] (실시예 2 및 4~7)

[0139] 전자 블로킹 층의 재료, 광전 변환 층의 재료 및 수광층 형성 전의 화소 전극의 가열 처리시의 기판 가열 온도를 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방식으로 고체 촬상 소자를 제조하였다.

표 1의 "수광층 구성"의 칼럼에 나타낸 "**/***"의 표기에 대해, ** 는 전자 블로킹 층을 나타내고, *** 는 광전 변환 층을 나타낸다.

[0140] (실시예 3)

[0141] 실시예 1에 사용된 것과 동일한 CMOS 기판 상에, 산질화 티탄(TiON)을 CVD법에 의해 15 nm의 두께로 성막하고, 이 막을 포토리소그래피 및 드라이 에칭법에 의해 패터닝하여, 화소 전극을 형성하였다. 또한, 화소 전극은 절연막 내의 접속부를 통해 기판 내의 신호 판독 회로에 전기적으로 접속되어 있다.

[0142] 그 후, 하기 화합물 2를 기판 상에 진공 열적 증착법에 의해 100 nm의 두께로 성막하여, 전자 블로킹 층을 형성하였다. 그 후, 실시예 1과 동일한 방식으로 광전 변환 층 이후를 형성하였다. 그리하여, 도 1에 나타낸 봉지층까지를 갖는 고체 촬상 소자를 제조하였다.

[0143] (비교예 1~4)

[0144] 산질화 티탄의 성막 방법을 스퍼터링법으로 변경하고 전자 블로킹 층 및 광전 변환 층의 재료를 표 1에 기재된 것으로 변경한 것 이외에는, 실시예 3과 동일한 방식으로 고체 촬상 소자를 제조하였다.

[0145] (비교예 5)

[0146] 수광층 형성 전의 화소 전극의 가열 처리시의 기판 가열 온도를 250 ℃로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방식으로 고체 촬상 소자를 제조하였다.

[0147] (비교예 6)

[0148] 수광층 형성 전의 화소 전극의 가열 처리시의 기판 가열 온도를 260 ℃로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방식으로 고체 촬상 소자를 제조하였다.

표 1

[0149]

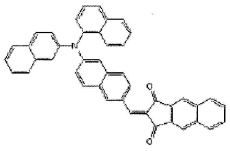
	수광층 구성	화소 전극의 성막 방법	화소 전극의 가열 처리	화소 전극의 기판측으로부터 10 nm의 두께에서의 산소 농도 (Ti 에 대한 atm%)	
				전극 형성 시점	기판 가열 처리후
실시예 1	화합물 2/화합물 1 + C60	스퍼터링	300 ℃ 30분간	29 %	46 %
실시예 2	화합물 2/화합물 1 + C60	스퍼터링	350 ℃ 30분간	29 %	71 %
실시예 3	화합물 2/화합물 1 + C60	CVD	없음	61 %	-
실시예 4	화합물 3/화합물 1 + C60	스퍼터링	300 ℃ 30분간	29 %	46 %
실시예 5	화합물 2/화합물 4 + C60	스퍼터링	300 ℃ 30분간	29 %	46 %
실시예 6	화합물 2/화합물 5 + C60	스퍼터링	300 ℃ 30분간	29 %	46 %
실시예 7	화합물 2/화합물 1 + C60	스퍼터링	280 ℃ 30분간	29 %	41 %
비교예 1	화합물 2/화합물 1 + C60	스퍼터링	없음	29 %	-
비교예 2	화합물 3/화합물 1 + C60	스퍼터링	없음	29 %	-
비교예 3	화합물 2/화합물 4 + C60	스퍼터링	없음	29 %	-
비교예 4	화합물 2/화합물 5 + C60	스퍼터링	없음	29 %	-
비교예 5	화합물 2/화합물 1 + C60	스퍼터링	250 ℃ 30분간	29 %	34 %

비교예 6	화합물 2/화합물 1 + C60	스퍼터링	260 ℃ 30분간	29 %	36 %

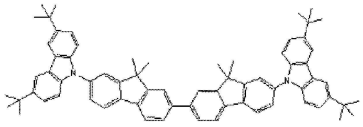
[0150] [표 1(계속)]

	화소 전극의 기판측으로부터 10 ㎚의 두께에서의 질소 농도 (Ti 에 대한 atm%)		화소 전극 전체의 산소 농도 (Ti 에 대한 atm%)		화소 전극 전체의 질소 농도 (Ti 에 대한 atm%)		220℃에서 어닐링 후 암전류 밀도 (각 소자의 제조 직후의 값을 1로서 정의할 때의 상대값)
	전극 형성 시점	기판 가열 처리후	전극 형성 시점	기판 가열 처리후	전극 형성 시점	기판 가열 처리후	
실시예 1	101 %	87 %	70 %	88 %	83 %	71 %	0.48
실시예 2	101 %	75 %	70 %	107 %	83 %	61 %	0.47
실시예 3	42 %	-	78 %	-	48 %	-	0.50
실시예 4	101 %	87 %	70 %	88 %	83 %	71 %	0.43
실시예 5	101 %	87 %	70 %	88 %	83 %	71 %	0.94
실시예 6	101 %	87 %	70 %	88 %	83 %	71 %	0.30
실시예 7	101 %	88 %	70 %	81 %	83 %	72 %	0.57
비교예 1	101 %	-	70 %	-	83 %	-	3.44
비교예 2	101 %	-	70 %	-	83 %	-	3.33
비교예 3	101 %	-	70 %	-	83 %	-	4.18
비교예 4	101 %	-	70 %	-	83 %	-	3.13
비교예 5	101 %	92 %	70 %	72 %	83 %	76 %	2.02
비교예 6	101 %	91 %	70 %	73 %	83 %	74 %	1.61

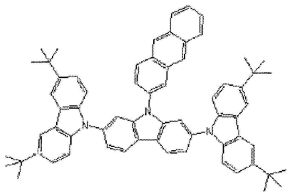
[0151]



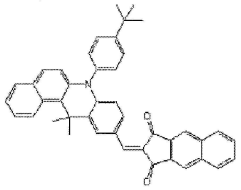
화합물 1



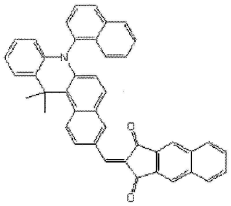
화합물 2



화합물 3



화합물 4



화합물 5

[0152]

[0153] 실시예 1, 2 및 4~7 과 비교예 5 및 6의 고체 촬상 소자에 대해서는, 수광층 형성 전의 가열 전후에 있어서의 화소 전극의 조성을 측정하고; 그외의 고체 촬상 소자에 대해서는, 수광층 형성 전의 화소 전극의 조성을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다. 또, 제조된 모든 고체 촬상 소자에 대해, 화소 전극 측의 마이너스 방향으로 2 ×105 V/cm의 전계를 인가한 경우에, 고체 촬상 소자의 제조 완료 후에 및 이후 단계에서 수행되는 가열 단계에서와 동일한 온도인 220℃ 에서 30분간 고체 촬상 소자를 가열한 후에, 각각, 암전류 밀도를

측정하고, 가열후의 측정 결과를 가열전의 측정 결과에 대한 상대값으로서 나타낸다.

[0154] 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 요건 (1)~(4) 중 어느 것도 만족하지 않는 비교예 1~6에서의 암전류는, 220℃에서 30 분간의 가열 단계에 의해 상당히 증가된다. 한편, 실시예 1~7의 고체 촬상 소자 모두는 상기 요건 (1)~(4) 중 어느 하나의 요건을 만족하며, 가열 단계후에도 암전류가 증가하지 않고 내열성이 향상됨이 밝혀졌다.

[0155] 또, 화소 전극이 260℃에서 가열되는 비교예 6에 비해, 화소 전극이 280℃에서 가열되는 실시예 7에서는, 암전류가 크게 저감된다. 이러한 사실로부터, 270℃ 이상의 온도에서 화소 전극을 가열할 경우에, 내열성 향상 효과가 얻어짐이 밝혀졌다.

[0156] 또한, 일본 공개특허공보 2005-085933, 일본 공개특허공보 2008-072435, 및 일본 공개특허공보 2008-072589 의 제조 방법은 화소 전극이 ITO 인 실시예에 관련되며, 화소 전극이 TiON으로 구성된 본원과는 그 전제가 상당히 상이하다. 따라서, 일본 공개특허공보 2005-085933, 일본 공개특허공보 2008-072435, 및 일본 공개특허공보 2008-072589 에 기재된 발명으로부터 본 발명에서 특정된 조성을 갖는 화소 전극을 얻는 것은 용이하지 않다.
또한, 기판을 가열하는 온도는 건조에 필요한 온도이며, 후속 가열 단계에서의 최고 온도와의 관계는 고려되지 않는다.

[0157] 또한, 일본 공개특허공보 2009-071057 및 일본 공개특허공보 평 11-326038 에는, 화소 전극 (TiO2를 포함함) 을 CVD법에 의해 형성하는 것이 기재되어 있다. 그러나, 이들 특허 문헌에는 TiON 이 기재되어 있지 않다. 또한, TiO2에서는, 가열 단계에 의해 절연막으로부터 산소의 혼입 가능성이 있지만, 이 혼입에 의해 질소 가스가 휘발할 가능성은 없다.

[0158] 이 때문에, 일본 공개특허공보 2009-071057 및 일본 공개특허공보 평 11-326038 의 화소 전극에서는, 산소 함유량 또는 질소 함유량을 특정할 필요가 없으며, 이들 특허 문헌에 기재된 발명으로부터 본 발명을 달성하는 것은 용이하지 않다.

[0159] 상기 서술된 바와 같이, 본 명세서에는 이하의 사항이 개시되어 있다.

[0160] 개시된 광전 변환 소자는, 산화물막으로 이루어진 절연막을 상부에 갖는 기판, 절연막 상에 형성된 제 1 전극, 제 1 전극 상에 형성된 유기 재료 함유 수광층, 및 수광층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하는 광전 변환 소자이며, 제 1 전극은 산질화 티탄으로 이루어지고, 수광층을 형성하기 직전의 제 1 전극의 조성은, (1) 제 1 전극 전체에 함유된 산소의 양이 티탄의 양의 75 atm% 이상인 요건, 또는 (2) 제 1 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 제 1 전극의 기판 측으로부터 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 산소의 양이 티탄의 양의 40 atm% 이상인 요건을 만족한다.

[0161] 개시된 광전 변환 소자는, 수광층을 형성하기 직전의 제 1 전극의 조성이, 또한, (3) 제 1 전극 전체에 함유된 질소의 양이 티탄의 양의 73 atm% 이하인 요건, 또는 (4) 제 1 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 제 1 전극의 기판 측으로부터 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 질소의 양이 티탄의 양의 90 atm% 이하인 요건을 만족하는 광전 변환 소자이다.

[0162] 개시된 광전 변환 소자는, 산화물막으로 이루어진 절연막을 상부에 갖는 기판, 절연막 상에 형성된 제 1 전극, 제 1 전극 상에 형성된 유기 재료 함유 수광층, 및 수광층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하는 광전 변환 소자이며, 제 1 전극은 산질화 티탄으로 이루어지고, 수광층을 형성하기 직전의 제 1 전극의 조성은, (1) 제 1 전극 전체에 함유된 질소의 양이 티탄의 양의 73 atm% 이하인 요건, 또는 (2) 제 1 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 제 1 전극의 기판 측으로부터 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 질소의 양이 티탄의 양의 90 atm% 이하인 요건을 만족한다.

[0163] 개시된 광전 변환 소자는, 절연막 상에 복수의 제 1 전극이 배열되어 형성되고 수광층이 복수의 제 1 전극을 커버하도록 형성된 광전 변환 소자이다.

[0164] 개시된 광전 변환 소자는, 수광층이 유기 재료 함유 전하 블로킹 층 및 유기 재료 함유 광전 변환 층을 포함하는 광전 변환 소자이다.

[0165] 개시된 고체 촬상 소자는, 상기 광전 변환 소자, 및 수광층 내에서 발생되고 제 1 전극에 의해 수집된 전하의 전하량에 따른 신호를 판독하는, 기판 상에 형성된 신호 판독 회로를 포함하는 고체 촬상 소자이다.

[0166] 개시된 촬상 장치는, 상기 고체 촬상 소자를 포함하는 촬상 장치이다.

[0167] 개시된 광전 변환 소자의 제조 방법은, 산화물막으로 이루어진 절연막을 상부에 갖는 기판, 절연막 상에 형성된 제 1 전극, 제 1 전극 상에 형성된 유기 재료 함유 수광층, 및 수광층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하는 광전 변환 소자의 제조 방법으로서, 절연막 상에 제 1 전극을 형성하는 제 1 단계; 제 1 전극 상에 수광층을 형성하는 제 2 단계; 및 수광층 상에 제 2 전극을 형성하는 제 3 단계를 포함하고, 제 1 단계에서는, 제 1 단계 완료 후에, 제 1 전극이, (1) 제 1 전극 전체에 함유된 산소의 양이 티탄의 양의 75 atm% 이상인 요건, 또는 (2) 제 1 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 제 1 전극의 기판 측으로부터 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 산소의 양이 티탄의 양의 40 atm% 이상인 요건을 만족하도록 형성된다.

[0168] 개시된 광전 변환 소자의 제조 방법은, 제 1 단계에서, 제 1 전극이, 또한, (3) 제 1 전극 전체에 함유된 질소의 양이 티탄의 양의 73 atm% 이하인 요건, 또는 (4) 제 1 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 제 1 전극의 기판 측으로부터 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 질소의 양이 티탄의 양의 90 atm% 이하인 요건을 만족하도록 형성되는 광전 변환 소자의 제조 방법이다.

[0169] 개시된 광전 변환 소자의 제조 방법은, 산화물막으로 이루어진 절연막을 상부에 갖는 기판, 절연막 상에 형성된 제 1 전극, 제 1 전극 상에 형성된 유기 재료 함유 수광층, 및 수광층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하는 광전 변환 소자의 제조 방법으로서, 절연막 상에 제 1 전극을 형성하는 제 1 단계; 제 1 전극 상에 수광층을 형성하는 제 2 단계; 및 수광층 상에 제 2 전극을 형성하는 제 3 단계를 포함하고, 제 1 단계에서는, 제 1 단계 완료 후에, 제 1 전극이, (1) 제 1 전극 전체에 함유된 질소의 양이 티탄의 양의 73 atm% 이하인 요건, 또는 (2) 제 1 전극의 기판 측으로부터 10 nm 까지의 범위 또는 제 1 전극의 기판 측으로부터 제 1 전극의 두께의 2/3까지의 범위에서, 질소의 양이 티탄의 양의 90 atm% 이하인 요건을 만족하도록 형성된다.

[0170] 개시된 광전 변환 소자의 제조 방법은, 제 1 단계에서, 절연막 상에 복수의 제 1 전극이 배열되어 형성되고, 제 2 단계에서, 수광층이 복수의 제 1 전극을 커버하도록 형성되는 광전 변환 소자의 제조 방법이다.

[0171] 개시된 광전 변환 소자의 제조 방법은, 제 1 단계가, 절연막 상에 산질화 티탄을 스퍼터링법에 의해 성막하는 단계, 성막된 산질화 티탄의 막을 패터닝하는 단계, 및 패터닝한 후에, 기판을 270 ℃ 이상에서 가열하는 단계로 구성되는 광전 변환 소자의 제조 방법이다.

[0172] 개시된 광전 변환 소자의 제조 방법은, 제 1 단계가, 절연막 상에 산질화 티탄을 CVD (화학 기상 증착) 법에 의해 성막하는 단계, 및 성막된 산질화 티탄의 막을 패터닝하는 단계로 구성되는 광전 변환 소자의 제조 방법이다.

부호의 설명

[0173] 100 : 고체 촬상 소자

101 : 기판

102 : 절연층

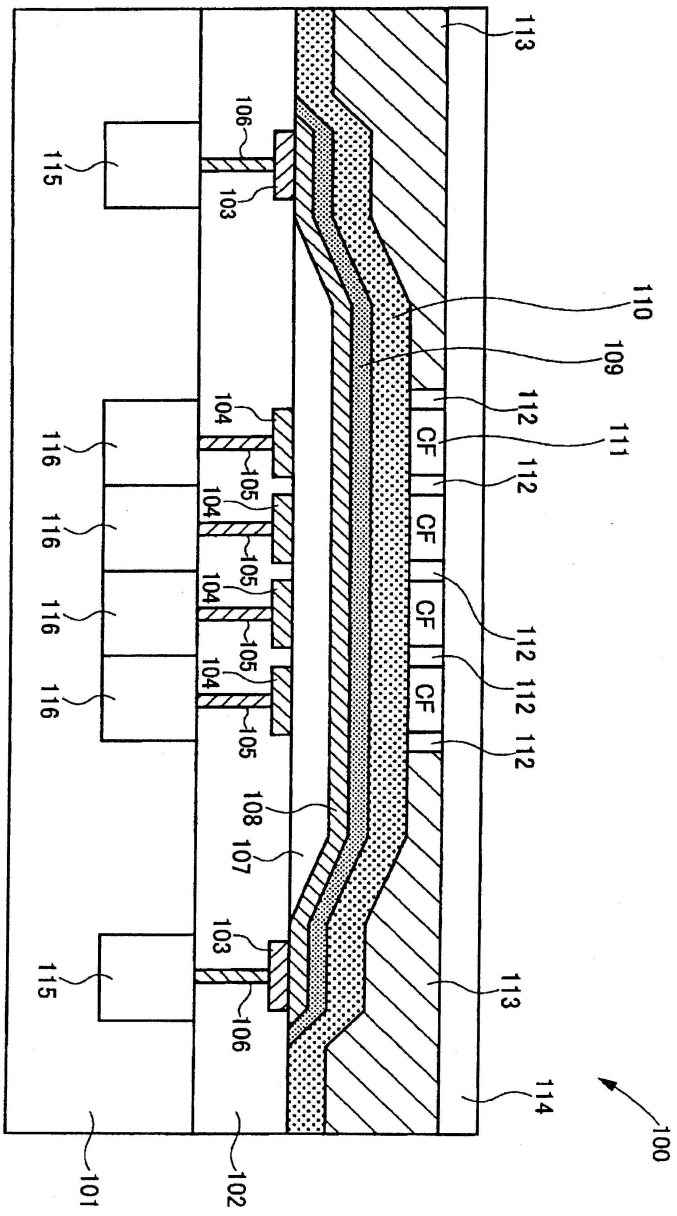
104 : 화소 전극

107 : 수광층

108 : 카운터 전극

도면

도면1


113
106
115
103
110
109
112
111
CF
112
CF
CF
112
CF
112
112
104
105
116
108
107
103
106
113
114
100
101
102

도면2

