

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月21日(21.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/110072 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/037573

(22) 国際出願日: 2017年10月17日(17.10.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-244224 2016年12月16日(16.12.2016) 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: 氏家 康晴(UJIE Yasuharu); 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株

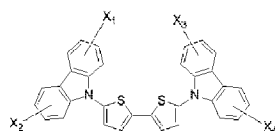
式会社内 Tokyo (JP). 竹村 一郎(TAKEMURA Ichiro); 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 折橋 正樹(ORIHASHI Masaki); 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 広瀬 遥平(HIROSE Yohei); 〒2430014 神奈川県厚木市旭町四丁目14番1号 ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 山本 孝久, 外(YAMAMOTO Takahisa et al.); 〒1410032 東京都品川区大崎4丁目3番2号 秋葉ビル301号 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,

(54) Title: IMAGE PICKUP ELEMENT, LAYERED IMAGE PICKUP ELEMENT, IMAGE PICKUP DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING IMAGE PICKUP ELEMENT

(54) 発明の名称: 撮像素子、積層型撮像素子及び撮像装置、並びに、撮像素子の製造方法



(1)

図1 A

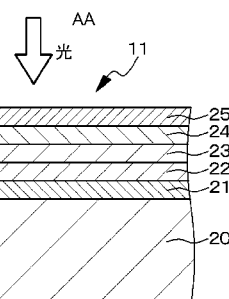
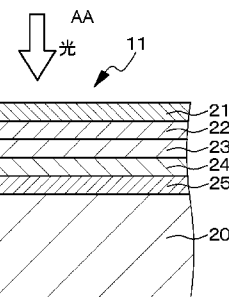


図1 B



AA Light

(57) Abstract: Provided is an image pickup element, which is formed by layering in order at least a positive electrode 21, a positive electrode-side buffer layer 22, a photoelectric conversion layer 23, and a negative electrode 25. The positive electrode-side buffer layer 22 comprises a material having a structural formula (1) that is a combination of thiophene and carbazole.





CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, 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))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第19条(1))

(57) 要約: 撮像素子は、少なくとも、陽極 2 1、陽極側バッファ層 2 2、光電変換層 2 3 及び陰極 2 5 が、順次、積層されて成り、陽極側バッファ層 2 2 は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式 (1) を有する材料を含む。

明 細 書

発明の名称：

撮像素子、積層型撮像素子及び撮像装置、並びに、撮像素子の製造方法 技術分野

[0001] 本開示は、撮像素子、積層型撮像素子及び撮像装置、並びに、撮像素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、デジタルカメラ、ビデオカムコーダに止まらず、スマートフォン用カメラ、監視向けカメラ、自動車用のバックモニター、衝突防止用センサーとしても撮像素子の応用が拡がり、注目されている。そして、様々な用途に対応するために、撮像素子の性能の向上、機能の多様化が図られ、また、進化を続けている。ところで、現在、シリコン（Si）を光電変換材料として用いた撮像素子が主流である。そして、記録密度向上のための画素の微細化が進み、画素サイズはほぼ $1\mu\text{m}$ に到達している。Siの光吸収係数は可視光領域で 10^3cm^{-1} 乃至 10^4cm^{-1} 程度であり、撮像素子における光電変換層は、シリコン半導体基板において、通常、深さ $3\mu\text{m}$ 以上の所に位置する。ここで、画素サイズの微細化が進むと、画素サイズと光電変換層の深さのAspect比が大きくなる。その結果、隣接画素からの光漏れや、光の入射角が制限され、撮像素子の性能低下に繋がる。

[0003] このような問題の解決策として、吸収係数の大きい有機材料が注目されている。即ち、無機半導体材料による光電変換ではなく、有機半導体材料によって光電変換がなされる。このような撮像素子を、『有機撮像素子』と呼ぶ。有機材料の可視光領域における吸収係数は、 10^5cm^{-1} 程度、あるいは、それ以上であり、有機撮像素子あるいは次に述べる積層型撮像素子にあっては、光電変換層の厚さを薄くすることができ、偽色を抑えつつ、感度の向上、画素数の増加が可能と考えられ、開発が鋭意進められている。

[0004] 複数の撮像素子を積層することで、赤色、緑色及び青色に対応する分光感

度を有する積層型撮像素子が開発されつつあり、注目されている。積層型撮像素子は、色分解光学系が不要であり、1つの画素から赤色、緑色及び青色に対応した3種類の電気信号（画像信号）が取り出せるので、光利用率が高く、開口が広がり、モアレのような偽信号が発生し難い。

[0005] ところで、有機撮像素子の実用化には様々な課題が存在するが、光電変換効率、暗電流特性、明電流と暗電流の比である S/N 比、残像特性、製造プロセス上の耐熱性といった各種の初期特性に関して撮像素子に求められる基準をクリアする必要がある。そして、これらの初期特性の課題を解決すべく、様々な技術の提案がなされている。

[0006] 例えば、特開2007-088033号公報に開示された撮像素子は、電子ブロッキング層の電子親和力が隣接する電極の仕事関数よりも 1.3 eV 以上小さく、且つ、電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャルが隣接する光電変換層のイオン化ポテンシャルと同等かそれより小さいといった条件を満たすことで、要求される暗電流特性を満足しつつ、要求される外部量子効率特性を満足することができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-088033号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記の特許公開公報に開示された条件を満たす材料を陽極側のバッファ層に用いた場合でも、必ずしも、撮像素子の実用化レベルには達せず、特に、 S/N 比を大きく左右する暗電流特性、及び、残像特性（撮像した際に、動く被写体からの発光あるいは反射光が無くなった後にも信号が残り、被写体が尾を引くように画出される現象）の改善が、強く求められている。

[0009] 従って、本開示の目的は、優れた暗電流特性及び残像特性を有する撮像素

子、係る撮像素子を有する積層型撮像素子及び撮像装置、並びに、撮像素子の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

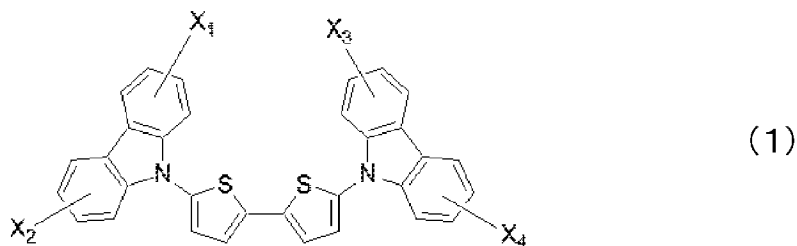
[0010] 上記の目的を達成するための本開示の第1の態様、第2の態様あるいは第3の態様に係る撮像素子は、少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成り、

本開示の第1の態様に係る撮像素子にあっては、陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式(1)を有する材料を含み、

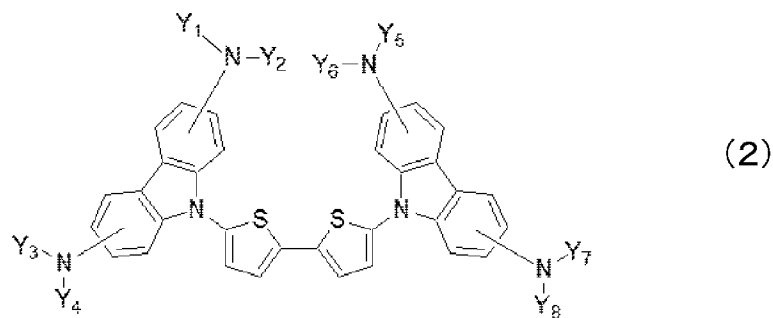
本開示の第2の態様に係る撮像素子にあっては、陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式(2)を有する材料を含み、

本開示の第3の態様に係る撮像素子にあっては、陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式(3)を有する材料を含む。

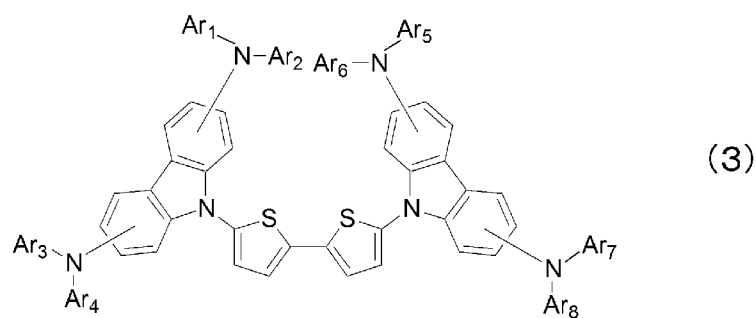
[0011]



[0012]



[0013]



[0014] ここで、構造式（１）における X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 、また、構造式（２）における Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 及び Y_8 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アリールアミノ基、アリールアミノ基を置換基としたアリール基及びカルバゾリル基から成る群から選択された基であり、置換基を有していてもよく、有していなくともよく、

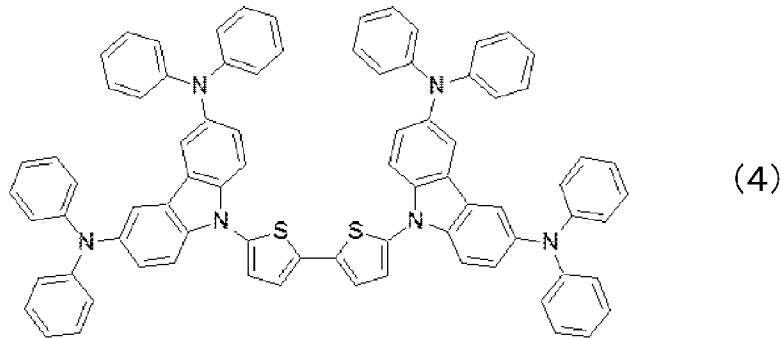
アリール基及びアリールアミノ基を置換基としたアリール基は、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基及びチエニル基から成る群から選択されたアリール基であり、

アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基から成る群から選択されたアルキル基であり、直鎖状のアルキル基でもよいし、分岐型のアルキル基でもよい。

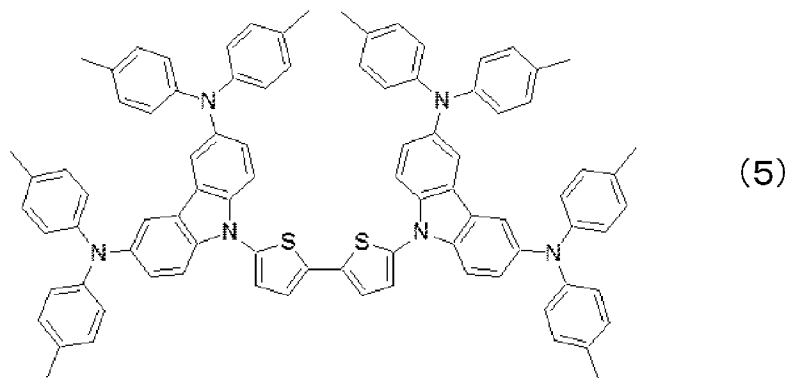
[0015] また、構造式（３）における Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_7 及び Ar_8 は、それぞれ独立に、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基及びチエニル基から成る群から選択されたアリール基である。

[0016] 本開示の第3の態様に係る撮像素子にあっては、陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式(4)又は構造式(5)を有する材料を含む形態とすることができる。

[0017]



[0018]



[0019] 上記の目的を達成するための本開示の積層型撮像素子は、本開示の第1の態様、第2の態様あるいは第3の態様に係る撮像素子が、少なくとも1つ、積層されて成る。

[0020] 上記の目的を達成するための本開示の第1の態様に係る撮像装置は、本開示の第1の態様、第2の態様あるいは第3の態様に係る撮像素子を、複数、備えており、上記の目的を達成するための本開示の第2の態様に係る撮像装置は、本開示の積層型撮像素子を、複数、備えている。

[0021] 上記の目的を達成するための本開示の撮像素子の製造方法は、

少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成り、

陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた上記構造式(1)又は上記構造式(2)又は上記構造式(3)又は上記構造式(

4) 又は上記構造式 (5) を有する材料を含む撮像素子の製造方法であって、

陽極側バッファ層を物理的气相成長法によって成膜する。

発明の効果

[0022] 本開示の第 1 の態様～第 3 の態様に係る撮像素子、本開示の積層型撮像素子、本開示の第 1 の態様～第 2 の態様に係る撮像装置にあっては、陽極側バッファ層がチオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式 (1) あるいは構造式 (2) あるいは構造式 (3) を有する材料から構成されているので、暗電流特性と残像特性を同時に向上させることができる。また、本開示の撮像素子の製造方法にあっては、陽極側バッファ層を物理的气相成長法によって成膜するので、撮像素子の一層の微細化を図ることができる。尚、本明細書に記載された効果はあくまで例示であって限定されるものではなく、また、付加的な効果があってもよい。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図 1 A 及び図 1 B は、実施例 1 の撮像素子の概念図である。

[図2]図 2 A 及び図 2 B は、実施例 1 の撮像素子の概念図である。

[図3]図 3 A 及び図 3 B は、それぞれ、実施例 1 における評価用の撮像素子の模式的な一部断面図、及び、光電変換によって生成した正孔及び電子の流れを模式的に示す図である。

[図4]図 4 は、実施例 1 の撮像装置の概念図である。

[図5]図 5 A 及び図 5 B は、実施例 2 の積層型撮像素子の概念図である。

[図6]図 6 は、実施例 3 の撮像素子、積層型撮像素子の模式的な一部断面図である。

[図7]図 7 は、実施例 3 の撮像素子、積層型撮像素子の等価回路図である。

[図8]図 8 は、実施例 3 の撮像素子、積層型撮像素子の変形 (変形例－1) の模式的な一部断面図である。

[図9]図 9 は、実施例 3 の撮像素子、積層型撮像素子の変形 (変形例－2) 模式的な一部断面図である。

[図10]図10は、実施例3の撮像素子、積層型撮像素子の変形（変形例－3）の模式的な一部断面図である。

[図11]図11は、実施例3の撮像素子、積層型撮像素子の変形（変形例－4）の模式的な一部断面図である。

[図12]図12は、実施例3の撮像素子、積層型撮像素子の変形（変形例－5）の模式的な一部断面図である。

[図13]図13は、本開示の撮像素子、積層型撮像素子から構成された撮像装置を電子機器（カメラ）を用いた例の概念図である。

[図14]図14は、陽極側バッファ層を構成する構造式（4）に示す材料の合成スキームを示す図である。

[図15]図15は、化合物（A）の ^1H NMRの分析結果を示すチャートである。

[図16]図16は、化合物（A）のMALDI-TOF-MS分析結果を示すチャートである。

[図17]図17は、化合物（A）を石英基板上に50nmの膜厚で蒸着成膜し、10nmの膜厚に換算した場合の吸収スペクトルを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、図面を参照して、実施例に基づき本開示を説明するが、本開示は実施例に限定されるものではなく、実施例における種々の数値や材料は例示である。尚、説明は、以下の順序で行う。

1. 本開示の第1の態様～第3の態様に係る撮像素子、本開示の積層型撮像素子、及び、本開示の第1の態様～第2の態様に係る撮像装置、全般に関する説明

2. 実施例1（本開示の第1の態様～第3の態様に係る撮像素子、本開示の積層型撮像素子、及び、本開示の第1の態様～第2の態様に係る撮像装置）

3. 実施例2（実施例1の変形）

4. 実施例3（実施例2の変形）

5. その他

[0025] 〈本開示の第1の態様～第3の態様に係る撮像素子、本開示の積層型撮像素子、及び、本開示の第1の態様～第2の態様に係る撮像装置、全般に関する説明〉

上記の好ましい形態を含む本開示の第1の態様～第3の態様に係る撮像素子、本開示の積層型撮像素子を構成する本開示の第1の態様～第3の態様に係る撮像素子、本開示の第1の態様～第2の態様に係る撮像装置を構成する本開示の第1の態様～第3の態様に係る撮像素子（以下、これらの撮像素子を総称して、『本開示の撮像素子等』と呼ぶ）において、陽極側バッファ層を構成する材料のHOMO値（Highest Occupied Molecular Orbital 値）と、光電変換層を構成するp型材料（具体的には、p型有機半導体材料）が有するHOMO値との差は、 $\pm 0.2 \text{ eV}$ 以内の範囲にあることが好ましい。

[0026] 上記の好ましい形態を含む本開示の撮像素子等において、光電変換層を構成するp型材料（具体的には、p型有機半導体材料）が有するHOMO値は、 -5.6 eV 乃至 -5.7 eV であることが好ましい。

[0027] また、以上に説明した各種の好ましい形態を含む本開示の撮像素子等において、陽極側バッファ層を構成する材料のキャリア移動度は、 $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上、好ましくは $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが望ましい。

[0028] また、以上に説明した各種の好ましい形態を含む本開示の撮像素子等において、陽極側から光が入射する場合、陽極側バッファ層による光吸収が陰極側に位置する層に悪影響を与えないようにするために、陽極側バッファ層を構成する材料は可視光領域の吸収が少ないことが好ましく、具体的には、陽極側バッファ層を構成する材料の吸収スペクトルは、 425 nm 以下の波長、好ましくは 400 nm 以下の波長に吸収極大を有することが望ましい。

[0029] また、以上に説明した各種の好ましい形態を含む本開示の撮像素子等において、陽極及び陰極は透明導電材料から成る形態とすることができる。あるいは又、陽極及び陰極のいずれか一方（光入射側の電極）は透明導電材料から成り、他方は金属材料から成る形態とすることができる。そして、この場

合、光入射側に位置する陽極は透明導電材料から成り、陰極はAl、Al-Si-Cu又はMg-Agから成る構成とすることができ、あるいは又、光入射側に位置する陰極は透明導電材料から成り、陽極はAl-Nd又はAl-Sm-Cuから成る構成とすることができる。

[0030] 以上に説明した各種の好ましい形態を含む本開示の第1の態様～第3の態様に係る撮像素子は、光電変換素子を包含する。

[0031] 以上に説明した各種の好ましい形態を含む本開示の撮像素子等において、陽極側バッファ層の厚さとして、限定するものではないが、 $5 \times 10^{-9}\text{m}$ 乃至 $5 \times 10^{-8}\text{m}$ 好ましくは、 $5 \times 10^{-9}\text{m}$ 乃至 $2.5 \times 10^{-8}\text{m}$ を例示することができる。

[0032] 本開示の撮像素子等として、具体的には、青色の光（425nm乃至495nmの光）を吸収する光電変換層（便宜上、『第1タイプの青色用光電変換層』と呼ぶ）を備えた青色に感度を有する撮像素子（便宜上、『第1タイプの青色用撮像素子』と呼ぶ）、緑色の光（495nm乃至570nmの光）を吸収する光電変換層（便宜上、『第1タイプの緑色用光電変換層』と呼ぶ）を備えた緑色に感度を有する撮像素子（便宜上、『第1タイプの緑色用撮像素子』と呼ぶ）、赤色の光（620nm乃至750nmの光）を吸収する光電変換層（便宜上、『第1タイプの赤色用光電変換層』と呼ぶ）を備えた赤色に感度を有する撮像素子（便宜上、『第1タイプの赤色用撮像素子』と呼ぶ）を挙げることができる。

[0033] また、従来の撮像素子（陽極側バッファ層が設けられていない撮像素子、あるいは、陽極側バッファ層がチオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式（1）あるいは構造式（2）あるいは構造式（3）あるいは構造式（4）あるいは構造式（5）を有する材料から構成されていない撮像素子）であって、青色に感度を有する撮像素子を、便宜上、『第2タイプの青色用撮像素子』と呼び、緑色に感度を有する撮像素子を、便宜上、『第2タイプの緑色用撮像素子』と呼び、赤色に感度を有する撮像素子を、便宜上、『第2タイプの赤色用撮像素子』と呼び、第2タイプの青色用撮像素子を構成す

る光電変換層を、便宜上、『第2タイプの青色用光電変換層』と呼び、第2タイプの緑色用撮像素子を構成する光電変換層を、便宜上、『第2タイプの緑色用光電変換層』と呼び、第2タイプの赤色用撮像素子を構成する光電変換層を、便宜上、『第2タイプの赤色用光電変換層』と呼ぶ。

[0034] 本開示の積層型撮像素子は、少なくとも本開示の撮像素子等（光電変換素子）を1つ有するが、具体的には、例えば、

[A] 第1タイプの青色用光電変換部、第1タイプの緑色用光電変換部及び第1タイプの赤色用光電変換部が、垂直方向に積層され、

第1タイプの青色用撮像素子、第1タイプの緑色用撮像素子及び第1タイプの赤色用撮像素子の制御部のそれぞれが、半導体基板に設けられた構成、構造

[B] 第1タイプの青色用光電変換部及び第1タイプの緑色用光電変換部が、垂直方向に積層され、

これらの2層の第1タイプの光電変換部の下方に、第2タイプの赤色用光電変換層が配置され、

第1タイプの青色用撮像素子、第1タイプの緑色用撮像素子及び第2タイプの赤色用撮像素子の制御部のそれぞれが、半導体基板に設けられた構成、構造

[C] 第1タイプの緑色用光電変換部の下方に、第2タイプの青色用光電変換部及び第2タイプの赤色用光電変換部が配置され、

第1タイプの緑色用撮像素子、第2タイプの青色用撮像素子及び第2タイプの赤色用撮像素子の制御部のそれぞれが、半導体基板に設けられた構成、構造

[D] 第1タイプの青色用光電変換部の下方に、第2タイプの緑色用光電変換部及び第2タイプの赤色用光電変換部が配置され、

第1タイプの青色用撮像素子、第2タイプの緑色用撮像素子及び第2タイプの赤色用撮像素子の制御部のそれぞれが、半導体基板に設けられた構成、構造

を挙げることができる。尚、これらの撮像素子の光電変換部の垂直方向における配置順は、光入射側から青色用光電変換部、緑色用光電変換部、赤色用光電変換部の順、あるいは、光入射側から緑色用光電変換部、青色用光電変換部、赤色用光電変換部の順であることが好ましい。これは、より短い波長の光がより光入射側において効率良く吸収されるからである。赤色は3色の中では最も長い波長であるが故に、光入射側から見て赤色用光電変換部を最下層に位置させることが好ましい。これらの撮像素子の積層構造によって、1つの画素が構成される。また、第1タイプの赤外線用光電変換部を備えていてもよい。ここで、第1タイプの赤外線用光電変換部の光電変換層は、例えば、有機系材料から構成され、第1タイプの撮像素子の積層構造の最下層であって、第2タイプの撮像素子よりも上に配置することが好ましい。あるいは又、第1タイプの光電変換部の下方に、第2タイプの赤外線用光電変換部を備えていてもよい。以上の説明した各種の第2タイプの光電変換層を半導体基板に形成してもよい。尚、光電変換部は、少なくとも陽極、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成る。

[0035] 第1タイプの撮像素子にあっては、例えば、陽極及び陰極のいずれか一方が、半導体基板の上に設けられた層間絶縁層上に形成されている。半導体基板に形成された第2タイプの撮像素子は、裏面照射型とすることもできるし、表面照射型とすることもできる。

[0036] 本開示の撮像素子等（光電変換素子）において、光電変換層を有機系材料から構成する場合、光電変換層を、

（a）単層又は複数層から成るp型有機半導体層から構成する。

（b）p型有機半導体層／n型有機半導体層の積層構造から構成する。p型有機半導体層／p型有機半導体材料とn型有機半導体材料との混合層（バルクヘテロ構造）／n型有機半導体層の積層構造から構成する。p型有機半導体層／p型有機半導体材料とn型有機半導体材料との混合層（バルクヘテロ構造）の積層構造から構成する。n型有機半導体層／p型有機半導体材料とn型有機半導体材料との混合層（バルクヘテロ構造）の積層構造から構成す

る。

(c) p型有機半導体材料とn型有機半導体材料の混合(バルクヘテロ構造)から構成する。

の3態様のいずれかとすることができる。但し、積層順は任意に入れ替えた構成とすることができる。また、p型有機半導体材料あるいはn型有機半導体材料を、同じ層に1種類含ませてもよいし、2種類以上含ませてもよい。バルクヘテロ構造には、2種類の半導体材料だけでなく、3種類以上の半導体材料が含まれる場合がある。

[0037] p型有機半導体材料として、ナフタレン誘導体；アントラセン誘導体；フェナントレン誘導体；ピレン誘導体；ペリレン誘導体；テトラセン誘導体；ペンタセン誘導体；キナクリドン誘導体；チオフェン誘導体、チエノチオフェン誘導体、ベンゾチオフェン誘導体、ベンゾチエノベンゾチオフェン(B T B T)誘導体、ジナフトチエノチオフェン(D N T T)誘導体、ジアントラセノチエノチオフェン(D A T T)誘導体、ベンゾビスベンゾチオフェン(B B B T)誘導体、チエノビスベンゾチオフェン(T B B T)誘導体、ジベンゾチエノビスベンゾチオフェン(D B T B T)誘導体、ジチエノベンゾジチオフェン(D T B D T)誘導体、ジベンゾチエノジチオフェン(D B T D T)誘導体、ベンゾジチオフェン(B D T)誘導体、ナフトジチオフェン(N D T)誘導体、アントラセノジチオフェン(A D T)誘導体、テトラセノジチオフェン(T D T)誘導体、ペンタセノジチオフェン(P D T)誘導体に代表されるチエノアセン系材料(以下、『各種誘導体に代表されるチエノアセン系材料』と呼ぶ)；トリアリルアミン誘導体；カルバゾール誘導体；ピセン誘導体；クリセン誘導体；フルオランテン誘導体；フタロシアニン誘導体；サブフタロシアニン誘導体；サブポルフィラジン誘導体；複素環化合物を配位子とする金属錯体；ポリチオフェン誘導体；ポリベンゾチアジアゾール誘導体；ポリフルオレン誘導体等を挙げることができるが、中でも、前述したとおり、p型材料(p型有機半導体材料)が有するHOMO値が、 -5.6 eV 乃至 -5.7 eV である材料、例えば、キナクリドン誘導体や

、上述した各種誘導体に代表されるチエノアセン系材料を用いることが好ましく、陽極側バッファ層がチオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式（１）あるいは構造式（２）あるいは構造式（３）あるいは構造式（４）あるいは構造式（５）を有する材料との組合せを挙げることができる。

[0038] n型有機半導体材料として、フラーレン及びフラーレン誘導体（例えば、C₆₀や、C₇₀、C₇₄等のフラーレン（高次フラーレン）、内包フラーレン等）又はフラーレン誘導体（例えば、フラーレンフッ化物やPCBMフラーレン化合物、フラーレン多量体等）、p型有機半導体材料よりもHOMO値及びLUMO（Lowest Unoccupied Molecular Orbital：最低空軌道）値が大きい（深い）有機半導体材料、透明な無機金属酸化物を挙げることができる。n型有機半導体材料として、具体的には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する複素環化合物、例えば、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、イソキノリン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、フェナントロリン誘導体、テトラゾール誘導体、ピラゾール誘導体、イミダゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、サブポリフィラジン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリベンゾチアジアゾール誘導体、ポリフルオレン誘導体等を分子骨格の一部に有する有機分子、有機金属錯体やサブフタロシアニン誘導体を挙げることができる。フラーレン誘導体に含まれる基等として、ハロゲン原子；直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基若しくはフェニル基；直鎖若しくは縮環した芳香族化合物を有する基；ハロゲン化物を有する基；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；アリールスルファニル基；アルキルスルファニル基；アリールスルホニル基；アルキルスルホニル基；アリールスルフィド基；アルキルスルフィド基；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；カルボニル基；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；ニトロ基；カルコゲン化物を有する基；ホスフィン基；ホスホン基；これらの誘導体を挙げることができる。

[0039] 有機系材料から構成された光電変換層（『有機光電変換層』と呼ぶ場合がある）の厚さとして、限定するものではないが、例えば、 $1 \times 10^{-8} \text{m}$ 乃至 $5 \times 10^{-7} \text{m}$ 、好ましくは $2.5 \times 10^{-8} \text{m}$ 乃至 $3 \times 10^{-7} \text{m}$ 、より好ましくは $2.5 \times 10^{-8} \text{m}$ 乃至 $2 \times 10^{-7} \text{m}$ 、一層好ましくは $1 \times 10^{-7} \text{m}$ 乃至 $1.8 \times 10^{-7} \text{m}$ を例示することができる。尚、有機半導体は、p型、n型と分類されることが多いが、p型とは正孔を輸送し易いという意味であり、n型とは電子を輸送し易いという意味であり、無機半導体のように熱励起の多数キャリアとして正孔又は電子を有しているという解釈に限定されない。

[0040] また、光電変換層の吸収係数 α は、 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ 以上、好ましくは $1.5 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ 以上であることが望ましいし、光電変換層のモル吸収係数 ε は、 $1 \times 10^4 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、好ましくは $1.8 \times 10^4 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが望ましい。更には、光電変換層を構成する材料の昇華温度は、限定するものではないが、 250°C 以上であることが望ましい。光電変換層を構成する材料の分子量として、限定するものではないが、2000以下、好ましくは500乃至1500、より好ましくは500乃至1000を例示することができる。

[0041] あるいは又、緑色の波長の光を光電変換する有機光電変換層を構成する材料として、例えば、ローダミン系色素、メラシアニン系色素、キナクリドン誘導体、サブフタロシアニン系色素（サブフタロシアニン誘導体）等を挙げることができるし、青色の光を光電変換する有機光電変換層を構成する材料として、例えば、クマリン酸色素、トリス-8-ヒドロキシキノリアルミニウム（Alq3）、メラシアニン系色素等を挙げることができるし、赤色の光を光電変換する有機光電変換層を構成する材料として、例えば、フタロシ

アニン系色素、サブフタロシアニン系色素（サブフタロシアニン誘導体）を挙げることができる。

[0042] あるいは又、光電変換層を構成する無機系材料として、結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、結晶セレン、アモルファスセレン、及び、カルコパライト系化合物であるCIGS (CuInGaSe)、CIS (CuInSe_2)、 CuInS_2 、 CuAlS_2 、 CuAlSe_2 、 CuGaS_2 、 CuGaSe_2 、 AgAlS_2 、 AgAlSe_2 、 AgInS_2 、 AgInSe_2 、あるいは又、III-V族化合物であるGaAs、InP、AlGaAs、InGaP、AlGaInP、InGaAsP、更には、CdSe、CdS、 In_2Se_3 、 In_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2S_3 、ZnSe、ZnS、PbSe、PbS等の化合物半導体材料を挙げることができる。加えて、これらの材料から成る量子ドットを光電変換層に使用することも可能である。

[0043] あるいは又、光電変換層を、下層半導体層と、上層光電変換層の積層構造とすることができる。このように下層半導体層を設けることで、電荷蓄積時の光電変換層における再結合を防止することができ、光電変換層に蓄積した電荷の陽極あるいは陰極への転送効率を増加させることができるし、暗電流の生成を抑制することができる。光入射側に位置する上層光電変換層を構成する材料は、上記の光電変換層を構成する各種材料から、適宜、選択すればよい。一方、下層半導体層を構成する材料として、バンドギャップの値が大きく（例えば、3.0 eV以上のバンドギャップの値）、しかも、光電変換層を構成する材料よりも高い移動度を有する材料を用いることが好ましい。具体的には、IGZO等の酸化物半導体材料；遷移金属ダイカルコゲナイド；シリコンカーバイド；ダイヤモンド；グラフェン；カーボンナノチューブ；縮合多環炭化水素化合物や縮合複素環化合物等の有機半導体材料を挙げることができる。あるいは又、下層半導体層を構成する材料として、蓄積すべき電荷が電子である場合、光電変換層を構成する材料のイオン化ポテンシャルよりも大きなイオン化ポテンシャルを有する材料を挙げることができるし、蓄積すべき電荷が正孔である場合、光電変換層を構成する材料の電子親和

力よりも小さな電子親和力を有する材料を挙げることができる。あるいは又、下層半導体層を構成する材料における不純物濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。下層半導体層は、単層構成であってもよいし、多層構成であってもよい。

[0044] 陽極側バッファ層と、陽極又は光電変換層との電氣的接合性を向上させるために、あるいは又、撮像素子の電気容量を調整するために、陽極と第1バッファ層との間に、あるいは又、第1バッファ層と光電変換層との間に、第1中間層を設けてもよい。陽極側バッファ層に隣接して（具体的には、例えば、光電変換層側に隣接して）第1中間層を設けてもよい。第1中間層を構成する材料として、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物、スチリルアミン化合物に代表される芳香族アミン系材料、カルバゾール誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、ペリレン誘導体、ピセン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、フタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ヘキサアザトリフェニレン誘導体、複素環化合物を配位子とする金属錯体、上述した各種誘導体に代表されるチエノアセン系材料、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）／ポリスチレンスルホン酸 [PEDOT/ PSS]、ポリアニリン、酸化モリブデン (MoO_x)、酸化ルテニウム (RuO_x)、酸化バナジウム (VO_x)、酸化タングステン (WO_x) 等の化合物を例示することができる。特に、電気容量を大幅に低減させる目的で、第1中間層の膜厚を厚くする場合には、上述した各種誘導体に代表されるチエノアセン系材料を用いることが好ましい。

[0045] 陰極と光電変換層との間に陰極側バッファ層を形成してもよい。陰極側バッファ層に用いられる材料として、陽極側バッファ層に用いられる材料の仕事関数よりも大きい（深い）材料が好ましく、例えば、ピリジン、キノリン、アクリジン、インドール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、フェナントロリンのような窒素（N）原子を含む複素環を分子骨格の一部にする有機分子及び有機金属錯体であって、更に、可視光領域の吸収が少ない材料を用

いることが好ましい。また、 $5 \times 10^{-9}\text{m}$ から $2 \times 10^{-8}\text{m}$ 程度の薄い膜で陰極側バッファ層を形成する場合には、 400nm から 700nm の可視光領域に吸収を有するC60やC70に代表されるフラーレン及びその誘導体を用いることも可能である。また、その他の化合物として、具体的には、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)といったアルカリ金属及びそのハロゲン化物、酸化物、錯体化合物、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)といったアルカリ土類金属及びそのハロゲン化物、酸化物、錯体化合物を挙げることができる。但し、陰極側バッファ層を構成する材料は、これらに限定されるものではない。また、有機光電変換層と陰極との間に、第2中間層を設けてもよい。第2中間層を構成する材料として、芳香族環系化合物、ヒドラゾン系化合物を挙げることができる。芳香族環系化合物として、具体的には、モノアミン系化合物及びその誘導体、アルキレン結合系化合物及びその誘導体、アリーレン結合系化合物及びその誘導体、フェニレンシアミン系化合物及びその誘導体、スターバースト系化合物及びその誘導体を挙げることができる。

[0046] 本開示の第1の態様～第2の態様に係る撮像装置によって、単板式カラー撮像装置を構成することができる。また、本開示の第1の態様～第2の態様に係る撮像装置によって、例えば、デジタルカメラ、ビデオカムコーダ、スマートフォン用カメラ、監視向けカメラ、自動車用のバックモニターを構成することができる。

[0047] 積層型撮像素子を備えた本開示の第2の態様に係る撮像装置にあっては、ベイア配列の撮像素子を備えた撮像装置と異なり（即ち、カラーフィルタを用いて青色、緑色、赤色の分光を行うのではなく）、同一画素内で光の入射方向において、所定の波長の光に対して感度を有する光電変換層を、複数、積層して1つの画素を構成するので、感度の向上及び単位体積当たりの画素密度の向上を図ることができる。また、有機系材料は吸収係数が高いため、有機光電変換層の膜厚を従来のSi系光電変換層と比較して薄くすることができ、隣接画素からの光漏れや、光の入射角の制限が緩和される。更には、

従来のSi系撮像素子では3色の画素間で補間処理を行って色信号を作成するために偽色が生じるが、積層型撮像素子を備えた本開示の第2の態様に係る撮像装置にあっては、偽色の発生が抑えられる。有機光電変換層それ自体がカラーフィルタとしても機能するので、カラーフィルタを配設しなくとも色分離が可能である。

[0048] 一方、本開示の第1の態様に係る撮像装置にあっては、カラーフィルタを用いることで、青色、緑色、赤色の分光特性への要求を緩和することができるし、また、高い量産性を有する。本開示の第1の態様に係る撮像装置における撮像素子の配列として、ベイア配列の他、インターライン配列、GストライプRB市松配列、GストライプRB完全市松配列、市松補色配列、ストライプ配列、斜めストライプ配列、原色色差配列、フィールド色差順次配列、フレーム色差順次配列、MOS型配列、改良MOS型配列、フレームインターリーブ配列、フィールドインターリーブ配列を挙げることができる。ここで、1つの撮像素子によって1つの画素（あるいは副画素）が構成される。

[0049] 本開示の第1の態様～第3の態様に係る撮像素子あるいは本開示の積層型撮像素子が複数配列された画素領域は、2次元アレイ状に規則的に複数配列された画素から構成される。画素領域は、通常、実際に光を受光し光電変換によって生成された信号電荷を増幅して駆動回路に読み出す有効画素領域と、黒レベルの基準になる光学的黒を出力するための黒基準画素領域とから構成されている。黒基準画素領域は、通常は、有効画素領域の外周部に配置されている。

[0050] 以上に説明した各種の好ましい形態、構成を含む本開示の撮像素子等において、光が照射され、光電変換層で光電変換が生じ、正孔（ホール）と電子がキャリア分離される。そして、正孔が取り出される電極が陽極であり、電子が取り出される電極が陰極である。

[0051] 積層型撮像素子を構成する場合、陽極及び陰極は透明導電材料から成る構成とすることができる。あるいは又、本開示の撮像素子等が、例えばベイア

配列のように平面に配される場合には、陽極及び陰極のいずれか一方の電極は透明導電材料から成り、他方の電極は金属材料から成る構成とすることができ、この場合、具体的には、光入射側に位置する陰極は透明導電材料から成り、陽極は、前述したとおり、例えば、 Al-Nd （アルミニウム及びネオジウムの合金）又は Al-Sm-Cu （ASC、アルミニウム、サマリウム及び銅の合金）から成る構成とすることができる。あるいは又、光入射側に位置する陽極は透明導電材料から成り、陰極は、 Al （アルミニウム）、 Al-Si-Cu （アルミニウム、シリコン及び銅の合金）又は Mg-Ag （マグネシウム及び銀の合金）から成る構成とすることができる。

[0052] 尚、透明導電材料から成る電極を『透明電極』と呼ぶ場合がある。ここで、透明導電材料のバンドギャップエネルギーは、 2.5 eV 以上、好ましくは 3.1 eV 以上であることが望ましい。透明電極を構成する透明導電材料として、導電性を有する金属酸化物を挙げることができ、具体的には、酸化インジウム、インジウム－錫酸化物（ITO, Indium Tin Oxide, Snドープの In_2O_3 、結晶性ITO及びアモルファスITOを含む）、酸化亜鉛にドーパントとしてインジウムを添加したインジウム－亜鉛酸化物（IZO, Indium Zinc Oxide）、酸化ガリウムにドーパントとしてインジウムを添加したインジウム－ガリウム酸化物（IGO）、酸化亜鉛にドーパントとしてインジウムとガリウムを添加したインジウム－ガリウム－亜鉛酸化物（IGZO, In-Ga-ZnO_4 ）、酸化亜鉛にドーパントとしてインジウムと錫を添加したインジウム－錫－亜鉛酸化物（ITZO）、 InFO （Fドープの In_2O_3 ）、酸化錫（ SnO_2 ）、ATO（Sbドープの SnO_2 ）、FTO（Fドープの SnO_2 ）、酸化亜鉛（他元素をドーパした ZnO を含む）、酸化亜鉛にドーパントとしてアルミニウムを添加したアルミニウム－亜鉛酸化物（AZO）、酸化亜鉛にドーパントとしてガリウムを添加したガリウム－亜鉛酸化物（GZO）、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化チタンにドーパントとしてニオブを添加したニオブ－チタン酸化物（TNO）、酸化アンチモン、スピネル型酸化物、 YbFe_2O_4 構造を有する酸化物を例示することができる。あるいは

又、ガリウム酸化物、チタン酸化物、ニオブ酸化物、ニッケル酸化物等を母層とする透明電極を挙げることができる。透明電極の厚さとして、 2×10^{-8} m乃至 2×10^{-7} m、好ましくは 3×10^{-8} m乃至 1×10^{-7} mを挙げることができる。

[0053] あるいは又、透明性が不要である場合、正孔を取り出す電極としての機能を有する陽極を構成する導電材料として、高仕事関数（例えば、 $\phi = 4.5$ eV ~ 5.5 eV）を有する導電材料から構成することが好ましく、具体的には、金（Au）、銀（Ag）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、パラジウム（Pd）、白金（Pt）、鉄（Fe）、イリジウム（Ir）、ゲルマニウム（Ge）、オスミウム（Os）、レニウム（Re）、テルル（Te）、あるいは、これらの合金を例示することができる。一方、電子を取り出す電極としての機能を有する陰極を構成する導電材料として、低仕事関数（例えば、 $\phi = 3.5$ eV ~ 4.5 eV）を有する導電材料から構成することが好ましく、具体的には、アルカリ金属（例えばLi、Na、K等）及びそのフッ化物又は酸化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物又は酸化物、アルミニウム（Al）、亜鉛（Zn）、錫（Sn）、タリウム（Tl）、ナトリウム－カリウム合金、アルミニウム－リチウム合金、マグネシウム－銀合金、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属、あるいは、これらの合金を挙げることができる。あるいは又、陽極や陰極を構成する材料として、白金（Pt）、金（Au）、パラジウム（Pd）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、アルミニウム（Al）、銀（Ag）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、銅（Cu）、チタン（Ti）、インジウム（In）、錫（Sn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、モリブデン（Mo）等の金属、あるいは、これらの金属元素を含む合金、これらの金属から成る導電性粒子、これらの金属を含む合金の導電性粒子、不純物を含有したポリシリコン、炭素系材料、酸化物半導体材料、カーボン・ナノ・チューブ、グラフェン等の導電性材料を挙げることができるし、これらの元素を含む層の積層構造とすることもできる。更には、陽極や陰極を構成する材料と

して、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）／ポリスチレンスルホン酸〔ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳ〕といった有機材料（導電性高分子）を挙げることにもできる。また、これらの導電性材料をバインダー（高分子）に混合してペースト又はインクとしたものを硬化させ、電極として用いてもよい。

[0054] 陽極や陰極の成膜方法として、乾式法あるいは湿式法を用いることが可能である。乾式法として、物理的気相成長法（ＰＶＤ法）及び化学的気相成長法（ＣＶＤ法）を挙げることができる。ＰＶＤ法の原理を用いた成膜方法として、抵抗加熱あるいは高周波加熱を用いた真空蒸着法、ＥＢ（電子ビーム）蒸着法、各種スパッタリング法（マグネトロンスパッタリング法、ＲＦ－ＤＣ結合形バイアススパッタリング法、ＥＣＲスパッタリング法、対向ターゲットスパッタリング法、高周波スパッタリング法）、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、分子線エピタキシー法、レーザー転写法を挙げることができる。また、ＣＶＤ法として、プラズマＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法、有機金属（ＭＯ）ＣＶＤ法、光ＣＶＤ法を挙げることができる。一方、湿式法として、電解メッキ法や無電解メッキ法、スピンコート法、インクジェット法、スプレーコート法、スタンプ法、マイクロコンタクトプリント法、フレキシ印刷法、オフセット印刷法、グラビア印刷法、ディップ法等の方法を挙げることができる。パターニング法として、シャドーマスク、レーザー転写、フォトリソグラフィ等の化学的エッチング、紫外線やレーザー等による物理的エッチング等を挙げることができる。必要に応じて陽極や陰極に平坦化処理を施すが、平坦化技術として、レーザー平坦化法、リフロー法、ＣＭＰ（Chemical Mechanical Polishing）法等を用いることができる。

[0055] 各種有機層の成膜方法として、乾式成膜法及び湿式成膜法を挙げることができる。乾式成膜法として、各種ＰＶＤ法を挙げることができ、具体的には、抵抗加熱あるいは高周波加熱、電子ビーム加熱を用いた真空蒸着法、フラッシュ蒸着法、プラズマ蒸着法、ＥＢ蒸着法、各種スパッタリング法（２極スパッタリング法、直流スパッタリング法、直流マグネトロンスパッタリング法、高周波スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、ＲＦ－Ｄ

C結合形バイアススパッタリング法、ECRスパッタリング法、対向ターゲットスパッタリング法、高周波スパッタリング法、イオンビームスパッタリング法）、DC（Direct Current）法、RF法、多陰極法、活性化反応法、電界蒸着法、高周波イオンプレーティング法や反応性イオンプレーティング法等の各種イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、分子線エピタキシー法、レーザー転写法、分子線エピタキシー法（MBE法）を挙げることができる。あるいは又、撮像装置を構成する撮像素子を集積化する場合、PLD法（パルスレーザーデポジション法）に基づきパターンを形成する方法を採用することもできる。また、CVD法として、プラズマCVD法、熱CVD法、MOCVD法、光CVD法を挙げることができる。一方、湿式法として、具体的には、スピコート法；浸漬法；キャスト法；マイクロコンタクトプリント法；ドロップキャスト法；スクリーン印刷法やインクジェット印刷法、オフセット印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法といった各種印刷法；スタンプ法；スプレー法；エアドクタコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、ナイフコーター法、スクイズコーター法、リバースロールコーター法、トランスファーロールコーター法、グラビアコーター法、キスコーター法、キャストコーター法、スプレーコーター法、スリットオリフィスコーター法、カレンダーコーター法といった各種コーティング法を例示することができる。尚、塗布法においては、溶媒として、トルエン、クロロホルム、ヘキサン、エタノールといった無極性又は極性の低い有機溶媒を例示することができるが、これらに限定するものではない。パターンニング法として、シャドーマスク、レーザー転写、フォトリソグラフィ等の化学的エッチング、紫外線やレーザー等による物理的エッチング等を挙げることができる。各種有機層の平坦化技術として、レーザー平坦化法、リフロー法等を用いることができる。尚、撮像素子の一層の微細化に対処するためには、有機層や陽極側バッファ層の成膜方法として乾式成膜法（具体的には、PVD法）を採用することが好ましい。

[0056] 場合によっては、本開示の第1の態様～第3の態様に係る撮像素子を基板

上に形成することができる。ここで、基板として、ポリメチルメタクリレート（ポリメタクリル酸メチル、PMMA）やポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルフェノール（PVP）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）に例示される有機ポリマー（高分子材料から構成された可撓性を有するプラスチック・フィルムやプラスチック・シート、プラスチック基板といった高分子材料の形態を有する）を挙げることができ、あるいは又、雲母を挙げることができる。このような可撓性を有する高分子材料から構成された基板を使用すれば、例えば曲面形状を有する電子機器への撮像素子等の組込みあるいは一体化が可能となる。あるいは、基板として、各種ガラス基板や、表面に絶縁膜が形成された各種ガラス基板、石英基板、表面に絶縁膜が形成された石英基板、シリコン半導体基板、表面に絶縁膜が形成されたシリコン半導体基板、ステンレス鋼等の各種合金や各種金属から成る金属基板を挙げることができる。尚、絶縁膜として、酸化ケイ素系材料（例えば、 SiO_x やスピノングラス（SOG））；窒化ケイ素（ SiN_y ）；酸窒化ケイ素（ SiON ）；酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）；金属酸化物や金属塩を挙げることができる。また、有機物の絶縁膜を形成することも可能であり、例えば、リソグラフィー可能なポリフェノール系材料、ポリビニルフェノール系材料、ポリイミド系材料、ポリアミド系材料、ポリアミドイミド系材料、フッ素系ポリマー材料、ボラジン-珪素ポリマー材料、トルクセン系材料等が挙げられる。あるいは又、表面にこれらの絶縁膜が形成された導電性基板（金やアルミニウム等の金属から成る基板、高配向性グラファイトから成る基板）を用いることもできる。基板の表面は、平滑であることが望ましいが、光電変換層の特性に悪影響を及ぼさない程度のラフネスがあっても構わない。基板の表面にシランカップリング法によるシラノール誘導体を形成したり、SAM法等によりチオール誘導体、カルボン酸誘導体、リン酸誘導体等から成る薄膜を形成したり、CVD法等により絶縁性の金属塩や金属錯体から成る薄膜を形成することで、電極と基板と

の間の密着性を向上させてもよい。また、電極は、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ、窒素プラズマ、オゾン等で処理することもできる。この処理は、電極被覆層の有無、被覆前後に関係なく、実施することができる。透明な基板とは、基板を介して光電変換層に入射する光を過度に吸収しない材料から構成された基板を指す。

[0057] 場合によっては、電極や光電変換層を被覆層で被覆してもよい。被覆層を構成する材料として、酸化ケイ素系材料；窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）；酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）等の金属酸化物高誘電絶縁膜にて例示される無機系絶縁材料だけでなく、ポリメチルメタクリレート（PMMA）；ポリビニルフェノール（PVP）；ポリビニルアルコール（PVA）；ポリイミド；ポリカーボネート（PC）；ポリエチレンテレフタレート（PET）；ポリスチレン；N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン（AEAPTMS）、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（MPTMS）、オクタデシルトリクロロシラン（OTS）等のシラノール誘導体（シランカップリング剤）；オクタデカンチオール、ドデシルイソシアネイト等の一端に電極と結合可能な官能基を有する直鎖炭化水素類にて例示される有機系絶縁材料（有機ポリマー）を挙げることができるし、これらの組み合わせを用いることもできる。尚、酸化ケイ素系材料として、酸化シリコン（ SiO_x ）、BPSG、PSG、BSG、AsSG、PbSG、酸化窒化シリコン（ SiON ）、SOG（スピノングラス）、低誘電率材料（例えば、ポリアリールエーテル、シクロパーフルオロカーボンポリマー及びベンゾシクロブテン、環状フッ素樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化アリールエーテル、フッ化ポリイミド、アモルファスカーボン、有機SOG）を例示することができる。絶縁層の形成方法として、例えば、上述した乾式成膜法、湿式成膜法を用いることが可能である。

[0058] 本開示の撮像素子から光電変換素子を構成することができ、光電変換素子によって、テレビカメラ等の撮像装置（固体撮像装置）以外にも、光センサーやイメージセンサー、自動車用のバックモニター、太陽電池を構成するこ

とができる。

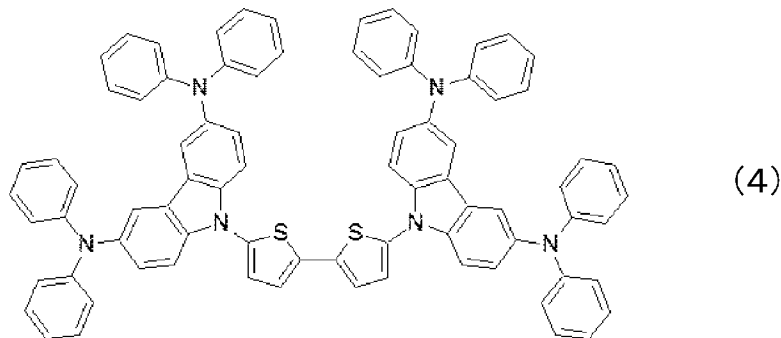
- [0059] 撮像素子あるいは撮像装置には、必要に応じて、オンチップ・マイクロ・レンズや遮光層を設けてもよい。必要に応じて、撮像素子への光の入射を制御するためのシャッターを配設してもよいし、撮像装置の目的に応じて光学カットフィルタを具備してもよい。撮像装置には、撮像素子を駆動するための駆動回路や配線が設けられている。
- [0060] 制御部を構成する浮遊拡散層、増幅トランジスタ、リセット・トランジスタ及び選択トランジスタの構成、構造は、従来の浮遊拡散層、増幅トランジスタ、リセット・トランジスタ及び選択トランジスタの構成、構造と同様とすることができる。駆動回路も周知の構成、構造とすることができる。
- [0061] 陽極及び陰極のいずれか一方は、浮遊拡散層及び増幅トランジスタのゲート部に接続されているが、この電極と浮遊拡散層及び増幅トランジスタのゲート部との接続のためにコンタクトホール部を形成すればよい。コンタクトホール部を構成する材料として、不純物がドーピングされたポリシリコンや、タングステン、Ti、Pt、Pd、Cu、TiW、TiN、TiNW、WSi₂、MoSi₂等の高融点金属や金属シリサイド、これらの材料から成る層の積層構造（例えば、Ti/TiN/W）を例示することができる。
- [0062] 例えば、撮像装置を読み出し用集積回路（ROIC）と積層する場合、読み出し用集積回路及び銅（Cu）から成る接続部が形成された駆動用基板と、接続部が形成された撮像素子とを、接続部同士が接するように重ね合わせ、接続部同士を接合することで、積層することができるし、接続部同士をハンダバンプ等を用いて接合することもできる。

実施例 1

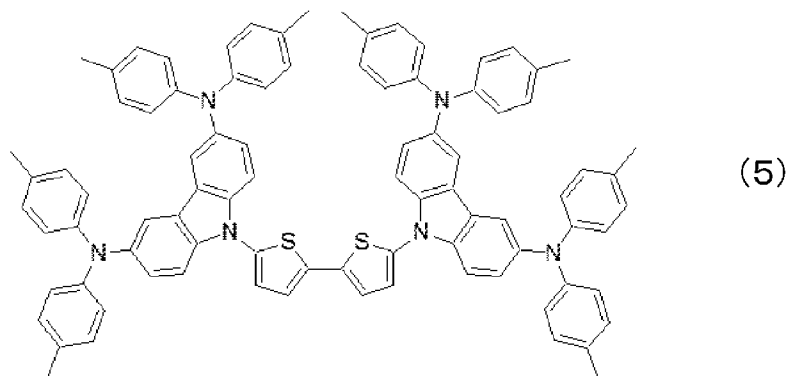
- [0063] 実施例 1 は、本開示の第 1 の態様～第 3 の態様に係る撮像素子、及び、本開示の第 1 の態様に係る撮像装置に関する。
- [0064] 概念図を図 1 A、図 1 B、図 2 A 及び図 2 B に示すように、実施例 1 の撮像素子（光電変換素子）11 は、少なくとも、陽極 21、陽極側バッファ層 22、光電変換層 23 及び陰極 25 が、順次、積層されて成る。具体的には

、実施例１の撮像素子１１は、陽極２１、陽極側バッファ層２２、有機光電変換層２３、陰極側バッファ層２４及び陰極２５が、順次、積層されて成る。そして、陽極側バッファ層２２は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた上記の構造式（１）あるいは上記の構造式（２）あるいは上記の構造式（３）を有する材料を含む。より具体的には、実施例１にあっては、陽極側バッファ層２２は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた下記の構造式（４）を有する材料〔化合物（Ａ）〕、又は、下記の構造式（５）を有する材料〔化合物（Ｂ）〕から成る。図１Ａ及び図２Ｂに示した撮像素子にあっては、陰極側から光が入射する。一方、図１Ｂ及び図２Ａに示した撮像素子にあっては、陽極側から光が入射する。基板２０側から光が入射する構成とすることもできる。尚、光電変換によって生成した正孔（丸印の中の「＋」で示す）及び電子（丸印の中の「－」で示す）の流れを、模式的に図３Ｂに示す。

[0065]



[0066]



[0067] 実施例１の撮像装置４０は、実施例１の撮像素子１１を、複数、備えている。具体的には、青色用撮像素子、緑色用撮像素子及び赤色用撮像素子が、

ベイヤ配列のように平面に配されている。

[0068] 有機光電変換層を構成する材料は、前述したとおりとすることができるし、あるいは又、以下に説明する構成とすることもできる。

[0069] 即ち、青色の光（425 nm乃至495 nmの光）を吸収する有機光電変換層を備えた青色に感度を有する青色用撮像素子における有機光電変換層23にあっては、キナクリドン又はキナクリドン誘導体や、上述した各種誘導体に代表されるチエノアセン系材料に加えて、p型有機半導体材料として、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ピレン誘導体、テトラセン誘導体、ピセン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、金属錯体等を挙げることができるし、n型有機半導体材料として、フラーレン及びフラーレン誘導体、p型有機半導体材料よりもHOMO値及びLUMO値が大きい（深い）有機半導体材料を挙げることができる。より具体的には、有機光吸収材料又は有機透明材料（これらの有機光吸収材料又は有機透明材料として、芳香族単環系化合物、芳香族縮合環系化合物、複素単環系化合物、縮合複素環系化合物、ポリメチン系化合物、 π 共役低分子系化合物、カーボニウム化合物、スチリル系化合物、スチルベン系化合物、金属錯体系化合物、 π 共役高分子系化合物、 σ 共役系化合物、色素含有高分子系化合物、高分子錯体系化合物を挙げることができる）の内の2種あるいはそれ以上の材料種を抽出し、HOMO値及びLUMO値のどちらも小さい（浅い）材料がp型有機半導体、大きい（深い）材料がn型有機半導体であり、2種あるいはそれ以上の材料種の内、いずれか1種が青色を吸収する組み合わせを挙げることができる。有機光電変換層の厚さは、限定するものではないが、例えば、 1×10^{-8} m乃至 5×10^{-7} m、好ましくは 2.5×10^{-8} m乃至 3×10^{-7} m、より好ましくは 2.5×10^{-8} m乃至 2×10^{-7} m、一層好ましくは 1×10^{-7} m乃至 2.5×10^{-7} mを例示することができる。

[0070] 緑色の光（495 nm乃至570 nmの光）を吸収する有機光電変換層を備えた緑色に感度を有する緑色用撮像素子における有機光電変換層23にあっては、キナクリドン又はキナクリドン誘導体や、上述した各種誘導体に代

表されるチエノアセン系材料に加えて、p型有機半導体材料として、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、フルオランテン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、複素環化合物を配位子とする金属錯体等を挙げることができるし、n型有機半導体材料として、フラーレン及びフラーレン誘導体、p型有機半導体よりもHOMO値及びLUMO値が大きい（深い）有機半導体材料、透明な無機金属酸化物を挙げることができる。n型有機半導体材料として、具体的には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する複素環化合物、例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、イソキノリン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾオキサゾール、カルバゾール、ベンゾフラン、ジベンゾフラン等を分子骨格の一部に有する有機分子、有機金属錯体やサブフタロシアニン誘導体を挙げることができる。より具体的には、有機光吸収材料又は有機透明材料（これらの有機光吸収材料又は有機透明材料として、芳香族単環系化合物、芳香族縮合環系化合物、複素単環系化合物、縮合複素環系化合物、ポリメチン系化合物、 π 共役低分子系化合物、カーボニウム化合物、スチリル系化合物、スチルベン系化合物、金属錯体系化合物、 π 共役高分子系化合物、 σ 共役系化合物、色素含有高分子系化合物、高分子錯体系化合物を挙げることができる）の内の2種あるいはそれ以上の材料種を抽出し、HOMO値及びLUMO値のどちらも小さい（浅い）材料がp型有機半導体材料、大きい（深い）材料がn型有機半導体材料であり、2種あるいはそれ以上の材料種の内、いずれか1種が緑色を吸収する組み合わせを挙げることができる。有機光電変換層の厚さは、限定するものではないが、例えば、 $1 \times 10^{-8} \text{m}$ 乃至 $5 \times 10^{-7} \text{m}$ 、好ましくは $2.5 \times 10^{-8} \text{m}$ 乃至 $3 \times 10^{-7} \text{m}$ 、より好ましくは $2.5 \times 10^{-8} \text{m}$ 乃至 $2.5 \times 10^{-7} \text{m}$ 、一層好ましくは $1 \times 10^{-7} \text{m}$ 乃至 $2.5 \times 10^{-7} \text{m}$ を例示することができる。

[0071] 赤色の光（620nm乃至750nmの光）を吸収する有機光電変換層を備えた赤色に感度を有する赤色用撮像素子における有機光電変換層23にあっては、キナクリドン又はキナクリドン誘導体や、上述した各種誘導体に代表されるチエノアセン系材料に加えて、p型有機半導体材料として、ペンタセン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体、フタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、複素環化合物を配位子とする金属錯体等を挙げることができるし、n型有機半導体材料として、フラーレン及びフラーレン誘導体、p型有機半導体よりもHOMO値及びLUMO値が大きい（深い）有機半導体材料、透明な無機金属酸化物を挙げることができる。n型有機半導体材料として、具体的には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する複素環化合物、例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、イソキノリン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾオキサゾール、カルバゾール、ベンゾフラン、ジベンゾフラン等を分子骨格の一部に有する有機分子、有機金属錯体やサブフタロシアニン誘導体を挙げることができる。より具体的には、有機光吸収材料又は有機透明材料（これらの有機光吸収材料又は有機透明材料として、芳香族単環系化合物、芳香族縮合環系化合物、複素単環系化合物、縮合複素環系化合物、ポリメチン系化合物、 π 共役低分子系化合物、カーボニウム化合物、スチリル系化合物、スチルベン系化合物、金属錯体系化合物、 π 共役高分子系化合物、 σ 共役系化合物、色素含有高分子系化合物、高分子錯体系化合物を挙げることができる）の内の2種あるいはそれ以上の材料種を抽出し、HOMO値及びLUMO値のどちらも小さい（浅い）材料がp型有機半導体材料、大きい（深い）材料がn型有機半導体材料であり、2種あるいはそれ以上の材料種の内、いずれか1種が赤色を吸収する組み合わせを挙げることができる。有機光電変換層の厚さは、限定するものではないが、例えば、 $1 \times 10^{-8}\text{m}$ 乃至 $5 \times 10^{-7}\text{m}$ 、好ましくは $2.5 \times 10^{-8}\text{m}$ 乃至 $3 \times 10^{-7}\text{m}$ 、

より好ましくは $2.5 \times 10^{-8}\text{m}$ 乃至 $2.5 \times 10^{-7}\text{m}$ 、一層好ましくは $1 \times 10^{-7}\text{m}$ 乃至 $2.5 \times 10^{-7}\text{m}$ を例示することができる。

[0072] 実施例1の撮像素子において、陽極21及び陰極25のいずれか一方は透明導電材料から成り、他方は金属材料から成る。ここで、図1A及び図2Bに示した撮像素子にあっては、陰極側から光が入射するので、陰極25は透明導電材料（例えば、ITO）から成り、陽極21は、Al-Nd（アルミニウム及びネオジウムの合金）又はAl-Sc（アルミニウム、サマリウム及び銅の合金）から成る。一方、図1B及び図2Aに示した撮像素子にあっては、陽極側から光が入射するので、陽極21は透明導電材料（例えば、ITO）から成り、陰極25は、Al（アルミニウム）、Al-Si-Cu（アルミニウム、シリコン及び銅の合金）又はMg-Ag（マグネシウム及び銀の合金）から成る。

[0073] 陽極側バッファ層を構成する上記の構造式（4）に示す材料〔化合物（A）〕を、図14に示す4ステップの合成スキームに基づき合成した。

[0074] [第1ステップ]

（1）アルゴン置換した1リットルの四つ口フラスコに、3，6-ジブロモカルバゾールを50.6グラム（156ミリモル，1.00モル当量）、THFを500ミリリットル、 $(\text{Bo})_2\text{O}$ を46.5グラム（213ミリモル，1.37モル当量）、仕込んだ。尚、「Bo」は、tert-ブトキシカルボニル基を意味する。

（2）N，N-ジメチル-4-アミノピリジン（DMAP）、2.30グラム（18.8ミリモル，0.12モル当量）を少しずつ添加した。

（3）室温で2時間攪拌した。

（4）反応液を水1.5リットルに注ぎ入れ、析出した結晶を濾過した。

（5）得られた結晶をクロロホルム1.5リットルに溶解し、硫酸マグネシウムで乾燥、濾過した。

（6）濾液にエタノールを200ミリリットルを加え、減圧下で300ミリリットルになるまで濃縮した。

- (7) 濃縮液中に析出した結晶を濾過した。
- (8) イソプロピルアルコール1リットル中で懸濁、洗浄、濾過した。
- (9) 得られた白色結晶を、減圧下、80°C、2時間、乾燥し、中間体1-1を63.7グラム(150ミリモル、収率96.3%)を得た。純度をHPLCで分析したところ99.7%であった。¹H NMRによる構造分析の結果、所望のプロトン数が得られており、中間体1-1であることを同定することができた。

[0075] [第2ステップ／第3ステップ]

中間体1-2を合成する際、一部の保護基が脱保護されてしまうため、第3ステップも連続して行い、精製後、同定を行った。以下に合成手順を示す。

- [0076] (1) アルゴン置換した4リットルの四つ口フラスコに、中間体1-1を57.0グラム(134ミリモル、1モル当量)、ジフェニルアミンを47.7グラム(282ミリモル、2.10モル当量)、脱酸素キシレンを2リットル、NaOtBuを38.7グラム(402ミリモル、3.00モル当量)、仕込んだ。

(2) 30分間、アルゴンガスを用いてバブリングした。

(3) 10% P(tBu)₃ヘキサン溶液を20.0ミリリットル(6.70ミリモル、0.05モル当量)、Pd(dBa)₂を2.85グラム(4.96ミリモル、0.04モル当量)、加えた。

(4) 107°Cに昇温し、1時間攪拌した。

(5) 放冷後、反応液に水500ミリリットルを加え、分液した。

(6) (5)において得られた水層をトルエン500ミリリットルにて2回抽出した。

(7) (5)及び(6)で得られた有機層を合わせて、硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。

(8) 濾過後、濾液を減圧下、1.5リットル程度まで濃縮した。

(9) 濃縮液に、トリフルオロ酢酸を131ミリリットル(1.70ミリモ

ル、12.7モル当量)、加え、90°Cで1時間攪拌した。

(10) 放冷後、反応液を炭酸ナトリウム水溶液に注ぎ、アルカリ性にして分液した。

(11) 有機層を水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥、濾過した。

(12) 濾液をフロリジル濾過(フロリジル:500グラム/溶媒トルエン)した。

(13) 濾液を濃縮乾固した。

(14) 残渣にクロロホルムを加え、溶解させた後、メタノールを500ミリリットル加えた。

(15) 減圧下、500ミリリットル程度まで濃縮し、析出結晶を濾過した。

(16) 褐色の結晶粗体の中間体1-3を、38.4グラム(76.6ミリモル、収率57.1%)得ることができた。

(17) (16)で得られた結晶をトルエン300ミリリットル中で分散させ、1時間還流した。

(18) 40°Cまで放冷後、濾過した。

(19) 得られた結晶を、減圧下、60°C、2時間乾燥し、淡黄色の結晶化合物1-3を25.1グラム(50.0ミリモル、第2ステップから第3ステップまでの総合収率37.3%)を得た。¹H NMRによる構造解析及びMALDI-TOF-MSによって、中間体1-3を同定することができた。

[0077] [第4ステップ]

(1) アルゴン置換したシュレンクチューブに、5,5'-ジブロモ-2,2'-ビチオフェンを6.16グラム(19.0ミリモル、1.00モル当量)、中間体1-3を20.0グラム(399.9ミリモル、2.10モル当量)、リン酸三カリウムを31.4グラム(148ミリモル、7.79モル当量)、脱水1,4-ジオキサンを120ミリリットル、仕込んだ。

(2) 30分間、アルゴンガスを用いてバブリングを行った。

(3) *trans*-1, 2-シクロヘキサンジアミンを0.70ミリリットル(5.84ミリモル, 0.31モル当量)、CuIを745ミリグラム(3.91ミリモル, 0.21モル当量)、加えた。

(4) 加熱還流下、一晚、攪拌した。

(5) 中間体が残存していたため、*trans*-1, 2-シクロヘキサンジアミンを0.50ミリリットル(4.17ミリモル, 0.22モル当量)、CuIを378ミリグラム(1.98ミリモル, 0.10モル当量)、追加した。

(6) 加熱還流下、一晚、攪拌した。

(7) 微量に中間体が残存していたため、*trans*-1, 2-シクロヘキサンジアミンを0.50ミリリットル(4.17ミリモル, 0.22モル当量)、CuIを130ミリグラム(0.68ミリモル, 0.04モル当量)、追加し、還流したが、変化が小さかったため、加熱を終了した。

(8) 放冷後、反応液を水に注いだ。

(9) オイル状になったものと固体とが混在していたため、超音波を15分間当てて、結晶を分散させて、濾過した。

(10) 得られた結晶を取り出し、アセトニトリル200ミリリットル中で懸濁、洗浄後、濾過した。

(11) 得られた茶色の結晶40.5グラムを、減圧下、80°C、1時間、乾燥した。

(12) 結晶23.6グラムをトルエンに溶解し、活性白土(100グラム)／シリカゲル(PSQ200グラム)を用いて濾過した。

(13) 黄色の濾液を、減圧下、50ミリリットル程度まで濃縮し、ヘプタンを加え、析出した結晶を濾過した。

(14) 減圧乾燥し、黄色の結晶である化合物(A)16.3グラム(14.0ミリモル)を得た。

(15) (14)で得た化合物(A)粗体をソックスレー抽出を2回行って、精製した。

(16) 減圧下、80°C、1時間乾燥し、化合物(A) 7.70グラム(6.61ミリモル、抽出収率79.1%)を得た。その後、HPLCを用いて純度分析を行い、純度97.1%を確認した。

[0078] ソックスレー抽出を2回行った化合物(A)について昇華精製を行った。具体的には、

- (1) 化合物(A) 2.00グラムを、昇華精製装置の原料部に仕込んだ。
- (2) 昇華管内を 7.2×10^{-4} Paに減圧後、昇華精製を行った。
- (3) 昇華終了後、捕集管に析出した化合物(A)を回収した。回収量は1.29グラム(昇華回収率: 64.3%)であった。
- (4) 昇華精製された化合物(A)についてHPLCを用いて純度分析を行い、99.1%を確認した。また、 ^1H NMRによる構造分析、MALDI-TOF-MSによる質量分析から、化合物(A)であることも同定することができた。 ^1H NMRの分析結果を図15に、MALDI-TOF-MS分析結果を図16に結果を示す。

[0079] 図14に示した化合物(A)と同じ合成スキームに基づき、但し、第2ステップの(1)において、中間体1-1に反応させる化合物を、ジフェニルアミンの代わりに、p, p'-ジトリルアミンを用いることで、上記の構造式(5)を有する材料[化合物(B)]を得た。

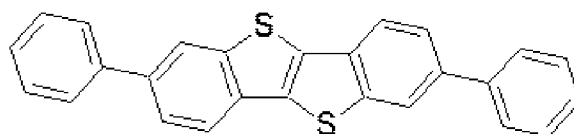
[0080] 図3Aに模式的な一部断面図を示す評価用の撮像素子を以下の方法で作製した。尚、評価用の撮像素子を緑色用撮像素子とした。

[0081] 石英基板から成る基板20上に、スパッタリング装置を用いて、厚さ120 nmのITO膜を成膜し、フォトリソグラフィ技術及びエッチング技術に基づき、ITO膜から成る陽極21を得た。次いで、基板20及び陽極21上に絶縁層31を形成し、フォトリソグラフィ技術及びエッチング技術に基づき絶縁層31をパターンニングすることで、1 mm角の陽極21を露出させた後、洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄を行った。そして、基板を乾燥後、更に、紫外線/オゾン処理を10分間行った。次いで、基板20を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、蒸着槽を 5.5×10^{-5} Paに

減圧した。

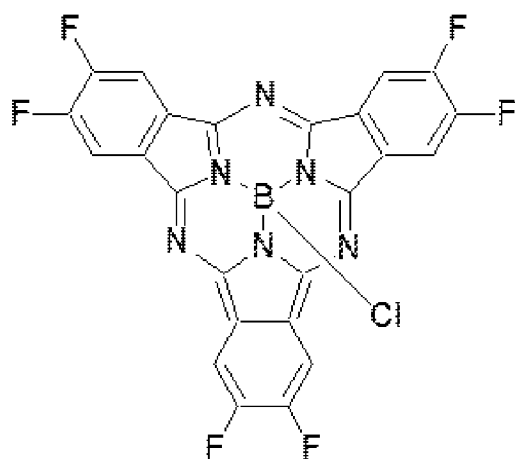
[0082] その後、シャドーマスクを用いた真空蒸着法に基づき、上記の構造式（４）あるいは構造式（５）を有する材料から成る厚さ１０ｎｍの陽極側バッファ層を成膜した。次いで、陽極側バッファ層上に、以下の構造式（１１）に示すｐ型半導体材料である２Ｐｈ－ＢＴＢＴ、以下の構造式（１２）に示す色素材料として機能するフッ素化サブフタロシアニンクロライド（Ｆ６－ＳｕｂＰｃ－Ｃｌ）、以下に示すｎ型半導体材料であるＣ６０を蒸着速度比４：４：２で、厚さ２３０ｎｍ、共蒸着し、ｐ型有機半導体材料とｎ型有機半導体材料との混合層（バルクヘテロ構造）から成る光電変換層２３を得た。引き続き、Ｂ４ＰｙＭＰＭ（以下の構造式（１３）を参照）を５ｎｍ蒸着し、陰極側バッファ層２４を得た。その後、不活性ガス雰囲気中の容器に入れ、スパッタリング装置に搬入し、陰極側バッファ層２４の上にＩＴＯを５０ｎｍ成膜し、陰極２５を得た。その後、窒素雰囲気中で、実際の撮像素子、撮像装置を形成する場合のプロセス、特にカラーフィルタの形成、保護膜の形成、撮像素子のハンダ付け等の加熱工程を想定した１５０℃、２．５時間の熱処理を施し、図３Ａ及び図１Ａに模式的な一部断面図を示す実施例１Ａの評価用の撮像素子を得た。あるいは又、陰極側バッファ層２４を成膜した後、同じ真空蒸着機内で、厚さ１００ｎｍのアルミニウム（Ａｌ）層から成る陰極２５を得た。その後、窒素雰囲気中で、実際の撮像素子、撮像装置を形成する場合のプロセス、特にカラーフィルタの形成、保護膜の形成、撮像素子のハンダ付け等の加熱工程を想定した１５０℃、２．５時間の熱処理を施し、図３Ａ及び図２Ａに模式的な一部断面図を示す実施例１Ｂの評価用の撮像素子を得た。

[0083] 〈２Ｐｈ－ＢＴＢＴ〉



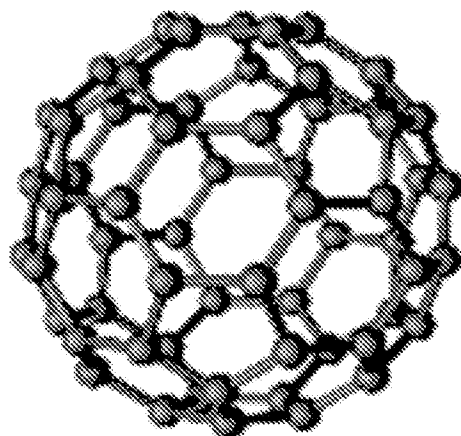
(11)

[0084] 〈Ｆ６－ＳｕｂＰｃ－Ｃｌ〉

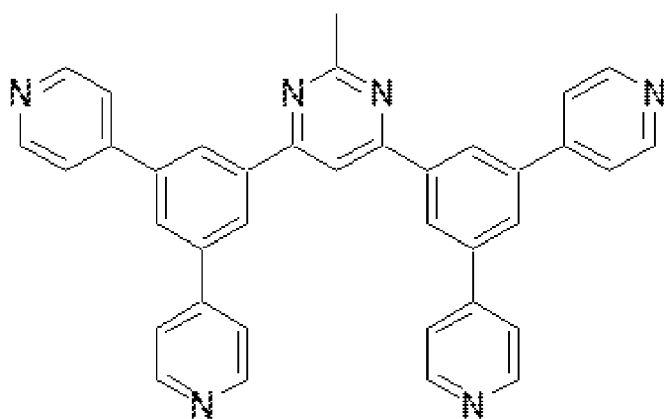


(12)

[0085] <C 6 O>



[0086] <B 4 P y M P M>



(13)

[0087] 陽極側バッファ層に用いる材料の物性値評価を、以下に説明する方法に基づき行った。

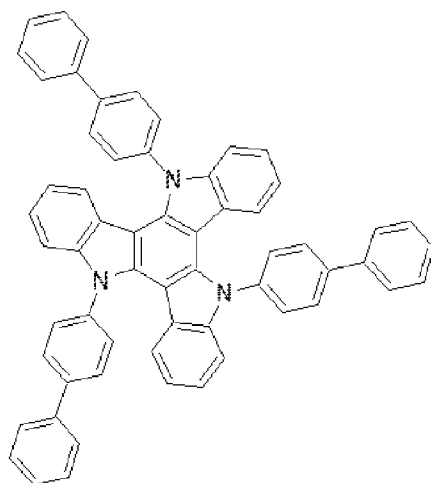
[0088] 即ち、HOMO（イオン化ポテンシャル）値の測定にあっては、Si基板

上に、化合物（Ａ）、化合物（Ｂ）、以下の構造式（２１）に示す化合物（Ｃ）、及び、以下の構造式（２２）に示す化合物（Ｄ）を、それぞれ、２０ｎｍ成膜し、これらの薄膜表面を紫外線光電子分光法（UPS）によって測定し、HOMO値を求めた。また、各材料の薄膜の吸収スペクトルの吸収端から光学的なエネルギーギャップを算出し、HOMO値とエネルギーギャップの差分からLUMO値を算出した。ここで、

$$LUMO = - | (HOMO) - (エネルギーギャップ) |$$

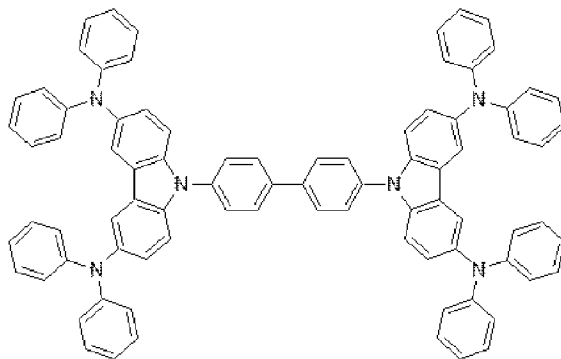
で表すことができる。

[0089] 〈化合物（Ｃ）〉



(21)

[0090] 〈化合物（Ｄ）〉



(22)

[0091] 移動度に関しては、以下の方法でホール移動度測定用の素子を作製して評価した。まず、EB蒸着法にて、厚さ１００ｎｍのPt薄膜を成膜し、フォトリソグラフィ技術に基づきPtから成る陽極を形成した

。次いで、基板及び陽極上に絶縁層を形成し、リソグラフィー技術にて0.25mm角の陽極を露出させ、その上に蒸着法にて厚さ1nmの酸化モリブデン(MoO₃)膜、厚さ200nmのホール移動度を測定すべき化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)及び化合物(D)から成る薄膜、厚さ3nmの酸化モリブデン(MoO₃)膜、厚さ100nmのAuから成る陰極を成膜した。そして、こうして得られた移動度成膜用の素子に-1ボルトから-20ボルト、又は、+1ボルトから+20ボルトの電圧を印加し、負バイアス又は正バイアスでより電流が流れた電流-電圧カーブにSCLC(空間電荷制限電流)の式をフィッティングさせ、-1ボルト又は+1ボルトのホール移動度を測定した。このようにして測定した化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)及び化合物(D)のHOMO値、LUMO値、移動度を表1及び表2に示す。また、化合物(A)を石英基板上に50nmの膜厚で蒸着成膜し、10nmの膜厚に換算した場合の吸収スペクトルを図17に示す。化合物(A)の吸収極大は400nm以下にあり陽極側バッファ層に用いた場合、可視光の吸収が少なく、入射光に関して陽極側バッファ層より陰極側に位置する層における光電変換を妨げない分光特性を有する。また、化合物(A)の分光特性は一般的な有機半導体材料と比較して、良好である。

[0092] 撮像素子の評価を、以下に説明する方法に基づき行った。

[0093] 即ち、撮像素子を60°Cに温度制御したプローバステージに置き、陰極と陽極との間に-2.6ボルト(所謂逆バイアス電圧2.6ボルト)の電圧を印加しながら、波長560nm、2μW/cm²の条件で光照射を行い、明電流を測定した。その後、光照射を切り、暗電流を測定した。次に、明電流と暗電流から以下の式に従って、外部量子効率EQEを求めた。尚、「1240」は定数であり、「560」は照射した光の波長である。

$$EQE = \left| \left((明電流 - 暗電流) \times 100 / (2 \times 10^{-6}) \right) \times (1240 / 560) \times 100 \right|$$

[0094] また、残像評価については、陰極と陽極との間に-2.6ボルトを印加しながら、波長560nm、2μW/cm²の光を照射し、次いで、光の照射を

中止した時、光照射中止直前に陰極と陽極との間を流れる電流量を I_0 とし、光照射中止から電流量が $(0.03 \times I_0)$ となるまでの時間を T_0 としたとき、 T_0 を残像時間とした。表 1 には、化合物 (C) の外部量子効率、暗電流、残像時間を基準とした、化合物 (A) 及び化合物 (B) の相対値を示し、表 2 には、化合物 (D) の外部量子効率、暗電流、残像時間を基準とした、化合物 (A) の相対値を示した。尚、化合物 (A) に基づき、前述した実施例 1 A 及び実施例 1 B の試料を作製した。また、化合物 (B) 及び化合物 (C) に基づき、前述した実施例 1 A と同じ構造の試料を作製し、化合物 (D) に基づき、前述した実施例 1 B と同じ構造の試料を作製した。

[0095] 〈表 1〉

		化合物		
		(A)	(B)	(C)
HOMO	eV	-5.4	-5.4	-5.4
LUMO	eV	-2.5	-2.6	-2.1
ホール移動度	$\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{V/s}$	3.7	5.0	0.55
外部量子効率	相対値	1.04	1.05	1.00
暗電流	相対値	0.53	0.52	1.00
残像時間	相対値	0.11	0.10	1.00

[0096] 〈表 2〉

		化合物	
		(A)	(D)
HOMO	eV	-5.4	-5.5
LUMO	eV	-2.5	-2.4
ホール移動度	$\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{V/s}$	3.7	0.011
外部量子効率	相対値	1.02	1.00
暗電流	相対値	0.73	1.00
残像時間	相対値	0.15	1.00

[0097] 表1から、陽極側バッファ層として化合物(C)を用いるよりも、化合物(A)あるいは化合物(B)を用いた方が、外部量子効率 4% 乃至 5% 高く、暗電流は約半分に抑制でき、残像時間は約10分の1と大幅に改善できた。また、表2から、陽極側バッファ層として化合物(D)を用いるよりも、化合物(A)を用いた方が、外部量子効率は 2% 高く、暗電流は約 70% に抑制でき、残像時間は約 15% と大幅に改善できた。

[0098] ところで、前述した特許公開公報では、電子ブロッキング層の電子親和力が隣接する電極の仕事関数よりも 1.3 eV 以上小さく、且つ、電子ブロッキング層のイオン化ポテンシャルが隣接する光電変換層のイオン化ポテンシャルと同等かそれより小さいといった条件を満たすことで、外部からの電圧を印加しても、暗電流が増大することなく、光電変換効率を下げることの無い有機光電変換素子を提供できると述べられている。

[0099] ここで、実施例1の陽極の仕事関数は -4.8 eV であり、化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)及び化合物(D)のLUMO値はそれぞれ -2.5 eV 、 -2.6 eV 、 -2.1 eV 、 -2.4 eV であることから、両材料ともLUMO値が陽極の仕事関数よりも 1.3 eV 以上小さい条件に当てはまる。また、実施例1の光電変換層のp型材料(具体的には、p型有機半導体材料)としてはHOMO値が -5.6 eV の2Ph-BTBTを用いており、化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)及び化合物(D)のHOMO(イオン化ポテンシャル)値が -5.4 eV あるいは -5.5 eV であることから、化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)及び化合物(D)の材料は、前述した特許公開公報における条件を全て満たしている。しかしながら、化合物(A)及び化合物(B)は、化合物(C)あるいは化合物(D)と比較して、外部量子効率及び暗電流に優れ、特に残像特性については残像時間を1桁向上しており、化合物(A)あるいは化合物(B)がより一層理想的な陽極側バッファ層の材料であることを見出した。暗電流を約 $(1/2)$ にできた理由については十分に解明できていないが、化合物(A)及び化合物(B)は、化合物(C)あるいは化合物(D)と比較して、

表 1 及び表 2 に示すように、ホール移動度が 1 桁あるいは 2 桁高く、これが残像特性の向上に寄与していると考えられる。また、このホール移動度の高さは、化合物 (C) 及び化合物 (D) との対比から、母骨格中のビチオフェン骨格に由来するものと考えられる。しかも、カルバゾール骨格を有することで (即ち、ビチオフェン骨格の脇に窒素原子を含むカルバゾールを結合させることで)、陽極側バッファ層を構成する材料の HOMO 値と、光電変換層を構成する p 型材料が有する HOMO 値との差の最適化 (エネルギーレベル差の最適化) を図ることができる。即ち、陽極側バッファ層の HOMO 値を例えば -5.6 eV に近づけることができ、陽極側バッファ層を構成する材料の HOMO 値と、光電変換層を構成する p 型材料が有する HOMO 値との差を、 $\pm 0.2 \text{ eV}$ 以内の範囲とすることができる。こうして、本開示のチオフェンとカルバゾールを組み合わせた誘導体を陽極側バッファ層に用いることによって、外部量子効率に加え、有機撮像素子の実用化における課題である暗電流特性及び残像特性を大幅に改善することができた。尚、オリゴチオフェンは重合度が大きくなると分光特性が悪化するため、撮像素子の陽極側バッファ層に用いるにはチオフェンの個数は 2 個以下が適切である。また、オリゴチオフェンの HOMO 値は -5.2 eV 前後と浅いといった問題がある。

[0100] 図 4 に、実施例 1 の撮像装置の概念図を示す。実施例 1 の撮像装置 100 は、半導体基板 (例えばシリコン半導体基板) 上に、上述した撮像素子 101 が 2 次元アレイ状に配列された撮像領域 111、並びに、その駆動回路 (周辺回路) としての垂直駆動回路 112、カラム信号処理回路 113、水平駆動回路 114、出力回路 115 及び駆動制御回路 116 等から構成されている。尚、これらの回路は周知の回路から構成することができるし、また、他の回路構成 (例えば、従来の CCD 撮像装置や CMOS 撮像装置にて用いられる各種の回路) を用いて構成することができることは云うまでもない。尚、図 4 において、積層型撮像素子 101 における参照番号「101」の表示は、1 行のみとした。

- [0101] 駆動制御回路 116 は、垂直同期信号、水平同期信号及びマスタクロックに基づいて、垂直駆動回路 112、カラム信号処理回路 113 及び水平駆動回路 114 の動作の基準となるクロック信号や制御信号を生成する。そして、生成されたクロック信号や制御信号は、垂直駆動回路 112、カラム信号処理回路 113 及び水平駆動回路 114 に入力される。
- [0102] 垂直駆動回路 112 は、例えば、シフトレジスタによって構成され、撮像領域 111 の各撮像素子 101 を行単位で順次垂直方向に選択走査する。そして、各撮像素子 101 における受光量に応じて生成した電流（信号）に基づく画素信号（画像信号）は、垂直信号線 117 を介してカラム信号処理回路 113 に送られる。
- [0103] カラム信号処理回路 113 は、例えば、撮像素子 101 の列毎に配置されており、1 行分の撮像素子 101 から出力される画像信号を撮像素子毎に黒基準画素（図示しないが、有効画素領域の周囲に形成される）からの信号によって、ノイズ除去や信号増幅の信号処理を行う。カラム信号処理回路 113 の出力段には、水平選択スイッチ（図示せず）が水平信号線 118 との間に接続されて設けられる。
- [0104] 水平駆動回路 114 は、例えばシフトレジスタによって構成され、水平走査パルスを順次出力することによって、カラム信号処理回路 113 の各々を順次選択し、カラム信号処理回路 113 の各々から信号を水平信号線 118 に出力する。
- [0105] 出力回路 115 は、カラム信号処理回路 113 の各々から水平信号線 118 を介して順次供給される信号に対して、信号処理を行って出力する。
- [0106] ここで、有機光電変換層それ自体がカラーフィルタとしても機能するので、カラーフィルタを配設しなくとも色分離が可能である。

実施例 2

- [0107] 実施例 2 は、実施例 1 の撮像素子の変形であるが、本開示の積層型撮像素子及び本開示の第 2 の態様に係る撮像装置に関する。即ち、実施例 2 の積層型撮像素子（縦分光方式の撮像素子）は、実施例 1 において説明した撮像素子

子が、少なくとも1つ、積層されて成る。また、実施例2の撮像装置は、このような積層型撮像素子を、複数、備えている。具体的には、実施例2の積層型撮像素子は、概念図を図5Aに示すように、実施例1において説明した青色用撮像素子、緑色用撮像素子及び赤色用撮像素子の3つの撮像素子（3つの副画素）が、垂直方向に積層された構成を有する。即ち、副画素を積層して1画素とする構成を有する積層型撮像素子を得ることができる。青色用撮像素子が最上層に位置し、緑色用撮像素子が中間に位置し、赤色用撮像素子が最下層に位置する。但し、積層順はこれに限定するものではない。

[0108] あるいは又、概念図を図5Bに示すように、実施例1において説明した撮像素子（図示した例では、青色用撮像素子及び緑色用撮像素子）をシリコン半導体基板の上に設け、係る撮像素子の下方に位置するシリコン半導体基板の内部に1又は複数の撮像素子（図示した例では、赤色に感度を有する撮像素子）を設けることで、撮像素子が積層化された構造、即ち、副画素を積層して1画素とする構成を有する積層型撮像素子を得ることができる。尚、シリコン半導体基板に形成された撮像素子は、裏面照射型であることが好ましいが、表面照射型とすることもできる。シリコン半導体基板の内部に光電変換層を設ける代わりに、撮像素子を、エピタキシャル成長法にて半導体基板上に形成することもできるし、あるいは又、所謂SOI構造におけるシリコン層に形成することもできる。

[0109] 尚、実施例2の積層型撮像素子において、下方に位置する撮像素子の受光を妨げないように、上方に位置する撮像素子において、陽極は、例えばITOといった透明導電材料から成り、陰極も、例えば、ITOといった透明導電材料から成る。

[0110] 積層型撮像素子を備えた実施例2の撮像装置にあっては、カラーフィルタを用いて青色、緑色、赤色の分光を行うのではなく、同一画素内で光の入射方向において、複数種の波長の光に対して感度を有する撮像素子を積層するため、感度の向上及び単位体積当たりの画素密度の向上を図ることができる。また、有機材料は吸収係数が高いため、有機光電変換層の膜厚を従来のS

i 系光電変換層と比較して薄くすることができ、隣接画素からの光漏れや、光の入射角の制限が緩和される。更には、従来の Si 系撮像素子では 3 色の画素間で補間処理を行って色信号を作成するために偽色が生じるが、積層型撮像素子を備えた実施例 2 の撮像装置にあっては、偽色の発生が抑えられる。

実施例 3

[0111] 実施例 3 は、実施例 1、実施例 2 の変形である。実施例 3 の撮像素子、積層型撮像素子のより具体的な模式的な一部断面図を図 6 に示し、実施例 3 の撮像素子、積層型撮像素子の等価回路図を図 7 に示す。実施例 3 にあっては、半導体基板（より具体的には、シリコン半導体層）70 を備えており、光電変換部は、半導体基板 70 の上方に配置されている。また、半導体基板 70 に設けられ、陰極 25 が接続された駆動回路を有する制御部を更に備えている。ここで、半導体基板 70 における光入射面を上方とし、半導体基板 70 の反対側を下方とする。半導体基板 70 の下方には複数の配線から成る配線層 62 が設けられている。また、半導体基板 70 には、制御部を構成する少なくとも浮遊拡散層 FD_1 及び増幅トランジスタ $TR1_{amp}$ が設けられており、陰極 25 は、浮遊拡散層 FD_1 及び増幅トランジスタ $TR1_{amp}$ のゲート部に接続されている。半導体基板 70 には、更に、制御部を構成するリセット・トランジスタ $TR1_{rst}$ 及び選択トランジスタ $TR1_{sel}$ が設けられている。また、浮遊拡散層 FD_1 は、リセット・トランジスタ $TR1_{rst}$ の一方のソース／ドレイン領域に接続されており、増幅トランジスタ $TR1_{amp}$ の一方のソース／ドレイン領域は、選択トランジスタ $TR1_{sel}$ の一方のソース／ドレイン領域に接続されており、選択トランジスタ $TR1_{sel}$ の他方のソース／ドレイン領域は信号線 $VS L_1$ に接続されている。これらの増幅トランジスタ $TR1_{amp}$ 、リセット・トランジスタ $TR1_{rst}$ 及び選択トランジスタ $TR1_{sel}$ は、駆動回路を構成する。

[0112] 具体的には、実施例 3 の撮像素子、積層型撮像素子は、裏面照射型の撮像素子、積層型撮像素子であり、緑色の光を吸収する第 1 タイプの緑色用光電

変換層を備えた緑色に感度を有する第1タイプの実施例1の緑色用撮像素子（以下、『第1撮像素子』と呼ぶ）、青色の光を吸収する第2タイプの青色用光電変換層を備えた青色に感度を有する第2タイプの従来の青色用撮像素子（以下、『第2撮像素子』と呼ぶ）、赤色の光を吸収する第2タイプの赤色用光電変換層を備えた赤色に感度を有する第2タイプの従来の赤色用撮像素子（以下、『第3撮像素子』と呼ぶ）の3つの撮像素子が積層された構造を有する。ここで赤色用撮像素子（第3撮像素子）及び青色用撮像素子（第2撮像素子）は、半導体基板70内に設けられており、第2撮像素子の方が、第3撮像素子よりも光入射側に位置する。また、緑色用撮像素子（第1撮像素子）は、青色用撮像素子（第2撮像素子）の上方に設けられている。第1撮像素子、第2撮像素子及び第3撮像素子の積層構造によって、1画素が構成される。カラーフィルタは設けられていない。

[0113] 第1撮像素子にあっては、層間絶縁層81上に陰極25が形成されている。陰極25上には陰極側バッファ層24、光電変換層23及び陽極側バッファ層22が形成され、陽極側バッファ層22上には陽極21が形成されている。尚、陰極側バッファ層24、光電変換層23及び陽極側バッファ層22を1層で図示する。陽極21を含む全面には、保護層82が形成されており、保護層82上にオンチップ・マイクロ・レンズ90が設けられている。陰極25及び陽極21は、例えば、ITOから成る透明電極から構成されている。光電変換層23は、少なくとも緑色に感度を有する周知の有機光電変換材料（例えば、キナクリドン等の有機系材料）を含む層から構成されている。また、光電変換層23は、更に、電荷蓄積に適した材料層を含む構成であってもよい。即ち、陰極側バッファ層24と陰極25との間に、更に、電荷蓄積に適した材料層が形成されていてもよい。層間絶縁層81や保護層82は、周知の絶縁材料（例えば、 SiO_2 や SiN ）から構成されている。陽極側バッファ層22、光電変換層23及び陰極側バッファ層24と陰極25とは、層間絶縁層81に設けられた接続孔64によって接続されている。

[0114] 半導体基板70の第1面（おもて面）70Aの側には素子分離領域71が

形成され、また、半導体基板 70 の第 1 面 70 A には酸化膜 72 が形成されている。更には、半導体基板 70 の第 1 面側には、第 1 撮像素子の制御部を構成するリセット・トランジスタ $TR1_{rst}$ 、増幅トランジスタ $TR1_{amp}$ 及び選択トランジスタ $TR1_{sel}$ が設けられ、更に、第 1 浮遊拡散層 FD_1 が設けられている。

[0115] リセット・トランジスタ $TR1_{rst}$ は、ゲート部 51、チャネル形成領域 51 A、及び、ソース／ドレイン領域 51 B、51 C から構成されている。リセット・トランジスタ $TR1_{rst}$ のゲート部 51 はリセット線 $RS T_1$ に接続され、リセット・トランジスタ $TR1_{rst}$ の一方のソース／ドレイン領域 51 C は、第 1 浮遊拡散層 FD_1 を兼ねており、他方のソース／ドレイン領域 51 B は、電源 V_{DD} に接続されている。

[0116] 陰極 25 は、層間絶縁層 81 内に設けられた接続孔 64、パッド部 63、半導体基板 70 及び層間絶縁層 76 に形成されたコンタクトホール部 61、層間絶縁層 76 に形成された配線層 62 を介して、リセット・トランジスタ $TR1_{rst}$ の一方のソース／ドレイン領域 51 C（第 1 浮遊拡散層 FD_1 ）に接続されている。

[0117] 増幅トランジスタ $TR1_{amp}$ は、ゲート部 52、チャネル形成領域 52 A、及び、ソース／ドレイン領域 52 B、52 C から構成されている。ゲート部 52 は配線層 62 を介して、陰極 25 及びリセット・トランジスタ $TR1_{rst}$ の一方のソース／ドレイン領域 51 C（第 1 浮遊拡散層 FD_1 ）に接続されている。また、一方のソース／ドレイン領域 52 B は、リセット・トランジスタ $TR1_{rst}$ を構成する他方のソース／ドレイン領域 51 B と、領域を共有しており、電源 V_{DD} に接続されている。

[0118] 選択トランジスタ $TR1_{sel}$ は、ゲート部 53、チャネル形成領域 53 A、及び、ソース／ドレイン領域 53 B、53 C から構成されている。ゲート部 53 は、選択線 $S E L_1$ に接続されている。また、一方のソース／ドレイン領域 53 B は、増幅トランジスタ $TR1_{amp}$ を構成する他方のソース／ドレイン領域 52 C と、領域を共有しており、他方のソース／ドレイン領域 53 C は、信

号線（データ出力線） VSL_1 に接続されている。

- [0119] 第2撮像素子は、半導体基板70に設けられたn型半導体領域41を光電変換層として備えている。縦型トランジスタから成る転送トランジスタ $TR_{2_{trs}}$ のゲート部45が、n型半導体領域41まで延びており、且つ、転送ゲート線 TG_2 に接続されている。また、転送トランジスタ $TR_{2_{trs}}$ のゲート部45の近傍の半導体基板70の領域45Cには、第2浮遊拡散層 FD_2 が設けられている。n型半導体領域41に蓄積された電荷は、ゲート部45に沿って形成される転送チャネルを介して第2浮遊拡散層 FD_2 に読み出される。
- [0120] 第2撮像素子にあっては、更に、半導体基板70の第1面側に、第2撮像素子の制御部を構成するリセット・トランジスタ $TR_{2_{rst}}$ 、増幅トランジスタ $TR_{2_{amp}}$ 及び選択トランジスタ $TR_{2_{sel}}$ が設けられている。
- [0121] リセット・トランジスタ $TR_{2_{rst}}$ は、ゲート部、チャネル形成領域、及び、ソース／ドレイン領域から構成されている。リセット・トランジスタ $TR_{2_{rst}}$ のゲート部はリセット線 RST_2 に接続され、リセット・トランジスタ $TR_{2_{rst}}$ の一方のソース／ドレイン領域は電源 V_{DD} に接続され、他方のソース／ドレイン領域は、第2浮遊拡散層 FD_2 を兼ねている。
- [0122] 増幅トランジスタ $TR_{2_{amp}}$ は、ゲート部、チャネル形成領域、及び、ソース／ドレイン領域から構成されている。ゲート部は、リセット・トランジスタ $TR_{2_{rst}}$ の他方のソース／ドレイン領域（第2浮遊拡散層 FD_2 ）に接続されている。また、一方のソース／ドレイン領域は、リセット・トランジスタ $TR_{2_{rst}}$ を構成する一方のソース／ドレイン領域と、領域を共有しており、電源 V_{DD} に接続されている。
- [0123] 選択トランジスタ $TR_{2_{sel}}$ は、ゲート部、チャネル形成領域、及び、ソース／ドレイン領域から構成されている。ゲート部は、選択線 SEL_2 に接続されている。また、一方のソース／ドレイン領域は、増幅トランジスタ $TR_{2_{amp}}$ を構成する他方のソース／ドレイン領域と、領域を共有しており、他方のソース／ドレイン領域は、信号線（データ出力線） VSL_2 に接続されている。
- [0124] 第3撮像素子は、半導体基板70に設けられたn型半導体領域43を光電

変換層として備えている。転送トランジスタ $T R 3_{trs}$ のゲート部 46 は転送ゲート線 $T G_3$ に接続されている。また、転送トランジスタ $T R 3_{trs}$ のゲート部 46 の近傍の半導体基板 70 の領域 46C には、第3浮遊拡散層 $F D_3$ が設けられている。n型半導体領域 43 に蓄積された電荷は、ゲート部 46 に沿って形成される転送チャネル 46A を介して第3浮遊拡散層 $F D_3$ に読み出される。

[0125] 第3撮像素子にあっては、更に、半導体基板 70 の第1面側に、第3撮像素子の制御部を構成するリセット・トランジスタ $T R 3_{rst}$ 、増幅トランジスタ $T R 3_{amp}$ 及び選択トランジスタ $T R 3_{sel}$ が設けられている。

[0126] リセット・トランジスタ $T R 3_{rst}$ は、ゲート部、チャネル形成領域、及び、ソース／ドレイン領域から構成されている。リセット・トランジスタ $T R 3_{rst}$ のゲート部はリセット線 $R S T_3$ に接続され、リセット・トランジスタ $T R 3_{rst}$ の一方のソース／ドレイン領域は電源 V_{DD} に接続され、他方のソース／ドレイン領域は、第3浮遊拡散層 $F D_3$ を兼ねている。

[0127] 増幅トランジスタ $T R 3_{amp}$ は、ゲート部、チャネル形成領域、及び、ソース／ドレイン領域から構成されている。ゲート部は、リセット・トランジスタ $T R 3_{rst}$ の他方のソース／ドレイン領域（第3浮遊拡散層 $F D_3$ ）に接続されている。また、一方のソース／ドレイン領域は、リセット・トランジスタ $T R 3_{rst}$ を構成する一方のソース／ドレイン領域と、領域を共有しており、電源 V_{DD} に接続されている。

[0128] 選択トランジスタ $T R 3_{sel}$ は、ゲート部、チャネル形成領域、及び、ソース／ドレイン領域から構成されている。ゲート部は、選択線 $S E L_3$ に接続されている。また、一方のソース／ドレイン領域は、増幅トランジスタ $T R 3_{amp}$ を構成する他方のソース／ドレイン領域と、領域を共有しており、他方のソース／ドレイン領域は、信号線（データ出力線） $V S L_3$ に接続されている。

[0129] リセット線 $R S T_1$, $R S T_2$, $R S T_3$ 、選択線 $S E L_1$, $S E L_2$, $S E L_3$ 、転送ゲート線 $T G_2$, $T G_3$ は、駆動回路を構成する垂直駆動回路 112 に接続され、信号線（データ出力線） $V S L_1$, $V S L_2$, $V S L_3$ は、駆動回路を構成

するカラム信号処理回路 113 に接続されている。

[0130] n 型半導体領域 43 と半導体基板 70 の表面 70A との間には p⁺層 44 が設けられており、暗電流発生を抑制している。n 型半導体領域 41 と n 型半導体領域 43 との間には、p⁺層 42 が形成されており、更には、n 型半導体領域 43 の側面の一部は p⁺層 42 によって囲まれている。半導体基板 70 の裏面 70B の側には、p⁺層 73 が形成されており、p⁺層 73 から半導体基板 70 の内部のコンタクトホール部 61 を形成すべき部分には、HfO₂膜 74 及び絶縁膜 75 が形成されている。層間絶縁層 76 には、複数の層に互配線が形成されているが、図示は省略した。

[0131] HfO₂膜 74 は、負の固定電荷を有する膜であり、このような膜を設けることによって、暗電流の発生を抑制することができる。尚、HfO₂膜の代わりに、酸化アルミニウム (Al₂O₃) 膜、酸化ジルコニウム (ZrO₂) 膜、酸化タンタル (Ta₂O₅) 膜、酸化チタン (TiO₂) 膜、酸化ランタン (La₂O₃) 膜、酸化プラセオジウム (Pr₂O₃) 膜、酸化セリウム (CeO₂) 膜、酸化ネオジウム (Nd₂O₃) 膜、酸化プロメチウム (Pm₂O₃) 膜、酸化サマリウム (Sm₂O₃) 膜、酸化ユウロピウム (Eu₂O₃) 膜、酸化ガドリニウム ((Gd₂O₃) 膜、酸化テルビウム (Tb₂O₃) 膜、酸化ジスプロシウム (Dy₂O₃) 膜、酸化ホルミウム (Ho₂O₃) 膜、酸化ツリウム (Tm₂O₃) 膜、酸化イットルビウム (Yb₂O₃) 膜、酸化ルテチウム (Lu₂O₃) 膜、酸化イットリウム (Y₂O₃) 膜、窒化ハフニウム膜、窒化アルミニウム膜、酸窒化ハフニウム膜、酸窒化アルミニウム膜を用いることもできる。これらの膜の成膜方法として、例えば、CVD 法、PVD 法、ALD 法が挙げることができる。

[0132] 実施例 3 の撮像素子、積層型撮像素子は、例えば、以下の方法で作製することができる。即ち、まず、SOI 基板を準備する。そして、SOI 基板の表面に第 1 シリコン層をエピタキシャル成長法に基づき形成し、この第 1 シリコン層に、p⁺層 73、n 型半導体領域 41 を形成する。次いで、第 1 シリコン層上に第 2 シリコン層をエピタキシャル成長法に基づき形成し、この第 2 シリコン層に、素子分離領域 71、酸化膜 72、p⁺層 42、n 型半導体領

域43、 p^+ 層44を形成する。また、第2シリコン層に、撮像素子の制御部を構成する各種トランジスタ等を形成し、更にその上に、配線層62や層間絶縁層76、各種配線を形成した後、層間絶縁層76と支持基板（図示せず）とを貼り合わせる。その後、SOI基板を除去して第1シリコン層を露出させる。尚、第2シリコン層の表面が半導体基板70の表面70Aに該当し、第1シリコン層の表面が半導体基板70の裏面70Bに該当する。また、第1シリコン層と第2シリコン層を纏めて半導体基板70と表現している。次いで、半導体基板70の裏面70Bの側に、コンタクトホール部61を形成するための開口部を形成し、 HfO_2 膜74、絶縁膜75及びコンタクトホール部61を形成し、更に、パッド部63、層間絶縁層81、接続孔64、陰極25を形成する。次に、陽極側バッファ層22、光電変換層23、陰極側バッファ層24、陽極21、保護層82及びオンチップ・マイクロ・レンズ90を形成する。以上によって、実施例3の撮像素子、積層型撮像素子を得ることができる。

[0133] 図8に模式的な一部断面図を示す実施例3の撮像素子、積層型撮像素子の變形例ー1は、表面照射型の撮像素子、積層型撮像素子であり、緑色の光を吸収する第1タイプの緑色用光電変換層を備えた緑色に感度を有する第1タイプの実施例1の緑色用撮像素子（第1撮像素子）、青色の光を吸収する第2タイプの青色用光電変換層を備えた青色に感度を有する第2タイプの従来の青色用撮像素子（第2撮像素子）、赤色の光を吸収する第2タイプの赤色用光電変換層を備えた赤色に感度を有する第2タイプの従来の赤色用撮像素子（第3撮像素子）の3つの撮像素子が積層された構造を有する。ここで赤色用撮像素子（第3撮像素子）及び青色用撮像素子（第2撮像素子）は、半導体基板70内に設けられており、第2撮像素子の方が、第3撮像素子よりも光入射側に位置する。また、緑色用撮像素子（第1撮像素子）は、青色用撮像素子（第2撮像素子）の上方に設けられている。

[0134] 半導体基板70の表面70A側には、制御部を構成する各種トランジスタが設けられている。また、半導体基板70には、第2撮像素子、第3撮像素

子が設けられているが、これらの撮像素子も、実質的に前述した第2撮像素子、第3撮像素子と同様の構成、構造とすることができる。

[0135] 半導体基板70の表面70Aの上には、層間絶縁層77、78が形成されており、層間絶縁層78の上に、前述した撮像素子を構成する光電変換部（陰極25、陰極側バッファ層24、光電変換層23、陽極側バッファ層22及び陽極21）等が設けられている。

[0136] このように、表面照射型である点を除き、変形例－1の撮像素子、積層型撮像素子の構成、構造は、実施例3の撮像素子、積層型撮像素子の構成、構造と同様とすることができるので、詳細な説明は省略する。

[0137] 図9に模式的な一部断面図を示す実施例3の撮像素子、積層型撮像素子の変形例－2は、裏面照射型の撮像素子、積層型撮像素子であり、第1タイプの実施例1の第1撮像素子、及び、第2タイプの第2撮像素子の2つの撮像素子が積層された構造を有する。また、図10に模式的な一部断面図を示す実施例3の撮像素子、積層型撮像素子の変形例－3は、表面照射型の撮像素子、積層型撮像素子であり、第1タイプの実施例1の第1撮像素子、及び、第2タイプの第2撮像素子の2つの撮像素子が積層された構造を有する。ここで、第1撮像素子は原色の光を吸収し、第2撮像素子は補色の光を吸収する。あるいは又、第1撮像素子は白色の光を吸収し、第2撮像素子は赤外線を吸収する。

[0138] 図11に模式的な一部断面図を示す実施例3の撮像素子の変形例－4は、裏面照射型の撮像素子であり、第1タイプの実施例1の第1撮像素子から構成されている。また、図12に模式的な一部断面図を示す実施例3の撮像素子の変形例－5は、表面照射型の撮像素子であり、第1タイプの実施例1の第1撮像素子から構成されている。ここで、第1撮像素子は、赤色の光を吸収する撮像素子、緑色の光を吸収する撮像素子、青色の光を吸収する撮像素子の3種類の撮像素子から構成されている。更には、これらの撮像素子の複数から、本開示の第1の態様に係る撮像装置が構成される。複数のこれらの撮像素子の配置として、ベイア配列を挙げることができる。各撮像素子の光

入射側には、必要に応じて、青色、緑色、赤色の分光を行うためのカラーフィルタが配設されている。

[0139] 尚、第1タイプの実施例1の撮像素子を1つ、設ける代わりに、2つ、積層する形態（即ち、光電変換部を2つ、積層し、半導体基板に2つの撮像素子の制御部を設ける形態）、あるいは又、3つ、積層する形態（即ち、光電変換部を3つ、積層し、半導体基板に3つの撮像素子の制御部を設ける形態）とすることもできる。第1タイプの撮像素子と第2タイプの撮像素子の積層構造例を、以下の表3に例示する。

[0140] 〈表3〉

	第1タイプ	第2タイプ	参照図面
裏面照射型 及び 表面照射型	1 緑色	2 青色＋赤色	図1 図8
	1 原色	1 補色	図9 図10
	1 白色	1 赤外線	
	1 青色又は緑色又は赤色	0	図11 図12
	2 緑色＋赤外光	2 青色＋赤色	
	2 緑色＋青色	1 赤色	
	2 白色＋赤外光	0	
	3 緑色＋青色＋赤色	2 青緑色（エメラルド色） ＋赤外光	
	3 緑色＋青色＋赤色	1 赤外光	
	3 青色＋緑色＋赤色	0	

[0141] 本開示の撮像素子、積層型撮像素子から構成された撮像装置201を電子

機器（カメラ）２００に用いた例を、図１３に概念図として示す。電子機器２００は、撮像装置２０１、光学レンズ２１０、シャッタ装置２１１、駆動回路２１２、及び、信号処理回路２１３を有する。光学レンズ２１０は、被写体からの像光（入射光）を撮像装置２０１の撮像面上に結像させる。これにより撮像装置２０１内に、一定期間、信号電荷が蓄積される。シャッタ装置２１１は、撮像装置２０１への光照射期間及び遮光期間を制御する。駆動回路２１２は、撮像装置２０１の転送動作等及びシャッタ装置２１１のシャッタ動作を制御する駆動信号を供給する。駆動回路２１２から供給される駆動信号（タイミング信号）により、撮像装置２０１の信号転送を行う。信号処理回路２１３は、各種の信号処理を行う。信号処理が行われた映像信号は、メモリ等の記憶媒体に記憶され、あるいは、モニタに出力される。このような電子機器２００では、撮像装置２０１において画素サイズを微細化及び転送効率が向上されるので、画素特性の向上が図られた電子機器２００を得ることができる。撮像装置２０１を適用できる電子機器２００としては、カメラに限られるものではなく、デジタルスチルカメラ、携帯電話機等のモバイル機器向けカメラモジュール等の撮像装置に適用可能である。

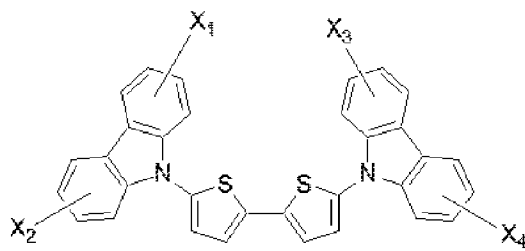
[0142] 以上、本開示を好ましい実施例に基づき説明したが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例にて説明した撮像素子、積層型撮像素子、撮像装置の構造や構成、製造条件、製造方法、使用した材料は例示であり、適宜変更することができる。本開示の光電変換素子を太陽電池として機能させる場合には、陽極と陰極との間に電圧を印加しない状態で光電変換材料層に光を照射すればよい。

[0143] 尚、本開示は、以下のような構成を取ることでもある。

[A 0 1] 《撮像素子：第１の態様》

少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成り、

陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式（１）を有する材料を含む撮像素子。



(1)

ここで、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アリールアミノ基、アリールアミノ基を置換基としたアリール基及びカルバゾリル基から成る群から選択された基であり、置換基を有していてもよく、有していなくともよく、

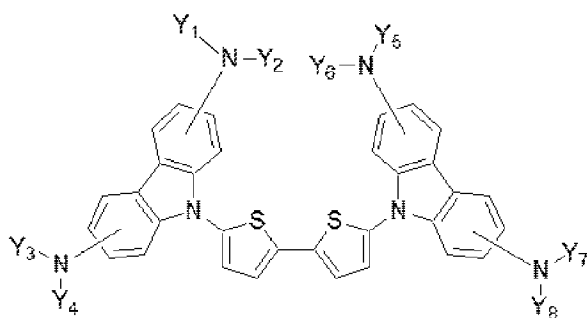
アリール基及びアリールアミノ基を置換基としたアリール基は、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基及びチエニル基から成る群から選択されたアリール基であり、

アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基から成る群から選択されたアルキル基であり、直鎖状のアルキル基でもよいし、分岐型のアルキル基でもよい。

[A02] 《撮像素子：第2の態様》

少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成り、

陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式(2)を有する材料を含む撮像素子。



(2)

ここで、 Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 , Y_6 , Y_7 及び Y_8 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アリールアミノ基、アリールアミノ基を置換基としたアリール基及びカルbazolリル基から成る群から選択された基であり、置換基を有していてもよく、有していなくともよく、

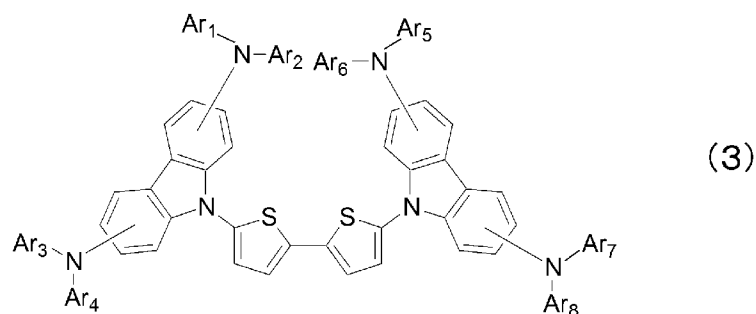
アリール基及びアリールアミノ基を置換基としたアリール基は、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基及びチエニル基から成る群から選択されたアリール基であり、

アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基から成る群から選択されたアルキル基であり、直鎖状のアルキル基でもよいし、分岐型のアルキル基でもよい。

[A03] 《撮像素子：第3の態様》

少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成り、

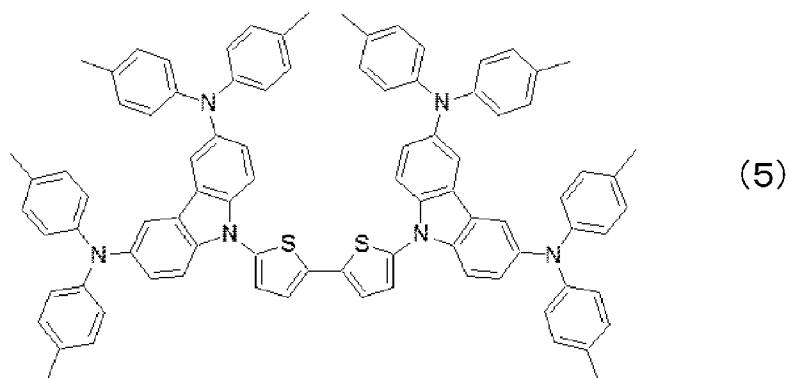
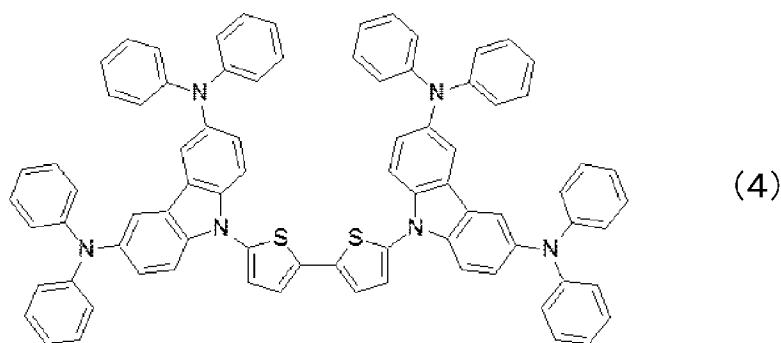
陽極側バッファ層は、チオフェンとカルbazolとが組み合わされた構造式(3)を有する材料を含む撮像素子。



ここで、 Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 , Ar_5 , Ar_6 , Ar_7 及び Ar_8 は、それぞれ独立に、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アント

ラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基及びチエニル基から成る群から選択されたアリール基である。

〔A04〕陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式(4)又は構造式(5)を有する材料を含む〔A03〕に記載の撮像素子。



〔A05〕陽極側バッファ層を構成する材料のHOMO値と、光電変換層を構成するp型材料が有するHOMO値との差は、 $\pm 0.2 \text{ eV}$ 以内の範囲にある〔A01〕乃至〔A04〕のいずれか1項に記載の撮像素子。

〔A06〕光電変換層を構成するp型材料が有するHOMO値は、 -5.6 eV 乃至 -5.7 eV である〔A05〕に記載の撮像素子。

〔A07〕陽極側バッファ層を構成する材料のキャリア移動度は、 $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上である〔A01〕乃至〔A06〕のいずれか1項に記載の撮像素子。

[A 0 8] 陽極側バッファ層を構成する材料の吸収スペクトルは、4 2 5 n m以下の波長に吸収極大を有する [A 0 1] 乃至 [A 0 7] のいずれか1項に記載の撮像素子。

[A 0 9] 陽極及び陰極は透明導電材料から成る [A 0 1] 乃至 [A 0 8] のいずれか1項に記載の撮像素子。

[A 1 0] 陽極及び陰極のいずれか一方は透明導電材料から成り、他方は金属材料から成る [A 0 1] 乃至 [A 0 8] のいずれか1項に記載の撮像素子。

[B 0 1] 《積層型撮像素子》

[A 0 1] 乃至 [A 1 0] のいずれか1項に記載の撮像素子が、少なくとも1つ、積層されて成る積層型撮像素子。

[C 0 1] 《撮像装置：第1の態様》

[A 0 1] 乃至 [A 1 0] のいずれか1項に記載の撮像素子を、複数、備えた撮像装置。

[C 0 2] 《撮像装置：第2の態様》

[B 0 1] に記載の積層型撮像素子を、複数、備えた撮像装置。

[D 0 1] 《光電変換素子》

少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成る撮像素子であって、

陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた上記構造式(1)又は上記構造式(2)又は上記構造式(3)又は上記構造式(4)又は構造式(5)を有する材料を含む。

[E 0 1] 《撮像素子の製造方法》

少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成り、

陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた上記構造式(1)又は上記構造式(2)又は上記構造式(3)又は上記構造式(4)又は構造式(5)を有する材料を含む撮像素子の製造方法であって、

陽極側バッファ層を物理的気相成長法によって成膜する撮像素子の製造方法。

〔E 0 2〕 光電変換層も物理的気相成長法によって成膜する〔E 0 1〕に記載の撮像素子の製造方法。

〔E 0 3〕 陽極側バッファ層を構成する材料のHOMO値と、光電変換層を構成するp型材料が有するHOMO値との差は、 $\pm 0.2 \text{ eV}$ 以内の範囲にある〔E 0 1〕又は〔E 0 2〕に記載の撮像素子の製造方法。

〔E 0 4〕 光電変換層を構成するp型材料が有するHOMO値は、 -5.6 eV 乃至 -5.7 eV である〔E 0 3〕に記載の撮像素子の製造方法。

〔E 0 5〕 陽極側バッファ層を構成する材料のキャリア移動度は、 $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上である〔E 0 1〕乃至〔E 0 4〕のいずれか1項に記載の撮像素子の製造方法。

〔E 0 6〕 陽極側バッファ層を構成する材料の吸収スペクトルは、 425 nm 以下の波長に吸収極大を有する〔E 0 1〕乃至〔E 0 5〕のいずれか1項に記載の撮像素子の製造方法。

〔E 0 7〕 陽極及び陰極は透明導電材料から成る〔E 0 1〕乃至〔E 0 6〕のいずれか1項に記載の撮像素子の製造方法。

〔E 0 8〕 陽極及び陰極のいずれか一方は透明導電材料から成り、他方は金属材料から成る〔E 0 1〕乃至〔E 0 7〕のいずれか1項に記載の撮像素子の製造方法。

符号の説明

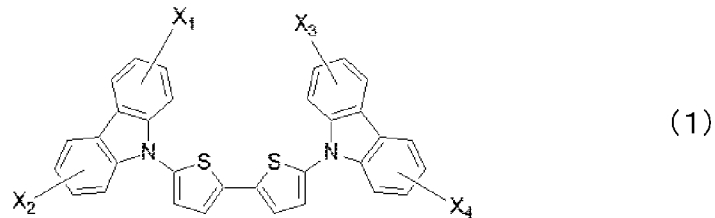
[0144] 1 1 . . . 撮像素子、2 0 . . . 基板、2 1 . . . 陽極、2 2 . . . 陽極側バッファ層)、2 3 . . . 有機光電変換層、2 4 . . . 陰極側バッファ層、2 5 . . . 陰極、3 1 . . . 絶縁層、4 1 . . . 第2撮像素子を構成するn型半導体領域、4 3 . . . 第3撮像素子を構成するn型半導体領域、4 2, 4 4, 7 3 . . . p^+ 層、 FD_1 , FD_2 , FD_3 , 4 5 C, 4 6 C . . . 浮遊拡散層、 $TR1_{amp}$. . . 増幅トランジスタ、 $TR1_{rst}$. . . リセット・トランジスタ、 $TR1_{sel}$. . . 選択トランジスタ、5 1 . . . リセット・トランジスタ

TR1_{rst}のゲート部、51A・・・リセット・トランジスタTR1_{rst}のチャンネル形成領域、51B, 51C・・・リセット・トランジスタTR1_{rst}のソース／ドレイン領域、52・・・増幅トランジスタTR1_{amp}のゲート部、52A・・・増幅トランジスタTR1_{amp}チャンネル形成領域、52B, 52C・・・増幅トランジスタTR1_{amp}のソース／ドレイン領域、53・・・選択トランジスタTR1_{sel}のゲート部、53A・・・選択トランジスタTR1_{sel}のチャンネル形成領域、53B, 53C・・・選択トランジスタTR1_{sel}のソース／ドレイン領域、TR2_{trs}・・・転送トランジスタ、45・・・転送トランジスタのゲート部、TR2_{rst}・・・リセット・トランジスタ、TR2_{amp}・・・増幅トランジスタ、TR2_{sel}・・・選択トランジスタ、TR3_{trs}・・・転送トランジスタ、46・・・転送トランジスタのゲート部、TR3_{rst}・・・リセット・トランジスタ、TR3_{amp}・・・増幅トランジスタ、TR3_{sel}・・・選択トランジスタ、V_{DD}・・・電源、RST₁, RST₂, RST₃・・・リセット線、SEL₁, SEL₂, SEL₃・・・選択線、117, VSL₁, VSL₂, VSL₃・・・信号線、TG₂, TG₃・・・転送ゲート線、V_{OA}, V_{OT}, V_{OU}・・・配線、61・・・コンタクトホール部、62・・・配線層、63・・・パッド部、64・・・接続孔、70・・・半導体基板、70A・・・半導体基板の第1面（おもて面）、70B・・・半導体基板の第2面（裏面）、71・・・素子分離領域、72・・・酸化膜、74・・・HfO₂膜、75・・・絶縁膜、76・・・層間絶縁層、77, 78, 81・・・層間絶縁層、82・・・保護層、90・・・オンチップ・マイクロ・レンズ、100・・・撮像装置、101・・・積層型撮像素子、111・・・撮像領域、112・・・垂直駆動回路、113・・・カラム信号処理回路、114・・・水平駆動回路、115・・・出力回路、116・・・駆動制御回路、118・・・水平信号線、200・・・電子機器（カメラ）、201・・・撮像装置、210・・・光学レンズ、211・・・シャッタ装置、212・・・駆動回路、213・・・信号処理回路

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成り、

陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式（１）を有する材料を含む撮像素子。



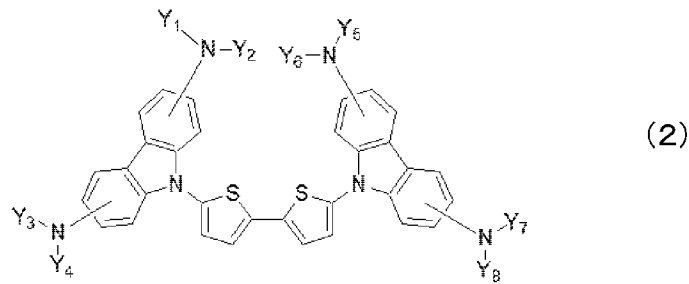
ここで、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アリールアミノ基、アリールアミノ基を置換基としたアリール基及びカルバゾリル基から成る群から選択された基であり、置換基を有していてもよく、有していなくともよく、

アリール基及びアリールアミノ基を置換基としたアリール基は、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基及びチエニル基から成る群から選択されたアリール基であり、

アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基から成る群から選択されたアルキル基であり、直鎖状のアルキル基でもよいし、分岐型のアルキル基でもよい。

[請求項2] 少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成り、

陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式（２）を有する材料を含む撮像素子。



ここで、 Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 , Y_6 , Y_7 及び Y_8 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アリールアミノ基、アリールアミノ基を置換基としたアリール基及びカルバゾリル基から成る群から選択された基であり、置換基を有していてもよく、有していなくともよく、

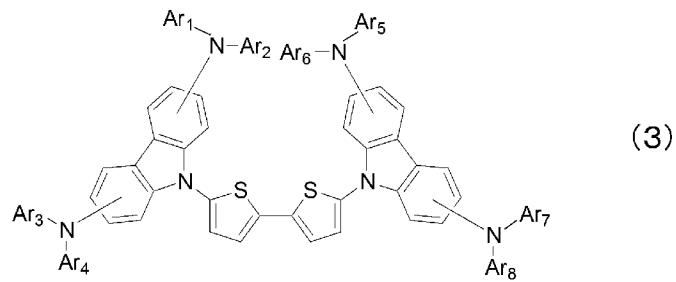
アリール基及びアリールアミノ基を置換基としたアリール基は、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基及びチエニル基から成る群から選択されたアリール基であり、

アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基から成る群から選択されたアルキル基であり、直鎖状のアルキル基でもよいし、分岐型のアルキル基でもよい。

[請求項3]

少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成り、

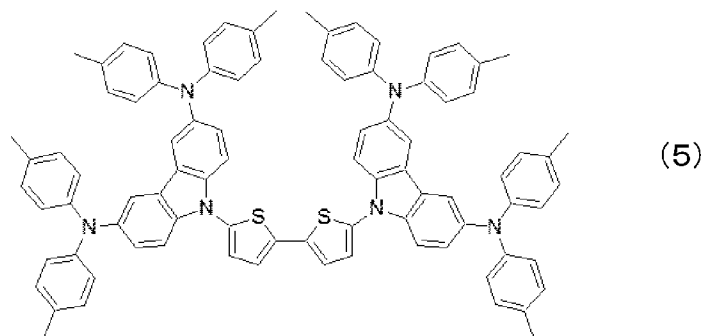
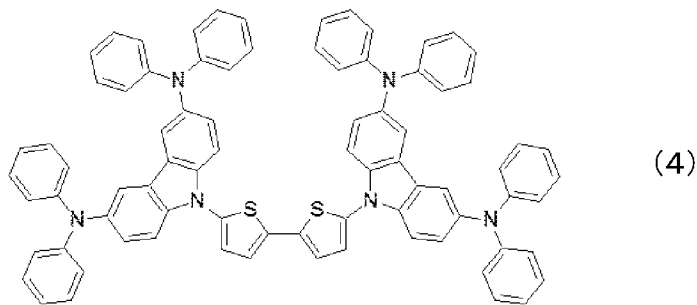
陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式(3)を有する材料を含む撮像素子。



ここで、 Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 , Ar_5 , Ar_6 , Ar_7 及び Ar_8 は、それぞれ独立に、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基及びチエニル基から成る群から選択されたアリール基である。

[請求項4]

陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式(4)又は構造式(5)を有する材料を含む請求項3に記載の撮像素子。



[請求項5]

陽極側バッファ層を構成する材料のHOMO値と、光電変換層を構成するp型材料が有するHOMO値との差は、 $\pm 0.2 \text{ eV}$ 以内の範

囲にある請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の撮像素子。

[請求項 6] 光電変換層を構成する p 型材料が有する HOMO 値は、 -5.6 eV 乃至 -5.7 eV である請求項 5 に記載の撮像素子。

[請求項 7] 陽極側バッファ層を構成する材料のキャリア移動度は、 $5 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上である請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の撮像素子。

[請求項 8] 陽極側バッファ層を構成する材料の吸収スペクトルは、 425 nm 以下の波長に吸収極大を有する請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の撮像素子。

[請求項 9] 陽極及び陰極は透明導電材料から成る請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の撮像素子。

[請求項 10] 陽極及び陰極のいずれか一方は透明導電材料から成り、他方は金属材料から成る請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の撮像素子。

[請求項 11] 請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか 1 項に記載の撮像素子が、少なくとも 1 つ、積層されて成る積層型撮像素子。

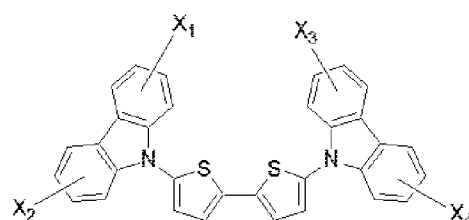
[請求項 12] 請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか 1 項に記載の撮像素子を、複数、備えた撮像装置。

[請求項 13] 請求項 11 に記載の積層型撮像素子を、複数、備えた撮像装置。

[請求項 14] 少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成り、

陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式 (1) を有する材料を含む撮像素子の製造方法であって、

陽極側バッファ層を物理的气相成長法によって成膜する撮像素子の製造方法。



(1)

ここで、 X_1 , X_2 , X_3 及び X_4 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アリールアミノ基、アリールアミノ基を置換基としたアリール基及びカルバゾリル基から成る群から選択された基であり、置換基を有していてもよく、有していなくともよく、

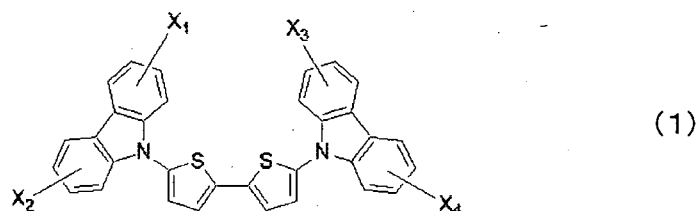
アリール基及びアリールアミノ基を置換基としたアリール基は、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基及びチエニル基から成る群から選択されたアリール基であり、

アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基から成る群から選択されたアルキル基であり、直鎖状のアルキル基でもよいし、分岐型のアルキル基でもよい。

補正された請求の範囲
[2018年4月4日(04.04.2018) 国際事務局受理]

[請求項1] 少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成り、

陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式(1)を有する材料を含む撮像素子。



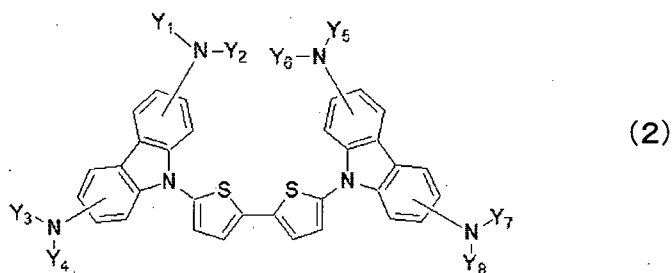
ここで、X₁、X₂、X₃及びX₄は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アリールアミノ基、アリールアミノ基を置換基としたアリール基及びカルバゾリル基から成る群から選択された基であり、置換基を有していてもよく、有していなくともよく、

アリール基及びアリールアミノ基を置換基としたアリール基は、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基及びチエニル基から成る群から選択されたアリール基であり、

アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基から成る群から選択されたアルキル基であり、直鎖状のアルキル基でもよいし、分岐型のアルキル基でもよい。

[請求項2] 少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成り、

陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式(2)を有する材料を含む撮像素子。



ここで、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 及び Y_8 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アリールアミノ基、アリールアミノ基を置換基としたアリール基及びカルbazolリル基から成る群から選択された基であり、置換基を有していてもよく、有していなくともよく、

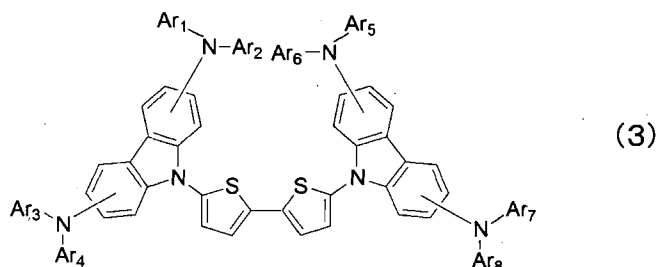
アリール基及びアリールアミノ基を置換基としたアリール基は、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基及びチエニル基から成る群から選択されたアリール基であり、

アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基から成る群から選択されたアルキル基であり、直鎖状のアルキル基でもよいし、分岐型のアルキル基でもよい。

[請求項3]

少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成り、

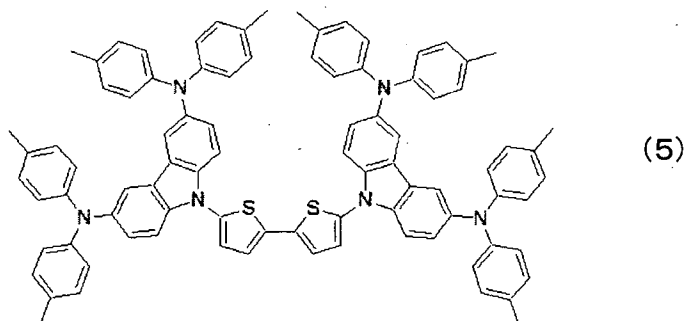
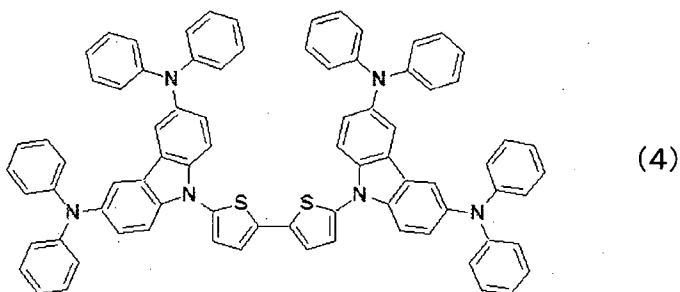
陽極側バッファ層は、チオフェンとカルbazolとが組み合わされた構造式(3)を有する材料を含む撮像素子。



ここで、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_7 及び Ar_8 は、それぞれ独立に、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基及びチエニル基から成る群から選択されたアリール基である。

[請求項4]

陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式(4)又は構造式(5)を有する材料を含む請求項3に記載の撮像素子。



[請求項5]

陽極側バッファ層を構成する材料のHOMO値と、光電変換層を構成するp型材料が有するHOMO値との差は、 ± 0.2 eV以内の範

図にある請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の撮像素子。

[請求項6] 光電変換層を構成するp型材料が有するHOMO値は、 -5.6 eV 乃至 -5.7 eV である請求項5に記載の撮像素子。

[請求項7] 陽極側バッファ層を構成する材料のキャリア移動度は、 $5 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上である請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の撮像素子。

[請求項8] 陽極側バッファ層を構成する材料の吸収スペクトルは、 425 nm 以下の波長に吸収極大を有する請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の撮像素子。

[請求項9] 陽極及び陰極は透明導電材料から成る請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の撮像素子。

[請求項10] 陽極及び陰極のいずれか一方は透明導電材料から成り、他方は金属材料から成る請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の撮像素子。

[請求項11] 請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の撮像素子が、少なくとも1つ、積層されて成る積層型撮像素子。

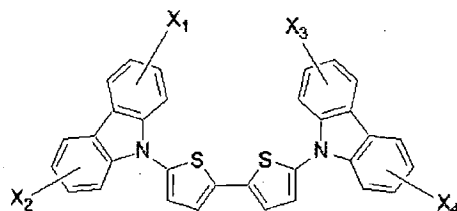
[請求項12] 請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の撮像素子を、複数、備えた撮像装置。

[請求項13] 請求項11に記載の積層型撮像素子を、複数、備えた撮像装置。

[請求項14] 少なくとも、陽極、陽極側バッファ層、光電変換層及び陰極が、順次、積層されて成り、

陽極側バッファ層は、チオフェンとカルバゾールとが組み合わされた構造式(1)を有する材料を含む撮像素子の製造方法であって、

陽極側バッファ層を物理的气相成長法によって成膜する撮像素子の製造方法。



(1)

ここで、 X_1 , X_2 , X_3 及び X_4 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アリールアミノ基、アリールアミノ基を置換基としたアリール基及びカルバゾリル基から成る群から選択された基であり、置換基を有していてもよく、有していなくともよく、

アリール基及びアリールアミノ基を置換基としたアリール基は、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、トリル基、キシリル基、ターフェニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、テトラセニル基、フルオランテニル基、ピリジニル基、キノリニル基、アクリジニル基、インドール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基及びチエニル基から成る群から選択されたアリール基であり、

アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基から成る群から選択されたアルキル基であり、直鎖状のアルキル基でもよいし、分岐型のアルキル基でもよい。

[請求項15]

(追加) 光電変換層は、2種類又は3種類の半導体材料を含み、
p型有機半導体材料として、少なくとも、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、キナクリドン誘導体、チオフェン誘導体、チエノチオフェン誘導体、ベンゾチオフェン誘導体、ベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)誘導体、ジナフトチエノチオフェン(DNTT)誘導体、ジアントラセノチエノチオフェン(DATT)誘導体、ベンゾビスベンゾチオフェン(BBBT)誘導体、チエノビスベンゾチオフェン(TBBT)誘導体、ジベンゾチエノビスベンゾチオフェン(DBTBT)誘導体、ジチエノベンゾジチオフェン(DTBDT)誘導体、ジベンゾチエノジチオフェン(DBTDT)誘導体、ベンゾジチオフェン(BDT)誘導体、ナフトジチオフェン(NDT)誘導体、アントラセノジチオフェン(ADT)誘導体、テトラセノジチオフェン(TDT)誘導体、ペンタセノジチ

オフエン (PDT) 誘導体、トリアリルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、ピセン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、フタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、サブポルフィラジン誘導体、複素環化合物を配位子とする金属錯体、ポリチオフエン誘導体、ポリベンゾチアジアゾール誘導体、ポリフルオレン誘導体のいずれかを含み、

n型有機半導体材料として、少なくとも、フラーレン、フラーレン誘導体、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する複素環化合物、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、イソキノリン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、フェナントロリン誘導体、テトラゾール誘導体、ピラゾール誘導体、イミダゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、サブポルフィラジン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリベンゾチアジアゾール誘導体、ポリフルオレン誘導体、サブフタロシアニン誘導体のいずれかを含む請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の撮像素子。

[請求項16]

(追加) 光電変換層は、結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、結晶セレン、アモルファスセレン、及び、カルコパライト系化合物であるCIGS (CuInGaSe)、CIS (CuInSe_2)、 CuInS_2 、 CuAlS_2 、 CuAlSe_2 、 CuGaS_2 、 CuGaSe_2 、 AgAlS_2 、 AgAlSe_2 、 AgInS_2 、 AgInSe_2 、あるいは又、III-V族化合物であるGaAs、InP、AlGaAs、InGaP、AlGaInP、InGaAsP、更には、CdSe、CdS、 In_2Se_3 、 In_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2S_3 、ZnSe、ZnS、PbSe、PbS等の化合物半導体材料、

及び／又は、これらの材料から成る量子ドットを含む請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の撮像素子。

条約第19条(1)に基づく説明書

請求項15は、新たに追加した請求項であり、段落番号[0037]及び段落番号[0038]の記載内容に基づいている。

【0037】

p型有機半導体材料として、ナフタレン誘導体；アントラセン誘導体；フェナントレン誘導体；ピレン誘導体；ペリレン誘導体；テトラセン誘導体；ペンタセン誘導体；キナクリドン誘導体；チオフェン誘導体、チエノチオフェン誘導体、ベンゾチオフェン誘導体、ベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)誘導体、ジナフトチエノチオフェン(DNTT)誘導体、ジアントラセノチエノチオフェン(DATT)誘導体、ベンゾビスベンゾチオフェン(BBBT)誘導体、チエノビスベンゾチオフェン(TBBT)誘導体、ジベンゾチエノビスベンゾチオフェン(DBTBT)誘導体、ジチエノベンゾジチオフェン(DTBDT)誘導体、ジベンゾチエノジチオフェン(DBTDT)誘導体、ベンゾジチオフェン(BDT)誘導体、ナフトジチオフェン(NDT)誘導体、アントラセノジチオフェン(ADT)誘導体、テトラセノジチオフェン(TDT)誘導体、ペンタセノジチオフェン(PDT)誘導体

・・・(中略)・・・

トリアリルアミン誘導体；カルバゾール誘導体；ピセン誘導体；クリセン誘導体；フルオランテン誘導体；フタロシアニン誘導体；サブフタロシアニン誘導体；サブポルフィラジン誘導体；複素環化合物を配位子とする金属錯体；ポリチオフェン誘導体；ポリベンゾチアゾール誘導体；ポリフルオレン誘導体

・・・(後略)・・・

【0038】

n型有機半導体材料として、フラーレン及びフラーレン誘導体

・・・(中略)・・・

窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する複素環化合物、例えば、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、プリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、イソキノリン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、フェナントロリン誘導体、テトラゾール誘導体、ピラゾール誘導体、イミダゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、サブポルフィラジン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリベンゾチアゾール誘導体、ポリフルオレン誘導体

・・・(中略)・・・

サブフタロシアニン誘導体

．．．（後略）．．．

請求項１６は、新たに追加した請求項であり、段落番号〔００４２〕の記載内容に基づいている。

【００４２】

あるいは又、光電変換層を構成する無機系材料として、結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、結晶セレン、アモルファスセレン、及び、カルコパライト系化合物であるＣＩＧＳ（ CuInGaSe ）、ＣＩＳ（ CuInSe_2 ）、 CuInS_2 、 CuAlS_2 、 CuAlSe_2 、 CuGaS_2 、 CuGaSe_2 、 AgAlS_2 、 AgAlSe_2 、 AgInS_2 、 AgInSe_2 、あるいは又、ⅢⅠⅠ－Ⅴ族化合物である GaAs 、 InP 、 AlGaAs 、 InGaP 、 AlGaInP 、 InGaAsP 、更には、 CdSe 、 CdS 、 In_2Se_3 、 In_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2S_3 、 ZnSe 、 ZnS 、 PbSe 、 PbS 等の化合物半導体材料を挙げることができる。加えて、これらの材料から成る量子ドットを光電変換層に使用することも可能である。

[図1]

図 1 A

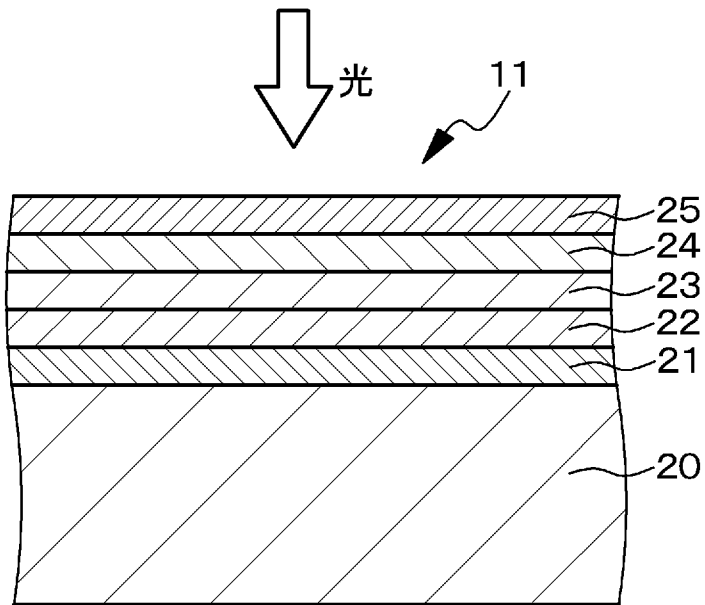
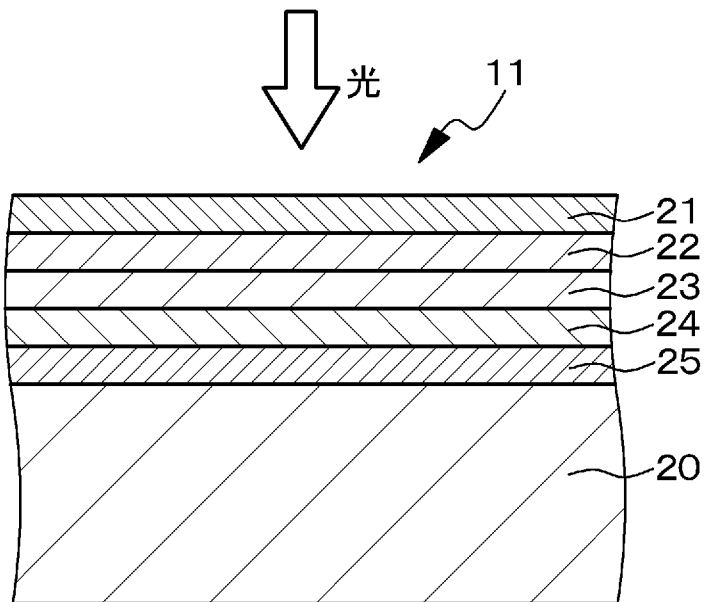


図 1 B



[図2]

図 2 A

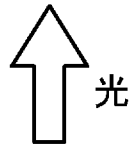
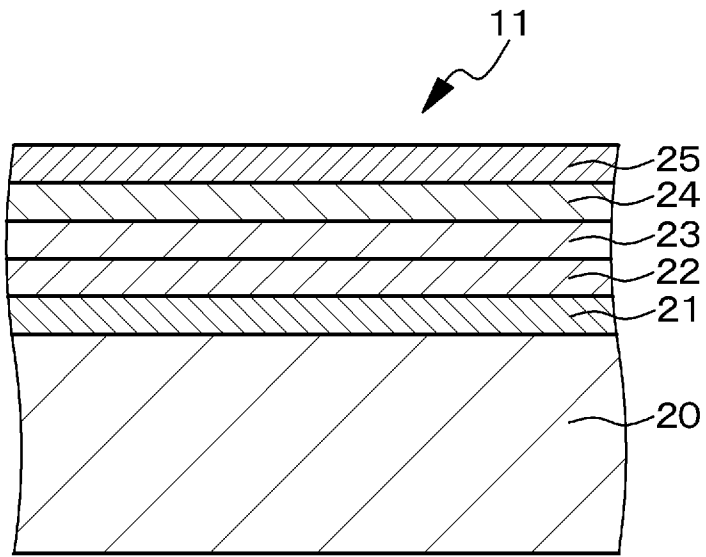
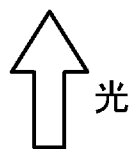
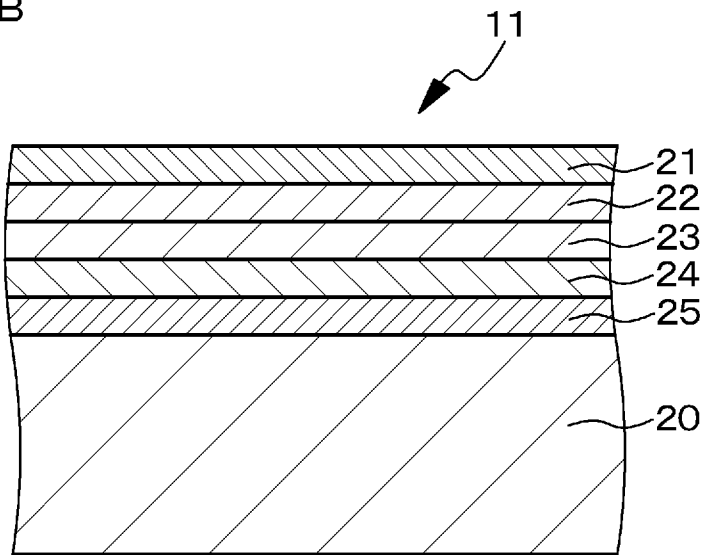


図 2 B



[図3]

図3A

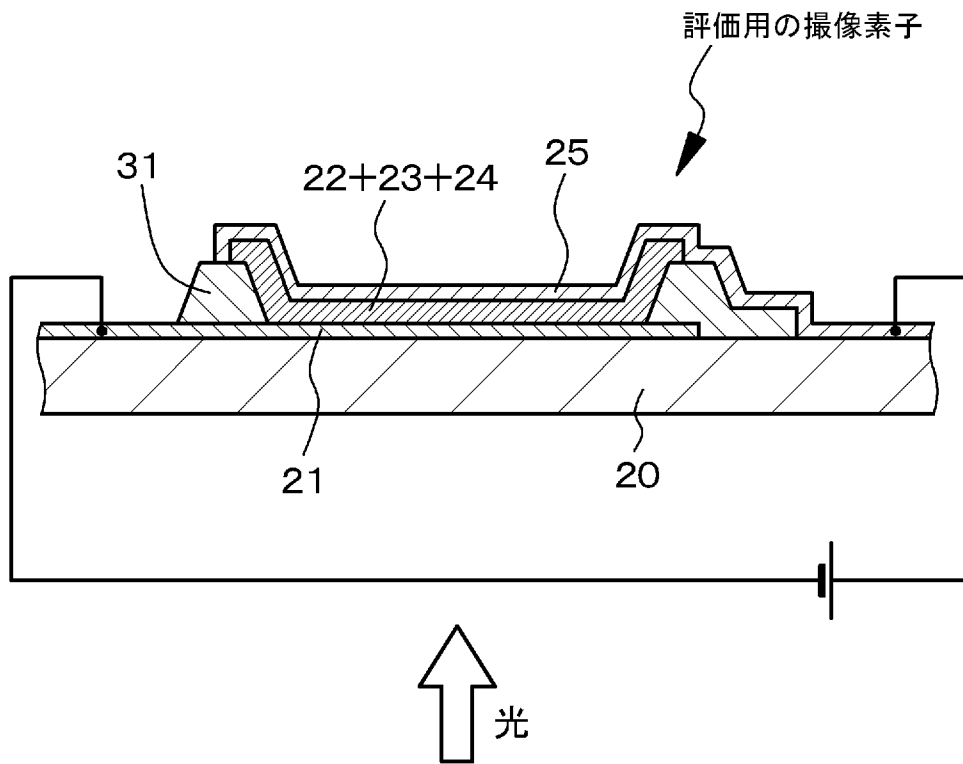
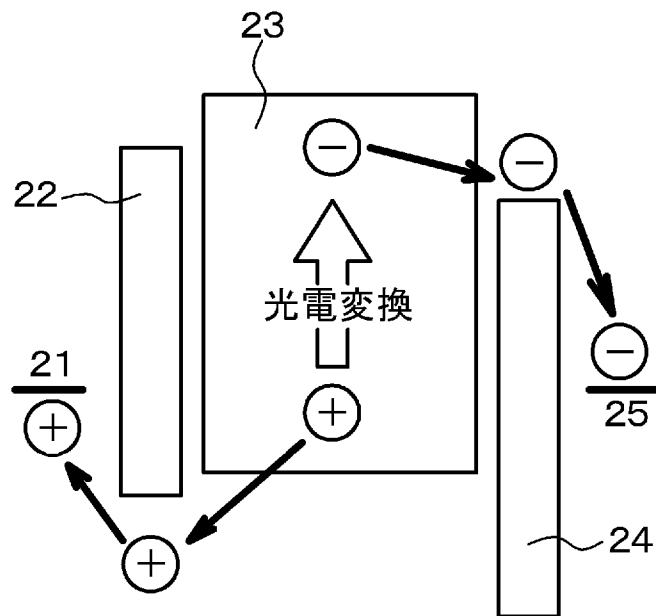


図3B



[図5]

図5A

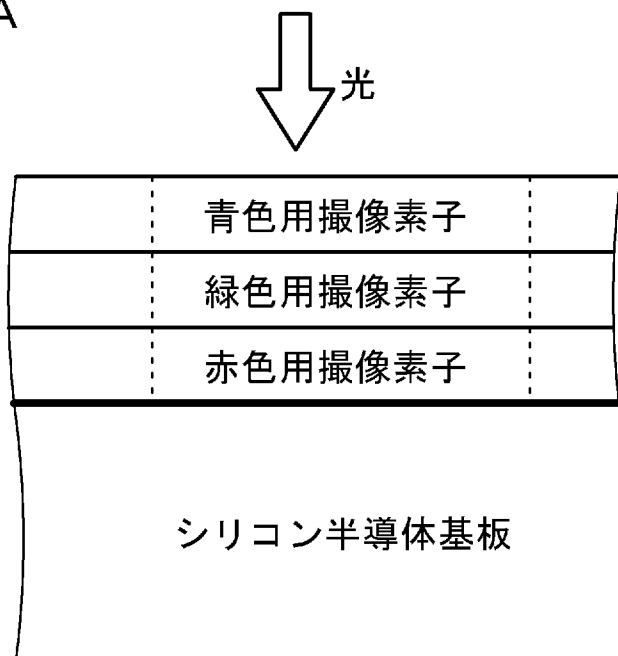
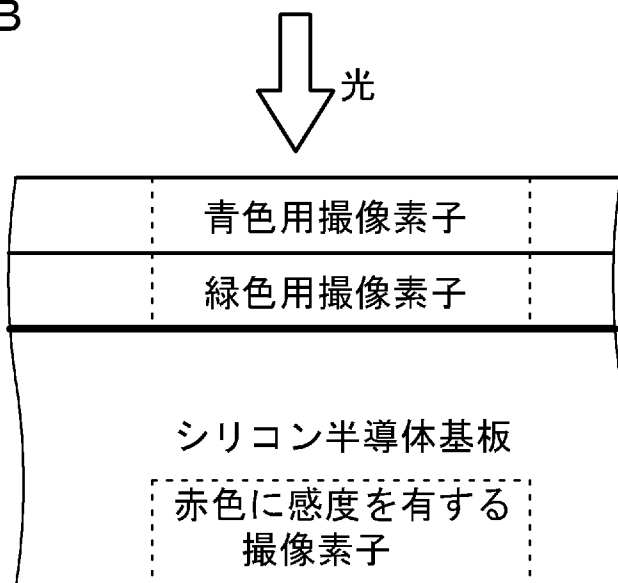
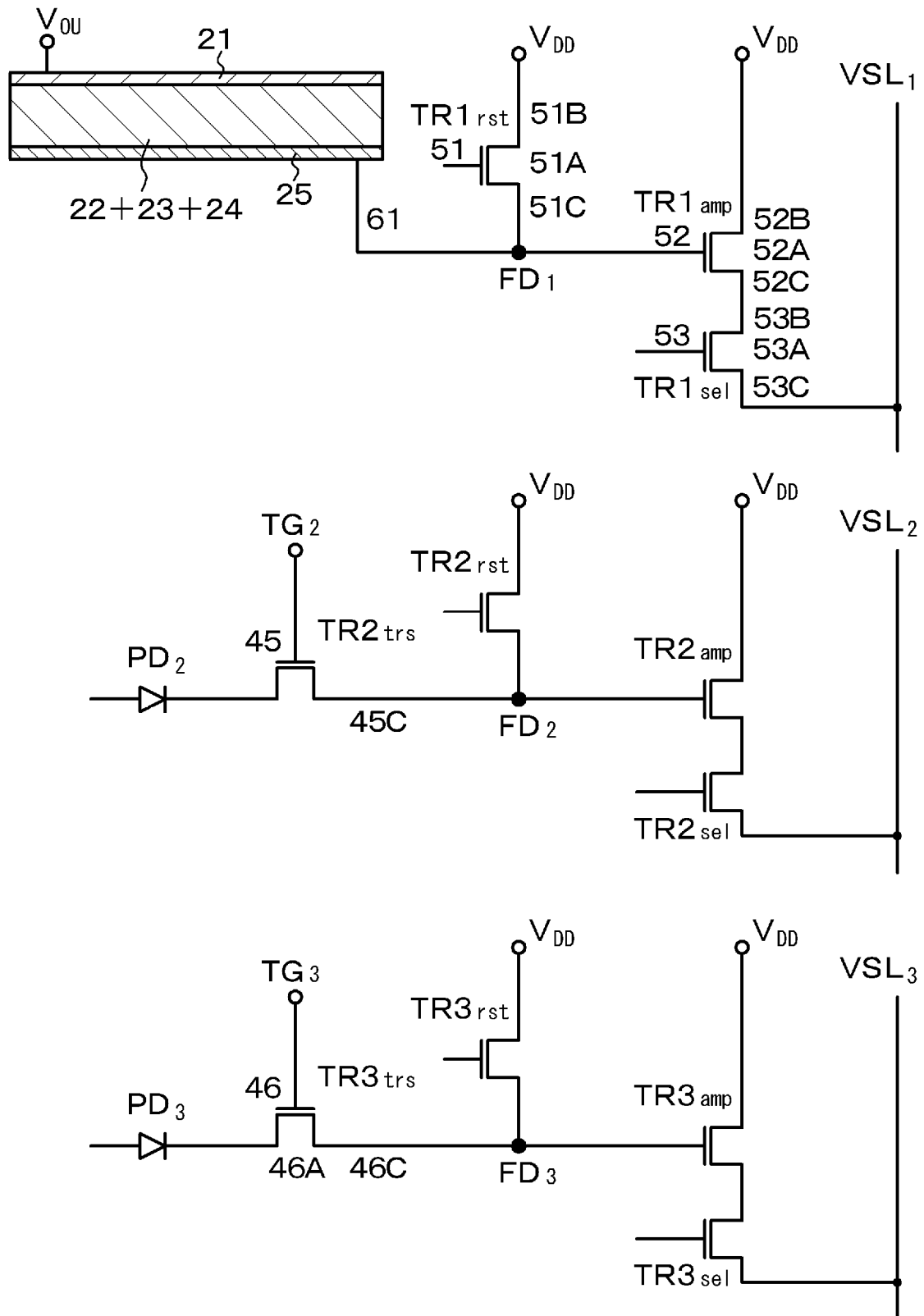


図5B



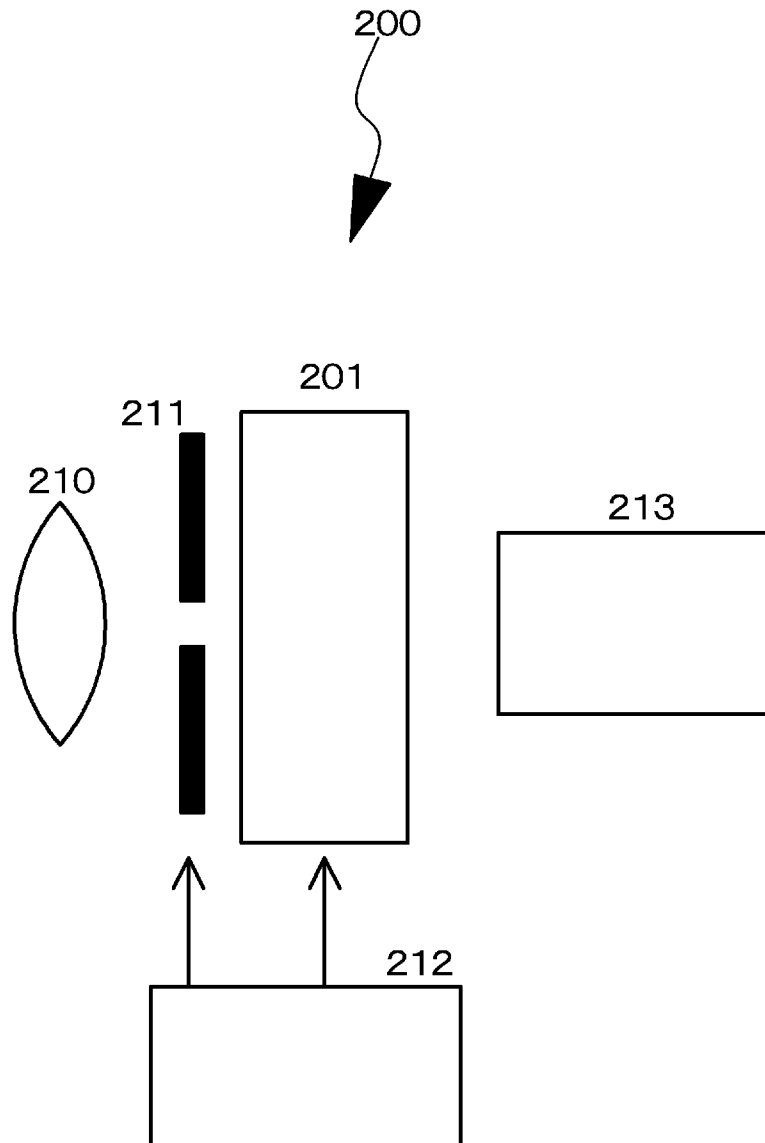
[図7]

图 7



[図13]

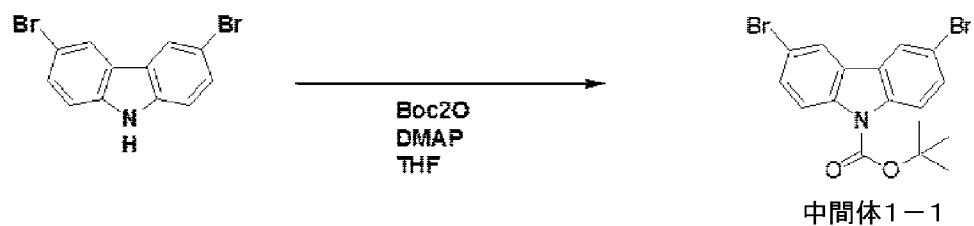
図 1 3



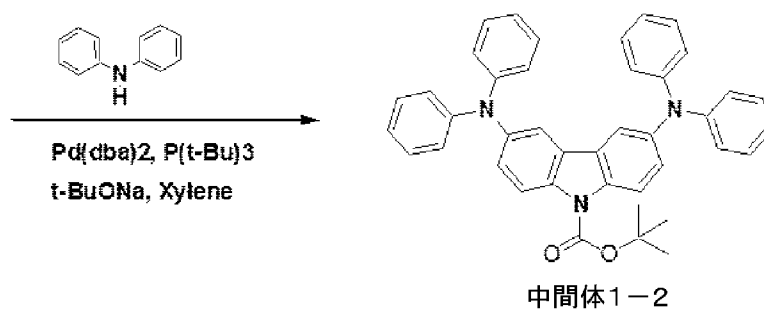
[図14]

図14

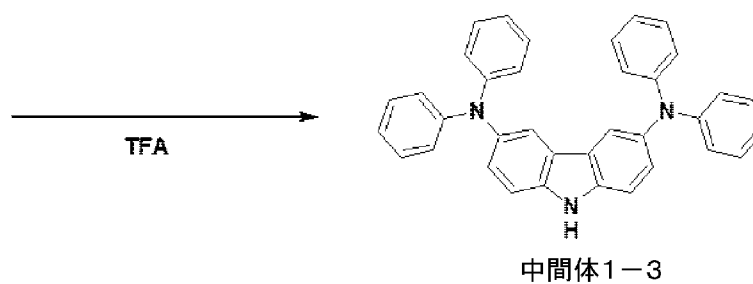
第1ステップ



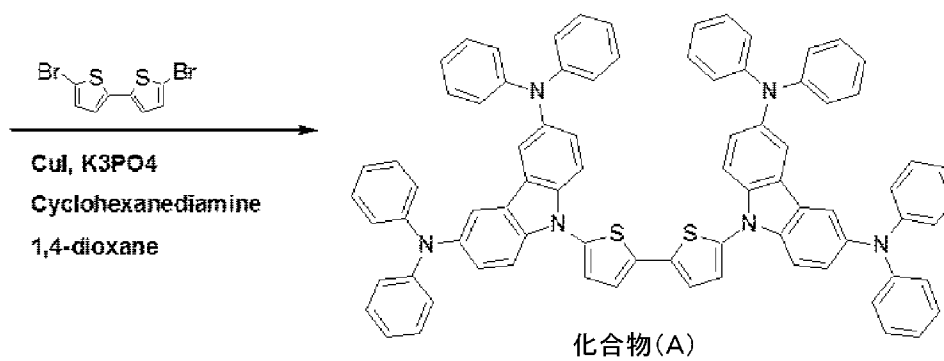
第2ステップ



第3ステップ

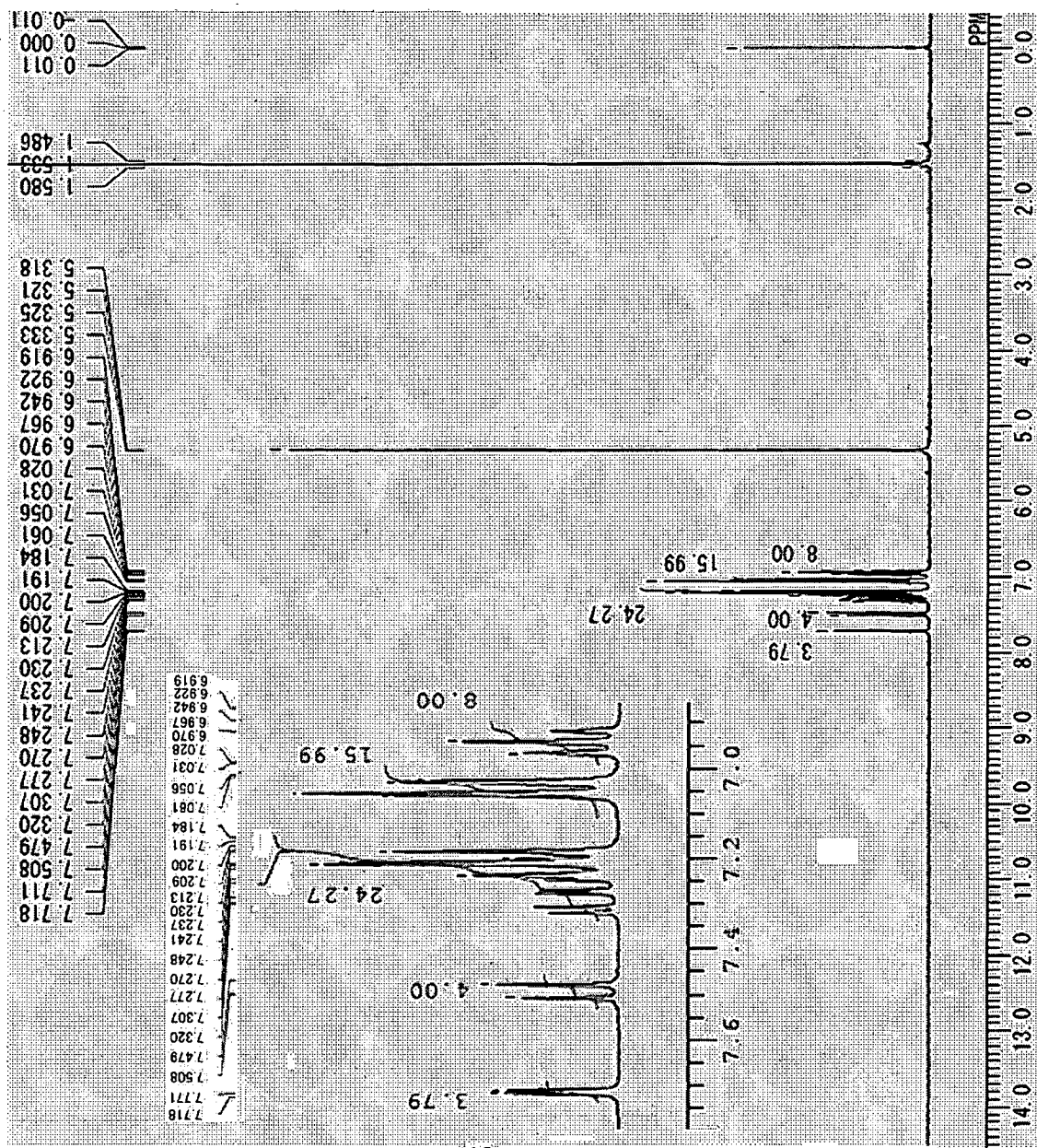


第4ステップ



[図15]

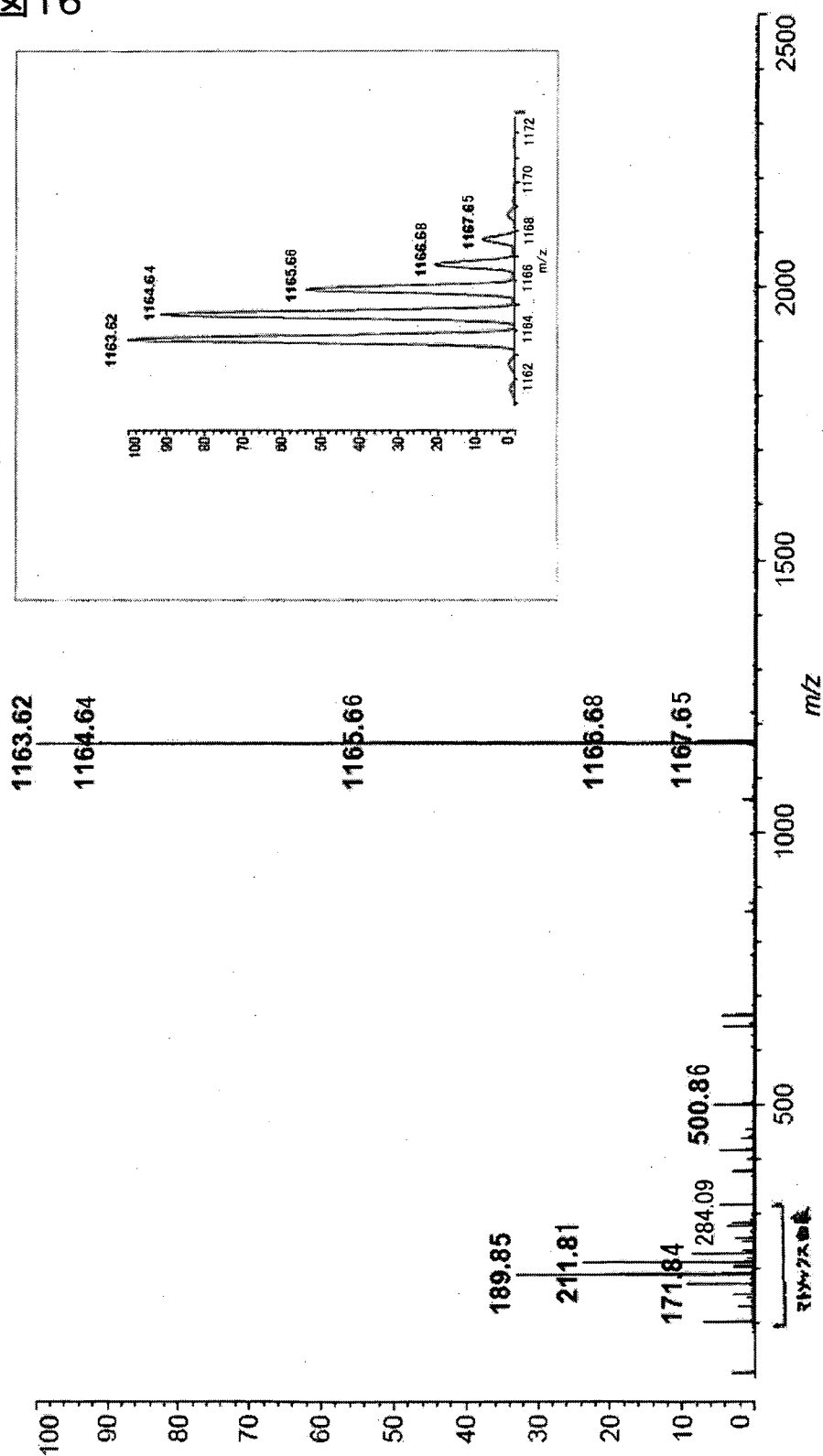
図15



40

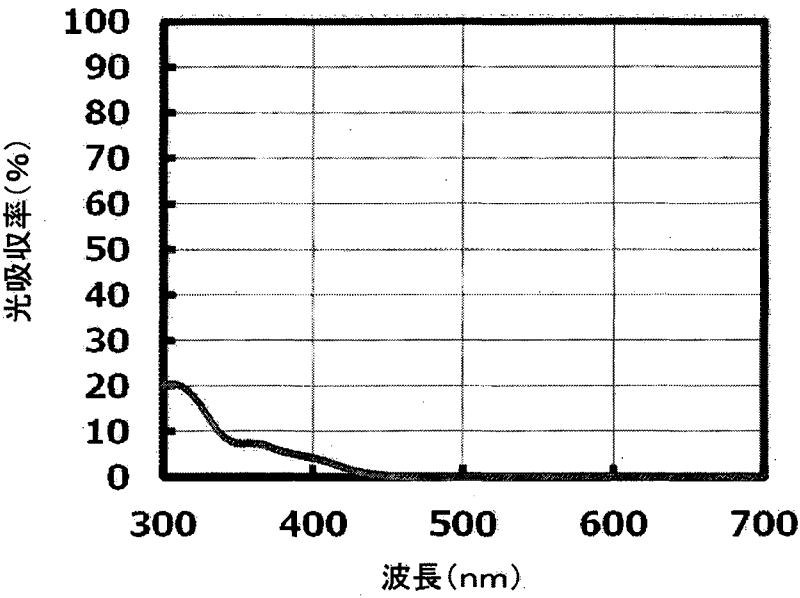
[図16]

図16



[図17]

図17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L31/10 (2006.01) i, H01L27/146 (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)

Int.Cl. H01L31/10, H01L27/146

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/185858 A1 (SONY CORP.) 24 November 2016, paragraphs [0024]-[0102] (Family: none)	1-14
Y	KUNDU Parimal et al., "High-Tg Carbazole Derivatives as Blue-Emitting Hole-Transporting Materials for Electroluminescent Devices", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 05 June 2003, Volume 13, Issue 6, 445-452	1-14
A	LU Jianping et al., "Synthesis and Properties of Multi-Triary lamine-Substituted Carbazole-Based Dendrimers with an Oligothiophene Core for Potential Applications in Organic Solar Cells and Light-Emitting Diodes", Chemistry of Materials, 19 December 2006, Volume 18, Issue 45, 6194-6203	1-14



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

"I" 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
18 December 2017 (18.12.2017)

Date of mailing of the international search report
26 December 2017 (26.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037573

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2017-54939 A (TOSHIBA CORP.) 16 March 2017, paragraphs [0010]-[0090], fig. 1-2 & US 2017/0077 431 A1, paragraphs [0019]-[0307], fig. 1-2	1-14
P, A	JP 2017-39654 A (CANON INC.) 23 February 2017, paragraphs [0076]-[0143] (Family: none)	1-14

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L31/10, H01L27/146

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2016/185858 A1 (ソニー株式会社) 2016.11.24, 段落 0024-0102 (ファミリーなし)	1-14
Y	KUNDU Parimal et al., High-T _g Carbazole Derivatives as Blue-Emitting Hole-Transporting Materials for Electroluminescent Devices, ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 2003.06.05, Volume13, Issue6, 445-452	1-14

☒ 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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

18.12.2017

国際調査報告の発送日

26.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

嵯峨根 多美

2 K

4409

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
A	LU Jianping et al., Synthesis and Properties of Multi-Triarylamine-Substituted Carbazole-Based Dendrimers with an Oligothiophene Core for Potential Applications in Organic Solar Cells and Light-Emitting Diodes, Chemistry of Materials, 2006.12.19, Volume18, Issue45, 6194-6203	1-14
P, A	JP 2017-54939 A (株式会社東芝) 2017.03.16, 段落 0010-0090、図 1-2 & US 2017/0077431 A1, 段落 0019-0307, 図 1-2	1-14
P, A	JP 2017-39654 A (キヤノン株式会社) 2017.02.23, 段落 0076-0143 (ファミリーなし)	1-14