

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-5196

(P2017-5196A)

(43) 公開日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 27/146 (2006.01)	H O 1 L 27/14 E	4 M 1 1 8
H O 1 L 51/42 (2006.01)	H O 1 L 31/08 T	5 C O 2 4
H O 4 N 5/369 (2011.01)	H O 4 N 5/335 6 9 O	5 F 8 4 9

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2015-120303 (P2015-120303)	(71) 出願人	316005926
(22) 出願日	平成27年6月15日 (2015. 6. 15)		ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社
			神奈川県厚木市旭町四丁目14番1号
		(74) 代理人	100121131
			弁理士 西川 孝
		(74) 代理人	100082131
			弁理士 稲本 義雄
		(72) 発明者	尾花 良哲
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	松澤 伸行
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 固体撮像素子および固体撮像素子の製造方法、光電変換素子、撮像装置、電子機器、並びに光電変換素子。

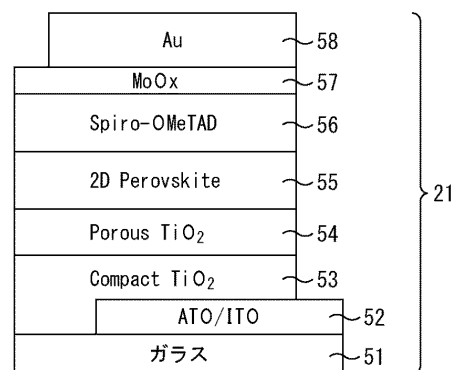
(57) 【要約】

図6

【課題】 特定の波長の光に対して高い分光特性で、かつ、高い光電変換効率で適切に光電変換する。

【解決手段】 入射光を光電変換する光電変換層、光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層、および光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層とが一对の電極の間に積層され、光電変換層を、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料により構成する。本技術は、固体撮像素子に適用することができる。

【選択図】 図6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

入射光を光電変換する光電変換層と、
前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、
前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、
一対の電極とを含み、
前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一対の電極の間に積層され、

前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる

10

固体撮像素子。

【請求項 2】

前記層状有機ペロブスカイト材料は、

$(\text{RNH}_3)_n\text{-Metal-X}(2+n)$

であり、

前記Rは、一級アミンを持つ芳香族または複素環化合物のうちの少なくとも1種類以上であり、

前記Metalは、Pb、Sn、およびMnのうちの少なくとも1種類以上を含む金属であり、

前記Xは、F、Cl、Br、およびIのうちの少なくとも1種類以上を含むハロゲンであり、

前記nは、自然数である

20

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

【請求項 3】

前記Rの構造により、前記層状有機ペロブスカイト材料において選択的に吸収される、特定の波長領域の光の、吸収波長最大ピーク、および吸収波長の分布形状が制御される
請求項 2 に記載の固体撮像素子。

【請求項 4】

前記電子輸送層は、 TiO_2 、 NiO 、 WO_3 、およびTA205のいずれかを含む

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

【請求項 5】

前記正孔輸送層は、Spiro-OMeTAD、 TiO_2 、 ZnO 、および SnO_2 のいずれかを含む

30

請求項 1 に記載の固体撮像素子。

【請求項 6】

第 1 の電極を形成する第 1 の工程と、

前記第 1 の電極の上層に、前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層を形成する第 2 の工程と、

前記電子輸送層の上層に、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる前記光電変換層を形成する第 3 の工程と、

前記光電変換層の上層に、入射光を光電変換する光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層を形成する第 4 の工程と、

前記正孔輸送層の上層に、第 2 の電極を形成する第 5 の工程と

40

を含む固体撮像素子の製造方法。

【請求項 7】

入射光を光電変換する光電変換層と、

前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、

前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、

一対の電極とを含み、

前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一対の電極の間に積層され、

前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる

50

光電変換素子。

【請求項 8】

入射光を光電変換する光電変換層と、

前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、

前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、

一对の電極とを含み、

前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一对の電極の間に積層され、

前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる

撮像装置。

【請求項 9】

入射光を光電変換する光電変換層と、

前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、

前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、

一对の電極とを含み、

前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一对の電極の間に積層され、

前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる

電子機器。

【請求項 10】

入射光を光電変換する光電変換層と、

前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、

前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、

一对の電極とを含み、

前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一对の電極の間に積層され、

前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる

光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、固体撮像素子および固体撮像素子の製造方法、光電変換素子、撮像装置、電子機器、並びに光電変換素子に関し、特に、特定の波長の光による光電変換を実現できるようにした固体撮像素子および固体撮像素子の製造方法、光電変換素子、撮像装置、電子機器、並びに光電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

縦分光型固体撮像素子と呼ばれる、高い色再現性を求められる縦分光イメージャが待望されている。この縦分光イメージャを実現するには、高い光電変換特性だけでなく、高い選択分光性が必要である。

【0003】

縦分光型固体撮像素子としては、シリコン(Si)材料を用いたものが知られている。

【0004】

ところが、シリコン材料を用いた縦分光型固体撮像素子では、光吸収係数が小さいために、膜厚を厚くせざるを得ず、その結果、画素面積の極小化に伴い、クロスリーク等により、分光特性に限界があった。

【0005】

10

20

30

40

50

そこで、近年、有機材料によって形成された光電変換膜が積層された多層構造を有する縦分光型固体撮像素子が提案されている。

【0006】

例えば、青色光、緑色光および赤色光をそれぞれ吸収する有機光電変換膜が順次積層された固体撮像素子が開示されている（特許文献1参照）。特許文献1に開示された固体撮像素子では、それぞれの有機光電変換膜において各色に対応する光が光電変換されることによりそれぞれの色の信号が取り出されている。

【0007】

また、緑色光を吸収する有機光電変換膜と、シリコンフォトダイオードとが順次積層された固体撮像素子が開示されている（特許文献2参照）。特許文献2に開示された固体撮像素子では、有機光電変換膜にて緑色光の信号が取り出され、シリコンフォトダイオードにて光進入深さの差を用いて分離された青色光および赤色光の信号が取り出されている。

【0008】

さらに、有機材料-無機材料のハイブリッド材料である3D型有機ペロブスカイト材料を用いた太陽電池向け光電変換素子が、高い光電変換効率を示す光電変換素子として知られている（非特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2003-234460号公報

【特許文献2】特開2005-303266号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Scientific reports 2: 591(2012) Published 21 August 2012

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、上述した特許文献1, 2のいずれの有機光電変換膜においても、各色の光を十分に選択分光した上で光電変換することができない。

【0012】

また、非特許文献1の技術で用いられる3D型有機ペロブスカイト材料は、可視光領域全体を吸収してしまう上、その長波長側の吸収が、緩やかであり、波長の急峻性も低い為、選択的に分光することが難しいので、有効に選択分光した上で、光電変換することができなかった。

【0013】

また、このような理由から、カラーフィルタを付ける方法も考えられるが、コスト高になる。また縦分光素子として用いる必要があることから、カラーフィルタを用いてしまうと、必要な分光特性の感度が取れなくなってしまうため、本質的にカラーフィルタを用いることができない。

【0014】

本技術は、このような状況に鑑みてなされたものであり、特に、特定の波長の光に対して高い選択性で、かつ、高い光電変換効率で光電変換できるようにするものである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本技術の一側面の固体撮像素子は、入射光を光電変換する光電変換層と、前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、一对の電極とを含み、前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一对の電極の間に積層され、前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる。

【0016】

10

20

30

40

50

前記層状有機ペロブスカイト材料は、 $(\text{RNH}_3)_n\text{-Metal-X}(2+n)$ とすることができ、前記Rは、一級アミンを持つ芳香族または複素環化合物のうちの少なくとも1種類以上とすることができ、前記Metalは、Pb、Sn、およびMnのうちの少なくとも1種類以上を含む金属とすることができ、前記Xは、F、Cl、Br、およびIのうちの少なくとも1種類以上を含むハロゲンとすることができ、前記nは、自然数とすることができる。

【0017】

前記Rの構造により、前記層状有機ペロブスカイト材料において選択的に吸収される、特定の波長領域の光の、吸収波長最大ピーク、および吸収波長の分布形状を制御させるようにすることができる。

【0018】

前記電子輸送層には、 TiO_2 、 NiO 、 WO_3 、および TA2O_5 のいずれかを含ませるようにすることができる。

【0019】

前記正孔輸送層には、Spiro-OMeTAD、 TiO_2 、 ZnO 、および SnO_2 のいずれかを含ませるようにすることができる。

【0020】

本技術の一側面の固体撮像素子の製造方法は、第1の電極を形成する第1の工程と、前記第1の電極の上層に、前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層を形成する第2の工程と、前記電子輸送層の上層に、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる前記光電変換層を形成する第3の工程と、前記光電変換層の上層に、入射光を光電変換する光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層を形成する第4の工程と、前記正孔輸送層の上層に、第2の電極を形成する第5の工程とを含む。

【0021】

本技術の一側面の光電変換素子は、入射光を光電変換する光電変換層と、前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、一对の電極とを含み、前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一对の電極の間に積層され、前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる。

【0022】

本技術の一側面の撮像装置は、入射光を光電変換する光電変換層と、前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、一对の電極とを含み、前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一对の電極の間に積層され、前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる。

【0023】

本技術の一側面の電子機器は、入射光を光電変換する光電変換層と、前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、一对の電極とを含み、前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一对の電極の間に積層され、前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる。

【0024】

本技術の一側面の光電変換素子は、入射光を光電変換する光電変換層と、前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、一对の電極とを含み、前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一对の電極の間に積層され、前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる。

【0025】

本技術の一側面においては、光電変換層により、入射光が光電変換され、正孔輸送層により、前記光電変換層に対して正孔が輸送され、電子輸送層により、前記光電変換層に対

10

20

30

40

50

して電子が輸送され、一对の電極の間に、前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層が、積層され、前記光電変換層が、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料により形成される。

【発明の効果】

【0026】

本技術の一側面によれば、特定の波長の光に対して高い分光特性で、かつ、高い光電変換効率で適切に光電変換することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本技術を適用した固体撮像素子の一実施の形態の構成例を説明する図である。

10

【図2】層状有機ペロブスカイト材質によるスピンコート法のSEMの観察結果を示す図である。

【図3】層状有機ペロブスカイト材質からなる光電変換素子の分光特性を説明する図である。

【図4】層状有機ペロブスカイト材質からなる光電変換素子の光電変換特性を説明する図である。

【図5】層状有機ペロブスカイト材質からなる光電変換素子の電圧-電流特性を説明する図である。

【図6】層状有機ペロブスカイト材質からなる光電変換素子の構成例を説明する図である。

20

【図7】層状有機ペロブスカイト材質からなる光電変換素子の製造方法を説明するフローチャートである。

【図8】本技術に係る光電変換素子が適用される固体撮像素子の構造を示す概略図である。

【図9】本技術に係る光電変換素子が適用された固体撮像素子の単位画素における概略を示した断面図である。

【図10】本技術に係る光電変換素子が適用される電子機器の構成を説明するブロック図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

30

< 本技術を適用した固体撮像素子の実施の形態の構成例 >

図1は、本技術を適用した光電変換膜を用いた縦分光型の固体撮像素子の一実施の形態の構成例を示した図である。

【0029】

光電変換膜を用いた縦分光型の固体撮像素子の構成例は、図1の左から示される第1乃至第3の固体撮像素子11からなる3種類の構成とされる。3種類のいずれの構成においても図1中の上部となる光源から図中の下部に向かって光電変換膜およびフォトダイオードのいずれかからなる光電変換素子が積層された構造とされる。

【0030】

より詳細には、第1の固体撮像素子11は、図1の左上部で示されるように、最上層にG（緑）色の光を光電変換する光電変換膜よりなる光電変換素子21が設けられ、その下に、上から、B（青）色、およびR（赤）色のシリコン製のフォトダイオードからなる光電変換素子31、32が積層されている。

40

【0031】

このような構成により、図1の左下部で示されるように、光電変換素子21によりG（緑）色（一点鎖線）の波長帯の光により光電変換がなされ、その後、順次、波長帯が短い順に光電変換素子31、32によりB（青）色（破線）、およびR（赤）色（実線）の光により光電変換がなされることで、RGB（赤色、緑色、青色）が縦方向に分光されて光電変換される。

【0032】

50

また、第2の固体撮像素子11は、図1の中央上部で示されるように、最上層から順にB（青）色およびG（緑）色の光を光電変換する光電変換膜よりなる光電変換素子22，21が設けられ、その下に、R（赤）色のシリコン製のフォトダイオードからなる光電変換素子32が積層されている。

【0033】

このような構成により、図1の中央下部で示されるように、光電変換素子22，21により順次波長帯が短い順に、B（青）色およびG（緑）色の波長帯の光により光電変換がなされ、その後、光電変換素子32によりR（赤）色の光により光電変換がなされることで、RGB（赤色、緑色、青色）が縦方向に分光されて光電変換される。

【0034】

さらに、第3の固体撮像素子11は、図1の右上部で示されるように、最上層から順にB（青）色、G（緑）色、およびR（赤）色の光を光電変換する光電変換膜よりなる光電変換素子22，21，23が積層されている。

【0035】

このような構成により、図1の中央下部で示されるように、光電変換素子22，21，23により順次波長帯が短い順に、B（青）色、G（緑）色、R（赤）色の波長帯の光により光電変換がなされることで、RGB（赤色、緑色、青色）が縦方向に分光されて画素信号が生成される。

【0036】

ここで、光電変換膜より構成される光電変換素子21乃至23は、層状（2D：2 Dimension）有機ペロブスカイト材料の薄膜より構成されている。

【0037】

層状有機ペロブスカイト材料とは、有機-無機ペロブスカイト型化合物の一つの材料群であり、例えば、有機-無機層状ペロブスカイト型化合物(RNH₃)₂-Metal-X₄で記載される。有機層(RNH₃⁺)と無機半導体層(PbX₆⁻)が交互に積層した構造の自己組織的な構造を持つ。Rがメチル等の小さい官能基である場合、3D型構造を取り、ブロードな吸収スペクトルを持つようになる。

【0038】

しかしながら、Rが、例えば、フェニル基以上の大きな官能基を持つと、3D構造ではなく、層状の2D構造を持つようになる。2D構造になると、特定の波長において急峻な分光特性を持つようになることが知られている。

【0039】

光電変換素子21乃至23において使用される光電変換膜を構成する層状有機ペロブスカイト材料は、以下の一般式(1)で表される材料とされる。

【0040】



一般式(1)

【0041】

ここで、一般式(1)において、Rは、一級アミンを持つ芳香族または複素環化合物のうちの少なくとも1種類以上である。また、Metalは、Pb、Sn、およびMnの少なくとも1種類以上を含む金属である。さらに、Xは、F、Cl、Br、およびIより少なくとも1種類以上を含むハロゲンである。また、nは、自然数である。

【0042】

層状有機ペロブスカイト材料は、以下のように合成する。すなわち、まず、以下の反応式(1)で示されるように、フェネチルアミン(MA)と、ヨウ化水素(HI)と反応させて、フェネチルアミンのヨウ化水素塩(MAH⁺I⁻)を合成する。次に、以下の反応式(2)で示されるように、ジメチルホルムアミドの有機溶媒に、ハロゲン化アミンであるフェネチルアミンのヨウ化水素塩(MAH⁺I⁻)と、ヨウ化鉛(PbI₂)とを2：1で溶解させ、層状有機ペロブスカイト((MAH)₂PbI₄)が溶解したインクを作成する。

【0043】

10

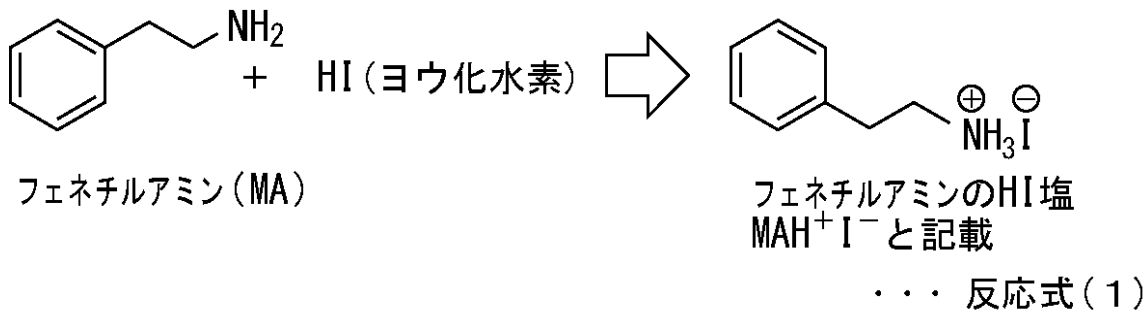
20

30

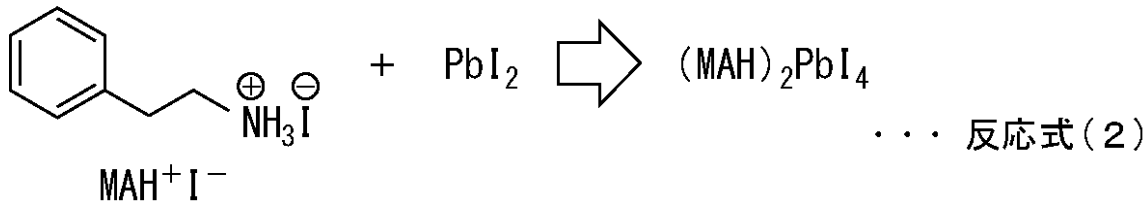
40

50

【化 1】



10



【 0 0 4 4 】

さらに、層状有機ペロブスカイトを溶解させたインクが、洗浄したガラスに、スピンコートされることにより層状有機ペロブスカイト材料が光電変換層として形成される。ここで、コート条件は、例えば、回転数が2000rpmであり、回転時間が60sであり、この条件において、作成された層状有機ペロブスカイト材料の膜厚は、200nm程度となる。

20

【 0 0 4 5 】

このようにして生成された層状有機ペロブスカイト材料は、例えば、SEM (Scanning Electron Microscope : 走査型電子顕微鏡) により観察すると、図 2 で示されるように良好な平坦性が示される。

【 0 0 4 6 】

また、紫外可視分光評価装置を用いて、層状有機ペロブスカイト材料の分光特性を測定すると、例えば、図 3 で示されるように522nm付近で吸収率がピークとなる。図 3 で示されるように、吸収率がピークとなる522nmについて、厚みあたりの光吸収係数 α は約80000であり、高い吸収係数を持つことが確認されており、分光特性の観点から、例えば、G (緑) 色の光電変換素子 2 1 に好適な材質であることが示されている。

30

【 0 0 4 7 】

さらに、IPCE (Incident Photon to Current Conversion Efficiency) スペクトル装置を用いて、波長に対する外部量子効率を取得すると、図 4 で示されるように、522nm付近において、光電変換効率 (= 外部量子効率EQE) が、約 3 0 % になることが示され、良好な光電変換効率を得られることが示される。この結果、層状有機ペロブスカイト材料は、光電変換効率の観点からも、G (緑) 色の光電変換素子 2 1 に好適な材質であることが示されている。

【 0 0 4 8 】

尚、図 4 は、固体撮像素子 1 1 における光電変換素子 2 1 の負バイアス - 0 . 2 V IPCE の光電変換特性を示している。図 4 の IPCE の光電変換特性は、図 3 の層状有機ペロブスカイト材料の分光特性を反映したものであり、500乃至520nmの可視光が選択的に光電変換されていることを示している。

40

【 0 0 4 9 】

このような特徴を持つ層状有機ペロブスカイト材料を用いた光電変換素子が、例えば、図 1 に左上部で示される縦分光型の第 1 の固体撮像素子 1 1 の最上部の光電変換素子 2 1 として設けられると、500乃至520nmの波長の光のみを選択的に吸収し、450乃至500nm及び540nm以上の光は透過させることになるので、好適な G (緑) 色の光電変換素子として機能する。

【 0 0 5 0 】

50

同様に、図 1 の中央上部の第 2 の固体撮像素子 1 1、または、右上部の第 3 の固体撮像素子 1 1 で示されるように、光電変換素子 2 1 は、縦分光型の固体撮像素子を形成する他の光電変換素子 2 2 , 3 2 の間、または、2 2 , 2 3 の間に挿入することも可能となる。

【 0 0 5 1 】

また、層状有機ペロブスカイト材料に対する電圧-電流特性について、暗電流と明電流とを測定したところ、図 5 で示されるような結果が得られた。すなわち、図 5 で示されるように、遮光した状態における暗電流については良好なダイオード特性を示し、光を照射した状態における明電流については、電流が増大していることが示されており、光電変換素子として機能していることが示されている。

【 0 0 5 2 】

尚、図 5 は、固体撮像素子 1 1 における光電変換素子 2 1 の負バイアス-0 . 2 V IPCE の暗電流と明電流の電圧-電流特性を示しており、点線が暗電流であり、実線が明電流を表している。

【 0 0 5 3 】

< 層状有機ペロブスカイト材料を用いた光電変換素子の構成例 >

次に、図 6 を参照して、層状有機ペロブスカイト材料を用いた光電変換素子 2 1 乃至 2 3 の構成例について説明する。尚、ここでは、光電変換素子 2 1 乃至 2 3 のうち、代表して G (緑) 色の光を選択的に光電変換する光電変換素子 2 1 について説明するが、光電変換素子 2 2 , 2 3 についても同様である。

【 0 0 5 4 】

図中の最下層にガラス層 5 1 が設けられており、その上部に透明導電材料であるATO (アンチモンドープ酸化錫) /ITO (酸化インジウム錫) からなる電極層 5 2 が形成されている。

【 0 0 5 5 】

電極層 5 2 の上には、電子輸送層として、Compact TiO₂層 5 3 が形成されている。尚、Compact TiO₂層 5 3 は、電子輸送層が形成されれば他の材質からなる層でもよく、例えば、NiO、WO₃、またはTA2O₅により形成される層でもよい。

【 0 0 5 6 】

Compact TiO₂層 5 3 の上には、ポーラスTiO₂層 5 4 が形成されている。ポーラス (Porous) TiO₂層 5 4 の上には、光電変換素子層となる2D Perovskite (層状有機ペロブスカイト材質) 層 5 5 が形成されている。2D Perovskite層 5 5 の上には、正孔輸送層となるSpiro-OMeTAD層 5 6 が形成されている。ここで、Spiro-OMeTADは、以下の化学式 (1) で表される化合物 1 である。

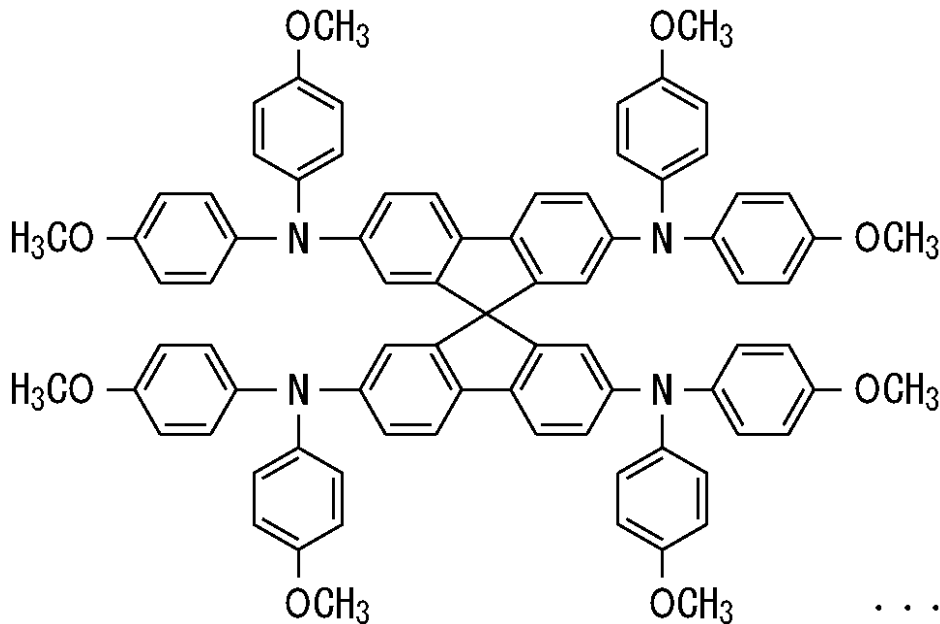
【 0 0 5 7 】

10

20

30

【化 2】



10

【 0 0 5 8 】

Spiro-OMeTAD層 5 6 は、正孔輸送層が形成できれば他の材質からなる層でもよく、例えば、TiO₂、ZnO、またはSnO₂により形成される層でもよい。Spiro-OMeTAD層 5 6 の上には、MoO_x層 5 7 が形成されており、さらに、その上には、Au層 5 8 が形成されている。

20

【 0 0 5 9 】

< 層状有機ペロブスカイト材料を用いた光電変換素子の製造方法 >

次に、図 7 のフローチャートを参照して、層状有機ペロブスカイト材料を用いた光電変換素子の製造方法について説明する。

【 0 0 6 0 】

ステップ S 1 1 において、ITO/ATO層 5 2 およびガラス層 5 1 が積層された材質 25mm の片側 5mm の幅で、エッチングが行われ、ITO/ATO層 5 2 が部分的に除去される。さらに、ガラス層 5 1 が超音波洗浄され（中性洗剤洗浄され、蒸留水洗浄され、イソプロピルアルコール洗浄され、アセトン洗浄され、蒸留水洗浄され）、さらに、UVオゾン処理前処理が行われる。

30

【 0 0 6 1 】

ステップ S 1 2 において、上述のITO/ATO層 5 2 が積層された側に、Ti イソプロポキシドを溶解させたエタノール溶液（2.5%）が、スプレー法が用いられて、塗布され、その後、電気炉において、500 で、かつ、20 分間加熱され、電子輸送層となる Compact TiO₂層 5 3 が形成される。Compact TiO₂層 5 3 の膜厚は、例えば、30nm 程度である。

【 0 0 6 2 】

より詳細には、電子輸送層は、例えば、多孔質電子輸送材料からなる層とすることが好ましい。多孔質電子輸送材料としては、例えば、TiO₂、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、Ta₂O₅、SrTiO₃、また、有機電子輸送材料等の一種又は二種以上を採用できる。なお、無機半導体を使用する場合には、ドナーがドーピングされていてもよい。さらに、有機の電子輸送材料を用いる場合、電子輸送層の厚さは、10 乃至 2000nm 程度が好ましく、20 乃至 1500nm 程度がより好ましい。電子輸送層の厚さを上記範囲内とすることにより、より確実にリーク電流を抑制し、且つ、光吸収層からの電子を収集することができる。

40

【 0 0 6 3 】

ステップ S 1 3 において、Compact TiO₂層 5 3 上に、TiO₂ペーストがスピンコートされ、その後、500 で、かつ、20 分間加熱され、ポーラスTiO₂層 5 4 が形成される。ポーラスTiO₂層 5 4 は、例えば、160nm 程度である。

【 0 0 6 4 】

50

ステップ S 1 4 において、ポーラスTiO₂層 5 4 上に、層状有機ペロブスカイト材料が溶解されたインクがスピンコートされ、その後、100 ° で、かつ、5 分間加熱され、層状有機ペロブスカイト薄膜からなる2D Perovskite層 5 5 が形成される。その後、ステップ S 1 1 の処理で、エッチングされた部分の2D Perovskite層 5 5 が、ふき取り除去される。

【 0 0 6 5 】

ステップ S 1 5 において、2D Perovskite層 5 5 上に、クロロベンゼン1.82ml、Spiro-OMeTAD 14.7mg、Li-TFSI 17mg、および4-tert-ブチルピリジン49mgが混合されたインクが、スピンコート塗布されることにより、正孔輸送層となるSpiro-OMeTAD層 5 6 が形成される。

【 0 0 6 6 】

ステップ S 1 6 において、Spiro-OMeTAD層 5 6 上に、真空蒸着機により、MoO_x層 5 7 およびAu層 5 8 が蒸着成膜されて形成される。ここで、MoO_x層 5 7 の膜厚は、例えば、30nm程度であり、Au層 5 8 の膜厚は、例えば、100nm程度の厚みで蒸着成膜される。

【 0 0 6 7 】

すなわち、本技術の固体撮像素子に適用される光電変換膜においては、光吸収層の片側に正孔輸送層が設けられている。正孔輸送層に使用される材料としては、spiro-MeO-TADの他に、例えば、セレン、ヨウ化銅 (CuI) 等のヨウ化物、層状コバルト酸化物等のコバルト錯体、CuSCN、MoO₃、NiO、WO₃、有機ホール輸送材等が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

より詳細には、ヨウ化物としては、例えば、ヨウ化銅 (CuI) 等が挙げられる。層状コバルト酸化物としては、例えば、A_xCoO₂ (A=Li、Na、K、Ca、Sr、Ba; 0 < x < 1) 等が挙げられる。また、有機ホール輸送材としては、例えば、ポリ-3-ヘキシルチオフェン (P3HT)、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) 等のポリチオフェン誘導体、2,2',7,7'-テトラキス-(N,N'-ジ-p-メトキシフェニルアミン)-9,9'-スピロビフルオレン (spiro-MeO-TAD) 等のフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ジフェニルアミン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアニリン誘導体等が挙げられる。正孔輸送層の厚さは、特に制限されないが、0.01乃至10 μm程度が好ましい。

【 0 0 6 9 】

また、上記した正孔輸送層は、塗布法だけでなく、メッキ法、スプレー法等の非真空プロセスにより形成することができ、さらに、蒸着プロセスでも形成することが可能である。さらに、正孔輸送層は、電子ブロッキング能力を持つことが望ましい。また正孔輸送層が電子ブロッキング性を持たない場合、もう一層の電子ブロッキング性を有する第2の正孔輸送層を持ち合わせても良い。

【 0 0 7 0 】

さらに、以上においては、Compact TiO₂層 5 3、ポーラスTiO₂層 5 4、2D Perovskite層 5 5、およびSpiro-OMeTAD層 5 6 のいずれの層が形成される際にも、塗布プロセスによる処理である例について説明してきた。しかしながら、これらの層が形成可能な手法であれば、その他の手法でもよく、例えば、蒸着プロセス、転写プロセス、ALD (Atomic Layer Deposition) 法、スパッタ法、およびPLD (Pulsed Laser Deposition) 法などでもよい。

【 0 0 7 1 】

また、上述した各層の膜厚は一例であり、所定の範囲内であればよいものであり、例えば、Compact TiO₂層 5 3 の好ましい膜厚の範囲は、2nm乃至100nmの範囲である。また、ポーラスTiO₂層 5 4 の好ましい膜厚の範囲は、50nm乃至300nmの範囲である。さらに、光電変換層である2D Perovskite層 5 5 の好ましい膜厚の範囲は、300nm乃至1000nmの範囲である。また、正孔輸送層であるSpiro-OMeTAD層 5 6 の好ましい膜厚の範囲は、50nm乃至300nmの範囲である。

【 0 0 7 2 】

以上の処理により、特定の波長の光に対して、高い選択性と、高い光電変換特性を有す

10

20

30

40

50

る光電変換膜材料を用いた光電変換素子 2 1 を生成することが可能となる。

【 0 0 7 3 】

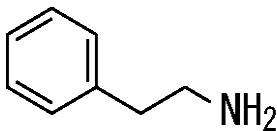
< 層状有機ペロブスカイト ((RNH₃)_n-Metal-X(2n)) 材料の特性の制御 >

層状有機ペロブスカイト ((RNH₃)_n-Metal-X(2n)) 材料は、Rである一級アミンを持つ芳香族または複素環化合物のうちの少なくとも 1 種類以上のものの組み合わせにより吸収波長最大ピーク及び吸収波長の形状を制御することができる。また、同様に、層状有機ペロブスカイト ((RNH₃)_n-Metal-X(2n)) 材料は、Xである、F、Cl、Br、およびIより少なくとも 1 種類以上を含むハロゲンの組み合わせにより吸収波長最大ピーク及び吸収波長の形状を制御することができる。

【 0 0 7 4 】

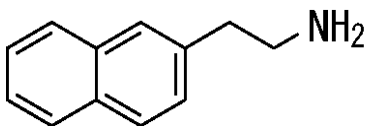
Rについては、例えば、以下の化学式 (2) 乃至化学式 (2 5) で表現される化合物 2 乃至 2 5 のいずれか、または、それらの組み合わせにより層状有機ペロブスカイト ((RNH₃)_n-Metal-X(2n)) 材料の吸収波長最大ピーク及び吸収波長の分布形状を制御することができる。

【 化 3 】



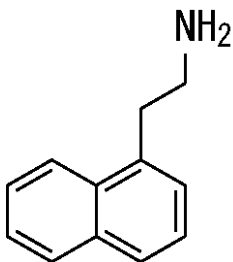
・・・ 化学式 (2)

【 化 4 】



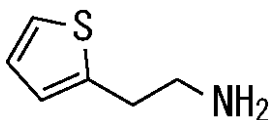
・・・ 化学式 (3)

【 化 5 】



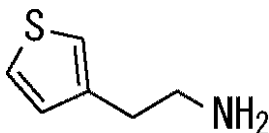
・・・ 化学式 (4)

【 化 6 】



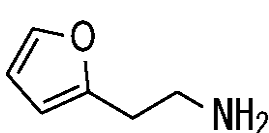
・・・ 化学式 (5)

【 化 7 】



・・・ 化学式 (6)

【 化 8 】



・・・ 化学式 (7)

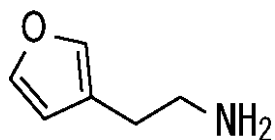
10

20

30

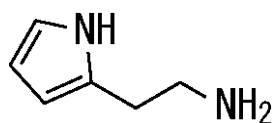
40

【化 9】



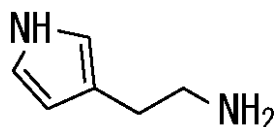
... 化学式(8)

【化 10】



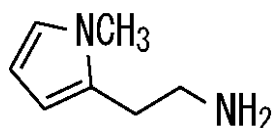
... 化学式(9)

【化 11】



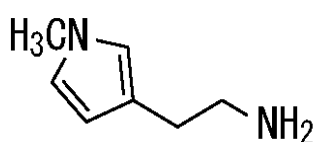
... 化学式(10)

【化 12】



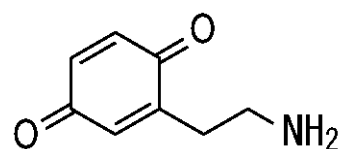
... 化学式(11)

【化 13】



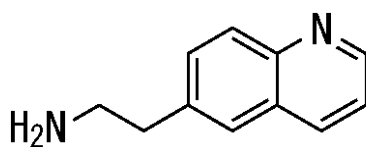
... 化学式(12)

【化 14】



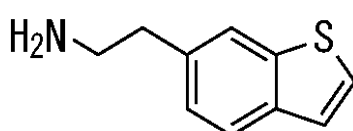
... 化学式(13)

【化 15】



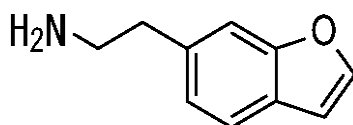
... 化学式(14)

【化 16】



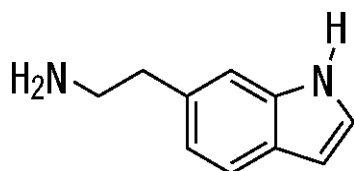
... 化学式(15)

【化 17】



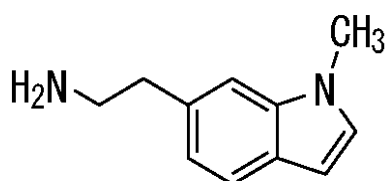
... 化学式(16)

【化 1 8】



... 化学式 (17)

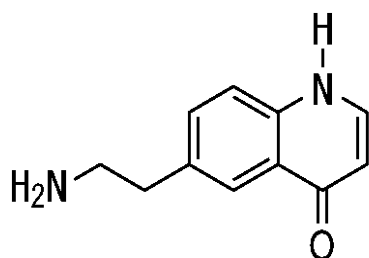
【化 1 9】



... 化学式 (18)

10

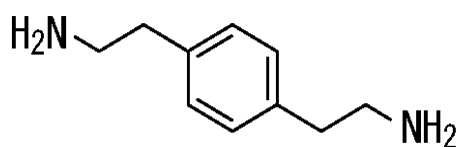
【化 2 0】



... 化学式 (19)

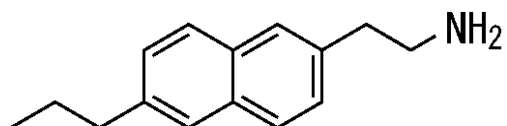
20

【化 2 1】



... 化学式 (20)

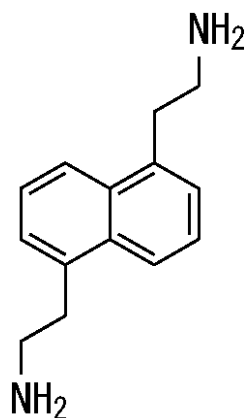
【化 2 2】



... 化学式 (21)

30

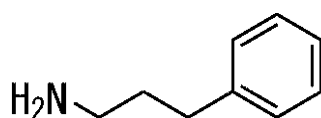
【化 2 3】



... 化学式 (22)

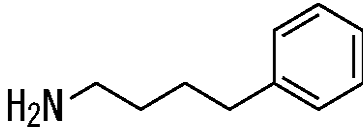
40

【化 2 4】



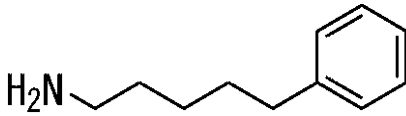
... 化学式 (23)

【化 2 5】



・・・ 化学式 (24)

【化 2 6】



・・・ 化学式 (25)

【0075】

従って、この一級アミンを持つ芳香族または複素環化合物であるRおよびハロゲンXの様々な組み合わせにより特性を制御することができるので、例えば、G（緑）色の光を選択的に光電変換する光電変換素子21のみならず、B（青）色、またはR（赤）色の光に対して高い選択性と、高い光電変換特性を備えた光電変換素子22, 23を生成することが可能となる。

【0076】

また、図1の第1乃至第3の固体撮像素子11については、光源をRGB（赤色、緑色、青色）の3色からなる固体撮像素子の例を示したものであるが、これ以外の色を用いて配色するようにする場合にでも、対応する色の光（対応する波長の光）を選択的に光電変換する層状有機ペロブスカイト（ $(\text{RNH}_3)_n\text{-Metal-X}(2n)$ ）材料からなる光電変換膜を生成することで、対応する光を選択的に光電変換する光電変換素子を生成することが可能となる。例えば、光源として、黄色の波長に対応する光を選択的に光電変換する層状有機ペロブスカイト（ $(\text{RNH}_3)_n\text{-Metal-X}(2n)$ ）材料を生成して、光電変換素子を生成することで、RGB（赤色、緑色、青色）の3色に加えて、Y（黄色）の4色を光源とする画像を撮像することも可能となる。

【0077】

< 固体撮像素子の構成 >

次に、図8および図9を参照して、本技術に係る光電変換素子が適用される固体撮像素子の構成について説明する。図8は、本技術に係る光電変換素子が適用される固体撮像素子の構造を示す概略図である。

【0078】

ここで、図8において、画素領域201、211、231は、本技術に係る光電変換膜を含む光電変換素子が配置される領域である。また、制御回路202、212、242は、固体撮像素子の各構成を制御する演算処理回路であり、ロジック回路203、223、243は、画素領域において光電変換素子が光電変換した信号を処理するための信号処理回路である。

【0079】

例えば、図9の構成Aで示されるように、本技術に係る光電変換素子が適用される固体撮像素子は、1つの半導体チップ200内に、画素領域201と、制御回路202と、ロジック回路203とが形成されてもよい。

【0080】

また、図9の構成Bで示されるように、本技術に係る光電変換素子が適用される固体撮像素子は、第1半導体チップ210内に、画素領域211と、制御回路212とが形成され、第2半導体チップ220内にロジック回路223が形成された積層型固体撮像素子であってもよい。

【0081】

さらに、図9の構成Cで示されるように、本技術に係る光電変換素子が適用される固体撮像素子は、第1半導体チップ230内に、画素領域231が形成され、第2半導体チップ240内に制御回路242と、ロジック回路243とが形成された積層型固体撮像素子であってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 2 】

図 9 の構成 B および構成 C にて示した固体撮像素子は、制御回路およびロジック回路の少なくともいずれか一方が、画素領域が形成された半導体チップとは別の半導体チップ内に形成される。したがって、図 9 の構成 B および構成 C で示した固体撮像素子は、構成 A で示した固体撮像素子よりも画素領域を拡大することができるため、画素領域に搭載される画素を増加させ、平面分解能を向上させることができる。そのため、本技術に係る光電変換素子が適用される固体撮像素子は、図 9 の構成 B および構成 C で示した積層型固体撮像素子であることがより好ましい。

【 0 0 8 3 】

続いて、図 9 を参照して、本技術に係る光電変換素子が適用された固体撮像素子の具体的な構造について説明する。図 9 は、本技術に係る光電変換素子が適用された固体撮像素子の単位画素における概略を示した断面図である。なお、図 9 で示す固体撮像素子 3 0 0 は、画素トランジスタ等が形成された面とは反対側の面から光が入射する裏面照射型の固体撮像素子である。また、図 9 では、図面に対して上側が受光面となり、下側が画素トランジスタおよび周辺回路が形成される回路形成面となる。

【 0 0 8 4 】

図 9 に示すように、固体撮像素子 3 0 0 は、光電変換領域 3 2 0 において、半導体基板 3 3 0 に形成された第 1 フォトダイオード P D 1 を含む光電変換素子、半導体基板 3 3 0 に形成された第 2 フォトダイオード P D 2 を含む光電変換素子、および半導体基板 3 3 0 の裏面側に形成された有機光電変換膜 3 1 0 を含む光電変換素子が光の入射方向に積層された構成を有する。

【 0 0 8 5 】

第 1 フォトダイオード P D 1 および、第 2 フォトダイオード P D 2 は、シリコンからなる半導体基板 3 3 0 の第 1 導電型（例えば、p 型）半導体領域であるウェル領域 3 3 1 に形成される。

【 0 0 8 6 】

第 1 フォトダイオード P D 1 は、半導体基板 3 3 0 の受光面側に形成された第 2 導電型（例えば、n 型）不純物による n 型半導体領域 3 3 2 と、その一部が半導体基板 3 3 0 の表面側に達するように延長して形成された延長部 3 3 2 a とを有する。延長部 3 3 2 a の表面には、電荷蓄積層となる高濃度の p 型半導体領域 3 3 4 が形成される。また、延長部 3 3 2 a は、第 1 フォトダイオード P D 1 の n 型半導体領域 3 3 2 に蓄積された信号電荷を半導体基板 3 3 0 の表面側に抜き出すための抜出層として形成される。

【 0 0 8 7 】

第 2 フォトダイオード P D 2 は、半導体基板 3 3 0 の受光面側に形成された n 型半導体領域 3 3 6 と、半導体基板 3 3 0 の表面側に形成され、電荷蓄積層となる高濃度の p 型半導体領域 3 3 8 と、にて構成される。

【 0 0 8 8 】

第 1 フォトダイオード P D 1 および第 2 フォトダイオード P D 2 において、半導体基板 3 3 0 の界面に p 型半導体領域が形成されることにより、半導体基板 3 3 0 界面で発生する暗電流を抑制することができる。

【 0 0 8 9 】

ここで、受光面から最も離れた領域に形成された第 2 フォトダイオード P D 2 は、例えば、赤色光を吸収し、光電変換する赤色光電変換素子である。また、第 2 フォトダイオード P D 2 よりも受光面側に形成された第 1 フォトダイオード P D 1 は、例えば、青色光を吸収し、光電変換する青色光電変換素子である。

【 0 0 9 0 】

有機光電変換膜 3 1 0 は、反射防止膜 3 0 2 および絶縁膜 3 0 6 を介して半導体基板 3 3 0 の裏面上に形成される。また、有機光電変換膜 3 1 0 は、上部電極 3 1 2 および下部電極 3 0 8 にて挟持されることで光電変換素子を形成する。ここで、有機光電変換膜 3 1 0 は、例えば、緑色光を吸収し、光電変換する有機膜であり、上記で説明した本技術に係

10

20

30

40

50

る光電変換膜で形成される。また、上部電極 312 および下部電極 308 は、例えば、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO) 等の透明導電性材料で形成される。

【0091】

また、下部電極 308 は、反射防止膜 302 を貫通するコンタクトプラグ 304 を介して、半導体基板 330 の裏面側から表面側にかけて形成された縦型転送路 348 に接続される。縦型転送路 348 は、半導体基板 330 の裏面側から接続部 340、電位障壁層 342、電荷蓄積層 344、p 型半導体領域 346 の積層構造にて形成される。

【0092】

接続部 340 は、半導体基板 330 の裏面側に形成された高不純物濃度の n 型不純物領域からなり、コンタクトプラグ 304 とオーミックコンタクトのために形成される。電位障壁層 342 は、低濃度の p 型不純物領域からなり、接続部 340 と電荷蓄積層 344 との間においてポテンシャルバリアを形成する。電荷蓄積層 344 は、有機光電変換膜 310 から転送された信号電荷を蓄積し、接続部 340 よりも低濃度の n 型不純物領域で形成される。なお、半導体基板 330 の表面には、高濃度の p 型半導体領域 346 が形成される。かかる p 型半導体領域 346 により、半導体基板 330 界面で発生する暗電流が抑制される。

【0093】

ここで、半導体基板 330 の表面側には、層間絶縁層 351 を介して複数層に積層された配線 358 を含む多層配線層 350 が形成される。また、半導体基板 330 表面近傍には、第 1 フォトダイオード PD1、第 2 フォトダイオード PD2、および有機光電変換膜 310 に対応する読出回路 352、354、356 が形成される。読出回路 352、354、356 は、それぞれの光電変換素子から出力信号を読み出し、ロジック回路 (図示せず) に転送する。さらに、多層配線層 350 の表面には、支持基板 360 が形成される。

【0094】

一方、上部電極 312 の受光面側には、第 1 フォトダイオード PD1 の延長部 332a および縦型転送路 348 を遮光するように遮光膜 316 が形成される。ここで、遮光膜 316 同士によって区切られた領域が光電変換領域 320 となる。また、遮光膜 316 上には、平坦化膜 314 を介してオンチップレンズ 318 が形成される。

【0095】

以上にて、本技術に係る光電変換素子が適用される固体撮像素子 300 について説明した。なお、本技術に係る光電変換素子が適用される固体撮像素子 300 は、単位画素において縦方向に色分離が行われるため、カラーフィルタ等が形成されていない。

【0096】

< 電子機器の構成 >

続いて、図 10 を参照して、本技術に係る光電変換素子が適用される電子機器の構成について説明する。図 10 は、本技術に係る光電変換素子が適用される電子機器の構成を説明するブロック図である。

【0097】

図 10 に示すように、電子機器 400 は、光学系 402 と、固体撮像素子 404 と、DSP (Digital Signal Processor) 回路 406 と、制御部 408 と、出力部 412 と、入力部 414 と、フレームメモリ 416 と、記録部 418 と、電源部 420 とを備える。

【0098】

ここで、DSP 回路 406、制御部 408、出力部 412、入力部 414、フレームメモリ 416、記録部 418 および電源部 420 は、バスライン 410 を介して相互に接続されている。

【0099】

光学系 402 は、被写体からの入射光を取り込み、固体撮像素子 404 の撮像面上に結像させる。また、固体撮像素子 404 は、本技術に係る光電変換素子を含み、光学系 40

10

20

30

40

50

2 によって撮像面上に結像された入射光の光量を画素単位で電気信号に変換して画素信号として出力する。

【0100】

DSP回路406は、固体撮像素子404から転送された画素信号を処理し、出力部412、フレームメモリ416、および記録部418等へ出力する。また、制御部408は、例えば、演算処理回路等で構成され、電子機器400の各構成の動作を制御する。

【0101】

出力部412は、例えば、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ等のパネル型表示装置であり、固体撮像素子404にて撮像された動画または静止画を表示する。なお、出力部412は、スピーカおよびヘッドフォン等の音声出力装置を含んでもよい。また、入力部414は、例えば、タッチパネル、ボタン等のユーザが操作を入力するための装置であり、ユーザの操作に従い、電子機器400が有する様々な機能について操作指令を発する。

【0102】

フレームメモリ416は、固体撮像素子404にて撮像された動画または静止画等を一時的に記憶する。また、記録部418は、固体撮像素子404にて撮像された動画または静止画等を磁気ディスク、光ディスク、光磁気ディスク、または半導体メモリ等のリムーバブル記憶媒体に記録する。

【0103】

電源部420は、DSP回路406、制御部408、出力部412、入力部414、フレームメモリ416、および記録部418の動作電源となる各種電源をこれらの供給対象に対して適宜供給する。

【0104】

以上にて、本技術に係る光電変換素子が適用される電子機器400について説明した。本技術に係る光電変換素子が適用される電子機器400は、例えば、撮像装置などであってもよい。

【0105】

また、以上においては、本技術に係る光電変換素子が適用される固体撮像素子、および電子機器について説明してきたが、それ以外の技術にも適用することが可能であり、例えば、太陽電池や光を利用したセンサとして適用することも可能である。

【0106】

以上、添付図面を参照しながら本技術の一実施の形態について詳細に説明したが、本技術にける技術的範囲はかかる例に限定されない。本技術の技術分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本技術の技術的範囲に属するものと了解される。

【0107】

また、本明細書に記載された効果は、あくまで説明的または例示的なものであって限定的ではない。つまり、本技術は、上記の効果とともに、または上記の効果に代えて、本明細書の記載から当業者には明らかな他の効果を奏しうる。

【0108】

尚、本技術は、以下のような構成も取ることができる。

< 1 > 入射光を光電変換する光電変換層と、

前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、

前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、

一対の電極とを含み、

前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一対の電極の間に積層され、

前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる

10

20

30

40

50

固体撮像素子。

< 2 > 前記層状有機ペロブスカイト材料は、
(RNH₃)_n-Metal-X(2+n)
であり、

前記Rは、一級アミンを持つ芳香族または複素環化合物のうちの少なくとも1種類以上であり、

前記Metalは、Pb、Sn、およびMnのうちの少なくとも1種類以上を含む金属であり、

前記Xは、F、Cl、Br、およびIのうちの少なくとも1種類以上を含むハロゲンであり、

前記nは、自然数である

< 1 > に記載の固体撮像素子。

10

< 3 > 前記Rの構造により、前記層状有機ペロブスカイト材料において選択的に吸収される、特定の波長領域の光の、吸収波長最大ピーク、および吸収波長の分布形状が制御される

< 2 > に記載の固体撮像素子。

< 4 > 前記電子輸送層は、TiO₂、NiO、WO₃、およびTA205のいずれかを含む

< 1 > 乃至 < 3 > のいずれかに記載の固体撮像素子。

< 5 > 前記正孔輸送層は、Spiro-OMeTAD、TiO₂、ZnO、およびSnO₂のいずれかを含む

< 1 > 乃至 < 4 > のいずれかに記載の固体撮像素子。

< 6 > 第1の電極を形成する第1の工程と、

前記第1の電極の上層に、前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層を形成する第2の工程と、

20

前記電子輸送層の上層に、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる前記光電変換層を形成する第3の工程と、

前記光電変換層の上層に、入射光を光電変換する光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層を形成する第4の工程と、

前記正孔輸送層の上層に、第2の電極を形成する第5の工程と
を含む固体撮像素子の製造方法。

< 7 > 入射光を光電変換する光電変換層と、

前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、

前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、

一対の電極とを含み、

30

前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一対の電極の間に積層され、

前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる

光電変換素子。

< 8 > 入射光を光電変換する光電変換層と、

前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、

前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、

一対の電極とを含み、

40

前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一対の電極の間に積層され、

前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる

撮像装置。

< 9 > 入射光を光電変換する光電変換層と、

前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、

前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、

一対の電極とを含み、

前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一対の電極の間に積

50

層され、

前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる

電子機器。

< 1 0 > 入射光を光電変換する光電変換層と、

前記光電変換層に対して正孔を輸送する正孔輸送層と、

前記光電変換層に対して電子を輸送する電子輸送層と、

一对の電極とを含み、

前記光電変換層、前記正孔輸送層、および前記電子輸送層は、前記一对の電極の間に積層され、

前記光電変換層は、特定の波長領域のみの光を選択的に吸収する層状有機ペロブスカイト材料からなる

光電変換素子。

【符号の説明】

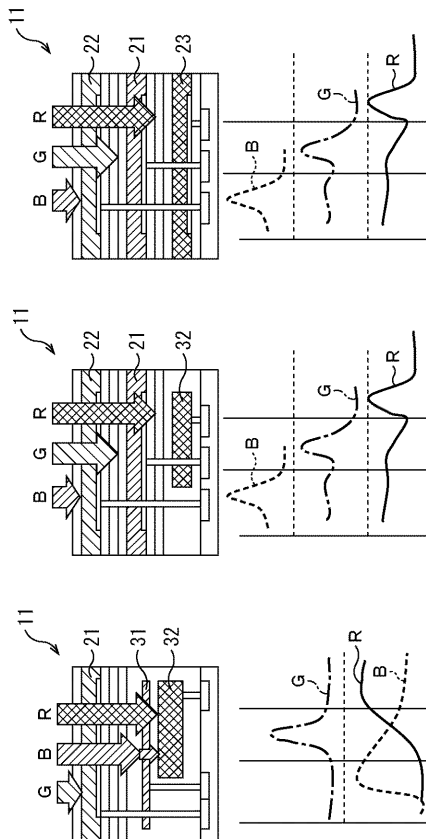
【 0 1 0 9 】

1 1 固体撮像素子， 2 1 乃至 2 3 光電変換素子（光電変換膜）， 3 1， 3 2 光電変換素子（フォトダイオード）， 5 1 ガラス層， 5 2 電極層， 5 3 Compact TiO₂層， 5 4 ポーラスTiO₂層， 5 5 2D Perovskite層， 5 6 Spiro-OMeTA D層， 5 7 MoOx層， 5 8 Au層

10

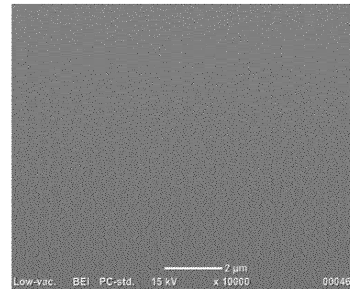
【図 1】

図1



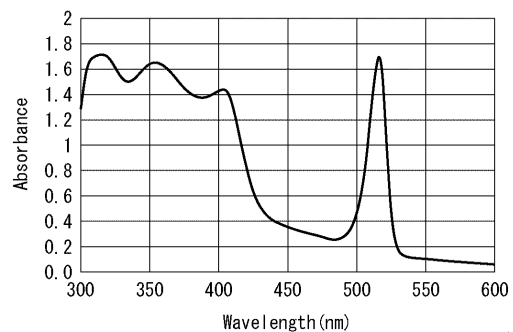
【図 2】

図2



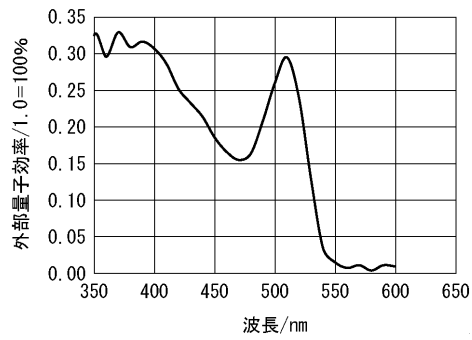
【図 3】

図3



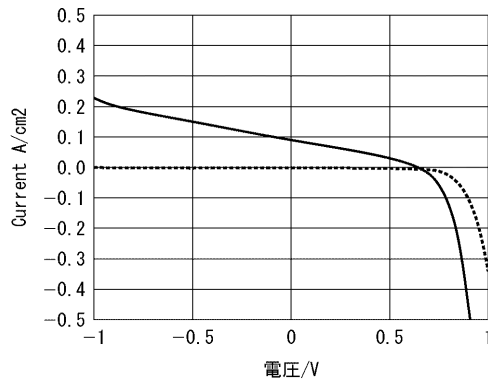
【図 4】

図4



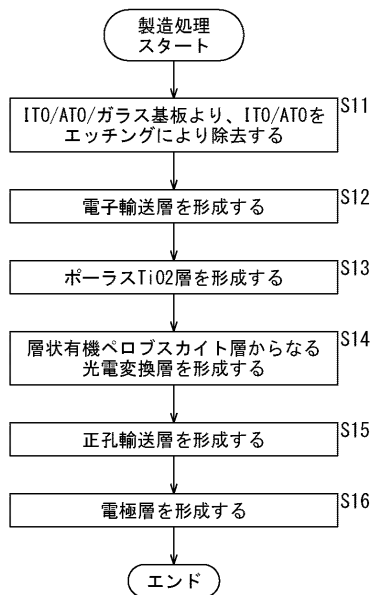
【図 5】

図5



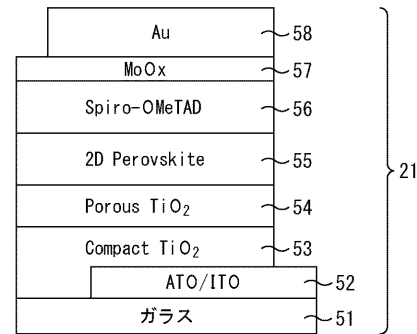
【図 7】

図7



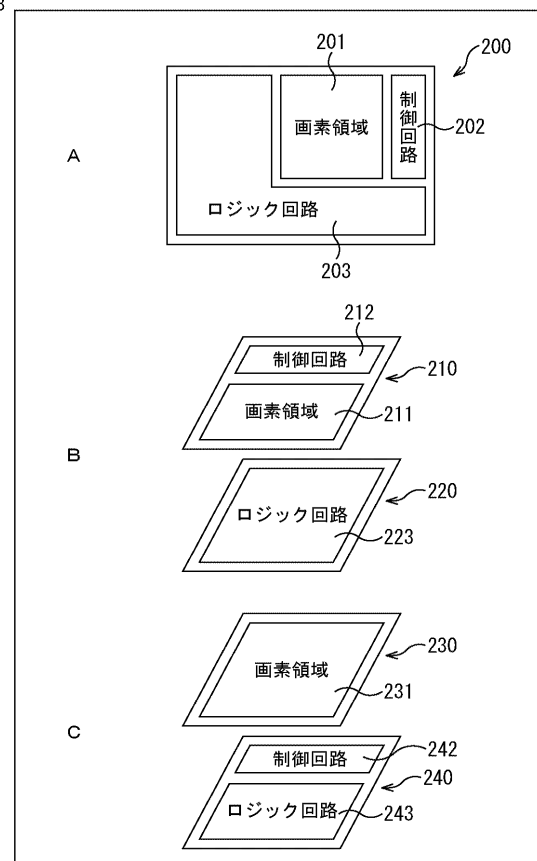
【図 6】

図6

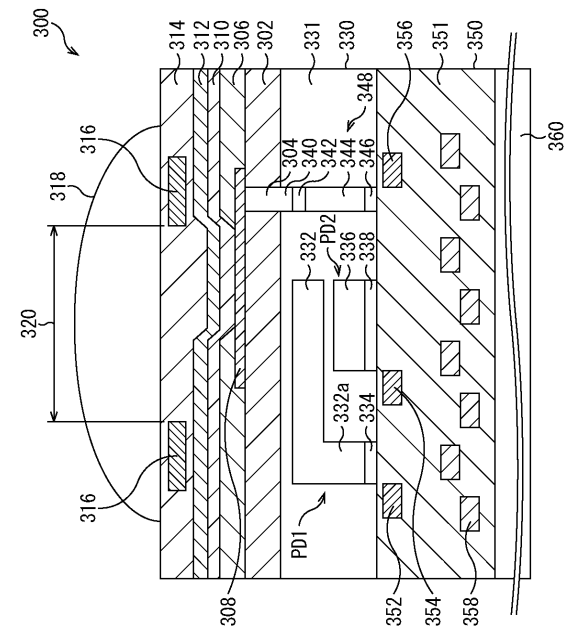


【図 8】

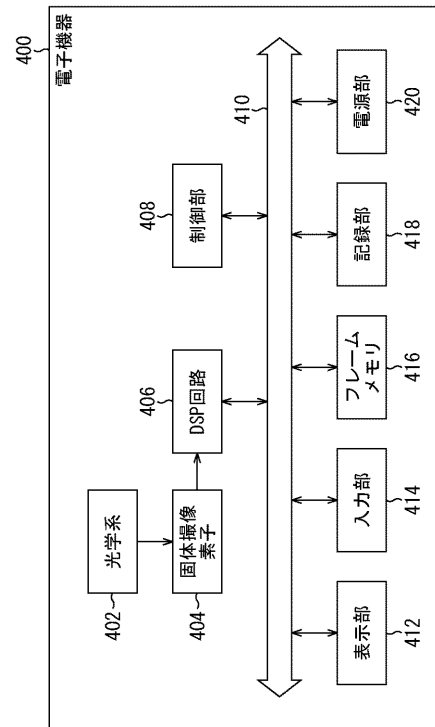
図8



【 図 9 】



【 図 1 0 】



フロントページの続き

(72)発明者 早瀬 修二

福岡県北九州市戸畑区仙水町 1 番 1 号 国立大学法人九州工業大学内

(72)発明者 シャム スデル パンディ

福岡県北九州市戸畑区仙水町 1 番 1 号 国立大学法人九州工業大学内

(72)発明者 尾込 裕平

福岡県北九州市戸畑区仙水町 1 番 1 号 国立大学法人九州工業大学内

F ターム(参考) 4M118 AA01 AA10 AB01 BA05 BA07 BA14 BA19 CA04 CA14 CA22
CB14 CB20 GA02 GB03 GD04 HA22 HA26
5C024 AX01 CX41 DX01 EX43 GX03 GX07 GX20 HX01
5F849 AA02 AA17 AB01 AB02 AB11 BA01 BA05 BA09 BB03 CB05
DA41 EA04 EA06 EA13 FA03 FA04 FA05 FA13 HA01 HA10
LA02 XA01 XA21 XA50 XA54 XA55 XA62