



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102420236 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201110289309.3

(22) 申请日 2011.09.27

(30) 优先权数据

2010-216102 2010.09.27 JP

2011-169650 2011.08.02 JP

2011-209209 2011.09.26 JP

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 三井哲朗 藏本有纪

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

H01L 27/146(2006.01)

H04N 5/335(2011.01)

(56) 对比文件

CN 102005538 A, 2011.04.06, 说明书第 0008

段-第 0183 段, 附图 1-7.

EP 1970959 A2, 2008.09.17, 全文.

JP 特开 2009-105336 A, 2009.05.14, 全文.

US 2008/0246107 A1, 2008.10.09, 全文.

WO 00/69625 A1, 2000.11.23, 全文.

审查员 叶常茂

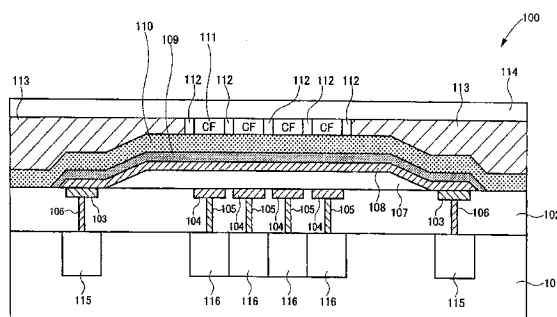
权利要求书2页 说明书23页 附图2页

(54) 发明名称

光电转换元件, 固态成像元件, 成像设备和用于制造光电转换元件的方法

(57) 摘要

本发明涉及光电转换元件, 固态成像元件, 成像设备和用于制造光电转换元件的方法。光电转换元件包括绝缘膜, 第一电极, 光接收层和第二电极。第一电极在绝缘膜上形成并且由氧氮化钛制成。光接收层在第一电极上形成并且包含有机材料。刚好在形成光接收层之前的第一电极的组成满足以下要求: (1) 在整个第一电极中含有的氧的量是钛的量的 75 原子%以上, 或 (2) 在从第一电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从第一电极的基板侧至第一电极的厚度的 2/3 的范围内, 氧的量是钛的量的 40 原子%以上。



1. 一种光电转换元件,所述光电转换元件包括:
绝缘膜,其形成在基板上并且由氧化物膜制成;
第一电极,其形成在所述绝缘膜上;
光接收层,其形成在所述第一电极上并且包含有机材料;和
第二电极,其形成在所述光接收层上,
其中所述第一电极由氧氮化钛制成,并且
刚好在形成所述光接收层之前的所述第一电极的组成满足:
要求(1):在整个所述第一电极中含有的氧的量是钛的量的75原子%以上,或
要求(2):在从所述第一电极的基板侧至10nm的范围内或在从所述第一电极的基板侧至所述第一电极的厚度的2/3的范围内,氧的量是钛的量的40原子%以上。
2. 根据权利要求1所述的光电转换元件,其中
刚好在形成所述光接收层之前的所述第一电极的组成另外满足:
要求(3):在整个所述第一电极中含有的氮的量是钛的量的73原子%以下,或
要求(4):在从所述第一电极的基板侧至10nm的范围内或在从所述第一电极的基板侧至所述第一电极的厚度的2/3的范围内,氮的量是钛的量的90原子%以下。
3. 根据权利要求1至2中任一项所述的光电转换元件,
其中在所述绝缘膜上布置并形成多个所述第一电极,并且
形成所述光接收层以覆盖所述多个所述第一电极。
4. 根据权利要求1至2中任一项所述的光电转换元件,
其中所述光接收层包括含有机材料的电荷阻挡层和含有机材料的光电转换层。
5. 一种固态成像元件,所述固态成像元件包括:
根据权利要求1至2中任一项所述的光电转换元件;和
在所述基板上形成的信号读出电路,所述信号读出电路读出响应于在所述光接收层内产生并且由所述第一电极收集的电荷的电荷量的信号。
6. 一种成像设备,所述成像设备包括根据权利要求5所述的固态成像元件。
7. 一种用于制造光电转换元件的方法,所述光电转换元件包括:在其上具有由氧化物膜制成的绝缘膜的基板,在所述绝缘膜上形成的第一电极,在所述第一电极上形成并且包含有机材料的光接收层,以及在所述光接收层上形成的第二电极,所述方法包括:
在所述绝缘膜上形成所述第一电极;
在所述第一电极上形成所述光接收层;和
在所述光接收层上形成所述第二电极,其中
在所述第一电极的形成步骤中,形成所述第一电极以满足:
要求(1):在整个所述第一电极中含有的氧的量是钛的量的75原子%以上,或
要求(2):在从所述第一电极的基板侧至10nm的范围内或在从所述第一电极的基板侧至所述第一电极的厚度的2/3的范围内,氧的量是钛的量的40原子%以上。
8. 根据权利要求7所述的用于制造光电转换元件的方法,其中
在所述第一电极的形成步骤中,形成所述第一电极以另外满足:
要求(3):在整个所述第一电极中含有的氮的量是钛的量的73原子%以下,或
要求(4):在从所述第一电极的基板侧至10nm的范围内或在从所述第一电极的基板侧

至所述第一电极的厚度的 2/3 的范围内,氮的量是钛的量的 90 原子%以下。

9. 根据权利要求 7 或 8 中任一项所述的用于制造光电转换元件的方法,其中在所述第一电极的形成步骤中,在所述绝缘膜上布置并形成多个所述第一电极,并且在所述光接收层的形成步骤中,形成所述光接收层以覆盖所述多个第一电极。

10. 根据权利要求 9 所述的用于制造光电转换元件的方法,其中所述第一电极的形成步骤包括:通过溅射方法在所述绝缘膜上将氧氮化钛成膜的步骤,将成膜的氧氮化钛的膜图案化的步骤,和在图案化以后,在 270℃ 以上加热所述基板的步骤。

11. 根据权利要求 9 所述的用于制造光电转换元件的方法,其中所述第一电极的形成步骤包括:通过 CVD(化学气相沉积)方法在所述绝缘膜上将氧氮化钛成膜的步骤,和将成膜的氧氮化钛的膜图案化的步骤。

12. 一种用于制造光电转换元件的方法,所述光电转换元件包括:在其上具有由氧化物膜制成的绝缘膜的基板,在所述绝缘膜上形成的第一电极,在所述第一电极上形成并且包含有机材料的光接收层,以及在所述光接收层上形成的第二电极,所述方法包括:

在所述绝缘膜上形成所述第一电极;

在所述第一电极上形成所述光接收层;和

在所述光接收层上形成所述第二电极,其中

在所述第一电极的形成步骤中,形成所述第一电极以满足:

要求(1):在整个所述第一电极中含有的氮的量是钛的量的 73 原子%以下,或

要求(2):在从所述第一电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从所述第一电极的基板侧至所述第一电极的厚度的 2/3 的范围内,氮的量是钛的量的 90 原子%以下,

其中在所述第一电极的形成步骤中,在所述绝缘膜上布置并形成多个所述第一电极,并且在所述光接收层的形成步骤中,形成所述光接收层以覆盖所述多个第一电极;并且

其中所述第一电极的形成步骤包括:通过溅射方法在所述绝缘膜上将氧氮化钛成膜的步骤,将成膜的氧氮化钛的膜图案化的步骤,和在图案化以后,在 270℃ 以上加热所述基板的步骤。

光电转换元件, 固态成像元件, 成像设备和用于制造光电转换元件的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光电转换元件, 固态成像元件, 成像设备和用于制造光电转换元件的方法。

背景技术

[0002] 在于半导体基板内具有光电二极管的普通固态成像元件中, 像素尺寸达到了微型化的极限, 并且性能例如灵敏度的增加变得困难。于是, 提出了具有高灵敏度的层叠型固态成像元件, 其中在半导体基板上方安置有光电转换层, 从而使得能够实现 100% 的开口率 (参见, JP-A-2008-263178)。

[0003] 在 JP-A-2008-263178 中描述的层叠型固态成像元件具有这样的构造, 其中多个像素电极布置并形成在半导体基板上方, 含有机材料的光接收层 (至少包括光电转换层) 形成在所述多个像素电极上方, 并且对电极形成在此光接收层上方。在这样的层叠型固态成像元件中, 对于对电极施加偏压, 从而增加施加到光接收层的电场; 在光接收层中产生的电荷被传递到像素电极中; 并且由与像素电极连接的读出电路读出响应于所述电荷的信号。

[0004] 在层叠型固态成像元件中, 可能存在这样的情况, 其中在形成像素电极, 光接收层和对电极以后, 例如, 在层叠体上方形成用于阻挡外部空气 (例如, 水和氧) 的保护膜, 滤色器和其它功能膜等。在涉及滤色器的这样的情况下, 例如, 将光接收层采用用于保护膜、滤色器和其它功能膜的化学品进行涂布, 并且还进行通常在约 200℃ 的温度加热的加热步骤以实现固化。

[0005] 而且, 在用于将基板电路和组件 (package) 彼此电连接的引线接合的情况下, 并且在芯片与组件的芯片焊接或用于将组件与 IC 基板等连接的回流焊 (solder reflow) 的情况下, 进行加热步骤。此外, 为了实现引线接合, 必须在芯片周边等中提供 PAD 开口。在此情况下, 进行抗蚀剂图案形成和蚀刻, 并且在所述抗蚀剂图案形成步骤和所述蚀刻步骤的每一个中将其上形成有光接收层的基板进行加热步骤。

[0006] 根据以上内容, 在期望制作使用含有机材料的光接受层的固态成像元件的情况下, 当使用用于普通硅装置的加工方法时, 高温加热步骤是必需的, 并且光接收层需要耐受这样的加热步骤。

[0007] 作为用于增强光接收层的耐热性的技术, 通常使用具有小的热变化的材料 (例如, 具有高玻璃化转变温度 T_g 的材料)。然而, 由于光接收层需要不仅具有耐热性而且具有例如高光电转换效率 and 低暗电流的特性, 因此必须选择能够满足这些特性和耐热性的材料。结果, 收窄了光接收层材料的选择宽度。

[0008] 如上所述, 作为用于增强光接收层的耐热性的技术, 提出了用于改进光接收层本身的许多技术。然而, 迄今还不知道用于增强耐热性同时关注于除光接收层以外的构成要素的任何技术。

[0009] 附带地,甚至在不仅固态成像元件中,而且在使用光接收层的其它装置例如太阳能电池中,只要涉及通过在形成光接收层以后进行加热步骤而制备的那些元件或装置,就类似地产生关于耐热性的问题。

[0010] JP-A-2005-085933, JP-A-2008-072435 和 JP-A-2008-072589 描述了一种制造光电转换元件的方法,其中通过溅射在玻璃基板上将 ITO 成膜,然后对其进行图案化以形成像素电极,将所述基板在 250℃ 加热干燥,其后形成光接收层和对电极。

[0011] 然而,在此制造方法中,仅为了干燥 ITO 像素电极而在 250℃ 进行加热,而不是针对耐热性的增强。而且,没有描述用于增强耐热性的具体构造。

[0012] 而且,JP-A-2009-071057 和 JP-A-11-326038 描述了通过 CVD 方法形成像素电极。然而,这些专利文献没有描述用于增强耐热性的具体构造。

[0013] 而且,JP-A-2001-007367 描述了其中形成像素电极,然后在 230℃ 以上加热的制造方法。然而,此专利文献没有描述用于增强耐热性的具体构造。

[0014] 考虑到上述情形进行了本发明,并且本发明的一个目的是提供一种包括含有机材料的光接收层的光电转换元件,其能够增强耐热性而无论光接收层的材料如何。而且,本发明的另一个目的是提供配备有此光电转换元件的固态成像元件,配备有此固态成像元件的成像设备,和用于制造此光电转换元件的方法。

发明内容

[0015] [1] 根据本发明的一个方面,光电转换元件包括绝缘膜,第一电极,光接收层和第二电极。绝缘膜在基板上形成并且由氧化物膜制成。第一电极在绝缘膜上形成。光接收层在第一电极上形成并且包含有机材料。第二电极在光接收层上形成。第一电极由氧氮化钛制成。刚好在形成光接收层之前的第一电极的组成满足:要求(1)在整个第一电极中含有的氧的量是钛的量的 75 原子%以上,或要求(2)在从第一电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从第一电极的基板侧至第一电极的厚度的 2/3 的范围内,氧的量是钛的量的 40 原子%以上。

[0016] [2] 在[1]的光电转换元件中,刚好在形成光接收层之前的第一电极的组成另外满足:要求(3)在整个第一电极中含有的氮的量是钛的量的 73 原子%以下,或要求(4)在从第一电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从第一电极的基板侧至第一电极的厚度的 2/3 的范围内,氮的量是钛的量的 90 原子%以下。

[0017] [3] 根据本发明的另一个方面,光电转换元件包括绝缘膜,第一电极,光接收层和第二电极。绝缘膜在基板上形成并且由氧化物膜制成。第一电极在绝缘膜上形成。光接收层在第一电极上形成并且包含有机材料。第二电极在光接收层上形成。第一电极由氧氮化钛制成。刚好在形成光接收层之前的第一电极的组成满足:要求(1)在整个第一电极中含有的氮的量是钛的量的 73 原子%以下,或要求(2)在从第一电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从第一电极的基板侧至第一电极的厚度的 2/3 的范围内,氮的量是钛的量的 90 原子%以下。

[0018] [4] 在根据[1]至[3]中任一项的光电转换元件中,在所述绝缘膜上布置并形成多个第一电极,并且形成所述光接收层以覆盖所述多个第一电极。

[0019] [5] 在根据[1]至[4]中任一项的光电转换元件中,所述光接收层包括含有机材料

的电荷阻挡层和含有机材料的光电转换层。

[0020] [6] 根据本发明的另一个方面, 固态成像元件包括根据 [1] 至 [4] 中任一项的光电转换元件和在所述基板上形成的信号读出电路, 所述信号读出电路读出响应于在所述光接收层内产生并且由所述第一电极收集的电荷的电荷量的信号。

[0021] [7] 根据本发明的另一个方面, 成像设备包括 [6] 的固态成像元件。

[0022] [8] 根据本发明的另一个方面, 用于制造光电转换元件的方法包括第一至第三形成步骤, 所述光电转换元件包括: 在其上具有由氧化物膜制成的绝缘膜的基板, 在绝缘膜上形成的第一电极, 在第一电极上形成并且包含有机材料的光接收层, 以及在光接收层上形成的第二电极。在第一形成步骤中, 在绝缘膜上形成第一电极。在第二形成步骤中, 在第一电极上形成光接收层。在第三形成步骤中, 在光接收层上形成第二电极。在第一电极的形成步骤中, 形成第一电极以满足: 要求 (1) 在整个第一电极中含有的氧的量是钛的量的 75 原子% 以上, 或要求 (2) 在从第一电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从第一电极的基板侧至第一电极的厚度的 2/3 的范围内, 氧的量是钛的量的 40 原子% 以上。

[0023] [9] 在 [8] 的用于制造光电转换元件的方法中, 在第一电极的形成步骤中, 形成第一电极以另外满足: 要求 (3) 在整个第一电极中含有的氮的量是钛的量的 73 原子% 以下, 或要求 (4) 在从第一电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从第一电极的基板侧至第一电极的厚度的 2/3 的范围内, 氮的量是钛的量的 90 原子% 以下。

[0024] [10] 根据本发明的另一个方面, 用于制造光电转换元件的方法包括第一至第三形成步骤, 所述光电转换元件包括: 在其上具有由氧化物膜制成的绝缘膜的基板, 在绝缘膜上形成的第一电极, 在第一电极上形成并且包含有机材料的光接收层, 以及在光接收层上形成的第二电极。在第一形成步骤中, 在绝缘膜上形成第一电极。在第二形成步骤中, 在第一电极上形成光接收层。在第三形成步骤中, 在光接收层上形成第二电极。在第一电极的形成步骤中, 形成第一电极以满足: 要求 (1) 在整个第一电极中含有的氮的量是钛的量的 75 原子% 以下, 或要求 (2) 在从第一电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从第一电极的基板侧至第一电极的厚度的 2/3 的范围内, 氮的量是钛的量的 90 原子% 以下。

[0025] [11] 在根据 [8] 至 [10] 中任一项的用于制造光电转换元件的方法中, 在第一电极的形成步骤中, 在所述绝缘膜上布置并形成多个第一电极, 并且在所述光接收层的形成步骤中, 形成所述光接收层以覆盖所述多个第一电极。

[0026] [12] 在 [11] 的用于制造光电转换元件的方法中, 第一电极的第一形成步骤包括: 通过溅射方法在绝缘膜上将氧氮化钛成膜的步骤, 将成膜的氧氮化钛的膜图案化的步骤, 和在图案化以后, 在 270°C 以上加热基板的步骤。

[0027] [13] 在 [11] 的用于制造光电转换元件的方法中, 第一电极的形成步骤包括: 通过 CVD (化学气相沉积) 方法在绝缘膜上将氧氮化钛成膜的步骤, 和将成膜的氧氮化钛的膜图案化的步骤。

[0028] 根据本发明, 可以提供一种包括含有机材料的光接收层的光电转换元件, 其能够增强耐热性而无论光接收层的材料如何。而且, 可以提供配备有此光电转换元件的固态成像元件, 配备有此固态成像元件的成像设备, 和用于制造此光电转换元件的方法。

附图说明

[0029] 图 1 是显示用于解释本发明的一个实施方案的固态成像元件的图解构造的截面示意图。

[0030] 图 2 是显示图 1 中所示的固态成像元件中的光接收层的一个优选实例的截面示意图。

具体实施方式

[0031] 以下参考附图描述本发明的实施方案。

[0032] 本发明人对于下列光电转换元件如何增强耐热性进行了研究,在所述光电转换元件中,由氧化物膜构成的绝缘膜形成在基板上,并且所述光电转换元件包括在绝缘膜上形成的像素电极,在像素电极上形成的含有机材料的光接收层,和在光接收层上形成的对电极。结果发现,在像素电极中的每一个由氧氮化钛 (TiON) 构成的情况下,甚至当使用相同的光接收层时,取决于像素电极中氧和氮中的至少一种与钛的比率,光电转换元件的耐热性也不同。

[0033] 具体地,当刚好在形成光接收层之前的像素电极的组成满足下列要求时,要在其上形成的光接收层的耐热性增强:(1) 在整个像素电极中含有的氧的量是钛的量的 75 原子%以上(优选 85 原子%以上,并且更优选 100 原子%以上),或(2) 在从像素电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从像素电极的基板侧至整个厚度的 2/3 的范围内,氧的量是钛的量的 40 原子%以上(优选 60 原子%以上,并且更优选 70 原子%以上)。当像素电极内的氧比率过度高时,电导率下降,因此在所有的要求(1)和(2)中,氧的量相对于钛的量为 150 原子%以下。

[0034] 备选地,当刚好在形成光接收层之前的像素电极的组成满足下列要求时,要在其上形成的光接收层的耐热性增强:(3) 在整个像素电极中含有的氮的量是钛的量的 73 原子%以下(优选 65 原子%以下,并且更优选 50 原子%以下),或(4) 在从像素电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从像素电极的基板侧至整个厚度的 2/3 的范围内,氮的量是钛的量的 90 原子%以下(优选 80 原子%以下,并且更优选 50 原子%以下)。

[0035] 尽管为何通过本方案可以增强耐热性的原因还不清楚,但是可以认为的是,当相对于其中形成具有与以上述那些不同的条件的 TiON 的基板形成光接收层时,在随后的对光电转换元件进行的加热步骤中引起像素电极的状态变化,例如一种作用于光接收层的状态变化,从而归因于该作用而劣化性能。

[0036] 附带地,如此处所述的随后对光电转换元件进行的加热步骤是指高温加热处理,其例如在下列各项中进行:滤色器固化,引线接合,芯片焊接,回流焊,PAD 开口形成等(通常,在 200℃ 以上的加热处理),其在形成对电极以后进行。

[0037] 可以认为的是,通过随后对光电转换元件进行加热步骤,氧从在像素电极下存在的氧化物膜(例如 SiO₂ 膜)结合到像素电极中,结果,非常少量的气体喷出(spout),从而对光接收层起作用,由此有可能产生劣化性能的过程。

[0038] 尽管不确定挥发性气体的种类,但是考虑到下列事实,可以假定挥发的是含氮气体:通过将像素电极中的氮的量控制到固定量以下,抑制了光接收层的性能劣化;以及,与加热像素电极之前的氮与钛的比率相比,加热像素电极以后的氮与钛的比率减小。由于此原因,可以认为的是,优选将像素电极中的氮的量控制到固定量以下。因此,可以认为满足

上述要求 (3) 是有效的。

[0039] 而且,可以认为,归因于来自基板表面上的氧化物膜的氧的结合,引起在随后对光电转换元件进行加热步骤的时候相伴的含氮气体组分挥发。由于此原因,可以采取这样的实施方案,其中不仅在整个像素电极中而且在基板表面附近的氮的比率都小。因此,可以认为,代替上述要求 (3) 而满足上述要求 (4) 也是有效的。

[0040] 而且,可以认为,归因于来自基板表面上的氧化物膜的氧的结合,引起在随后对光电转换元件进行加热步骤的时候相伴的含氮气体组分挥发。由于此原因,为了使得在加热步骤以后不会有大量的氧渗透到像素电极中,可以认为,刚好在形成光接收层之前的像素电极的组成满足上述要求 (1) 是有效的。

[0041] 而且,由于可能存在归因于氧从基板表面的氧化物膜结合到像素电极中而引起氧渗透的情况,可以采取这样的实施方案,其中不仅在整个像素电极中,而且在基板表面附近,氧的比率都大。因此,也可以认为,代替上述要求 (1) 而满足上述要求 (2) 也是有效的。

[0042] 关于增强耐热性,优选同时满足上述要求 (1) 或 (2) 和上述要求 (3) 或 (4),因为可以认为的是,有效地防止了氧的结合和气体的挥发发生。

[0043] 作为使得满足上述要求 (1) 至 (4) 中的任何一项的方法,举例说明下列方法。

[0044] 首先,在基板如硅和玻璃上形成氧化物膜(例如,氧化硅);其后,经由溅射在其上成膜氧氮化钛;和经由光刻和蚀刻对此氧氮化钛进行图案化,从而形成多个像素电极。随后,将多个像素电极加热,并且其后,在所述多个像素电极上相继形成光接收层和对电极,从而完成光电转换元件。

[0045] 在加热多个像素电极的过程中,在下列情况下可以满足上述要求 (1) 至 (4) 中的至少一项:在比这样的加热温度高的温度(优选比目标加热温度高至少 50℃ 的温度,并且更优选比目标加热温度高至少 100℃ 的温度)进行加热,所述这样的加热温度是在形成对电极以后,对光电转换元件所进行的加热基板的加热步骤中,加热温度最高的步骤中的加热温度。附带地,加热多个像素电极的过程中的温度优选为 270℃ 以上。当温度超过 800℃ 时,在加热步骤的环境中存在氧的情况下,氧与像素电极反应并且像素电极变为绝缘体,因此,加热多个像素电极的过程中的温度优选不高于 800℃。

[0046] 以此方式,可以认为的是,在下列情况下,足够量的氧被结合到像素电极中并且氮完全挥发:在形成像素电极以后并且在形成光接收层以前,在比随后的加热步骤中的加热温度高的温度进行加热(达到了像素电极的组成在随后的加热步骤中基本上不变化的程度的温度)。结果,可以满足可以增强耐热性的要求 (1) 至 (4) 中的至少一项。

[0047] 当满足要求 (1) 至 (4) 中的至少一项时,甚至在形成对电极以后进行加热步骤的情况下,不那么多地发生进入氧到像素电极中的结合;不那么多地产生氮的挥发;并且也不引起像素电极的状态变化,例如一种作用于光接收层的状态变化,从而增强耐热性。

[0048] 作为使得满足上述要求 (1) 至 (4) 中的至少一项的另一种方法,举例说明下列方法。

[0049] 在基板如硅和玻璃上形成氧化物膜(例如,氧化硅);其后,经由 CVD 方法在其上成膜氧氮化钛;和经由光刻和蚀刻对此氧氮化钛进行图案化,从而形成多个像素电极。随后,在所述多个像素电极上相继形成光接收层和对电极,从而完成光电转换元件。根据此方法,满足了要求 (1) 至 (4) 中的至少一项而不用在形成像素电极后进行加热。

[0050] 附带地,上述解释是在形成多个像素电极的前提下进行的。然而,甚至在包括单个像素电极、安置在像素电极上的光接收层和安置在光接收层上的对电极的光电转换元件中,通过如上所述加热像素电极或经由 CVD 方法形成像素电极,可以满足要求 (1) 至 (4) 中的至少一项。

[0051] 以下描述使用包括含有机材料的光接收层的光电转换元件的固态成像元件的实施方案。

[0052] 图 1 是显示用于解释本发明的一个实施方案的固态成像元件的图解构造的截面示意图。此固态成像元件在安装在成像设备上时使用,所述成像设备例如为数字照相机,数字视频照相机,电子内窥镜设备和配备照相机的移动电话。

[0053] 图 1 中所示的固态成像元件 100 配备有基板 101,绝缘层 102,连接电极 103,像素电极 104,连接部 105,连接部 106,光接收层 107,对电极 108,缓冲层 109,密封层 110,滤色器 111,间壁 112,光屏蔽层 113,保护层 114,对电极电压供给部 115 和读出电路 116。

[0054] 基板 101 是玻璃基板或由硅等制成的半导体基板。由氧化硅制成的绝缘层 102 形成在基板 101 上。在绝缘层 102 的表面上布置并形成多个像素电极 104,并且在绝缘层 102 内对应于像素电极 104 形成连接电极 103。

[0055] 光接收层 107 是含有机材料的层并且配置为至少包括光电转换层。光电转换层是用于响应于接收到的光而产生电荷的层。光接收层 107 安置在多个像素电极 104 上以覆盖所述多个像素电极 104。尽管像素电极 104 上的光接收层 107 具有固定的膜厚度,但是即使当光接收层 107 的膜厚度在除像素部分以外的部分(有效像素区域以外)改变时,也没有问题。随后描述光接收层 107 的细节。附带地,光接收层 107 不仅包括由仅由有机材料组成的层构成的构造,而且包括其中一部分层含无机材料的构造。

[0056] 对电极 108 是与像素电极 104 相对的电极,并且安置在光接收层 107 上以覆盖光接收层 107。对电极 108 在安置在光接收层 107 外部的连接电极 103 上方延伸形成,并且与连接电极 103 电连接。

[0057] 为了使光入射到包括光电转换层的光接收层 107 中,对电极 108 优选由透明导电膜组成,并且构成对电极 108 的材料的实例包括金属,金属氧化物,金属氮化物,金属硼化物,有机导电化合物和它们的混合物。

[0058] 其具体实例包括导电金属氧化物如氧化锡,氧化锌,氧化铟,氧化铟锡(ITO),氧化铟锌(IZO),氧化铟钨(IWO)和氧化钛;金属氮化物例如 TiN;金属例如金(Au),铂(Pt),银(Ag),铬(Cr),镍(Ni)和铝(Al);这样的金属和导电金属氧化物的混合物或层叠体;有机导电化合物例如聚苯胺,聚噻吩和聚吡咯;以及有机导电化合物和 ITO 的层叠体。

[0059] ITO, IZO,氧化锡,铋掺杂的氧化锡(ATO),氟掺杂的氧化锡(FTO),氧化锌,铋掺杂的氧化锌(AZO)和镓掺杂的氧化锌(GZO)的材料中的任何一种特别优选作为透明导电膜的材料。

[0060] 连接部 106 嵌入到绝缘层 102 中,并且是用于将连接电极 103 和对电极电压供给部 115 彼此电连接等的插塞。

[0061] 对电极电压供给部 115 形成在基板 101 中,并且经由连接部 106 和连接电极 103 向对电极 108 施加规定的电压。

[0062] 在要施加到对电极 108 的电压高于固态成像元件 100 的电源电压的情况下,通过

由电荷泵升压电路 (charge pump boosting circuit) 等将电源电压升压而供给上述规定的电压。

[0063] 像素电极 104 是电荷收集电极,其用于收集在像素电极 104 和与像素电极 104 相对的对电极 108 之间存在的光接收层 107 内产生的电荷。

[0064] 像素电极 104 由氧氮化钛 (TiON) 构成。刚好在形成光接收层 107 之前的像素电极 104 的组成满足上述要求 (1) 至 (4) 中的任何一项,或同时满足上述要求 (1) 或 (2) 和上述要求 (3) 或 (4)。

[0065] 读出电路 116 与多个像素电极 104 中的每一个对应地安置在基板 101 中,并且读出响应于由相应的像素电极 104 收集的电荷的信号。

[0066] 读出电路 116 由例如 CCD, MOS 电路, TFT 电路等构成,并且被安置在绝缘层 102 内的未示出的光屏蔽层遮光。

[0067] 缓冲层 109 形成在对电极 108 上以覆盖对电极 108。

[0068] 密封层 110 形成在缓冲层 109 上以覆盖缓冲层 109。

[0069] 滤色器 111 在与像素电极 104 中的每一个相对的位置形成在密封层 110 上。

[0070] 间壁 112 安置在滤色器 111 彼此之间,并且用于提高滤色器 111 的透光效率。

[0071] 光屏蔽层 113 在密封层 110 上在除其中安置滤色器 111 和间壁 112 的那些区域以外的其它区域形成,并且防止光入射到除有效像素区域以外的其它区域中形成的光接收层 107 中。

[0072] 保护层 114 形成在滤色器 111, 间壁 112 和光屏蔽层 113 上并且保护整个固态成像元件 100。

[0073] 附带地,在图 1 的实例中,尽管采取了其中像素电极 104 和连接电极 103 嵌入到绝缘层 102 的表面部分中的模式,但是还可以采用其中在绝缘层 102 上形成这些电极 104 和连接电极 103 的模式。

[0074] 而且,安置多个数量的一组连接电极 103, 连接部 106 和对电极电压供给部 115。然而,还可以仅安置一组。如在图 1 中的实例中看到的,通过从对电极 108 的两端向对电极 108 提供电压,可以抑制对电极 108 中的电压降低。考虑到元件的芯片面积,可以适当地增加或减少所述组的数量。

[0075] 以下描述光接收层 107 的优选构造。

[0076] 图 2 是显示光接收层 107 的构造的一个实例的截面。如在图 2 中所示的,光接收层 107 包括安置在像素电极 104 侧上的电荷阻挡层 107b 以及安置在电荷阻挡层 107b 上的光电转换层 107a。电荷阻挡层 107b 和光电转换层 107a 之间的位置关系可以反转。

[0077] 电荷阻挡层 107b 具有抑制暗电流的功能。电荷阻挡层可以由多个层构成。通过配置多个层的电荷阻挡层 107b, 形成多个电荷阻挡层之间的界面,并且在各个层中存在的中间能级 (intermediate level) 中产生不连续性,从而电荷载流子几乎不经由中间能级传送,并且可以强烈地抑制暗电流。

[0078] 光电转换层 107a 包含 p 型有机半导体和 n 型有机半导体。通过将 p 型有机半导体和 n 型有机半导体接合形成给体 / 受体界面,可以增加激子解离效率。由于该原因,具有其中将 p 型有机半导体和 n 型有机半导体接合的构造的光电转换层 107a 显示出高的光电转换效率。特别地,其中将 p 型有机半导体和 n 型有机半导体混合的光电转换层 107a 是优

选的,因为接合界面增加,从而增强光电转换效率。

[0079] p型有机半导体(化合物)是具有给体性质的有机半导体,并且是指主要由空穴传输有机化合物代表的有机化合物,并且其具有容易提供电子的性质。更具体地,p型有机半导体是指当将两种有机材料彼此接触时具有较小的电离势的有机化合物。因此,关于具有给体性质的有机化合物,可以使用任何有机化合物,只要其是具有给电子性质的有机化合物即可。可以使用的化合物的实例包括:三芳基胺化合物,联苯胺化合物,吡啶啉化合物,苯乙炔基胺化合物,腈化合物,三苯基甲烷化合物,吡啶化合物,聚硅烷化合物,噻吩化合物,酞菁化合物,菁化合物,部花青化合物,氧杂菁(oxonol)化合物,聚胺化合物,吡啶啉化合物,吡咯化合物,吡啶化合物,聚亚芳基(polyarylene)化合物,稠合的芳族碳环化合物(例如,萘衍生物,蒽衍生物,菲衍生物,并四苯衍生物,芘衍生物,茈衍生物,荧蒽衍生物等),和具有含氮杂环化合物作为配体的金属配合物。附带地,该化合物不限于上述那些,并且可以将有机化合物用作具有给体性质的有机半导体,只要其电离势小于用作n型(具有受体性质)化合物的有机化合物的电离势即可。

[0080] n型有机半导体(化合物)是具有受体性质的有机半导体,并且是指主要由电子传输有机化合物代表的有机化合物,并且其具有容易接受电子的性质。更具体地,n型有机半导体是指当将两种有机材料彼此接触时具有较大的电子亲和性的有机化合物。因此,关于具有受体性质的有机化合物,可以使用任何有机化合物,只要其是具有电子接受性质的有机化合物即可。可以使用的化合物的实例包括:稠合的芳族碳环化合物(例如,萘衍生物,蒽衍生物,菲衍生物,并四苯衍生物,芘衍生物,茈衍生物,荧蒽衍生物灯),含有氮原子、氧原子或硫原子的5元至7元杂环化合物(例如,吡啶,吡嗪,嘧啶,哒嗪,三嗪,喹啉,喹喔啉,喹唑啉,酞嗪,噌啉,异喹啉,蝶啶,吡啶,吩嗪,菲咯啉,四唑,吡唑,咪唑,噻唑,噁唑,吡唑,苯并咪唑,苯并三唑,苯并噁唑,苯并噻唑,呋唑,嘌呤,三唑并哒嗪,三唑并嘧啶,四氮茚(tetrazaindene),噁二唑,咪唑并吡啶,吡嗪,吡咯并吡啶,噻二唑并吡啶,二苯并氮杂茚(dibenzazepine),三苯并氮杂茚(tribenzazepine)等),聚亚芳基化合物,茈酮化合物,环戊二烯化合物,甲硅烷基化合物,和具有含氮杂环化合物作为配体的金属配合物。附带地,该化合物不限于上述那些,并且可以将有机化合物用作具有受体性质的有机半导体,只要其电子亲和性大于用作p型(具有给体性质)化合物的有机化合物的电子亲和性即可。

[0081] 作为p型有机半导体或n型有机半导体,可以使用任何有机染料。其优选实例包括:菁染料,苯乙炔基染料,半菁(hemicyanine)染料,部花青染料(包括零-次甲基(zero-methine)部花青(简单部花青)),三核部花青染料,四核部花青染料,若丹菁(rhodacyanine)染料,络合菁染料,络合部花青染料,变极(allopolar)染料,氧杂菁染料,半氧杂菁染料,方形酸酐(squarium)染料,克酮酸酐(croconium)染料,asamethine染料,香豆素染料,亚烯丙基染料,蒽醌染料,三苯基甲烷染料,偶氮染料,偶氮甲碱染料,螺环化合物,金属茂染料,茈酮染料,俘精酸酐染料,茈染料,紫环酮(perinone)染料,吩嗪染料,吩噻嗪染料,酞染料,二苯基甲烷染料,多烯染料,吡啶染料,吡啶酮(acridinone)染料,二苯基胺染料,喹吡啶酮染料,喹酞酮(quinophthalone)染料,吩噻嗪染料,酞茈(phthaloperylene)染料,二酮吡咯并吡咯染料,二噻烷染料,卟啉染料,叶绿素染料,酞菁染料,金属配合物染料,和稠合的芳族碳环化合物(例如,萘衍生物,蒽衍生物,菲衍生物,并四苯衍生物,芘衍生物,茈衍生物,荧蒽衍生物等)。

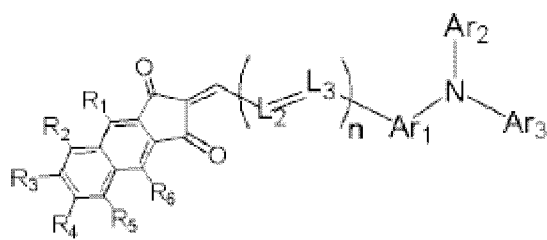
[0082] 特别优选使用具有优异的电子传输性质的富勒烯或富勒烯衍生物作为 n 型有机半导体。如本文中所指的富勒烯表示富勒烯 C60, 富勒烯 C70, 富勒烯 C76, 富勒烯 C78, 富勒烯 C80, 富勒烯 C82, 富勒烯 C84, 富勒烯 C90, 富勒烯 C96, 富勒烯 C240, 富勒烯 C540, 混合富勒烯, 或富勒烯纳米管; 并且如本文中所指的富勒烯衍生物表示其中将取代基加到这样的富勒烯上的化合物。

[0083] 当光电转换层 107a 含有富勒烯或富勒烯衍生物时, 归因于光电转换而产生的电子可以经由富勒烯分子或富勒烯衍生物分子快速传输到像素电极 104 或对电极 108 中。当在富勒烯分子或富勒烯衍生物分子排成一行的情况下形成电子的路径时, 电子传输性质得以增强, 从而使得能够实现光电转换元件的高速响应性。为了实现该目的, 优选在光电转换层 107a 中以 40% 以上的含量含有富勒烯或富勒烯衍生物。实际上, 富勒烯或富勒烯衍生物的含量过高, 则 p 型有机半导体的含量下降, 并且接合界面变小, 使得激子解离效率降低。

[0084] 在光电转换层 107a 中使用在日本专利 4213832 等中所述的三芳基胺化合物作为与富勒烯或富勒烯衍生物一起混合的 p 型有机半导体是特别优选的, 因为其可以表现出光电转换元件的高 SN 比率。当富勒烯或富勒烯衍生物在光电转换层 107a 中的比率过大时, 三芳基胺化合物的含量变小, 使得入射光的吸收量降低。根据此原因, 光电转换效率降低。因此, 其中要在光电转换层 107a 中含有的富勒烯或富勒烯衍生物的含量不大于 85% 的组合物是优选的。

[0085] 优选使用由下列通式 (1) 表示的化合物作为在光电转换层 107a 中使用的 p 型有机半导体。

[0086]



[0087] 在式中, L2 和 L3 中的每一个表示次甲基。n 表示 0 至 2 的整数。Ar1 表示二价取代的亚芳基或未取代的亚芳基。Ar2 和 Ar3 中的每一个独立地表示取代的芳基, 未取代的芳基, 取代的烷基, 未取代的烷基, 取代的杂芳基, 或未取代的杂芳基。而且, R1 至 R6 中的每一个独立地表示氢原子, 取代的烷基, 未取代的烷基, 取代的芳基, 未取代的芳基, 取代的杂芳基, 或未取代的杂芳基, 并且邻接基团可以彼此结合形成环。

[0088] 由 Ar1 表示的亚芳基优选是具有 6 至 30 个碳原子的亚芳基, 并且更优选是具有 6 至 18 个碳原子的亚芳基。亚芳基可以具有取代基, 并且优选是具有 6 至 18 个碳原子的亚芳基, 其可以具有含 1 至 4 个碳原子的烷基。由 Ar1 表示的亚芳基的实例包括亚苯基, 亚萘基, 甲基亚苯基和二甲基亚苯基。在这些中, 优选亚苯基或亚萘基, 并且更优选亚苯基。

[0089] 由 Ar2 和 Ar3 表示的芳基中的每一个独立地优选是具有 6 至 30 个碳原子的芳基, 并且更优选具有 6 至 18 个碳原子的芳基。芳基可以具有取代基, 并且优选是具有 6 至 18 个碳原子的芳基, 其可以具有含 1 至 4 个碳原子的烷基或含 6 至 18 个碳原子的芳基。由 Ar2 和 Ar3 表示的芳基中的每一个的实例包括苯基, 萘基, 甲苯基, 蒽基, 二甲基苯基和联苯基。在这些中, 优选苯基或萘基, 并且更优选苯基。n 优选为 0 或 1。

[0090] 由 Ar2 和 Ar3 中的每一个表示的烷基优选是具有 1 至 6 个碳原子的烷基,并且更优选是具有 1 至 4 个碳原子的烷基。由 Ar2 和 Ar3 中的每一个表示的烷基的实例包括甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,和叔丁基。在这些中,优选甲基或乙基,并且更优选甲基。

[0091] 由 Ar2 和 Ar3 表示的杂芳基中的每一个优选独立地是具有 3 至 30 个碳原子的杂芳基,并且更优选是具有 3 至 18 个碳原子的杂芳基。杂芳基可以具有取代基,并且优选是具有 3 至 18 个碳原子的杂芳基,其可以具有含 1 至 4 个碳原子的烷基或含 6 至 18 个碳原子的芳基。而且,由 Ar2 和 Ar3 中的每一个表示的杂芳基可以是稠环结构。稠环结构优选是由选自下列各项的环(所述环可以彼此相同)的组合组成的稠环结构:呋喃环,噻吩环,硒吩环,硅咯(silole)环,吡啶环,吡嗪环,嘧啶环,咪唑环,噻唑环,三唑环,噁二唑环和噻二唑环。在这些中,优选喹啉环,异喹啉环,苯并噻吩环,二苯并噻吩环,噻吩并噻吩环,二噻吩并苯环,二噻吩并噻吩环。

[0092] 由 R1 至 R6 中的每一个表示的烷基优选是具有 1 至 6 个碳原子的烷基,并且更优选是具有 1 至 4 个碳原子的烷基。由 R1 至 R6 中的每一个表示的烷基的实例包括甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基和叔丁基。R1 至 R6 中的每一个优选是甲基或乙基,并且更优选是甲基。

[0093] n 优选为 0 或 1。

[0094] 由 R1 至 R6 表示的杂芳基中的每一个优选独立地是具有 3 至 30 个碳原子的杂芳基,并且更优选是具有 3 至 18 个碳原子的杂芳基。杂芳基可以具有取代基,并且优选是具有 3 至 18 个碳原子的杂芳基,其可以具有含 1 至 4 个碳原子的烷基或含 6 至 18 个碳原子的芳基。而且,由 R1 至 R6 中的每一个表示的杂芳基优选为由 5 元,6 元或 7 元环或它们的稠环组成的杂芳基。在杂芳基中含有的杂原子的实例包括氧原子,硫原子和氮原子。构成杂芳基的环的具体实例包括:呋喃环,噻吩环,吡咯环,吡咯啉环,吡咯烷环,咪唑环,异咪唑环,噻唑环,异噻唑环,咪唑环,咪唑啉环,咪唑烷环,吡啶环,吡啶啉环,吡啶烷环,三唑环,呋咱(furazane)环,四唑环,吡喃环,噻喃(thyine)环,吡啶环,哌啶环,噁嗪环,吗啉环,噻嗪环,哒嗪环,嘧啶环,吡嗪环,哌嗪环和三嗪环。

[0095] 稠环的实例包括苯并呋喃环,异苯并呋喃环,苯并噻吩环,吡啶环,二氢吡啶环,异吡啶环,苯并咪唑环,苯并噻唑环,吡啶环,苯并咪唑环,喹啉环,异喹啉环,噌啉环,酞嗪环,喹啉啉环,喹啉啉环,二苯并呋喃环,吡啶环,咕吨环,吡啶环,菲啶环,菲咯啉环,吩嗪环,吩噻嗪环,噻萘环,噻吩并噻吩环,吡啶环,喹啉啉(quinolidine)环,奎宁环,萘啶(naphthylidine)环,嘌呤环和蝶啶环。

[0096] 由 R1 至 R6 表示的芳基中的每一个优选独立地是具有 6 至 30 个碳原子的芳基,并且更优选是具有 6 至 18 个碳原子的芳基。芳基可以具有取代基,并且优选是具有 6 至 18 个碳原子的芳基,其可以具有含 1 至 4 个碳原子的烷基或含 6 至 18 个碳原子的芳基。由 R1 至 R6 中的每一个表示的芳基的实例包括苯基,萘基,蒽基,芘基,菲基,甲基苯基,二甲基苯基和联苯基。在这些中,优选苯基,萘基或蒽基。

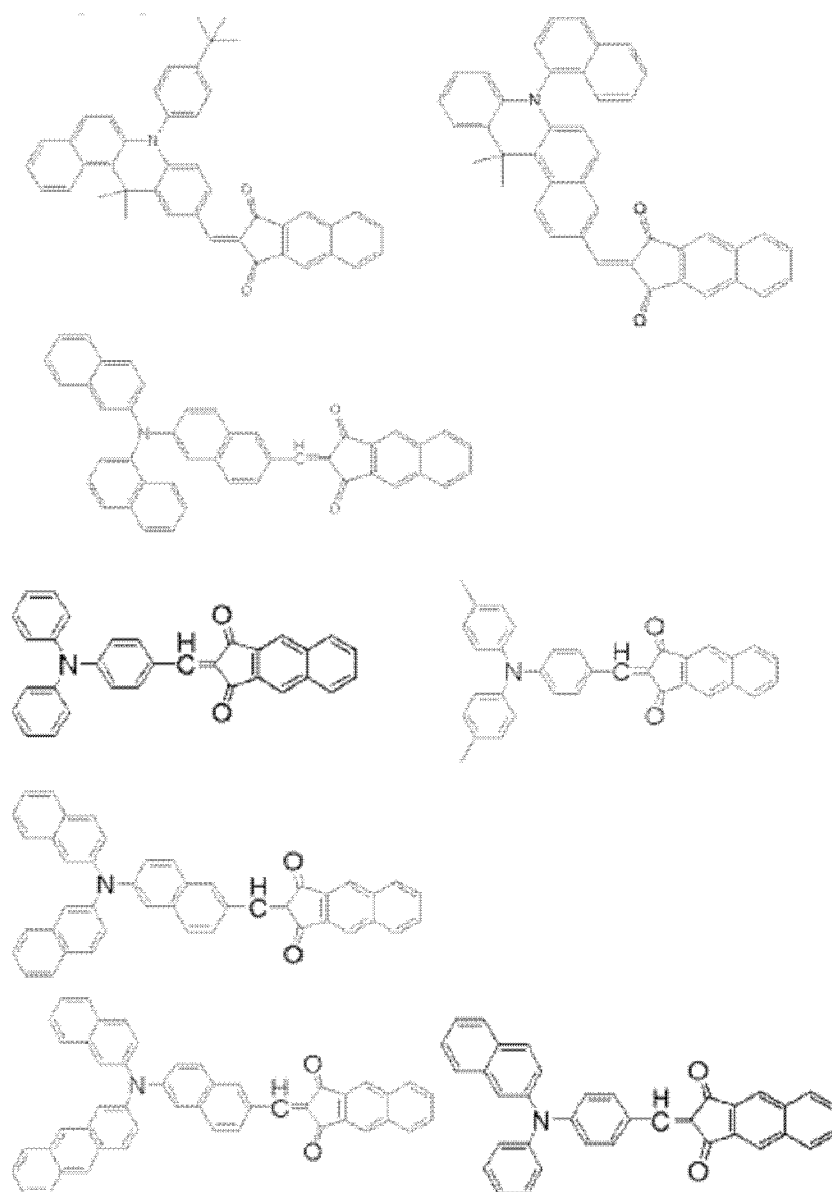
[0097] 在 Ar1, Ar2, Ar3 和 R1 至 R6 中的邻接取代基可以彼此连接形成环。所形成的环的优选实例包括环己烯环,环戊烯环,苯环,萘环,噻吩环和吡喃环。

[0098] 在 Ar2, Ar3 和 R1 至 R6 中的每一个具有取代基的情况下,取代基的实例包括:卤素

原子,烷基(包括甲基,乙基,正丙基,异丙基,叔丁基,环烷基,二环烷基,和三环烷基),烯基(包括环烯基和二环烯基),炔基,芳基,杂环基(heterocyclic group)(也可以称为杂环基(hetero-ring group)),氰基,羟基,硝基,羧基,烷氧基,芳氧基,甲硅烷氧基,杂环氧基,酰氧基,氨基甲酰氧基,烷氧羰基,芳氧羰基,氨基(包括苯胺基),铵基(ammonio group),酰氨基,氨基羰基氨基,烷氧羰基氨基,芳氧羰基氨基,氨基磺酰基氨基,烷基-或芳基磺酰基氨基,巯基,烷硫基,芳硫基,杂环硫基,氨基磺酰基,磺基,烷基-或芳基亚磺酰基,烷基-或芳基磺酰基,酰基,芳氧羰基,烷氧羰基,氨基甲酰基,芳基或杂环偶氮基,酰亚胺基,膦基,氧膦基,氧膦基氧基,氧膦基氨基,膦酰基,甲硅烷基,胍基,脲基,硼酸基($-B(OH)_2$),磷酸根合基(phosphato group)($-OP(O)(OH)_2$),硫酸根合基(sulfato group)($-OSO_3H$)和其它已知取代基。

[0099] 以下显示由通式(1)表示的化合物的具体实例,但是应当理解,本发明不限于此。

[0100]



[0101] 关于电荷阻挡层 107b,可以使用给电子有机材料。具体地,可以使用的低分子量材料的实例包括:芳族二胺化合物如N,N'-双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺

(TPD) 和 4,4' - 双 [N-(萘基)-N-苯基氨基] 联苯 (α -NPD), 噻唑, 噻二唑, 三唑, 咪唑, 咪唑酮, 茈萘衍生物, 吡唑啉衍生物, 四氢咪唑, 多芳基烷, 丁二烯, 4,4',4'' - 三 (N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基) 三苯胺 (m-MTDATA), 卟啉化合物例如卟吩, 四苯基卟吩铜, 酞菁, 酞菁铜和酞菁氧钛 (titanium phthalocyanine oxide), 三唑衍生物, 噻二唑衍生物, 咪唑衍生物, 多芳基烷衍生物, 吡唑啉衍生物, 吡唑啉酮衍生物, 苯二胺衍生物, 芳基胺衍生物, 氨基取代的查耳酮衍生物, 噻唑衍生物, 苯乙烯基蒽衍生物, 茈萘衍生物, 脲衍生物, 和硅氮烷衍生物。可以使用的聚合物材料的实例包括例如亚苯基亚乙烯基, 茈, 卞唑, 吡啶, 茈, 吡咯, 皮考啉, 噻吩, 乙炔, 联乙炔等的聚合物, 以及这些聚合物的衍生物。甚至还可以使用不是给电子化合物, 但是具有足够的空穴传输性质的化合物。

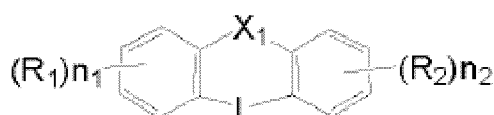
[0102] 还可以使用无机材料作为电荷阻挡层 107b。由于无机材料通常在介电常数方面大于有机材料, 因此在电荷阻挡层 107b 中使用无机材料的情况下, 对光电转换层 107a 施加大的电压, 从而使得能够增强光电转换效率。可以形成为电荷阻挡层 107b 的材料的实例包括: 氧化钙, 氧化铬, 氧化铬铜, 氧化锰, 氧化钴, 氧化镍, 氧化铜, 氧化镓, 氧化铟铜, 氧化铌, 氧化钼, 氧化钨铜, 氧化钨银和氧化铪。

[0103] 在由多个层组成的电荷阻挡层 107b 中, 优选的是, 在多个层中, 邻近光电转换层 107a 的层是由与在光电转换层 107a 中含有的 p 型有机半导体相同材料制成的层。通过在电荷阻挡层 107b 中使用相同的 p 型有机半导体, 抑制了在邻近光电转换层 107a 的层的界面处形成中间能级, 从而可以更加抑制暗电流。

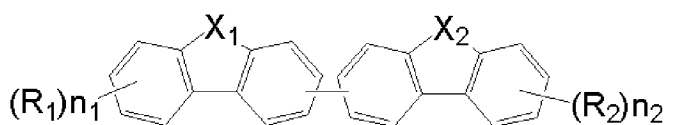
[0104] 在电荷阻挡层 107b 是单层的情况下, 该层可以是由无机材料制成的层。在电荷阻挡层 107b 由多个层组成的情况下, 一个或两个以上的层可以是由无机材料制成的层。

[0105] 优选使用由下列通式 (1-A1) 或通式 (1-A2) 表示的化合物作为在电荷阻挡层 107b 中使用的材料。

[0106]



式(1-A1)



式(1-A2)

[0107] 在通式 (1-A1) 和 (1-A2) 中, R1 和 R2 中的每一个独立地表示可以被烷基取代的杂环基。X1 和 X2 中的每一个独立地表示碳原子, 氮原子, 氧原子, 硫原子或硅原子, 它们中的每一个还可以具有取代基。L 表示单键, 氧原子, 硫原子, 亚烷基, 亚烯基, 亚环烷基, 亚环烯基, 亚芳基, 二价杂环基或亚氨基, 它们中的每一个还可以具有取代基。n1 和 n2 中的每一个独立地表示 1 至 4 的整数。

[0108] 由 R1 和 R2 中的每一个表示的杂环基可以含有由 2 至 5 个单环组成的稠环。而且, 杂环基优选具有 6 至 30 个碳原子, 并且更优选 6 至 20 个碳原子。

[0109] 而且, 可以在杂环基上取代的烷基优选是具有 1 至 6 个碳原子的烷基。烷基可以是

直链或支链烷基或环状烷基（环烷基），并且多个烷基可以彼此结合形成环（例如，苯环）。烷基优选是支链烷基。烷基的具体实例包括甲基，乙基，异丙基，叔丁基和新戊基。

[0110] L 表示单键，氧原子，硫原子，亚烷基，亚烯基，亚环烷基，亚环烯基，亚芳基，二价杂环基或亚氨基。L 优选是单键，具有 1 至 12 个碳原子的亚烷基，具有 2 至 12 个碳原子的亚烯基（例如， $-\text{CH}=\text{CH}-$ ），亚芳基（例如，1,2-亚苯基或 2,3-亚萘基），具有 4 至 13 个碳原子的杂环基，氧原子，硫原子，或具有含 1 至 12 个碳原子的烃基（优选地，芳基或烷基）的亚氨基（例如，苯基亚氨基，甲基亚氨基，或叔丁基亚氨基）；更优选地，单键，具有 1 至 6 个碳原子的亚烷基（例如，亚甲基，1,2-亚乙基，或 1,1-二甲基亚甲基），氧原子，硫原子，或具有 1 至 6 个碳原子的亚氨基；并且特别优选地，单键或具有 1 至 6 个碳原子的亚烷基。

[0111] 当 L 表示亚烷基，亚烯基，亚环烷基，亚环烯基，亚芳基，二价杂环基或亚氨基时，这样的基团还可以具有取代基。另外的取代基的实例包括烷基，卤素原子，芳基和杂环基。

[0112] 如由 R1 和 R2 中的每一个表示的可以被烷基取代的杂环基的实例包括下列 N1 至 N15。在这些中，优选 N13。

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

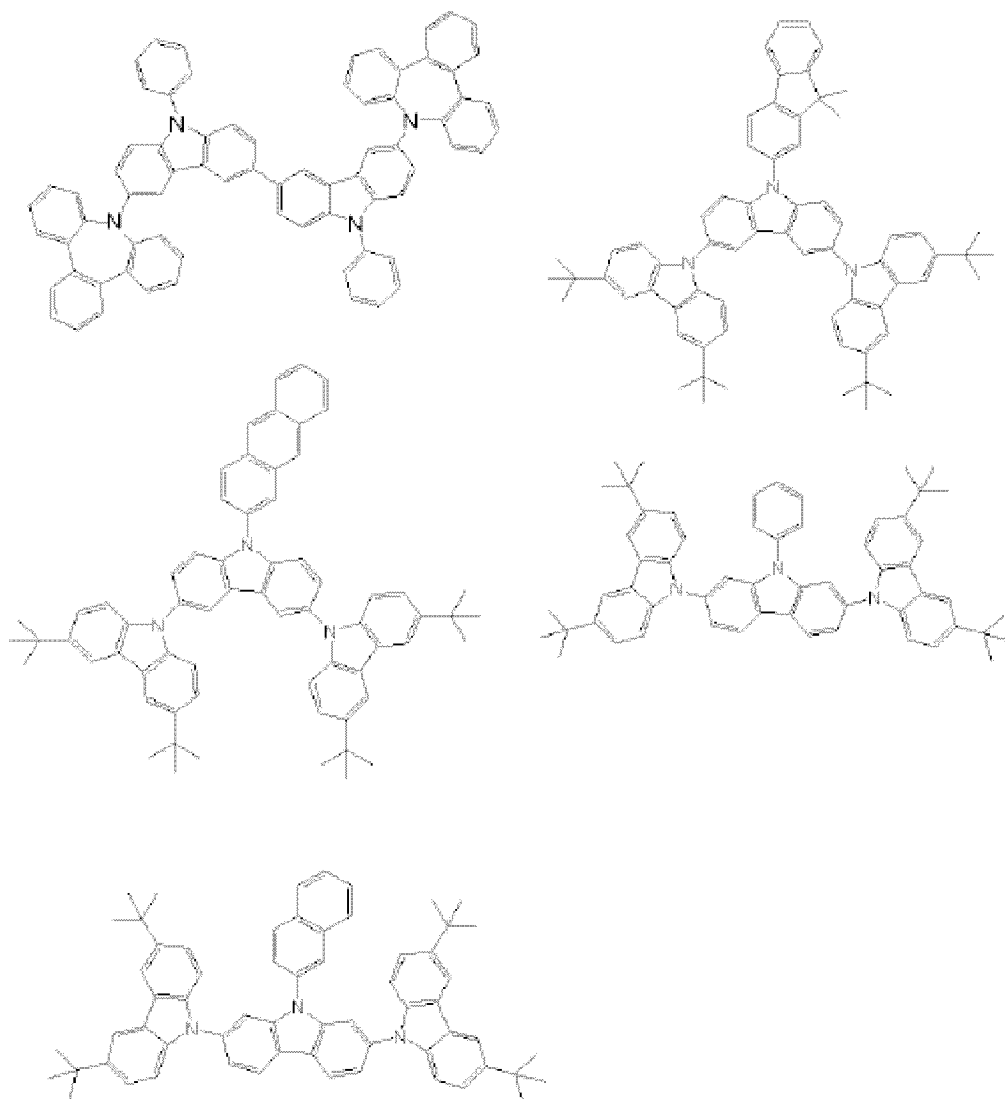
[0114] X1 和 X2 中的每一个具有的取代基优选是烷基或芳基。

[0115] 烷基优选是具有 1 至 4 个碳原子的烷基,并且其实例包括甲基,乙基,正丙基,异丙基和叔丁基。在这些中,更优选甲基。

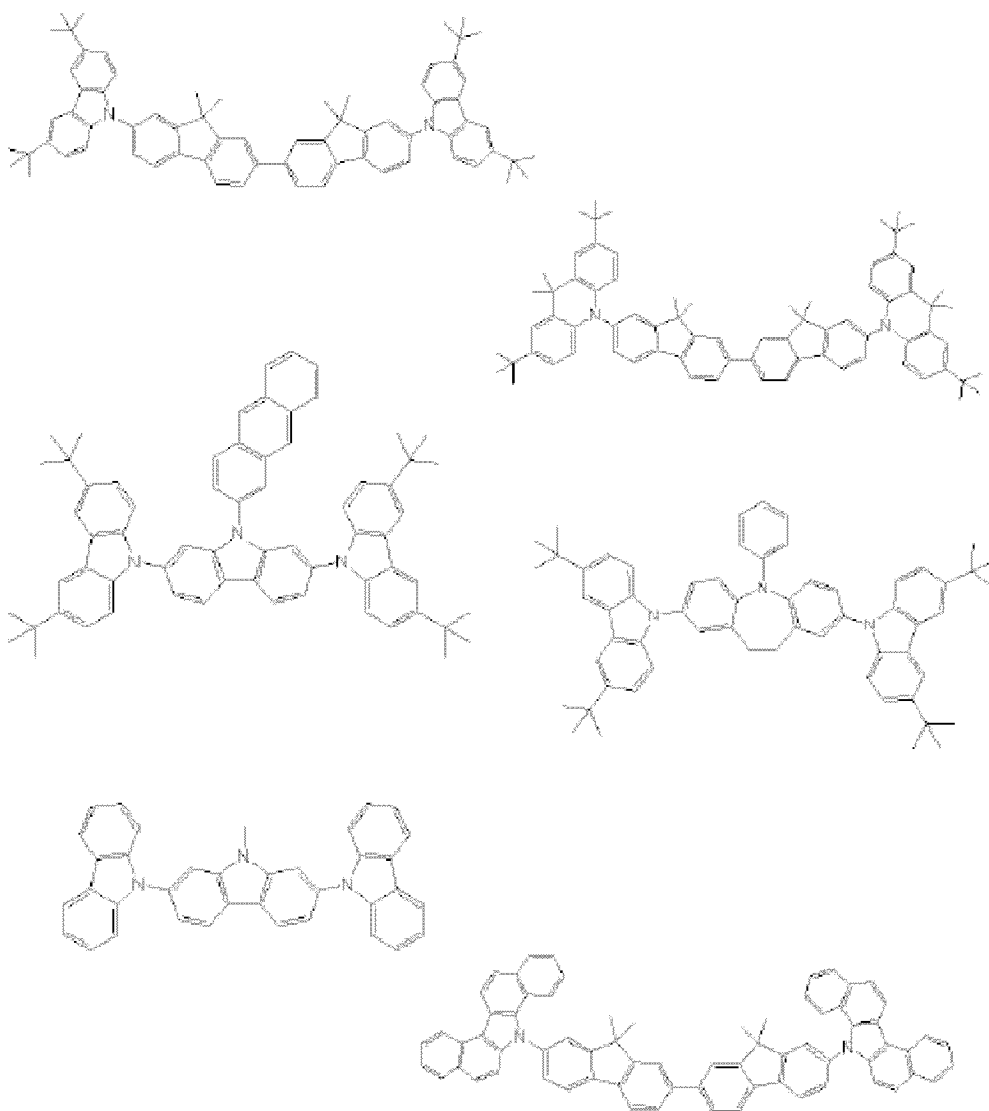
[0116] 芳基优选是具有 6 至 20 个碳原子的芳基。芳基可以具有烷基,并且优选是具有 6 至 15 个碳原子的芳基,其可以具有含 1 至 4 个碳原子的烷基。芳基的实例包括苯基,萘基,蒽基,9-二甲基芴基,甲基苯基和二甲基苯基。在这些中,优选苯基,萘基,蒽基或 9-二甲基芴基。

[0117] 由下式表示的化合物特别优选作为电子阻挡层的材料。

[0118]



[0119]



[0120] 具有上述构造的固态成像元件 100 以下列方式制造。

[0121] 首先,制备图 1 中所示的基板 101,其中绝缘层 102 包括连接部 105 和 106,经由溅射方法在该基板 101 的绝缘层 102 上成膜 TiON。

[0122] 随后,以使得 TiON 膜保留在连接部 106 和 105 上的方式通过光刻和蚀刻对 TiON 膜进行图案化,从而形成多个像素电极 104 和多个连接电极 103。附带地,考虑到防止出现光接收层的劣化因素 (deterioration factor) 粘合到基板上,优选在真空中进行此图案化。

[0123] 在形成多个像素电极 104 和多个连接电极 103 以后,在其上形成绝缘膜,然后平整化,从而获得具有图 2 中所示的构造的绝缘层 102。

[0124] 随后,在比这样的加热温度高的温度加热基板 101,所述这样的加热温度是在形成对电极 108 以后所进行的加热步骤中,加热温度最高的步骤中的加热温度。此时,设置加热温度和加热时间以满足上述要求 (1) 至 (4) 中的至少一项。

[0125] 在完成对基板 101 的加热以后,相继形成光接收层 107,对电极 108,缓冲层 109,密封层 110,滤色器 111 和保护层 114,从而获得固态成像元件 100。

[0126] 根据这样的制造方法,防止了在形成光电转换元件以后所进行的加热步骤中的像素电极 104 的变性,从而可以增强固态成像元件 100 的耐热性。

[0127] 附带地,固态成像元件 100 还可以以下列方式制造。

[0128] 首先,制备图 1 中所示的基板 101,其中绝缘层 102 包括连接部 105 和 106,经由 CVD 方法在该基板 101 的绝缘层 102 上成膜 TiON。此时,设置 CVD 的条件以满足上述要求 (1) 至 (4) 中的至少一项。

[0129] 随后,以使得 TiON 膜保留在连接部 106 和 105 上的方式通过光刻和蚀刻对 TiON 膜进行图案化,从而形成多个像素电极 104 和多个连接电极 103。

[0130] 在形成多个像素电极 104 和多个连接电极 103 以后,在其上形成绝缘膜,然后平整化,从而获得具有图 2 中所示的构造的绝缘层。

[0131] 随后,在不进行加热基板 101 的处理的情况下,相继形成光接收层 107,对电极 108,缓冲层 109,密封层 110,滤色器 111 和保护层 114,从而获得固态成像元件 100。

[0132] 即使根据这样的制造方法,也防止了在形成光电转换元件以后所进行的加热步骤中的像素电极 104 的变性,从而可以增强固态成像元件 100 的耐热性。

[0133] 以下通过参考实施例描述本发明的效果。

[0134] [实施例]

[0135] (实施例 1)

[0136] 在具有信号读出电路的 CMOS 基板上,通过溅射方法以 15nm 的厚度成膜氧氮化钛 (TiON),并且通过光刻和干法蚀刻方法对该膜进行图案化,从而形成像素电极,其中在所述 CMOS 基板的表面上形成有由 SiO₂ 制成的绝缘膜 (包括连接部)。附带地,像素电极通过绝缘膜内的连接部与基板内的信号读出电路电连接。其后,将该基板在空气中在 300℃ 加热 30 分钟。

[0137] 其后,通过真空热气相沉积方法以 100nm 的厚度成膜下列化合物 2,从而形成电子阻挡层。其后,通过气相共沉积方法以缩减成单膜的形式将下列化合物 1 和 C60 以 1 : 2 的比率成膜,从而形成光接收层。

[0138] 其后,通过溅射方法以 10nm 的厚度成膜 ITO,从而形成对电极;通过 ALCVD 方法在其上以 200nm 的厚度成膜氧化铝,从而形成缓冲层;并且通过溅射方法在其上以 100nm 的厚度成膜氧氮化硅膜,从而形成密封层。由此制备了图 1 中所示的具有直至达到密封层的固态成像元件。

[0139] (实施例 2 和 4 至 7)

[0140] 以与实施例 1 中相同的方式制备固态成像元件,不同之处在于,如表 1 中所示改变电子阻挡层的材料,光电转换层的材料,以及在形成光接收层之前的像素电极的热处理中的基板加热温度。关于表 1 中的“光接收层构造”一栏中所示的表述“**/**”,“**”显示电子阻挡层,而“***”显示光电转换层。

[0141] (实施例 3)

[0142] 在与实施例 1 中使用的 CMOS 基板相同的 CMOS 基板上,通过 CVD 方法以 15nm 的厚度成膜氧氮化钛 (TiON),并且通过光刻和干法蚀刻方法对该膜进行图案化,从而形成像素电极。附带地,像素电极通过绝缘膜内的连接部与基板内的信号读出电路电连接。

[0143] 其后,通过真空热气相沉积方法以 100nm 的厚度成膜下列化合物 2,从而形成电子阻挡层。其后,以与实施例 1 中相同的方式形成光电转换层等等。由此制备了图 1 中所示的具有直至达到密封层的固态成像元件。

[0144] (比较例 1 至 4)

[0145] 以与实施例 3 中的方法相同的方式制备固态成像元件,不同之处在于,将氧氮化钛的成膜方法改变为溅射方法,并且将电子阻挡层和光电转换层的材料改变为表 1 中所述的那些材料。

[0146] (比较例 5)

[0147] 以与实施例 1 中的方法相同的方式制备固态成像元件,不同之处在于,将在形成光接收层之前的像素电极的热处理中的基板加热温度改变为 250℃。

[0148] (比较例 6)

[0149] 以与实施例 1 中的方法相同的方式制备固态成像元件,不同之处在于,将在形成光接收层之前的像素电极的热处理中的基板加热温度改变为 260℃。

[0150] 表 1

[0151]

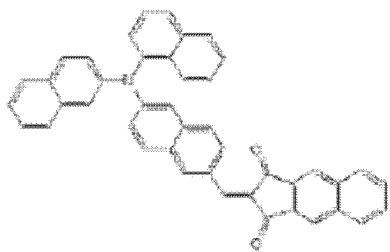
	光接收层构造	像素电极的成膜方法	像素电极的热处理	距离像素电极的基板侧为 10 nm 的厚度中的氧浓度 (相对于 Ti 的原子%)	
				在电极形成的时间点	在基板的热处理以后
实施例 1	化合物 2/化合物 1 + C60	溅射	在 300 °C 历时 30 分钟	29 %	46 %
实施例 2	化合物 2/化合物 1 + C60	溅射	在 350 °C 历时 30 分钟	29 %	71 %
实施例 3	化合物 2/化合物 1 + C60	CVD	无	61 %	-
实施例 4	化合物 3/化合物 1 + C60	溅射	在 300 °C 历时 30 分钟	29 %	46 %
实施例 5	化合物 2/化合物 4 + C60	溅射	在 300 °C 历时 30 分钟	29 %	46 %
实施例 6	化合物 2/化合物 5 + C60	溅射	在 300 °C 历时 30 分钟	29 %	46 %
实施例 7	化合物 2/化合物 1 + C60	溅射	在 280 °C 历时 30 分钟	29 %	41 %
比较例 1	化合物 2/化合物 1 + C60	溅射	无	29 %	-
比较例 2	化合物 3/化合物 1 + C60	溅射	无	29 %	-
比较例 3	化合物 2/化合物 4 + C60	溅射	无	29 %	-
比较例 4	化合物 2/化合物 5 + C60	溅射	无	29 %	-
比较例 5	化合物 2/化合物 1 + C60	溅射	在 250 °C 历时 30 分钟	29 %	34 %
比较例 6	化合物 2/化合物 1 + C60	溅射	在 260 °C 历时 30 分钟	29 %	36 %

[0152] 表 1 (续)

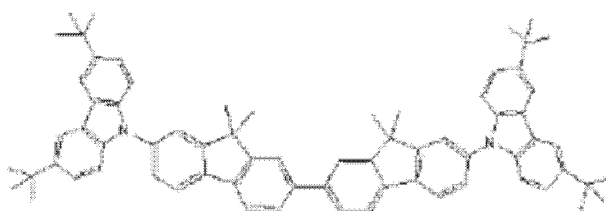
[0153]

	距离像素电极的 基板侧为 10 nm 的厚度中的氮浓度 (相对于 Ti 的 原子%)		整个像素电极的 氧浓度(相对于 Ti 的原子%)		整个像素电极的 氮浓度(相对于 Ti 的原子%)		在 220 °C 退火以后的 暗电流 密度(当 将每一个 元件刚制 备后的值 定义为 1 时的相对 值)
	在电极 形成的 时间点	在基板 的热处 理以后	在电极 形成的 时间点	在基板 的热处 理以后	在电极 形成的 时间点	在基板 的热处 理以后	
实施例 1	101 %	87 %	70 %	88 %	83 %	71 %	0.48
实施例 2	101 %	75 %	70 %	107 %	83 %	61 %	0.47
实施例 3	42 %	-	78 %	-	48 %	-	0.50
实施例 4	101 %	87 %	70 %	88 %	83 %	71 %	0.43
实施例 5	101 %	87 %	70 %	88 %	83 %	71 %	0.94
实施例 6	101 %	87 %	70 %	88 %	83 %	71 %	0.30
实施例 7	101 %	88 %	70 %	81 %	83 %	72 %	0.57
比较例 1	101 %	-	70 %	-	83 %	-	3.44
比较例 2	101 %	-	70 %	-	83 %	-	3.33
比较例 3	101 %	-	70 %	-	83 %	-	4.18
比较例 4	101 %	-	70 %	-	83 %	-	3.13
比较例 5	101 %	92 %	70 %	72 %	83 %	76 %	2.02
比较例 6	101 %	91 %	70 %	73 %	83 %	74 %	1.61

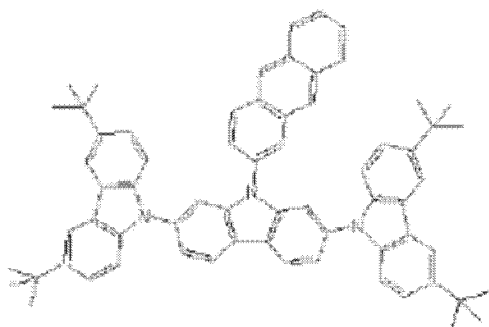
[0154]



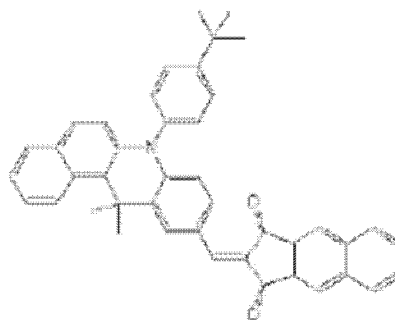
化合物1



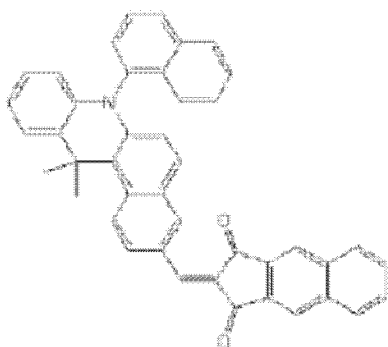
化合物2



化合物3



化合物4



化合物5

[0155] 对于实施例 1, 2 和 4 至 7 以及比较例 5 和 6 的固态成像元件, 测量在形成光接收层之前加热之前和之后的像素电极的组成; 并且对于其它固态成像元件, 测量在形成光接收层之前的像素电极的组成。结果显示在表 1 中。而且, 对于所有所制备的固态成像元件, 在对像素电极侧的负方向施加 $2 \times 10^5 \text{V/cm}$ 的电场的情况下, 分别在完成制备固态成像元件以后以及在与要在随后步骤 (post-step) 中进行的加热步骤中的温度相同的 220°C 加热固态成像元件 30 分钟以后测量暗电流密度, 并且将在加热以后的测量结果作为对于加热之前的测量结果的相对值显示。

[0156] 如在表 1 中所示, 在不满足上述要求 (1) 至 (4) 中的任何一项的比较例 1 至 6 中

的暗电流由于在 220℃ 历时 30 分钟的加热步骤而显著增大。另一方面,实施例 1 至 7 的所有固态成像元件都满足上述要求 (1) 至 (4) 中的任何一项,并且注意的是,暗电流即使在所述加热步骤以后也没有增大,并且耐热性得到增强。

[0157] 而且,与其中在 260℃ 加热像素电极的比较例 6 相比,在其中于 280℃ 加热像素电极的实施例 7 中,暗电流大大降低。考虑到该事实,注意的是,在于 270℃ 以上的温度加热像素电极的情况下,得到了增强耐热性的效果。

[0158] 附带地,JP-A-2005-085933,JP-A-2008-072435 和 JP-A-2008-072589 的制造方法关注于其中像素电极为 ITO 的工作实施例,其前提与本申请的其中像素电极由 TiON 构成的前提显著不同。因此,从在 JP-A-2005-085933,JP-A-2008-072435 和 JP-A-2008-072589 中描述的发明,不容易得到具有本发明中规定的组成的像素电极。而且,用于加热基板的温度是用于干燥的必需温度,并且没有考虑与在随后的加热步骤中的最高温度的关系。

[0159] 而且,JP-A-2009-071057 和 JP-A-11-326038 描述的是,像素电极(包括 TiO₂) 通过 CVD 方法形成。然而,这些专利文献没有描述 TiON。而且,在 TiO₂ 中,尽管存在由加热步骤所致的来自绝缘膜的氧结合的可能性,但是不存在归因于此结合的氮气挥发的可能性。

[0160] 由于该原因,在 JP-A-2009-071057 和 JP-A-11-326038 的像素电极中,不必规定氧含量和氮含量,并且从在这些专利文献中描述的发明不容易实现本发明。

[0161] 如上所述,在本说明书中公开了下列项。

[0162] 所公开的光电转换元件是这样的一种光电转换元件,其包括:在其上具有由氧化物膜构成的绝缘膜的基板,在所述绝缘膜上形成的第一电极,在所述第一电极上形成的含有机材料的光接收层,以及在所述光接收层上形成的第二电极,其中所述第一电极由氧氮化钛构成,并且刚好在形成所述光接收层之前的所述第一电极的组成满足:要求 (1) 在整个所述第一电极中含有的氧的量是钛的量的 75 原子%以上,或要求 (2) 在从所述第一电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从所述第一电极的基板侧至所述第一电极的厚度的 2/3 的范围内,氧的量是钛的量的 40 原子%以上。

[0163] 所公开的光电转换元件是这样的一种光电转换元件,其中刚好在形成所述光接收层之前的所述第一电极的组成另外满足:要求 (3) 在整个所述第一电极中含有的氮的量是钛的量的 73 原子%以下,或要求 (4) 在从所述第一电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从所述第一电极的基板侧至所述第一电极的厚度的 2/3 的范围内,氮的量不大于钛的量的 90 原子%。

[0164] 所公开的光电转换元件是这样的一种光电转换元件,其包括:在其上具有由氧化物膜构成的绝缘膜的基板,在所述绝缘膜上形成的第一电极,在所述第一电极上形成的含有机材料的光接收层,以及在所述光接收层上形成的第二电极,其中所述第一电极由氧氮化钛构成,并且刚好在形成所述光接收层之前的所述第一电极的组成满足:要求 (1) 在整个所述第一电极中含有的氮的量是钛的量的 73 原子%以下,或要求 (2) 在从所述第一电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从所述第一电极的基板侧至所述第一电极的厚度的 2/3 的范围内,氮的量不大于钛的量的 90 原子%。

[0165] 所公开的光电转换元件是这样的一种光电转换元件,其中在所述绝缘膜上布置并形成多个所述第一电极,并且形成所述光接收层以覆盖所述多个第一电极。

[0166] 所公开的光电转换元件是这样的一种光电转换元件,其中所述光接收层包括含有

机材料的电荷阻挡层和含有机材料的光电转换层。

[0167] 所公开的固态成像元件是这样的一种固态成像元件,其包括上述光电转换元件和在所述基板上形成的信号读出电路,所述信号读出电路读出响应于在所述光接收层内产生并且由所述第一电极收集的电荷的电荷量的信号。

[0168] 所公开的成像设备是包括上述固态成像元件的成像设备。

[0169] 所公开的光电转换元件的制造方法是一种用于制造这样的光电转换元件的方法,所述光电转换元件包括:在其上具有由氧化物膜构成的绝缘膜的基板,在所述绝缘膜上形成的第一电极,在所述第一电极上形成的含有机材料的光接收层,以及在所述光接收层上形成的第二电极,所述方法包括:在所述绝缘膜上形成所述第一电极的第一步骤;在所述第一电极上形成所述光接收层的第二步骤;和在所述光接收层上形成所述第二电极的第三步骤,其中在所述第一步骤中,在完成所述第一步骤以后,形成所述第一电极以满足:要求(1)在整个所述第一电极中含有的氧的量是钛的量的 75 原子%以上,或要求(2)在从所述第一电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从所述第一电极的基板侧至所述第一电极的厚度的 2/3 的范围内,氧的量是钛的量的 40 原子%以上。

[0170] 所公开的光电转换元件的制造方法是这样的一种方法,其中在所述第一步骤中,形成所述第一电极以另外满足:要求(3)在整个所述第一电极中含有的氮的量是钛的量的 73 原子%以下,或要求(4)在从所述第一电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从所述第一电极的基板侧至所述第一电极的厚度的 2/3 的范围内,氮的量不大于钛的量的 90 原子%。

[0171] 所公开的光电转换元件的制造方法是一种用于制造这样的光电转换元件的方法,所述光电转换元件包括:在其上具有由氧化物膜构成的绝缘膜的基板,在所述绝缘膜上形成的第一电极,在所述第一电极上形成的含有机材料的光接收层,以及在所述光接收层上形成的第二电极,所述方法包括:在所述绝缘膜上形成所述第一电极的第一步骤;在所述第一电极上形成所述光接收层的第二步骤;和在所述光接收层上形成所述第二电极的第三步骤,其中在所述第一步骤中,在完成所述第一步骤以后,形成所述第一电极以满足:要求(1)在整个所述第一电极中含有的氮的量是钛的量的 73 原子%以下,或要求(2)在从所述第一电极的基板侧至 10nm 的范围内或在从所述第一电极的基板侧至所述第一电极的厚度的 2/3 的范围内,氮的量不大于钛的量的 90 原子%。

[0172] 所公开的光电转换元件的制造方法是这样的一种用于制造光电转换元件的方法,其中在所述第一步骤中,在所述绝缘膜上布置并形成多个所述第一电极,并且在所述第二步骤中,形成所述光接收层以覆盖所述多个所述第一电极。

[0173] 所公开的光电转换元件的制造方法是这样的一种方法,其中所述第一步骤由下列各项组成:通过溅射方法在所述绝缘膜上成膜氧氮化钛的步骤,将成膜的氧氮化钛的膜图案化的步骤,和在图案化以后,在 270℃ 以上加热所述基板的步骤。

[0174] 所公开的光电转换元件的制造方法是这样的一种方法,其中所述第一步骤由下列各项组成:通过 CVD(化学气相沉积)方法在所述绝缘膜上成膜氧氮化钛的步骤,和将成膜的氧氮化钛的膜图案化的步骤。

[0175] [附图标记说明]

[0176] 100:固态成像元件

[0177] 101:基板

- [0178] 102 :绝缘层
- [0179] 104 :像素电极
- [0180] 107 :光接收层
- [0181] 108 :对电极

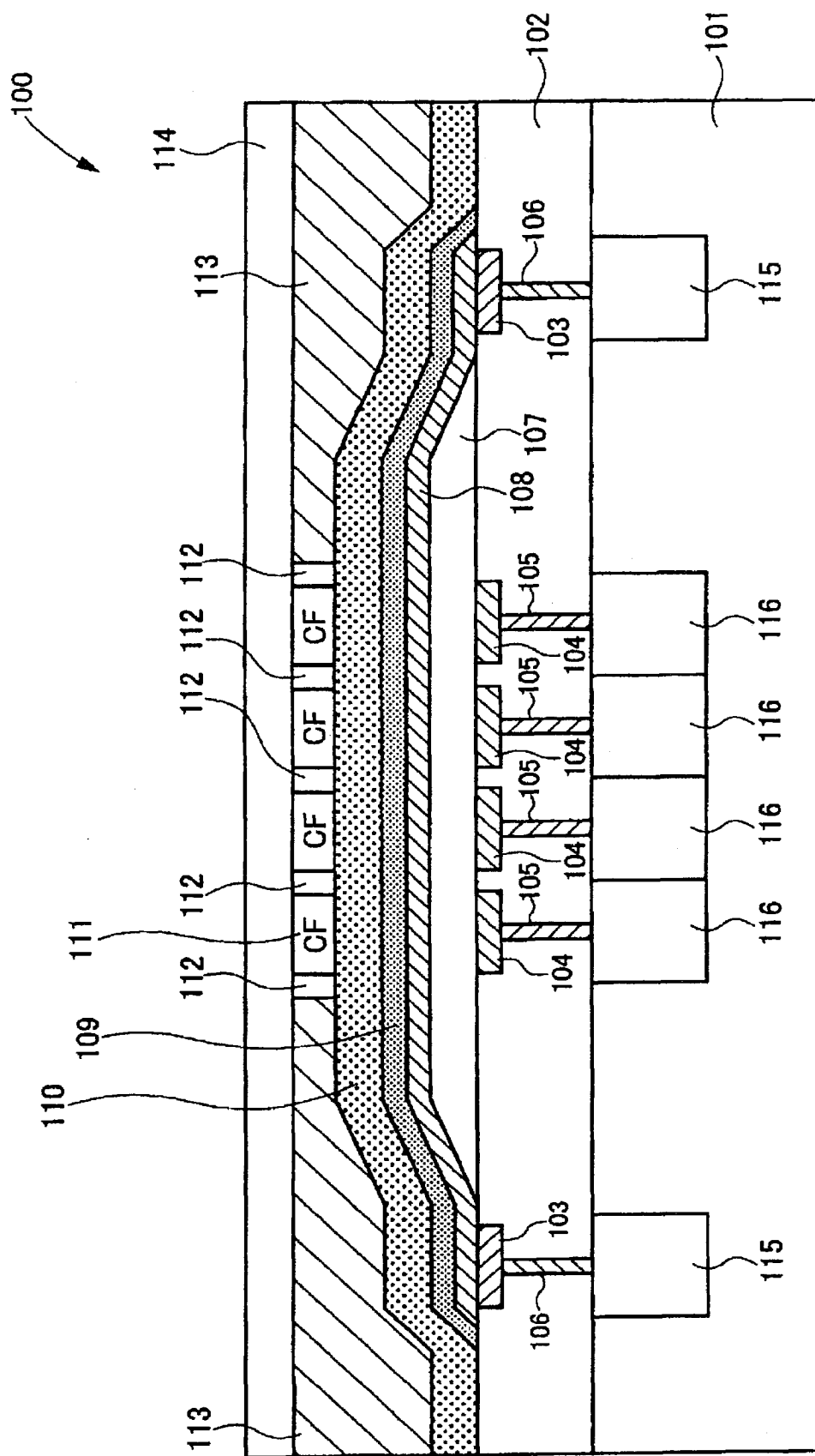


图 1

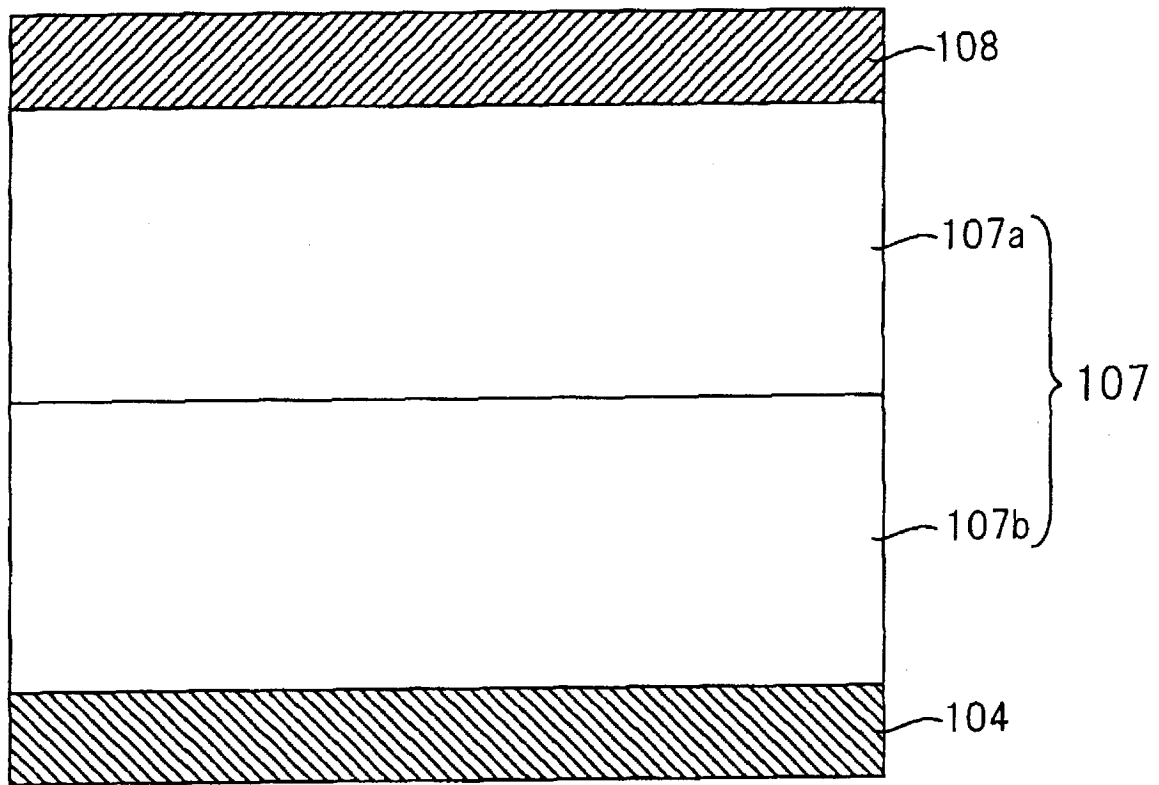


图 2