

(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
2016 年 12 月 15 日(15.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/199632 A1

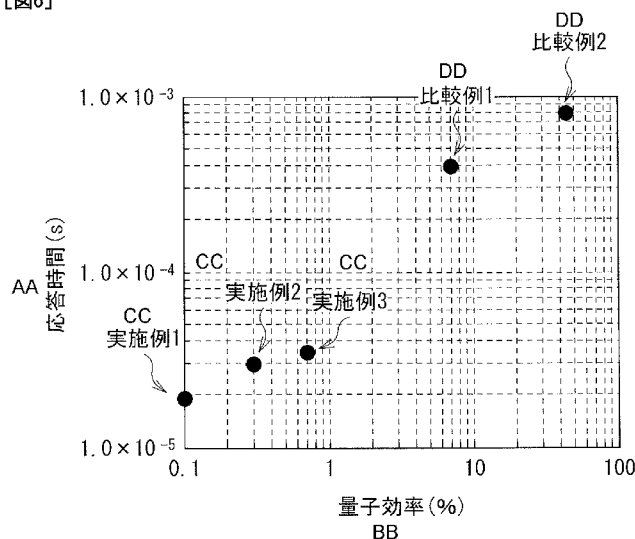
- (51) 国際特許分類:
H01L 27/146 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
H01L 31/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066147
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 1 日(01.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-118105 2015 年 6 月 11 日(11.06.2015) JP
- (71) 出願人: ソニー株式会社(SONY CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南 1 丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 坂東 雅史(BANDO, Masashi); 〒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).
- (74) 代理人: 特許業務法人つばさ国際特許事務所
(TSUBASA PATENT PROFESSIONAL CORPORA-
TION); 〒1600022 東京都新宿区新宿 1 丁目 1 5
番 9 号 さわだビル 3 階 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, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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),

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, METHOD FOR MANUFACTURING PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, AND SOLID-STATE IMAGING DEVICE

(54) 発明の名称: 光電変換素子、光電変換素子の製造方法および固体撮像装置

[図6]



AA... RESPONSE TIME
BB... QUANTUM EFFICIENCY
CC... EMBODIMENT
DD... COMPARATIVE EXAMPLE

(57) Abstract: This photoelectric conversion element is provided with: a first electrode; a photoelectric conversion layer provided on the first electrode, the photoelectric conversion layer containing an organic semiconductor having a quantum efficiency of 1% or less; and a second electrode provided on the photoelectric conversion layer.

(57) 要約: この光電変換素子は、第1電極と、第1電極上に設けられると共に、量子効率が1%以下である有機半導体を含む光電変換層と、光電変換層上に設けられた第2電極とを備えたものである。

WO 2016/199632 A1

WO 2016/199632 A1



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))

明 細 書

発明の名称：

光電変換素子、光電変換素子の製造方法および固体撮像装置

技術分野

[0001] 本開示は、例えばＣＣＤ（Charge Coupled Device）あるいはＣＭＯＳ（Complementary Metal Oxide Semiconductor）イメージセンサなどに用いられる光電変換素子、光電変換素子の製造方法および固体撮像装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、ＣＣＤあるいはＣＭＯＳイメージセンサ等の固体撮像装置において、有機半導体よりなる光電変換層を有する光電変換素子を用いたものが提案されている（例えば、特許文献１～５参照）。この有機半導体を用いた光電変換素子では、カラーフィルタが不要であり、無機半導体を用いたものに比べて、構造や製造プロセスを簡素化できる。

[0003] 特許文献１～３に記載された光電変換素子では、基板上に、下部電極と、有機半導体よりなる光電変換層と、上部電極とがこの順に積層されている。尚、光電変換層と、各電極との間に、電子ブロック層、バッファ層および活性層等の各種中間層が設けられることもある。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献１：特開２０１３－２１９１９０号公報
特許文献２：特開２０１４－０６３９９９号公報
特許文献３：特開２０１４－０７２３２８号公報
特許文献４：特開２００９－２１２４６８号公報
特許文献５：特開２０１２－１３８５８２号公報

発明の概要

[0005] 上記のような有機半導体を用いた光電変換素子では、光電変換層における光応答性が重要である。デジタルカメラなどに用いられる固体撮像素子では

、この光応答性が低いと、動く被写体の撮像時や動画の撮影時に残像が生じてしまう。このため、光応答性の改善が望まれている。

[0006] 特許文献4, 5には、有機半導体を光電変換層に用いた固体撮像素子において、応答性を改善する具体的な手法が提案されている。例えば、特許文献4では、光電変換層が、少なくとも1つの有機化合物半導体で構成され、該光電変換層の正孔移動度を μ_h とし、電子移動度を μ_e としたとき、 $0.1 < \mu_h / \mu_e < 10$ を満たす素子構造が提案されている。また、特許文献5では、光電変換層が、少なくとも1つの有機化合物半導体で構成され、該光電変換層の正孔移動度を μ_h とし、電子移動度を μ_e としたとき、 $0.1 < \mu_h / \mu_e < 10$ を満たしつつ、正孔移動度 μ_h が $8.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上 $3.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以下であって、かつ、電子移動度 μ_e が $9.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上 $7.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以下に制御する手法が提案されている。これらの手法とは異なる、より簡易な手法の実現が望まれている。

[0007] 光応答性を向上させることが可能な光電変換素子、光電変換素子の製造方法および固体撮像装置を提供することが望ましい。

[0008] 本開示の一実施の形態の光電変換素子は、第1電極と、第1電極上に設けられると共に、量子効率が1%以下である有機半導体を含む光電変換層と、光電変換層上に設けられた第2電極とを備えたものである。

[0009] 本開示の一実施の形態の光電変換素子の製造方法は、第1電極上に、量子効率が1%以下である有機半導体を含む光電変換層を形成し、光電変換層上に、第2電極を形成するものである。

[0010] 本開示の一実施の形態の固体撮像装置は、上記本開示の一実施の形態の光電変換素子を有するものである。

[0011] 本開示の一実施の形態の光電変換素子および光電変換素子の製造方法ならびに固体撮像装置では、光電変換層に含まれる有機半導体の量子効率が1%以下である。ここで、1つの有機半導体から構成される単層膜の（有機半導体単独の）量子効率が高いと、該単層膜ではエネルギー準位が拡がり易い。

即ち、HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 準位あるいはLUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 準位が乱雑に分布し、光吸収によって励起子の解離が促進され易い。一方で、励起子解離後の自由キャリアの伝導においては、エネルギー準位が乱雑に分布している場合、キャリア伝導の活性化エネルギーが大きくなり、自由キャリアが伝導しにくい。即ち、光電変換層に含まれる有機半導体のエネルギー準位の乱雑さは量子効率に影響を与え、量子効率が低い（量子効率が1%以下の）有機半導体では、自由キャリアが伝導し易い。

[0012] 本開示の一実施の形態の光電変換素子および光電変換素子の製造方法ならびに固体撮像装置によれば、光電変換層が、量子効率が1%以下である有機半導体を含むようにしたので、有機半導体において、エネルギー準位の拡がりを抑え、自由キャリアを伝導させ易くすることができる。よって、光応答性を向上させることが可能となる。

[0013] 尚、上記内容は本開示の一例である。本開示の効果は、上述したものに限らず、他の異なる効果であってもよいし、更に他の効果を含んでいてもよい。

図面の簡単な説明

[0014] [図1A]本開示の一実施の形態に係る固体撮像装置の機能ブロック図である。

[図1B]図1Aに示した固体撮像装置の搭載される電子機器の構成を表す機能ブロック図である。

[図2]図1Aに示した各画素内の光電変換素子の要部構成を表す断面図である。

[図3]図2に示した光電変換素子の製造方法を説明するための断面図である。

[図4]図3に続く工程を説明するための断面図である。

[図5]図4に続く工程を説明するための断面図である。

[図6]実施例1～3の量子効率と応答時間との関係を表す特性図である。

[図7]適用例（カメラ）の一例を表す機能ブロック図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本開示における実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1. 実施形態（量子効率が１％以下である有機半導体を含む光電変換層を有する光電変換素子および固体撮像素子の例）
2. 実施例（光電変換層にサブフタロシアニン誘導体を用いた実施例）
3. 適用例（カメラの例）

[0016] <実施の形態>

[構成]

図１Ａは、本開示の一の実施形態の固体撮像装置（固体撮像装置１）の機能構成を表したものである。図１Ｂは、固体撮像装置１が搭載される電子機器の構成を表したものである。固体撮像装置１は、例えばＣＣＤまたはＣＭＯＳイメージセンサなどである。図１Ｂに示した電子機器では、例えばレンズ群１４０、固体撮像装置１、デジタルシグナルプロセッサ（ＤＳＰ：Digital Signal Processor）１４１、フレームメモリ１４２、表示装置１４３、記録装置１４４、操作系１４５および電源系１４６を含んで構成されている。これらのうち、ＤＳＰ１４１、フレームメモリ１４２、表示装置１４３、記録装置１４４、操作系１４５および電源系１４６は、バスライン１４７により電氣的に接続されている。

[0017] 固体撮像装置１は、例えば半導体基板（例えばシリコン半導体基板）上に、撮像領域１ａと、垂直駆動回路１３１と、カラム信号処理回路１３３と、水平駆動回路１３４と、出力回路１３６と、制御回路１３０とを有している。撮像領域１ａには、後述の光電変換素子１０を含む複数の画素Ｐが、２次元アレイ状に配置されている。尚、垂直駆動回路１３１、カラム信号処理回路１３３、水平駆動回路１３４、出力回路１３６、および制御回路１３０等の回路は、固体撮像装置において用いられる様々な回路から構成することができる。尚、この固体撮像装置１は、いわゆる表面照射型であってもよいし、いわゆる裏面照射型であってもよい。また、必要に応じて、画素Ｐへの光の入射を制御するためのシャッター装置が配置されても構わない。

- [0018] 垂直駆動回路 131 は、例えば、シフトレジスタによって構成され、撮像領域 1a の各画素 P を行単位で順次垂直方向に選択走査するものである。垂直駆動回路 131 によって選択走査された画素行の各画素 P から出力された画素信号（受光量に応じて生成した電流に基づく信号）は、垂直信号線 132 を介してカラム信号処理回路 133 に送られる。
- [0019] カラム信号処理回路 133 は、例えば、画素列毎に配置されており、1 行分の画素 P から出力される信号に対し、画素 P 毎に黒基準画素（例えば撮像領域 1a の周辺領域に形成されている）からの信号を用いて、例えばノイズ除去および信号増幅等の信号処理を行うものである。カラム信号処理回路 133 の出力段には水平選択スイッチが設けられ、この水平選択スイッチを介して、カラム信号処理回路 133 と水平信号線 135 とが接続されている。
- [0020] 水平駆動回路 134 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 133 の各々を順次選択し、カラム信号処理回路 133 の各々から信号を水平信号線 135 に出力するものである。
- [0021] 出力回路 136 は、水平信号線 135 から順次供給される信号に対し、信号処理を施して出力するものである（出力信号 V_{out} を生成するものである）。
- [0022] 制御回路 130 は、例えば垂直同期信号、水平同期信号およびマスタクロックに基づいて、垂直駆動回路 131、カラム信号処理回路 133 および水平駆動回路 134 の動作の基準となるクロック信号および制御信号を生成するものである。生成されたクロック信号および制御信号は、垂直駆動回路 131、カラム信号処理回路 133 および水平駆動回路 134 に入力される。
- [0023] 撮像領域 1a は、例えば行列状に 2 次元配置された複数の画素 P を有している。この画素 P には、例えば画素行ごとに画素駆動線 L_{read} （具体的には行選択線およびリセット制御線など）が配置され、画素列ごとに垂直信号線 132 が配置されている。画素駆動線 L_{read} は、画素からの信号読み出しのための駆動信号を供給するものである。画素駆動線 L_{read} の一端は、垂直駆

動回路 1 3 1 の各行に対応した出力端に接続されている。撮像領域 1 a の詳細構成については後述する。

[0024] 各画素 P には、詳細は後述するが、有機半導体を用いた光電変換素子が形成されている。撮像領域 1 a の光入射側には、オンチップレンズおよび保護膜などが設けられていてもよい。また、有機半導体を用いた光電変換素子では、カラーフィルタは、必要に応じて、設けられていてもよいし、設けられていなくともよい。例えば、光電変換材料の選択により、光電変換層自体をカラーフィルタとしても機能させることが可能である。このような場合には、カラーフィルタを配設しなくとも色分離が可能である。あるいは、画素 P の光入射側にカラーフィルタを配置する場合には、例えば赤色、緑色、青色、シアン色、マゼンダ色および黄色等のうちの 1 または複数の波長を透過させる周知のカラーフィルタを用いることができる。

[0025] 図 2 は、撮像領域 1 a の各画素に形成される光電変換素子（光電変換素子 1 0）の要部構成を模式的に表したものである。光電変換素子 1 0 は、支持基板 1 1 上に、第 1 電極（画素電極）1 2 と、光電変換層 1 3 と、第 2 電極 1 4 とをこの順に備えたものである。尚、光電変換素子 1 0 では、光電変換層 1 3 の第 1 電極 1 2 側と第 2 電極 1 4 側との両方（上下の両方）から光が入射可能に構成されている。但し、光の入射方向は特に限定されるものではなく、第 1 電極 1 2 側からのみ光入射が可能な構成であってもよいし、第 2 電極 1 4 側からのみ光入射が可能な構成であっても構わない。

[0026] 支持基板 1 1 は、ガラス、プラスチックまたはシリコンなどの材料から構成されている。基板材料は特に限定されないが、第 1 電極 1 2 側から光を入射させる場合には、可視光領域において透明性を有する材料が選択される。第 1 電極 1 2 側から光を入射させない場合には、支持基板 1 1 をシリコン半導体基板から構成し、このシリコン半導体基板に上述した駆動回路等を設けておき、このシリコン半導体基板に光電変換素子 1 0 を積層した構造とすることもできる。

[0027] 第 1 電極 1 2 は、透明導電膜および金属などの導電性を有する材料から構

成されている。第1電極12側から光を入射させる場合には、この第1電極12の構成材料は、可視光領域において透明性を有する透明導電膜が選択される。透明導電膜としては、例えば酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム・ガリウム・亜鉛（IGZO）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、二酸化イリジウム（IrO₂）、二酸化チタン（TiO₂）および二酸化錫（SnO₂）のうちの少なくとも1つを含んで構成された透明導電膜が挙げられる。金属材料としては、例えばアルミニウム（Al）が挙げられる。

[0028] 光電変換層13は、少なくとも1種の有機半導体を含んで構成されている。望ましくは、異種の材料、具体的には正孔輸送性材料（ドナー性材料）と電子輸送性材料（アクセプタ材料）とを含んで構成される。正孔輸送性材料と電子輸送性材料との混合によりバルクヘテロ接合（バルクヘテロ構造）が形成され、光電変換効率を高めることができるためである。正孔輸送性材料と電子輸送性材料とは、例えば光電変換層13において積層または混合して形成されている。有機半導体としては、様々な有機顔料を用いることができるが、一例としては、サブフタロシアニン誘導体、キナクリドン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキサジアゾール誘導体、スチルベン誘導体、ペリレン誘導体、テトラシアノキノジメタン誘導体、フェナントロリン誘導体、ナフタレン誘導体、ピレン誘導体、およびフルオランテン誘導体などが挙げられる。また、金属錯体色素などが用いられてもよい。更に、光電変換層13には、顔料以外にも、フラーレン（C₆₀）およびBCP（Bathocuproine）等の他の有機材料が積層されていてもよい。この光電変換層13の膜厚は、特に限定されないが、例えば50nm以上1μm以下である。

[0029] 電子輸送性材料は、上述した材料のうちサブフタロシアニン誘導体を含むことが望ましい。このときの正孔輸送性材料は、例えば2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン（2,9-di-tert-butylquinacridon）またはN-メチルキナクリドン（N-methylquinacridone）などのキナクリドン誘導体を含む。

[0030] この光電変換層13では、少なくとも1種の有機半導体、例えば電子輸送

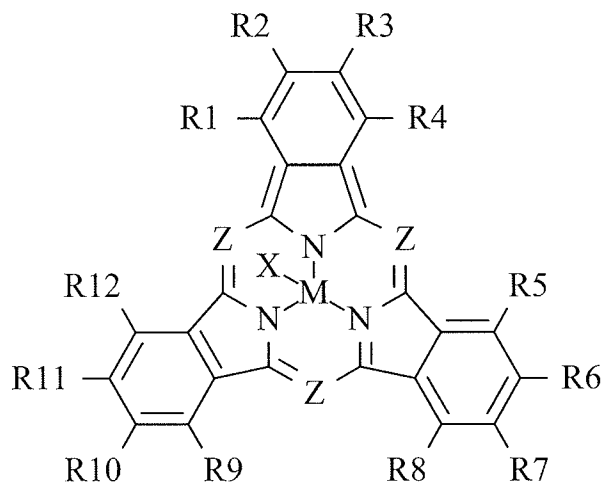
性材料の量子効率が1%以下である。より望ましくは、0.1%以上0.7%以下である。ここでの量子効率は、有機半導体そのものが持つ（有機半導体単独の）量子効率であり、該有機半導体の単層膜において得られる量子効率である。尚、量子効率 n は、入射する光子数に対して発生するキャリア数の比であり、以下の式（A）で表すことができる。但し、 h をプランク定数、 c を真空中の光速、 q を電子電荷、 λ を波長、 I を電流、 P を光出力とする。

$$n = \{ (hc) / (q\lambda) \} \cdot (I/P) \quad \dots\dots\dots (A)$$

[0031] 電子輸送性材料としては、例えば以下の化1の一般式で表されるサブフタロシアニン誘導体がいられることが望ましい。但し、 $R_1 \sim R_{12}$ はそれぞれ、例えば、水素原子（H）、ハロゲン原子（F, Cl, Br, I）、直鎖、分岐または環状のアルキル基、フェニル基、直鎖または縮環をもつ芳香環基、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、ハロゲン化物の基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリアルシリル基、チオアルキル基、チオアリアル基、アリアルスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、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、カルボキシ基、カルボキシイミド基、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、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基、グリシジル基、アジリジン環、イソシアネート基、共役ジエンの基、酸無水物の基、酸塩化物の基、カルボニル基、水酸基、アミド基、クロロメチル基、エステル基、ホルミル基、ニトリル基、カルボジイミド基およびオキサゾリン基よりなる群のうちのいずれかを含む。 M は、ホウ素（B）、2価の金属および3価の金属のいずれかを含む。 X は、アニオン性基および上記 $R_1 \sim R_{12}$ と同様の置換基の群のうちのいずれかを含む。 Z は、窒素（N）、CH、またはCHのうちの水素を、上記 $R_1 \sim R_{12}$ と同様の置換基の群のうちのいずれかで置換したものである。

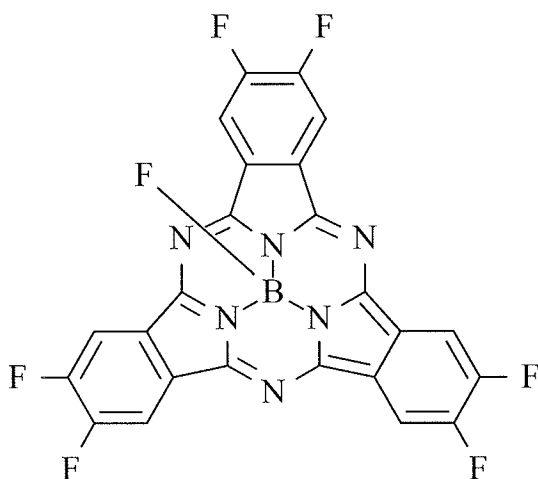
[0032]

[化1]

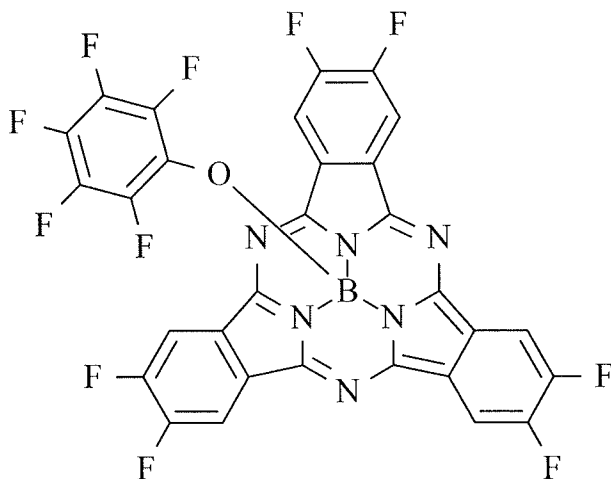


[0033] また、より望ましくは、電子輸送性材料として、以下の化2、化3および化4の一般式で表されるサブフタロシアニン誘導体が用いられる。即ち、上記の化1の一般式において、R1、R4、R5、R8、R9、R12を水素原子とし、R2、R3、R6、R7、R10、R11をフッ素原子としたものである。更に、化2では、Mがホウ素、Xがフッ素、Zが窒素である。化3では、Mがホウ素、Xがフッ素で置換されたフェノール、Zが窒素である。化4では、Mがホウ素、Xが塩素、Zが窒素である。

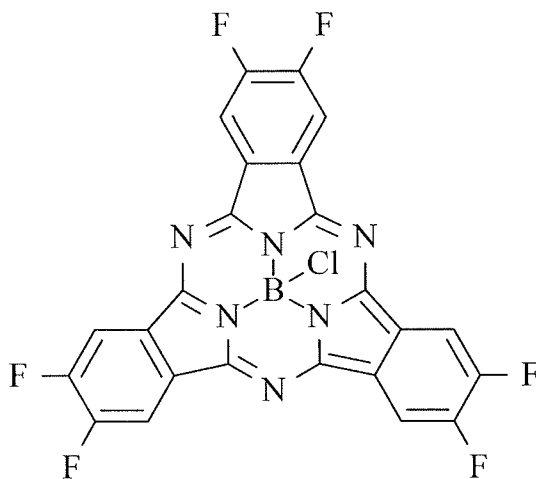
[0034] [化2]



[0035] [化3]



[0036] [化4]

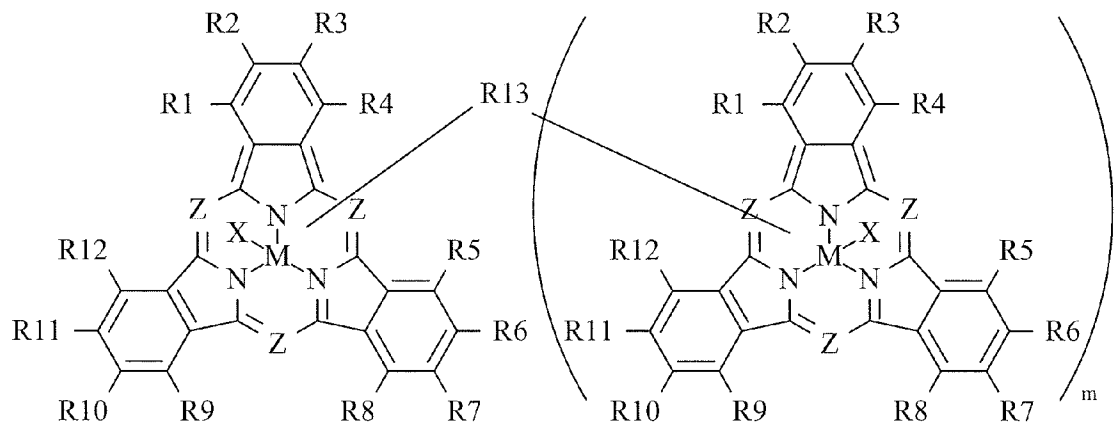


[0037] 上記のような化1ないし化4で表されるサブフタロシアニン誘導体では、それぞれの単独の量子効率が低く（1％以下）、これにより、詳細は後述するが、励起子の解離後の自由キャリアが伝導し易くなり、結果として光応答性を向上させることができる。これは、以下の理由による。即ち、化1におけるR2，R3，R6，R7，R10，R11を、フッ素原子とすることにより、分子間相互作用が弱まり、これによってアモルファス性が高まるためと考えられる。アモルファス性をもつ有機半導体では、多結晶あるいは微結

晶のように粒界を多く含むものに比べ、エネルギー準位が乱雑になりにくい。

[0038] また、上記化1のR1～R12は、縮合脂肪族の環または縮合芳香族の環の一部であってもよい、それらの環は、炭素以外の1個または複数の原子を含んでいてもよい。更には、以下の化5の一般式で表されるように、2つ以上のサブフタロシアニン誘導体を含んでいてもよい、または1つのサブフタロシアニン誘導体と、サブポルフィリン環とが結合した構造を有していてもよい。尚、R13は、Mを介して、または、R1～R12のいずれかの部位を介して、1つ以上のサブフタロシアニン誘導体またはサブポルフィリン環と結合可能な置換基（上記R1～R12と同様の置換基の群のうちのいずれか）である。

[0039] [化5]



[0040] 第2電極14は、透明導電膜および金属などの導電性を有する材料から構成されている。第2電極14側から光を入射させる場合には、この第2電極14の構成材料は、可視光領域において透明性を有する透明導電膜が選択される。透明導電膜としては、例えば酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム・ガリウム・亜鉛（IGZO）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、二酸化イリジウム（IrO₂）、二酸化チタン（TiO₂）および二酸化錫（SnO₂）のうちの少なくとも1つを含んで構成された透明導電膜が挙げられる。金属材料としては、例えばアルミニウム（Al）が挙

げられる。尚、この第2電極14側からのみ光を入射させる場合には、支持基板11および第1電極12の材料は特に限定されない。

[0041] [製造方法]

図3～図5は、図2に示した光電変換素子10の製造方法について説明するための模式図である。光電変換素子10は、例えば次のようにして製造することができる。即ち、まず図3に示したように、上述した材料からなる支持基板11上に、上述した材料（例えばITO）よりなる第1電極12を、例えばスパッタ法により、100nm程度の膜厚で成膜する。その後、例えばフォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより第1電極12をパターンニングする。

[0042] 続いて、図4に示したように、第1電極12上に、光電変換層13を形成する。具体的には、例えば抵抗加熱型真空蒸着装置を用いた蒸着によって、例えば上述したような正孔輸送性材料と電子輸送性材料とを混合したものを、第1電極12上に、例えば100nmの膜厚で成膜する。

[0043] 光電変換層13は、使用する材料にもよるが、上記のような抵抗加熱型の真空蒸着法の他にも、様々な手法で形成することができる。例えば、塗布法、物理的气相成長法（PVD法）、MOCVD法を含む各種の化学的气相成長法（CVD法）を挙げることができる。塗布法としては、例えば、スピンコート法、浸漬法、キャスト法、スクリーン印刷法、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、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およびカレンダーコーター法が挙げられる。尚、塗布法では、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または極性の低い有機溶媒を用いることができる。また、PVD法として、真空蒸着法（電子ビーム加熱法、抵抗加熱法、フラッシュ蒸着等）、プラズマ蒸着法、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、イオンビームスパッタリング法、バイアスパッタリング法等）、イオンプレーティング法（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、反応性イオンプレーティング法等）を挙げることができる。

[0044] その後、図5に示したように、光電変換層13上に、上述した材料（例えばAl）よりなる第2電極14を、例えば真空蒸着法により、膜厚100nmで形成する。これにより、図2に示したバルクヘテロ接合をもつ光電変換層13を有する光電変換素子10を製造することができる。

[0045] [効果]

本実施の形態の固体撮像装置1では、撮像領域1aに入射した光は、各画素Pの光電変換素子10において光電変換される。具体的には、光電変換素子10に入射した光は、例えば第1電極12を透過して（あるいは第2電極14を透過して）、光電変換層13に到達する。光電変換層13では、電子と正孔の対（励起子）が発生し、それらのうちの一方（例えば電子）が、信号電荷として垂直信号線132へ読み出される。読み出された信号は、水平信号線135を通じて外部に出力される。あるいは、図1Bに示したDSP141等に入力され、記録装置144に保持されてもよい。このようにして、固体撮像装置1では、光電変換による電気信号を取得することができる。

[0046] 上記のような有機半導体を用いた光電変換層13では、その光応答性の向上が望まれている。ここで、有機半導体薄膜では、その有機半導体単独の量子効率が低いと、該膜中においてエネルギー準位が拡がり易い。即ち、HOMO（Highest Occupied Molecular Orbital）準位あるいはLUMO（Lowest Unoccupied Molecular Orbital）準位が乱雑に分布し、光吸収によって励起子の解離が促進され易い。

[0047] 一方で、励起子解離後の自由キャリアの伝導においては、エネルギー準位が乱雑に分布していると、キャリア伝導の活性化エネルギーが大きくなり、

キャリア伝導を阻害する。したがって、光電変換層 13 に含まれる有機半導体の材料そのものも量子効率が低いこと、具体的には 1 % 以下であることが望ましく、これにより、エネルギー準位が乱雑に分布しにくくなると考えることができる。即ち、光電変換層に含まれる有機半導体のエネルギー準位の乱雑さは量子効率に影響を与え、量子効率が低い（量子効率が 1 % 以下の）有機半導体では、自由キャリアが伝導し易い。これが、光応答性の向上につながる。

[0048] また、光電変換層 13 が電子輸送性材料と正孔輸送性材料とを有し、これらのうちの電子輸送性材料の量子効率を 1 % 以下とすることで、光応答性を効果的に向上させることができる。これは、次のような理由による。即ち、正孔および電子が対となって発生する光電変換素子における光応答性は、正孔および電子のうちのキャリア移動度が遅いキャリア種に影響を受ける。したがって、光電変換素子の応答性は、正孔移動度と電子移動度とのバランスではなく、応答性の低い方のキャリア種によって決定される。例えば、光応答性が、電子移動度の影響を受け易い場合には、電子輸送性材料の量子効率を低くすることが望ましい。

[0049] ところで、光電変換素子 10 では、上記のような光応答性に加え、光電変換層 13 全体の量子効率（以下、感度とする）も重要なファクターである。上述のように、励起子解離後の自由キャリアの伝導においては、エネルギー準位が乱雑に分布していると、キャリア伝導の活性化エネルギーが大きくなり、キャリア伝導を阻害する。つまり、光応答性と感度とは、トレードオフの関係にある。

[0050] したがって、光電変換層 13 における有機半導体の量子効率を低くする（1 % 以下とする）ことで、上述のように光応答性を向上させることができるが、その一方で、量子効率の低い有機半導体を光電変換層 13 に単独で用いると、感度の低下につながる。

[0051] これに対し、本実施の形態では、光電変換層 13 が異種材料によるバルクヘテロ接合を有している。これにより、光電変換層 13 全体の感度を高める

、あるいは感度の低下を抑制させることが可能である。これは、次のような理由による。即ち、一般に、光電変換層 13 では、光吸収後に生じる励起子は強く束縛されており、室温程度のエネルギーでは自由キャリアは生成されにくい。このため、エネルギーレベルの異なる異種材料（正孔輸送性材料および電子輸送性材料）を接合（バルクヘテロ接合）させることで、ヘテロ界面において励起子の解離を促進させることができる。光電変換層 13 を構成する分子間のエネルギー差が、自由キャリアの発生促進につながるのである。また、励起子解離後の正孔はエネルギーレベルの浅い材料の HOMO を伝導し、電子はエネルギーレベルが深い材料の LUMO を伝導する。このように、異種材料をバルクヘテロ接合させても、自由キャリアの伝導に影響を与えにくい（応答性に影響しにくい）。

[0052] よって、光電変換層 13 が電子輸送性材料と正孔輸送性材料とのバルクヘテロ接合を含むことで、光電変換層 13 全体の量子効率（感度）を高めつつ、光応答性を向上させることができる。本来トレードオフの関係にある 2 つの特性の向上を実現することが可能となる。

[0053] 以上説明したように本実施の形態では、光電変換層 13 に含まれる有機半導体の量子効率が 1 % 以下であることにより、その有機半導体においてエネルギー準位の分布の広がりを抑え、自由キャリアを伝導させ易くすることができる。よって、光応答性を向上させることが可能となる。

[0054] <実施例>

（実施例 1）

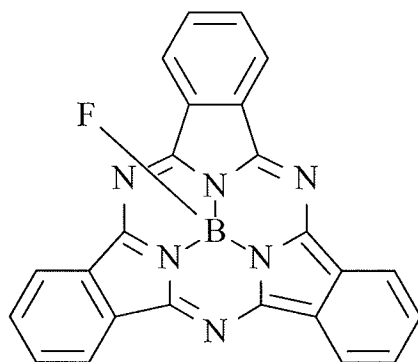
図 2 に示した光電変換素子 10 において、光電変換層 13 として、上記化 2 に示したサブフタロシアニン誘導体を用いた場合の応答時間を測定した。測定用の光電変換素子 10 としては、石英よりなる支持基板 11 上に、ITO よりなる第 1 電極と、光電変換層 13 と、Al よりなる第 2 電極 14 とこの順に形成したものを用いた。光電変換層 13 としては、サブフタロシアニン誘導体（化 2）を真空蒸着法により 100 nm 成膜した。また、サブフタロシアニン誘導体（化 2）の量子効率（%）は、第 1 電極 12 に、-5.0

$\times 10^5$ (V/cm) (-5.0×10^5 (V/cm)) を印加した状態で、光電流密度が 1 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) となるときの光量において算出した。また、応答時間 (s) は、第 1 電極 12 に、 -5.0×10^5 (V/cm) を印加した状態で、光電流密度が 1 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) となるように、励起波長 530nm で光照射を行い、光照射を終了してから光電流密度が 0.1 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) まで減衰するまでの時間 (すなわち光電流が光照射時の 10% まで減衰するまでの時間) とした。

[0055] 上記測定を行った結果、サブフタロシアニン誘導体 (化 2) の量子効率 は 0.1% であり、応答時間は 1.9×10^{-5} (s) となった。

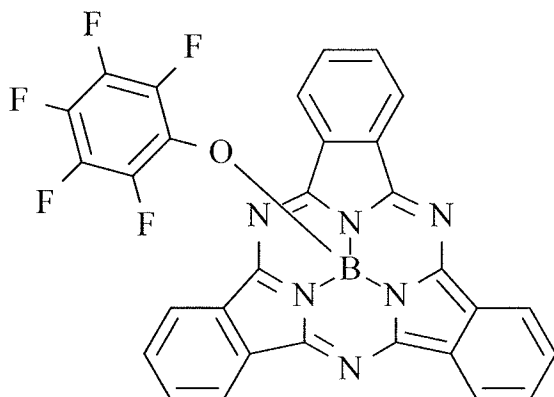
[0056] また、実施例 1 の比較例 (比較例 1) として、以下の化 6 の一般式で表されるサブフタロシアニン誘導体を用いた素子を作製した。更に、実施例 1 の比較例 (比較例 2) として、以下の化 7 の一般式で表されるサブフタロシアニン誘導体を用いた素子を作製した。尚、これらの比較例 1, 2 においても、光電変換層に用いる有機半導体が異なること以外は、上記実施例 1 と同様にして素子を作製し、量子効率および応答時間を測定した。

[0057] [化 6]



[0058]

[化7]



[0059] 測定の結果、比較例 1 のサブフタロシアニン誘導体（化 6）の量子効率は 7 % であり、応答時間は 4.0×10^{-4} (s) となった。比較例 2 のサブフタロシアニン誘導体（化 7）の量子効率は 44 % であり、応答時間は 8.0×10^{-4} (s) となった。このように、実施例 1 では、比較例 1, 2 に比べ、応答時間を短くすることが出来た。

[0060] （実施例 2）

図 2 に示した光電変換素子 10 において、光電変換層 13 として、上記化 3 に示したサブフタロシアニン誘導体を用いた場合の応答時間を測定した。光電変換層 13 に用いる有機半導体が異なること以外は、上記実施例 1 と同様にして素子を作製し、量子効率および応答時間を測定した。

[0061] 上記測定を行った結果、サブフタロシアニン誘導体（化 3）の量子効率は 0.3 % であり、応答時間は 3.0×10^{-5} (s) となった。実施例 2 においても、上記比較例 1, 2 に比べ応答時間を短くすることが出来た。

[0062] （実施例 3）

図 2 に示した光電変換素子 10 において、光電変換層 13 として、上記化 4 に示したサブフタロシアニン誘導体を用いた場合の応答時間を測定した。光電変換層 13 に用いる有機半導体が異なること以外は、上記実施例 1 と同様にして素子を作製し、量子効率および応答時間を測定した。

[0063] 上記測定を行った結果、サブフタロシアニン誘導体（化 4）の量子効率は

0.7%であり、応答時間は 3.5×10^{-5} (s)となった。実施例3においても、上記比較例1, 2に比べ応答時間を短くすることが出来た。

[0064] 実施例1～3および比較例1, 2の応答時間を図6に示す。光電変換層13に量子効率1%以下の有機半導体を用いた実施例1～3では、量子効率が1%よりも大きい有機半導体を用いた比較例1, 2に比べ、応答時間が短いことがわかる。また、この結果から、上記化1の一般式で表されるサブフタロシアニン誘導体の中で、特に上記化2～4の一般式で表される構造、即ちR1, R4, R5, R8, R9, R12を水素原子とし、R2, R3, R6, R7, R10, R11をフッ素原子とした構造を持つことで、量子効率が1%以下となり、光応答性の向上に有利であることがわかる。

[0065] (実施例4)

図2に示した光電変換素子10において、光電変換層13として、電子輸送性材料と正孔輸送性材料とを混合することによりバルクヘテロ接合を形成し、電子輸送性材料として、上記化2に示したサブフタロシアニン誘導体を用いた場合の応答時間を測定した。測定用の光電変換素子10としては、石英よりなる支持基板11上に、ITOよりなる第1電極と、光電変換層13と、Alよりなる第2電極14とこの順に形成したものを用いた。光電変換層13として、サブフタロシアニン誘導体(化2)と、正孔輸送性材料としての2,9-ジ-tert-ブチルキナクリドン(2,9-di-tert-butylquinacridon)とを、蒸着レート1:1で真空蒸着法により100nm成膜した。尚、応答時間(s)は、上記実施例1と同様にして測定した。また、サブフタロシアニン誘導体(化2)の量子効率は、実施例1で記載したように、0.1%である。

[0066] また、実施例4の比較例(比較例3)として、上記化6の一般式で表されるサブフタロシアニン誘導体を電子輸送性材料として用いた素子を作製し、その他の条件は実施例4と同様にして応答時間を測定した。

[0067] 上記測定を行った結果、量子効率0.1%のサブフタロシアニン誘導体(化2)を用いてバルクヘテロ接合を形成した光電変換層13を用いた実施例

4では、応答時間が 4.0×10^{-5} (s)となった。また、比較例3では、 3.5×10^{-4} (s)となった。実施例4では、比較例3に比べ、応答時間を短くすることができた。

[0068] (実施例5)

図2に示した光電変換素子10において、光電変換層13として、電子輸送性材料と正孔輸送性材料とを積層してバルクヘテロ接合を形成し、電子輸送性材料として、上記化3に示したサブフタロシアニン誘導体を用いた場合の応答時間を測定した。測定用の光電変換素子10としては、石英よりなる支持基板11上に、ITOよりなる第1電極と、光電変換層13と、Alよりなる第2電極14とこの順に形成したものをを用いた。第1電極12は、スパッタ法により100nmの厚みで形成した。光電変換層13として、サブフタロシアニン誘導体(化3)と、正孔輸送性材料としてのN-メチルキノクリドン(N-methylquinacridone)とを、蒸着レート1:1で真空蒸着法により100nm成膜した。尚、応答時間(s)は、上記実施例1と同様に測定した。また、サブフタロシアニン誘導体(化3)の量子効率、実施例2で記載したように、0.3%である。

[0069] また、実施例5の比較例(比較例4)として、上記化6の一般式で表されるサブフタロシアニン誘導体を電子輸送性材料として用いた素子を作製し、その他の条件は実施例5と同様にして応答時間を測定した。

[0070] 上記測定を行った結果、量子効率0.3%のサブフタロシアニン誘導体(化3)を用いてバルクヘテロ接合を形成した光電変換層13を用いた実施例5では、応答時間が 2.0×10^{-5} (s)となった。また、比較例4では、 3.0×10^{-4} (s)となった。実施例5では、比較例3に比べ、応答時間を短くすることができた。

[0071] (実施例6)

図2に示した光電変換素子10において、光電変換層13として、電子輸送性材料と正孔輸送性材料とを積層してバルクヘテロ接合を形成し、電子輸送性材料として、上記化4に示したサブフタロシアニン誘導体を用いた場合

の応答時間を測定した。測定用の光電変換素子 10 としては、石英よりなる支持基板 11 上に、ITO よりなる第 1 電極と、光電変換層 13 と、Al よりなる第 2 電極 14 とこの順に形成したものをを用いた。第 1 電極 12 は、スパッタ法により 100 nm の厚みで形成した。光電変換層 13 として、サブフタロシアニン誘導体（化 4）と、正孔輸送性材料としての 2,9-ジ-tert-ブチルキノクリドン（2,9-di-tert-butylquinacridon）とを、蒸着レート 1 : 1 で真空蒸着法により 100 nm 成膜した。尚、応答時間（s）は、上記実施例 1 と同様にして測定した。また、サブフタロシアニン誘導体（化 4）の量子効率、実施例 3 で記載したように、0.7% である。

[0072] 上記測定を行った結果、量子効率 0.7% のサブフタロシアニン誘導体（化 4）を用いてバルクヘテロ接合を形成した光電変換層 13 を用いた実施例 5 では、応答時間が 8.3×10^{-5} (s) となった。実施例 6 においても、比較例 3 に比べ、応答時間を短くすることができた。

[0073] <適用例>

上記実施の形態の固体撮像装置 1 は、例えばデジタルスチルカメラやビデオカメラ等のカメラシステムや、撮像機能を有する携帯電話など、撮像機能を備えたあらゆるタイプの電子機器に適用することができる。図 7 に、その一例として、電子機器 2（カメラ）の概略構成を示す。この電子機器 2 は、例えば静止画または動画を撮影可能なビデオカメラであり、固体撮像装置 1 と、光学系（光学レンズ）310 と、シャッタ装置 311 と、固体撮像装置 1 およびシャッタ装置 311 を駆動する駆動部 313 と、信号処理部 312 とを有する。

[0074] 光学系 310 は、被写体からの像光（入射光）を固体撮像装置 1 の撮像領域 1a へ導くものである。この光学系 310 は、複数の光学レンズから構成されていてもよい。シャッタ装置 311 は、固体撮像装置 1 への光照射期間および遮光期間を制御するものである。駆動部 313 は、固体撮像装置 1 の転送動作およびシャッタ装置 311 のシャッタ動作を制御するものである。信号処理部 312 は、固体撮像装置 1 から出力された信号に対し、各種の信

号処理を行うものである。信号処理後の映像信号Doutは、メモリーなどの記憶媒体に記憶されるか、あるいは、モニタ等に出力される。

[0075] 以上、実施の形態を挙げて説明したが、本開示内容は上記実施の形態等に限定されるものではなく、種々変形が可能である。例えば、上記実施の形態において説明した光電変換素子の層構成は一例であり、更に他の層を備えていてもよい。例えば、光電変換層13と、各電極との間に、電子ブロック層、バッファ層および活性層等の各種中間層が設けられていてもよい。また、各層の材料や厚みも一例であって、上述のものに限定されるものではない。

[0076] また、上記実施の形態等において説明した効果は一例であり、他の効果であってもよいし、更に他の効果を含んでいてもよい。

[0077] 尚、本開示は、以下のような構成であってもよい。

(1)

第1電極と、

前記第1電極上に設けられると共に、量子効率が1%以下である有機半導体を含む光電変換層と、

前記光電変換層上に設けられた第2電極と

を備えた

光電変換素子。

(2)

前記光電変換層は、正孔輸送性材料と電子輸送性材料とのバルクヘテロ接合を含んで構成され、

前記光電変換層における前記電子輸送性材料の量子効率が1%以下である
上記(1)に記載の光電変換素子。

(3)

前記電子輸送性材料はサブフタロシアニン誘導体を含む

上記(2)に記載の光電変換素子。

(4)

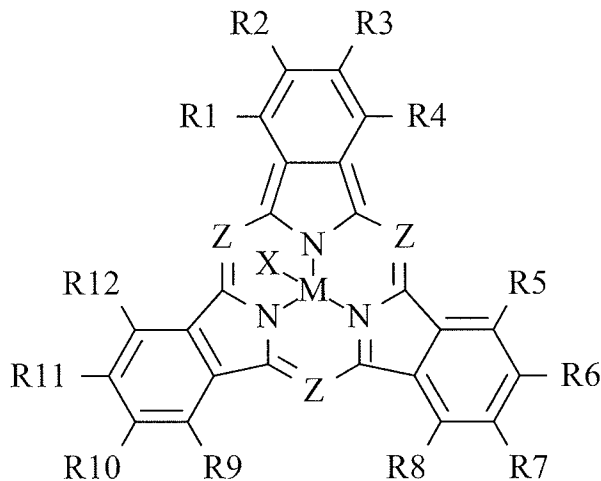
前記サブフタロシアニン誘導体は、以下の化1の一般式で表されるもので

ある

上記（３）に記載の光電変換素子。

（ $R_1 \sim R_{12}$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子（ F , Cl , Br , I ）、直鎖、分岐または環状のアルキル基、フェニル基、直鎖または縮環をもつ芳香環基、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、ハロゲン化物の基、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、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、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、カルボキシ基、カルボキシイミド基、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、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基、グリシジル基、アジリジン環、イソシアネート基、共役ジエンの基、酸無水物の基、酸塩化物の基、カルボニル基、水酸基、アミド基、クロロメチル基、エステル基、ホルミル基、ニトリル基、カルボジイミド基およびオキサゾリン基よりなる群のうちのいずれかを含む。 M は、ホウ素、２価の金属および３価の金属のいずれかを含む。 X は、アニオン性基および上記 $R_1 \sim R_{12}$ と同様の置換基の群のうちのいずれかを含む。 Z は、 N 、 CH 、または CH のうちの水素を、上記 $R_1 \sim R_{12}$ と同様の置換基の群のうちのいずれかで置換したものである。）

[化1]



(5)

前記一般式において、R 1, R 4, R 5, R 8, R 9, R 1 2は水素原子であり、R 2, R 3, R 6, R 7, R 1 0, R 1 1はフッ素原子である

上記(4)に記載の光電変換素子。

(6)

前記量子効率、0.1%以上0.7%以下である

上記(2)～(5)のいずれか1つに記載の光電変換素子。

(7)

前記第1電極および前記第2電極のうち的一方または両方は、透明酸化物半導体である

上記(1)～(6)のいずれか1つに記載の光電変換素子。

(8)

前記透明酸化物半導体は、酸化インジウム錫(I T O)、酸化インジウム・ガリウム・亜鉛(I G Z O)、酸化亜鉛(Z n O)、酸化インジウム亜鉛(I Z O)、酸化イリジウム(I r O₂)、酸化チタン(T i O₂)および酸化錫(S n O₂)のうちの少なくとも1つを含んで構成されている

上記(7)に記載の光電変換素子。

(9)

第1電極上に、量子効率が1%以下である有機半導体を含む光電変換層を形成し、

前記光電変換層上に、第2電極を形成する
光電変換素子の製造方法。

(10)

前記光電変換層は、正孔輸送性材料と電子輸送性材料とのバルクヘテロ接合を含んで構成され、

前記光電変換層における前記電子輸送性材料の量子効率が1%以下である
上記(9)に記載の光電変換素子の製造方法。

(11)

前記電子輸送性材料はサブフタロシアニン誘導体を含む
上記(10)に記載の光電変換素子の製造方法。

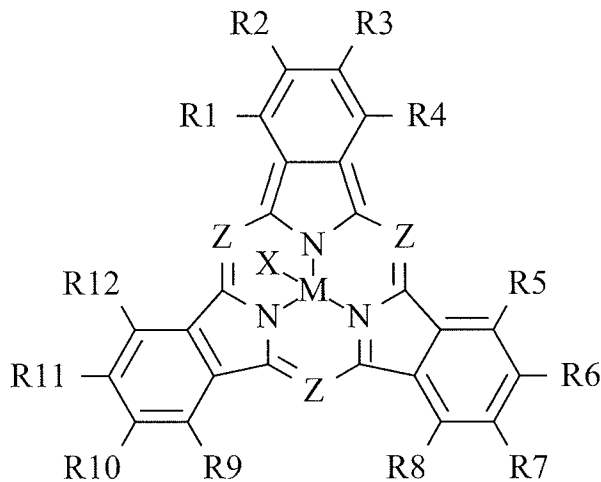
(12)

前記サブフタロシアニン誘導体は、以下の化1の一般式で表されるものである
上記(11)に記載の光電変換素子の製造方法。

(R1～R12はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子(F, Cl, Br, I)、直鎖、分岐または環状のアルキル基、フェニル基、直鎖または縮環をもつ芳香環基、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、ハロゲン化物の基、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、チオアルキル基、チオアリール基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、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、カルボキシ基、カルボキシイミド基、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、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基、グリシジル基、アジリジン環、イソシアネート基、共役ジエンの基、酸無水物の基、酸塩化物の基、カルボニル基、水酸基、アミド基、クロロメチル基、エステル基、ホルミル基、ニトリル基、カルボジイミド基およびオキサゾリン基よりなる群のうちのいずれかを含む。Mは、ホウ素、2価の金属および3価の金属のい

ずれかを含む。Xは、アニオン性基および上記R 1～R 1 2と同様の置換基の群のうちのいずれかを含む。Zは、N、CH、またはCHのうちの水素を、上記R 1～R 1 2と同様の置換基の群のうちのいずれかで置換したものである。）

[化1]



(1 3)

前記一般式において、R 1，R 4，R 5，R 8，R 9，R 1 2は水素原子であり、R 2，R 3，R 6，R 7，R 1 0，R 1 1はフッ素原子である

上記（ 1 2 ）に記載の光電変換素子の製造方法。

(1 4)

前記量子効率、0. 1 %以上0. 7 %以下である

上記（ 1 0 ）～（ 1 3 ）のいずれか1つに記載の光電変換素子の製造方法。

(1 5)

前記第 1 電極および前記第 2 電極のうち的一方または両方は、透明酸化物半導体である

上記（ 9 ）～（ 1 4 ）のいずれか1つに記載の光電変換素子の製造方法。

(1 6)

前記透明酸化物半導体は、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム

・ガリウム・亜鉛（ IGZO ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化インジウム亜鉛（ IZO ）、酸化イリジウム（ IrO_2 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）および酸化錫（ SnO_2 ）のうちの少なくとも1つを含んで構成されている

上記（9）～（15）のいずれか1つに記載の光電変換素子の製造方法。

（17）

第1電極と、

前記第1電極上に設けられると共に、量子効率が1%以下である有機半導体を含む光電変換層と、

前記光電変換層上に設けられた第2電極と

を備えた

光電変換素子を有する固体撮像装置。

[0078] 本出願は、日本国特許庁において2015年6月11日に出願された日本特許出願番号第2015-118105号を基礎として優先権を主張するものであり、この出願のすべての内容を参照によって本出願に援用する。

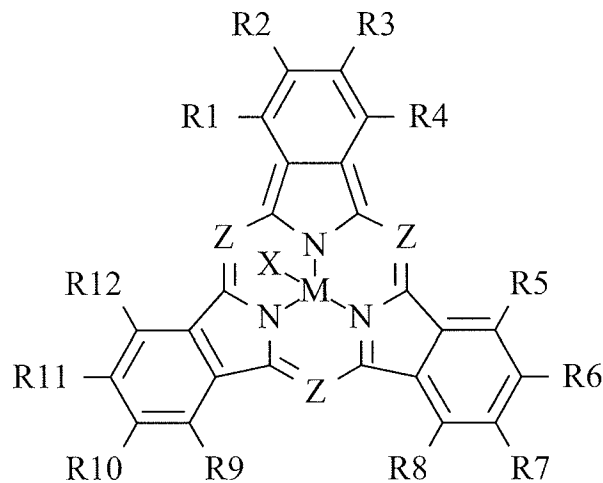
[0079] 当業者であれば、設計上の要件や他の要因に応じて、種々の修正、コンビネーション、サブコンビネーション、および変更を想到し得るが、それらは添付の請求の範囲やその均等物の範囲に含まれるものであることが理解される。

請求の範囲

- [請求項1] 第1電極と、
前記第1電極上に設けられると共に、量子効率が1%以下である有機半導体を含む光電変換層と、
前記光電変換層上に設けられた第2電極と
を備えた
光電変換素子。
- [請求項2] 前記光電変換層は、正孔輸送性材料と電子輸送性材料とのバルクヘテロ接合を含んで構成され、
前記光電変換層における前記電子輸送性材料の量子効率が1%以下である
請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記電子輸送性材料はサブフタロシアニン誘導体を含む
請求項2に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記サブフタロシアニン誘導体は、以下の化1の一般式で表されるものである
請求項3に記載の光電変換素子。
- (R₁～R₁₂はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子(F, Cl, Br, I)、直鎖、分岐または環状のアルキル基、フェニル基、直鎖または縮環をもつ芳香環基、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、ハロゲン化物の基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリアルシリル基、チオアルキル基、チオアリアル基、アリアルスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、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、カルボキシ基、カルボキシイミド基、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、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基、グリシジル基、アジリジン環、イソシアネート基、共役ジエンの基、酸無水物の基、酸塩化物の

基、カルボニル基、水酸基、アミド基、クロロメチル基、エステル基、ホルミル基、ニトリル基、カルボジイミド基およびオキサゾリン基よりなる群のうちのいずれかを含む。Mは、ホウ素、2価の金属および3価の金属のいずれかを含む。Xは、アニオン性基および上記R 1～R 12と同様の置換基の群のうちのいずれかを含む。Zは、N、C H、またはC Hのうちの水素を、上記R 1～R 12と同様の置換基の群のうちのいずれかで置換したものである。）

[化1]



[請求項5] 前記一般式において、R 1、R 4、R 5、R 8、R 9、R 12は水素原子であり、R 2、R 3、R 6、R 7、R 10、R 11はフッ素原子である

請求項4に記載の光電変換素子。

[請求項6] 前記量子効率、0.1%以上0.7%以下である

請求項2に記載の光電変換素子。

[請求項7] 前記第1電極および前記第2電極のうちの一方または両方は、透明酸化物半導体である

請求項1に記載の光電変換素子。

[請求項8] 前記透明酸化物半導体は、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム・ガリウム・亜鉛（IGZO）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化イ

ンジウム亜鉛 (InZnO)、酸化イリジウム (IrO_2)、酸化チタン (TiO_2) および酸化錫 (SnO_2) のうちの少なくとも1つを含んで構成されている

請求項7に記載の光電変換素子。

[請求項9] 第1電極上に、量子効率が1%以下である有機半導体を含む光電変換層を形成し、

前記光電変換層上に、第2電極を形成する
光電変換素子の製造方法。

[請求項10] 前記光電変換層は、正孔輸送性材料と電子輸送性材料とのバルクヘテロ接合を含んで構成され、

前記光電変換層における前記電子輸送性材料の量子効率が1%以下である

請求項9に記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項11] 前記電子輸送性材料はサブフタロシアニン誘導体を含む
請求項10に記載の光電変換素子の製造方法。

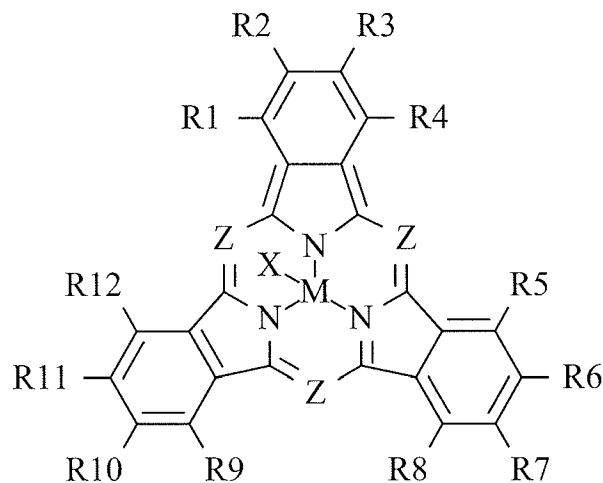
[請求項12] 前記サブフタロシアニン誘導体は、以下の化1の一般式で表されるものである

請求項11に記載の光電変換素子の製造方法。

($R_1 \sim R_{12}$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子 (F, Cl, Br, I)、直鎖、分岐または環状のアルキル基、フェニル基、直鎖または縮環をもつ芳香環基、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、ハロゲン化物の基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリアルシリル基、チオアルキル基、チオアリアル基、アリアルスルホニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、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、カルボキシ基、カルボキシイミド基、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、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基、グリシジル基、アジリジン

環、イソシアネート基、共役ジエンの基、酸無水物の基、酸塩化物の基、カルボニル基、水酸基、アミド基、クロロメチル基、エステル基、ホルミル基、ニトリル基、カルボジイミド基およびオキサゾリン基よりなる群のうちのいずれかを含む。Mは、ホウ素、2価の金属および3価の金属のいずれかを含む。Xは、アニオン性基および上記R1～R12と同様の置換基の群のうちのいずれかを含む。Zは、N、CH、またはCHのうちの水素を、上記R1～R12と同様の置換基の群のうちのいずれかで置換したものである。）

[化1]



[請求項13] 前記一般式において、R1、R4、R5、R8、R9、R12は水素原子であり、R2、R3、R6、R7、R10、R11はフッ素原子である

請求項12に記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項14] 前記量子効率、0.1%以上0.7%以下である

請求項10に記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項15] 前記第1電極および前記第2電極のうちの一方または両方は、透明酸化物半導体である

請求項9に記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項16] 前記透明酸化物半導体は、酸化インジウム錫（ITO）、酸化イン

ジウム・ガリウム・亜鉛（ IGZO ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化インジウム亜鉛（ IZO ）、酸化イリジウム（ IrO_2 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）および酸化錫（ SnO_2 ）のうちの少なくとも1つを含んで構成されている

請求項15に記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項17]

第1電極と、

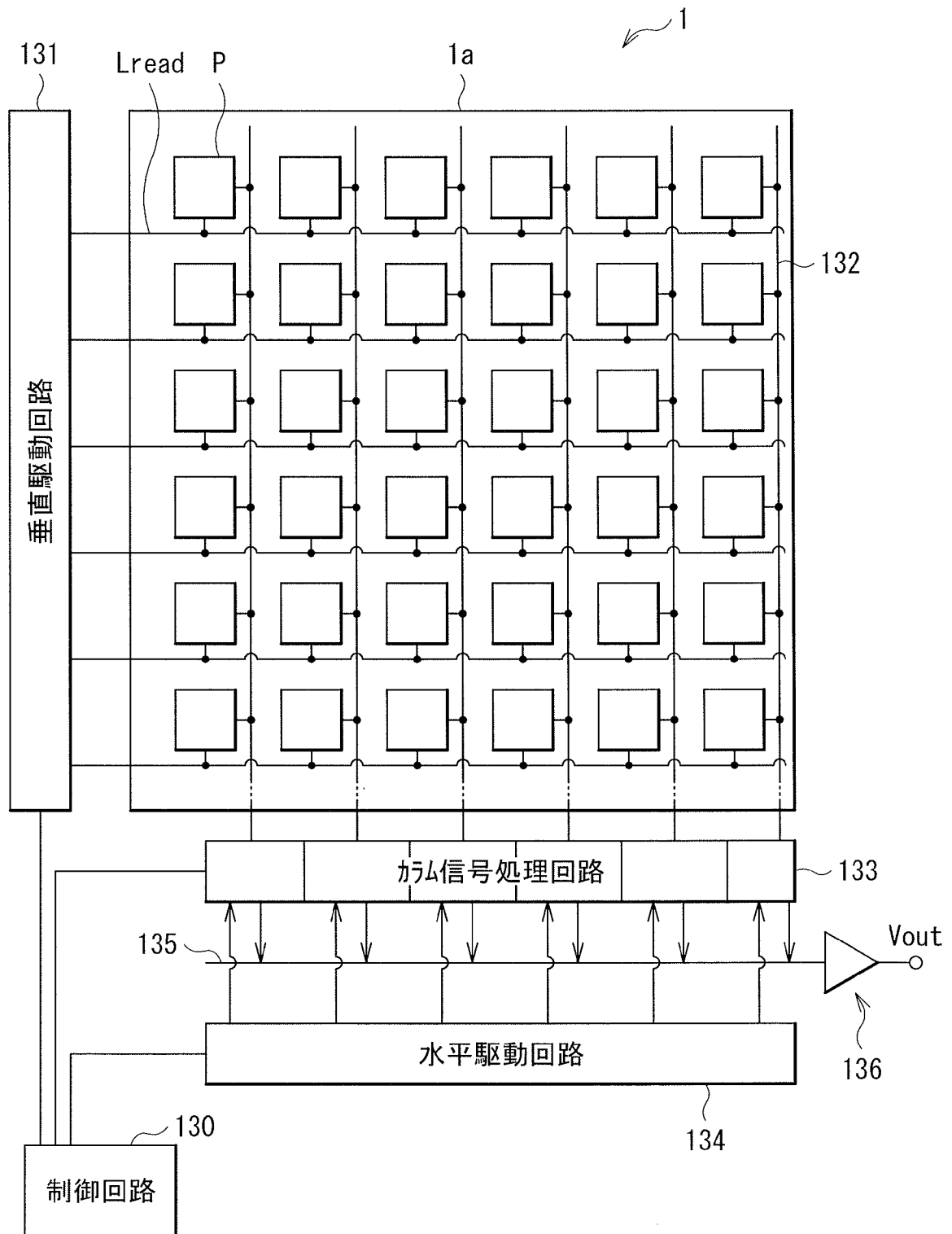
前記第1電極上に設けられると共に、量子効率が1%以下である有機半導体を含む光電変換層と、

前記光電変換層上に設けられた第2電極と

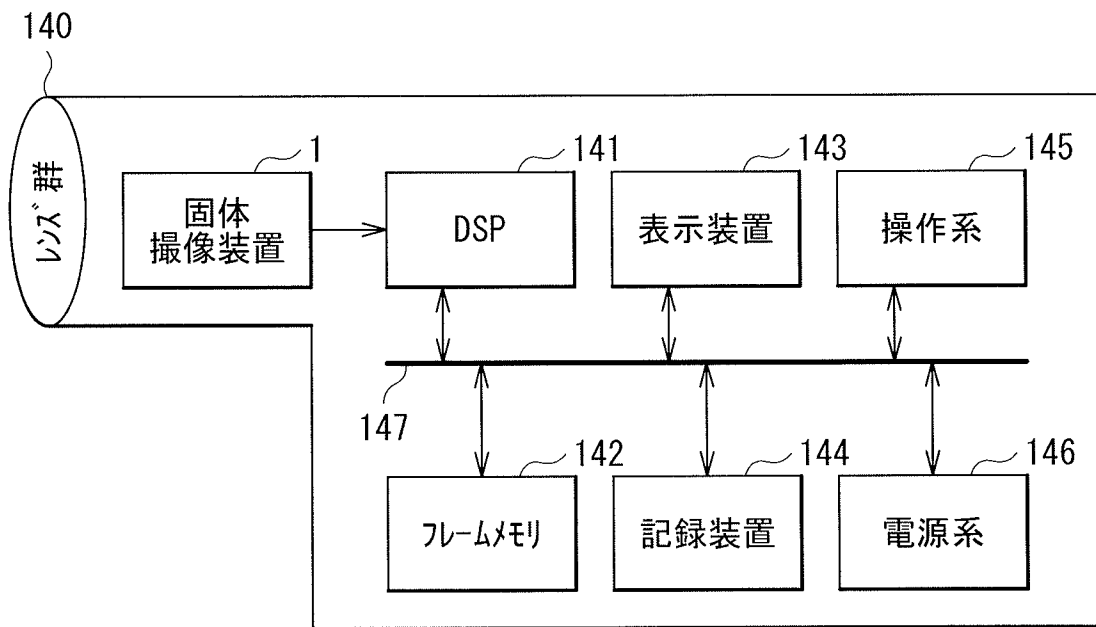
を備えた

光電変換素子を有する固体撮像装置。

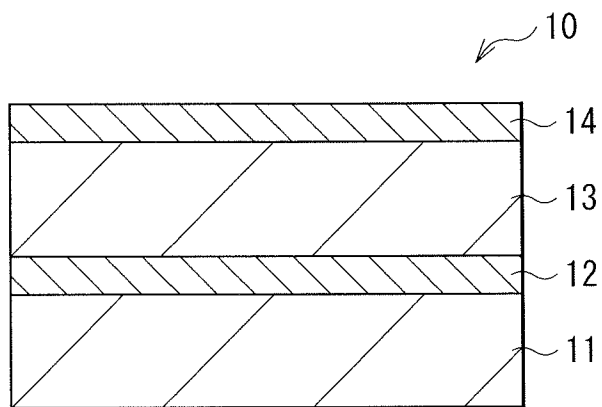
[図1A]



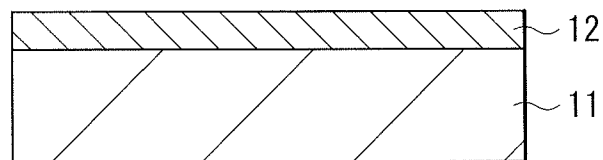
[図1B]



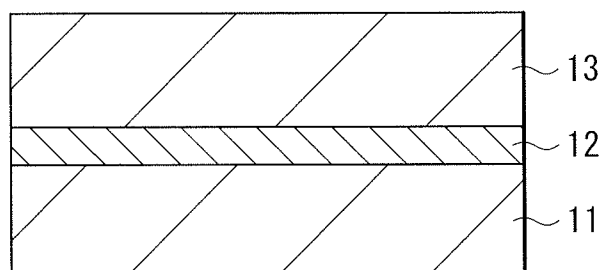
[図2]



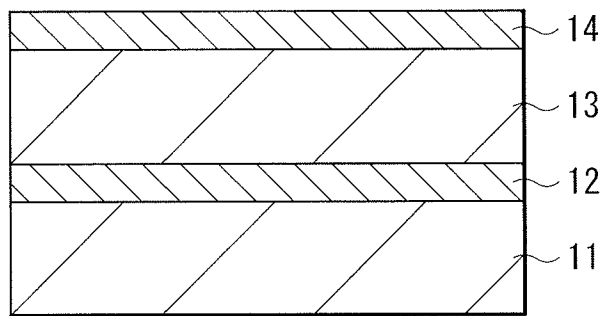
[図3]



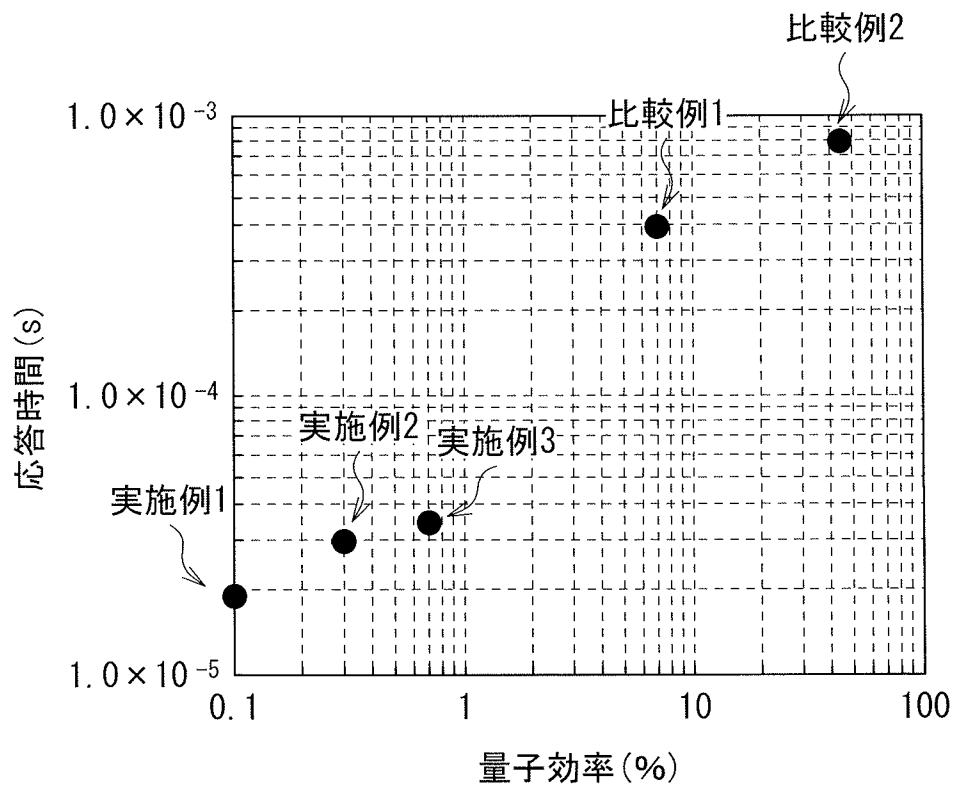
[図4]



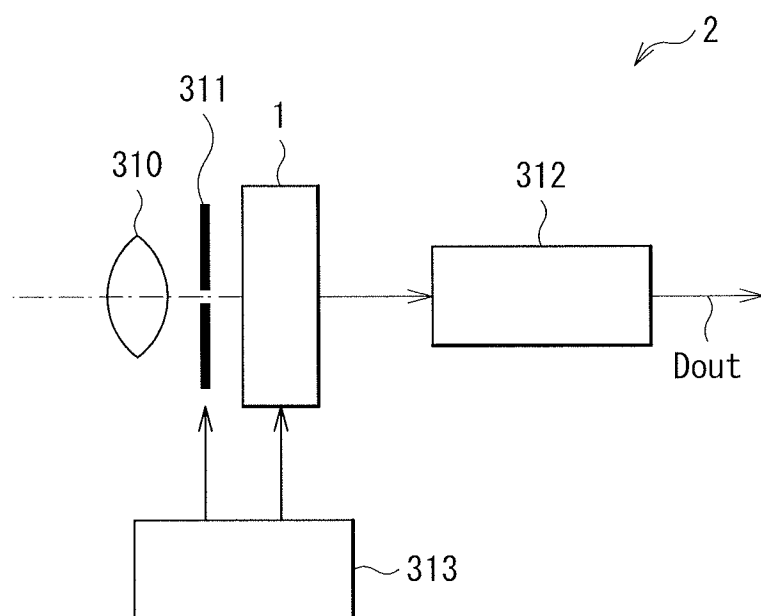
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L27/146(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)i, H01L51/42(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)

H01L27/146, H01L31/00-31/0392, 31/08-31/119, H01L51/42-51/48

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

CAPLUS (STN), JSTPLUS (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-212455 A (Nippon Hoso Kyokai), 24 September 2010 (24.09.2010), paragraphs [0056] to [0091] (Family: none)	1-2, 6-10, 14-17
X	P. SULLIVAN et al., Halogenated Boron Subphthalocyanines as Light Harvesting Electron Acceptors in Organic Photovoltaics, ADVANCED ENERGY MATERIALS, 2011.03.30, Vol.1, pp.352-355	1-17
A	KWANG-HEE LEE et al., Green-Sensitive Organic Photodetectors with High Sensitivity and Spectral Selectivity Using Subphthalocyanine Derivatives, ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, 2013.11.25, Vol.5, pp.13089-13095	1-17

☒ 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

"T" 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
09 August 2016 (09.08.16)Date of mailing of the international search report
23 August 2016 (23.08.16)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/JP2016/066147

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	H. GOMMANS et al., Perfluorinated Subphthalocyanine as a New Acceptor Material in a Small-Molecule Bilayer Organic Solar Cell, ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 2009.09.18, Vol.19, pp.3435-3439	1-17
A	JP 2009-538529 A (The Trustees of Princeton University), 05 November 2009 (05.11.2009), claims 19, 20, 35 & US 2007/0272918 A1 claims 19, 20, 35 & WO 2007/139704 A2 & EP 2020047 A2 & AR 61130 A & CA 2653064 A & KR 10-2009-0042881 A & CN 101548404 A & AU 2007268149 A & TW 200810168 A & HK 1134859 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L27/146(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)i, H01L51/42(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 (I P C))

Int.Cl. H01L27/146, H01L31/00-31/0392, 31/08-31/119, H01L51/42-51/48

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

CAplus (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

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
X	JP 2010-212455 A (日本放送協会) 2010.09.24, 段落 [0056] - [0091] (ファミリーなし)	1-2, 6-10, 14-17
X	P. SULLIVAN et al., Halogenated Boron Subphthalocyanines as Light Harvesting Electron Acceptors in Organic Photovoltaics, ADVANCED ENERGY MATERIALS, 2011.03.30, Vol.1, pp.352-355	1-17

☑ 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
「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
「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)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

山本 元彦

2 K

3 9 1 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

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	KWANG-HEE LEE et al., Green-Sensitive Organic Photodetectors with High Sensitivity and Spectral Selectivity Using Subphthalocyanine Derivatives, ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, 2013.11.25, Vol.5, pp.13089-13095	1-17
A	H. GOMMANS et al., Perfluorinated Subphthalocyanine as a New Acceptor Material in a Small-Molecule Bilayer Organic Solar Cell, ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 2009.09.18, Vol.19, pp.3435-3439	1-17
A	JP 2009-538529 A (ザ、トラスティーズ オブ プリンストン ユニバーシティ) 2009.11.05, [請求項 19], [請求項 20], [請求項 35] & US 2007/0272918 A1, [請求項 19], [請求項 20], [請求項 35] & WO 2007/139704 A2 & EP 2020047 A2 & AR 61130 A & CA 2653064 A & KR 10-2009-0042881 A & CN 101548404 A & AU 2007268149 A & TW 200810168 A & HK 1134859 A	1-17