

(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
2012 年 10 月 26 日(26.10.2012)



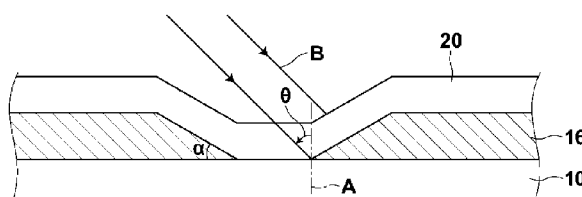
(10) 国際公開番号
WO 2012/144166 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 27/146 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/002535
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 12 日(12.04.2012)
- (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 2011-093809 2011 年 4 月 20 日(20.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 今井 真二 (IMAI, Shinji) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 柳田 征史, 外 (YANAGIDA, Masashi et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜 3-18-3 新横浜 K S ビル 7 階 柳田国際特許事務所 Kanagawa (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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ORGANIC IMAGE PICKUP ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC IMAGE PICKUP ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機撮像素子および有機撮像素子の製造方法

【図3】



(57) Abstract: [Problem] To obtain an image pickup element which does not generate a point defect in an image. [Solution] A pixel electrode (16) has an end portion that slopes at a slope angle (α) ($30^\circ \leq \alpha \leq 85^\circ$) on a substrate surface (10a) of a substrate (10), and an organic layer (20) that is provided on the pixel electrode (16) is formed by deposition using a deposition beam (B) that is applied to the substrate surface (10a) at an incident angle (θ), which is smaller than an angle ($90^\circ - \alpha_{\max}$), under the condition where deposition substrate temperature is lower than the glass transition temperature of the organic layer (20). The angle ($\alpha_{\max}$) represents a maximum slope angle among the slope angles of the end portions of a plurality of pixel electrodes.

(57) 要約: 【課題】画像に点欠陥を生じない撮像素子を得る。【解決手段】画素電極 (16) は、基板 (10) の基板面 (10a) に傾斜角度 α (但し、 $30^\circ \leq \alpha \leq 85^\circ$) で傾斜する端部を有するものとし、この画素電極 (16) 上に設けられる有機層 (20) は、その有機層 (20) のガラス転移温度より低い蒸着基板温度条件下で基板面 (10a) に対して ($90^\circ - \alpha_{\max}$) より小さい入射角 θ で入射する蒸着ビーム B により蒸着してされてなるものとする。ここで、 $\alpha_{\max}$ は、複数の画素電極の端部の傾斜角度のうち最大の傾斜角度である。

WO 2012/144166 A1

明 細 書

発明の名称：有機撮像素子および有機撮像素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は撮像素子に関するものであり、特に、画素部に有機層からなる光電変換層を有する有機光電変換素子を備えてなる撮像素子に関するものである。

背景技術

[0002] デジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラ、携帯電話用カメラ、内視鏡用カメラ等に利用されているイメージセンサとして、CCDセンサやCMOSセンサなどの撮像素子が広く知られている。

[0003] 現在、読出し回路等が形成された基板上に複数の画素電極が二次元状に配列形成され、その上に少なくとも光電変換層を含む有機層、対向電極が順次設けられてなる積層型の撮像素子が提案されている（特許文献1）。

[0004] 特許文献1に記載の積層型の撮像素子においては、光電変換層は、全画素部に共通に一枚構成としてもよいし、画素部毎に分割されていてもよい。

[0005] 一方で、複数の画素電極上に共通膜状に光電変換層が設けられた構成の撮像素子においては、画素電極間に残留電荷が帯電し、画像情報の残像として残ってしまう、画素電極の端部上の光電変換層の厚みが薄くなると共に電界集中が起こりリーク電流が発生するなどの問題がある。特許文献2、3等においては、このような問題を解決するために、画素電極の端部を傾斜させたものとすることが提案されている。特許文献2では、画素電極間に帯電する電荷による残像の発生を抑制するために、画素電極の端部を平面基板に対して $30^{\circ} \sim 120^{\circ}$ の範囲で傾斜するように構成することが好ましい旨が記載されている。特許文献3には、画素電極端部の段差部で光電変換層の厚みが薄くなったり、電界集中が発生するのを抑制するため、 90° よりも小さい所定の傾斜角度で傾斜するように構成することが好ましいことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-263178号公報

特許文献2：特開2008-177287号公報

特許文献3：特開2009-259978号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 有機光電変換層を複数の画素部に共通膜として備えた撮像素子においても、残像を抑制するため、あるいは電荷集中等の抑制するために、画素電極の端部を基板面に対して傾斜させて形成することが考えられる。

[0008] しかしながら、本発明者らが画素電極端部に傾斜を設けてその上に有機光電変換層を蒸着形成した撮像素子を作製したところ、そのような撮像素子で取得した画像には点欠陥が多数生じる場合があることが分かった。

[0009] 本発明者らは、有機光電変換層を備えた撮像素子独自の問題点をシミュレーションを行い明確にした。

[0010] 蒸着の際には、基板の蒸着面に対向して蒸着源（蒸着セル）が配置されており、蒸着面には様々な入射角で蒸着ビームが入射してくる。図9は、端部が垂直に切り立った従来形状の画素電極に対し、 0° および 45° の入射角の蒸着ビームを用いて蒸着させた場合のシミュレーションに基づく模式図である。このシミュレーションによると、図9に示すように、 45° の入射角の蒸着ビームについては画素電極101の端部および蒸着された膜自体の端部によるケラレが生じ、結果として、画素電極101間において有機層110に断面楔形の溝112が生じていることがわかった。そして、実際に従来の端部が垂直な画素電極上に蒸着により有機層を形成した撮像素子においては、このような溝112の部分を起点として有機層にクラックが生じていた。

[0011] このような楔形の溝は、有機層をガラス転移温度以下の温度で形成する必

要があることから生じる問題であり、特許文献２に記載のアモルファスセレンを用いた撮像素子においては生じない。通常アモルファスセレンはガラス転移温度より高温で形成するため、成膜された膜表面がなだらかになりほぼ平坦なものとなるため、蒸着ビームのケラレが生じても楔形の溝が有機層の表面に残ることはなかったためである。

[0012] 一方で、上述の通り、特許文献２、３のように画素電極を端部に傾斜を有するものとすれば、上述のような楔型の溝は生じないものと予想される。また、蒸着時に端部の傾斜角度と同じだけ基板面に対して傾いた蒸着ビームであれば、ケラレが生じないと予想される。

[0013] しかしながら、予想に反し、蒸着時に端部の傾斜角度と同じ角度基板面に対して傾いた蒸着ビームを用いた場合にもケラレが生じていることが明らかになった。図１０は、傾斜角度が 45° の端部を有する画素電極１０２上に 0° および 45° の入射角を有する蒸着ビームＢで有機層１１０を蒸着形成させた場合のシミュレーションに基づく模式図である。図１０に示すように、基板面１００aに対し $\alpha = 45^\circ$ の傾斜角度を有する画素電極１０２に対し、入射角 $\theta = 45^\circ$ の蒸着ビームＢを用いて有機層１１０を成膜すると、膜の成長に伴い、蒸着ビームＢの一部にケラレが発生することが分かった。このケラレにより画素電極１０２の端部と画素間との境界部分の有機層１１０中に小さな空洞１１４が複数形成されている。本発明者らは、この空洞１１４が点欠陥の主なる原因であることを見出だした。

[0014] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、画像に点欠陥を生じない撮像素子およびその撮像素子の製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明の撮像素子は、複数の画素部を有する撮像素子であって、
基板上に互いに離間して配された、前記画素部の数に対応する複数の画素電極と、

該複数の画素電極上および該画素電極間に連続膜状に配された、前記複数

の画素部に共有される、光電変換層を含む有機層と、

該有機層の上に配された、前記複数の画素部に共有される対向電極とを含み、

前記画素電極が、前記基板の基板面に傾斜角度 α （但し、 $30^\circ \leq \alpha \leq 85^\circ$ ）で傾斜する端部を有し、

前記有機層が、該有機層のガラス転移温度より低い蒸着基板温度条件下で前記基板面に対して、 $(90^\circ - \alpha_{\max})$ より小さい入射角で入射する蒸着ビームにより蒸着されてなる膜であることを特徴とするものである。ここで、 $\alpha_{\max}$ は、前記複数の画素電極の端部の傾斜角度のうち最大の傾斜角度である。

[0016] 本発明の撮像素子は、その有機層は前記複数の画素電極およびその電極間となる凹部に沿って形成され、複数の画素電極の表面とその電極間の凹部からなる凹凸をほぼそのまま表面に有するものである。またその有機層上に形成されている対向電極も有機層の凹凸をほぼそのまま表面に有するものである。画素電極間に対応する凹部の表面はなだらかであり楔形の窪みは存在しない。また、有機層の凹部の境界付近に空洞がほとんど存在しないため、撮像素子で取得される画像に凹部の境界付近の空洞により生じる点欠陥はほとんど存在しない。

[0017] 本発明の撮像素子の製造方法は、複数の画素部を有する有機撮像素子であって、基板上に互いに離間して配置された複数の画素電極と、該複数の画素電極上および該画素電極間に連続膜状に配置された、前記複数の画素部に共有される、光電変換層を含む有機層と、該有機層の上に配置された、前記複数の画素部に共有される対向電極とを含む有機撮像素子の製造方法であって、

前記基板上に、前記複数の電極として、該基板の基板面に傾斜角度 α （但し、 $30^\circ \leq \alpha \leq 85^\circ$ ）で傾斜する端部を有する画素電極を複数形成する工程と、

該複数の画素電極の上に、受光した光に応じて電荷を生成する光電変換層を含む有機層を、蒸着基板温度が該有機層のガラス転移温度より低い温度で

、前記基板面に対して（ $90^\circ - \alpha_{\max}$ ）より小さい入射角で入射する蒸着ビームにより蒸着成膜する工程とを含むことを特徴とするものである。ここで、 $\alpha_{\max}$ は、前記複数の画素電極の端部の傾斜角度のうち最大の傾斜角度である。

[0018] 本発明において、蒸着ビームの入射角とは、電極が形成されている基板面に垂直な軸からの傾き角をいう。

発明の効果

[0019] 本発明の撮像素子は、画素電極が、基板の基板面に傾斜角度 α_x （但し、 $30^\circ \leq \alpha \leq 85^\circ$ ）で傾斜する端部を有しており、複数の画素電極上に設けられる有機層が、有機層のガラス転移温度より低い蒸着基板温度条件下で前記基板面に対して（ $90^\circ - \alpha_{\max}$ ）より小さい入射角で入射する蒸着ビームにより蒸着されてなる膜であるため、有機層の画素電極端部に対応する部分に楔形の微小な窪みや微小な空洞がほとんどない。そのため、本発明の撮像素子においては、有機層でのクラックの発生を抑制することができ、また、点欠陥のない画像を得ることができる。

[0020] 本発明の撮像素子の製造方法によれば、基板の基板面に傾斜角度 α （但し、 $30^\circ \leq \alpha \leq 85^\circ$ ）で傾斜する端部を有する複数の画素電極の上方に、受光した光に応じて電荷を生成する光電変換層を含む有機層を、蒸着基板温度が該有機層のガラス転移温度より低い温度で、基板面に対して（ $90^\circ - \alpha_{\max}$ ）より小さい入射角で入射する蒸着ビームにより蒸着成膜する工程とを含むので、光電変換層の画素電極間に相当する部分に微小な空洞部が発生することがなく、点欠陥を生じない撮像素子を得ることができる。

また、光電変換層の凹部に楔型の溝や凸部も生じないため、クラックの発生も抑制することができ、リーク電流の発生などが生じない。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の実施形態に係る撮像素子の一部を示す模式断面図

[図2]撮像素子の画素電極の端部の傾斜角度と有機層の蒸着ビームBの入射角を示す模式断面図

[図3]図1に示す撮像素子の製造工程の一部を示す模式断面図

[図4]有機層の蒸着方法を示す模式斜視図

[図5]有機層の蒸着方法を示す模式断面図

[図6]その他の有機層の蒸着方法を示す模式断面図

[図7]蒸着セルの配置構成を示す平面図

[図8]蒸着セルの他の配置構成を示す平面図

[図9]画素電極上に有機層を蒸着する際に生じる問題点を示す断面図（その 1）

[図10]画素電極上に有機層を蒸着する際に生じる問題点を示す断面図（その 2）

発明を実施するための形態

[0022] 本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

[0023] 「撮像素子」

図 1 は、本発明の実施形態にかかる撮像素子 1 の構成を示す断面模式図である。

図 1 に示すように、本実施形態の撮像素子 1 は、基板 10 上に互いに離間して配された複数の画素電極 16 と、複数の画素電極 16 上および画素電極間に連続膜状に配された有機層 20 と、有機層 20 の上に配された対向電極 25 とを備えている。

[0024] それぞれの画素電極 16 は、基板 10 の基板面 10a に傾斜角度 α （但し、 $30^\circ \leq \alpha \leq 85^\circ$ ）で傾斜する端部（テーパ部）を有している。各画素電極 16 の端部の傾斜角度は、ほぼ同様であるが、多少のばらつきを有している。なお、全画素電極 16 の端部の傾斜角度 α のうちの最大の傾斜角度が最大傾斜角度 $\alpha_{\max}$ である。

[0025] 有機層 20 は、少なくとも受光した光に応じて電荷を発生する有機の光電変換材料からなる光電変換層を含むものであり、一層もしくは複数層から構成される。光電変換層の他に電子ブロッキング層などの電荷ブロッキング層を含むことができる。なお、複数の有機層間には、無機材料からなる層が含まれていてもよい。

[0026] 有機層 20 は、ガラス転移温度より低い蒸着基板温度条件下で基板面 10a に対して $(90^\circ - \alpha_{\max})$ より小さい入射角 θ で入射する蒸着ビームにより蒸着されてなる膜である。

[0027] 基板 10 は、ガラスまたはシリコン等の半導体からなる、表面に信号読出し部 17 を含む回路を備えた回路基板 11 と、その表面に設けられた絶縁層 12 とを含んでいる。

[0028] 複数の画素電極 16 は、絶縁層 12 表面（基板面 10a）に二次元状に、一定の間隔をあけて配列されており、絶縁層 12 には、各画素電極 16 と読出し部 17 を電氣的に接続する接続部 18 が埋設されている。接続部 18 は、タングステン（W）等の導電性材料からなる柱状の部材であって、例えばビアプラグである。

[0029] 画素電極 16 は、有機層 20 内の光電変換層で発生した電荷を捕集するための電荷捕集用の電極である。

[0030] 対向電極 25 は各画素電極 16 と対向する電極であり、有機層 20 上に設けられている。

対向電極 25 は、光電変換層を含む有機層 20 を、画素電極 16 と共に挟込むことで有機層 20 に電界を掛け、又、光電変換層で発生した電荷のうち、画素電極 16 で捕集する信号電荷と逆の極性を持つ電荷を捕集する。この逆極性電荷の捕集は各画素間で分割する必要がないため、対向電極 25 は複数の画素で共通にすることができる。そのために共通電極（コモン電極）と呼ばれることもある。

[0031] 対向電極 25 は、光電変換層を含む有機層 20 に光を入射させるため、透明導電膜で構成されることが好ましく、例えば、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物、有機導電性化合物、これらの混合物等が挙げられる。具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化インジウムタングステン（IWO）、酸化チタン等の導電性金属酸化物、TiN等の金属窒化物、金（Au）、白金（Pt）、銀（Ag）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、ア

ルミニウム（Al）等の金属、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性化合物、これらとITOとの積層物、などが挙げられる。透明導電膜の材料として特に好ましいのは、ITO、IZO、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、弗素ドープ酸化錫（FTO）、酸化亜鉛、アンチモンドープ酸化亜鉛（AZO）、ガリウムドープ酸化亜鉛（GZO）のいずれかの材料である。

[0032] 対向電極25の面抵抗は、信号読出し部17がCMOS型の場合は10kΩ/□以下が好ましく、より好ましくは、1kΩ/□以下である。信号読出し部17がCCD型の場合には1kΩ/□以下が好ましく、より好ましくは、0.1kΩ/□以下である。

[0033] 本撮像素子1においては、1つの画素電極16とその上方の対向電極25と、これらの電極間に配された有機層20とにより1つの光電変換素子が構成されている。

[0034] 信号読出し部17は、複数の画素電極16の各々に対応して設けられており、対応する画素電極16で捕集された電荷に応じた信号を出力するものである。信号読出し部17は、例えばCCD、MOSトランジスタ回路（MOS回路）、又はTFT回路等で構成されている。

[0035] 例えば、信号読出し部17は、MOS回路である場合には、図示しない、フローティングディフュージョン、リセットトランジスタ、出力トランジスタ、選択トランジスタを備える。リセットトランジスタ、出力トランジスタ、及び選択トランジスタは、それぞれnチャネルMOSトランジスタ（以下、nMOSトランジスタ）で構成される。

[0036] 信号読出し部17は、このような回路構成により、画素電極16で捕集された電荷に応じた信号を読み出す。

[0037] 撮像素子1においては、1つの光電変換素子およびそれに対応する信号読出し部17とから1つの画素部30（図1中破線で囲む部分）が構成されている。すなわち、撮像素子1はアレイ状に配列された複数の画素部30を有

する。

[0038] なお、各画素電極 16 で捕集された電荷が、対応する各画素部 30 の信号読出し部 17 で信号となり、複数の画素部から取得した信号に基づいて画像が合成される。

[0039] 次に、画素電極および有機層の詳細を説明する。

図 2 および図 3 は画素電極 16 の傾斜角度 α と有機層 20 の蒸着ビームの入射角 θ を示す断面模式図である。

[0040] (画素電極)

複数の画素電極 16 は絶縁層 12 (基板面 10a) 上にスパッタリング法などによって成膜された後、マスクを介してエッチングされ、所定のパターンで形成されたものであり、有機層 20 の形成前においては、画素電極 16 の間に基板面 10a が露出している (図 2 参照)。

画素電極は、一般に電極として用いられている導電材料であれば特に制限はないが、タングステン (W)、TiNなどを好適に用いることができる。

[0041] なお、画素電極 16 のサイズは $3\ \mu\text{m}$ 以下が本発明の効果が顕著で好ましい。より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下である。更に好ましくは $1.5\ \mu\text{m}$ 以下である。画素電極 16 間ギャップは $0.3\ \mu\text{m}$ 以下が本発明の効果が顕著で好ましく、より好ましくは $0.25\ \mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0042] 図 2 および図 3 に示すように、画素電極の端部の傾斜角度 α は基板面 10a と画素電極端部のなす角度である。画素電極の傾斜角度 α は 30° 以上、 85° 以下とする。1つの撮像素子中に形成される複数の画素電極については傾斜角度はほぼ同等であることが望ましいが、 30° 以上、 85° 以下の範囲でばらつきがあってもよい。より好ましい傾斜角度は、 45° 以上、 75° 以下である。

[0043] 傾斜角度 α が小さいほど、その上に設けられる有機層における欠陥の発生は抑制されるが、 30° 未満となると、残像発生が生じる恐れがあり好ましくない。傾斜角度 α を 30° 以上、 85° 以下とすることにより、傾斜端部

が帯電したときに発生する電界が各画素電極同士の隙間上の領域に作用し、画素電極同士の隙間上の領域を通過した漏れ電荷を傾斜電極面に引き寄せ易くなるため、漏れ電荷による残像の発生を低減することができる。

さらに、 45° 以上であれば傾斜端部先端の電界集中が抑制され、より高い電圧を印加でき、感度を向上させることができる。また、 75° 以下であればより広い入射角範囲の蒸着ビームが適用でき、有機材料の利用効率を大きく向上させることができる。

[0044] (有機層)

有機層 20 は、複数の画素電極 16 と画素電極 16 間に露出する基板面 10a を覆うように形成されている。有機層 20 は蒸着によって形成されたものであり、画素電極、電極端部および画素電極間の形状がその表面に反映されたものとなっている。

[0045] また、図 2 に示すように、有機層 20 を成膜するための蒸着ビーム B の入射角 θ は、基板面 10a に垂直な軸 A に対する蒸着ビームの傾き角度である。有機層 20 は、複数の画素電極が形成された基板 10 に対し、複数の画素電極の傾斜角度 α のうちの最大傾斜角度 $\alpha_{\max}$ との関係が、 $\theta < (90^\circ - \alpha_{\max})$ である入射角 θ の蒸着ビームにより成膜されてなるものである。図 2 に示すように、 $\theta < (90^\circ - \alpha_{\max})$ を満たす入射角範囲は円錐状に示される。蒸着に当たっては、1 つの入射角の蒸着ビームのみを用いてもよいが、この $\theta < (90^\circ - \alpha_{\max})$ を満たせば種々の入射角の蒸着ビームを含むものを用いればよい。

[0046] このような入射角 θ の蒸着ビームは、成膜されていく有機層 20 によりケラれることなく画素電極上および画素電極間に露出する基板面上に照射される。そのため、有機層 20 に、図 9 あるいは図 10 に示したような楔形の溝 112 や、空洞 114 が形成されることなく、画素電極 16 の形状に沿った有機層 20 を堆積させることができる。

[0047] 既述の通り有機層 20 は、少なくとも光電変換層を含み、その他電荷ブロッキング層などを含んでいてもよい。

- [0048] 電荷ブロッキング層は、暗電流を抑制する機能を有する。電荷ブロッキング層は複数の層から構成されていてもよく、例えば、第1ブロッキング層と第2ブロッキング層とから構成されていてもよい。このように、電荷ブロッキング層を複数層にすることにより、第1ブロッキング層と第2ブロッキング層との間に界面が形成され、各層に存在する中間準位に不連続性が生じることで、中間準位を介して電荷担体が移動しにくくなり、暗電流を抑制することができる。なお、電荷ブロッキング層は単層としてもよい。
- [0049] 光電変換層は、p型有機半導体とn型有機半導体とを含む。p型有機半導体とn型有機半導体を接合させてドナ-アクセプタ界面を形成することにより励起子解離効率を増加させることができる。このために、p型有機半導体とn型有機半導体を接合させた構成の光電変換層は高い光電変換効率を発現する。特に、p型有機半導体とn型有機半導体を混合した光電変換層は、接合界面が増大して光電変換効率が向上するので好ましい。
- [0050] p型有機半導体（化合物）は、ドナ性有機半導体であり、主に正孔輸送性有機化合物に代表され、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。さらに詳しくは2つの有機材料を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物をいう。したがって、ドナ性有機化合物は、電子供与性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができる。なお、これに限らず、上記したように、n型（アクセプタ性）化合物として用いた有機化合物よりも

イオン化ポテンシャルの小さい有機化合物であればドナ性有機半導体として用いてよい。

[0051] n型有機半導体（化合物）は、アクセプタ性有機半導体であり、主に電子輸送性有機化合物に代表され、電子を受容しやすい性質がある有機化合物をいう。さらに詳しくは、n型有機半導体とは、2つの有機化合物を接触させて用いたときに電子親和力の大きい方の有機化合物をいう。したがって、アクセプタ性有機化合物は、電子受容性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する5～7員のヘテロ環化合物（例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピラリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンズアゼピン、トリベンズアゼピン等）、ポリアリーレン化合物、フルオレン化合物、シクロペンタジエン化合物、シリル化合物、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体などが挙げられる。なお、これに限らず、上記したように、p型（ドナ性）化合物として用いた有機化合物よりも電子親和力の大きな有機化合物であればアクセプタ性有機半導体として用いてよい。

[0052] p型有機半導体、又はn型有機半導体としては、いかなる有機色素を用いても良いが、好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素（ゼロメチンメロシアニン（シンプルメロシアニン）を含む）、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素

、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、ペリノン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ジケトピロロピロール色素、ジオキサン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素、縮合芳香族炭素環系色素（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）が挙げられる。

[0053] n型有機半導体として、電子輸送性に優れた、フラーレン又はフラーレン誘導体を用いることが特に好ましい。フラーレンとは、フラーレン C_{60} 、フラーレン C_{70} 、フラーレン C_{76} 、フラーレン C_{78} 、フラーレン C_{80} 、フラーレン C_{82} 、フラーレン C_{84} 、フラーレン C_{90} 、フラーレン C_{96} 、フラーレン C_{240} 、フラーレン $_{540}$ 、ミックスドフラーレン、フラーレンナノチューブを表し、フラーレン誘導体とはこれらに置換基が付加された化合物のことを表す。

[0054] フラーレン誘導体の置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、又は複素環基である。アルキル基として更に好ましくは、炭素数1～12までのアルキル基であり、アリール基、及び複素環基として好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、ベン

ズイミダゾール環、イミダゾピリジン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサnten環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、またはフェナジン環であり、さらに好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピリジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、またはチアゾール環であり、特に好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、またはピリジン環である。これらはさらに置換基を有していてもよく、その置換基は可能な限り結合して環を形成してもよい。なお、複数の置換基を有しても良く、それらは同一であっても異なってもよい。また、複数の置換基は可能な限り結合して環を形成してもよい。

[0055] 光電変換層がフラレン又はフラレン誘導体を含むことで、フラレン分子またはフラレン誘導体分子を経由して、光電変換により発生した電子を画素電極16又は対向電極25まで早く輸送できる。フラレン分子またはフラレン誘導体分子が連なった状態になって電子の経路が形成されると、電子輸送性が向上して光電変換素子の高速応答性が実現可能となる。このためにはフラレン又はフラレン誘導体が光電変換層に40%以上含まれていることが好ましい。もっとも、フラレン又はフラレン誘導体が多すぎるとp型有機半導体が少なくなって接合界面が小さくなり励起子解離効率が低下してしまう。

[0056] 光電変換層において、フラレン又はフラレン誘導体と共に混合されるp型有機半導体として、特許第4213832号公報等に記載されたトリアリールアミン化合物を用いると光電変換素子の高SN比が発現可能になり、特に好ましい。光電変換層内のフラレン又はフラレン誘導体の比率が大きすぎると該トリアリールアミン化合物が少なくなって入射光の吸収量が低下する。これにより光電変換効率が減少するので、光電変換層に含まれるフラレン又はフラレン誘導体は85%以下の組成であることが好ましい。

[0057] 第1ブロッキング層及び第2ブロッキング層には、電子供与性有機材料を用いることができる。具体的には、低分子材料では、N, N' -ビス(3-メチルフェニル) - (1, 1' -ビフェニル) - 4, 4' -ジアミン(TPD)や4, 4' -ビス[N-(ナフチル) - N-フェニル-アミノ]ビフェニル(α -NPD)等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリーールアルカン、ブタジエン、4, 4', 4'' -トリス(N-(3-メチルフェニル)N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、ポルフィン、テトラフェニルポルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポリフィリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジザゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アニールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体などを用いることができ、高分子材料では、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、ジアセチレン等の重合体や、その誘導体を用いることができる。電子供与性化合物でなくとも、十分な正孔輸送性を有する化合物であれば用いることは可能である。

[0058] 電荷ブロッキング層としては無機材料を用いることもできる。一般的に、無機材料は有機材料よりも誘電率が大きいので、電荷ブロッキング層に用いた場合に、光電変換層に電圧が多くかかるようになり、光電変換効率を高くすることができる。電荷ブロッキング層となりうる材料としては、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化クロム銅、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化ガリウム銅、酸化ストロンチウム銅、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化インジウム銅、酸化インジウム銀、酸化イリジウム等がある。

[0059] 複数層からなる電荷ブロッキング層において、複数層のうち光電変換層と隣接する層が該光電変換層に含まれる p 型有機半導体と同じ材料からなる層であることが好ましい。こうすれば、電荷ブロッキング層にも同じ p 型有機半導体を用いることで、光電変換層と隣接する層の界面に中間準位が形成されるのを抑制し、暗電流を更に抑制することができる。

[0060] 電荷ブロッキング層が単層の場合にはその層を無機材料からなる層とすることができ、または、複数層の場合には 1 つ又は 2 以上の層を無機材料からなる層とすることができる。

[0061] 「撮像素子の製造方法」

次に、光電変換素子の製造方法について説明する。

[0062] 先ず、汎用的な半導体製造工程を用いて、シリコン等の基板に信号読出し部 17 を形成して回路基板 11 を製造する。その後、回路基板 11 の光入射側の表面上に絶縁層 12 を成膜し、絶縁層 12 の表面を CMP などで研磨し平坦化する。そして、絶縁層 12 には、接続部 18 を形成するための孔がフォトリソグラフィ工程及びドライエッチング工程で形成される。孔は、絶縁層 12 において画素電極 16 が形成される領域の下方に位置する部分に形成される。形成された孔に、導電性材料を用いて接続部 18 を形成する。

この半導体回路基板 11 上に絶縁層 12 および該絶縁層 12 に埋設された接続部 18 を含むものを、本実施形態においては基板 10 とし、絶縁層 12 の表面を基板面 10a としている。

[0063] (画素電極形成工程)

画素電極 16 の材料を絶縁層 12 上に物理的气相成膜 (PVD) 法で蒸着し、蒸着された膜をパターニングすることで画素電極 16 を形成する。物理的气相成膜法としては、例えば、スパッタリング法が用いられる。蒸着された膜をマスクを用いてエッチングすることにより、画素電極 16 が絶縁層 12 の表面上に一定の間隔で複数配列される配置となるようにパターニングする。このとき、画素電極 16 の端部に所望の傾斜角度 α ($30^\circ \leq \alpha \leq 85^\circ$) となるようにエッチングを行う。例えば、誘導結合プラズマ (ICP: I

ductively coupled plasma)を用いたドライエッチングを行うことにより、画素電極の端部に所望の傾斜角度 α のテーパ部を形成することができる。テーパ部の形成方法については、例えば、特開2011-35418号公報に詳細が記載されている。

[0064] このようにして、図2に示すように、基板10の基板面10a上に複数の画素電極16を形成する。このとき、複数の画素電極16は互いに離間して二次元状に配置形成され、画素電極16同士の間には基板面10aが露出している。

[0065] (有機層蒸着工程)

次いで、複数の画素電極16、及び、それらの間の基板面10aを覆うように、有機層20を蒸着する。有機層20の蒸着には、真空蒸着法が用いられる。より具体的には、抵抗加熱蒸着法、あるいは電子ビーム加熱蒸着法が用いられる。

[0066] 有機層20の蒸着は、蒸着基板温度が有機層20のガラス転移温度より低い温度とした状態で行う。なお、ガラス転移温度は例えばDSC（示差走査熱分析）により測定することができる。

[0067] 複数の画素電極が形成された基板10に対し、複数の画素電極の傾斜角度 α のうちの最大傾斜角度 $\alpha_{\max}$ との関係が、 $\theta < (90^\circ - \alpha_{\max})$ である入射角 θ となるように、蒸着ビームを照射して、画素電極16および画素電極間に露出する基板面10a上に有機層20を蒸着成膜する。これにより、図9、あるいは図10に示したような楔形の溝112や、空洞114を生じさせることなく、画素電極16の形状に沿った有機層20を堆積させることができる。

[0068] なお、各画素電極毎に蒸着ビームBの入射角が制御できるのであれば、各画素電極の端部の傾斜角度 α に対し、蒸着ビームBの入射角 θ が $90^\circ - \alpha$ より小さければよいが、個々の画素電極毎に蒸着ビームBの入射角 θ を制御するのは困難であるため、ここでは最大傾斜角度 $\alpha_{\max}$ で規定している。

[0069] また、蒸着ビームの入射角 θ は、 $\theta < 90^\circ - \alpha_{\max}$ であればよいが、蒸着装

置における誤差等を考慮すると、 $\theta < 90^\circ - (\alpha_{\max} + 2^\circ)$ 、さらには $\theta < 90^\circ - (\alpha_{\max} + 5^\circ)$ とすることが好ましい。

[0070] 図4は、基板への有機層蒸着方法を模式的に示す斜視図である。図4に示すように、有機層の蒸着は、蒸着セル40の開口部の上方に基板10を配置した状態で行う。

蒸着セル40は、第1の開口42を備え、内部に蒸着原料60を蓄える円筒状の収容部41と、収容部41と連続的に形成され第1の開口42を囲む、第2の開口44を備えた円筒部45とからなる。

[0071] 蒸着室内部は真空度が高いため、開口44から出射された蒸着原料は直進する。したがって、第1の開口42および第2の開口44の開口径を調整することにより、蒸着ビームBの出射角度を調整することができる。

図4に示すように、蒸着原料は、蒸着セル40の開口44から基板10に向けてほぼ円錐状に広がる。

[0072] 図5は、基板10と蒸着セル40の位置関係を模式的に示す断面図である。

図5に示すように、第1の開口42の開口径d1、第2の開口44の開口径d2および開口42、44間の距離Lにより蒸着ビームBの広がり角 θ は規定することができ、この広がり角 θ が、基板面10aに垂直な軸Aからの傾き、すなわち蒸着ビームBの基板面10aに対する最大入射角 θ である。

このような蒸着セル40からの蒸着ビームは、基板面10aに対し $0^\circ \sim \theta$ の入射角で入射されることとなる。

[0073] 図6は、他の有機層の蒸着方法を模式的に示す断面図である。図6に示すように、複数の蒸着セル50の上方に基板10を配置して有機層20を蒸着するようにしてもよい。

蒸着セル50は、開口52を備え、内部に蒸着原料60を蓄える円筒状の収容部51と、収容部51の開口52を有する上面の一部に立設された壁部54を備えている。壁部54は、各蒸着セル50において基板10の中心部側となる部分に設けられている。この壁部54により、少なくとも基板10

の中心部側における蒸着ビームの入射角 θ を規定することができる。基板10の外周部側に対しては、 $90^\circ - \alpha_{\max}$ より小さい入射角 θ となるように、基板と蒸着セルとの距離および蒸着セルの水平方向位置を設定することにより、入射角が $90^\circ - \alpha_{\max}$ より大きな蒸着ビームが基板面（画素電極を含む）に入射しないように設定しておけばよい。

[0074] 図7に示すように、円盤状の基板10に対し、基板10よりも小さい正方形58の四隅となる位置に蒸着セル50を配置する方法や、図8に示すように円盤状の基板10よりも小さい同心円59上に複数配置する方法が好ましい。図7に示すように、正方形58の四隅となる位置に蒸着セル50を配置する場合、蒸着セル50の壁部54は、少なくとも正方形58の内側全域に立設されていればよい。また、図8に示すように、同心円59上に蒸着セル50を配置する場合、蒸着セル50の壁部54は、少なくとも同心円59の内側全域に立設されていればよい。

実施例

[0075] 本発明の実施例および比較例について説明する。

[0076] 実施例および比較例は以下の条件に基づいてそれぞれ作製した。構成は図1に示したものであるが、各実施例および比較例毎に画素電極の端部の傾斜角度、有機層の蒸着ビームの条件が異なる。実施例および比較例の製造方法は次の通りである。

[0077] (画素電極の作製)

標準CMOSイメージセンサプロセスにより作製された回路を含む基板10上に傾斜角度 α の端部を有する画素電極16を形成した。画素サイズは $3\mu\text{m}$ とした。

画素電極16の材料としてタングステン(W)を用いた。スパッタ法により基板10の基板面10a上にタングステン膜を形成し、その後、リソグラフィ法によりレジストマスクを形成し、タングステン膜を選択的エッチングする。エッチングには、誘導結合プラズマ(ICP: Inductively coupled plasma)を用いるドライエッチング装置(Model E645-ICP 松下電器産業株式

会社)を使用した。

[0078] プロセス共通条件は、以下の通りである。

放電電力：3.2 W/cm² (13.56 MHz)

圧力：1.0 Pa (エッチングガス：CF₄+Cl₂)

[0079] 個々の条件は、表1に示す通りである。表1には、最大傾斜角度 $\alpha_{\max}$ (°)とその傾斜角度を実現するための条件を示している。

[表1]

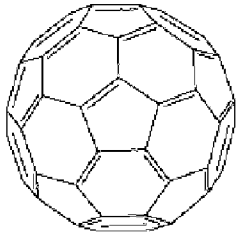
画素電極 作製条件	CF ₄ 流量 (SCCM)	Cl ₂ 流量 (SCCM)	基板側にかかる バイアス電力 (mW/cm ²)	端部最大 傾斜角度 (°)
I	50	10	128	90
II	40	20	128	85
III	30	30	128	70
IV	20	40	128	60
V	30	30	192	45
VI	30	30	250	30
VII	20	40	400	15

[0080] (有機層の成膜)

その後、 1×10^{-4} Pa以下に減圧した蒸着室内において、基板を保持するホルダを回転させながら、画素電極上に、抵抗加熱蒸着法により電子ブロッキング層を蒸着速度10～12 nm/sで厚み100 nmとなるように蒸着した。次に、化学式1で示す材料(フラーレン60)と化学式2で示す材料を、それぞれ蒸着速度16～18 nm/s、25～28 nm/sで、化学式1と化学式2の体積比が1：3になるように共蒸着して光電変換層を形成した。厚みは400 nmとした。

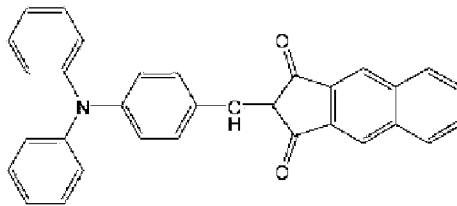
[0081]

[化1]



(化学式1)

[化2]



(化学式2)

[0082] 図4および図5に示した形状の有機用蒸着セル40を用い、有機層の成膜時の入射ビームの条件は以下の通りとした。

[0083] プロセス共通条件は、以下の通りである。

基板（基板面10a）とセル（セル上面）との距離D：240nm

基板サイズ：直径200nm

[0084] 個々の条件は、表2に示す通りである。表2には、蒸着ビーム最大入射角 θ とその入射角を実現するための条件を示している。基板とセルとの距離D、第1の開口42の直径 d_1 、第2の開口44の直径 d_2 、開口42、44間の距離L、蒸着ビーム最大出射角度（入射角） θ は、それぞれ図4に模式的に示している。

[表2]

蒸着条件	第一開口直径 (d1)	第二開口直径 (d2)	第一開口と第二 開口の間の距離 (L)	蒸着ビーム最大 入射角(θ)
A	2mm	6mm	25mm	4°
B	2mm	14mm	25mm	13°
C	2mm	22mm	25mm	21°
D	2mm	30mm	25mm	29°
E	2mm	38mm	25mm	35°
F	2mm	46mm	25mm	41°
G	2mm	54mm	25mm	46°
H	2mm	62mm	25mm	50°
I	2mm	70mm	25mm	54°
J	2mm	94mm	25mm	61°

[0085] その後、スパッタ室に搬送し、光電変換層上に、RFマグネトロンスパッタによって、対向電極であるITO膜を厚み10nmとなるように形成した。

[0086] 表1に示す画素電極作製条件、表2に示す有機層の蒸着条件とを種々組合せて実施例1～5、比較例1～5の素子を作製した。表3に実施例1～5、比較例1～5について画素電極の最大傾斜角度 $\alpha_{\max}$ 、蒸着ビームの入射角 θ 、有機層におけるクラックおよび食い込み（溝、空洞）の有無を評価した結果を示す。

[0087] （実施例1）

実施例1は、画素電極の端部最大傾斜角度85°（ $\alpha_{\max}$ ）の画素電極作製条件IIで画素電極を形成し、蒸着ビーム角度4°（ θ ）の蒸着条件Aで有機層を蒸着した。

[0088] （実施例2）

実施例2は、画素電極の端部最大傾斜角度70°の画素電極作製条件IIIで画素電極を形成し、蒸着ビーム角度13°の蒸着条件Bで有機層を蒸着した。

[0089] （実施例3）

実施例 3 は、画素電極の端部最大傾斜角度 60° の画素電極作製条件IVで画素電極を形成し、蒸着ビーム角度 29° の蒸着条件Dで有機層を蒸着した。

[0090] (実施例 4)

実施例 4 は、画素電極の端部最大傾斜角度 45° の画素電極作製条件Vで画素電極を形成し、蒸着ビーム角度 41° の蒸着条件Fで有機層を蒸着した。

[0091] (実施例 5)

実施例 5 は、画素電極の端部最大傾斜角度 30° の画素電極作製条件VIで画素電極を形成し、蒸着ビーム角度 46° の蒸着条件Gで有機層を蒸着した。

[0092] (比較例 1)

比較例 1 は、画素電極の端部最大傾斜角度 90° の画素電極作製条件Iで画素電極を形成し、蒸着ビーム角度 4° の蒸着条件Aで有機層を蒸着した。

[0093] (比較例 2)

比較例 2 は、画素電極の端部最大傾斜角度 85° の画素電極作製条件IIで画素電極を形成し、蒸着ビーム角度 21° の蒸着条件Cで有機層を蒸着した。

[0094] (比較例 3)

比較例 3 は、画素電極の端部最大傾斜角度 70° の画素電極作製条件IIIで画素電極を形成し、蒸着ビーム角度 35° の蒸着条件Eで有機層を蒸着した。

[0095] (比較例 4)

比較例 4 は、画素電極の端部最大傾斜角度 45° の画素電極作製条件Vで画素電極を形成し、蒸着ビーム角度 46° の蒸着条件Gで有機層を蒸着した。

[0096] (比較例 5)

比較例 5 は、画素電極の端部最大傾斜角度 30° の画素電極作製条件VIで画素電極を形成し、蒸着ビーム角度 61° の蒸着条件Jで有機層を蒸着した。

。

[0097] 実施例 1～5 は、いずれも $30^\circ \leq \alpha \leq 85^\circ$ かつ $\theta < 90^\circ - \alpha_{\max}$ の条件を満たすものであり、比較例 1～5 は、 $30^\circ \leq \alpha \leq 85^\circ$ かつ $\theta < 90^\circ - \alpha_{\max}$ の条件を満たしていないものである。

[0098] 表 3 に、各実施例および比較例の最大傾斜角度 $\alpha_{\max}$ 、蒸着ビーム最大入射角 θ を示し、併せて、クラックおよび食い込みの有無を示す。

[表3]

	画素電極端部 最大傾斜角度 $\alpha_{\max}$	蒸着ビーム 最大入射角 θ	クラック	食い込み
実施例 1	85°	4°	無	無
実施例 2	70°	13°	無	無
実施例 3	60°	29°	無	無
実施例 4	45°	41°	無	無
実施例 5	30°	46°	無	無
比較例 1	90°	4°	有	有
比較例 2	85°	21°	有	有
比較例 3	70°	35°	有	有
比較例 4	45°	46°	有	有
比較例 5	30°	61°	有	有

[0099] クラック、食い込みの有無は、各素子から断面 TEM 観察用試料を作製し、断面 TEM 写真で確認した。

[0100] 表 3 に示す通り、本発明の条件を満たす実施例 1～5 においては、クラック、食い込み共に無く、本発明の条件を満たさない比較例 1～5 についてはクラック、食い込みが発生していた。この結果から、本発明の条件を満たすことにより、有機層におけるクラックや食い込みの発生を抑制することができることが明確である。クラックや食い込みの発生が抑制されていれば、画像表示の際の点欠陥を抑制することができる。

請求の範囲

[請求項1]

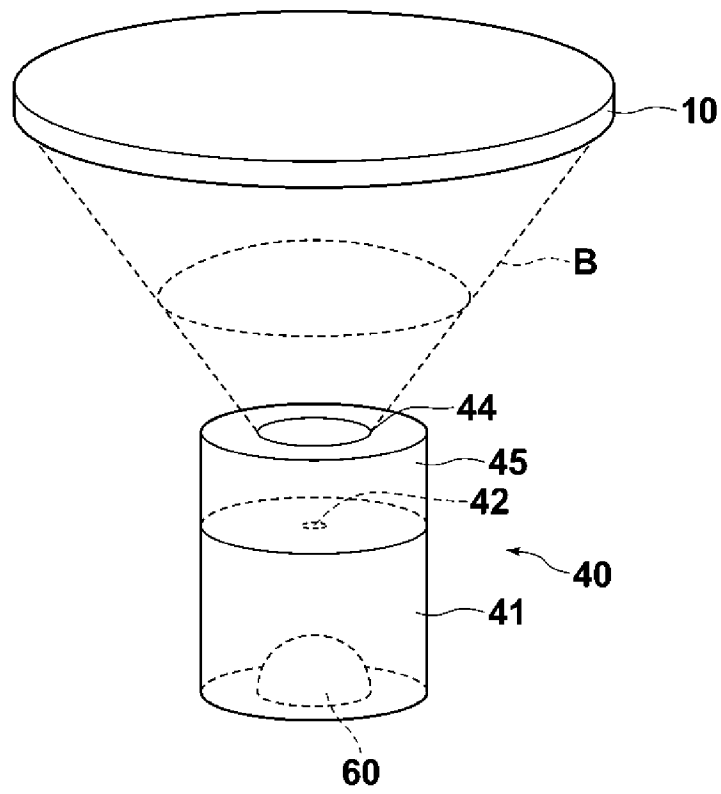
基板上に複数の画素部を有する有機撮像素子であって、
前記基板上に互いに離間して配された、前記画素部の数に対応する複数の画素電極と、
該複数の画素電極上および該画素電極間に連続膜状に配された、前記複数の画素部に共有される、光電変換層を含む有機層と、
該有機層の上に配された、前記複数の画素部に共有される対向電極とを含み、
前記画素電極が、前記基板の基板面に傾斜角度 α （但し、 $30^\circ \leq \alpha \leq 85^\circ$ ）で傾斜する端部を有し、
前記複数の画素電極の端部の傾斜角度のうち最大の傾斜角度を $\alpha_{\max}$ としたとき、前記有機層が、該有機層のガラス転移温度より低い蒸着基板温度条件下で前記基板面に対して $(90^\circ - \alpha_{\max})$ より小さい入射角で入射する蒸着ビームにより蒸着されてなる膜であることを特徴とする有機撮像素子。

[請求項2]

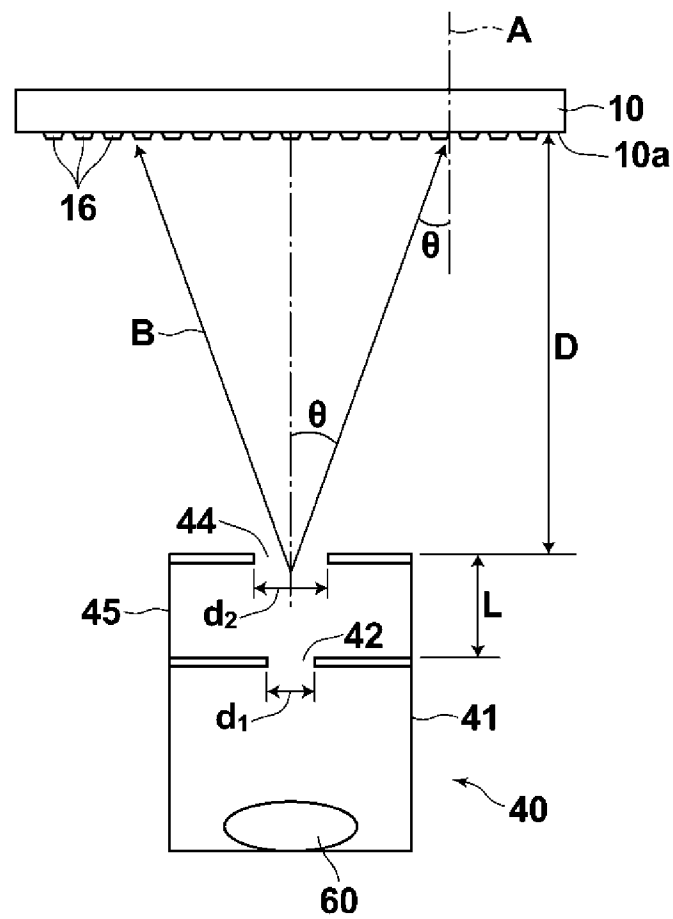
基板上に複数の画素部を有する有機撮像素子であって、該基板上に互いに離間して配置された複数の画素電極と、該複数の画素電極上および該画素電極間に連続膜状に配置された、前記複数の画素部に共有される、光電変換層を含む有機層と、該有機層の上に配置された、前記複数の画素部に共有される対向電極とを含む有機撮像素子の製造方法であって、
前記基板上に、前記複数の電極として、該基板の基板面に傾斜角度 α （但し、 $30^\circ \leq \alpha \leq 85^\circ$ ）で傾斜する端部を有する画素電極を複数形成する工程と、
前記複数の画素電極の端部の傾斜角度のうち最大の傾斜角度を $\alpha_{\max}$ としたとき、該複数の画素電極の上方に、受光した光に応じて電荷を生成する光電変換層を含む有機層を、蒸着基板温度が該有機層のガラス転移温度より低い温度で、前記基板面に対して $(90^\circ - \alpha_{\max})$ よ

り小さい入射角で入射する蒸着ビームにより蒸着成膜する工程とを含むことを特徴とする有機撮像素子の製造方法。

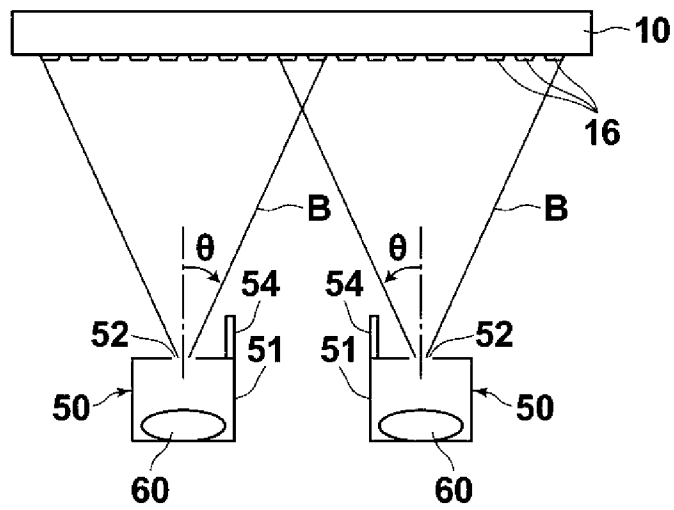
[図4]



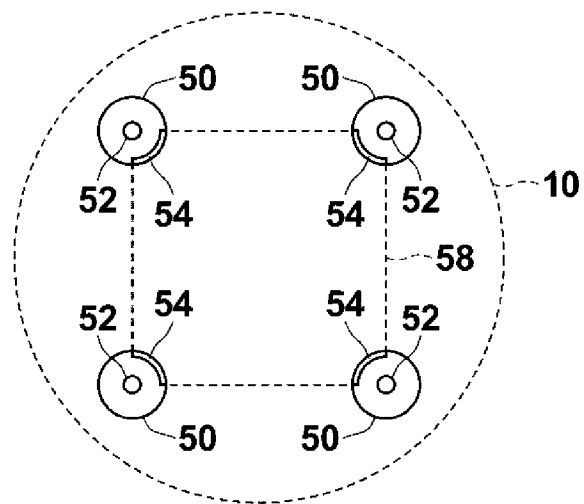
[図5]



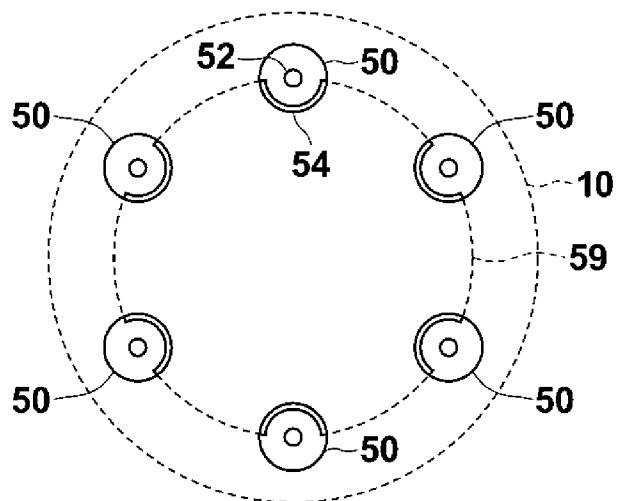
[図6]



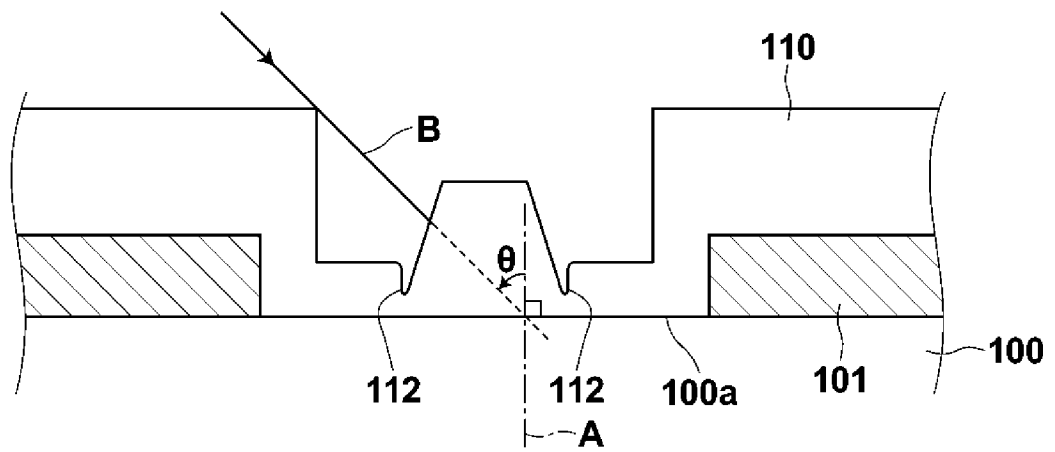
[図7]



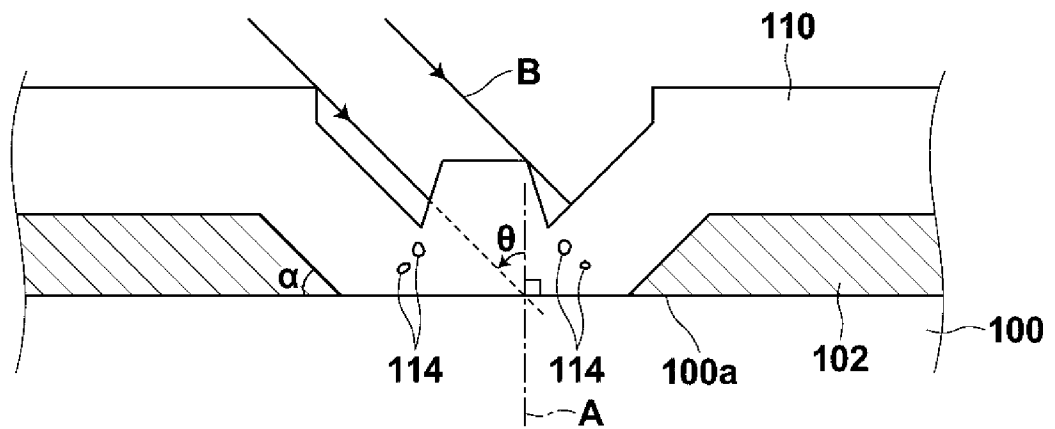
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L27/146(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L27/146

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-071469 A (Fujifilm Corp.), 07 April 2011 (07.04.2011), paragraphs [0019] to [0055], [0063] & US 2011/0049492 A1 & EP 2290723 A2 & CN 102005538 A & KR 10-2011-0023808 A & TW 201126783 A	1, 2
Y	JP 2002-198171 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 12 July 2002 (12.07.2002), paragraphs [0022] to [0030] (Family: none)	1, 2



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

06 June, 2012 (06.06.12)

Date of mailing of the international search report

19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002535

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-031262 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 January 2004 (29.01.2004), paragraphs [0055] to [0059] (Family: none)	1, 2

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		
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		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-071469 A (富士フイルム株式会社) 2011.04.07, 段落【0019】 - 【0055】, 【0063】 & US 2011/0049492 A1 & EP 2290723 A2 & CN 102005538 A & KR 10-2011-0023808 A & TW 201126783 A	1, 2
Y	JP 2002-198171 A (株式会社豊田中央研究所) 2002.07.12, 段落 【0022】 - 【0030】 (ファミリーなし)	1, 2
Y	JP 2004-031262 A (松下電器産業株式会社) 2004.01.29, 段落【0055】 - 【0059】 (ファミリーなし)	1, 2
☐ 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 06.06.2012	国際調査報告の発送日 19.06.2012	
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100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 脇水 佳弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3559	50 3464