

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6971561号
(P6971561)

(45) 発行日 令和3年11月24日(2021.11.24)

(24) 登録日 令和3年11月5日(2021.11.5)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 L 51/42	(2006.01)	HO 1 L	31/08	T	
HO 1 L 27/146	(2006.01)	HO 1 L	27/146	E	
HO 4 N 5/369	(2011.01)	HO 4 N	5/369		

請求項の数 13 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2016-220715 (P2016-220715)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成28年11月11日(2016.11.11)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2018-78241 (P2018-78241A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成30年5月17日(2018.5.17)	(72) 発明者	塩原 悟 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
審査請求日	令和1年10月7日(2019.10.7)	(72) 発明者	山田 直樹 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子、撮像素子および撮像装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下部電極、光電変換層、上部電極をこの順に有し、前記下部電極と前記上部電極との間に電圧を印加する光電変換素子であって、

前記光電変換層は、第一の有機化合物と、第二の有機化合物とを有し、

前記第一の有機化合物の酸化電位は、前記第二の有機化合物の酸化電位よりも小さく、

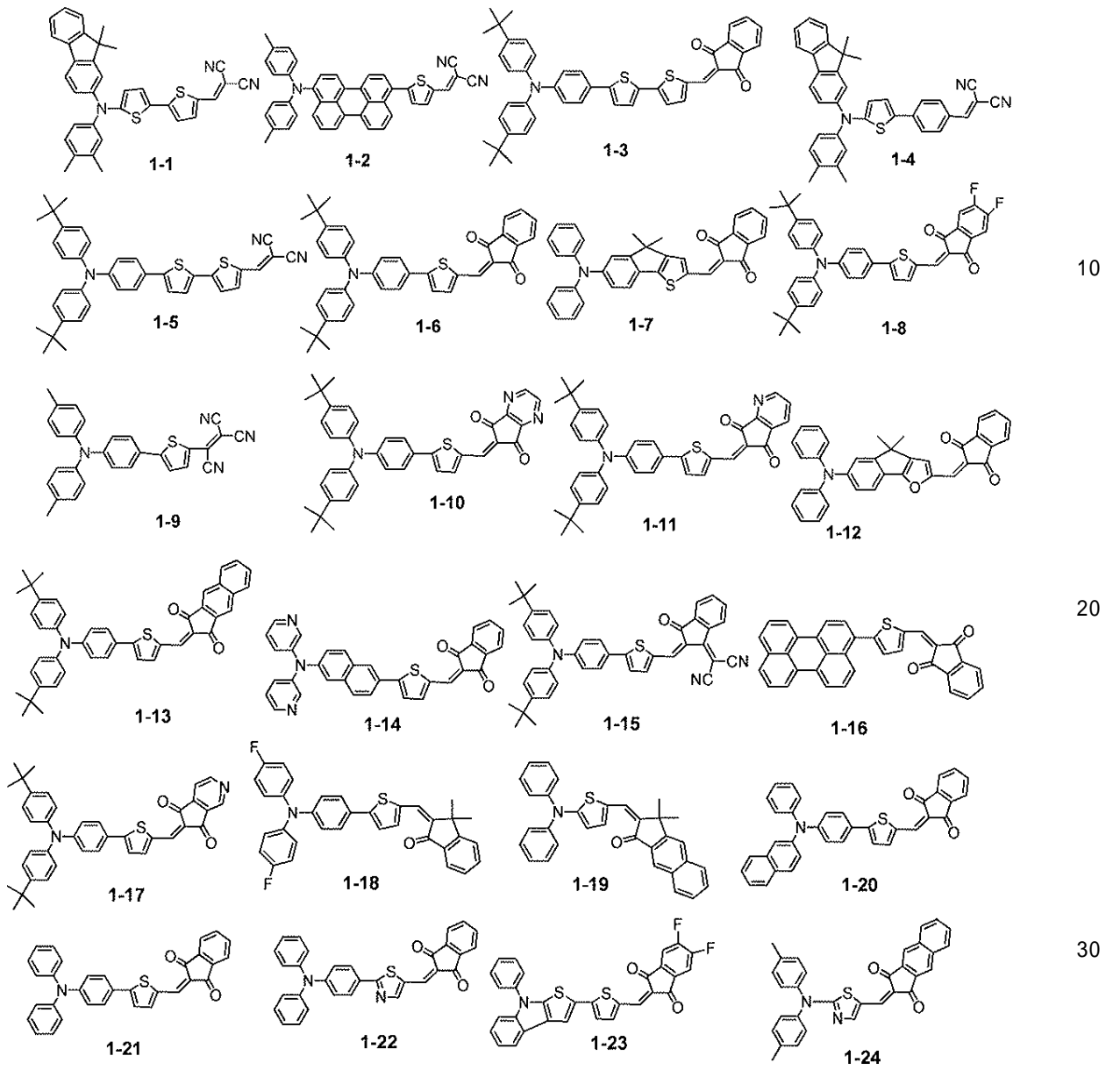
下記式(A)で表される E が、下記式(B)を満たし、

前記第一の有機化合物が下記構造式で表されることを特徴とする光電変換素子。

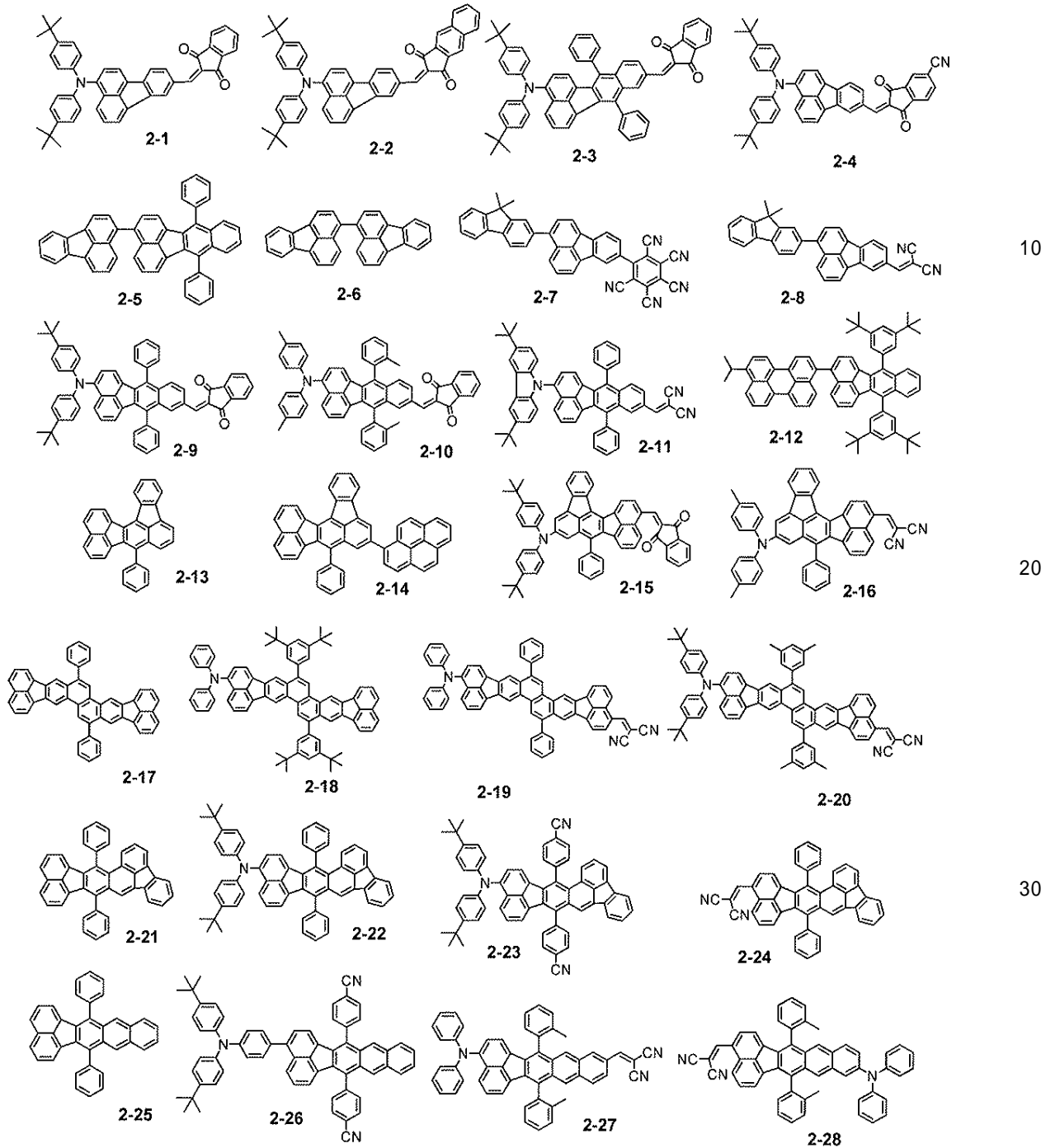
E = 第一の有機化合物の酸化電位 - 第二の有機化合物の還元電位 (A)

E 1.79 [V] (B)

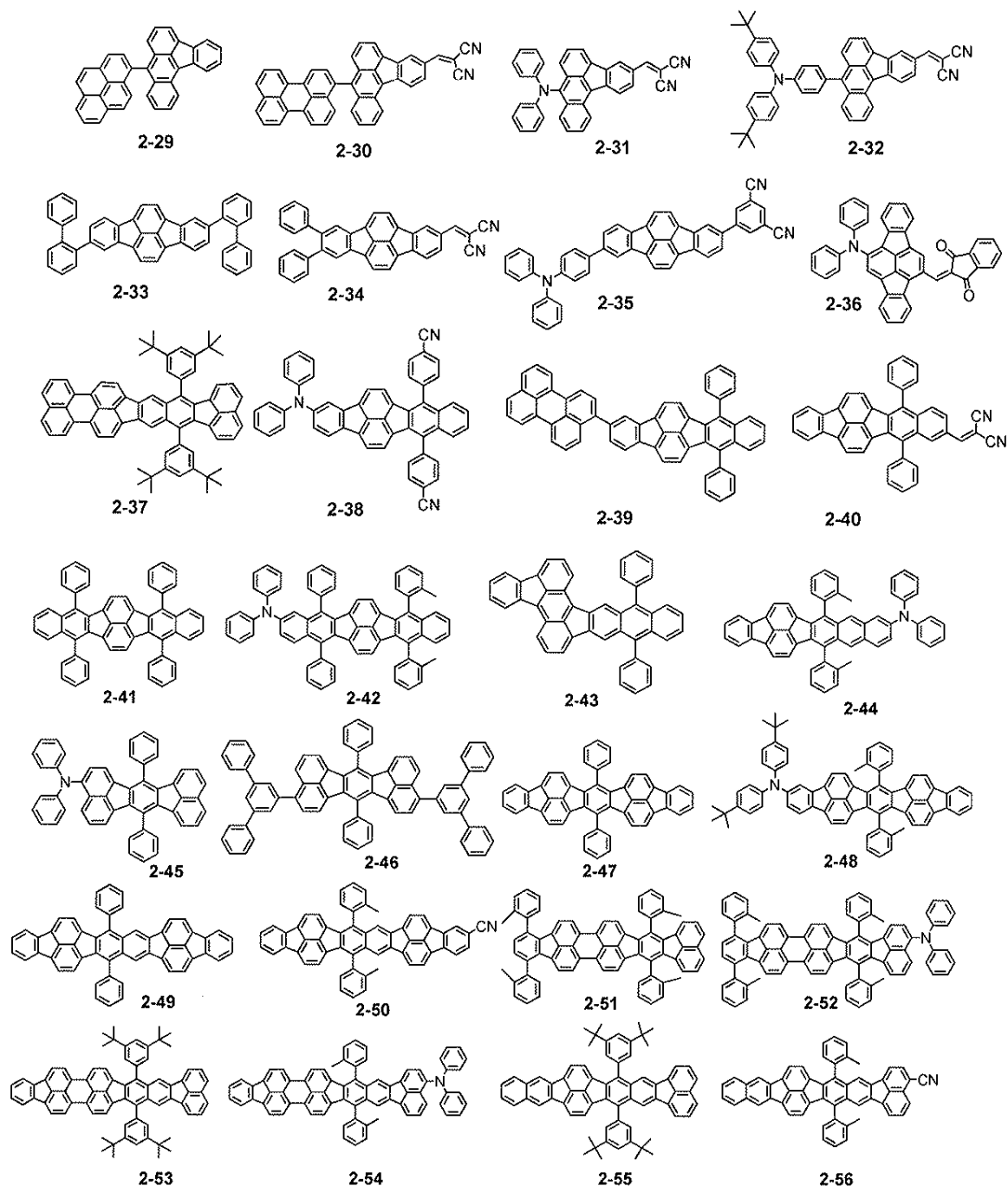
【化 1】



【化 2】



【化3】



10

20

30

【請求項2】

前記第一の有機化合物の酸化電位は0.96V以上であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

40

【請求項3】

前記第一の有機化合物の濃度は、前記第一の有機化合物と前記第二の有機化合物との合計を100重量%とした場合、35重量%未満であることを特徴とする請求項1または2に記載の光電変換素子。

【請求項4】

前記第一の有機化合物が、硫黄原子を含む5員環を有する複素環基を含む有機化合物、フルオランテン骨格を有する有機化合物、金属錯体のいずれかであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の光電変換素子。

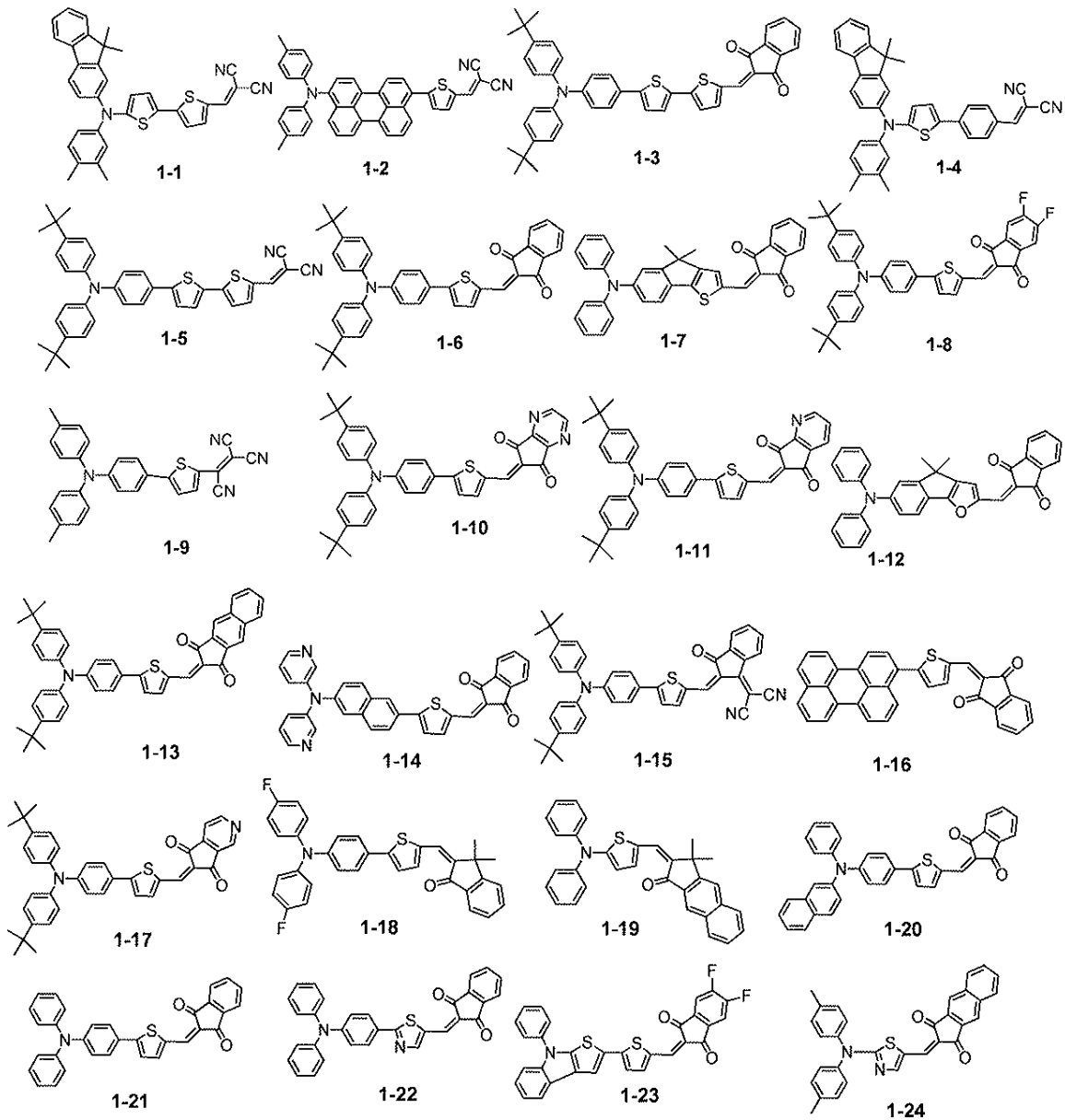
【請求項5】

前記第一の有機化合物が、下記構造式で表されることを特徴とする請求項1乃至4のい

50

いずれか一項に記載の光電変換素子。

【化 4】



10

20

30

【請求項 6】

前記第二の有機化合物がフラーレン誘導体であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 7】

前記フラーレン誘導体が、フラーレン C₆₀であることを特徴とする請求項 6 に記載の光電変換素子。

40

【請求項 8】

前記上部電極の上に封止層を有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 9】

複数の画素と、前記画素に接続されている信号処理回路とを有する撮像素子であって、前記画素は、請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の光電変換素子と、前記光電変換素子に接続されている読み出し回路と、を有することを特徴とする撮像素子。

【請求項 10】

複数のレンズを有する光学部と、前記光学部を透過した光を受光する撮像素子とを有す

50

る撮像装置であって、

前記撮像素子は、請求項 9 に記載の撮像素子であることを特徴とする撮像装置。

【請求項 1 1】

外部からの信号を受信する受信部をさらに有することを特徴とする請求項 1 0 に記載の撮像装置。

【請求項 1 2】

前記信号は、撮像装置の撮像範囲、撮像の開始、撮像の終了の少なくともいずれかを制御する信号であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の撮像装置。

【請求項 1 3】

外部に情報を送信する送信部をさらに有することを特徴とする請求項 1 0 乃至 1 2 のいずれか一項に記載の撮像装置。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、光電変換素子、撮像素子および撮像装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、有機化合物を光電変換層に用い、信号読み出し用基板上に形成した構造を有する固体撮像素子の開発が進んでいる。

【0 0 0 3】

20

光電変換素子における暗電流を改善するために、様々な構成が知られている。特許文献 1 には、光電変換層とアノードとの間に電子ブロック層を設け、光電変換層と電子ブロック層とのエネルギー準位の関係および電子ブロック層の層厚を規定することで暗電流を低減する有機光電変換素子が記載されている。

【0 0 0 4】

特許文献 2 には、光電変換層とカソードとの間に正孔ブロック層を設け、光電変換層と正孔ブロック層とのエネルギー準位の関係を規定することで暗電流を低減する有機光電変換素子が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0 0 0 5】

【特許文献 1】特開 2 0 1 0 1 8 3 0 6 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 0 8 8 0 3 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

光電変換素子における暗電流には、アノードやカソードから流れ込む電流のほかに、光電変換層内から発生する暗電流が存在する。

【0 0 0 7】

特許文献 1 および 2 には、光電変換層内の p 型有機半導体材料と n 型有機半導体材料の間で発生する暗電流は記載も示唆もされておらず、光電変換素子の暗電流の低減が不十分であった。 40

【0 0 0 8】

そこで本発明は、光電変換素子における光電変換層内の p 型有機半導体材料と n 型有機半導体材料の間で発生する暗電流を低減した有機光電変換素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 9】

本発明は、下部電極、光電変換層、上部電極をこの順に有し、前記下部電極と前記上部電極との間に電圧を印加する光電変換素子であって、前記光電変換層は、第一の有機化 50

物と第二の有機化合物とを有し、前記第一の有機化合物の酸化電位は前記第二の有機化合物の酸化電位よりも小さく、式(A)で表される E が式(B)を満たし、第一の有機化合物が特定の構造式で表されることを特徴とする光電変換素子を提供する。

$E = \text{第一の有機化合物の酸化電位} - \text{第二の有機化合物の還元電位} \quad (A)$

$E < 1.79 \quad [V] \quad (B)$

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、光電変換素子における光電変換層内の p 型有機半導体材料と n 型有機半導体材料の間で発生する暗電流を低減した有機光電変換素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

10

【0011】

【図1】本発明に係る E を表すエネルギー図である。

【図2】本発明に係る光電変換素子の一例を示す断面模式図である。

【図3】本発明に係る光電変換素子を有する画素を駆動する回路図の一例である。

【図4】本発明に係る光電変換素子を有する撮像素子の周辺回路模式図の一例である。

【図5】有機化合物の酸化電位および還元電位を決定するサイクリックボルタモグラムの一例である。

【図6】本発明に係る有機化合物を有する光電変換素子の暗電流値のアレニウスプロットを示した図である。

【図7】例示化合物を用いた光電変換素子の暗電流に対する活性化エネルギー (E_a) と当該光電変換素子の E の関係を表す図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は、有機化合物からなる光電変換層を有する光電変換素子の暗電流の低減に関する。光電変換層が有する二種類の有機化合物の間で発生する電荷分離を抑制することで暗電流を低減することができる。

【0013】

[光電変換素子の構成]

本実施形態においては、アノードとカソードとの間に有機化合物からなる光電変換層を有する光電変換素子を例に挙げて説明する。

30

【0014】

本発明に係る光電変換素子が有する光電変換層は、光を受け、その光量に応じた電荷を発生する層である。光電変換層の機能は、光を吸収することで正孔と電子に電荷分離を行い、光を電気信号に変換することである。光電変換層は、複数種類の有機化合物を有してもよい。光電変換層内に正の電荷を運ぶドナー材料と負の電荷を運ぶアクセプター材料がランダムに混ざった層はバルクヘテロジャンクションと呼ばれる。

【0015】

光電変換層が複数種類の有機化合物を有する場合、複数種類の有機化合物が1つの層に混合されてもよいし、複数種類の有機化合物が、複数の層に含まれてもよい。

【0016】

40

光電変換層は、p 型有機半導体又は n 型有機半導体を含有した層であることが好ましく、有機 p 型化合物と、有機 n 型化合物とを混合したバルクヘテロ層を少なくとも一部に含むことがより好ましい。ヘテロ層は混合層と言い換えることもできる。

【0017】

バルクヘテロ層を有する光電変換層は、光電変換効率が高い。さらに、混合比率が適切なバルクヘテロ層においては、光電変換層の電子移動度および正孔移動度が高いので、光電変換素子の光応答速度が高い。したがって、最適な混合比率のバルクヘテロ層を有することが好ましい。

【0018】

[E について]

50

Eは下記式(A)にて定義されるエネルギーギャップである。

$E = \text{第一の有機化合物の酸化電位} - \text{第二の有機化合物の還元電位}$ (A)

また Eは、下記式(B)を満たす。

$E \leq 1.79$ [V] (B)

【0019】

図1は、Eを表すエネルギー図である。第一の有機化合物の酸化電位は第一の有機化合物のHOMOに相当する。また第二の有機化合物の還元電位は第二の有機化合物のLUMOに相当する。酸化還元電位は溶液中の分子と電極間でのポテンシャルエネルギー差であり、分子単独の物性値である。

【0020】

暗電流は、p型有機半導体材料からn型有機半導体材料へ熱的な電荷分離により発生する場合がある。Eは、熱的な電荷分離による暗電流が発生するために必要なエネルギーという意味がある。

【0021】

式(B)を満たすことで、光励起ではなく、熱励起による電荷分離による、暗電流が発生することを抑制することができる。

【0022】

それは、Eの大きさが、暗電流発生の活性化エネルギーに相关联しているからである。式(B)を満たすことで、暗電流発生の活性化エネルギーを大きくし、熱励起による暗電流発生を抑えることで暗電流が低減された光電変換素子を得ることができる。

【0023】

また熱励起による暗電流においては、バルクヘテロジャンクションを形成するp型有機半導体とn型有機半導体の分子同士が接触していることが原因である。

【0024】

式(B)に加えて、光電変換層が他の分子との接触が抑制された有機化合物または熱電子の発生を抑制する有機化合物を有することで、暗電流を低減できる。

【0025】

本発明に係る光電変換素子は、光電変換層が第一の有機化合物と第二の有機化合物を有し、第一の有機化合物が他分子との接触を抑制する性質または熱電子の発生を抑制する性質を有するため、暗電流が低減された光電変換素子である。

【0026】

光電変換層は、第一の有機化合物と第二の有機化合物とを有する。第一の有機化合物は電子ドナー材料であり、第二の有機化合物はアクセプター材料である。

【0027】

第一の有機化合物は、光電変換層が有するp型有機半導体である。第一の有機化合物は、ドナー性有機半導体であり、電子を供与しやすい性質がある。具体的には2つの有機化合物のうち酸化電位が小さい方が第一の有機化合物である。つまり第一の有機化合物は電子ドナー材料、第二の有機化合物は電子アクセプター材料である。

【0028】

第一の有機化合物は、酸化電位が0.96V以上であることが好ましい。電子ドナーとしての機能を有しやすいからである。

【0029】

第一の有機化合物は、例えば、トリアリールアミン化合物、ピラン化合物、キナクリドン化合物、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

10

20

30

40

50

きる。中でも、トリアリールアミン化合物、ピラン化合物、キナクリドン化合物、ピロール化合物、フタロシアニン化合物、メロシアニン化合物、縮合芳香族炭素環化合物が好ましい。

【0030】

フルオランテン誘導体とは、化学構造式中にフルオランテン骨格を有する化合物である。フルオランテン骨格に縮環が付加された化合物も含むものである。すなわち、化学構造式からフルオランテン骨格が見出される化合物を意味する。他のナフタレン誘導体、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、ペリレン誘導体についても同様である。

【0031】

第一の有機化合物は、吸収波長が450nm以上700nm以下の可視域にあることが好ましい。光電変換層がパングロミック吸収帯を得るためには、吸収ピーク波長が、500nm以上650nm以下であることが特に好ましい。当該領域に吸収ピーク波長を有することは、近接する領域である、450nm以上470nm以下の青領域や600nm以上630nm以下の赤領域にも吸収を有するので、パングロミック性が向上する。

【0032】

光電変換層内における第一の有機化合物の濃度は、第一の有機化合物と第二の有機化合物との合計を100重量%とした場合に、35重量%未満であることが好ましい。より好ましくは27.5重量%以下であることが好ましい。第一の有機化合物の濃度が好ましい範囲にある場合、暗電流をさらに低減できるので好ましい。

【0033】

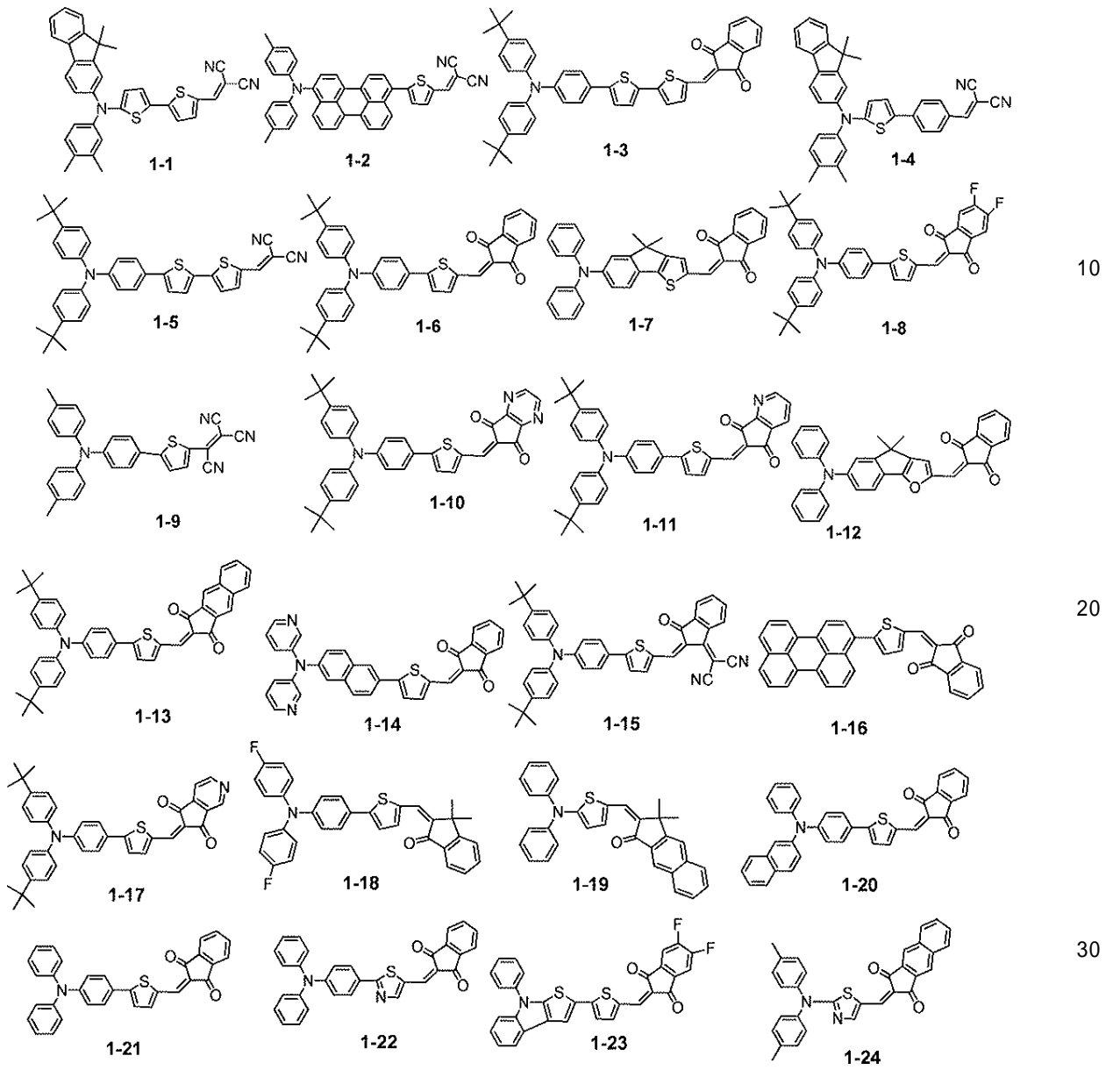
以下に第一の有機化合物の具体例を示す。

【0034】

10

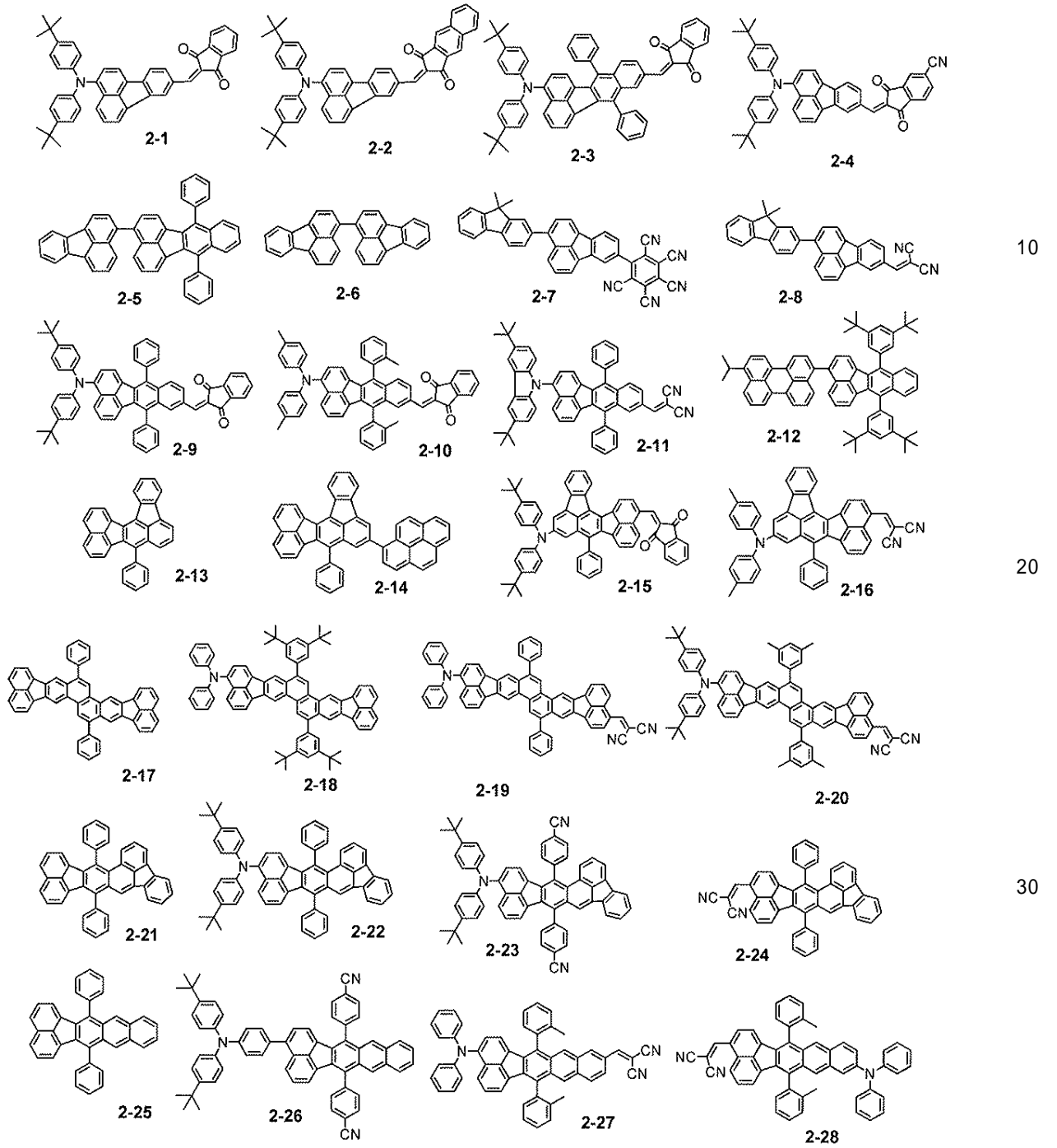
20

【化 1】



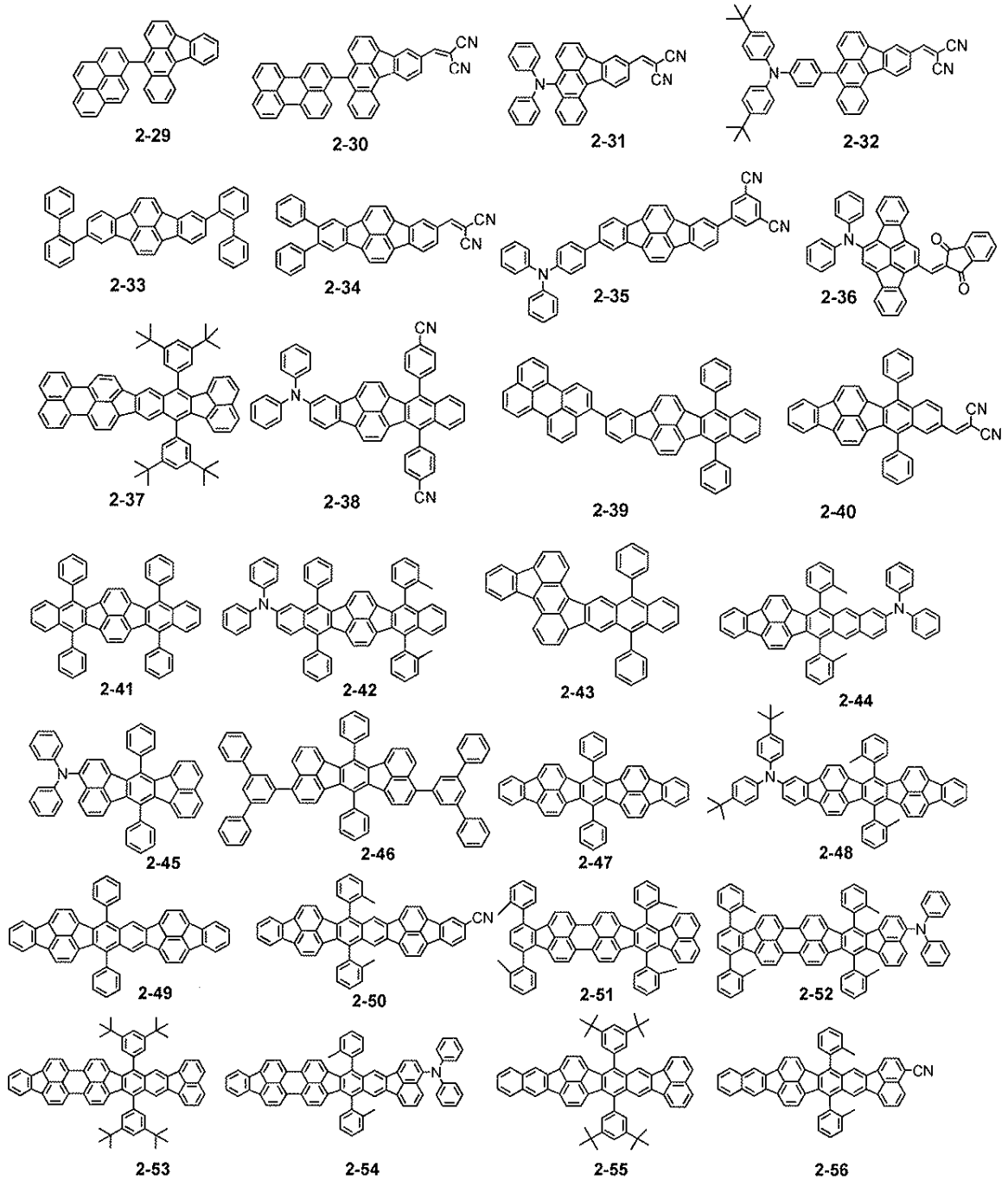
【 0 0 3 5 】

【化 2】



【 0 0 3 6 】

【化3】



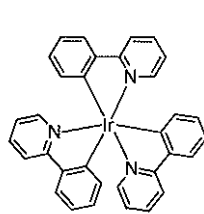
10

20

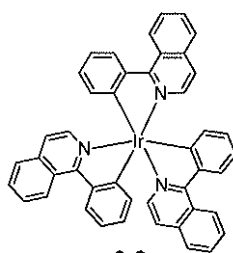
30

【 0 0 3 7 】

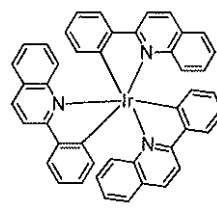
【化4】



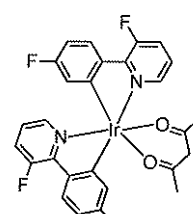
3-1



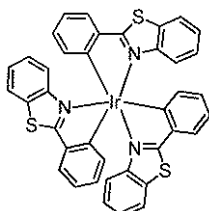
3-2



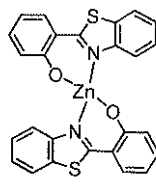
3-3



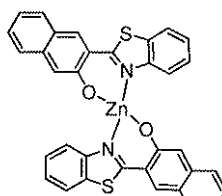
3-4



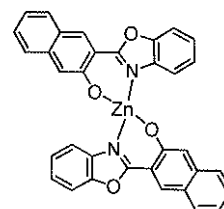
3-5



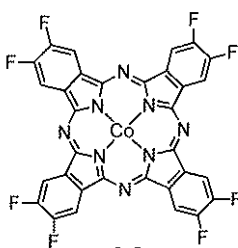
3-6



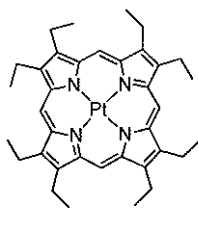
3-7



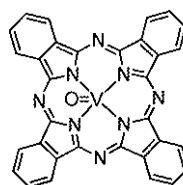
3-8



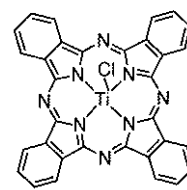
3-9



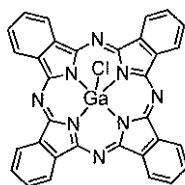
3-10



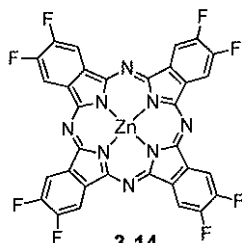
3-11



3-12



3-13



3-14

【0038】

例示化合物 1 - 1 乃至 1 - 24 は、含硫黄原子を含む 5 員環複素環基を中心に持つ化合物群である。電子吸引性の置換基を有することで、暗電流の原因となる熱電子の発生が抑制されるため、第一の有機化合物として好ましい。

【0039】

また、例示化合物 1 - 1 乃至 1 - 24 は、含硫黄原子を含む 5 員環複素環基と、それに結合している芳香族基を有する。この芳香族基を有するため、複素環基と芳香族基との間に二面角が発生し、排除体積が大きくなる。排除体積が大きいため、アクセプター材料が近づきづらくなるので、熱励起による電子の受け渡しが発生しにくい。このため、暗電流を低減できる。

【0040】

例示化合物 2 - 1 乃至 2 - 56 は、フルオランテン骨格を中心に持つ化合物群である。フルオランテン骨格は電子吸引性であるので暗電流の原因となる熱電子の発生が抑制されるため、第一の有機化合物として好ましい。

【0041】

例示化合物 3 - 1 乃至 3 - 14 は、金属原子を中心とする錯体化合物群である。各配位子には電子吸引性を持つ部位として複素環化合物が含まれることで暗電流の原因となる熱電子の発生が抑制されるため、第一の有機化合物として好ましい。

10

20

30

40

50

【0042】

光電変換層は、第二の有機化合物としてフラレンまたはフラレン誘導体を有してよい。フラレンまたはフラレン誘導体はn型有機半導体として機能してよい。

【0043】

フラレン分子またはフラレン誘導体分子が第一の有機化合物層において連なることで、電子の輸送経路が形成される。そのため、電子輸送性が向上し、光電変換素子の高速応答性が向上する。

【0044】

フラレンまたはフラレン誘導体の含有量は、第一の有機化合物と第二の有機化合物との合計を100重量%とした場合、光電変換特性を考慮すると40重量%以上85重量%以下であることが好ましい。

10

【0045】

フラレンまたはフラレン誘導体は、例えば、フラレンC60、フラレンC70、フラレンC76、フラレンC78、フラレンC80、フラレンC82、フラレンC84、フラレンC90、フラレンC96、フラレンC240、フラレン540、ミックスドフラレン、フラレンナノチューブ等が挙げられる。

【0046】

フラレン誘導体は、フラレンに置換基を有するものである。この置換基は、アルキル基、アリール基、複素環基があげられる。フラレン誘導体は、フラレンC60が好ましい。

20

【0047】

光電変換層は、非発光であることが好ましい。非発光とは、可視光領域(波長400nm~730nm)において発光量子効率が1%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.1%以下である。光電変換層の発光量子効率が1%以内であれば、センサや撮像素子に適用した場合であっても、センシング性能又は撮像性能に与える影響が小さいため、撮像素子として好ましい。

【0048】

本発明に係る光電変換素子は、アノード電極と光電変換層との間にさらに正孔ブロック層を有してもよい。正孔ブロック層は、アノード電極から光電変換層へ正孔が流れ込むことを抑制する層であり、イオン化ポテンシャルが高いことが好ましい。

30

【0049】

本発明に係る光電変換素子は、カソード電極と光電変換層との間にさらに電子ブロック層を有してもよい。電子ブロック層は、カソード電極から光電変換層へ電子が流れ込むことを抑制する層であり、電子親和力あるいはLUMO(最低非占有軌道エネルギー)が小さいことが好ましい。

【0050】

図2は、本実施形態に係る光電変換素子の一例を示す断面模式図である。光電変換素子には、光を電荷に変換する光電変換層1が、一对の電極である、アノード電極4とカソード電極5との間に配置されている。アノード電極の上には保護層7、波長選択部8、マイクロレンズ9が配置されている。カソード電極には、読み出し回路6が接続されている。

40

【0051】

一对の電極のうち基板に近い電極を下部電極と呼び、基板から遠い電極を上部電極と呼ぶことがある。下部電極はアノード電極であっても、カソード電極であってもよい。下部電極は、反射率が高い電極であってもよい。電極が反射率の高い材料で構成されてもよいし、電極層に加えて反射層を有してもよい。

【0052】

本発明に係る光電変換素子は、基板を有してよい。基板は、例えば、シリコン基板、ガラス基板、フレキシブル基板等を用いることができる。

【0053】

本発明に係る光電変換素子が有するカソード電極は、光電変換層で発生した電荷のうち

50

の正孔を捕集する電極である。一方、アノード電極は、光電変換層で発生した電荷のうち電子を捕集する電極である。カソード電極およびアノード電極を構成する材料は導電性が高く、透明性を有していれば制限されない。カソード電極とアノード電極とを構成する材料は同じであっても異なってもよい。

【0054】

電極の材料は、具体的には、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、更に具体的には、アンチモンやフッ素等をドーブした酸化錫（ATO、FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル、チタン、タングステン、アルミ等の金属及びこれらの金属の酸化物や窒化物などの導電性化合物（一例として窒化チタン（TiN）を挙げる）、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITO又は窒化チタンとの積層物などが挙げられる。電極として特に好ましい材料は、窒化チタン、窒化モリブデン、窒化タンタル、窒化タングステンが挙げられる。

10

【0055】

本発明に係る光電変換素子が有する正孔または電子の捕集電極は、光電変換層で発生した電荷のいずれかを捕集する電極である。下部にある捕集電極は、撮像素子の構成においては画素電極であってよい。画素電極がカソードまたはアノードであることは、素子構成や下地の回路構成によって決められる。例えば基板上に基板／アノード電極／光電変換層／カソード電極の順でもよいし、基板／カソード電極／光電変換層／アノード電極の順でもよい。

20

【0056】

電極を形成する方法は、電極材料との適正を考慮して適宜選択することができる。具体的には、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式等により形成することができる。

【0057】

電極がITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で形成することができる。更に、形成されたITOに、UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。電極がTiNの場合、反応性スパッタリング法をはじめとする各種の方法が用いられ、更にアニール処理、UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。

30

【0058】

封止層として特に限定されるものではないが、無機材料により構成される。具体的には、酸化シリコン、窒化シリコン、窒化酸化シリコン、アルミニウム酸化物などがあげられる。酸化シリコン、窒化シリコン、窒化酸化シリコンは、スパッタリング法、CVD法により形成することができ、アルミニウム酸化物は、ALD法（原子層堆積法）により形成することができる。

【0059】

封止層の封止性能は、水透過率が、 $10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であればよい。封止層の層厚は特に限定されるものではないが、封止性能の観点から $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。一方で封止性能を保てるならば薄い方がよく、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

40

【0060】

封止層が薄い方が好ましい理由は、撮像素子として用いる場合に、光電変換層からのカラーフィルタまでの距離が短いほど混色を低減させる効果があるためである。

【0061】

光電変換素子を作製する場合は、アニール工程を有することが好ましい。アニール温度は限定されないが、アニール温度の条件は 150 以上 190 以下であってよい。アニ

50

ール温度は、アニール時間との兼ね合いで適宜決定してされる。

【0062】

[実施形態に係る撮像素子]

本実施形態に係る撮像素子は、複数の画素を有し、画素は、本発明に係る光電変換素子と、光電変換素子に接続されている読み出しトランジスタを有する。

【0063】

複数の画素は、複数の行および複数の列を含む行列に配置されてよい。画素は、それぞれ信号処理回路に接続されてよい。信号処理回路は、各画素からの信号を受け取ることで、画像を得ることができる。

【0064】

読み出しトランジスタは、光電変換素子において生じた電荷に基づく信号を転送するトランジスタである。

【0065】

信号処理回路は、CMOSセンサやCCDセンサであってよい。

【0066】

撮像素子は、光フィルタを、例えばカラーフィルタを有してもよい。光電変換素子が、特定の波長の光に対応している場合、光電変換素子に対応したカラーフィルタを有することが好ましい。カラーフィルタは、1つの受光画素に1つのカラーフィルタを設けても、複数の受光画素に1つのカラーフィルタを設けてもよい。

【0067】

光フィルタは、カラーフィルタの他にも、赤外線以上の波長を透過するローパスフィルタ、紫外線以下の波長を透過するUVカットフィルタ等があげられる。

【0068】

撮像素子は、マイクロレンズ等の光学部材を有してもよい。マイクロレンズは、外部からの光を光電変換部に集光するレンズである。マイクロレンズは、1つの受光画素に1つのマイクロレンズを設けてもよいし、複数の受光画素に対応する1つのマイクロレンズを設けてもよい。受光画素が複数設けられている場合は、複数の受光画素のそれぞれに1つずつマイクロレンズが設けられることが好ましい。

【0069】

本発明に係る撮像素子は、撮像装置に用いることができる。撮像装置は、複数のレンズを有する撮像光学系と、撮像光学系を通過した光を受光する撮像素子と、を有する。また、撮像装置は、撮像素子と、撮像素子を収容する筐体と、を有し、筐体は撮像光学系と接合可能な接合部を有してよい。撮像装置はより具体的には、デジタルカメラまたはデジタルスチルカメラである。

【0070】

また、撮像装置は、外部からの信号をする受信部をさらに有してもよい。受信部が受信する信号は、撮像装置の撮像範囲、撮像の開始、撮像の終了の少なくともいずれかを制御する信号である。また、撮像装置は、取得した画像を外部に送信する送信部をさらに有してもよい。取得した画像は例えば、撮像した画像、他の機器から送信された画像が挙げられる。

【0071】

受信部や送信部を有することで、ネットワークカメラとして用いることができる。

【0072】

図3は、本発明に係る光電変換装置を含む画素の回路図である。光電変換装置10は、node Aで共通配線19に接続される。共通配線はグランドに接続されてよい。

【0073】

画素18は、光電変換素子10と、光電変換部で生じた信号を読み出すための読み出し回路を含んでよい。読み出し回路は、例えば光電変換素子と電氣的に接続した転送トランジスタ11、光電変換素子10と電氣的に接続されたゲート電極を有する増幅トランジスタ13、情報が読み出される画素を選択する選択トランジスタ14、光電変換素子にリセ

10

20

30

40

50

ット電圧を供給するリセットトランジスタ12を含んでよい。

【0074】

転送トランジスタ11は、pTXでその転送を制御されてよい。リセットトランジスタは、pRESで電圧の供給を制御されてよい。選択トランジスタはpSELで選択または非選択の状態をとる。

【0075】

転送トランジスタ11、リセットトランジスタ12、増幅トランジスタ13は、nodeBで接続されている。構成によっては転送トランジスタを有さなくてもよい。

【0076】

リセットトランジスタはnodeBの電位をリセットする電圧を供給するトランジスタである。リセットトランジスタのゲートにpRESを印加することで電圧の供給を制御できる。構成によってはリセットトランジスタを有さなくてもよい。

【0077】

増幅トランジスタは、nodeBの電位に応じた電流を流すトランジスタである。増幅トランジスタは信号を出力する画素を選択する選択トランジスタ14に接続されている。選択トランジスタは、電流源16、列出力部15に接続されており、列出力部15は信号処理部に接続されてよい。

【0078】

選択トランジスタ14は、垂直出力信号線17に接続されている。垂直出力信号線17は、電流源16、列出力部15に接続されている。

【0079】

図4は、本発明に係る撮像素子を表わす図である。撮像素子20は、複数の画素が2次元に配置されている撮像領域25と、周辺領域26とを有する。撮像領域以外領域は周辺領域である。周辺領域には、垂直走査回路21、読み出し回路22、水平走査回路23、出力アンプ24を有し、出力アンプは信号処理部27に接続されている。信号処理部は、読み出し回路に読みだされた情報により信号処理を行う信号処理部であり、CCD回路、CMOS回路等があげられる。

【0080】

読み出し回路22は、例えば、列アンプ、CDS回路、加算回路等を含み、垂直走査回路21によって選択された行の画素から垂直信号線を介して読み出された信号に対して増幅、加算等を行う。列アンプ、CDS回路、加算回路等は、例えば、画素列又は複数の画素列毎に配置される。水平走査回路23は、読み出し回路22の信号を順番に読み出すための信号を生成する。出力アンプ24は、水平走査回路23によって選択された列の信号を増幅して出力する。

【0081】

以上の構成は、光電変換装置の一つの構成例に過ぎず、本実施形態は、これに限定されるものではない。読み出し回路22と水平走査回路23と出力アンプ24とは、2系統の出力経路を構成するため、撮像領域25を挟んで上下に1つずつ配置されている。しかし、出力経路は3つ以上設けられていてもよい。各出力アンプから出力された信号は信号処理部で画像信号として合成される。

【実施例】

【0082】

[第一の有機化合物の材料の酸化電位の測定]

酸化電位などの電気化学特性の評価は、サリクリックボルタンメトリー(CV)によって行うことができる。

【0083】

CV測定サンプルは、0.1Mテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩のオルトジクロロベンゼン溶液10mLに第一の有機化合物を1mg程度溶解させ、窒素による脱気処理を行うことにより調製した。CV測定には三電極法を用い、各電極には、非水溶媒系Ag/Ag⁺参照電極、直径0.5mm、長さ5cmの白金カウンター電極、内径3mmのガラ

10

20

30

40

50

ス状カーボン作用電極（いずれもビー・イー・エス株式会社製）を用いた。電気化学測定装置には、ALS社製のモデル660C、電気化学アナライザーを用いた。測定の挿引速度は、 0.1 V/s とした。図5は、化合物の酸化電位および還元電位を決定するサイクリックボルタモグラムの一例である。サイクリックボルタモグラムのピーク値から酸化電位および還元電位を見積もることができる。本明細書においては、酸化電位は E_{ox} 、還元電位は E_{red} と記す。

【0084】

表1は、第一の有機化合物の例示化合物の酸化電位である。表1の記載は、第一の有機化合物の例示化合物番号に対応している。

【0085】

【表1】

表1

第一の有機化合物	$E_{ox} \text{ [V]}$
1-1	0.58
1-3	0.59
1-5	0.63
1-6	0.67
1-7	0.67
1-8	0.67
1-9	1.12
1-13	0.69
1-16	0.73
1-21	0.75
1-22	0.84
1-23	0.96
1-24	1.03
2-1	0.70
2-2	0.71
2-14	1.09
3-1	0.54
3-2	0.67
3-4	0.90
2-37	0.66
2-43	0.84

【0086】

[実施例1]

本実施例では、 $E = 1.79 \text{ V}$ となる第一の有機化合物と第二の有機化合物との組み合わせを用いて光電変換素子を作製した。作製した光電変換素子を用いて暗電流を測定した。

【0087】

本実施例において、Si基板の上に光電変換素子を形成した。光電変換素子は、カソード電極、電子ブロック層、光電変換層、正孔ブロック層、アノード電極が順次形成されている。

【0088】

本実施例において、光電変換素子は以下の工程により作製した。

【0089】

まず、配線層、絶縁層、が積層されており各画素に対応する箇所配線層からコンタクトホールが絶縁層に開口を設けて導通可能なように形成されているSi基板を準備した。このコンタクトホールは、基板端のパッド部と配線によって接続されている。このコンタクトホール部に重なるようにIZO電極をスパッタリング法により形成した。パターンニングを行い 3 mm^2 となるIZO電極（カソード電極）を形成した。このときIZO電極の

10

20

30

40

50

膜厚を100nmとした。

【0090】

上記IZO電極上に、有機化合物層を真空蒸着法で形成した。層構成、層厚は下記表2の通りである。次にアノード電極として、IZOをスパッタリング法で形成した。アノード電極の厚さは30nmとした。

【0091】

光電変換素子の層構成を表2に示す。

【0092】

【表2】

表2

	構成材料	層厚
アノード電極	IZO	30nm
正孔ブロック層	d-2(C60)	20nm
光電変換層	例示化合物1-21:d-4 =25:75	380nm
電子ブロック層	d-1	80nm
カソード電極	IZO	100nm

10

【0093】

なお、表2は、下部電極であるカソードが表の下側になるよう記載したものである。

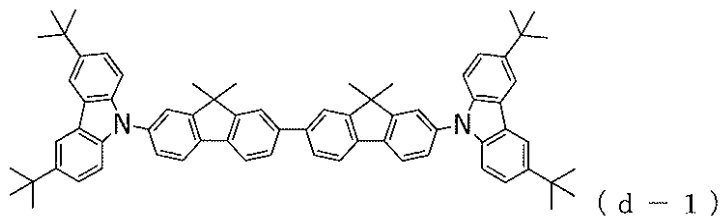
20

【0094】

電子ブロック層には以下の化合物(d-1)を用いた。

【0095】

【化5】



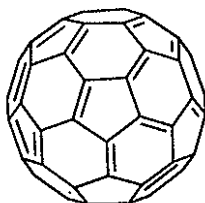
30

【0096】

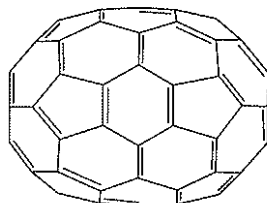
光電変換層の第一の有機化合物には例示化合物1-1乃至3-14、正孔ブロック層にはフラーレンC60(d-2)、およびC70(d-3)と下記の有機化合物(d-4)のいずれかを用いた。

【0097】

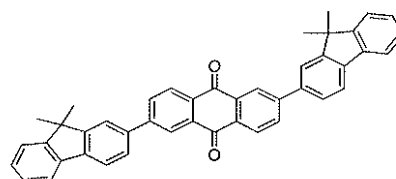
【化6】



(d-2)



(d-3)



(d-4)

40

【0098】

なお、d-2、d-3、d-4の還元電位は表3の通りである。

【0099】

【表 3】

表 3

第二の有機化合物	E r e d (V)
d-2	-0.83
d-3	-0.79
d-4	-1.04

【 0 1 0 0 】

上部電極を形成後、ガラスキャップと紫外線効果樹脂を使って中空封止を行った。このようにして得られた素子は170 のホットプレート上で封止面を上向きとして1時間程度アニールした。

10

【 0 1 0 1 】

得られた素子について、光電変換素子の特性を測定・評価した。素子に5V印加時の電流を確認したところ、いずれの素子でも明所での電流値が暗所での電流値の10倍以上の値であるため光電変換素子が機能していることを確認した。

【 0 1 0 2 】

光電変換素子の暗電流の測定においては、60 の恒温槽内に保持し半導体パラメータアナライザー (Agilent社4155C) に配線されたプローブを電極にコンタクトさせて測定した。

【 0 1 0 3 】

暗電流評価の基準は以下の通りとした。

20

【 0 1 0 4 】

A : 100 pA / cm² 未満

B : 100 pA / cm² 以上 1000 pA / cm² 未満

C : 1000 pA / cm² 以上

Aは良好、B及びCは不良とした。

【 0 1 0 5 】

本実施例の光電変換素子の暗電流評価はAであった。例えば10 μm角の画素とした場合の面積は1.0 × 10⁻⁶ cm²である。この光電変換素子を撮像素子に用いた場合、低暗電流の撮像素子を得ることができる。この低暗電流特性が撮像素子のノイズの低減につながる。

30

【 0 1 0 6 】

[実施例 2 乃至 15]

第一の有機化合物及び第二の有機化合物の組み合わせを表4に示す組み合わせとする以外は、実施例1と同様に光電変換素子を作製した。実施例1乃至15についての結果を次の表4に示す。

【 0 1 0 7 】

【表 4】

表 4

実施例	第一の有機化合物	第二の有機化合物	ΔE	判定
1	1-21	d-4	1.79	A
2	1-23	d-2	1.79	A
3	1-24	d-3	1.82	A
4	1-24	d-2	1.86	A
5	1-22	d-4	1.88	A
6	2-43	d-4	1.88	A
7	2-14	d-3	1.88	A
8	1-9	d-3	1.91	A
9	2-14	d-2	1.92	A
10	3-4	d-4	1.94	A
11	1-9	d-2	1.95	A
12	1-23	d-4	2.00	A
13	1-24	d-4	2.07	A
14	2-14	d-4	2.13	A
15	1-9	d-4	2.16	A

10

【0108】

[比較例 1 乃至 9]

第一の有機化合物と第二の有機化合物の組み合わせを表 5 の組み合わせとする以外は実施例 1 と同様に光電変換素子を作製した。表 5 の化合物の組み合わせは、 $E < 1.79$ V の組み合わせである。作製した光電変換素子を実施例 1 と同様の測定法で暗電流評価を行った。

20

【0109】

【表 5】

表 5

比較例	第一の有機化合物	第二の有機化合物	ΔE	判定
1	1-7	d-4	1.71	C
2	1-8	d-4	1.71	C
3	3-2	d-4	1.71	B
4	3-4	d-2	1.73	B
5	1-13	d-4	1.73	B
6	2-1	d-4	1.74	B
7	2-2	d-4	1.75	B
8	e-1	d-2	1.75	B
9	1-23	d-3	1.75	B
10	1-16	d-4	1.77	B

30

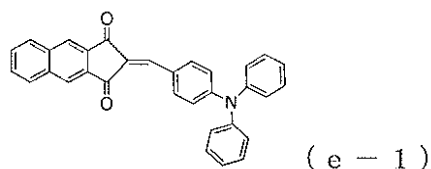
【0110】

比較例 8 に用いた e-1 の構造は以下の通りである。

40

【0111】

【化 7】



【0112】

E が 1.79 V 以上の光電変換素子は、暗電流の評価が A 以上の結果であり、低い暗

50

電流特性が得られた。

【0113】

[実施例16]

実施例1において作製した光電変換素子を用いて、暗電流の温度依存性を測定した。図6は、実施例1の光電変換素子のアレニウスプロットである。縦軸は、60における暗電流値で規格化した暗電流値である。縦軸の目盛は常用対数である。横軸は絶対温度の逆数である。図6において60付近から高温側に向かって傾きの絶対値が大きくなる。この傾きから次式(5)に従い活性化エネルギーを求めた。

【0114】

【数1】

$$\ln J(T) = -\frac{E_a}{k_B T} + \ln J_0 \quad (5)$$

【0115】

ここで、 T ：絶対温度、 k_B ：ボルツマン定数、 E_a ：活性化エネルギー、 J ：温度 T での電流値、 J_0 ：頻度因子である。この傾きから暗電流の活性化エネルギーは0.84 eVと求めた。

【0116】

[実施例17]

例示化合物1-3、1-7、1-13、1-21、1-23を第一の有機化合物とした
 以外は実施例1と同様に光電変換素子を作製し、実施例16と同様に暗電流の活性化エネルギーを求めた。図7は活性化エネルギー(E_a)と E との関係を示した図である。図7より、 E が1.79V以上となることで、活性化エネルギーが大きくなることがわかる。これは、 E が1.79V以上である場合、熱励起による電荷発生確率が低下することを指す。

【0117】

[実施例18]

封止層にCVD法による窒化珪素層を用いた以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。窒化珪素層は1 μ mの層厚で形成した。この素子に365nmのLED光を1W/cm²の強度で24h照射して耐久性を評価した。

【0118】

形成したSiN(1 μ m)の365nmの吸収率は75%であった。この素子は24h後においても、暗電流の値は変化しなかった。

【0119】

一方、実施例1で作製した光電変換素子は、24時間の光照射後に約10%程度暗電流が上昇した。ガラスキャップは紫外線を吸収率がSiNよりも小さいためである。これを考慮すると、紫外線の吸収可能な材質により封止層を設けることが好ましい。

【0120】

以上のことから本発明に係る光電変換素子は、暗電流が低減された光電変換素子である。これを有する撮像素子は、光電変換素子部に由来する暗電流ノイズが少ないので好ましい。

【符号の説明】

【0121】

- 1 光電変換層
- 2 正孔ブロック層
- 3 電子ブロック層
- 4 アノード電極
- 5 カソード電極
- 6 読み出し回路
- 7 保護層

10

20

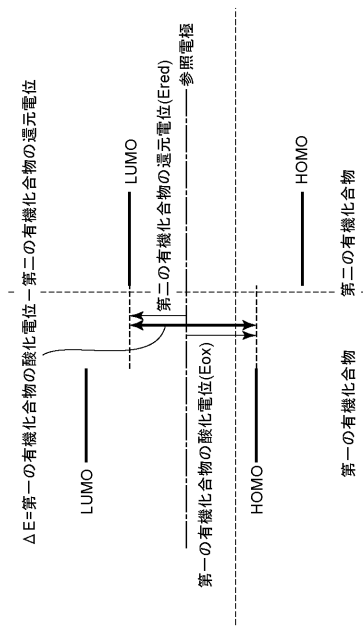
30

40

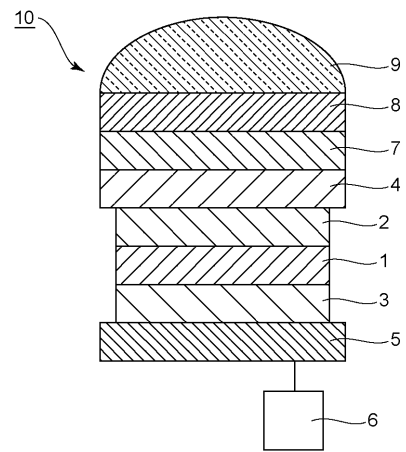
50

- 8 カラーフィルタ
- 9 マイクロレンズ

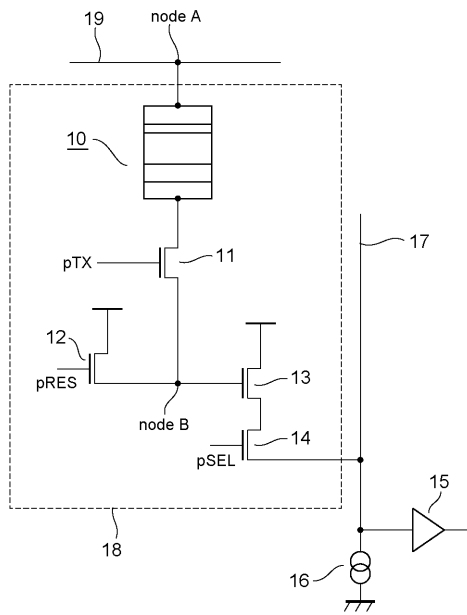
【図1】



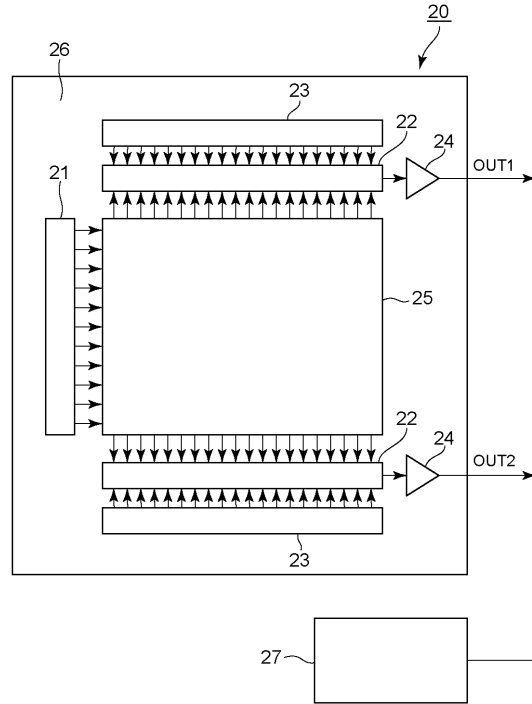
【図2】



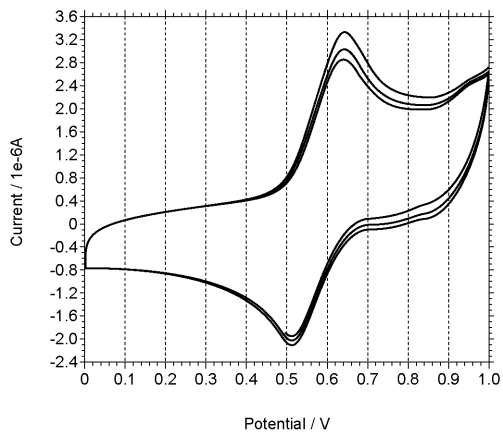
【図3】



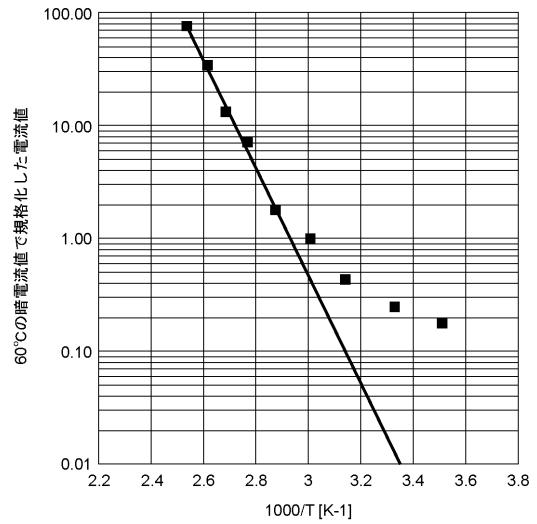
【図4】



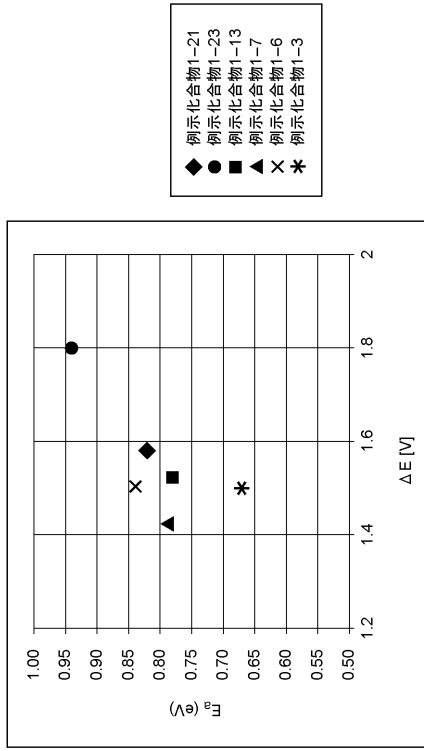
【図5】



【図6】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (72)発明者 高橋 哲生
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 鎌谷 淳
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 西出 洋祐
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 宮下 広和
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 山口 智奈
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 岩脇 洋伸
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 大類 博揮
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 板橋 真澄
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 梶本 典史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 佐竹 政彦

- (56)参考文献 特開2011-199263(JP,A)
特表2016-516013(JP,A)
特表2016-505507(JP,A)
国際公開第2015/122321(WO,A1)
特表2009-538529(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/42 - 51/48