



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201505168 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：103118198

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 26 日

(51)Int. Cl. : H01L27/30 (2006.01)

H01L51/44 (2006.01)

(30)優先權：2013/05/27 日本

2013-110633

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：今井真二 IMAI, SHINJI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：5 共 40 頁

(54)名稱

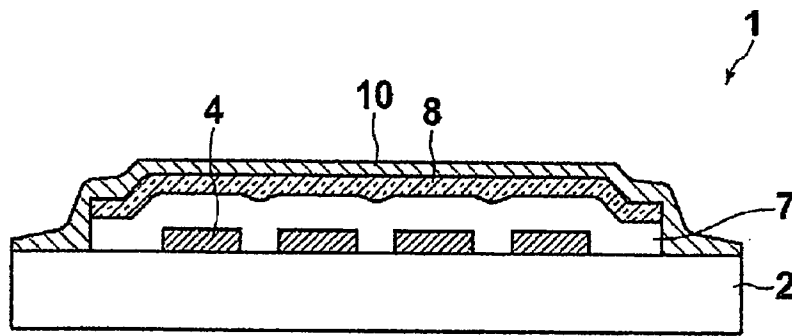
有機光電轉換元件及攝像元件

ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND IMAGE ELEMENT

(57)摘要

本發明獲得量產性高、且不產生因回流焊引起的劣化的有機光電轉換元件。本發明的有機光電轉換元件具有：基板；在基板上相互分離而配置的多個畫素電極；在多個畫素電極上及畫素電極間配置成連續膜狀、且包含光電轉換層的有機膜；配置於有機膜上的對向電極；以及配置於對向電極上的保護膜；且將畫素電極的上表面與基板的表面的階差設為 3nm 以上、100nm 以下，將畫素電極的端部的傾斜角度設為 10°以上、90°以下，將保護膜的內部應力設為-600MPa 以上、且小於-200MPa，將保護膜的膜厚與內部應力的積設為-40,000MPa×nm 以上、且小於-14,000MPa×nm。

This invention provides an organic photoelectric conversion element with a high mass productivity and no degradation induced by a solder reflow. The organic photoelectric conversion element of this invention includes: a substrate; multiple pixel electrodes disposed separately from each other on the substrate; an organic film disposed as a continuous film shape and including a photoelectric conversion layer on the multiple pixel electrodes and between the pixel electrodes; a counter electrode disposed on the organic film; and a protective film disposed on the counter electrode. The level difference between an upper surface of the pixel electrodes and a surface of the substrate is set to be 3 nm or more to 100 nm or less. The tilt angle of an edge of the pixel electrode is set to be 10° or more to 90° or less. An internal stress of the protective film is set to be not less than -600 MPa and less than -200 MPa. A product of a film thickness of the protective film and the internal stress is set to be not less than -40,000 MPa×nm and less than -14,000 MPa×nm.



- 1 . . . 攝像元件(光電轉換元件)
- 2 . . . 基板
- 4 . . . 畫素電極
- 7 . . . 有機膜
- 8 . . . 對向電極
- 10 . . . 保護膜

圖 1

201505168

發明摘要

※ 申請案號：103118198

H01L 27/30 (2006.01)

※ 申請日：103.5.26.

※IPC 分類：

H01L 51/44 (2006.01)

【發明名稱】有機光電轉換元件及攝像元件

ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND
IMAGE ELEMENT

【中文】

本發明獲得量產性高、且不產生因回流焊引起的劣化的有機光電轉換元件。本發明的有機光電轉換元件具有：基板；在基板上相互分離而配置的多個畫素電極；在多個畫素電極上及畫素電極間配置成連續膜狀、且包含光電轉換層的有機膜；配置於有機膜上的對向電極；以及配置於對向電極上的保護膜；且將畫素電極的上表面與基板的表面的階差設為 3 nm 以上、100 nm 以下，將畫素電極的端部的傾斜角度設為 10°以上、90°以下，將保護膜的內部應力設為-600 MPa 以上、且小於-200 MPa，將保護膜的膜厚與內部應力的積設為 -40,000 MPa×nm 以上、且小於 -14,000 MPa×nm。

【英文】

This invention provides an organic photoelectric conversion element with a high mass productivity and no degradation induced by a solder reflow. The organic photoelectric conversion element of this invention includes: a substrate; multiple pixel electrodes

disposed separately from each other on the substrate; an organic film disposed as a continuous film shape and including a photoelectric conversion layer on the multiple pixel electrodes and between the pixel electrodes; a counter electrode disposed on the organic film; and a protective film disposed on the counter electrode. The level difference between an upper surface of the pixel electrodes and a surface of the substrate is set to be 3 nm or more to 100 nm or less. The tilt angle of an edge of the pixel electrode is set to be 10° or more to 90° or less. An internal stress of the protective film is set to be not less than -600 MPa and less than -200 MPa. A product of a film thickness of the protective film and the internal stress is set to be not less than $-40,000 \text{ MPa} \times \text{nm}$ and less than $-14,000 \text{ MPa} \times \text{nm}$.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：攝像元件（光電轉換元件）

2：基板

4：畫素電極

7：有機膜

8：對向電極

10：保護膜

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 有機光電轉換元件及攝像元件

ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND
IMAGE ELEMENT

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種用於攝像裝置或顯示裝置等、在多個畫素電極上積層包含有機材料的光電轉換層而成的有機光電轉換元件。另外，本發明是有關於一種具備有機光電轉換元件的攝像元件。

【先前技術】

【0002】 作為用於數位靜態相機、數位視訊攝影機、行動電話用相機、內視鏡用相機等的影像感測器，廣為人知的有電荷耦合元件 (Charge-Coupled Device, CCD) 感測器或互補金屬氧化物半導體 (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor, CMOS) 感測器等攝像元件。

近年來，一直在研究具有包含有機材料的光電轉換層的攝像元件。

【0003】 具有有機光電轉換層的攝像元件包括：在形成有訊號讀取電路的半導體基板上所形成的畫素電極、形成於畫素電極上的有機光電轉換層、形成於有機光電轉換層上的透明的對向電極 (上部電極)、形成於所述對向電極上且保護所述對向電極的保護膜、以及彩色濾光片等。

【0004】 在具備有機光電轉換層的光電轉換元件中，爲了提高畫素電極與有機層的密接性，而一直在對畫素電極的材料、厚度及端部傾斜角度進行研究（參照專利文獻 1）。

【0005】 另外已知，在具有有機光電轉換層的攝像元件中，爲了防止有機層因氧氣或水的侵入而劣化，而在有機光電轉換層上，藉由室溫～80℃左右的低溫電漿化學氣相沈積（chemical vapor deposition，CVD）形成保護膜（專利文獻 2）。

【0006】 在專利文獻 2 中揭示有光電轉換膜積層型固體攝像元件，其在較透明對向電極之上將包含無機材料的保護層成膜，並利用有機半導體。構成所述保護層的無機材料包含氧化矽、氮化矽、或氮氧化矽，在低溫（常溫）下藉由可成膜的電漿 CVD 而形成。

【0007】 先前已知，若保護層的內部應力大，則會對對向電極或有機層造成損傷，而產生白傷缺陷，因此需要將保護層的內部應力設爲低應力，在專利文獻 3 中提出如下如攝像元件：藉由由不同的膜應力的多層形成保護膜，而將膜應力抑制在-200 MPa～250 MPa。而且，在專利文獻 4 中提出如下的攝像元件：在對向電極與密封膜（保護膜）之間，設置內部應力爲 100 MPa 以下的層作爲密封輔助層。

【0008】 作爲具有有機層與電極的元件，不僅已知有攝像元件，而且已知有有機電致發光（electroluminescence，EL）元件，其在基板上，在相互對向的一對電極間配置有機發光材料而成（參照

專利文獻 5)。專利文獻 5 中所記載的有機 EL 元件，在有機發光材料的表面具有相當於密封膜的保護層，保護層是將內部所產生的應力不同的層積層而構成，藉由所述構成而緩和保護層的內部應力。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0009】 [專利文獻 1]日本專利特開 2011-71469 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2006-245045 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2011-228648 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2012-124343 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2001-284042 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0010】 在專利文獻 3 中，藉由具有壓縮應力的氮氧化矽(SiON)與具有拉伸應力的氧化鋁(AlO)的積層膜形成保護膜，從而減小作為保護膜整體的應力。此時，為了藉由兩層的積層來抵消內部應力(膜應力)，而需要將兩者設為同等程度的厚度。

【0011】 氮氧化矽可在相對較短時間內形成厚膜，但氧化鋁形成為厚膜需要花費時間，將兩層形成為同等厚度，存在量產性差的問題。

【0012】 在有機光電轉換元件的實用化時，要求充分確保作為有機膜的保護膜的功能、且縮短製造時間而提高量產性。

【0013】 在製造 EL 元件或攝像元件等電氣元件時，需要向電路基板上的零件（光電轉換元件等）的焊接步驟。作為所述焊接，目前成為主流的回焊方式是在印刷基板上印刷焊料膏，並在所述焊料膏上載置零件，自 220℃ 加熱 10 秒鐘左右至 260℃，而將焊料熔融而進行焊接。

為了使用此種先前的設備抑制裝置成本，而要求亦可耐受所述具有高溫加熱步驟的回焊的構成的有機光電轉換元件。

【0014】 本發明鑒於所述情況而成，其目的是提供一種在實用化時，量產性高、且可抑制製造成本的有機光電轉換元件及具備有機光電轉換元件的攝像元件。

[解決課題之手段]

【0015】 本發明的有機光電轉換元件具有：基板；

多個畫素電極，其在基板上相互分離而配置；

有機膜，其在多個畫素電極上及畫素電極間配置成連續膜狀，且包含光電轉換層；

對向電極，其配置於有機膜上；以及

保護膜，其配置於對向電極上；

畫素電極的上表面與基板的表面的階差為 3 nm 以上、100 nm 以下，

畫素電極的端部的傾斜角度為 10°以上、90°以下，

保護膜的內部應力為 -600 MPa 以上、且小於 -200 MPa，

保護膜的膜厚與內部應力的積為 -40,000 MPa×nm 以上、且小

於-14,000 MPa×nm。

【0016】 保護膜較佳為包含氧化鋁層及氮氧化矽層。

另外，較佳為將氧化鋁層的厚度設為保護膜的總厚度的 1/5 以下。

另外，此時氧化鋁層的厚度更佳為 10 nm 以下。

【0017】 可僅由氮氧化矽層構成保護膜。

另外，此時，可包含氮氧化矽層（SiO_xN_y）的氧、氮比不同的多層。

【0018】 保護膜的內部應力更佳為-400 MPa 以上、且小於-200 MPa。

【0019】 畫素電極的端部的傾斜角度更佳為 30°以上、90°以下。

【0020】 畫素電極與基板面的階差更佳為 5 nm 以上、40 nm 以下。

【0021】 本發明的攝像元件的特徵在於：具有本發明的有機光電轉換元件。

[發明的效果]

【0022】 本發明的有機光電轉換元件由於畫素電極的上表面與基板的表面的階差為 3 nm 以上、100 nm 以下，畫素電極的端部的傾斜角度為 10°以上、90°以下，保護膜的內部應力為-600 MPa 以上、且小於-200 MPa，因此可充分確保藉由保護膜的有機膜的保護功能，且即便在回流焊時的高溫（在 220℃～260℃時為 10 秒鐘左右）處理後，亦抑制有機膜的機械劣化。

【0023】 將保護膜的內部應力的絕對值設為大於先前者，便可選擇包含可容易成膜的材料之保護膜。例如若為主要使用氮氧化矽的保護膜，則成膜容易，且量產性高。即便是在包含氧化鋁層的情況下，若所述氧化鋁層的厚度相對於保護膜總厚度而充分薄，則亦可使成膜時間為實用的範圍。

【0024】 另一方面，藉由本發明者等人的研究而明白，若增大保護膜的內部應力至小於-200 MPa，則除了先前成為問題的保護膜的剝離外，根據光電轉換元件的層構成，因回焊時的高溫加熱，而在元件表面產生皺褶。詳細而言明白，構成有機光電轉換層的有機材料的軟化開始溫度為 200℃ 左右以下，因此若保護膜的內部應力大，則在暴露於回流焊時的高溫下的步驟中，由於有機光電轉換膜軟化，而暫時釋放保護膜的應變能量，而產生以下問題：在有機光電轉換膜上產生皺褶，或響應等光電轉換性能劣化。

【0025】 然而本發明者發現，如本發明般藉由將畫素電極距離基板面的階差設為 3 nm 以上、100 nm 以下，將端部的傾斜角度設為 10° 以上、90° 以下，而在至少排列有畫素電極的畫素部中，即便在 240℃ 左右加熱 10 秒鐘時，亦可抑制皺褶的產生。

另外，若為可耐受 240℃ 的回流焊的構成，則可使用通常的電氣元件用回焊裝置，因此可抑制製造裝置的成本。另外，可使用不含環境負載大的 Pb 的無 Pb 焊料。

【圖式簡單說明】

【0026】

圖 1 是表示本發明的實施形態的光電轉換元件的示意性剖面圖。

圖 2 是關於畫素電極的端部的傾斜及與基板面的階差的說明圖。

圖 3 是表示測定形成有薄膜的基板的翹曲量的測定裝置的示意圖。

圖 4 是表示具備本發明的光電轉換元件的攝像元件的示意性剖面圖。

圖 5 是表示因畫素電極的階差引起的對皺褶抑制的效果的光學顯微鏡照片。

【實施方式】

【0027】 參照圖式對本發明的實施形態進行說明。

【0028】 「光電轉換元件」

圖 1 是表示本發明的實施形態的光電轉換元件 1 的構成的剖面示意圖。

如圖 1 所示般，本實施形態的攝像元件 1 具備：多個畫素電極 4，其在基板 2 上相互分離而配置成二維狀，有機膜 7，其在多個畫素電極 4 上及畫素電極間配置成連續膜狀，且至少包含光電轉換層，對向電極 8，其配置於有機膜 7 上，保護膜 10，其以覆蓋對向電極 8 上的方式形成，並覆蓋形成於其下的有機膜 7 及畫素電極 4。

【0029】 基板 2 例如包含矽基板、玻璃基板等。

【0030】 畫素電極 4 是獨立於每個畫素而設置的電極。圖 2 是用以說明畫素電極的端部傾斜角度 α 及階差 t 的圖。各畫素電極 4 具有相對於基板 2 的表面 2a 而以角度 α (其中, $10^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$) 傾斜的端部 (錐形部)。若各畫素電極 4 的端部的傾斜角度為 10° 以上、 90° 以下的範圍, 則可分別不同。傾斜角度 α 更佳為 30° 以上、 90° 以下。若傾斜角度大於 90° , 則在蒸鍍形成有機光電轉換層時, 蒸鍍束衝破電極端部而在圖像產生點缺陷。另外, 各畫素電極 4 的上表面 4a 與基板 2 的表面 2a 的階差 t 為 $3 \text{ nm} \leq t \leq 100 \text{ nm}$ 。階差 t 更佳為 5 nm 以上、 40 nm 以下。若階差 t 超過 100 nm , 且高於電子阻擋層的厚度, 則暗電流增加。在畫素電極 4 形成於基板 2 的表面 2a 上時, 階差 t 為畫素電極 4 自身的厚度。在畫素電極 4 具有一部分嵌入基板表面 2a 的部分時, 階差 t 小於畫素電極 4 的厚度。

【0031】 作為畫素電極 4 的材料, 例如可列舉: 金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬硼化物、有機導電性化合物、所述物質的混合物等。作為具體例, 可列舉: 氧化錫、氧化鋅、氧化銦、氧化銦錫 (Indium Tin Oxide, ITO)、氧化銦鋅 (Indium Zinc Oxide, IZO)、氧化銦鎢 (鎢摻雜氧化銦 (Tungsten-doped Indium Oxide, IWO))、氧化鈦等導電性金屬氧化物, 氮化鈦 (TiN) 等金屬氮化物, 金 (Au)、鉑 (Pt)、銀 (Ag)、鉻 (Cr)、鎳 (Ni)、鋁 (Al) 等金屬, 進而所述金屬與導電性金屬氧化物的混合物或積層物, 聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等有機導電性化合物, 所述有機導電性

化合物與 ITO 的積層物等。作為畫素電極 4 的材料，特佳為氮化鈦、氮化鋁、氮化鋇、氮化鎢的任一種材料。

【0032】 有機膜 7 包含一層或多層的光電轉換層，所述光電轉換層包含：至少與所接受的光對應而產生電荷的有機光電轉換材料、或藉由施加電場而發光的有機光電轉換材料。另外，在多個有機層間，可包含含有無機材料的層。

【0033】 對向電極 8 是與各畫素電極 4 對向的電極，設置於有機膜 7 上。對向電極 8 在多個畫素中共通地設置，因此亦有時稱為共通電極（共用電極）。另外，可使對向電極 8 與各畫素電極對應而分別設置。

【0034】 對向電極 8 為了使光入射至包含光電轉換層的有機膜 7、或使發出的光透射，而對光電轉換層具有感度的波長、或發出光波長、例如可見光為充分透明。

【0035】 對向電極 8 較佳為使用透明導電性氧化物。

例如可列舉：金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬硼化物、有機導電性化合物、所述物質的混合物等。作為具體例，可列舉：氧化錫、氧化鋅、氧化銦、氧化銦錫（ITO）、氧化銦鋅（IZO）、氧化銦鎢（IWO）、氧化鈦等導電性金屬氧化物，TiN 等金屬氮化物，金（Au）、鉑（Pt）、銀（Ag）、鉻（Cr）、鎳（Ni）、鋁（Al）等金屬，進而所述金屬與導電性金屬氧化物的混合物或積層物，聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等有機導電性化合物，所述有機導電性化合物與 ITO 的積層物等。作為透明導電膜的材料，特佳為 ITO、

IZO、氧化錫、銻摻雜氧化錫 (Antimony Doped Tin Oxide, ATO)、氟摻雜氧化錫 (Fluorine-Doped Tin Oxide, FTO)、氧化鋅、銻摻雜氧化鋅 (Aluminum Doped Zinc Oxide, AZO)、鎵摻雜氧化鋅 (Gallium-Doped Zinc Oxide, GZO) 的任一種材料。

【0036】 在可見光波長中，對向電極 8 的透光率較佳為 60%以上，更佳為 80%以上，尤佳為 90%以上，特佳為 95%以上。另外，對向電極 8 較佳為厚度為 5 nm~30 nm。藉由將對向電極 8 設為 5 nm 以上的膜厚，而可充分被覆下層，並可獲得均勻的性能。另一方面，若對向電極 8 的膜厚超過 30 nm，則有對向電極 8 與畫素電極 4 發生局部的短路，而暗電流上升的情況。藉由將對向電極 8 設為 30 nm 以下的膜厚，而可抑制發生局部的短路。

【0037】 保護膜 10 是用於防止水、氧氣等使有機材料劣化的因子侵入至包含有機材料的有機膜 7 者，在長期的保存、及長期的使用中，防止有機膜 7 的劣化。

【0038】 保護膜 10 可為單層，亦可包含多層，此處，將形成於對向電極 8 上的全部絕緣層一體地稱為保護膜 10。在本發明中，保護膜 10 的內部應力為 -600 MPa 以上、且小於 -200 MPa，更佳為 -400 MPa 以上、且小於 -200 MPa。

【0039】 保護膜 10 較佳為包含無機氧化物層，特佳為僅包含氮氧化矽 (SiON)、或氮氧化矽與氧化鋁 (AlO) 的積層。

氧化鋁阻隔性非常高，但形成厚膜需要相當的時間，因此以單層成膜為發揮出作為保護膜的充分的保護功能的厚度時，量產

性差。另一方面，氮氧化矽雖然厚膜成膜亦容易，但壓縮應力非常大。在本發明中，最佳為使用氮氧化矽與氧化鋁的積層膜作為保護膜。藉由將氧化鋁的膜厚設為保護膜整體的厚度的 1/5 以下、較佳為 10 nm 以下，並將其餘的厚度設為氮氧化矽膜，而可確保保護功能，並提高量產性。

【0040】 通常，氧化鋁膜對基板具有拉伸應力，氮氧化矽膜具有壓縮應力。若將氧化鋁的膜厚設為保護膜整體的厚度的 1/5 以下，則作為保護膜的內部應力，氮氧化矽膜的壓縮應力成為支配性。先前，保護膜的內部應力較佳為小，以絕對值計期望設為 200 MPa 以下。

如已述般，在本發明中，保護膜 10 的應力為 -600 MPa 以上、且小於 -200 MPa，更佳為 -400 MPa 以上、且小於 -200 MPa。

【0041】 若保護膜的壓縮應力大，則在暴露於如回流焊時的高溫的步驟中，存在如下情況：有機膜軟化，而釋放保護膜的應變能量，而在元件表面產生皺褶，或響應等光電轉換性能劣化。本發明者發現：本發明的保護膜 10 具有較先前大的應力，但藉由將畫素電極距離基板面的階差及端面的傾斜角度設為所述範圍，而即便保護膜的內部應力為 -600 MPa 以上、且小於 -200 MPa，亦可抑制皺褶（參照後述實施例）。

【0042】 保護膜 10 的厚度較佳為 70 nm～500 nm。若保護膜 10 的厚度為 70 nm 以上，則可充分保護有機膜不受酸、鹼等的浸漬，若為 500 nm 以下，則可抑制混色的產生。

【0043】 另外，保護膜 10 的膜厚與內部應力的積設為 $-40,000 \text{ MPa} \times \text{nm}$ 以上、且小於 $-14,000 \text{ MPa} \times \text{nm}$ 。若膜厚與內部應力的積的絕對值為 40,000 以下，則因所述畫素電極的存在引起的對皺褶的抑制效果有效。

【0044】 保護膜 10 例如藉由氣相成膜法而形成。作為所述氣相成膜法，例如可列舉：電漿 CVD 法、原子層堆積 CVD 法、濺鍍法、離子電鍍法等。

另外，保護膜 10 對入射光或發出光亦為透明。

【0045】 此處，內部應力藉由以下測定方法而測定，保護膜的應力是指在與藉由下述測定法而測定的膜相同材料且相同成膜條件下成膜的膜。

【0046】 以形成有薄膜 72 的基板 70 為例，對根據因薄膜 72 引起的基板 70 的翹曲測定應力的方法進行說明。薄膜 72 的內部應力可根據基板 70 的翹曲量使用光槓桿法進行測定。

【0047】 圖 3 是表示測定形成有薄膜的基板的翹曲量的測定裝置的示意圖。圖 3 所示的測定裝置 200 具備：照射雷射光的雷射照射部 202、將自雷射照射部 202 照射的光中的一部分光反射並且將其餘的光透射的分光器 (splitter) 204、將透射分光器 204 的光反射的反射鏡 206。在基板 70 的一個面上，形成作為被測定物的薄膜 72。

在測定裝置 200 中，藉由測定在基板上形成薄膜的前後的翹曲量，而可獲得因形成薄膜而引起的翹曲量。

【0048】 對藉由測定裝置 200 進行的薄膜的應力的測定順序進行說明。

作為用於測定的裝置，例如可使用：東朋科技（Toho Technology）公司製造、薄膜應力測定裝置 FLX-2320-S。以下，表示使用所述裝置時的測定條件。

【0049】 （雷射光（雷射照射部 202））

使用雷射：KLA-Tencor-2320-S

雷射輸出：4 mW

雷射波長：670 nm

掃描速度：30 mm/s

【0050】 （基板）

基板材質：矽（Si）

方位：<100>

類型：P 型（摻雜劑：硼（Boron））

厚度：250 μm ±25 μm 、或 280 μm ±25 μm

【0051】 （測定順序）

預先測量形成薄膜 72 的基板 70 的翹曲量，求出基板 70 的曲率半徑 R_1 。繼而，在基板 70 的一個面形成薄膜 72，測定形成有薄膜 72 的基板 70 的翹曲量，求出曲率半徑 R_2 。此處，翹曲量是如圖 3 所示般藉由雷射掃描基板 70 的形成有薄膜 72 之側的面，根據自基板 70 反射出來的雷射光的反射角度算出翹曲量，並根據翹曲量算出曲率半徑 $R=R_1 \cdot R_2 / (R_1 - R_2)$ 。

【0052】 然後，藉由下述計算式算出薄膜 72 的應力。薄膜 72 的應力的單位以 Pa 表示。若為壓縮應力，則表示負值，若為拉伸應力，則表示正值。另外，測定薄膜 72 的應力的方法並無特別限定，可使用公知者。

【0053】 （應力計算式）

$$\sigma = E \times h^2 / 6 (1 - \nu) R t$$

其中，設為 $E / (1 - \nu)$ ：基底基板的雙軸彈性係數（Pa）、

ν ：泊松比（Poisson's ratio）

h ：基底基板的厚度（m）、

t ：薄膜的膜厚（m）、

R ：基底基板的曲率半徑（m）、

σ ：薄膜的平均應力（Pa）。

【0054】 薄膜的內部應力的測定方法為以上所述。

【0055】 在本發明的元件中，所謂保護膜的內部應力為 -600 MPa 以上、且小於 -200 MPa，是指預先求出藉由所述測定方法而測定的內部應力為 -600 MPa 以上、且小於 -200 MPa 的膜的組成及成膜條件，並在所述條件下成膜的膜。

【0056】 另外，例如在藉由 CVD 或濺鍍成膜時，保護膜的應力可藉由調整基板溫度、壓力、投入電力、氣體種類、基板間距離等而變化。

【0057】 在如上所述的光電轉換元件具備接受光而產生電荷的光電轉換層時，若將對向電極 8 作為光入射側的電極，而光自對向電極 8 上方入射，則所述光透射對向電極 8 而入射至有機膜 7 的光電轉換層，並在光電轉換層中產生電荷。所產生的電荷中的電洞移動至畫素電極 4。將移動至所述畫素電極 4 的電洞轉變為與其量對應的電壓訊號而讀取，藉此可將光轉變為電壓訊號而導出。

另外，在所述光電轉換元件具備將電訊號轉變為光的光電轉換層時，可用作將施加於畫素電極 4 與對向電極 8 間的電壓訊號（電場）轉變為光的發光元件、所謂的 EL 元件。

【0058】 [攝像元件]

繼而，對使用光電轉換元件 1 的攝像元件進行說明。

圖 4 是表示本發明的實施形態的攝像元件的示意性剖面圖。本發明的實施形態的攝像元件可用於數位相機、數位視訊攝影機等攝像裝置。而且，可搭載於電子內視鏡及行動電話機等的攝像模組等而使用。

【0059】 圖 4 所示的固體攝像元件 100 具備：基板 101、絕緣層 102、連接電極 103、畫素電極 104、連接部 105、連接部 106、有機膜 107、對向電極 108、保護膜 110、彩色濾光片 111、隔壁 112、遮光層 113、表面保護層 114、對向電極電壓供給部 115、以及讀取電路 116。

【0060】 另外，固體攝像元件 100 中的畫素電極 104、有機膜 107、對向電極 108 及保護膜 110，分別與所述光電轉換元件 1 的

畫素電極 4、有機膜 7、對向電極 8 及保護膜 10 相對應。

【0061】 基板 101 是玻璃基板或 Si 等半導體基板。在基板 101 上形成有絕緣層 102。在絕緣層 102 上，在垂直觀察表面的狀態下，形成有排列成二維狀的多個畫素電極 104。另外，在絕緣層 102 上形成有連接電極 103。連接電極 103 及多個畫素電極 104 分別位於絕緣層 102 的表面上，連接電極 103 的下表面及各畫素電極 104 的下表面成為與絕緣層 102 的表面大致相同的平面。畫素電極 104 是用以捕獲在後述有機膜 107 的有機光電轉換層（以下，亦簡稱為光電轉換層）中所產生的電荷的電荷捕獲用電極。

【0062】 另外，在基板 101 上形成：分別與多個畫素電極 104 連接的讀取電路 116、及與連接電極 103 連接的對向電極電壓供給部 115。

【0063】 有機膜 107 形成於絕緣層 102 及各畫素電極 104 上。有機膜 107 包含光電轉換層。光電轉換層是藉由將所入射的光進行光電轉換而產生電荷的層。有機膜 107 是在多個畫素電極 104 上覆蓋所述多個畫素電極 104 而設置。有機膜 107 在畫素電極 104 上成為固定的膜厚，但在畫素部以外（有效畫素區域外），膜厚可變化。下文對有機膜 107 的詳細內容進行敘述。另外，有機膜 107 不僅由僅包含有機材料的層構成，而且可包含無機材料的層。

【0064】 對向電極 108 是與畫素電極 104 對向的電極，在有機膜 107 上覆蓋有機膜 107 而設置。對向電極 108 為了使光入射至有機膜 107，而包含對入射光為透明的導電性材料。對向電極 108 設置

於有機膜 107 上，而且在絕緣層 102 上，以到達配置於較有機膜 107 的外周緣更外側的連接電極 103 上的方式形成，並與連接電極 103 電性連接。

【0065】 連接部 105、連接部 106 埋設於絕緣層 102 中。連接部 105 將畫素電極 104 與讀取電路 116 電性連接。連接部 106 將連接電極 103 與對向電極電壓供給部 115 電性連接。連接部 105、連接部 106 是包含導電性材料的柱狀構件，例如為通孔插塞(via plug)。

【0066】 對向電極電壓供給部 115 形成於基板 101 上，經由連接部 106 及連接電極 103 而對對向電極 108 施加特定電壓。在應施加於對向電極 108 的電壓高於攝像元件 100 的電源電壓時，藉由未圖示的電荷泵等升壓電路將電源電壓升壓而供給所述特定的電壓。

【0067】 讀取電路 116 以與多個畫素電極 104 分別對應的方式設置於基板 101 上。讀取電路 116 讀取與由畫素電極 104 捕獲的電荷對應的訊號。讀取電路 116 包含 CMOS 電路。讀取電路 116 藉由設置於絕緣層 102 上的未圖示的遮光層進行遮光。在通常的影像感測器用途中，較佳為採用 CCD 或 CMOS 電路。另外，就高速性的觀點而言，較佳為採用 CMOS 電路。另外，讀取電路 116 可包含 CCD 電路、或薄膜電晶體 (Thin Film Transistor, TFT) 電路等。

【0068】 在對向電極 108 上形成有保護膜 110。保護膜 110 藉由將氧氣或水阻隔而抑制氧氣或水侵入至有機膜 107。保護膜 110 可

包含多層。另外，保護膜 110 整體的內部應力為特定範圍。

【0069】 在保護膜 110 上形成有排列成二維狀的多個彩色濾光片 111。多個彩色濾光片 111 分別形成於各畫素電極 104 的上方。

【0070】 隔壁 112 形成為格子狀，將相鄰的彩色濾光片 111 彼此隔離，而可抑制所入射的光進入至其他畫素部的彩色濾光片，從而提高各畫素部的透光效率。

【0071】 遮光層 113 形成於保護膜 110 上的設置了彩色濾光片 111 及隔壁 112 的區域以外的區域。如此，遮光層 113 防止光入射至有機膜 107 中覆蓋多個畫素電極 104 排列的區域以外的區域的部位。

【0072】 表面保護層 114 以覆蓋彩色濾光片 111、隔壁 112、及遮光層 113 的方式形成，並保護攝像元件中的光入射側的面。

【0073】 下文對保護膜 110、彩色濾光片 111、隔壁 112 及遮光層 113 的詳細內容進行敘述。

【0074】 另外，連接電極 103、連接部 106、及對向電極電壓供給部 115 可分別設置多個，亦可分別設置 1 個。在設置多個對向電極電壓供給部 115 時，以相對於對向電極 108 的中央而成為對照的方式設置，並自各對向電極電壓供給部 115 對對向電極 108 供給電壓，藉此可抑制對向電極 108 的電壓降低。

【0075】 另外，在攝像元件 100 中，可將至少包含 1 個畫素電極 104、有機膜 107、及與所述畫素電極 104 對向的對向電極 108 的區域定義為 1 個畫素部。並且，攝像元件 100 是多個畫素部排列

成多個陣列狀者。

【0076】 繼而，對有機膜 107、畫素電極 104、對向電極 108、彩色濾光片 111 的詳細內容進行說明。

【0077】 （有機膜）

有機膜 107 除了光電轉換層外，可包含電荷阻擋層。

【0078】 電荷阻擋層具有抑制暗電流的功能。電荷阻擋層可包含多層，例如可包含第 1 阻擋層與第 2 阻擋層。如此，藉由將電荷阻擋層設為多層，而在第 1 阻擋層與第 2 阻擋層之間形成界面，並且各層所存在的中間能階產生不連續性，藉此電荷載體難以經由中間能階而移動，而可抑制暗電流。另外，電荷阻擋層亦可設為單層。

【0079】 光電轉換層包含 p 型有機半導體與 n 型有機半導體。藉由使 p 型有機半導體與 n 型有機半導體接合而形成施體受體界面，而可增加激子解離效率。因此，使 p 型有機半導體與 n 型有機半導體接合的構成的光電轉換層，表現出高的光電轉換效率。特別是將 p 型有機半導體與 n 型有機半導體混合的光電轉換層，接合界面增大而光電轉換效率提高，因此較佳。

【0080】 p 型有機半導體（化合物）為施體性有機半導體，主要是指以電洞傳輸性有機化合物為代表，具有容易供給電子的性質的有機化合物。更詳細而言，是指在使 2 種有機材料接觸而使用時游離電位較小的有機化合物。因此，施體性有機化合物若為具有推電子性的有機化合物，則亦可使用任一種有機化合物。例如

可使用：三芳基胺化合物、聯苯胺化合物、吡啶化合物、苯乙炔基胺化合物、脲化合物、三苯基甲烷化合物、呋啶化合物、聚矽烷化合物、噻吩化合物、酞菁化合物、花青化合物、部花青化合物、氧喹（oxonol）化合物、聚胺化合物、吲哚化合物、吡咯化合物、吡啶化合物、聚伸芳基化合物、縮合芳香族碳環化合物（萘衍生物、蒽衍生物、菲衍生物、稠四苯衍生物、芘衍生物、茈衍生物、螢蒽衍生物）、具有含氮雜環化合物作為配位子的金屬錯合物等。另外，並不限定於此，如所述般，若為游離電位小於用作 n 型（受體性）化合物的有機化合物的有機化合物，則亦可用作施體性有機半導體。

【0081】 n 型有機半導體（化合物）為受體性有機半導體，主要是指以電子傳輸性有機化合物為代表，具有容易接受電子的性質的有機化合物。更詳細而言，所謂 n 型有機半導體，是指在使 2 種有機化合物接觸而使用時電子親和力較大的有機化合物。因此，受體性有機化合物若為具有電子受容性的有機化合物，則亦可使用任一種有機化合物。例如可列舉：縮合芳香族碳環化合物（萘衍生物、蒽衍生物、菲衍生物、稠四苯衍生物、芘衍生物、茈衍生物、螢蒽衍生物），含有氮原子、氧原子、硫原子的 5 員～7 員的雜環化合物（例如吡啶、吡嗪、嘧啶、噻嗪、三嗪、喹啉、喹噁啉、喹啶、呋嗪、噻吩、異喹啉、喋啶、吡啶、吩嗪、啡啶、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、噻吩、三唑并噻嗪、三唑并嘧

啖、四氮雜茛、噁二唑、咪唑并吡啖、吡咯啖、吡咯并吡啖、噻二唑並吡啖、二苯并氮呋、三苯并氮呋等)、聚伸芳基化合物、萸化合物、環戊二烯化合物、矽烷基化合物、具有含氮雜環化合物作為配位子的金屬錯合物等。另外，並不限定於此，如所述般，若為電子親和力大於用作 p 型（施體性）化合物的有機化合物的有機化合物，則亦可用作受體性有機半導體。

【0082】 作為 p 型有機半導體、或 n 型有機半導體，可使用任意的有機色素，較佳為可列舉：花青色素、苯乙烯基色素、半花青（hemicyanine）色素、部花青色素（包括零次甲基部花青（簡單部花青（simple merocyanine））、3 核部花青色素、4 核部花青色素、若丹菁（rhodacyanine）色素、複合花青色素、複合部花青色素、阿羅波拉（allopolar）色素、氧喹色素、半氧喹色素、方酸內鎗色素、克酮鎗色素、甲亞胺色素、香豆素色素、亞芳基（arylidene）色素、蔥醌色素、三苯基甲烷色素、偶氮色素、甲亞胺色素、螺化合物、茂金屬色素、萸酮色素、俘精酸酐（fulgide）色素、花色素、紫環酮（perinone）色素、吩嗪色素、吩噻嗪色素、醌色素、二苯基甲烷色素、多烯色素、吡啖色素、吡啖酮（acridinone）色素、二苯基胺色素、喹吡啖酮色素、喹酞酮色素、啡噁嗪色素、酞茈（phthaloperylene）色素、二酮吡咯并吡咯色素、二噁烷色素、卟啉色素、葉綠素色素、酞菁色素、金屬錯合物色素、縮合芳香族碳環系色素（萘衍生物、蔥衍生物、菲衍生物、稠四苯衍生物、芘衍生物、茈衍生物、螢蔥衍生物）。

【0083】 作為 n 型有機半導體，特佳為使用電子傳輸性優異的富勒烯或富勒烯衍生物。所謂富勒烯，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、富勒烯奈米管，所謂富勒烯衍生物，表示取代基在所述富勒烯上加成而成的化合物。

【0084】 作為富勒烯衍生物的取代基，較佳為烷基、芳基、或雜環基。作為烷基，更佳為碳數 1~12 為止的烷基，作為芳基、及雜環基，較佳為苯環、萘環、蔥環、菲環、蒾環、聯三伸苯環、稠四苯環、聯苯環、吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、嗒嗪環、吲哚環、吲哚環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、間苯并呋喃環、苯并咪唑環、咪唑并吡啶環、喹啉環、喹啉環、酞嗪環、萘啶環、喹噁啉環、喹噁唑啉環 (quinoxazoline ring)、異喹啉環、呋唑環、啡啶環、吡啶環、啡啉環、噻蔥環 (thianthrene ring)、苯并吡喃環、二苯并呋喃環、吩噁噻環 (phenoxathiin ring)、酚噻嗪環、或吩嗪環，更佳為苯環、萘環、蔥環、菲環、吡啶環、咪唑環、噁唑環、或噻唑環，特佳為苯環、萘環、或吡啶環。所述基團可進一步具有取代基，所述取代基只要可能，可鍵結而形成環。另外，所述基團可具有多個取代基，所述取代基可相同亦可不同。另外，多個取代基只要可能，可鍵結而形成環。

【0085】藉由光電轉換層包含富勒烯或富勒烯衍生物，而可經由

富勒烯分子或富勒烯衍生物分子將藉由光電轉換而產生的電子快速地傳輸至畫素電極 104 或對向電極 108。若富勒烯分子或富勒烯衍生物分子變為相連的狀態而形成電子的路徑，則電子傳輸性提高而可實現光電轉換元件的高速響應性。因此，較佳為在光電轉換層中包含 40%以上的富勒烯或富勒烯衍生物。不過，若富勒烯或富勒烯衍生物過多，則 p 型有機半導體變少，而接合界面變小，激子解離效率降低。

【0086】 在光電轉換層中，作為與富勒烯或富勒烯衍生物一起混合的 p 型有機半導體，若使用日本專利第 4213832 號公報等所記載的三芳基胺化合物，則可表現出光電轉換元件的高訊號雜訊（Signal Noise，SN）比，而特佳。若光電轉換層內的富勒烯或富勒烯衍生物的比率過大，則所述三芳基胺化合物變少而入射光的吸收量降低。藉此，光電轉換效率減少，因此較佳為光電轉換層所含的富勒烯或富勒烯衍生物為 85%以下的組成。

【0087】 第 1 阻擋層及第 2 阻擋層可使用推電子性有機材料。具體而言，低分子材料可使用：N,N'-雙(3-甲基苯基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺（TPD）或 4,4'-雙[N-(萘基)-N-苯基-胺基]聯苯（ α -NPD）等芳香族二胺化合物，噁唑、噁二唑、三唑、咪唑、咪唑酮、均二苯乙烯衍生物、吡唑啉衍生物、四氫咪唑、聚芳基烷烴、丁二烯、4,4',4''-三(N-(3-甲基苯基)N-苯基胺基)三苯基胺（m-MTDATA）、卟吩、四苯基卟吩銅、酞菁、銅酞菁、酞菁氧鈦等卟啉（porphyrin）化合物，三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烴

衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、伸苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、胺基取代查耳酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基噻衍生物、萸酮衍生物、腈衍生物、矽氮烷衍生物等，高分子材料可使用：苯乙炔、萸、呋唑、吡啶、茈、吡咯、甲基吡啶、噻吩、乙炔、二乙炔等的聚合物、或其衍生物。即便不是推電子性化合物，但若為具有充分的電洞傳輸性的化合物，則亦可使用。

【0088】 作為電荷阻擋層，亦可使用無機材料。通常，由於無機材料的介電常數大於有機材料，因此在用於電荷阻擋層時，大量的電壓會施加於光電轉換層，而可提高光電轉換效率。作為可成為電荷阻擋層的材料，有氧化鈣、氧化鉻、氧化鉻銅、氧化錳、氧化鈷、氧化鎳、氧化銅、氧化鎳銅、氧化鋁銅、氧化鋁、氧化鋁銅、氧化鋁銀、氧化鋁等。

【0089】 在包含多層的電荷阻擋層中，較佳為多層中與光電轉換層鄰接的層，為包含與所述光電轉換層所含的 p 型有機半導體相同的材料的層。若如此，則藉由電荷阻擋層亦使用相同的 p 型有機半導體，而可抑制在與光電轉換層鄰接的層的界面形成中間能階，並進一步抑制暗電流。

【0090】 在電荷阻擋層為單層時，可將所述層設為包含無機材料的層，或者在電荷阻擋層為多層時，可將 1 個層或 2 個以上的層設為包含無機材料的層。

【0091】 （畫素電極）

畫素電極 104 捕獲在畫素電極 104 上的包含光電轉換層的有

機膜 107 中所產生的電子或電洞的電荷。由各畫素電極 104 捕獲的電荷藉由相對應的各畫素的讀取電路 116 而成為訊號，並根據由多個畫素取得的訊號合成圖像。

畫素電極 104 的詳細內容與對所述光電轉換元件 1 進行的說明相同，距離基板的表面（此處為絕緣層 102 的表面）的厚度為 3 nm 以上、100 nm 以下，較佳為 5 nm 以上、40 nm 以下，端部的角度 α 為 10° 以上、 90° 以下，較佳為 30° 以上、 90° 以下。

【0092】 （對向電極）

對向電極 108 藉由與畫素電極 104 一起夾持包含光電轉換層的有機膜 107，而對有機膜 107 施加電場，並且捕獲在光電轉換層中產生的電荷中、具有與由畫素電極 104 捕獲的訊號電荷相反極性的電荷。所述相反極性電荷的捕獲無須在各畫素間分割，因此對向電極 108 可在多個畫素中共通。因此，亦稱為共通電極（共用電極）。

【0093】 為了使光入射至包含光電轉換層的有機膜 107，對向電極 108 較佳為包含透明導電膜，例如可列舉：金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬硼化物、有機導電性化合物、所述物質的混合物等。作為具體例，可列舉：氧化錫、氧化鋅、氧化銦、氧化銦錫（ITO）、氧化銦鋅（IZO）、氧化銦鎢（IWO）、氧化鈦等導電性金屬氧化物，TiN 等金屬氮化物，金（Au）、鉑（Pt）、銀（Ag）、鉻（Cr）、鎳（Ni）、鋁（Al）等金屬，進而所述金屬與導電性金屬氧化物的混合物或積層物，聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等有機導

電性化合物，所述有機導電性化合物與 ITO 的積層物等。作為透明導電膜的材料，特佳為 ITO、IZO、氧化錫、銻摻雜氧化錫(ATO)、氟摻雜氧化錫(FTO)、氧化鋅、銻摻雜氧化鋅(AZO)、鎵摻雜氧化鋅(GZO)的任一種材料。

【0094】 在讀取電路 116 為 CMOS 型時，對向電極 108 的表面電阻較佳為 $10\text{ k}\Omega/\square$ 以下，更佳為 $1\text{ k}\Omega/\square$ 以下。在讀取電路 116 為 CCD 型時，對向電極 108 的表面電阻較佳為 $1\text{ k}\Omega/\square$ 以下，更佳為 $0.1\text{ k}\Omega/\square$ 以下。

【0095】 (彩色濾光片)

在多個畫素部分別設置彩色濾光片 111。另外，在多個畫素部中相鄰的彩色濾光片 111 間所設置的隔壁 112，發揮出作為聚光機構的功能，所述聚光機構用於將入射至畫素部的光向所述畫素部的電轉換層聚光。在製造具有第 1 色～第 3 色（例如紅、綠、藍的 3 色）的彩色圖案的彩色濾光片時，依序進行遮光層形成步驟、第 1 色彩色濾光片形成步驟、第 2 色彩色濾光片形成步驟、第 3 色彩色濾光片形成步驟、隔壁形成步驟。作為遮光層 113，可將第 1 色彩色濾光片～第 3 色彩色濾光片的任一種形成於有效畫素區域外，可省略僅形成遮光層 113 的步驟而抑制製造成本。隔壁形成步驟可在遮光層形成步驟後、第 1 色彩色濾光片形成步驟後、第 2 色彩色濾光片形成步驟後、第 3 色彩色濾光片形成步驟後的任一步驟後實施，可根據所利用的製造技術、製造方法的組合進行適當選擇。

【0096】 （保護膜）

保護膜 110 與對所述光電轉換元件的保護膜 10 進行的說明相同，內部應力為-600 MPa 以上、且小於-200 MPa，較佳為-400 MPa 以上、且小於-200 MPa，膜厚與內部應力的積為-40,000 MPa×nm 以上、且小於-14,000 MPa×nm。詳細內容如光電轉換元件的項中所說明般。

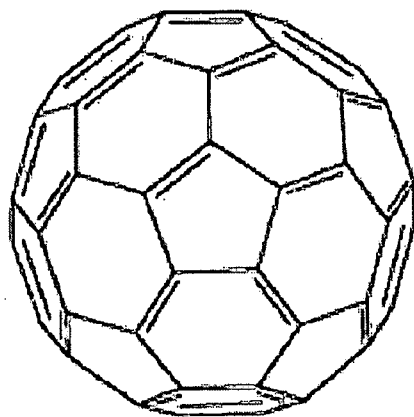
[實施例 1]

【0097】 根據以下順序製作實施例及比較例的攝像元件。各例的攝像元件的保護膜的構成、畫素電極的端部的高度、角度的任一個分別與其他不同，除此以外，為相同的構成。

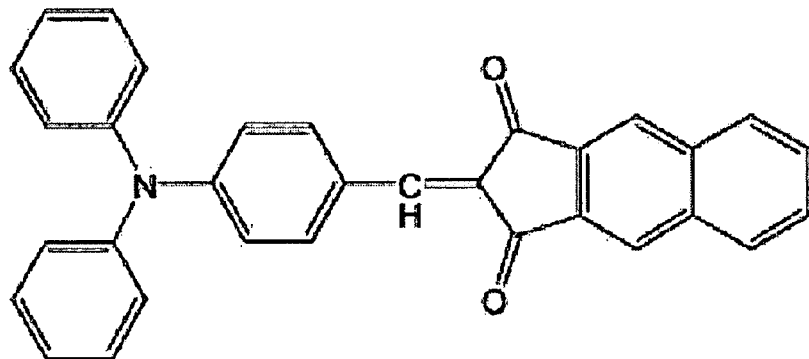
【0098】 首先，在基板 101 上，藉由標準 CMOS 影像感測器製程，製作包含讀取電路 116、連接部 105 的配線層、絕緣層 102 及畫素電極 104。畫素電極尺寸設為 3 μm （3 μm ×3 μm 的正方形狀）。各實施例及比較例的畫素的錐形角度與階差的高度（畫素電極的厚度）於下文敘述。然後，於在有機蒸鍍室的固持器上保持基板的狀態下，將室內減壓至 1×10^{-4} Pa 以下。一邊使保持基板的固持器旋轉，一邊在畫素電極上，藉由電阻加熱蒸鍍法，以蒸鍍速度為 10 nm/s～12 nm/s，以厚度成為 100 nm 的方式，蒸鍍電子阻擋層。繼而，分別以蒸鍍速度為 16 nm/s～18 nm/s、25 nm/s～28 nm/s，以化學式 1 與化學式 2 的體積比為 1：3 的方式，共蒸鍍下述化學式 1 所示的材料（富勒烯 C_{60} ）與化學式 2 所示的材料，而形成光電轉換層。厚度設為 400 nm。然後，搬送至濺鍍室，在光電轉換

層上，藉由射頻（Radio Frequency，RF）磁控濺鍍，以厚度為 10 nm 的方式形成作為對向電極的 ITO 膜。

【0099】 [化 1]



(化學式1)



(化學式2)

【0100】 繼而，搬送至原子層沈積（Atomic Layer Deposition，ALD）成膜室，在作為對向電極的 ITO 膜上構成保護膜。實施例及比較例各自的密封膜的構成及各膜厚表示於表 1。

AlO_x 膜是藉由原子堆積法使用三甲基鋁與水而成膜。另外，

在本實施例及比較例中， AlO_x 是在內部應力為 450 MPa 的條件下成膜。

氮氧化矽膜（以下，有時記載為 SiON 膜）是藉由使用電漿 CVD 法，導入 SiH_4 、 NH_3 、 N_2O 、 N_2 作為反應氣體而成膜。成膜溫度設為 180°C 、成膜壓力設為 110 Pa，並將成膜電力自 100 W 改變至 475 W，藉此調整內部應力。

【0101】 實施例 1～實施例 10 及比較例 1～比較例 5 是僅由氮氧化矽膜形成保護膜，實施例 11、實施例 12 及比較例 6 是由 AlO_x 膜與氮氧化矽膜的積層膜形成保護膜。

藉由以上的順序製作攝像元件。

【0102】 對各實施例及比較例的攝像元件進行以下的評價。

[暗電流]

對光電轉換層施加外部電場，根據暗時輸出圖像對暗電流進行相對比較。若暗電流的值為 $1000 \text{ pA}/\text{cm}^2$ 以下，則設為 OK，在暗電流的值超過 $1000 \text{ pA}/\text{cm}^2$ 時，設為 NG。

[加熱後的外觀變化]

在加熱至 245°C 的加熱板上，將攝像元件放置 2 分鐘，藉由光學顯微鏡觀察皺褶有無產生。若未產生皺褶，則設為 OK，在產生皺褶時，設為 NG。

[折射率變化]

為了評價 SiON 膜的阻隔性，而將 SiON 膜（100 nm）堆積在矽晶圓上，藉由偏光橢圓儀測定 SiON 膜在 85°C 、85%RH 下保管

500 h 前後的折射率變化。若折射率變化為 0.03 以下，則設為 OK，若超過 0.03，則設為 NG。

【0103】 另外，膜應力的測定是使用如下方法，在大氣中在室溫下測定，所述方法是使用科磊（KLA-Tencor）公司製造的 FLX-2320，藉由雷射掃描測定薄膜應力、即測定薄膜堆積前後的基板的曲率半徑的變化。各實施例及比較例是在矽基板上成膜，並且在與具有藉由所述膜應力的測定方法而測定的應力的薄膜相同的成膜條件下成膜。

下述表 1 匯總表示各實施例及比較例的構成條件、各評價結果。

[表 1]

	ALCVD-AlOx 膜厚 [nm]	PECVD-SiON			保護膜		畫素電極		在 245℃ 下加 熱 2 分鐘後的 外觀變化	SiON 膜 折射率變化	暗電流 (相對值)
		膜厚 [nm]	應力 [MPa]	成膜電力 [W]	應力 [MPa]	應力×膜厚 [MPa×nm]	階差 [nm]	錐形角 [°]			
實施例 1	0	80	-210	300	-210	-16.8k	3	10	OK	OK	OK
實施例 2	0	80	-350	400	-350	-28k	3	10	OK	OK	OK
實施例 3	0	80	-350	400	-350	-28k	5	10	OK	OK	OK
實施例 4	0	80	-350	400	-350	-28k	5	37	OK	OK	OK
實施例 5	0	80	-350	400	-350	-28k	10	37	OK	OK	OK
實施例 6	0	80	-350	400	-350	-28k	40	37	OK	OK	OK
實施例 7	0	80	-350	400	-350	-28k	40	90	OK	OK	OK
實施例 8	0	80	-350	400	-350	-28k	50	90	OK	OK	OK
實施例 9	0	80	-350	400	-350	-28k	100	90	OK	OK	OK
實施例 10	0	80	-450	475	-450	-36k	40	90	OK	OK	OK
實施例 11	15	80	-450	475	-308	-29k	40	90	OK	OK	OK
實施例 12	15	80	-550	525	-392	-37k	40	90	OK	OK	OK
比較例 1	0	80	-100	200	-100	-8k	1	8	OK	NG	OK
比較例 2	0	80	-210	300	-210	-16.8k	1	8	NG	OK	OK
比較例 3	0	80	-350	400	-350	-28k	1	8	NG	OK	OK
比較例 4	0	80	-350	400	-350	-28k	130	90	OK	OK	NG
比較例 5	0	80	-550	525	-550	-44k	40	90	NG	OK	OK
比較例 6	15	80	-620	575	-476	-43k	40	90	NG	OK	NG

【0104】 比較例 1 中，應力的絕對值小，並未產生因加熱引起的皺褶，但折射率的變化大。比較例 2、比較例 3 中，折射率的變化小，但產生了因加熱引起的皺褶。實施例 1 具有與比較例 2 相同的應力，但畫素電極的階差、錐形角在本發明的範圍內。根據所述例子明白，即便應力小於-200 MPa，若滿足畫素電極的階差為 3 nm 以上、錐形角為 10°以上的條件，則亦可抑制皺褶的產生。在比較例 4 中明白，畫素電極的階差超過 100 nm，暗電流變大而不適於實用。比較例 5、比較例 6 中，保護膜的應力×膜厚小於-40,000 MPa×nm(以絕對值計而大)，而產生加熱後的皺褶。如實施例 11、實施例 12 所示般，在由多層形成保護膜時，若滿足本發明的範圍，則可製成良好的保護膜。

【0105】 圖 5 是在畫素電極存在階差的區域、與無畫素電極而平坦的基板區域上，形成電子阻擋層及包含光電轉換層的有機層以及透明電極及保護膜(內部應力為-350 MPa)後，在加熱至 245°C 的加熱板上，將攝像元件放置 2 分鐘後觀察皺褶有無產生的光學顯微鏡照片。顯示均勻的黑色的區域 20 是形成有階差為 40 nm、錐形角為 90°的畫素電極的區域，其以外的產生白色的波狀的皺褶的部位 22，是未形成畫素電極、即平坦的基板的區域。

如此明白，在保護膜的應力大時，藉由設置與基板表面存在階差的電極產生的效果顯著。

【符號說明】

【0106】

1：攝像元件（光電轉換元件）

2：基板

2a：表面

4：畫素電極

4a：上表面

7：有機膜

8：對向電極

10：保護膜

20：區域

22：部位

70：基板

72：薄膜

100：固體攝像元件

101：基板

102：絕緣層

103：連接電極

104：畫素電極

105：連接部

106：連接部

107：有機膜

108：對向電極

110：保護膜

111：彩色濾光片

112：隔壁

113：遮光層

114：表面保護層

115：對向電極電壓供給部

116：讀取電路

200：測定裝置

202：雷射照射部

204：分光器

206：反射鏡

208：第 1 檢測部

210：第 2 檢測部

h ：基底基板的厚度

R 、 $R1$ 、 $R2$ ：曲率半徑

t ：階差

α ：角度

申請專利範圍

1. 一種光電轉換元件，其具有：

基板；

多個畫素電極，其在所述基板上相互分離而配置；

有機膜，其在所述多個畫素電極上及所述畫素電極間配置成連續膜狀，且包含光電轉換層；

對向電極，其配置於所述有機膜上；以及

保護膜，其配置於所述對向電極上；

所述畫素電極的上表面與所述基板的表面的階差為 3 nm 以上、100 nm 以下，

所述畫素電極的端部的錐形角度為 10°以上、90°以下，

所述保護膜的內部應力為-600 MPa 以上、且小於-200 MPa，

所述保護膜的膜厚與內部應力的積為-40,000 MPa×nm 以上、且小於-14,000 MPa×nm。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中所述保護膜包含氧化鋁層及氮氧化矽層。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中所述保護膜僅包含氮氧化矽層。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之光電轉換元件，其中所述內部應力為-400 MPa 以上、且小於-200 MPa。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之光電轉換元件，其中所述傾斜角度為 30°以上、90°以下。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之光電轉換元件，其中所述階差為 5 nm 以上、40 nm 以下。

7. 一種攝像元件，其具備如申請專利範圍第 1 項所述之有機光電轉換元件。

圖式

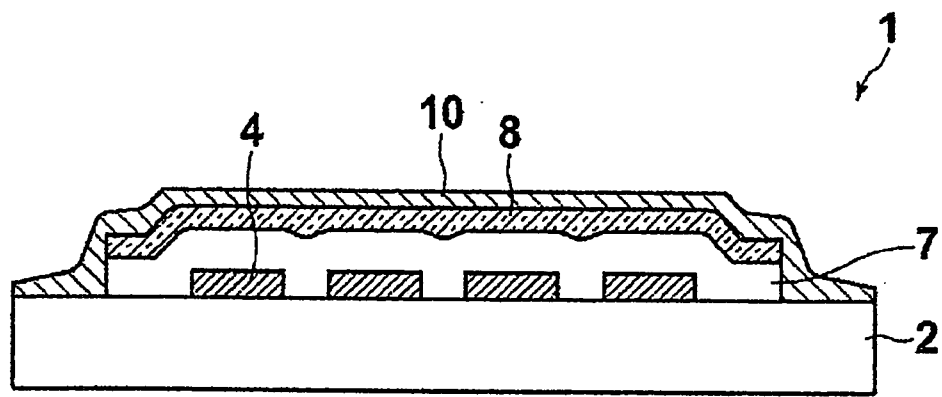


圖 1

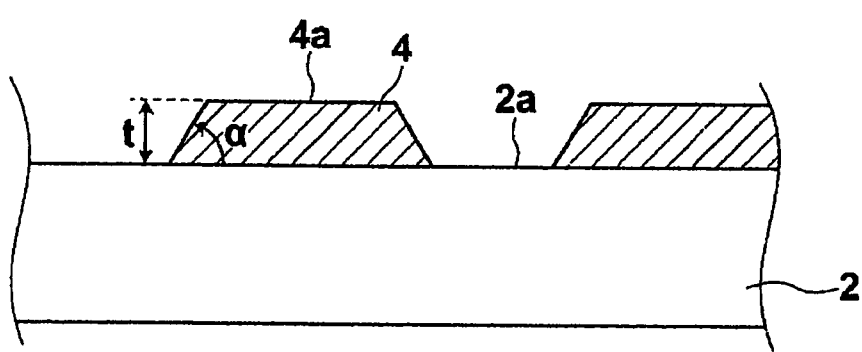


圖 2

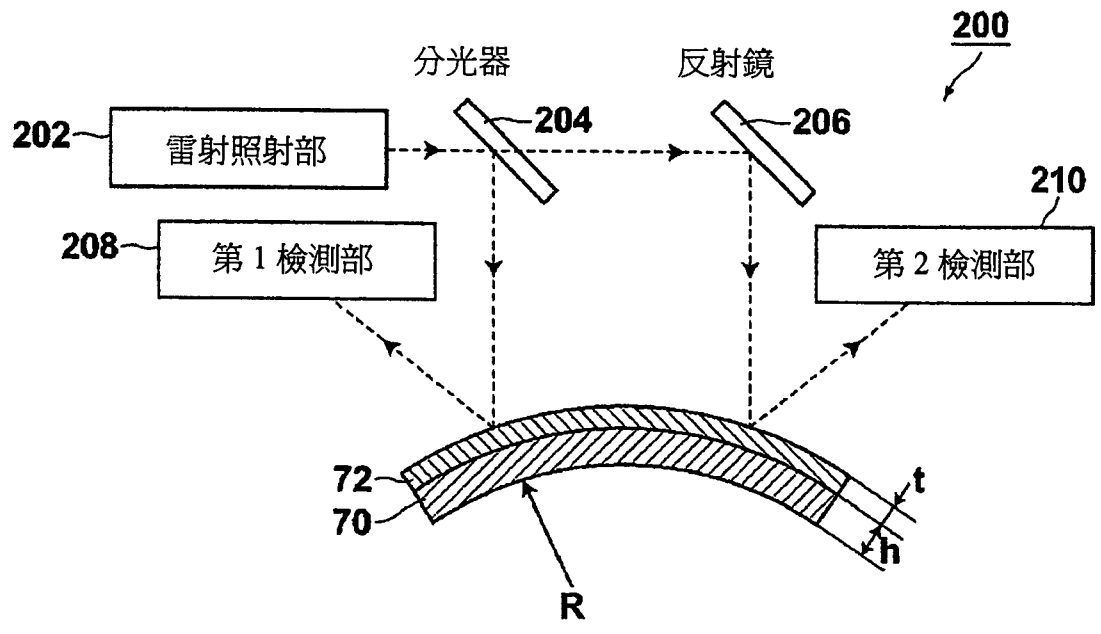


圖 3

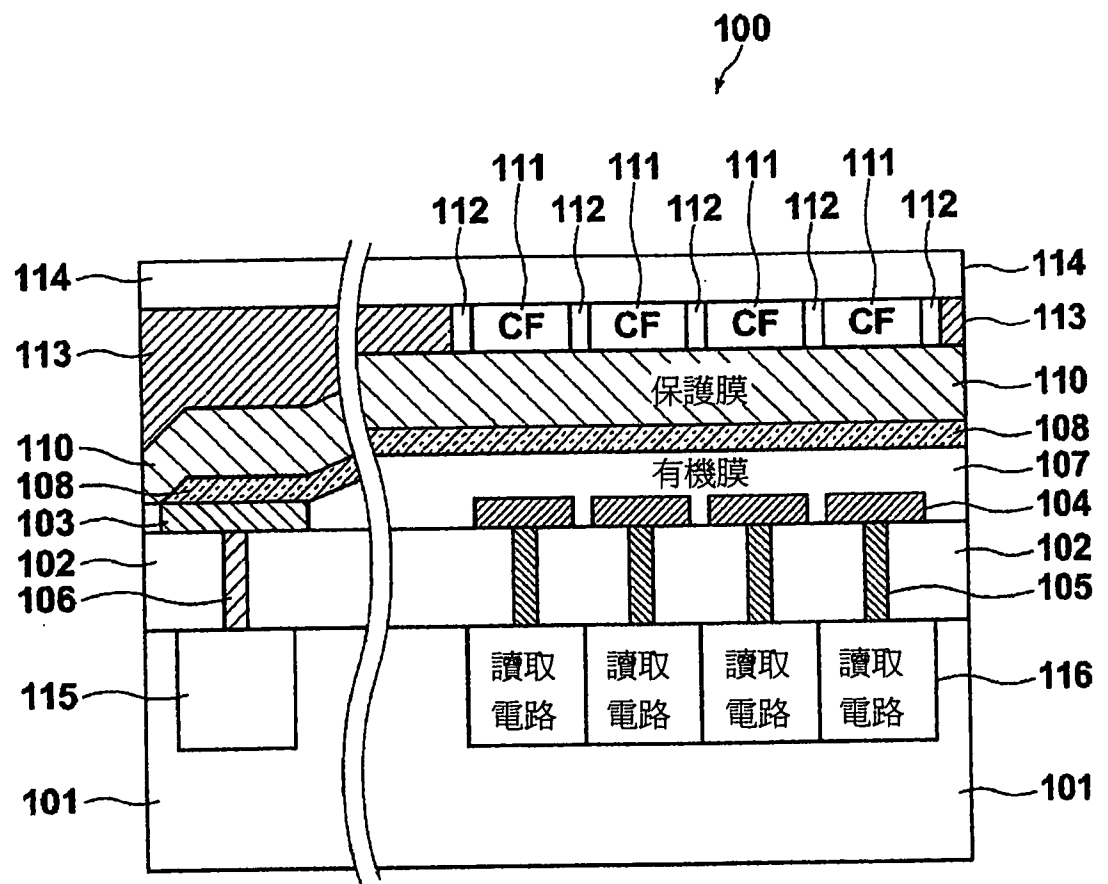


圖 4

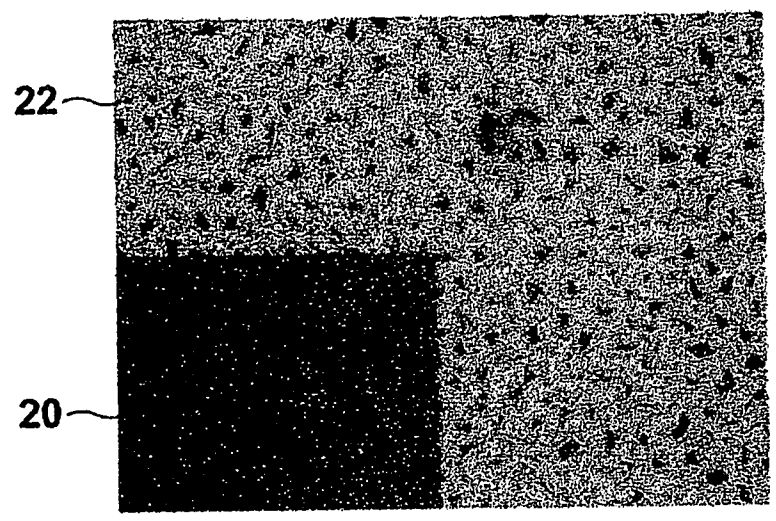


圖 5

發明摘要

※ 申請案號：103118198

H01L 27/30 (2006.01)

※ 申請日：

※IPC 分類：

H01L 51/44 (2006.01)

【發明名稱】有機光電轉換元件及攝像元件

ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND
IMAGE ELEMENT

【中文】

本發明的有機光電轉換元件具有：基板；在基板上相互分離而配置的多個畫素電極；在多個畫素電極上及畫素電極間配置成連續膜狀、且包含光電轉換層的有機膜；配置於有機膜上的對向電極；以及配置於對向電極上的保護膜；且將畫素電極的上表面與基板的表面的階差設為 3 nm 以上、100 nm 以下，將畫素電極的端部的傾斜角度設為 10°以上、90°以下，將保護膜的內部應力設為 -600 MPa 以上、且小於 -200 MPa，將保護膜的膜厚與內部應力的積設為 -40,000 MPa×nm 以上、且小於 -14,000 MPa×nm。

【英文】

The organic photoelectric conversion element of this invention includes: a substrate; multiple pixel electrodes disposed separately from each other on the substrate; an organic film disposed as a continuous film shape and including a photoelectric conversion layer on the multiple pixel electrodes and between the pixel electrodes; a counter electrode disposed on the organic film; and a protective film

disposed on the counter electrode. The level difference between an upper surface of the pixel electrodes and a surface of the substrate is set to be 3 nm or more to 100 nm or less. The tilt angle of an edge of the pixel electrode is set to be 10° or more to 90° or less. An internal stress of the protective film is set to be not less than -600 MPa and less than -200 MPa. A product of a film thickness of the protective film and the internal stress is set to be not less than -40,000 MPa $\times$ nm and less than -14,000 MPa $\times$ nm.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：攝像元件（光電轉換元件）

2：基板

4：畫素電極

7：有機膜

8：對向電極

10：保護膜

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種光電轉換元件，其具有：

基板；

多個畫素電極，其在所述基板上相互分離而配置；

有機膜，其在所述多個畫素電極上及所述畫素電極間配置成連續膜狀，且包含光電轉換層；

對向電極，其配置於所述有機膜上；以及

保護膜，其配置於所述對向電極上；

所述畫素電極的上表面與所述基板的表面的階差為 3 nm 以上、100 nm 以下，

所述畫素電極的端部的錐形角度為 10°以上、90°以下，

所述保護膜的內部應力為-600 MPa 以上、且小於-200 MPa，

所述保護膜的膜厚與內部應力的積為-40,000 MPa×nm 以上、且小於-14,000 MPa×nm。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中所述保護膜包含氧化鋁層及氮氧化矽層。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中所述保護膜僅包含氮氧化矽層。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之光電轉換元件，其中所述內部應力為-400 MPa 以上、且小於-200 MPa。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之光電轉換元件，其中所述錐形角度為 30°以上、90°以下。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之光電轉換元件，其中所述階差為 5 nm 以上、40 nm 以下。

7. 一種攝像元件，其具備如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件。

圖式

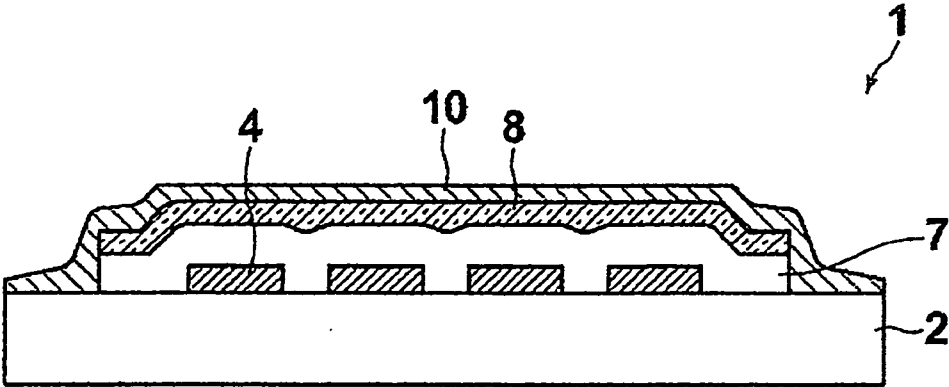


圖 1

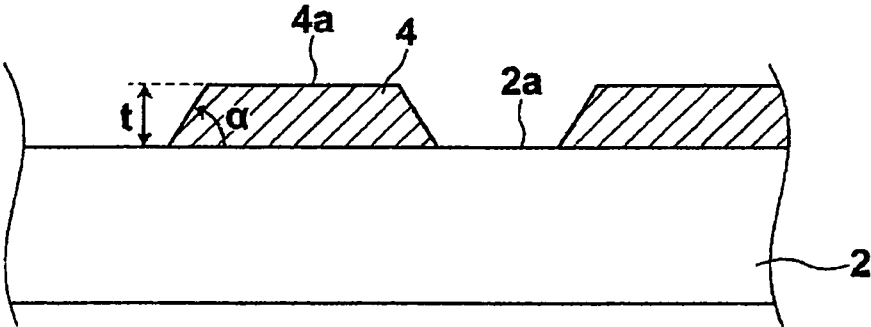


圖 2

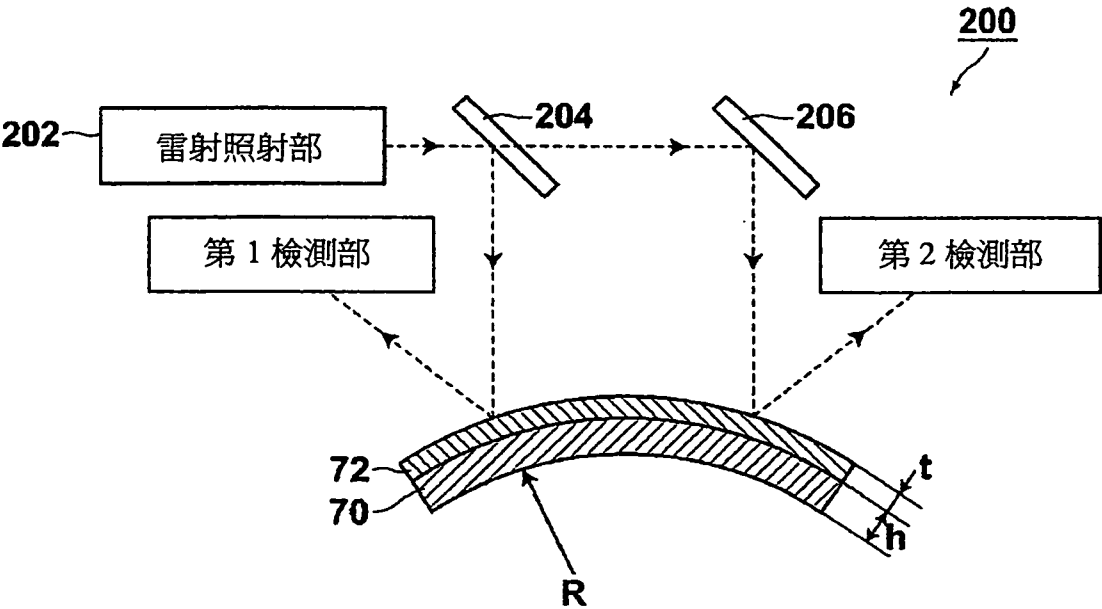


圖 3

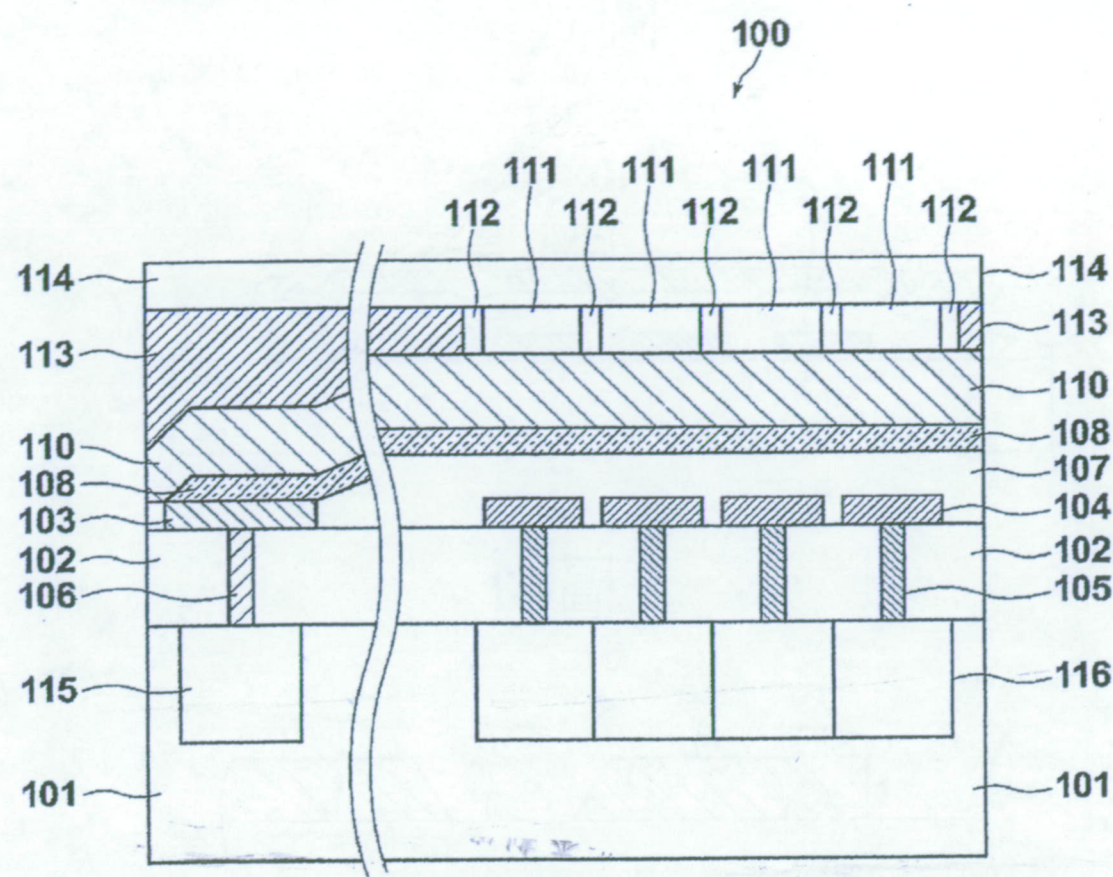


圖 4

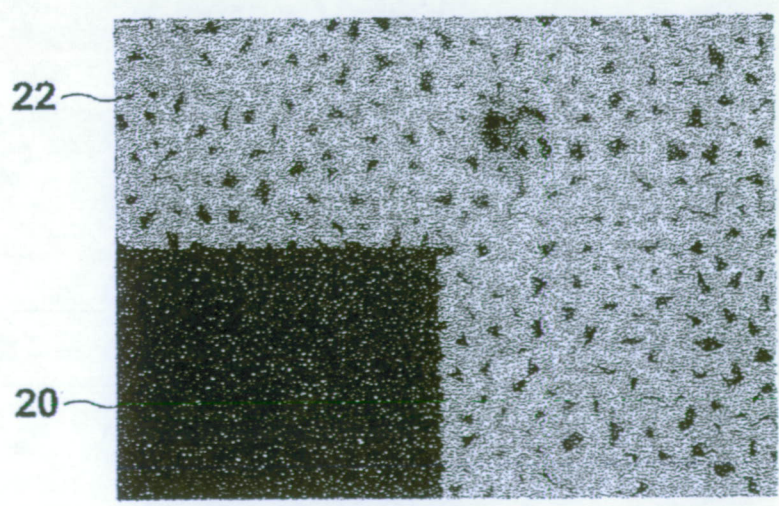


圖 5