



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105261702 B

(45)授权公告日 2019.04.16

(21)申请号 201510122544.X

(22)申请日 2015.03.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105261702 A

(43)申请公布日 2016.01.20

(30)优先权数据
10-2014-0089914 2014.07.16 KR

(73)专利权人 三星电子株式会社
地址 韩国京畿道

(72)发明人 朴敬培 佐藤竜一 李启滉
李光熙 林东哲 陈勇完
八木弹生 许哲准

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 金拟粲

(51)Int.Cl.

H01L 51/42(2006.01)

H01L 51/46(2006.01)

H01L 27/30(2006.01)

(56)对比文件

US 2014097416A1 ,2014.04.10,

US 2009179291 A1,2009.07.16,

CN 103682150 A,2014.03.26,

CN 101078792 A,2007.11.28,

CN 101261332 A,2008.09.10,

审查员 谈浩琪

权利要求书2页 说明书14页 附图4页

(54)发明名称

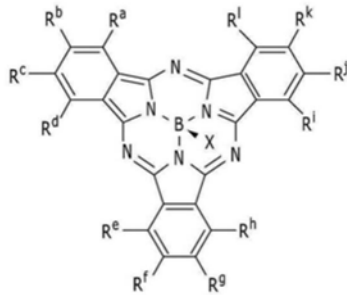
有机光电器件和图像传感器

(57)摘要

实例实施方式涉及有机光电器件和包括其的图像传感器,所述有机光电器件包括第一电极、在所述第一电极上并且包括第一p型光吸收材料和第一n型光吸收材料的光吸收层、在所述光吸收层上并且包括具有比所述光吸收层的半宽度(FWHM)小的FWHM的第二p型光吸收材料或第二n型光吸收材料的光吸收辅助层、在所述光吸收辅助层上的电荷辅助层、和在所述电荷辅助层上的第二电极。

1. 有机光电器件,包括:
第一电极;
在所述第一电极上并且包括第一p型光吸收材料和第一n型光吸收材料的光吸收层;
在所述光吸收层上并且包括具有比所述光吸收层小的半宽度 (FWHM) 的第二p型光吸收材料或第二n型光吸收材料的光吸收辅助层;
在所述光吸收辅助层上的电荷辅助层;和
在所述电荷辅助层上的第二电极。
2. 权利要求1的有机光电器件,其中所述光吸收层和所述光吸收辅助层彼此接触。
3. 权利要求1的有机光电器件,其中所述第二电极在光从其入射的一侧处。
4. 权利要求1的有机光电器件,其中所述第二p型光吸收材料或所述第二n型光吸收材料具有比所述光吸收层的FWHM小5nm或更大的FWHM。
5. 权利要求1的有机光电器件,其中所述第二p型光吸收材料或所述第二n型光吸收材料在最大吸收波长 ($\lambda_{\text{最大}}$) 处的外量子效率 (EQE) 等于或高于所述光吸收层在最大吸收波长 ($\lambda_{\text{最大}}$) 处的外量子效率 (EQE)。
6. 权利要求1的有机光电器件,其中所述光吸收层的FWHM比所述第一p型光吸收材料或所述第一n型光吸收材料的FWHM宽。
7. 权利要求1的有机光电器件,其中所述第二p型光吸收材料与所述第一p型光吸收材料相同或不同,和
所述第二n型光吸收材料与所述第一n型光吸收材料相同或不同。
8. 权利要求1的有机光电器件,其中所述第二p型光吸收材料或所述第二n型光吸收材料由以下化学式1表示:

[化学式1]



其中

R^a - R^l 独立地为氢、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基、卤素原子、含卤素的基团、或其组合,和

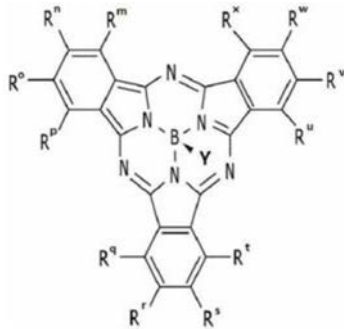
X为卤素原子、含卤素的基团、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C1-C30烷氧基、取代或未取代的C1-C30芳氧基、取代或未取代的C1-C30杂芳氧基、取代或未取代的甲硅烷基氧基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的芳基氨基、或其组合。

9. 权利要求8的有机光电器件,其中所述第二p型光吸收材料与所述第一p型光吸收材料相同,和

所述第二n型光吸收材料与所述第一n型光吸收材料相同。

10. 权利要求9的有机光电器件,其中所述第一p型光吸收材料或所述第一n型光吸收材料由以下化学式2表示:

[化学式2]



其中

R^m-R^x独立地为氢、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基、卤素原子、含卤素的基团、或其组合,和

Y为卤素原子。

11. 权利要求1的有机光电器件,其中所述光吸收层和所述光吸收辅助层配置成吸收在绿色波长区域中的光。

12. 权利要求1的有机光电器件,其中所述光吸收辅助层具有小于或等于90nm的FWHM。

13. 权利要求1的有机光电器件,其中所述电荷辅助层配置成基本上不吸收在可见波长区域中的光。

14. 权利要求1的有机光电器件,其中所述第一电极和所述第二电极分别包括透明电极。

15. 图像传感器,其包括权利要求1-14中任一项的有机光电器件。

16. 权利要求15的图像传感器,其中所述图像传感器包括集成有多个检测在蓝色波长区域中的光的第一光检测器件和多个检测在红色波长区域中的光的第二光检测器件的半导体基底,和

所述有机光电器件在所述半导体基底上并且配置成选择性地吸收在绿色波长区域中的光。

17. 权利要求16的图像传感器,进一步包括滤色器层,所述滤色器层包括配置成选择性地吸收在蓝色波长区域中的光的蓝色过滤器和配置成选择性地吸收在红色波长区域中的光的红色过滤器,并且所述滤色器层在所述半导体基底和所述有机光电器件之间。

18. 权利要求16的图像传感器,其中所述第一光检测器件和所述第二光检测器件是堆叠的。

19. 权利要求15的图像传感器,其中所述图像传感器包括堆叠的作为所述有机光电器件的绿色光电器件、配置成选择性地吸收在蓝色波长区域中的光的蓝色光电器件和配置成选择性地吸收在红色波长区域中的光的红色光电器件。

20. 电子器件,包括权利要求15-19中任一项的图像传感器。

有机光电器件和图像传感器

[0001] 本申请要求2014年7月16日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2014-0089914的优先权权益,将其全部内容引入本文作为参考。

技术领域

[0002] 实例实施方式涉及有机光电器件和图像传感器。

背景技术

[0003] 光电器件典型地利用光电效应将光转换为电信号,可包括光电二极管、光电晶体管等,并且可应用于图像传感器、太阳能电池等。

[0004] 包括光电二极管的图像传感器要求高的分辨率和因此小的像素。目前,广泛使用硅光电二极管,但是因为由于小的像素引起的小的吸收面积,其典型地呈现出恶化的灵敏度。因此,已经研究了能够替代硅的有机材料。

[0005] 因此,能够替代硅的有机材料可具有高的消光系数、或者光吸收能力,并可取决于分子结构选择性地吸收在特定波长区域中的光,且因此可替代光电二极管和滤色器两者。结果,所述有机材料可具有改善的灵敏度且可对更高的器件集成作贡献。

发明内容

[0006] 至少一个实例实施方式涉及由于改善的光谱特性而能够改善波长选择性的有机光电器件。

[0007] 另一实例实施方式涉及包括所述有机光电器件的图像传感器。

[0008] 根据至少一个实例实施方式,有机光电器件包括:第一电极;在所述第一电极上并且包括第一p型光吸收材料和第一n型光吸收材料的光吸收层;在所述光吸收层上并且包括具有比所述光吸收层小的半宽度(FWHM)的第二p型光吸收材料或第二n型光吸收材料的光吸收辅助层;在所述光吸收辅助层上的电荷辅助层;和在所述电荷辅助层上的第二电极。

[0009] 所述光吸收层和所述光吸收辅助层可彼此接触。

[0010] 所述第二电极可设置在光进入的一侧处。

[0011] 所述第二p型光吸收材料或所述第二n型光吸收材料可具有比所述光吸收层的FWHM小约5nm或更大的FWHM。

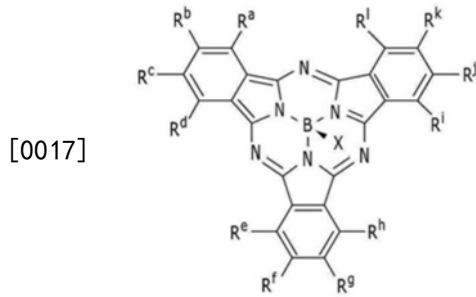
[0012] 所述第二p型光吸收材料或所述第二n型光吸收材料在最大吸收波长($\lambda_{\text{最大}}$)处的外量子效率(EQE)可与所述光吸收层在最大吸收波长($\lambda_{\text{最大}}$)处的外量子效率(EQE)相同或比其高。

[0013] 所述光吸收层的FWHM可比所述第一p型光吸收材料或所述第一n型光吸收材料的FWHM宽。

[0014] 所述第二p型光吸收材料可与所述第一p型光吸收材料相同或不同,并且所述第二n型光吸收材料可与所述第一n型光吸收材料相同或不同。

[0015] 所述第二p型光吸收材料或所述第二n型光吸收材料可由以下化学式1表示。

[0016] [化学式1]



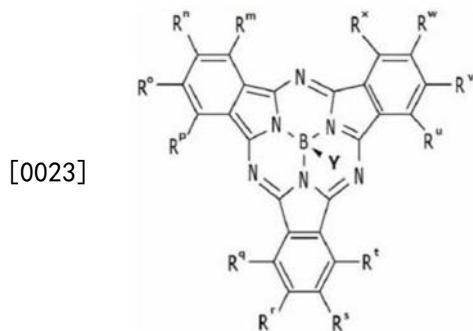
[0018] 在以上化学式1中，

[0019] R^a – R^l 可独立地为氢、取代或未取代的C1–C30烷基、取代或未取代的C6–C30芳基、取代或未取代的C3–C30杂芳基、卤素原子、含卤素的基团、或其组合，和

[0020] X可为卤素原子、含卤素的基团、取代或未取代的C1–C30烷基、取代或未取代的C6–C30芳基、取代或未取代的C1–C30烷氧基、取代或未取代的C1–C30芳氧基、取代或未取代的C1–C30杂芳氧基、取代或未取代的甲硅烷基氧基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的芳基氨基、或其组合。

[0021] 所述第一p型光吸收材料或所述第一n型光吸收材料可由以下化学式2表示。

[0022] [化学式2]



[0024] 在以上化学式2中，

[0025] R^m – R^x 可独立地为氢、取代或未取代的C1–C30烷基、取代或未取代的C6–C30芳基、取代或未取代的C3–C30杂芳基、卤素原子、含卤素的基团、或其组合，和

[0026] Y为卤素原子。

[0027] 所述光吸收层和所述光吸收辅助层可吸收在绿色波长区域中的光。

[0028] 所述光吸收辅助层可具有小于或等于约90nm的FWHM。

[0029] 所述电荷辅助层可基本上不吸收在可见波长区域中的光。

[0030] 所述第一电极和所述第二电极可分别为透明电极。

[0031] 根据另一实例实施方式，提供包括所述有机光电器件的图像传感器。

[0032] 所述图像传感器可包括集成有多个配置成检测(sense)在蓝色波长区域中的光的第一光检测器件(photo-sensing device)和多个配置成检测在红色波长区域中的光的第二光检测器件的半导体基底，且所述有机光电器件在所述半导体基底上并且配置成选择性地吸收在绿色波长区域中的光。

[0033] 所述图像传感器可进一步包括滤色器层，其包含配置成选择性地吸收在蓝色波长区域中的光的蓝色过滤器和配置成选择性地吸收在红色波长区域中的光的红色过滤器。所

述滤色器层可位于所述半导体基底和所述有机光电器件之间。

[0034] 所述第一光检测器件和所述第二光检测器件可为堆叠的。

[0035] 所述图像传感器可包括：作为所述有机光电器件的绿色光电器件，配置成选择性地吸收在蓝色波长区域中的光的蓝色光电器件，和配置成选择性地吸收在红色波长区域中的光的红色光电器件。所述绿色光电器件、蓝色光电器件、和红色光电器件可为堆叠的。

[0036] 根据又一实例实施方式，提供包括所述图像传感器的电子器件。

附图说明

[0037] 图1为显示根据至少一个实例实施方式的有机光电器件的横截面图，

[0038] 图2为根据至少一个实例实施方式的有机CMOS图像传感器的示意性俯视平面图，

[0039] 图3为图2的有机CMOS图像传感器的横截面图，

[0040] 图4为根据另一实例实施方式的有机CMOS图像传感器的示意性横截面图，

[0041] 图5为根据另一实例实施方式的有机CMOS图像传感器的示意性俯视平面图，

[0042] 图6为显示根据实施例1和对比例1的有机光电器件的取决于波长的外量子效率(EQE)的图，

[0043] 图7为显示根据实施例2和对比例2的有机光电器件的取决于波长的外量子效率(EQE)的图，

[0044] 图8为显示根据实施例3和对比例3的有机光电器件的取决于波长的外量子效率(EQE)的图。

具体实施方式

[0045] 将在下文中详细地描述实例实施方式，并且其可由具有相关领域中的普通知识者容易地进行。然而，本公开内容可以许多不同形式体现并且不被解释为限于本文中所阐述的实例实施方式。

[0046] 将理解，当一个元件被称为“在”另外的元件“上”、“连接”或“结合”至另外的元件时，其可以直接在所述另外的元件上、连接或结合至所述另外的元件，或者可存在中间元件。相反，当一个元件被称为“直接在”另外的元件“上”、“直接连接”或“直接结合”至另外的元件时，则不存在中间元件。如本文中使用的，术语“和/或”包括相关列举项目的一个或多个的任意和全部组合。进一步地，将理解，当一个层被称为“在”另外的层“下面”时，其可直接在下面或者还可存在一个或多个中间层。此外，还将理解，当一个层被称为“在”两个层“之间”时，其可为所述两个层之间的唯一的层，或者还可存在一个或多个中间层。

[0047] 将理解，尽管术语“第一”、“第二”等可用在本文中描述各种元件、部件(组分)、区域、层和/或部分(截面)，但是这些元件、部件(组分)、区域、层和/或部分(截面)不应受这些术语限制。这些术语仅用于将一个元件、部件(组分)、区域、层或部分(截面)与另外的元件、部件(组分)、区域、层或部分(截面)区分开。因此，在不脱离实例实施方式的教导的情况下，下面讨论的第一元件、部件(组分)、区域、层或部分(截面)可称为第二元件、部件(组分)、区域、层或部分(截面)。

[0048] 在附图中，为了说明的清楚起见，可放大了层和区域的尺寸。相同的附图标记始终是指相同的元件。在整个说明书中，相同的附图标记表示相同的部件(组分)。

[0049] 为了便于描述,在本文中可使用空间相对术语例如“在……之下”、“在……下方”、“下部”、“在……上方”、“上部”等来描述如图中所示的一个元件或特征与另外的一个或多个元件或特征的关系。将理解,除图中所示的方位以外,空间相对术语还意图涵盖在使用或操作中的器件的不同方位。例如,如果将图中的器件翻转,描述为“在”另外的元件或特征“下方”或“之下”的元件则将定向“在”所述另外的元件或特征“上方”。因此,实例术语“在……下方”可涵盖在…上方和在…下方两种方位。器件可以其它方式定向(旋转90度或在其它方位上),并且在本文中使用的空间相对描述词相应地进行解释。

[0050] 本文中所使用的术语仅用于描述具体实施方式的目的,且不意图为对实例实施方式的限制。如本文中使用的,单数形式“一个(种)(a,an)”和“该(所述)”也意图包括复数形式,除非上下文清楚地另外指明。将进一步理解,当用在本说明书中时,术语“包含”和/或“包括”表明存在所述特征、整体、步骤、操作、元件和/或部件(组分),但是不排除存在或增加一个或多个其它特征、整体、步骤、操作、元件、部件(组分)、和/或其集合。

[0051] 本文中参照作为实例实施方式的理想化实施方式(和中间结构)的示意图的横截面图描述示例性实施方式。这样,将预计到由于例如制造技术和/或公差导致的与图示的形状的偏差。因此,实例实施方式不应解释为局限于本文中图示的区域的特定形状,而是包含由例如制造导致的形状的偏差。例如,图示为矩形的植入区域将典型地具有圆形或曲线特征和/或在其边缘处的植入浓度梯度而不是从植入区域到非植入区域的二元变化。同样,由植入形成的掩埋区可导致在掩埋区与穿过其发生植入的表面之间的区域中的一些植入。因而,图中所示的区域在本质上是示意性的,并且它们的形状不意图图示器件的区域的实际形状,并且不意图限制实例实施方式的范围。

[0052] 除非另外定义,在本文中所使用的所有术语(包括技术和科学术语)的含义与实例实施方式所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同。将进一步理解,术语例如在常用词典中定义的那些应被解释具有与它们在相关领域的背景中的含义一致的含义,并且将不以理想化或过度形式的意义进行解释,除非在本文中清楚地如此定义。如本文中使用的,表述例如“...的至少一个(种)”当在要素列表之前或之后时修饰整个要素列表,且不修饰该列表的单独要素。

[0053] 如本文中使用的,当未另外提供定义时,术语“取代(的)”指的是用取代基代替化合物或基团的氢而取代,所述取代基为如下之一:卤素(F、Br、Cl或I)、羟基、烷氧基、硝基、氰基、氨基、叠氮基、脒基、胍基、脞基、羰基、氨基甲酰基、硫醇基、酯基、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸或其盐、C1-C20烷基、C2-C20烯基、C2-C20炔基、C6-C30芳基、C7-C30芳烷基、C1-C4烷氧基、C1-C20杂烷基、C3-C20杂芳基烷基、C3-C30环烷基、C3-C15环烯基、C6-C15环炔基、C2-C20杂环烷基、和其组合。

[0054] 如本文中使用的,当未另外提供具体定义时,术语“杂”指的是包括1-3个来自N、O、S和P的杂原子。

[0055] 在附图中,为了实施方式的清楚起见,省略了与描述没有关系的部分,并且在整个说明书中,相同或类似的构成元件通过相同的附图标记表示。

[0056] 下文中,术语“其组合”指的是其两种或更多种的混合物和/或堆叠结构。

[0057] 下文中,参照附图,描述根据至少一个实例实施方式的有机光电器件。

[0058] 图1为显示根据至少一个实例实施方式的有机光电器件的横截面图。

[0059] 参照图1,根据至少一个实例实施方式的有机光电器件100包括第一电极10、在第一电极10上的光吸收层30、在光吸收层30上的光吸收辅助层35、在光吸收辅助层35上的电荷辅助层40、和在电荷辅助层40上的第二电极20。根据至少一个实例实施方式,第一电极10和第二电极20之一为阳极且另一个为阴极。第一电极10和第二电极20的至少一个可为光透射电极,并且所述光透射电极可由例如如下制成或者包括例如如下:透明导体例如氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)、或者薄的单层或多层的金属薄层。当第一电极10和第二电极20之一为非光透射电极时,所述非光透射电极可由例如如下制成或者包括例如如下:不透明的导体例如铝(Al)。

[0060] 例如,第二电极20可为或包括光透射电极。

[0061] 例如,第一电极10和第二电极20可为或包括光透射电极。

[0062] 光吸收层30可包括第一p型光吸收材料和第一n型光吸收材料,并且可配置成从外部吸收光以产生激子且然后将所产生的激子分离成空穴和电子。

[0063] 所述第一p型光吸收材料和所述第一n型光吸收材料的至少一种可为或包括有机材料,和例如所述第一p型光吸收材料和所述第一n型光吸收材料两者均可为或包括有机材料。

[0064] 光吸收层30可包括包含所述第一p型光吸收材料和所述第一n型光吸收材料的本征层(I层),并且可例如通过共沉积等形成。在所述本征层中,所述第一p型光吸收材料和所述第一n型光吸收材料可形成异质结(本体异质结)。

[0065] 所述本征层可以约1:100-约100:1的厚度比包括所述第一p型光吸收材料和所述第一n型光吸收材料。在该范围内,可以约1:50-约50:1、约1:10-约10:1、或者约1:1的厚度比包括它们。当所述第一p型光吸收材料和所述第一n型光吸收材料具有在所述范围内的厚度比时,可更有效地产生激子并且可更有效地形成pn结。

[0066] 光吸收层30可为包括所述第一p型光吸收材料、所述第一n型光吸收材料、或其组合的多层。光吸收层30可为或包括各种组合,例如,p型层/n型层、p型层/I层、I层/n型层、和p型层/I层/n型层。所述p型层可包括所述第一p型光吸收材料和所述n型层可包括所述第一n型光吸收材料。

[0067] 所述第一p型光吸收材料和所述第一n型光吸收材料可配置成吸收在可见波长区域中的光,并且所述第一p型光吸收材料和所述第一n型光吸收材料的至少一种可配置成选择性地吸收可见波长区域的具有期望的或者预定的波长区域的光。例如,所述第一p型光吸收材料和所述第一n型光吸收材料的至少一种可配置成选择性地吸收在绿色波长区域中的光,并且所述在绿色波长区域中的光可具有约500nm-约600nm的最大吸收波长($\lambda_{\text{最大}}$)。

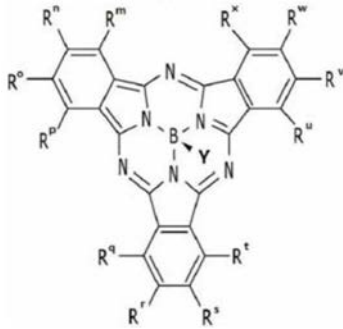
[0068] 在光吸收层30中,半宽度(FWHM)指示具有期望的或者预定的波长区域的光的选择性吸收程度。此处,FWHM为与外量子效率(EQE)对波长图中的最大外量子效率(EQE)的一半对应的波长的宽度。小的FWHM指示在窄的波长区域中的光的选择性吸收和高的波长选择性,和大的FWHM指示在宽的波长区域中光的吸收和低的波长选择性。

[0069] 所述第一p型光吸收材料和所述第一n型光吸收材料可具有不同的光谱曲线(profile),并且可具有不同的FWHM。光吸收层30具有所述第一p型光吸收材料和所述第一n型光吸收材料的各自光谱曲线的组合光谱曲线,并且光吸收层30的FWHM可比所述第一p型光吸收材料或所述第一n型光吸收材料的FWHM宽。

[0070] 所述第一p型光吸收材料或所述第一n型光吸收材料可为或包括例如由以下化学式2表示的化合物,但是不限于此。

[0071] [化学式2]

[0072]



[0073] 在化学式2中,

[0074] R^m - R^s 可独立地为氢、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基、卤素原子、含卤素的基团、或其组合,和

[0075] Y可为卤素原子。

[0076] Y可例如为氟原子或氯原子。

[0077] 例如,当使用由化学式2表示的化合物作为所述第一p型光吸收材料时,所述第一n型光吸收材料可为或者包括,例如,噻吩衍生物例如二氰基乙烯基-三联噻吩(DCV3T)、富勒烯、富勒烯衍生物、或者酰亚胺化合物例如茈二酰亚胺,但是不限于此。

[0078] 例如,当使用由化学式2表示的化合物作为所述第一n型光吸收材料时,所述第一p型光吸收材料可为或者包括,例如,N,N'-二甲基喹吡啶酮(DMQA)、N,N'-二甲基-2,9-二甲基喹吡啶酮(DMMQA)等,但是不限于此。

[0079] 光吸收层30可配置成选择性地吸收在绿色波长区域中的光。

[0080] 光吸收层30可具有约1nm-约500nm,和例如约5nm-约300nm的厚度。当光吸收层30具有在以上范围内的厚度时,所述光吸收层可更有效地吸收光,更有效地将空穴与电子分离,和输送空穴,从而更有效地改善光电转换效率。

[0081] 光吸收辅助层35可接触光吸收层30,并且可包括第二p型光吸收材料或第二n型光吸收材料。

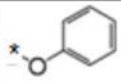
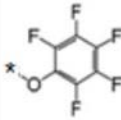
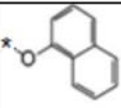
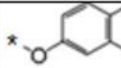
[0082] 例如,当第一电极10为阴极且第二电极20为阳极时,光吸收辅助层35可包括所述第二p型光吸收材料,和当第一电极10为阳极且第二电极20为阴极时,光吸收辅助层35可包括所述第二n型光吸收材料。所述第二p型光吸收材料可与所述第一p型光吸收材料相同或不同,并且所述第二n型光吸收材料可与所述第一n型光吸收材料相同或不同。

[0083] 所述第二p型光吸收材料或所述第二n型光吸收材料可选自具有比光吸收层30小的FWHM的材料。

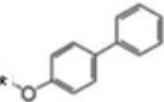
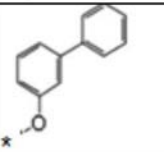
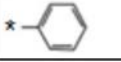
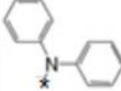
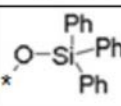
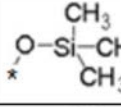
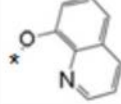
[0084] 如上所述,由于光吸收层30具有所述第一p型光吸收材料和所述第一n型光吸收材料的各自光谱曲线的组合光谱曲线,光吸收层30的FWHM可比所述第一p型光吸收材料或所述第一n型光吸收材料的FWHM宽,并且因此光吸收层30具有比所述第一p型光吸收材料或所述第一n型光吸收材料低的波长选择性。

[0085] 在至少一个实例实施方式中,可将具有拥有比光吸收层30小的FWHM的所述第二p

[0098]

X	最大吸收波长($\lambda_{\text{最大}}$)	消光系数 (* 10^4cm^{-1})	FWHM(nm)
Cl	587	15	81
F	582	15	83
	581	14	69
	581	16	48
	579	12	62
	580	13	63

[0099]

	579	13	62
	580	12	65
	584	15	66
	583	12	61
	575	11	46
	575	15	63
	581	13	65

[0100] *为连接点。

[0101] 光吸收辅助层35可配置成选择性地吸收在绿色波长区域中的光。

[0102] 光吸收辅助层35可具有约1nm-约200nm的厚度。在该范围内,光吸收辅助层35可具有约5nm-约100nm,和例如约5nm-约70nm的厚度。

[0103] 电荷辅助层40可在第二电极20和光吸收辅助层35之间,并且可配置成容许在光吸收层30中分离的空穴和电子容易地迁移至第二电极20。电荷辅助层40可基本上不吸收在可见波长区域中的光,并且因此不抑制从第二电极20侧进入光吸收辅助层35和光吸收层30的

在可见波长区域中的光的吸收。

[0104] 例如,当第一电极10为阴极和第二电极20为阳极时,电荷辅助层40可为如下的至少一种:用于促进空穴注入的空穴注入层(HIL)、用于促进空穴传输的空穴传输层(HTL)、和用于防止电子传输的电子阻挡层(EBL)。当第一电极10为阳极和第二电极20为阴极时,电荷辅助层40可为用于促进电子注入的电子注入层(EIL)、用于促进电子传输的电子传输层(ETL)、和用于防止空穴传输的空穴阻挡层(HBL)。

[0105] 电荷辅助层40可包括,例如,有机材料、无机材料、或有机/无机材料。所述有机材料可为具有空穴或电子特性的有机化合物,和所述无机材料可为或者包括,例如,金属氧化物例如氧化钼、氧化钨、氧化镍等。

[0106] 所述空穴传输层(HTL)可包括例如如下之一:聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚(磺苯乙烯)(PEDOT:PSS)、多芳基胺、聚(N-乙烯基吡啶)、聚苯胺、聚吡咯、N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)-联苯胺(TPD)、4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯(α -NPD)、m-MTDATA、4,4',4''-三(N-吡啶基)-三苯基胺(TCTA)、和其组合,但是不限于此。

[0107] 所述电子阻挡层(EBL)可包括例如如下之一:聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚(磺苯乙烯)(PEDOT:PSS)、多芳基胺、聚(N-乙烯基吡啶)、聚苯胺、聚吡咯、N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)-联苯胺(TPD)、4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯(α -NPD)、m-MTDATA、4,4',4''-三(N-吡啶基)-三苯基胺(TCTA)、和其组合,但是不限于此。

[0108] 所述电子传输层(ETL)可包括例如如下之一:1,4,5,8-萘四羧酸二酐(NTCDA)、浴铜灵(BCP)、LiF、Alq₃、Gaq₃、Inq₃、Znq₂、Zn(BTZ)₂、BeBq₂、和其组合,但是不限于此。

[0109] 所述空穴阻挡层(HBL)可包括例如如下之一:1,4,5,8-萘四羧酸二酐(NTCDA)、浴铜灵(BCP)、LiF、Alq₃、Gaq₃、Inq₃、Znq₂、Zn(BTZ)₂、BeBq₂、和其组合,但是不限于此。

[0110] 在有机光电器件100中,当光从第一电极10和/或第二电极20进入并且光吸收层30和光吸收辅助层35吸收具有期望的或者预定的波长区域的光时,可从内部产生激子。所述激子在光吸收层30和光吸收辅助层35中分离成空穴和电子,所分离的空穴被输送至作为第一电极10和第二电极20之一的阳极,并且所分离的电子被输送至作为第一电极10和第二电极20的另一个的阴极,以使电流在所述有机光电器件中流动。

[0111] 所述有机光电器件可应用于各种领域,例如太阳能电池、图像传感器、光电探测器(photo-detector)、光电传感器、和有机发光二极管(OLED),但是不限于此。

[0112] 下文中,参照附图描述包括所述有机光电器件的图像传感器的实例。作为图像传感器的实例,描述有机CMOS图像传感器。

[0113] 图2为根据至少一个实例实施方式的有机CMOS图像传感器的示意性俯视平面图,和图3为图2的有机CMOS图像传感器的横截面图。

[0114] 参照图2和3,根据至少一个实例实施方式的有机CMOS图像传感器300包括:集成有蓝色光检测器件50B、红色光检测器件50R、传输晶体管(未示出)、和电荷存储器55的半导体基底110,下部绝缘层60,滤色器层70,上部绝缘层80,和有机光电器件100。

[0115] 半导体基底110可为或包括硅基底,并且可集成有蓝色光检测器件50B、红色光检测器件50R、传输晶体管(未示出)、和电荷存储器55。蓝色光检测器件50B和红色光检测器件50R可为或包括光电二极管。

[0116] 可在各像素中集成蓝色光检测器件50B、红色光检测器件50R、传输晶体管、和/或

电荷存储器55,并且如图中所示,可在蓝色像素中包括蓝色光检测器件50B和可在红色像素中包括红色光检测器件50R。仅在绿色像素中显示电荷存储器55,但是蓝色像素和红色像素也可各自包括与蓝色光检测器件50B连接的电荷存储器和与红色光检测器件50R连接的电荷存储器。

[0117] 蓝色光检测器件50B和红色光检测器件50R可配置成检测光,并且通过蓝色和红色光检测器件50B和50R检测到的信息可通过传输晶体管传输,绿色像素的电荷存储器55可与有机光电器件100(将在下文中描述)电连接,并且电荷存储器55的信息可通过传输晶体管传输。

[0118] 金属线(未示出)和焊盘(未示出)可在半导体基底110上。为了降低信号延迟,所述金属线和焊盘可由如下制成或者包括如下:具有低电阻率的金属例如铝(Al)、铜(Cu)、银(Ag)、以及其合金,但是不限于此。然而,所述金属线和焊盘不限于所举例说明的结构,并且所述金属线和焊盘可在蓝色和红色光检测器件50B和50R下面。

[0119] 下部绝缘层60可形成在所述金属线和所述焊盘上。下部绝缘层60可由如下制成或者包括如下:无机绝缘材料例如氧化硅和/或氮化硅,或者低介电常数(低K)材料例如SiC、SiCOH、SiCO和SiOF。下部绝缘层60可具有使电荷存储器55暴露的沟槽。所述沟槽可用填料填充。

[0120] 滤色器层70可在下部绝缘层60上。滤色器层70可包括在蓝色像素中的蓝色过滤器70B、和在红色像素中的红色过滤器70R。在实例实施方式中,不包括绿色过滤器,但是可进一步包括绿色过滤器。

[0121] 上部绝缘层80可在滤色器层70上。上部绝缘层80可消除由滤色器层70造成的阶梯(step)并且可使表面平滑。上部绝缘层80和下部绝缘层60可包括使焊盘暴露的接触孔(未示出)、以及使绿色像素的电荷存储器55暴露的通孔85。

[0122] 有机光电器件100可在上部绝缘层80上。有机光电器件100可包括如以上描述的第一电极10、光吸收层30、光吸收辅助层35、电荷辅助层40、和第二电极20。

[0123] 第一电极10和第二电极20可为透明电极,并且光吸收层30、光吸收辅助层35、和电荷辅助层40可如上所述。光吸收层30和光吸收辅助层35可配置成选择性地吸收在绿色波长区域中的光并且替代绿色像素的滤色器。

[0124] 当光从第二电极20进入时,在绿色波长区域中的光可主要被吸收在光吸收层30和光吸收辅助层35中并且被光电转换,同时在其余波长区域中的光穿过第一电极10并且可在蓝色和红色光检测器件50B和50R中被检测。

[0125] 如上所述,配置成选择性地吸收绿色波长区域的光的有机光电器件被堆叠,并且因此,可减小图像传感器的尺寸。如上所述,有机光电器件100由于光吸收辅助层35而可提高绿色波长选择性,并且因此可降低典型地通过吸收除了绿色波长区域中之外的光而产生的串扰,和提高灵敏度。

[0126] 图4为根据另一实例实施方式的有机CMOS图像传感器的示意性横截面图。

[0127] 与图3中所示的以上实例实施方式类似,根据至少一个实例实施方式的有机CMOS图像传感器300包括集成有蓝色和红色光检测器件50B和50R、传输晶体管(未示出)、和电荷存储器55的半导体基底110,绝缘层80,和有机光电器件100。

[0128] 然而,在该实例实施方式的有机CMOS图像传感器300中,与在以上实例实施方式中

不同,蓝色光检测器件50B和红色光检测器件50R是在竖直方向上堆叠的并且可省略滤色器层70。蓝色光检测器件50B以及红色光检测器件50R与电荷存储器(未示出)电连接,并且通过所述光检测器件检测到的信息可通过传输晶体管传输。

[0129] 取决于堆叠深度,蓝色光检测器件50B和红色光检测器件50R可配置成选择性地吸收在各波长区域中的光。

[0130] 如上所述,配置成选择性地吸收绿色波长区域的光的有机光电器件100被堆叠并且红色光检测器件和蓝色光检测器件被堆叠,并且因此,可进一步减小图像传感器的尺寸。如上所述,有机光电器件100由于光吸收辅助层35而可提高绿色波长选择性,并且因此降低通过吸收除了绿色波长区域中之外的光而产生的串扰,和提高灵敏度。

[0131] 图5为示意性地显示根据另一实例实施方式的有机CMOS图像传感器的俯视平面图。

[0132] 根据图5中所示的实例实施方式,有机CMOS图像传感器具有其中配置成选择性地吸收在绿色波长区域中的光的绿色光电器件、配置成选择性地吸收在蓝色波长区域中的光的蓝色光电器件、和配置成选择性地吸收在红色波长区域中的光的红色光电器件被堆叠的结构。

[0133] 在该图中,红色光电器件、绿色光电器件和蓝色光电器件被顺序地堆叠,但是实例实施方式不限于此,并且红色、绿色和蓝色光电器件可以各种顺序堆叠。

[0134] 绿色光电器件可为以上的有机光电器件100,蓝色光电器件可包括彼此面对的电极、介于其间并且包括配置成选择性地吸收在蓝色波长区域中的光的有机材料的光吸收层,和红色光电器件可包括彼此面对的电极、以及介于其间并且包括配置成选择性地吸收在红色波长区域中的光的有机材料的光吸收层。

[0135] 如上所述,配置成选择性地吸收在红色波长区域中的光的有机光电器件、配置成选择性地吸收在绿色波长区域中的光的有机光电器件、和配置成选择性地吸收在蓝色波长区域中的光的有机光电器件被堆叠,并因此可进一步降低图像传感器的尺寸且同时提高灵敏度和降低串扰。

[0136] 所述图像传感器可应用于各种电子器件,例如移动电话、数字照相机等,而没有限制。

[0137] 下文中,参照实施例更详细地说明实例实施方式,但是实例实施方式不限于这些实施例。

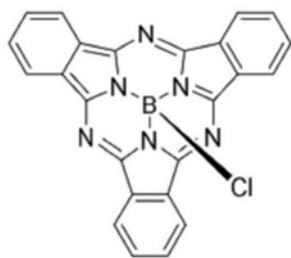
[0138] 有机光电器件的制造

[0139] 实施例1

[0140] 在玻璃基底上溅射ITO以形成约100nm厚下部电极。随后,在所述下部电极上热沉积比例为1:1(重量/重量)的氧化钼(MoO_x , $0 < x \leq 3$)和铝(Al)以形成5nm厚电子传输层(ETL)。随后,在所述电子传输层ETL上,以1:1的厚度比共沉积作为p型光吸收材料的由以下化学式1a表示的化合物(LumTec, LLC)、和作为n型光吸收材料的二氰基乙烯基-三联噻吩(DCV3T),形成40nm厚光吸收层。在所述光吸收层上,热沉积由以下化学式1a表示的化合物以形成40nm厚光吸收辅助层,和在其上热沉积氧化钼(MoO_x , $0 < x \leq 3$),形成5nm厚电荷辅助层。在所述电荷辅助层上,溅射ITO以形成100nm厚上部电极,制得有机光电器件。

[0141] [化学式1a]

[0142]



[0143] 实施例2

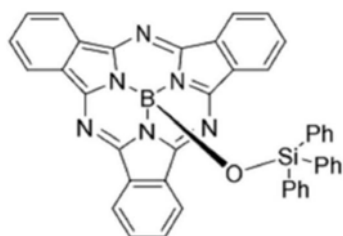
[0144] 根据与实施例1相同的方法制造有机光电器件,除了如下之外:使用富勒烯(C60)代替二氰基乙烯基-三联噻吩(DCV3T)作为n型光吸收材料。

[0145] 实施例3

[0146] 根据与实施例1相同的方法制造有机光电器件,除了如下之外:使用富勒烯(C60)替代二氰基乙烯基-三联噻吩(DCV3T)作为光吸收层的n型光吸收材料,并且对于光吸收辅助层,使用由以下化学式1b表示的化合物代替由以上化学式1a表示的化合物。

[0147] [化学式1b]

[0148]



[0149] 由以上化学式1b表示的化合物是通过以下方法合成的。

[0150] 将20.0g氯化硼亚酞菁(boron sub-phthalocyanine chloride)、32.0g三苯基甲硅烷醇、和14.8g三氟甲烷磺酸在150ml干燥甲苯中加热和回流15小时。然后,向所得物加入200ml二氯甲烷,将混合物过滤,并将过滤的溶液在减压下浓缩并且通过硅胶柱层析法纯化,获得由以上化学式1b表示的化合物。

[0151] 对比例1

[0152] 根据与实施例1相同的方法制造有机光电器件,但是所述有机光电器件不具有光吸收辅助层。

[0153] 对比例2

[0154] 根据与实施例2相同的方法制造有机光电器件,但是所述有机光电器件不具有光吸收辅助层。

[0155] 对比例3

[0156] 根据与实施例3相同的方法制造有机光电器件,但是所述有机光电器件不具有光吸收辅助层。

[0157] 评价

[0158] 评价1:外量子效率(EQE)和FWHM

[0159] 实施例1-3和对比例1-3的有机光电器件的外量子效率(EQE)和FWHM是取决于波长进行评价的。

[0160] 外量子效率是通过使用IPCE测量系统(韩国的McScience Co.,Ltd.)测量的。首先,将该测量系统通过使用Si光电二极管(日本的Hamamatsu Photonics K.K.)校准,并且

安装在根据实施例1-3和对比例1-3的有机光电器件上,和在约350-750nm的波长范围内测量它们的外量子效率。

[0161] FWHM是作为与外量子效率 (EQE) 对波长图中的最大外量子效率 (EQE_{最大}) 的一半对应的波长的宽度计算的。

[0162] 结果提供于图6-8和表2中。

[0163] 图6为显示根据实施例1和对比例1的有机光电器件的取决于波长的外量子效率 (EQE) 的图,图7为显示根据实施例2和对比例2的有机光电器件的取决于波长的外量子效率 (EQE) 的图,和图8为显示根据实施例3和对比例3的有机光电器件的取决于波长的外量子效率 (EQE) 的图。

[0164] (表2)

[0165]

	最大吸收波长 ($\lambda_{\text{最大}}$, nm)	最大外量子效率 (EQE _{最大} , %)	FWHM (nm)
实施例 1	590	50	110
对比例 1	570	45	130
实施例 2	580	57	110

[0166]

对比例 2	580	53	130
实施例 3	570	55	100
对比例 3	580	53	130

[0167] 参照图6-8和表2,与根据对比例1的有机光电器件相比,根据实施例1的有机光电器件显示出相当或改善的外量子效率以及变窄的FWHM和因此的改善的波长选择性。同样,与根据对比例2的有机光电器件相比,根据实施例2的有机光电器件显示出相当或改善的外量子效率以及变窄的FWHM和因此的改善的波长选择性,且与根据对比例3的有机光电器件相比,根据实施例3的有机光电器件显示出相当或改善的外量子效率以及变窄的FWHM和因此的改善的波长选择性。

[0168] 评价2:串扰

[0169] 对根据实施例1和对比例1的有机光电器件的串扰进行评价。

[0170] 串扰评价是经由通过使用LUMERICAL 3D程序的模拟而进行的。此处,将波长区域划分成约440-480nm(蓝色)、约520-560nm(绿色)、和约590-630nm(红色)三个区域,并且评价在各区域中不同颜色的两个其它光电转换元件之间的光学干扰。换言之,当将在约440-480nm的蓝色区域中蓝色元件的灵敏度曲线的积分视为100时,计算在约440-480nm的蓝色区域中红色和绿色元件的灵敏度曲线的相对积分。所获得的值为关于约440-480nm的蓝色区域,红色和绿色元件的串扰。同样,当将在约520-560nm的绿色区域中绿色元件的灵敏度曲线的积分视为100时,计算在约520-560nm的绿色区域中红色和蓝色元件的灵敏度曲线的相对积分。该值为关于约520-560nm的绿色区域,红色和蓝色元件的串扰。同样,当在约590-630nm的红色区域中红色元件的灵敏度曲线的积分视为100时,计算在约590-630nm的

红色区域中蓝色和绿色元件的灵敏度曲线的相对积分。该值为关于约590-630nm的红色区域,蓝色和绿色元件的串扰。最后,将串扰值取平均以获得平均串扰。

[0171] 结果提供于表3中。

[0172] (表3)

[0173]

	平均串扰 (%)
实施例1	23
对比例1	29

[0174] 参照表3,与根据对比例1的有机光电器件相比,根据实施例1的有机光电器件显示出降低了大于或等于约20%的平均串扰。

[0175] 虽然已经结合了目前被认为是实例实施方式的内容描述了本公开内容,但是将理解,实例实施方式不限于所公开的实施方式,而是相反,意图涵盖包括在所附权利要求的精神和范围内的各种修改和等同布置。

100

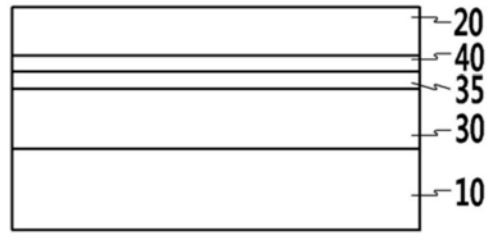


图1

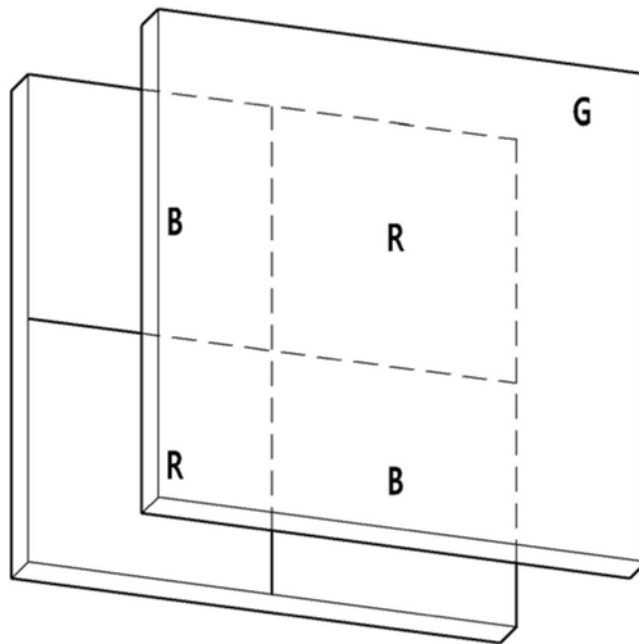


图2

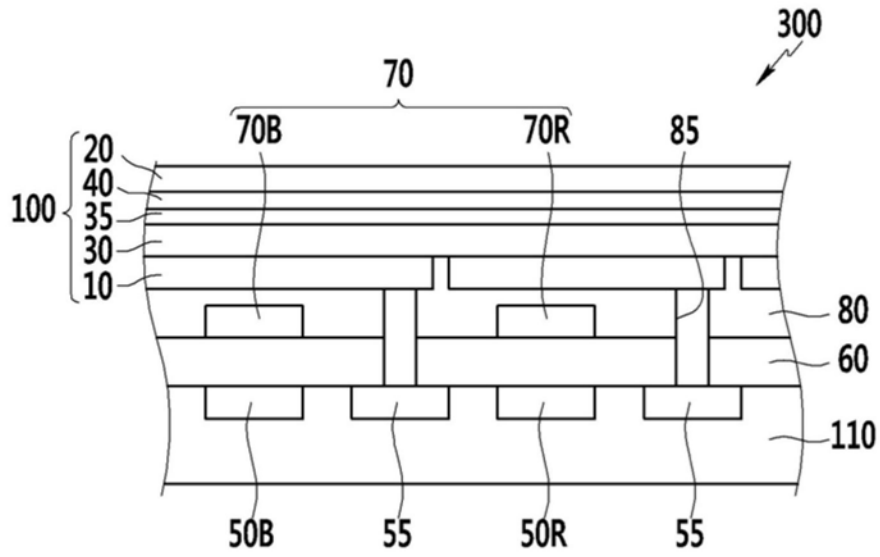


图3

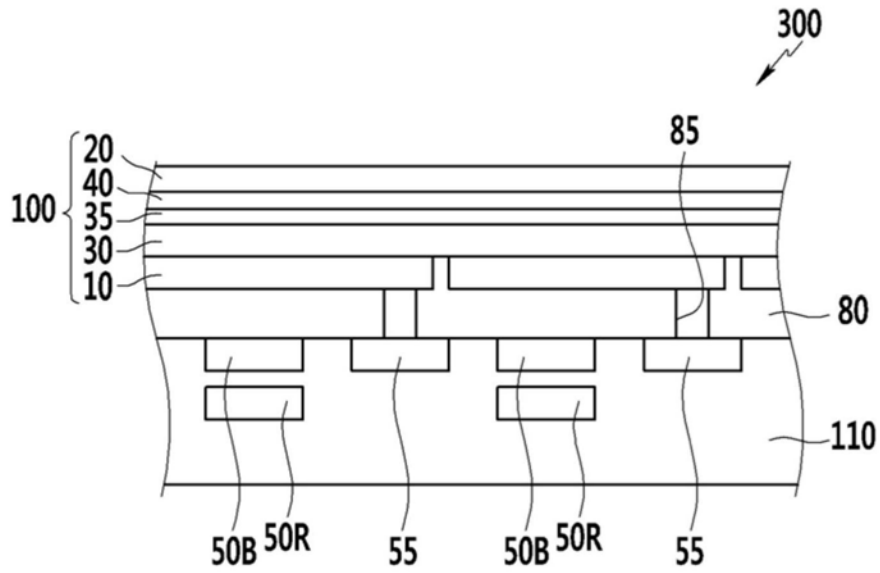


图4

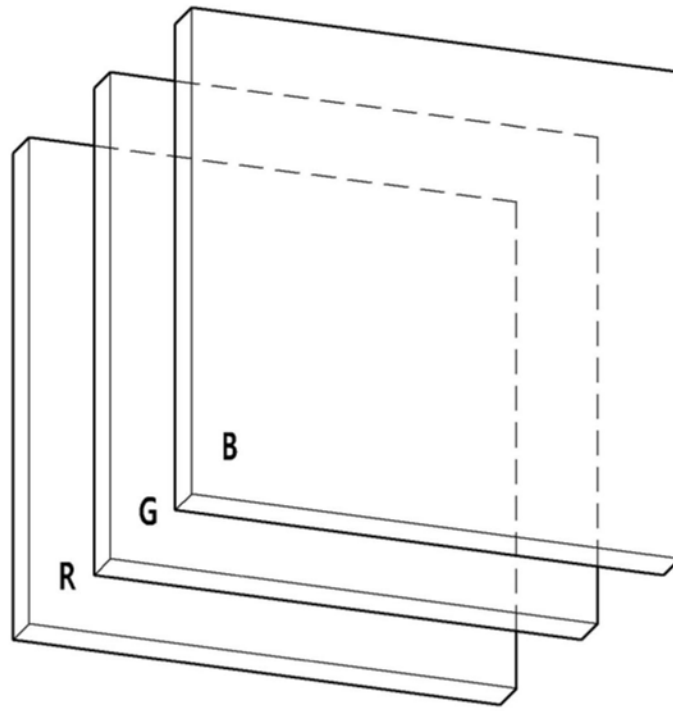


图5

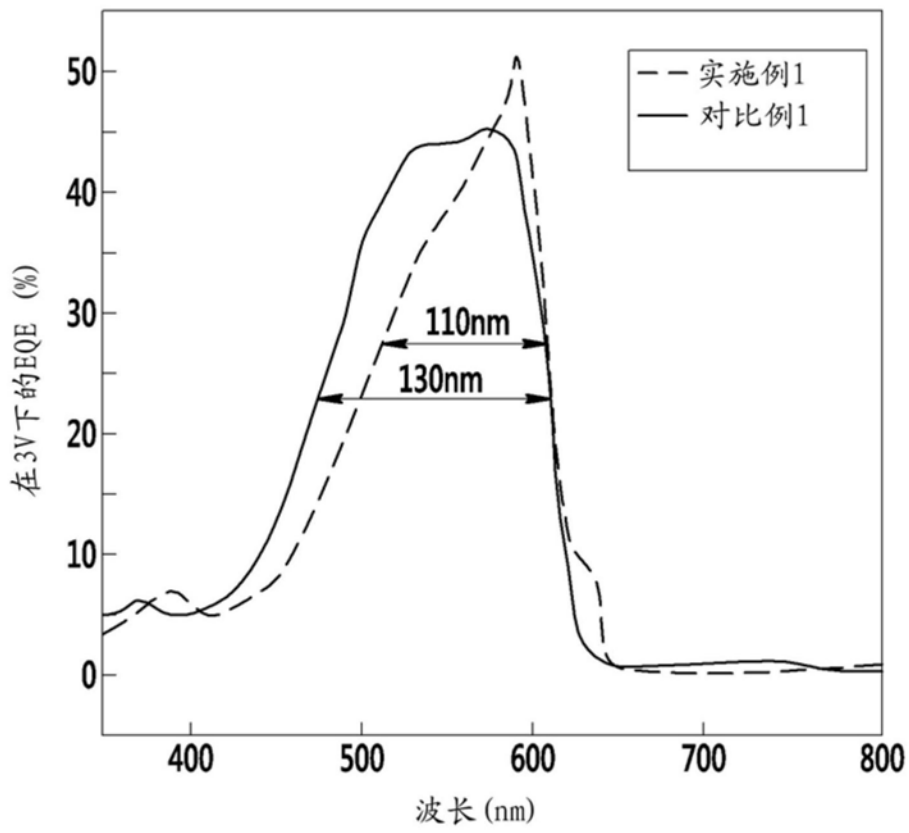


图6

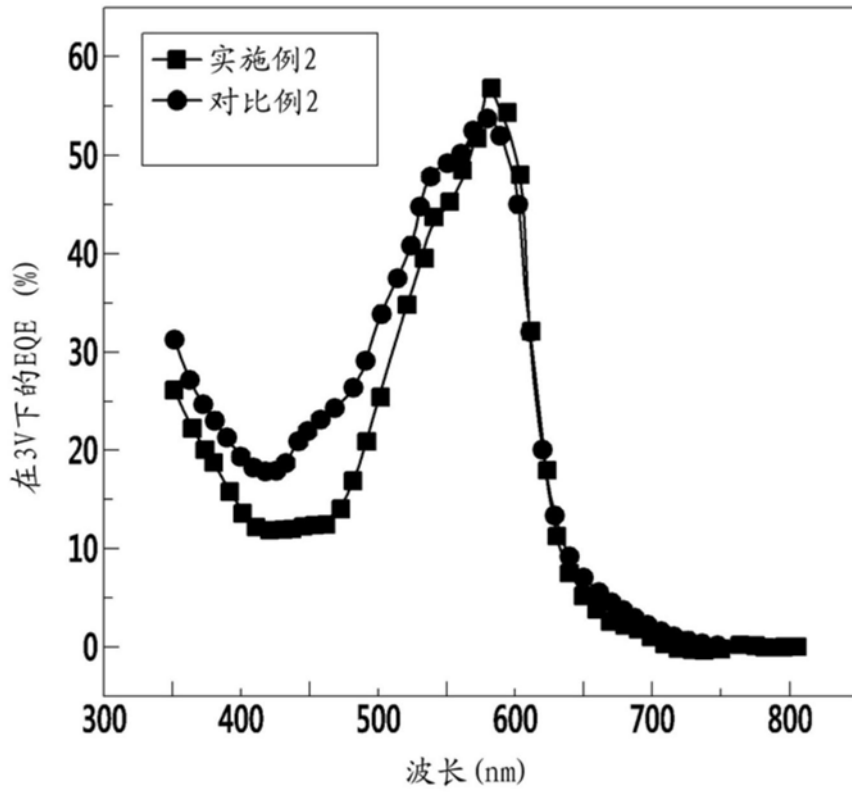


图7

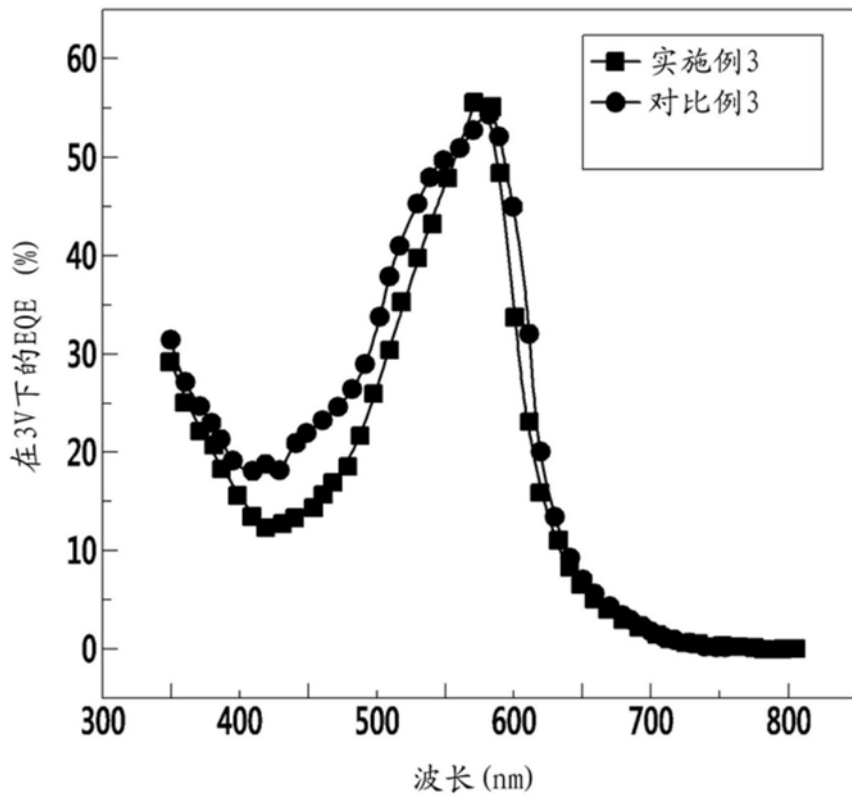


图8