

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-294715

(P2005-294715A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

HO1L 27/146
HO1L 31/08
HO1L 51/10
HO4N 5/335

F 1

HO1L 27/14
HO4N 5/335
HO1L 27/14
HO1L 31/08

テーマコード(参考)

C 4M118
Z 5C024
E 5F088
T

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2004-110740 (P2004-110740)

(22) 出願日

平成16年4月5日(2004.4.5)

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100090343

弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】撮像素子及び撮像方法

(57) 【要約】

【課題】 有機色素を用いた量子効率の高い、かつ耐久性に優れた撮像素子及び撮像方法を提示すること。

【解決手段】 基板上に少なくとも一つの光電変換部位を有する撮像素子において、該光電変換部位が少なくとも一つの電極、少なくとも1種の有機色素、少なくとも一つの無機材料を含み、該有機色素が無機材料に接触して配置されており、かつ、該電極は撮影時に該無機材料に正バイアス電圧を1秒以下印加する電極であることを特徴とする撮像素子及び撮像方法。好ましくは、上記に加えて第2の電極を無機材料に接続して設けた撮像素子及び撮像方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に少なくとも一つの光電変換部位を有する撮像素子において、該光電変換部位が少なくとも一つの電極、少なくとも1種の有機色素、少なくとも一つの無機材料を含み、該有機色素が無機材料に接触して配置されており、かつ、該電極は撮影時に該無機材料に正バイアス電圧を1秒以下印加する電極であることを特徴とする撮像素子。

【請求項 2】

該無機材料の電荷の移動度を μ (cm² / V · s)、該無機材料と該電極間の距離を d (cm)、該無機材料と該電極間に印加される正バイアス電圧を V (V) とすると、 $\mu \times V / d > 4 \times 10^{-4}$ を満たすことを特徴とする請求項1に記載の撮像素子。

10

【請求項 3】

該無機材料が半導体であることを特徴とする請求項1または2に記載の撮像素子。

【請求項 4】

該無機材料が、TiO₂、ZnO、SnO₂、ITO、ATO、FTO、IZO、SrTiO₃、BaTiO₃、Ge、Si、III-V族半導体のいずれかを含むことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の撮像素子。

【請求項 5】

該光電変換部位が該無機材料に接続されたもう一つの電極を有し、該電極は該光電変換部位に光が照射されたときに励起された電子を該無機材料から受入れて電子を充電蓄積し、光を遮断すると蓄積した電子を放電する電極であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の撮像素子。

20

【請求項 6】

該光電変換部位が、少なくとも2組積層されていることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の撮像素子。

【請求項 7】

積層された該光電変換部位がそれぞれ異なる波長の光を吸収することを特徴とする請求項6に記載の撮像素子。

【請求項 8】

該光電変換部位が、少なくとも3組積層されており、該3組は少なくとも青色光電変換部位、緑色光電変換部位、赤色光電変換部位からなることを特徴とする請求項6に記載の撮像素子。

30

【請求項 9】

請求項1~8のいずれかに記載の撮像素子を用いて電極間材料を挟んで又は直接に有機色素と接する電極に対して、無機材料に撮影時に正のバイアス電圧を1秒以下印加することを特徴とする撮像方法。

【請求項 10】

該正のバイアス電圧が、該無機材料の電荷の移動度を μ (cm² / V · s)、無機材料と電極間の距離を d (cm)、該無機材料と該電極間に印加される正バイアス電圧を V (V) とすると、 $\mu \times V / d > 4 \times 10^{-4}$ を満たすことを特徴とする請求項9に記載の撮像方法。

40

【請求項 11】

請求項5に記載の撮像素子の光電変換部位に光を照射して無機材料に接続されたもう一つの電極に電子を励起させ、該励起した電子を無機材料から受け入れて充電蓄積させ、また該照射光を遮断したときに充電蓄積した電子を放電することを特徴とする請求項9又は10に記載の撮像方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、撮像素子及びそれを用いる撮像方法に関し、特に量子効率が高い有機色素を用いた撮像素子及びそれを用いる撮像方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

異なる分光感度を有する複数の光電変換素子が積層された受光素子または撮像素子がこれまでに提案されている（特許文献1，特許文献2）。一方、有機色素を用いた光電変換素子は、有機色素の吸収波長制御の自由度から分光特性に優れ、撮像素子の光電変換素子として用いることができ、積層化により光利用効率の向上が見込まれる。しかし、該光電変換素子は、従来の撮像素子に用いられている単結晶Siを用いた光電変換素子に比べて量子効率が低い。例えばよく知られた酸化チタン／金属錯体色素を感光体とするグレッセル太陽電池は、比較的効率が高い素子であるものの、単結晶Si太陽電池に比べると効率が低いなどの欠点を持つ（非特許文献1及び2参照）。そのため、有機色素を用いた撮像素子の実用化のためにはその改良技術の開発が望まれていた。

10

【0003】

この発明に関連する前記の先行技術には、次ぎの文献がある。

【特許文献1】特許第3315213号公報

【特許文献2】特開平7-38136号公報

【非特許文献1】R.Knadler et al; Solar energy materials and solar cells, vol.30, p277(1993)

【非特許文献2】H.Hagfeldt et al; Chem. Rev. vol95, p49(1995)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

本発明の目的は、有機色素を用いた量子効率が高く、かつ、素子の耐久性（量子効率の経時安定性）が高い撮像素子及び撮像方法を提示することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の目的は、以下の手段で達成された。（クレームと同様に修正）

（1）基板上に少なくとも一つの光電変換部位を持つ撮像素子において、該光電変換部位が少なくとも一つの電極、少なくとも一つの有機色素、少なくとも一つの無機材料を含んで該有機色素が無機材料に接触して配置されており、かつ、該電極は該無機材料に撮影時に正のバイアス電圧を1秒以下印加する電極であることを特徴とする撮像素子。

30

（2）該無機材料の移動度を μ （ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ）、該無機材料と電極間の距離を d （ cm ）、該無機材料と該電極間に印加される正バイアス電圧を V （ V ）とすると、 $\mu \times V / d > 4 \times 10^{-4}$ を満たすことを特徴とする（1）に記載の撮像素子。

（3）該無機材料が半導体であることを特徴とする（1）または（2）に記載の撮像素子。

（4）該無機材料が、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 ITO 、 ATO 、 FTO 、 IZO 、 SrTiO_3 、 BaTiO_2 、 Ge 、 Si 、III-V族半導体のいずれかを含むことを特徴とする（1）～（3）のいずれかに記載の撮像素子。

【0006】

（5）該光電変換部位が該無機材料に接続されたもう一つの電極を有し、該電極は該光電変換部位に光が照射されたときに励起された電子を該無機材料から受入れて電子を充電蓄積し、光を遮断すると蓄積した電子を放電する電極であることを特徴とする（1）～（4）に記載の撮像素子

40

（6）該光電変換部位が、少なくとも2組積層されていることを特徴とする（1）～（5）のいずれかに記載の撮像素子。

（7）該光電変換部位が少なくとも3層以上積層されていることを特徴とする（1）～（6）に記載の撮像素子。

（8）該少なくとも3つの光電変換部位が青色光電変換部位、緑色光電変換部位、赤色光電変換部位からなることを特徴とする（1）～（7）に記載の撮像素子。

【0007】

50

(9) 上記(1)～(8)のいずれかに記載の撮像素子を用いて、電極間材料を挟んで又は直接に有機色素と接する電極に対して、無機材料に撮影時に正のバイアス電圧を1秒以下印加することを特徴とする撮像方法。

(10) 該正のバイアス電圧が、該無機材料の電荷の移動度を μ (cm² / V・s)、無機材料と電極間の距離をd (cm)、該無機材料と該電極間に印加される正のバイアスをV (V)とするとき、 $\mu \times V / d > 4 \times 10^{-4}$ を満たすことを特徴とする上記(9)に記載の撮像方法。

(11) 上記(5)に記載の撮像素子の光電変換部位に光を照射して無機材料に接続されたもう一つの電極に電子を励起させ、該励起した電子を無機材料から受け入れて充電蓄積させ、また該照射光を遮断したときに充電蓄積した電子を放電することを特徴とする上記(9)又は(10)に記載の撮像方法。

【0008】

上記本発明の特徴は、撮像に際して無機材料に正バイアス電圧を1秒以下印加することであり、この電圧印加によって本発明の目的である量子効率の向上と耐久性の向上(両者の両立)を達成させたことである。

本発明の更なる特徴は、上記バイアス印加に加えて、更にドナー電極とでもいうべきもう一つの電極を無機材料に接続させて設けたことであり、これによって量子効率の更なる向上を達成させたことである。ドナー電極の量子効率向上効果は、発生した励起電子を一旦貯蔵して(すなわち、電子を貯蔵する容量を有する)再結合による無効化を抑止することによってもたらされるものと推定している。なお、この貯蔵された電子(照射された光量に依存する)は電荷転送デバイス等により信号として読み出すことができる。

【発明の効果】

【0009】

有機色素を用い、撮像に際して無機材料に正バイアス電圧を1秒以下印加し、好ましくは更にドナー電極を設けたことを特徴とする本発明の撮像素子及び撮像方法は、量子効率が顕著に高く、しかもその減衰が少なく、したがって高感度で安定した撮像素子を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下に本発明の撮像センサ-について説明する。

本発明においては、基板上に少なくとも一つの光電変換部位を持ち、該光電変換部位が少なくとも一つの電極、少なくとも一つの有機色素、少なくとも一つの無機材料を含んで該有機色素が無機材料に接触して配置されており、かつ、該無機材料に該少なくとも一つの電極に対して正バイアスを1秒以下印加することが重要である。本発明における、該無機材料に該少なくとも一つの電極に対して正バイアスを印加するという意味は、例えば該一つの電極がグランドであれば、0より大きい電圧を該無機材料に印加することであり、もちろん、該一つの電極が、負の電位を持てば、それよりも高い電位を該無機材料に与えるということである。

【0011】

従来のSiを用いたpn接合のフォトダイオードにおいて逆バイアスを印加することによりS/Nを向上させる技術はよく知られているが、本発明におけるバイアス印加とは全く意を異にすることを説明する。従来のSiフォトダイオードにおいては、n型半導体に対してp型半導体側に負のバイアスを印加するという逆バイアスを印加することで空乏層が広がり、また印加した電圧が、光により発生したキャリアーの加速に用いられることで、変換効率が向上するというしくみである。これを図1に示す。図1の(a)は、バイアスがかかっていないSiのpn接合の状態であり、p型とn型のフェルミレベルが合致するまで、キャリアーの拡散が起こり、空乏層が現れる。ここに図1の(b)に示すように逆バイアスをかけると空乏層が広がるため、光により励起された電子が空乏層内でより加速を受け、電荷分離効率が高まる。

【0012】

10

20

30

40

50

本発明におけるバイアス印加の意味は、上記のメカニズムと違うことを図2で説明し、そのために、印加するバイアスの満たすべき条件が違うことを示す。光により励起された色素のLUMO（励起分子軌道）の電子が無機材料に注入されると、光吸収により発生した色素内の電子と正孔は分離されるが、この電子が正孔と再結合してしまうと光電変換ができない。光により励起された色素の電子が、無機材料に電子を注入する速度は極めて早く、数p s～数百f sのオーダーである。しかし、この注入された電子が、色素正孔と再結合する速度も数n sオーダーなどとさほど遅くないので、この再結合確率を下げる事が重要である。この電子が色素正孔と再結合を防止する一つの良く知られた方法は、この色素正孔を還元する方法である。これを図3によって説明する。図3は、色素が吸着していない側に還元材料であるドナーを配置させておき、色素の電子が光により励起されて電子を注入した後、正孔の存在する準位に再結合速度よりも極めて早い速度で電子を入れる。これにより、再結合する正孔がなくなった電子は、必然的に安定に存在する。この機構により光電変換効率は向上する。しかし、この方式は撮像素子に用いる光電変換部位には適さない。なぜなら、撮像素子の場合は、可逆的な反応が必要であるためである。

【0013】

可逆的に光電変換特性を向上させる技術として、本発明では無機材料に正バイアスを該少なくとも一つの電極に対して1秒以下印加することが有効であることがわかった。本発明における1秒以下という条件は、非常に重要である点を説明する。本発明においては有機色素が用いられており、該有機色素に対してバイアスを印加すると、素子の耐久性即ち有機色素の耐久性が悪化する。すなわち、光電変換特性を向上させても有機色素の耐久性が悪化するため、実際には実用化にはほど遠い性能となってしまう。しかし、1秒以下であれば有機色素の耐久性の悪化が極度に抑えられ、かつ、光電変換特性を向上させることができることが、本発明により見出されたのである。より好ましくは100 ms以下、さらに好ましくは、10 ms以下、さらに好ましくは、1 ms以下である。

しかしながら、バイアスを印加しなければ発明の効果が現れないで、少なくとも10 ns以上印加するのが好ましい。また、印加時間が1秒を超える場合は有機色素の劣化が著しくなる。

【0014】

さらに本発明においては、有機色素が吸着している無機材料の移動度を μ (cm²/V・s)、該無機材料と該電極間の距離を d (cm)、該無機材料と該電極間に印加される正バイアス電圧を V (V) とすると、 $\mu \times V / d > 4 \times 10^{-4}$ を満たすことが非常に好ましいことが見出された。より好ましくは、 $\mu \times V / d > 4 \times 10^{-3}$ であり、より好ましくは $\mu \times V / d > 4 \times 10^{-2}$ であり、 $\mu \times V / d > 4 \times 10^{-1}$ である。これを実施例1における図6に示したグラフ1aによって説明する。図6（グラフ1a）の実線は、横軸を $\mu \times V / d$ としたときの光電変換素子の量子効率である。 $\mu \times V / d$ を大きくすればするほど、効率が向上することを意味している。このメカニズムは、発明者により以下のように推測されている。図2において、色素が吸着している無機材料の電子が入ることのできる準位に色素のLUMO（励起分子軌道）から電子が注入された状態を考える。ここで、移動度 μ 、無機材料中に電界 E が存在すると、この電子は $\mu \times E$ のドリフト速度を電界から受けるが、このドリフト速度が、色素正孔と無機材料中の再結合速度に対抗できる条件の一つが、 $\mu \times V / d > 4 \times 10^{-4}$ となっているのではないかという解釈である。一方、図7に示すグラフ1bは素子の耐久性であり、 $\mu \times V / d$ を大きくすれば、耐久性は大幅に悪化するが、本発明の要件である1秒以下の印加であれば、その耐久性の悪化が大幅に抑えられることがわかる。特に、この効果は、 $\mu \times V / d > 4 \times 10^{-4}$ を満たす領域で大幅に改善するため、本発明は、 $\mu \times V / d > 4 \times 10^{-4}$ を満たすことが非常に好ましいわけである。

【0015】

また、本発明において、色素が吸着している無機材料は、色素のLUMO（励起分子軌道）からの電子注入が可能である材料が好ましく、半導体であることが好ましい。本発明に適用される半導体は、一般的な半導体の定義による半導体で室温における電導度が10

10

20

30

40

50

³ ~ 10^{-10} s / cm の範囲の材料である。好ましい半導体の材料としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体の他に、金属のカルコゲニドに代表されるような化合物半導体またはペロブスカイト構造を有する化合物等を使用することができる。金属のカルコゲニドとしては好ましくはチタン、スズ、亜鉛、鉄、タンゲステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、あるいはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ビスマスの硫化物、カドミウム、鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム、等のリン化物、ガリウム砒素、銅 - インジウム - セレン化物、銅 - インジウム - 硫化物等が挙げられる。また、ペロブスカイト構造を有する化合物としては、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウムなどを挙げることができる。もちろん、これらに限定されるものではない。特に、本発明に好ましい材料としては、TiO₂、ZnO、SnO₂、ITO (インジウム - 錫酸化物)、ATO (アンチモン - 酸化錫)、IZO (インジウム - 亜鉛酸化物)、FTO (フッ素添加酸化錫)、SrTiO₃、BaTiO₂、Ge、Si、III - V 族系の化合物半導体を挙げることができる。
10

【0016】

次に、本発明に用いられる有機色素は、どのようなものでも構わないが、例えば金属錯体色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、フェニルキサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素、ロダシアニン系色素、キサンテン系色素、大環状アザアヌレン系色素、アズレン系色素、ナフトキノン、アントラキノン系色素、アントラセン、ピレン等の縮合多環芳香族及び芳香環乃至複素環化合物が縮合した鎖状化合物、スクアリリウム基及びクロコニツクメチニ基を結合鎖としてもつ及びキノリン、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール等の2ケの含窒素複素環、スクアリリウム基及びクロコニツクメチニ基により結合したシアニン系類似の色素等を好ましく用いることができる。金属錯体色素である場合、ジチオール金属錯体系色素、金属フタロシアニン色素、金属ポルフィリン色素又はルテニウム錯体色素が好ましく、ルテニウム錯体色素が特に好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、W098/50393号、特開2000-26487号等に記載の錯体色素等が挙げられる。また、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素などのポリメチニ色素の具体例としては特開平11-35836号、特開平11-67285号、特開平11-86916号、特開平11-97725号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号、特開平11-238905号、特開2000-26487号、欧州特許892411号、同911841号及び同991092号の各明細書に記載の色素である。
20

【0017】

また、本発明においては有機色素が無機材料に接触して配置されており、どのような配置でも構わないが、有機色素が無機材料に対して吸着していることが好ましい。また該吸着の仕方は物理吸着であっても化学吸着であっても好ましく、どのような吸着でも好ましい。

【0018】

次に、本発明の光電変換部位の好ましい構成に関して述べる。例えば、図4に示すように下方から無機材料、有機色素、電極間材料、少なくとも一つの電極という構成である。また、正バイアスは図4中のDC電源記号のように印加する。また、図5のように無機材料の下に、もう一つの電極 (ドナー電極) を配置することも大変望ましい。このようにすると、有機色素から注入される無機材料の特性と、電極特性を分離することができるためである。また、該無機材料は表面積が大きい方が有機色素をたくさん配置することができるため望ましいことが多く、表面積を大きくする処理がされていることが好ましい。例えば、粒子を焼結することによりポーラスな多孔質膜を作成することも好ましく、薄膜に孔を空けるなどの処理により表面積を増加させる処理をしても良い。無機材料に接して設ける前記ドナー電極は、下記の透明導電膜であることが好ましい。また、該無機材料が透明
30

10

20

30

40

50

導電膜であることも非常に好ましく、その場合の該無機材料は電極としての機能も有する。

【0019】

透明導電膜としては、公知のどのようなものを用いてもよいが、例えば、金属、合金、金属酸化物、有機導電性化合物、これらの混合物等が好適に挙げられ、具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、IZO(酸化インジウム亜鉛)、ITO錫(酸化インジウム)等の導電性金属酸化物、金、白金、銀、クロム、ニッケル等の金属、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-ル等の有機導電性材料、これらとITOとの積層物、などが挙げられる。また、沢田豊監修「透明導電膜の新展開」(シーエムシー刊、1999年)、日本学術振興会著「透明導電膜の技術」(オーム社、1999年)等に詳細に記載されているものを用いても良い。

【0020】

本発明における少なくとも一つの電極についても、どのようなものを用いても構わないが、上記透明導電膜が好ましい。もちろん、その他金属、酸化物、半導体何を用いても良く、例えば、Li、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba、Fr、Ra、Sc、Ti、Y、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、Se、Te、Po、Br、I、At、B、C、N、F、O、S、Nの中から選ばれる任意の組み合わせで良い。

【0021】

また、上記の電極間材料は、誘電体、導電体、無機半導体、有機半導体、電解質など何であっても構わないが、有機半導体や電解質の中でも溶融塩電解質や固体電解質が好ましい。例えば有機半導体の例では、正孔輸送材料と電子輸送材料があり正孔輸送材料としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフェニレン、ポリチオフェン、ポリメチルフェニルシラン、ポリアニリン、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、カルバゾール誘導体、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、スチルベン誘導体、ポリフィリン誘導体(フタロシアニン等)、芳香族三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、ブタジエン化合物、ベンジジン誘導体、ポリスチレン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、テトラフェニルベンジン誘導体、スターバーストポリアミン誘導体等が使用可能である。また、電子輸送有機材料としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ペリレンテトラカルボキシル誘導体、アントラキノジメタン誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、ペリノン誘導体、オキシン誘導体、キノリン錯体誘導体等が挙げられる。

【0022】

溶融塩電解質とは、室温において液状であるか、又は低融点の塩であり、例えばW095/18456号公報、特開平8-259543号公報及び電気化学、第65巻、11号、923頁(1997年)等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知の電解質を挙げることができる。100以下、特に室温付近において液状となる溶融塩が好ましい。

【0023】

好ましく用いることのできる溶融塩としては、特開2002-299678号公報に記載された一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)により表されるものおよびその例示化合物が挙げられる。

【0024】

上記溶融塩電解質は常温で溶融状態であるものが好ましく、溶媒を用いない方が好まし

10

20

30

40

50

い。後述する溶媒を添加しても構わないが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのが特に好ましい。

また、ゲル電解質としては以下のようなことが挙げられる、ポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法により、前述の溶融塩電解質や電解液をゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、“Polymer Electrolyte Reviews-1及び2”(J.R.MacCallumとC.A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合はJ. Chem Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 46巻, 779頁(1943), J. Am. Chem. Soc., 111巻, 5542頁(1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390頁, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35巻, 1949頁(1996), Chem. Lett., 1996, 885頁, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545頁に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。電解液をゲル化した例は特開平11-185863号公報に、溶融塩電解質をゲル化した例は特開2000-58140号公報に記載されており、本発明にも適用できる。

【0025】

また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマー及び架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、アミノ基、含窒素複素環(例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環など)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネート、-、-不飽和スルホニル基、-、-不飽和カルボニル基、-、-不飽和ニトリル基など)であり、特開2000-17076号公報、同2000-86724号公報に記載されている架橋技術も適用できる。

次に、高分子化合物としては、高分子化合物自体が電解質塩を溶解してイオン伝導性を示すもの、或いは、高分子化合物自体は電解質塩を溶解できないものであっても電解質塩を溶解することができる溶媒を用いて、高分子化合物がイオン伝導性を示すようになるものを用いることができる。

【0026】

前者の高分子化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、主鎖にポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリフォスファゼン、ポリシラン等、また、それらの共重合体等の構造を有し、側鎖にポリオキシエチレン構造を有する高分子化合物等を用いることができる。これらの電解質塩を溶解できる高分子化合物であっても、前述の電解質塩を溶解することができる溶媒を併用することができる。

【0027】

これに対して、後者の高分子化合物としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアクリレートまた、それらの共重合体等を用いることができる。なお、上述の高分子化合物は、架橋構造を有するものであっても良い。

また、本発明においては上記光電変換部位が、少なくとも2層以上積層されていることも好ましく、より好ましくは3層以上である。なぜなら、そうすることにより光利用効率を高めることができるからである。加えて、少なくとも3つの光電変換部位が青色光電変換部位、緑色光電変換部位、赤色光電変換部位であれば、1ピクセルでフルカラー撮像素子として機能することができ、大変好ましい。

また、本発明に用いる基板は、電荷転送デバイスを載せたSiウェハー、CMOSイメージセンサーの駆動回路を載せたSiウェハーなどのSi基板が最も好ましく、その他半導体基板、ガラス基板、プラスチック基板など何を用いても良い。

【実施例1】

10

20

30

40

50

【0028】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

フッ素をドープした酸化スズをコーティングした導電性ガラス(旭硝子製TCOガラス-Uを20mm×20mmの大きさに切断加工したもの)の導電面側にガラス棒を用いて、ソーラロニクス(社)製酸化チタンゾル液(酸化チタン粒径9nm)を塗布した。塗布後、室温で1日間風乾した。次に、このガラスを電気炉(ヤマト科学製マッフル炉FP-32型)に入れ、450にて30分間焼成した。このガラスを炉から取り出し冷却した後、ルテニウムトリスピリジン錯体色素のエタノール溶液(3×10^{-4} mol/L)に3時間浸漬した。色素を吸着したガラスを4-t-ブチルピリジンに15分間浸漬した後、エタノールで洗浄し自然乾燥させた。このようにして得られる感光層の厚さは10μmであり、半導体微粒子の塗布量は20g/m²とした。なお、導電性ガラスの表面抵抗は約30 / であった。このようにして作成した色素増感されたTiO₂半導体電極基板(2cm×2cm)に、同じ大きさの白金蒸着ガラスを、さまざまな厚み(0.1μm、1μm、10μm、25μm)のスペーサーを用いて重ね合わせた後、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解質(LiN(SO₂CF₃)₂(0.5M)/メトキシアセトニトリル)を染み込ませ、素子を作成した。

10

【0029】

上述のようにして作成した受光素子に、1mW～50μWの白色光を1/100秒間照射し、流れる電流を測定した。そのときの流れる電流と光源の光子数から外部量子効率を計算し、図6のグラフ1aに示した。また、色素が吸着した酸化チタン電極付き透明電極に、白金電極に電極に対して、正となるような電圧をt秒(100s、10s、1s、0.1s、0.01s)印加し、その際に流れる電流と光源の光子数から外部量子効率(h)を計算した。なお、電圧を印加しても光を照射していない場合、流れる電流は0であった。また、この試験を10秒に1回行い、量子効率が半分になってしまう時間(T(n/n=0.5))を求め、この結果を図7にグラフ化して示した。

20

【0030】

これらのグラフから明らかなように、1秒以下の印加においては、μV/dを大きくすると量子効率が上昇するにも関わらず、耐久性の劣化が大幅に軽減することがわかる。また、特にμV/d > 4 × 10⁻⁴の領域においては、1s以下の印加時間では耐久性の悪化がほとんどなく、量子効率を向上させることができるために好ましいことがわかる。

30

【実施例2】

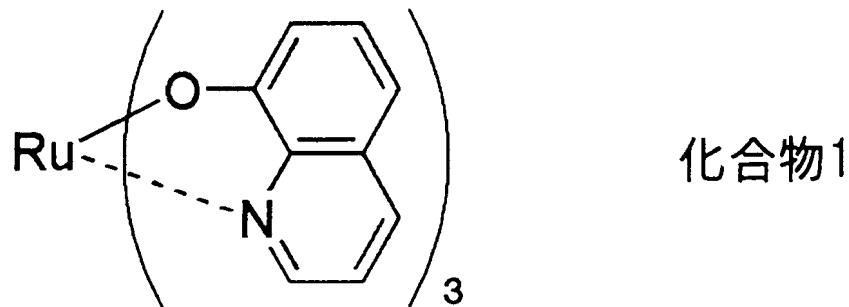
【0031】

コーニング1737ガラス(25mm×25mm)上に反応性スパッタ製膜を用いて表面抵抗7 / 、厚み0.20μmのITOを製膜した。このITOを5mmの幅、5mm間隔の2本のライン上にパターニングを行った。この上から、化合物1を厚み10nmで真空製膜を行った。この後、A1q(トリス-8-ヒドロキシキノリンアルミニウム)を厚み80nmで真空製膜し、最後にA1を0.5μmで真空蒸着した。なお、最後のA1はマスクを介してITOのラインと交差するように同様の2本のラインを作成した。ここに実施例1と同様に外部量子効率を計算し、図8にグラフ化して示した。なお、光を照射しなくても電流が流れてしまう場合、光を照射したときに流れる電流と差をとることで計算を行った。また、この試験を10秒に1回行い、量子効率が半分になってしまう時間を求め、この結果を図9にグラフ化して示した。

40

【0032】

【化1】



10

【0033】

これらのグラフから実施例1と全く同様の効果が読み取れる。即ち、1秒以下の印加においては、 $\mu V/d$ を大きくすると量子効率が上昇するにも関わらず、耐久性の劣化が大幅に軽減すること、特に $\mu V/d > 4 \times 10^{-4}$ の領域においては、1s以下の印加時間では耐久性の悪化がほとんどないことが示されていて、このことから量子効率を向上させることができることが判る。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】従来のSi基板pn接合型フォトダイオードに逆バイアスを印加したときの光電子挙動の説明図である。

20

【図2】色素 無機材料系における光電子の励起・遷移・再結合挙動の説明図である。

【図3】図3の色素 無機材料系に電子ドナーを付加したときの光電子の励起・遷移挙動の説明図である。

【図4】本発明の撮像素子の構成の一態様を示す図である。

【図5】本発明の撮像素子の第2の電極を付加した構成の一態様を示す図である。

【図6】本発明の明細書実施例1に係る量子効率と $\mu V/d$ の関係を示すグラフ1aである。

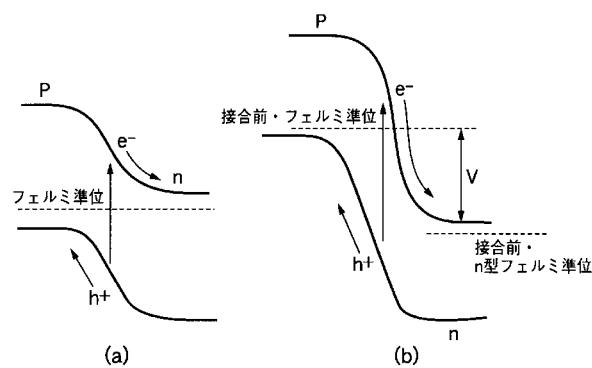
【図7】本発明の明細書実施例1に係る量子効率経時性と $\mu V/d$ の関係を示すグラフ1aである。

【図8】本発明の明細書実施例2に係る量子効率と $\mu V/d$ の関係を示すグラフ1aである。

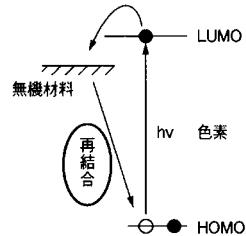
30

【図9】本発明の明細書実施例2に係る量子効率経時性と $\mu V/d$ の関係を示すグラフ1aである。

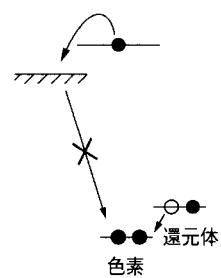
【図1】



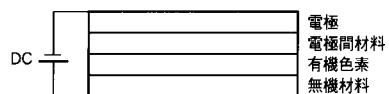
【図2】



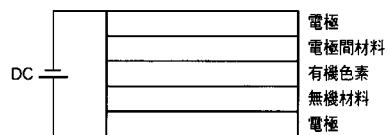
【図3】



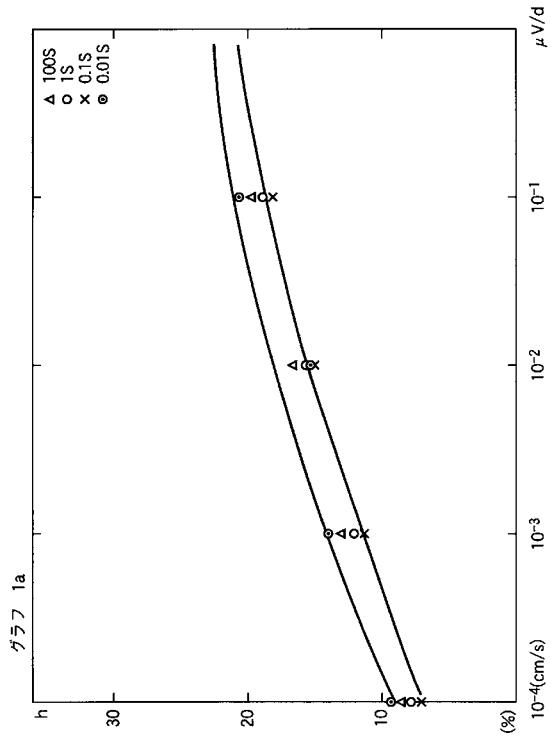
【図4】



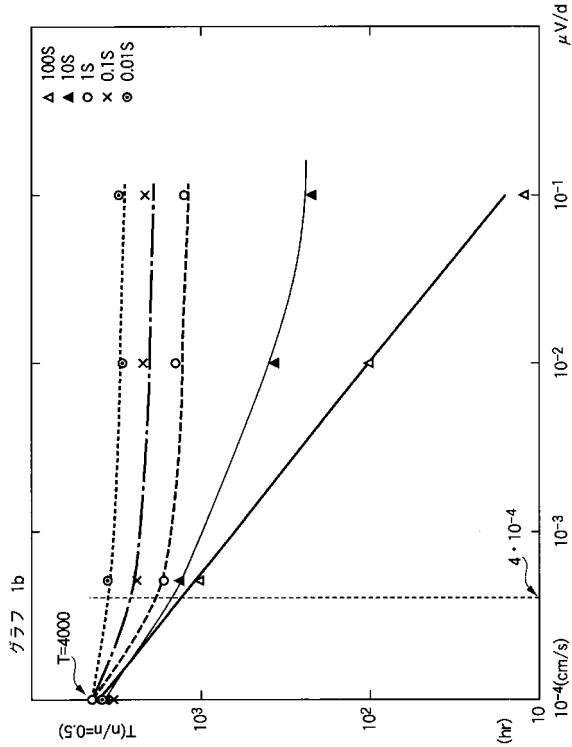
【図5】



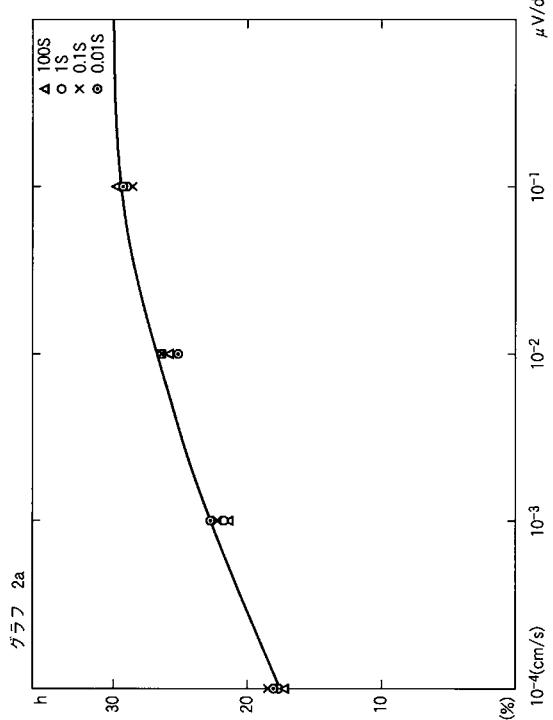
【図6】



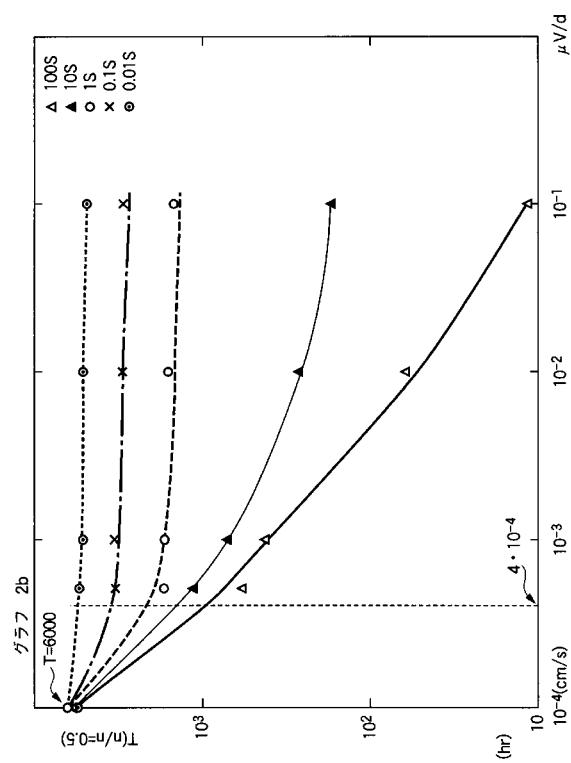
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 荒木 康

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 4M118 AA01 AB01 BA05 BA07 CA15 CB01 CB05 CB20 FA06 FB09

GC08

5C024 CX37 CY47 DX01 DX02

5F088 AA20 AB11 BA01 BA10 BB03 DA20 FA01 FA04 FA05 GA02

GA08 GA10