

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年6月11日(11.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/083497 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/473 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) H01L 51/46 (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 21/318 (2006.01) H05B 33/04 (2006.01)
H01L 31/10 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/079726
- (22) 国際出願日: 2014年11月10日(10.11.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-252293 2013年12月5日(05.12.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 今井 真二(IMAI Shinji); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: SUBSTRATE WITH ORGANIC FUNCTIONAL LAYER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 有機機能層付き基板およびその製造方法

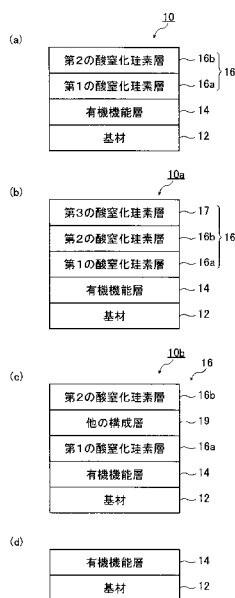


FIG. 1:
12 Substrate
14 Organic functional layer
16a First oxynitride layer
16b Second oxynitride layer
17 Third oxynitride layer
19 Another constituent layer

(57) Abstract: A substrate with an organic functional layer has a substrate, an organic functional layer arranged on the substrate, and a protective film arranged on the organic functional layer. The protective film has a plurality of silicon oxynitride layers represented by SiO_xN_y . Each of the silicon oxynitride layers has a refractive index difference of 0.1 or less in absolute value, and x and y satisfy $0.5 \leq x \leq 1.0$ and $-2.2y + 2.1 \leq x \leq -2.2y + 2.41$. In the protective film, the value of x in the silicon oxynitride layer on the side farther from the organic functional layer, from amongst the plurality of silicon oxynitride layers, is greater than that of the silicon oxynitride layer formed at the position nearest to the organic functional layer by at least 0.05.

(57) 要約: 有機機能層付き基板は、基材と、基材上に配置された有機機能層と、有機機能層上に配置された保護膜とを有する。保護膜は SiO_xN_y で表わされる酸化窒素層を複数有し、各酸化窒素層は屈折率差が絶対値で 0.1 以内であり、 x 、 y は $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、かつ $-2.2y + 2.1 \leq x \leq -2.2y + 2.41$ を満たしており、保護膜では、複数の酸化窒素層のうち、有機機能層から遠い側の酸化窒素層は、 x の値が有機機能層に最も近い位置に形成された酸化窒素層よりも 0.05 以上大きい。

WO 2015/083497 A1



ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：有機機能層付き基板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機機能層を保護する保護膜を有する有機機能層付き基板およびその製造方法に関し、特に、カラーフィルタ、撮像素子、有機太陽電池および有機EL等に適用可能な有機機能層付き基板およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、有機光電変換層を使用するカラー撮像装置が提案されている。従来のカラー撮像装置は、信号読出し回路が形成された半導体基板上に形成された画素電極と、画素電極上に形成された有機光電変換層と、有機光電変換層上に形成された対向電極（上部電極）と、この対向電極上に形成され、この対向電極を保護する保護膜と、カラーフィルタ等とで構成されている。保護膜は、プラズマCVD法で形成された SiO_xNy 膜で構成される。このような保護膜は、従来から種々提案されている（特許文献1、2および非特許文献1参照）。

[0003] 特許文献1には、有機光電変換層を有する撮像素子において、対向電極を保護する保護膜として、プラズマCVD法により形成された酸窒化珪素膜（ SiO_xNy 膜）を用いたものが記載されている。この保護膜は、単層の場合、保護膜全体の内部応力が $-50\text{MPa} \sim +60\text{MPa}$ であることが記載されている。

[0004] 特許文献2には、ポリイミドフィルムの両面に、耐溶剤層（アクリル系の硬化樹脂）と、カルドポリマー層（エポキシ系の硬化樹脂）と、酸窒化珪素層とがその順で形成されているガスバリアフィルムが記載されている。この酸窒化珪素層は、プラズマCVD法で形成されることが記載されている。

また、これ以外にも、耐溶剤層（アクリル系の硬化樹脂）上にガスバリア層として SiO_xNy 層をスパッタリングで形成し、その上にカルドポリマ

一層を形成し、このカルドポリマー層上に酸化窒化珪素層を形成したガスバリアフィルムが記載されている。

特許文献2では、バリア性に適した SiN_xO_y の組成として、 $x=0.5\sim 1.5$ 、 $y=0.15\sim 1$ であることが記載されている。 x の好ましい範囲として $0.5\sim 1.5$ 、より好ましい範囲として $0.7\sim 1.3$ 、 y の好ましい範囲として $0.15\sim 1$ 、より好ましい範囲として $0.3\sim 0.7$ が記載されている。

[0005] 非特許文献1には、PET基板に反応性スパッタリングにより SiON 膜を形成した透明ガスバリア材が記載されている。非特許文献1では、 SiO_xN_y 膜の組成と、酸素透過率との関係が示されている。非特許文献1には、 x が 0.6 から 1.0 に増加することでガスバリア性が良化することが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-118363号公報

特許文献2：特開2009-241483号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：S. Iwamori et al. Vacuum 68 (2003) 113-117.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述のように、特許文献1～3には、保護膜として用いる SiO_xN_y 膜について、内部応力、膜組成およびガスバリア性に関する記載がある。しかしながら、 SiO_xN_y 膜の圧縮応力が大きいと膜剥がれが生じ、引張応力が作用すると所定のガスバリア性が得られない。このように、膜応力の状態によって膜の剥離、ガスバリア性の低下が生じ、膜応力として適正な範囲がある。ガスバリア性を向上させた SiO_xN_y 膜は膜応力が高く剥離することがある。

また、特許文献 1～3 には、高温高湿度での SiO_xNy 膜の安定性については何ら示されておらず、湿熱保管安定性について何ら考慮されていない。

現状では、保護膜として用いる SiO_xNy 膜において、上述の適正な膜応力とし、かつ高温高湿度環境でもガスバリア性能が劣化しないものがない。

[0009] 本発明の目的は、前述の従来技術に基づく問題点を解消し、反射光による損失がなく、膜応力が所定の範囲にあり、かつ高温高湿度環境下での安定性に優れた保護膜を有する有機機能層付き基板およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するために、本発明の第 1 の態様は、基材と、基材上に配置された有機機能層と、有機機能層上に配置された保護膜とを有し、保護膜は、 SiO_xNy で表わされる酸窒化珪素層を複数有し、各酸窒化珪素層は屈折率差が絶対値で 0.1 以内であり、更に好ましくは 0.05 以内であり、 x 、 y は $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、かつ $-2.2y + 2.1 \leq x \leq -2.2y + 2.41$ を満たしており、保護膜では、複数の酸窒化珪素層のうち、有機機能層から遠い側の酸窒化珪素層は、 x の値が有機機能層に最も近い位置に形成された酸窒化珪素層の x の値よりも 0.05 以上大きいことを特徴とする有機機能層付き基板を提供するものである。

[0011] 保護膜は、各酸窒化珪素層の間に他の層を有する構成でもよい。

例えば、有機機能層は、光が照射されると電荷を発生する有機光電変換層であり、有機光電変換層は、基材側に下部電極が設けられ、基材の反対側に透明な上部電極が設けられており、上部電極上に保護膜が配置されていることが好ましい。

また、例えば、有機機能層は、有機物を含むカラーフィルタ層であり、カラーフィルタ層上に保護膜が配置されている。

なお、 x 、 y は $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、かつ $-2.2y + 2.1 \leq x \leq -2.2y + 2.41$

、 $2y + 2 \cdot 3^2$ を満たすことが好ましい。

[0012] 本発明の第2の態様は、基材上に配置された有機機能層上に、プラズマCVD法を用いて、 SiO_xN_y で表わされる酸窒化珪素層を複数、保護膜として形成する保護膜形成工程を有し、保護膜形成工程では、プラズマCVD法における成膜条件のうち高周波電力だけを変えて、有機機能層から遠い側の酸窒化珪素層を、 x の値が有機機能層に最も近い位置に形成された酸窒化珪素層の x の値よりも0.05以上、更に好ましくは0.1以上、更により好ましくは0.15以上大きい組成で形成することを特徴とする有機機能層付き基板の製造方法を提供するものである。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、反射光による損失を抑制でき、膜応力が所定の範囲にあり、かつ高温高湿度環境下での安定性に優れた保護膜を有する有機機能層付き基板を提供することができる。特に、有機機能層に有機光電変換層を用いた場合、反射光による感度ロスを減らすことができる。

また、本発明によれば、反射光による損失を抑制でき、膜応力が所定の範囲にあり、かつ高温高湿度環境下での安定性に優れた保護膜を有する有機機能層付き基板を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] (a) は、本発明の実施形態の有機機能層付き基板を示す模式図であり、(b) は、本発明の実施形態の有機機能層付き基板の他の例を示す模式図であり、(c) は、本発明の実施形態の有機機能層付き基板の他の例を示す模式図であり、(d) は、図1 (a) の有機機能層付き基板において保護膜が形成される前の状態を示す模式図である。

[図2] (a) は、本発明の実施形態の撮像素子を示す模式的断面図であり、(b) は、本発明の実施形態の撮像素子の他の例を示す模式的断面図である。

[図3] (a) および (b) は、本発明の実施形態の撮像素子の製造方法を工程順に示す模式的断面図である。

[図4] (a) および (b) は、本発明の実施形態の撮像素子の製造方法を工程

順に示す模式的断面図であり、図3（b）の後工程を示す。

[図5]（a）は、本発明の実施形態の有機太陽電池を示す模式的断面図であり、（b）は、本発明の実施形態の有機EL素子を示す模式的断面図である。

[図6]（a）および（b）は、それぞれ基板に形成された薄膜に作用する応力を説明するための模式的断面図である。

[図7]薄膜が形成された基板の反り量を測定する測定装置を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、添付の図面に示す好適実施形態に基づいて、本発明の有機機能層付き基板およびその製造方法を詳細に説明する。

図1（a）は、本発明の実施形態の有機機能層付き基板を示す模式図であり、（b）は、本発明の実施形態の有機機能層付き基板の他の例を示す模式図であり、（c）は、本発明の実施形態の有機機能層付き基板の他の例を示す模式図であり、（d）は、図1（a）の有機機能層付き基板において保護膜が形成される前の状態を示す模式図である。

[0016] 図1（a）に示すように、有機機能層付き基板10は、基材12と有機機能層14と保護膜16とを有する。

基材12は、有機機能層14と保護膜16とを支持するものである。基材12は、有機機能層14と保護膜16とを支持することができ、かつ有機機能層14および保護膜16の作製時にかかる熱等に対して所定の強度を有するものである。例えば、平板で構成される。基材12としては、例えば、ガラス基材、絶縁層付き金属基材、樹脂基材および金属基材等を用いることができる。なお、基材12については、有機機能層14の種類等に応じて導電性または絶縁性の基材を適宜用いることができる。

[0017] 有機機能層14は、有機物を含み、所定の機能を発揮するもののことであり、耐熱性が245℃以下である。有機機能層14としては、例えば、撮像素子に用いられる有機光電変換層、有機太陽電池に用いられる有機物を含む光電変換層、有機ELに用いられる有機EL層、およびカラーフィルタ等で

ある。

有機機能層 14 は、使用形態としてはカラーフィルタのように単体で使うもの、撮像素子に用いられる有機光電変換層、有機太陽電池に用いられる有機物を含む光電変換層および有機 EL 層のように電極が設けられて使用されるもの等がある。

耐熱性とは、有機機能層 14 の機能を維持できる状態の温度のことである。本発明では 245℃以下であるため、温度が 245℃を超えると、有機機能層 14 の機能が損なわれる。例えば、カラーフィルタであれば透過度、色味が変わる等の不具合が生じ、もともとの分光特性が変化してしまう。有機光電変換層であれば、暗電流の上昇等の性能低下が生じる。有機 EL 層であれば発光強度が低下する。

[0018] 保護膜 16 は、有機機能層 14 を保護するためのものである。保護膜 16 は、高温高湿度環境下で、長時間に亘り有機機能層 14 を保護する機能を有するものであり、バリア膜として機能する。

保護膜 16 は、 SiO_xN_y で表わされる酸窒化珪素層が複数積層された多層構造体である。図 1 (a) に示す例では、保護膜 16 は第 1 の酸窒化珪素層 16a と第 2 の酸窒化珪素層 16b である。しかし、層数は、特に限定されるものではない。また、図 1 (a) の保護膜 16 では、有機機能層 14 上に直接設けられているが、有機機能層 14 を保護することができれば、保護膜 16 の配置は、これに限定されるものではない。例えば、有機機能層 14 上に電極、透明電極、他の構成部または構造部等が設けられており、その電極、他の構成部または構造部上に保護膜 16 が設けられる構成でもよい。

[0019] 保護膜 16 を構成する酸窒化珪素層において、 SiO_xN_y の x 、 y は、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、かつ $-2.2 \leq y \leq -2.4$ ($0.5 \leq y \leq 0.86$) を満たす。好ましくは、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、かつ $-2.2 \leq y \leq -2.32$ を満たす。

[0020] 保護膜 16 では、複数の酸窒化珪素層は、いずれも組成が異なり、複数の酸窒化珪素層のうち、有機機能層 14 から遠い側の酸窒化珪素層は、 x の値

が有機機能層に最も近い位置に形成された酸窒化珪素層の x の値よりも 0.05 以上大きい。具体的には、図1(a)の場合では、第1の酸窒化珪素層16aが有機機能層14の直上に形成されたものであり、第2の酸窒化珪素層16bが有機機能層14から遠い側の酸窒化珪素層に該当する。図1(a)の場合、第2の酸窒化珪素層16bと、第1の酸窒化珪素層16aとを比較すると、第2の酸窒化珪素層16bの SiO_xN_y の x の値を x_2 とし、第1の酸窒化珪素層16aの SiO_xN_y の x の値を x_1 とすると、 $x_1 + 0.05 \leq x_2$ である。

[0021] 2層以上の場合、有機機能層14に対する相対的な位置関係により、酸窒化珪素層の SiO_xN_y の x の値が異なり、有機機能層14側から順に x の値が少なくとも 0.05 大きい。保護膜16において、酸窒化珪素層は最上層になるにつれて x の値が、上記組成の範囲内で大きい値をとる。保護膜16の最上層は、 y の値が $0.60 \sim 0.68$ であることが好ましく、より好ましくは、 y の値は $0.62 \sim 0.66$ である。

なお、 x の値は少なくとも 0.05 以上大きい組成であるが、より好ましくは 0.1 以上、更により好ましくは 0.15 以上である。

[0022] 例えば、図1(b)に示す有機機能層付き基板10aのように、保護膜16が第1の酸窒化珪素層16a～第3の酸窒化珪素層17の3層構造である場合、第1の酸窒化珪素層16a～第3の酸窒化珪素層17のうち、最上層の第3の酸窒化珪素層17が、上記組成の範囲内で最も大きい x の値をとる。しかしながら、これに限定されるものではなく、3層以上の場合には、第1の酸窒化珪素層16aと第2の酸窒化珪素層16bの構成が上記組成を満たし、第1の酸窒化珪素層16aと第2の酸窒化珪素層16bで保護膜16の機能を発揮することができれば、最上層の第3の酸窒化珪素層17は上述の酸窒化珪素層の組成を満たさなくてもよい。

[0023] 逆に、第2の酸窒化珪素層16bと最上層の第3の酸窒化珪素層17の構成が上記組成を満たし、第2の酸窒化珪素層16bと最上層の第3の酸窒化珪素層17で保護膜16の機能を発揮することができれば、第1の酸窒化珪

素層 16a は上述の酸窒化珪素層の組成を満たさなくてもよい。

また、保護膜 16 は有機機能層付基板の最上層である必要はなく、保護膜 16 上に更に、膜を形成してもよい。この場合、膜の構成および組成は特に限定されるものではない。

[0024] また、図 1 (c) に示す有機機能層付き基板 10b のように、第 1 の酸窒化珪素層 16a と第 2 の酸窒化珪素層 16b との間に他の構成層があってもよい。この他の構成層は、例えば、透明電極、樹脂層または接着剤層である。図 1 (b) に示す 3 層構成の有機機能層付き基板 10a にも適用することができる。

本発明においては、保護膜 16 の構成によらず、総厚で 50 nm 以上であることが好ましい。

[0025] 保護膜 16 は、 SiO_xN_y に関し、上記組成の範囲であることにより、透明であり、かつ膜質が安定した酸窒化珪素層となる。しかも、屈折率が 1.65 ~ 1.75 の範囲にある。

ここで、透明とは、波長 400 ~ 800 nm (可視光域) の波長範囲において、光吸収率が 0.2 % 未満であるこという。すなわち、透明とは、波長 400 ~ 800 nm の波長範囲での光吸収率は最大値で 0.2 % 未満であるこという。上述の可視光域での光吸収率が 0.2 % であれば、光吸収を無視できる。

保護膜 16 は、上記組成の範囲から外れると、透明ではなく、かつ屈折率が 1.65 ~ 1.75 の範囲に入らない。なお、透明ではないとは、上述の可視光域での光吸収率が 0.2 % 以上であることをいう。

保護膜 16 において、各酸窒化珪素層は屈折率差が絶対値で 0.1 以内、より好ましくは 0.05 以内である。具体的には、図 1 (a) に示す例では、第 1 の酸窒化珪素層 16a と第 2 の酸窒化珪素層 16b との屈折率差が絶対値で 0.1 以内である。また、保護膜 16 の層数が 3 以上である場合、全ての酸窒化珪素層の屈折率差が絶対値で 0.1 以内である。すなわち、保護膜 16 においては、酸窒化珪素層の屈折率の最大値と最小値との差が 0.1

以内である。これにより、保護膜 16 の第 1 の酸化珪素層 16 a と第 2 の酸化珪素層 16 b との界面での入射光 L の反射を抑制することができる。

なお、屈折率差は絶対値で 0.03 以内であることが好ましい。

[0026] ここで、耐久性ある酸化珪素層 (SiON 膜) は圧縮の膜応力が大きい。保護膜の膜厚を薄くして膜剥がれを避けることは、光路長が変わり、入射光 L の反射率が増大し、有機機能層 14 が光電変換層であれば、その感度が低下するため採用できない。また、単層膜では応力と耐久性が両立しない。そこで、膜構成を多層構成とし、各層の組成および屈折率差を上述の本発明の範囲とすることで、全体膜厚を変えずに、高応力層を表面のみに設けることで保護膜の膜剥がれの抑制と、反射率増大の抑制の両方を両立することができる。

[0027] 保護膜 16 は、その密度を ρ (g/m^3) とするとき、 $2.20 (\text{g}/\text{m}^3) \leq \rho \leq 2.60 (\text{g}/\text{m}^3)$ である。好ましくは、 $2.30 (\text{g}/\text{m}^3) \leq \rho \leq 2.60 (\text{g}/\text{m}^3)$ である。

[0028] 保護膜 16 は、密度 ρ (g/m^3) が上記範囲であれば、所定の耐熱性を有し、有機機能層 14 を保護することができる。保護膜 16 は、密度が $2.20 (\text{g}/\text{m}^3)$ 未満であると所定の耐熱性が得られない。一方、保護膜 16 は、密度が $2.60 (\text{g}/\text{m}^3)$ を超えると保護膜 16 の膜応力が高くなり、下層の有機機能層 14 に悪影響を与える。

[0029] SiO_xN_y で表わされる保護膜 16 は、有機機能層 14 の耐熱性の観点から、プロセスチャンバ等の反応室内で、温度 245°C 以下で、プラズマ CVD 法により形成される。プラズマ CVD 法を用いることにより、蒸着法等に比して速い成膜レートで成膜することができる。

図 1 (a) の有機機能層付き基板 10 では、例えば、図 1 (d) に示すように、基材 12 上に有機機能層 14 を形成した後、有機機能層 14 上に、保護膜 16 として、上述のように、基板温度 (成膜温度) 245°C 以下で、プラズマ CVD 法を用いて、上記組成の範囲の酸化珪素層を形成する。酸化珪素層の組成およびその密度については、予め反応ガスの流量等を変えて

酸窒化珪素層を形成し、成膜条件（成膜温度（基板温度）、成膜時の反応室内の圧力（以下、成膜時の圧力という）、成膜時の高周波電力、ガス種（ SiH_4 、 NH_3 、 N_2O ）およびガスの混合比等）を決めておくことにより上記組成の範囲にある酸窒化珪素層を形成することができる。

[0030] 保護膜 16 では、複数の酸窒化珪素層を形成し、それぞれ組成が異なる。この場合、プラズマ CVD 法における成膜条件のうち高周波電力だけを変えて、酸窒化珪素層の SiO_xN_y の x の値を、有機機能層 14 に最も近い位置に形成した酸窒化珪素層の x の値よりも 0.05 以上大きくできる。複数の酸窒化珪素層の際にしては、原料ガスの供給を止めることなく成膜条件である高周波電力だけを変えて、複数の酸窒化珪素層を連続して形成してもよい。また、原料ガスの供給を止めて、高周波電力だけを変えて、複数の酸窒化珪素層を連続して形成してもよい。このように、高周波電力を変えるだけで、酸窒化珪素層の組成を変えて、複数の酸窒化珪素層を形成することができるため、複数の酸窒化珪素層の形成に要するプロセスチャンバ等の反応室が 1 つで済む。このため、基材の搬入搬出、成膜雰囲気等に要する時間などが不要になり、保護膜の成膜時間の増加を抑制することができ、ひいては生産コストを低くすることができる。

[0031] また、保護膜 16 において酸窒化珪素層の組成を変えて形成することができ、これにより、保護膜 16 の膜応力を調整することができる。なお、膜応力およびその測定方法については後に詳細に説明する。保護膜 16 の膜応力とは、多層構造体における応力の値である。保護膜が図 1（c）に示すような酸窒化珪素層の間に他の層がある構成であっても、膜応力とは多層構造体の状態での応力の値である。

[0032] 以下、本発明の有機機能層付き基板の具体例について説明する。本発明の有機機能層付き基板は、具体的には、例えば、有機 CMOS と呼ばれるものとすることができる。

図 2（a）は、本発明の実施形態の撮像素子を示す模式的断面図であり、（b）は、本発明の実施形態の撮像素子の他の例を示す模式的断面図である

。

図 2 (a) に示す撮像素子 20 は、有機 CMOS と呼ばれるものであり、可視光像を電気信号に変換する。撮像素子 20 は、基板 30 と、絶縁層 32 と、画素電極（下部電極）34 と、有機層 36 と、対向電極（上部電極）38 と、保護膜（封止層）40 と、カラーフィルタ 42 と、隔壁 44 と、遮光層 46 と、オーバーコート層 48 とを有する。基板 30 には読出し回路 60 と、対向電極電圧供給部 62 とが形成されている。

[0033] 基板 30 は、本発明の基材 12（図 1 (a) 参照）に相当するものである。基板 30 には、例えば、ガラス基板または Si 等の半導体基板が用いられる。基板 30 上には公知の絶縁材料からなる絶縁層 32 が形成されている。絶縁層 32 には、表面に複数の画素電極 34 が形成されている。画素電極 34 は、例えば、絶縁層 32 の表面 32a 上にマトリクス状に配置されている。

絶縁層 32 には、画素電極 34 と読出し回路 60 とを接続する第 1 の接続部 64 が形成されている。更には、対向電極 38 と対向電極電圧供給部 62 とを接続する第 2 の接続部 66 が形成されている。第 2 の接続部 66 は、画素電極 34 および有機層 36 に接続されない位置に形成されている。第 1 の接続部 64 および第 2 の接続部 66 は、導電性材料で形成されている。

[0034] 絶縁層 32 の内部には、読出し回路 60 および対向電極電圧供給部 62 を、例えば、撮像素子 20 の外部と接続するための導電性材料からなる配線層 68 が形成されている。

上述のように、基板 30 上の絶縁層 32 の表面 32a に、各第 1 の接続部 64 に接続された画素電極 34 が形成されたものを回路基板 35 という。なお、この回路基板 35 は CMOS 基板ともいう。

[0035] 複数の画素電極 34 を覆うとともに、第 2 の接続部 66 を避けるようにして有機層 36 が形成されており、この有機層 36 は複数の画素電極 34 に跨って形成されている。有機層 36 は、少なくとも可視光を含む入射光 L を受光して、その光量に応じた電荷を発生するものであり、光電変換層 52 と電

子ブロッキング層 50 とを有する。

有機層 36 は、電子ブロッキング層 50 が画素電極 34 側に形成されており、電子ブロッキング層 50 の表面 50a に光電変換層 52 が形成されている。なお、有機層 36 は、電子ブロッキング層 50 を設けることなく、光電変換層 52 単層であってもよい。

[0036] 電子ブロッキング層 50 は、画素電極 34 から光電変換層 52 に電子が注入されるのを抑制するための層である。

光電変換層 52 は、入射光 L、例えば、可視光等の受光した光の光量に応じた電荷を発生するものである。光電変換層 52 は、主に有機材料で構成されている有機光電変換層であり、電子ブロッキング層 50 上に、複数の画素電極 34 に跨って形成されている。

光電変換層 52 および電子ブロッキング層 50 は、画素電極 34 上で一定の膜厚であれば、それ以外で膜厚が一定でなくてもよい。この場合、膜厚とは膜厚が一定で領域での厚さのことである。なお、光電変換層 52 については、後に詳細に説明する。

[0037] 対向電極 38 は、画素電極 34 と対向する電極であり、光電変換層 52 を覆うようにして設けられている。画素電極 34 と対向電極 38 との間に光電変換層 52 が設けられている。

対向電極 38 は、光電変換層 52 に光を入射させるため、入射光 L（少なくとも可視光を含む光）に対して透明な導電性材料で構成されている。対向電極 38 は、光電変換層 52 よりも外側に配置された第 2 の接続部 66 と電気的に接続されており、第 2 の接続部 66 を介して対向電極電圧供給部 62 に接続されている。

[0038] 対向電極 38 の材料としては、例えば、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硼化物、有機導電性化合物、これらの混合物等が挙げられる。具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化インジウムタングステン（IWO）、酸化チタン等の導電性金属酸化物、TiN等の金属窒化物、金（Au）、

白金（Pt）、銀（Ag）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、アルミニウム（Al）等の金属、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性化合物、これらとITOとの積層物、等が挙げられる。透明導電膜の材料として特に好ましいのは、ITO、IZO、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、弗素ドープ酸化錫（FTO）、酸化亜鉛、アンチモンドープ酸化亜鉛（AZO）、ガリウムドープ酸化亜鉛（GZO）のいずれかの材料である。この対向電極38の材料中でも特に好ましい材料は、ITOである。

[0039] 対向電極38の光透過率は、可視光波長において、60%以上が好ましく、より好ましくは80%以上で、より好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上である。

対向電極38は、厚さが5～30nmであることが好ましい。対向電極38を5nm以上の膜厚にすることにより、下層を十分に被覆することができ、均一な性能が得られる。一方、対向電極38の膜厚が30nmを超えると、対向電極38と画素電極34が局所的に短絡してしまい、暗電流が上昇してしまうことがある。対向電極38を30nm以下の膜厚にすることで、局所的な短絡が発生するのを抑制することができる。

[0040] 対向電極電圧供給部62は、第2の接続部66を介して対向電極38に所定の電圧を印加するものである。対向電極38に印加すべき電圧が撮像素子20の電源電圧よりも高い場合は、チャージポンプ等の昇圧回路によって電源電圧を昇圧して上記所定の電圧を供給するものである。

[0041] 画素電極34は、光電変換層52で発生した電荷を捕集するための電荷捕集用の電極である。画素電極34は、第1の接続部64を介して読出し回路60に接続されている。この読出し回路60は、複数の画素電極34の各々に対応して基板30に設けられており、対応する画素電極34で捕集された電荷に応じた信号を読出すものである。

[0042] 画素電極34の材料としては、例えば、金属、導電性のある金属酸化物、金属窒化物および金属硼化物、ならびに有機導電性化合物、これらの混合物

等が挙げられる。具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化インジウムタングステン（IWO）、酸化チタン等の導電性金属酸化物、窒化チタン（TiN）、窒化モリブデン、窒化タンタル、窒化タングステン等の導電性金属窒化物、金（Au）、白金（Pt）、銀（Ag）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、アルミニウム（Al）等の金属、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性化合物、これらとITOとの積層物、等が挙げられる。透明導電膜の材料として特に好ましいのは、ITO、IZO、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、弗素ドープ酸化錫（FTO）、酸化亜鉛、アンチモンドープ酸化亜鉛（AZO）、ガリウムドープ酸化亜鉛（GZO）のいずれかの材料である。この画素電極34の材料中でも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、窒化タングステンのいずれかの材料である。

[0043] 読出し回路60は、例えば、CCD、MOS回路、またはTFT回路等で構成されており、絶縁層32内に設けられた遮光層（図示せず）によって遮光されている。なお、読出し回路60はノイズおよび高速性の観点からはCMOS回路を採用することが好ましい。

なお、図示しないが、例えば、基板30にp領域によって囲まれた高濃度のn領域が形成されており、このn領域に第1の接続部64が接続されている。p領域に読出し回路60が設けられている。n領域は光電変換層52の電荷を蓄積する電荷蓄積部として機能する。n領域に蓄積された信号電荷は読出し回路60によって、その電荷量に応じた信号に変換されて、例えば、配線層68を介して撮像素子20の外部等に出力される。

[0044] 撮像素子20では、有機層36が本発明の有機機能層に相当し、耐熱性は245℃以下である。保護膜40は対向電極38を覆うようにして形成されている。保護膜40は有機層36上に直接設けられていない。しかしながら、保護膜40は、光電変換層52含む有機層36を水分子、酸素等の劣化因

子から保護することができる。

保護膜40により、撮像素子20の各製造工程において、有機溶媒等の溶液、プラズマ等に含まれる有機の光電変換材料を劣化させる因子の浸入を阻止して有機層36を保護する。また、撮像素子20の製造後に、水分子、酸素等の有機の光電変換材料を劣化させる因子の浸入を阻止して、長期間の保存、および長期の使用にわたって、有機層36の劣化を防止する。更には、保護膜40を形成する際、既に形成された有機層36を劣化させない。また、入射光Lは保護膜40を通じて有機層36に到達する。このため、保護膜40は、有機層36で検知する波長の光、例えば、可視光に対して透明である。

[0045] 保護膜40は、上述の保護膜16と同じ多層構造体である。保護膜40は、上述の保護膜16と同じ組成および密度を有し、 SiO_xN_y で表わされる酸化珪素層が2層形成されたものである。保護膜40は、第1の酸化珪素層41aと第2の酸化珪素層41bとが積層されたものである。保護膜40は、温度245℃以下で、プラズマCVD法で形成される。

また、例えば、保護膜40は、総膜厚が50～500nmである。

保護膜40の総膜厚が50nmを下回るとバリア性が低下したり、カラーフィルタの現像液に対する耐性が低下する虞がある。一方、保護膜40の総膜厚が500nmを超えると、画素サイズが1μmを切る場合に、混色を抑制することが難しくなる。

[0046] なお、例えば、画素寸法が2μm未満、特に1μm程度の撮像素子20において、カラーフィルタ42と光電変換層52との距離、すなわち、保護膜40の総膜厚が厚いと、保護膜40内での入射光（可視光）の斜入射成分の影響が大きくなり混色が発生する虞がある。このために、保護膜40の総膜厚は薄い方が好ましい。

[0047] カラーフィルタ42は、保護膜40上の各画素電極34と対向する位置に形成されている。隔壁44は、保護膜40上のカラーフィルタ42同士の間

のである。遮光層 4 6 は、保護膜 4 0 上のカラーフィルタ 4 2 および隔壁 4 4 を設けた領域（有効画素領域）以外に形成されており、有効画素領域以外に形成された光電変換層 5 2 に光が入射することを防止するものである。カラーフィルタ 4 2、隔壁 4 4 および遮光層 4 6 は、例えば、フォトリソグラフィ法により形成される。

なお、カラーフィルタ 4 2 を設ける構成としたが、カラーフィルタ 4 2 を設けなくてもよい。この場合、カラーフィルタ 4 2 以外に隔壁 4 4 および遮光層 4 6 を設けないので、保護膜 4 0 が最上層になる。保護膜 4 0 においても、上述の保護膜 1 6 と同様に第 1 の酸化珪素層 4 1 a と第 2 の酸化珪素層 4 1 b との間に他の構成層を有する構成でもよい。

[0048] オーバーコート層 4 8 は、カラーフィルタ 4 2 を後工程等から保護するためのものであり、カラーフィルタ 4 2、隔壁 4 4 および遮光層 4 6 を覆うようにして形成されている。

撮像素子 2 0 においては、有機層 3 6、対向電極 3 8 およびカラーフィルタ 4 2 が上方に設けられた画素電極 3 4、1 つが単位画素 $P \times$ になる。

[0049] オーバーコート層 4 8 は、アクリル系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリスチレン系樹脂および弗素樹脂等のような高分子材料、または酸化珪素および窒化珪素のような無機材料を適宜使用できる。ポリスチレン系等の感光性樹脂を使用すると、フォトリソグラフィ法によってオーバーコート層 4 8 をパターンニングできるので、ボンディング用パッド上の周辺遮光層、封止層、絶縁層等を開口する際のフォトレジストとして使用すること、オーバーコート層 4 8 自体をマイクロレンズとして加工することが容易になり好ましい。一方、オーバーコート層 4 8 を反射防止層として使用することも可能であり、カラーフィルタ 4 2 の隔壁として使用した各種低屈折率材料を成膜することも好ましい。また、後工程に対する保護層としての機能、反射防止層としての機能を追求するために、オーバーコート層 4 8 を、上記材料を組合せた 2 層以上の構成にすることも可能である。

カラーフィルタ 4 2 は、有機物を含むものであり、本発明の有機機能層に

相当する。このため、オーバーコート層48を、上述の保護膜40と同様に、上述の保護膜16と同じ組成および密度を有し、 SiO_xNy で表わされる酸化珪素層が2層形成されたものであってもよい。この場合、図2(b)に示す撮像素子20aのように、オーバーコート層48が第1の酸化珪素層48aと第2の酸化珪素層48bとが積層されたものであってもよい。なお、図2(b)に示す撮像素子20aは、図2(a)に示す撮像素子20に比してオーバーコート層48の構成が異なる以外は、同一の構成物であるため、その詳細な説明は省略する。

[0050] 撮像素子20は、保護膜40により、有機層36を、温度85℃相対湿度85%のような高温高湿度の過酷な環境下でも、長時間に亘り保護することができる。このため、撮像素子20は、上述の高温高湿度の過酷な環境下でも、長時間に亘り性能を低下させることなく使用することができる。このため、撮像素子20は、監視カメラ等の使用環境が厳しい用途に好適である。

また、保護膜40は、屈折率差が0.1以内、好ましくは0.05以内と小さく反射光の発生が抑制され、撮像素子20での感度ロスも少ない。これにより、撮像素子20の効率を高くすることができる。

[0051] なお、本実施形態においては、画素電極34は、絶縁層32の表面に形成された構成であるが、これに限定されるものではなく、絶縁層32の表面部に埋設された構成でもよい。また、第2の接続部66および対向電極電圧供給部62を1つ設ける構成としたが、複数であってもよい。例えば、対向電極38の両端部から対向電極38へ電圧を供給することにより、対向電極38での電圧降下を抑制することができる。第2の接続部66および対向電極電圧供給部62のセットの数は、素子のチップ面積を勘案して、適宜増減すればよい。

[0052] 次に、有機層36を構成する光電変換層52および電子ブロッキング層50について更に詳細に説明する。

光電変換層52は、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料とを含むものである。p型有機半導体材料とn型有機半導体材料を接合させてドナーア

クセプタ界面を形成することにより励起子解離効率を増加させることができる。このために、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料を接合させた構成の光電変換層は高い光電変換効率を発現する。特に、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料を混合した光電変換層は、接合界面が増大して光電変換効率が向上するので好ましい。

[0053] p型有機半導体材料（化合物）は、ドナー性有機半導体材料（化合物）であり、主に正孔輸送性有機化合物に代表され、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。更に詳しくは2つの有機材料を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物をいう。したがって、ドナー性有機化合物は、電子供与性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができる。なお、これに限らず、上述のようにn型（アクセプタ性）化合物として用いた有機化合物よりもイオン化ポテンシャルの小さい有機化合物であればドナー性有機半導体として用いてよい。

[0054] n型有機半導体材料（化合物）は、アクセプタ性有機半導体材料であり、主に電子輸送性有機化合物に代表され、電子を受容しやすい性質がある有機化合物をいう。更に詳しくは、n型有機半導体とは、2つの有機化合物を接触させて用いたときに電子親和力の大きい方の有機化合物をいう。したがって、アクセプタ性有機化合物は、電子受容性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、縮合芳香族炭素環化合物（ナフ

タレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体)、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する5~7員のヘテロ環化合物(例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピロリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンズアゼピン、トリベンズアゼピン等)、ポリアリーレン化合物、フルオレン化合物、シクロペンタジエン化合物、シリル化合物、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等が挙げられる。なお、これに限らず、上記したように、p型(ドナー性)化合物として用いた有機化合物よりも電子親和力の大きな有機化合物であればアクセプタ性有機半導体として用いてよい。

[0055] p型有機半導体材料、またはn型有機半導体材料としては、いかなる有機色素を用いても良いが、好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素(ゼロメチンメロシアニン(シンプルメロシアニン)を含む)、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、ペリノン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン

色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ジケトピロロピロール色素、ジオキササン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素、縮合芳香族炭素環系色素（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）が挙げられる。

[0056] n型有機半導体材料として、電子輸送性に優れた、フラーレンまたはフラーレン誘導体を用いることが特に好ましい。フラーレンとは、フラーレン C_{60} 、フラーレン C_{70} 、フラーレン C_{76} 、フラーレン C_{78} 、フラーレン C_{80} 、フラーレン C_{82} 、フラーレン C_{84} 、フラーレン C_{90} 、フラーレン C_{96} 、フラーレン C_{240} 、フラーレン C_{540} 、ミックスドフラーレン、フラーレンナノチューブを表し、フラーレン誘導体とはこれらに置換基が付加された化合物のことを表す。

[0057] フラーレン誘導体の置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、または複素環基である。アルキル基として更に好ましくは、炭素数1～12までのアルキル基であり、アリール基、および複素環基として好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、ベンズイミダゾール環、イミダゾピリジン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサnten環、フェノキサチン環、フェノチアジン環、またはフェナジン環であり、更に好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピリジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、またはチアゾール環であり、特に好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、またはピリジン環である。これらは更

に置換基を有していてもよく、その置換基は可能な限り結合して環を形成してもよい。なお、複数の置換基を有しても良く、それらは同一であっても異なってもよい。また、複数の置換基は可能な限り結合して環を形成してもよい。

[0058] 光電変換層がフラレンまたはフラレン誘導体を含むことで、フラレン分子またはフラレン誘導体分子を経由して、光電変換により発生した電子を画素電極34または対向電極38まで早く輸送できる。フラレン分子またはフラレン誘導体分子が連なった状態になって電子の経路が形成されていると、電子輸送性が向上して光電変換素子の高速応答性が実現可能となる。このためにはフラレンまたはフラレン誘導体が光電変換層に40%（体積比）以上含まれていることが好ましい。フラレンまたはフラレン誘導体が多すぎるとp型有機半導体が少なくなって接合界面が小さくなり励起子解離効率が低下してしまう。

[0059] 光電変換層52において、フラレンまたはフラレン誘導体とともに混合されるp型有機半導体材料として、特許第4213832号公報等に記載されたトリアリールアミン化合物を用いると光電変換素子の高S/N比が発現可能になり、特に好ましい。光電変換層内のフラレンまたはフラレン誘導体の比率が大きすぎるとトリアリールアミン化合物が少なくなって入射光の吸収量が低下する。これにより光電変換効率が減少するので、光電変換層に含まれるフラレンまたはフラレン誘導体は85%（体積比）以下の組成であることが好ましい。

[0060] 電子ブロッキング層50には、電子供与性有機材料を用いることができる。具体的には、低分子材料では、N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-（1, 1'-ビフェニル）-4, 4'-ジアミン（TPD）および4, 4'-ビス〔N-（ナフチル）-N-フェニル-アミノ〕ビフェニル（ α -NPD）等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリールアルカン、ブタジエン、4,

4' , 4'' -トリス (N- (3-メチルフェニル) N-フェニルアミノ) トリフェニルアミン (m-MTDATA)、ポルフィン、テトラフェニルポルフィリン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポリフィリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アニールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体、カルバゾール誘導体、ビフルオレン誘導体等を用いることができ、高分子材料では、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレンおよびジアセチレン等の重合体、ならびにその誘導体を用いることができる。電子供与性化合物でなくとも十分な正孔輸送性を有する化合物であれば用いることは可能である。

[0061] 電子ブロッキング層50としては、無機材料を用いることもできる。一般的に、無機材料は有機材料よりも誘電率が大きいので、電子ブロッキング層50に用いた場合に、光電変換層に電圧が多くかかるようになり、光電変換効率を高くすることができる。電子ブロッキング層50となりうる材料としては、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化クロム銅、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化ガリウム銅、酸化ストロンチウム銅、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化インジウム銅、酸化インジウム銀、酸化イリジウム等がある。

[0062] 複数層からなる電子ブロッキング層において、複数層のうち光電変換層52と隣接する層が光電変換層52に含まれるp型有機半導体と同じ材料からなる層であることが好ましい。このように、電子ブロッキング層50にも同じp型有機半導体を用いることで、光電変換層52と隣接する層の界面に中間準位が形成されるのを抑制し、暗電流を更に抑制することができる。

電子ブロッキング層50が単層の場合にはその層を無機材料からなる層に

でき、複数層の場合には1つまたは2以上の層を無機材料からなる層にできる。

[0063] 次に、撮像素子20の製造方法について説明する。

図3(a)および(b)は、本発明の実施形態の撮像素子の製造方法を工程順に示す模式的断面図であり、図4(a)および(b)は、本発明の実施形態の撮像素子の製造方法を工程順に示す模式的断面図であり、図3(b)の後工程を示す。

本発明の実施形態の撮像素子20の製造方法においては、まず、図3(a)に示すように、読出し回路60と対向電極電圧供給部62とが形成された基板30上に、第1の接続部64と第2の接続部66と、配線層68が設けられた絶縁層32が形成され、更に絶縁層32の表面32aに、各第1の接続部64に接続された画素電極34が形成された回路基板35(CMOS基板)を用意する。この場合、上述の如く、第1の接続部64と読出し回路60とが接続されており、第2の接続部66と対向電極電圧供給部62とが接続されている。画素電極34は、例えば、TiNで形成される。

[0064] 次に、電子ブロッキング層50の成膜室(図示せず)に所定の搬送経路で搬送し、図3(b)に示すように、第2の接続部66上を除き、かつ全ての画素電極34を覆うように電子ブロッキング材料を、例えば、蒸着法を用いて所定の真空下で成膜し、電子ブロッキング層50を形成する。電子ブロッキング材料には、例えば、カルバゾール誘導体、更に好ましくはビフルオレン誘導体を用いられる。

[0065] 次に、光電変換層52の成膜室(図示せず)に所定の搬送経路で搬送し、電子ブロッキング層50の表面50aに、光電変換層52を、例えば、蒸着法を用いて所定の真空下で形成する。光電変換材料として、例えば、p型有機半導体材料とフラーレンまたはフラーレン誘導体を用いられる。これにより、光電変換層52が形成されて、有機層36が形成される。

[0066] 次に、対向電極38の成膜室(図示せず)に所定の搬送経路で搬送した後、有機層36(光電変換層52および電子ブロッキング層50)を覆い、か

つ第2の接続部66上に形成されるパターンで対向電極38を、例えば、スパッタ法を用いて所定の真空下で形成する。

[0067] 次に、保護膜40の成膜室（図示せず）に所定の搬送経路で搬送し、図4（a）に示すように、対向電極38を覆うようにして、絶縁層32の表面32aに、保護膜40として、例えば、RFプラズマCVD法により、厚さ100nmの第1の酸窒化珪素層41aと、厚さ100nmの第2の酸窒化珪素層41bとを積層して形成する。

この場合、保護膜40として、基板温度（成膜温度）245℃以下で、プラズマCVD法を用いて、上記組成および密度の範囲の酸窒化珪素層を形成する。酸窒化珪素層の組成およびその密度については、予め反応ガスの流量等を変えて酸窒化珪素層を形成し、成膜条件（成膜温度、成膜時の圧力、成膜時の高周波電力、ガス種（ SiH_4 、 NH_3 、 N_2O ）およびガスの混合比等）を決めておくことにより上記組成の範囲にある酸窒化珪素層を形成することができる。

[0068] 保護膜40の形成では、上述の保護膜16と同様に、第1の酸窒化珪素層41aを形成した後、成膜条件のうち、高周波電力だけを変えて、第2の酸窒化珪素層41bを形成する。これにより、第2の酸窒化珪素層41bのxの値を第1の酸窒化珪素層41aのxの値よりも0.05以上大きくでき、組成を変えることができる。しかも、屈折率差を0.1以内にでき、0.05以内にもできる。

また、成膜条件のうち、高周波電力だけを変えて、成膜ガスを止めることなく連続して第1の酸窒化珪素層41aと第2の酸窒化珪素層41bとを形成することができる。

[0069] 次に、図4（b）に示すように、保護膜40の表面40aに、カラーフィルタ42、隔壁44および遮光層46を、例えば、フォトリソグラフィ法を用いて形成する。カラーフィルタ42、隔壁44および遮光層46には、有機固体撮像素子に用いられる公知のものが用いられる。カラーフィルタ42、隔壁44および遮光層46の形成工程は、所定の真空下でも、非真空下で

あってもよい。

[0070] 次に、カラーフィルタ 42、隔壁 44 および遮光層 46 の表面 47 を覆うようにして、オーバーコート層 48 を、例えば、塗布法を用いて形成する。これにより、図 2 に示す撮像素子 20 を形成することができる。オーバーコート層 48 には、有機固体撮像素子に用いられる公知のものが用いられる。オーバーコート層 48 の形成工程は、所定の真空下でも、非真空下であってもよい。

オーバーコート層 48 を多層の酸化珪素層 (SiO_xN_y 層) で構成する場合、保護膜 40 と同様の方法で形成することができる。

[0071] 以下、有機機能層付き基板の他の具体例について説明する。

本発明の有機機能層付き基板は、例えば、有機太陽電池および有機 EL 素子と呼ばれるものとすることもできる。

図 5 (a) は、本発明の実施形態の有機太陽電池を示す模式的断面図であり、(b) は、本発明の実施形態の有機 EL 素子を示す模式的断面図である。

図 5 (a) に示す有機太陽電池 70 は有機光電変換層 76 を有する。この有機光電変換層 76 が本発明の有機機能層に相当し、耐熱性が 245°C 以下である。有機太陽電池 70 は、基板 72 上に下部電極 74 と、有機光電変換層 76 と、透明電極 (上部電極) 78 と、保護膜 80 とが、この順で積層されてなる。透明電極 78 側から入射光 L が入射される。

[0072] 保護膜 80 は、上述の保護膜 16 と同じ 2 層構造であり、かつ保護膜 16 と同じ組成および密度を有する。この保護膜 80 は、保護膜 16 と同様の製造方法で形成される。このため、その詳細な説明は省略する。基板 72 が本発明の基材 12 (図 1 (a) 参照) に相当するものである。

保護膜 80 は、第 1 の酸化珪素層 81a と第 2 の酸化珪素層 81b とで構成される。保護膜 80 は、保護膜 16 と同じく図 1 (b)、(c) に示す構成とすることもできる。

[0073] 下部電極 74、有機光電変換層 76 および透明電極 78 は、公知の有機太

陽電池に用いられる一般的なもので構成される。このため、その詳細な説明は省略する。

入射光Lの照射により有機光電変換層76で発生した電流は下部電極74と透明電極78で外部に取り出される。

このような構成の有機太陽電池70においても、上述の保護膜16と同じ保護膜80を設けることにより、高温高湿度環境下で、長時間に亘り有機光電変換層76を保護することができる。これにより、有機太陽電池70の耐久性を向上させることができる。しかも、保護膜80は、上述のように透明であり、有機光電変換層76への入射光Lの入射を妨げることがない。

[0074] 図5(b)に示す有機EL素子70aは、有機EL層86を用いた発光素子であり、トップエミッション方式と呼ばれるものである。なお、有機EL素子70aにおいて、図5(a)に示す有機太陽電池70と同様に構成物には、同一符号を付し、その詳細な説明は省略する。

有機EL層86が本発明の有機機能層に相当し、耐熱性が245℃以下である。有機EL素子70aは、基板72上にTFT82と、陰極84と、有機EL層86と、透明電極(上部電極)78と、保護膜80とが、この順で積層されている。TFT82、陰極84および透明電極78に電源88が接続されている。保護膜80は、上述の図5(a)に示す有機太陽電池70と同じものであり、2層構造である。この場合でも、保護膜80は、保護膜16と同じく図1(b)、(c)に示す構成とすることもできる。

[0075] 有機EL層86は、発光する部位であり、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入・輸送層などが順次積層されたものである。

陰極84と透明電極78とは有機EL層86を発光させるに必要な電圧を印加するためのものであり、TFT82は、有機EL素子70aの発光を制御するためのものである。

電源88は、有機EL層86を発光させるに必要な電圧を発生するものであるとともに、TFT82を駆動するものである。

なお、TFT82、陰極84、有機EL層86および透明電極78は、公

知の有機EL素子に用いられる一般的なもので適宜構成される。このため、その詳細な説明は省略する。

[0076] このような構成の有機EL素子70aにおいても、上述の保護膜16と同じ保護膜80を設けることにより、高温高湿度環境下で、長時間に亘り有機EL層86を保護することができる。これにより、有機EL素子70aの耐久性を向上させることができる。しかも、保護膜80は、上述のように透明であり、有機EL層86での発光光に影響を及ぼすことがない。

[0077] 本発明の保護膜は、上述のいずれの例に限定されるものではなく、耐熱性が245℃以下の有機機能層を、高温高湿度環境下で長時間に亘り保護し、かつ有機機能層への光の入射および有機機能層からの光の出射を妨げない透明性が要求されるものに適宜利用することができる。

[0078] 以下、保護膜16および保護膜40の膜応力、およびその測定方法について説明する。なお、保護膜16と保護膜40とは同様の構成であるため、保護膜16を例にして説明する。なお、オーバーコート層48も保護膜40と同様の構成とすることができる。このため、下記膜応力およびその測定方法の説明は、オーバーコート層48も含まれる。

図6(a)および(b)に示すように、保護膜16に相当する薄膜102が形成された基板100を例にして、薄膜102に作用する応力を、保護膜16に作用する応力として説明する。保護膜16は多層構造体であり、多層構造体を1つの膜として応力を測定すれば、保護膜16の膜応力を得ることができる。また、保護膜16の各酸化珪素層の応力を、それぞれ単層状態で測定し、各応力の平均を求めることにより、保護膜16の膜応力を測定することもできる。

[0079] 図6(a)は、薄膜102を形成した基板100を膨張させたときに、薄膜102に働く圧縮応力 σ_c の方向を矢印で示している。図6(a)のように、薄膜102が成膜された側を突出させるように基板100を反らせると、基板100に成膜された薄膜102が膨張し、基板100と密着している薄膜102に圧縮しようとする力が働く。この力が圧縮応力 σ_c である。

[0080] 図6 (b) は、薄膜102を形成した基板100を収縮させたときに、薄膜102に働く引張応力 σ_t の方向を矢印で示している。図6 (b) のように、薄膜102が成膜された側を窪ませるように基板100を反らせると、基板100に成膜された薄膜102が収縮し、基板100と密着している薄膜102に伸長しようとする力が働く。この力が引張応力 σ_t である。

[0081] ここで、薄膜102の圧縮応力 σ_c および引張応力 σ_t は、基板100の反り量に影響する。次に、基板100の反り量に基づいて応力は光てこ法を用いて測定することができる。

図7は、薄膜が形成された基板の反り量を測定する測定装置を示す模式図である。図7に示す測定装置200は、レーザ光を照射するレーザ照射部202と、レーザ照射部202から照射された光のうち一部の光を反射すると共に他の光を透過するスプリッタ204と、スプリッタ204を透過した光を反射するミラー206とを備えている。基板100の一方の面には、被測定物である薄膜102が成膜されている。スプリッタ204で反射した光を基板100の薄膜102に照射し、その際に薄膜102の表面で反射した光の反射角度を第1の検出部208で検出する。ミラー206で反射した光を基板100の薄膜102に照射し、その際に薄膜102の表面で反射した光の反射角度を第2の検出部210で検出する。

なお、図7では、基板100を薄膜102が成膜された側の面を突出させるように反らせることで、薄膜102に働く圧縮応力を測定する例を示している。ここで、基板100の厚さを h とし、薄膜102の厚さを t とする。

[0082] 次に、測定装置200による薄膜の応力の測定手順を説明する。

測定に用いる装置としては、例えば、東朋テクノロジー社製、薄膜ストレス測定装置FLX-2320-Sを用いることができる。以下に、この装置を用いた場合の測定条件を示す。

[0083] (レーザ光 (レーザ照射部202))

使用レーザ : K L A - T e n c o r - 2 3 2 0 - S

レーザ出力 : 4 mW

レーザ波長：670nm

走査速度：30mm/s

[0084] (基板)

基板材質：シリコン (Si)

方位：〈100〉

Type：P型 (ドーパント：Boron)

厚み：250±25μm若しくは、280±25μm

[0085] (測定手順)

予め薄膜102を成膜する基板100の反り量を計測しておき、基板100の曲率半径R1を求める。続いて、基板100の一方の面に薄膜102を成膜し、基板100の反り量を計測し、曲率半径R2を求める。ここで、反り量は、図7に示すようにレーザで基板100の薄膜102が形成された側の面を走査し、基板100から反射してくるレーザ光の反射角度から反り量を算出し、反り量を元に曲率半径 $R = R1 \cdot R2 / (R1 - R2)$ を算出している。

[0086] その後、下記の計算式により薄膜102の応力が算出される。薄膜102の応力の単位はPaで表されている。圧縮応力であれば負の値を示し、引張応力であれば正の値を示す。なお、薄膜102の応力を測定する方法は特に限定されず、公知のものを使用することができる。

[0087] (応力ストレス計算式)

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

但し、 $E / (1 - \nu)$ ：下地基板の2軸弾性係数 (Pa)、 ν ：ポアソン比

h ：下地基板の厚さ (m)、

t ：薄膜の膜厚 (m)、

R ：下地基板の曲率半径 (m)、

σ ：薄膜の平均応力 (Pa) とする。

[0088] 本発明は、基本的に以上のように構成されるものである。以上、本発明の有機機能層付き基板およびその製造方法について詳細に説明したが、本発明

は上記実施形態に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、種々の改良または変更をしてもよいのはもちろんである。

実施例

[0089] 以下、本発明の保護膜の効果について具体的に説明する。

本実施例においては、実施例 1、2 および比較例 1～9 のサンプルを作製し、本発明の保護膜の効果を確認した。

[0090] 本実施例では、サンプルとして、基材上に、基材表面の一部の領域に画素電極が形成され、この画素電極を覆うようにして基材上に光電変換層として有機機能層が形成され、この有機機能層上に対向電極が形成されており、この対向電極を覆う保護膜が形成された、構成を簡略化した光電変換素子本体を用いた。

なお、保護膜には、 SiO_xN_y で表わされる酸化窒化珪素層の 2 層構造のものを用いた。各酸化窒化珪素層

実施例 1、2 および比較例 1～9 のサンプルは、保護膜の構成以外、同じ構成の後述の素子ユニットを用いた。

[0091] 以下、素子ユニットについて説明する。

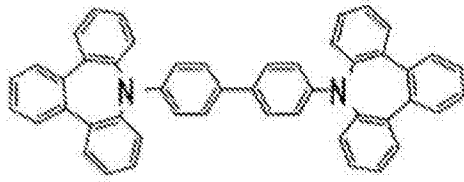
各サンプルには、以下のようにして形成された素子ユニットを用意した。

基材として、厚さが 0.7 mm の無アルカリガラス基材を用意し、この基材上に、画素電極として、スパッタ法により、厚さ 100 nm の酸化インジウム錫 (ITO) 膜を形成した。

次に、基材上に、画素電極を覆うようにして、電子ブロッキング層として、抵抗加熱蒸着法により下記化学式 1 で示す材料を、蒸着速度 10～20 nm/s で厚み 100 nm となるように蒸着した。次に、有機層（光電変換層）として、下記化学式 2 で示す材料（フラーレン C_{60} ）と下記化学式 3 で示す材料を、それぞれ蒸着速度 16～18 nm/s、25～28 nm/s で、下記化学式 2 に示す材料と下記化学式 3 に示す材料の体積比が 1：3 になるように共蒸着して、400 nm の厚さに形成した。

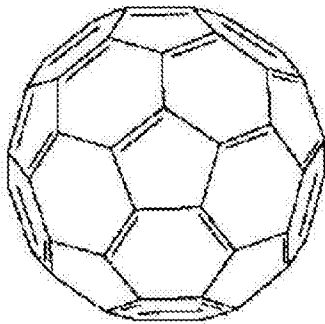
[0092]

[化1]



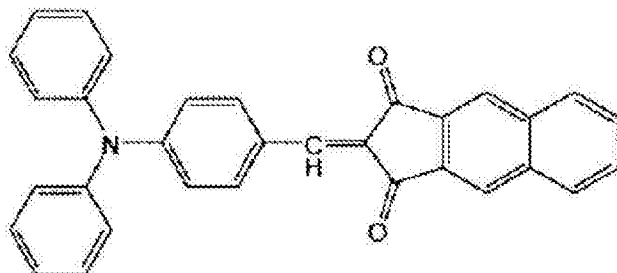
(化学式1)

[0093] [化2]



(化学式2)

[0094] [化3]



(化学式3)

[0095] 次に、対向電極として、スパッタ法により、厚さ10nmの酸化インジウム錫（ITO）膜を、有機層を覆うようにして有機層上に形成した。

次に、対向電極上に、原子層化学気相蒸着法（AL-CVD法）により、厚さ30nmの酸化アルミニウム膜（AlO_x膜）を形成した。

[0096] 実施例1のサンプルは、以下のようにして作製した。

このようにして準備された素子ユニットの対向電極を覆うようにして、酸化アルミニウム膜上および基材上に、保護膜として、プラズマCVD法により、酸窒化珪素層（SiO_xN_y層）を、300nmの厚さに形成した。このようにして、実施例1のサンプルを作製した。

[0097] 実施例 1、2 および比較例 1～9 の各サンプルの保護膜の組成は、下記表 1 に示す通りである。なお、保護膜は、所定の組成および密度となるように、予め成膜条件（成膜温度（基板温度）、成膜時の圧力、成膜時の高周波電力、ガス種（ SiH_4 、 NH_3 、 N_2O ）およびガスの混合比等）を求めておき、その製造条件で成膜した。ガスの流量、成膜温度、成膜時の圧力および成膜時の高周波の周波数を固定し、高周波電力だけを変えて保護膜を作製して、実施例 1、2 および比較例 1～3 の各サンプルの保護膜を作り分けた。比較例 4、5 は、高周波電力と成膜温度の両方を変えて各サンプルの保護膜を作り分けた。

実施例 1、2 および比較例 1～9 は、下記表 1 に成膜温度が明記されてないものは成膜温度を 154°C とした。特に断りがない限り、成膜には SiH_4 、 NH_3 、 N_2O の成分比が固定された同じガス種のものを用いた。

また、比較例 6 の下層と比較例 7 の上層は、成膜温度を 350°C に変え、ガス種をガス種 A に変えて成膜した。比較例 8 の下層と比較例 9 の上層は、成膜温度を 350°C に変え、ガス種をガス種 B に変えて成膜した。なお、ガス種 A は、上記特に断りがない限り成膜に用いられるガス種に比して、上記成分のうち NH_3 の成分量が多いものである。ガス種 B は、上記特に断りがない限り成膜に用いられるガス種に比して、上記成分のうち N_2O の成分量が多いものである。

[0098] 本実施例では、実施例 1、2 および比較例 1～9 の各サンプルの保護膜について、膜応力を測定し、エリプソメータを用いて波長 550nm における屈折率を測定した。この結果を下記表 1 に示す。

また、実施例 1、2 および比較例 1～9 の各サンプルを、温度 85°C 相対湿度 85% の環境に放置し、前述の環境下で放置後の暗電流が、前述の環境に放置する前の 2 倍の値になる迄の時間を測定した。この測定時間を寿命とした。この結果を下記表 1 に示す。

膜応力については、上述の図 7 に示す方法を用いて測定した。

[0099] 膜の組成は、以下のようにして測定（XPS）した。

膜組成の測定機器には、P H I 製 Q u a n t e r a S X M と X 線源として 1 5 k V - 2 5 W の単色化した A l - K α 線を使用した。深さ方向分析は A r ⁺ エッチング / X P S で行った。A r ⁺ エッチングに関しては A r ⁺ の加速電圧を 3 k V とし、エッチング面積を 2 × 2 m m ² とした。X P S に関しては X 線照射範囲および分析範囲を 3 0 0 × 3 0 0 μ m ² とし、P a s s E n e r g y を 1 1 2 e V 、S t e p を 0 . 2 e V とした。帯電補正はありとし（電子銃・低速イオン銃併用）、C 1 s , O 1 s , N 1 s , S i 2 p の各強度を感度係数で補正し、原子数比に変換した。

[0100] 暗電流については、光電変換素子本体を遮光した状態で、6 0 ° C の環境下で、対向電極側に 2 × 1 0 ⁵ V / c m の電場を印加し、この状態でソースメータ（Keithley 社製 6 4 3 0 ）を用いて測定された電流の値を暗電流とした。

なお、比較例 6 ～ 9 は、保護膜を形成する際に、上層および下層のうち、いずれか一方の成膜温度が 3 5 0 ° C と高く、保護膜を形成することができたものの有機層（光電変換層）が損傷してしまった。このため、下記表 1 の「8 5 ° C 8 5 % R H 経時耐性（相対時間）」の欄には「N G」と記した。

[0101]

[表1]

	保護膜				屈折率 (上層/下層)	全体膜 応力 (MPa)	85℃85%RH 経時耐性 (相対時間)
	下層(SiOxNy):100nm		上層(SiOxNy):100nm				
	x	y	x	y			
実施例1	0.58	0.70	0.76	0.64	1.70/1.68	-137	1000
	RF:200W		RF:400W				
実施例2	0.69	0.67	0.76	0.64	1.70/1.68	-220	1000
	RF:300W		RF:400W				
比較例1	0.58	0.70	0.68	0.70	1.70/1.70	+5	100
	RF:200W		RF:200W				
比較例2	0.69	0.67	0.69	0.67	1.70/1.70	-160	850
	RF:300W		RF:300W				
比較例3	0.76	0.64	0.76	0.64	1.68/1.68	-280	1000
	RF:400W		RF:400W				
比較例4	1.04	0.54	0.76	0.64	1.64/1.68	-90	1000
	RF:280W,成膜温度75℃		RF:400W				
比較例5	0.76	0.64	1.04	0.54	1.68/1.64	-90	10
	RF:400W		RF:280W,成膜温度75℃				
比較例6	0.45	0.80	0.76	0.64	1.80/1.68	-350	NG
	RF:400W,ガス種変更A, 成膜温度350℃		RF:400W				
比較例7	0.76	0.64	0.45	0.80	1.68/1.80	-350	NG
	RF:400W		RF:400W,ガス種変更A, 成膜温度350℃				
比較例8	0.80	0.52	0.76	0.64	1.60/1.68	-350	NG
	RF:400W,ガス種変更B, 成膜温度350℃		RF:400W				
比較例9	0.76	0.64	0.80	0.52	1.68/1.60	-350	NG
	RF:400W		RF:400W,ガス種変更B, 成膜温度350℃				

[0102] 上記表1に示すように、実施例1、2は、保護膜の全体膜応力が0～-220MPaであり、膜応力として適した領域であった。しかも、温度85°C相対湿度85%の環境下でも、暗電流が2倍になるまでの時間が最低でも実施例1の1000時間と長く、耐久性を向上させることができた。実施例1、2では、高周波電力を変えることで、上層と下層の組成を変えることができた。

[0103] 一方、比較例1は、保護膜の上層と下層とが同じ組成であり、保護膜の全

体膜応力が $+5\text{ MPa}$ と引張応力が作用しており、しかも温度 85°C 相対湿度 85% 耐性も 100 時間と低い。

比較例2は、保護膜の上層と下層とが同じ組成であり、保護膜の全体膜応力が -120 MPa と圧縮応力が作用しているが、温度 85°C 相対湿度 85% 耐性が 350 時間と低い。

比較例3は、保護膜の上層と下層とが同じ組成であり、保護膜の全体膜応力が -280 MPa と圧縮応力が作用している。温度 85°C 相対湿度 85% 耐性が 1000 時間であった。

比較例4は、保護膜の下層が、 x の値の上限値を超えている。また、比較例4では保護膜の上層と下層とを形成するには、下層の形成時に成膜温度を変える必要がある。このため、比較例4は、本発明の製造方法では製造することができない。

[0104] 比較例5は、保護膜の下層が x の値および y の式を満たし、上層が x の値の上限値を超えている。このため、バリア性が低くなり、温度 85°C 相対湿度 85% 耐性が 10 時間であった。

比較例6～9は、上述のように成膜温度が 350°C と高く保護膜は形成できたものの、有機層（光電変換層）が損傷してしまった。

また、比較例6、7は、いずれも屈折率差が 0.12 と本発明の範囲を超えているため、入射光の反射を抑制することができず、反射率が増大し、光電変換素子本体の感度が低下した。

比較例8は、下層が y の式を満たさず、上層が x の値および y の式を満たすものである。比較例8は、保護膜全体の膜応力が -350 MPa と大きく膜剥れが生じる。

比較例9は、下層が x の値および y の式を満たし、上層が y の式を満たさないものである。比較例9は、保護膜全体の膜応力が -350 MPa と大きく膜剥れが生じる。

符号の説明

[0105] 10 有機層付き基板

- 1 2 基材
- 1 4 有機機能層
- 1 6、4 0、8 0 保護膜
- 1 6 a、4 1 a、8 1 a 第 1 の酸窒化珪素層
- 1 6 b、4 1 b、8 1 b 第 2 の酸窒化珪素層
- 2 0 撮像素子
- 3 0 基板
- 3 2 絶縁層
- 3 4 画素電極（下部電極）
- 3 6 有機層
- 4 8 オーバーコート層
- 5 0 電子ブロッキング層
- 5 2 光電変換層
- 7 0 有機太陽電池
- 7 0 a 有機 E L 素子

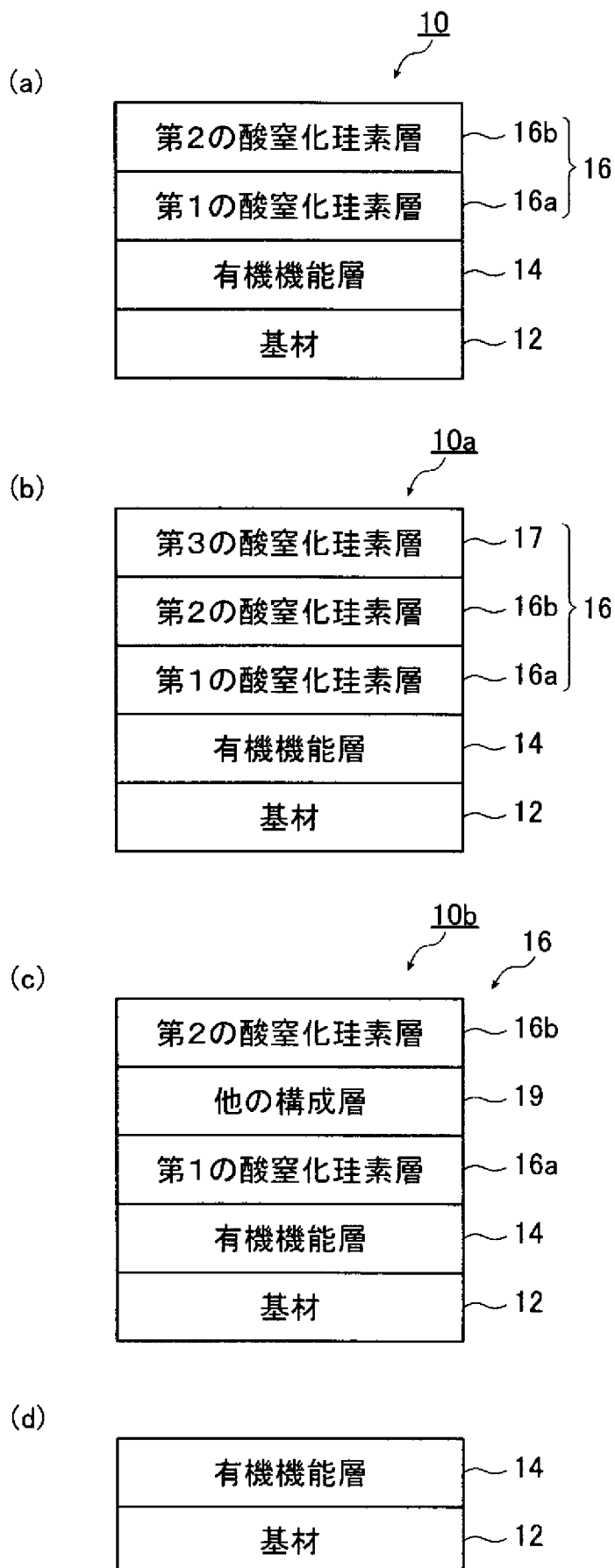
請求の範囲

- [請求項1] 基材と、
 基材上に配置された有機機能層と、
 前記有機機能層上に配置された保護膜とを有し、
 前記保護膜は、 SiO_xN_y で表わされる酸窒化珪素層を複数有し、
 前記各酸窒化珪素層は屈折率差が絶対値で 0.1 以内であり、
 前記 x 、 y は $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、かつ $-2.2 \leq y \leq -2.4$ を満たしており、
 前記保護膜では、複数の前記酸窒化珪素層のうち、前記有機機能層から遠い側の酸窒化珪素層は、前記 x の値が前記有機機能層に最も近い位置に形成された酸窒化珪素層の x の値よりも 0.05 以上大きいことを特徴とする有機機能層付き基板。
- [請求項2] 前記保護膜は、総厚が 50nm 以上である請求項1に記載の有機機能層付き基板。
- [請求項3] 前記保護膜は、各酸窒化珪素層の間に他の層を有する請求項1または2に記載の有機機能層付き基板。
- [請求項4] 前記有機機能層は、光が照射されると電荷を発生する有機光電変換層であり、
 前記有機光電変換層は、前記基材側に下部電極が設けられ、前記基材の反対側に透明な上部電極が設けられており、
 前記上部電極上に前記保護膜が配置されている請求項1～3のいずれか1項に記載の有機機能層付き基板。
- [請求項5] 前記有機機能層は、有機物を含むカラーフィルタ層であり、
 前記カラーフィルタ層上に前記保護膜が配置されている請求項1～3のいずれか1項に記載の有機機能層付き基板。
- [請求項6] 前記 x 、 y は $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、かつ $-2.2 \leq y \leq -2.3$ を満たす請求項1～5のいずれか1項に記載の有機機能層付き基板。

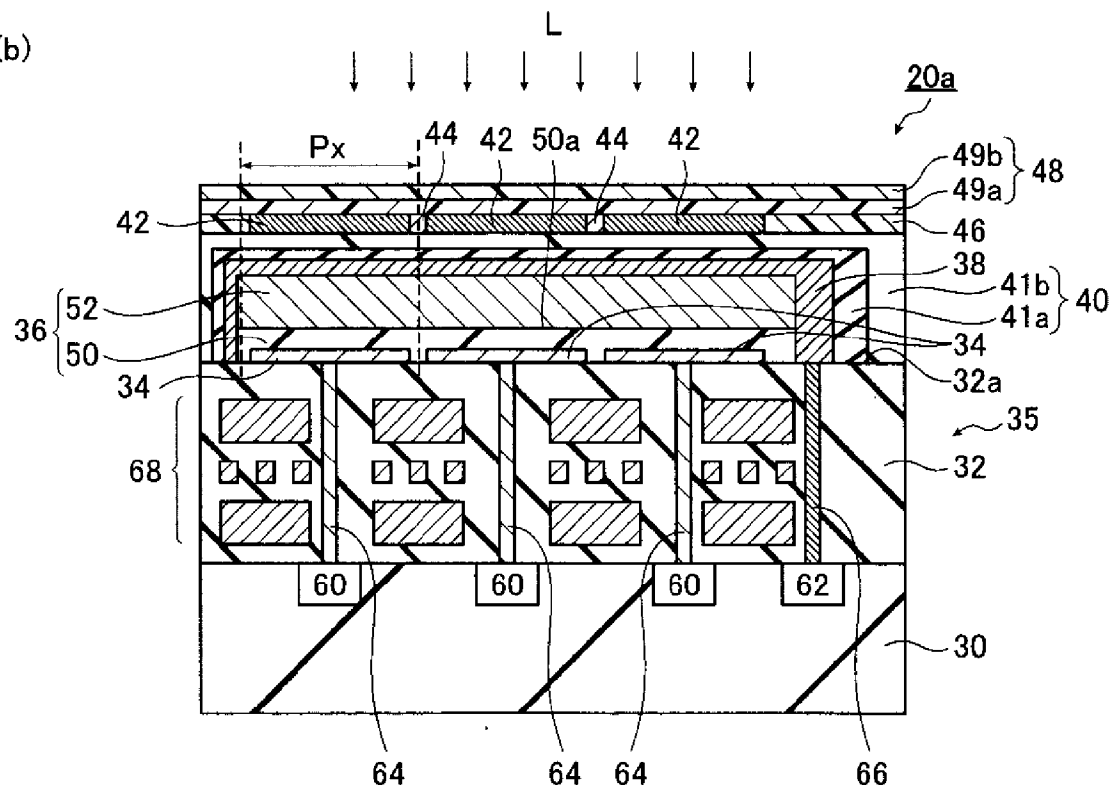
[請求項7] 基材上に配置された有機機能層上に、プラズマCVD法を用いて、 SiO_xN_y で表わされる酸窒化珪素層を複数、保護膜として形成する保護膜形成工程を有し、

前記保護膜形成工程では、前記プラズマCVD法における成膜条件のうち高周波電力だけを変えて、前記有機機能層から遠い側の酸窒化珪素層を、前記 x の値が前記有機機能層に最も近い位置に形成された酸窒化珪素層の x の値よりも0.05以上大きい組成で形成することを特徴とする有機機能層付き基板の製造方法。

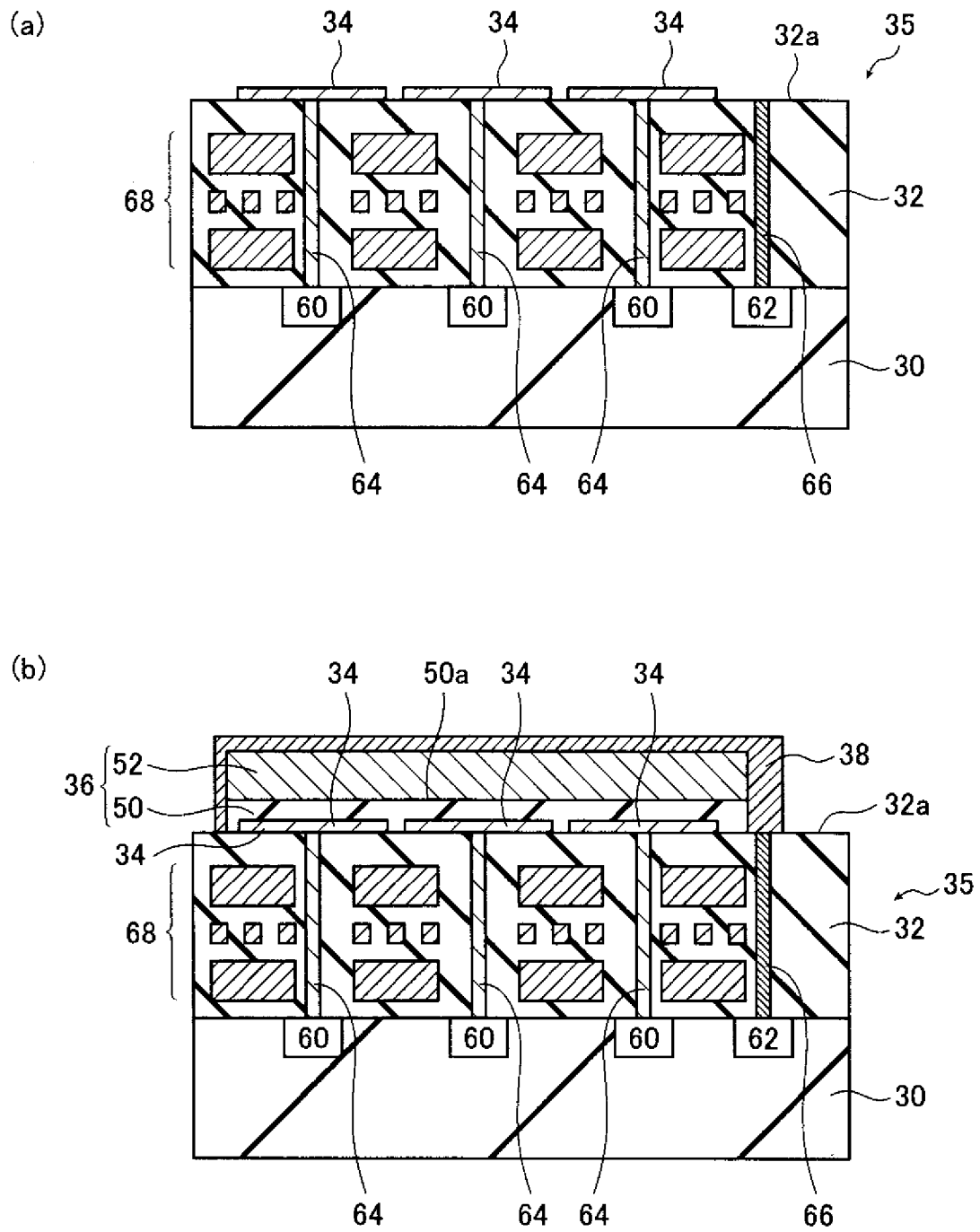
[図1]



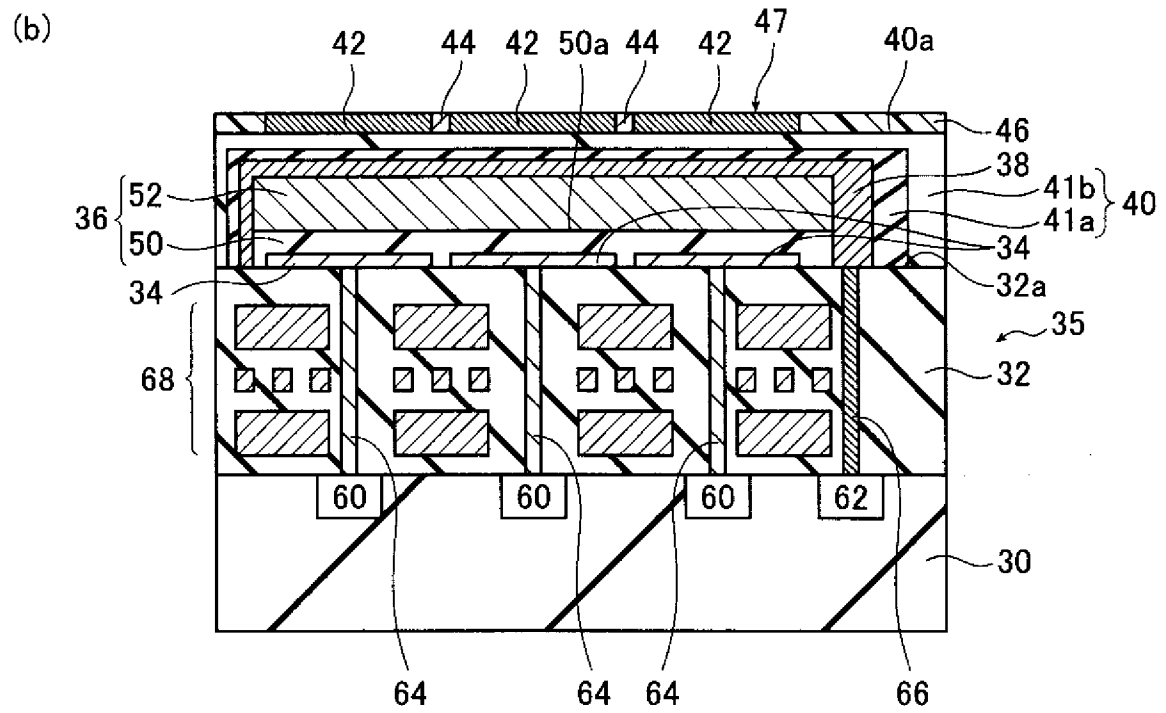
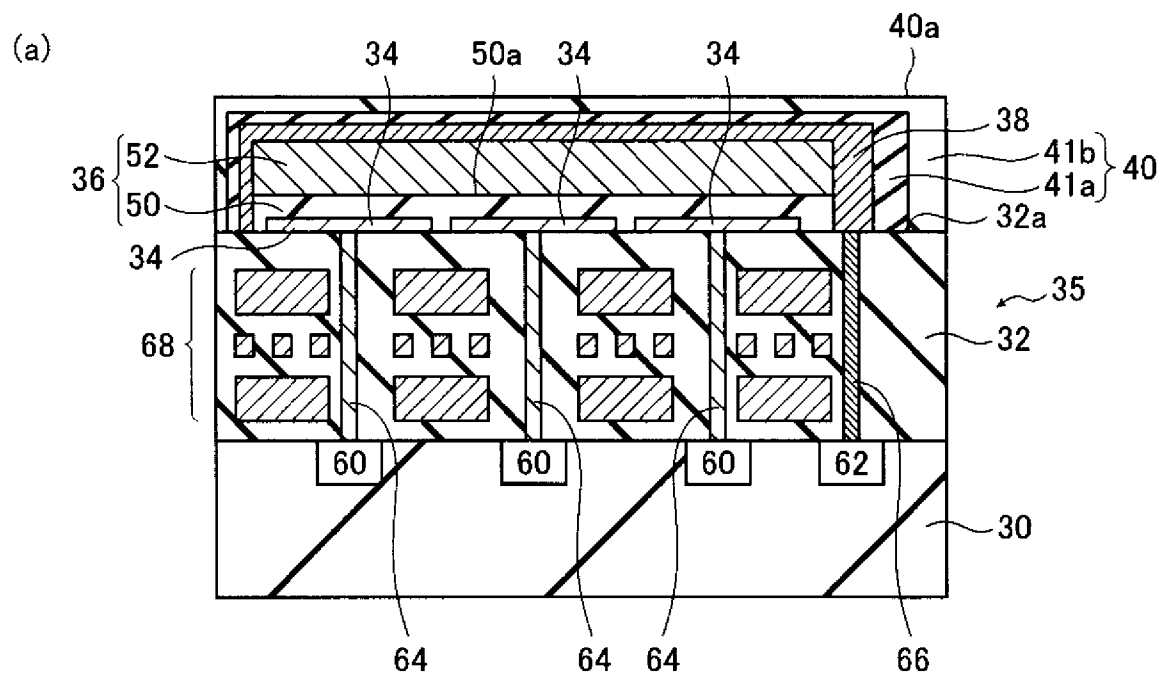
(a)



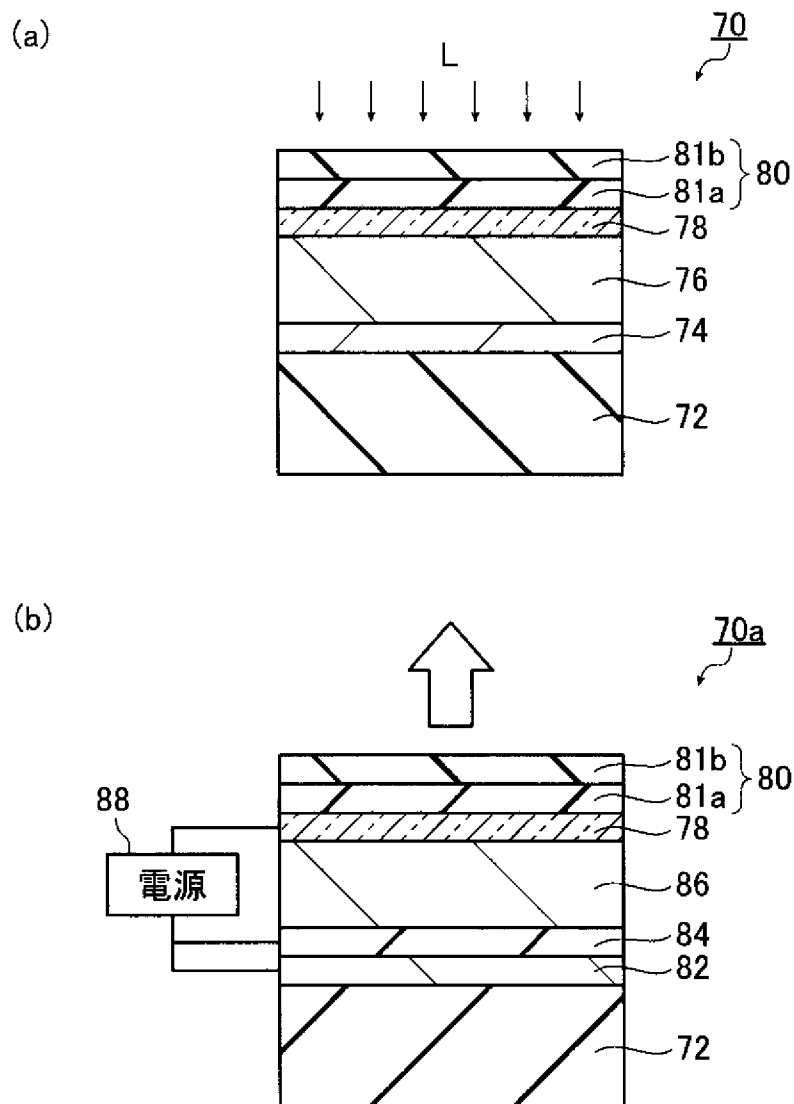
[図3]



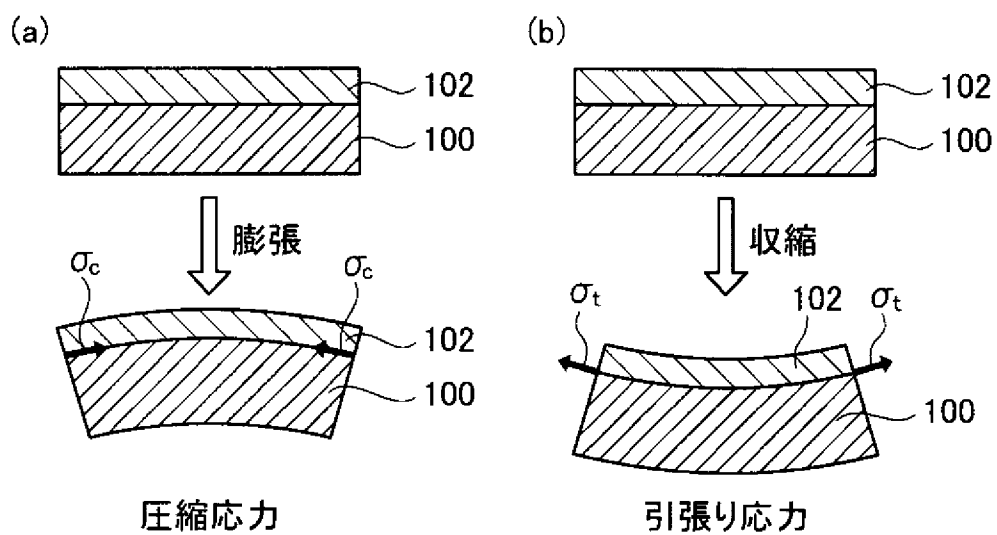
[図4]



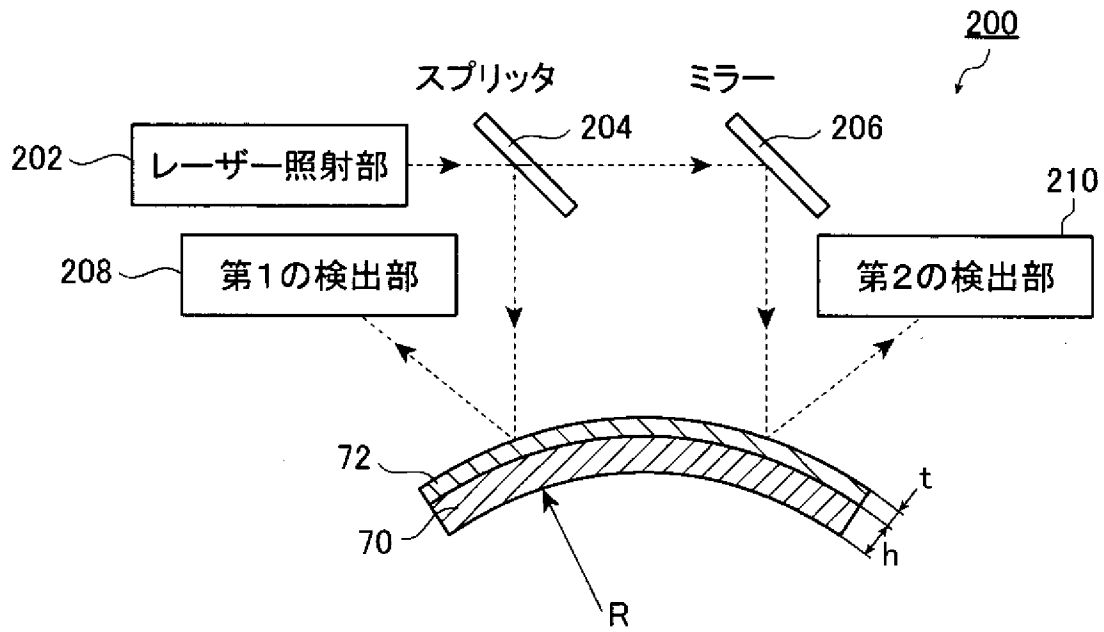
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/473(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, H01L21/318(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/46(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/473, B32B9/00, G02B5/20, H01L21/318, H01L31/10, H01L51/42, H01L51/46, H01L51/50, H05B33/04, H05B33/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-98322 A (Fujifilm Corp.), 20 May 2013 (20.05.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 2011-156752 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 18 August 2011 (18.08.2011), claims 1, 4, 5; tables 1, 2; fig. 1 (Family: none)	1-7
A	JP 7-161709 A (NEC Corp.), 23 June 1995 (23.06.1995), paragraphs [0006] to [0012]; fig. 1 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 January 2015 (30.01.15)

Date of mailing of the international search report
10 February 2015 (10.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079726

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-217422 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 10 August 2001 (10.08.2001), entire text; all drawings & US 2001/0011725 A1 & TW 479370 B	1-7
A	JP 2000-269510 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 29 September 2000 (29.09.2000), entire text; all drawings & JP 2003-249661 A & US 6380558 B1 & US 2002/0167007 A1 & US 2004/0079952 A1 & US 2006/0113543 A1 & US 2007/0034870 A1	1-7
A	JP 2012-57208 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 22 March 2012 (22.03.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/473(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, H01L21/318(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/46(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/473, B32B9/00, G02B5/20, H01L21/318, H01L31/10, H01L51/42, H01L51/46, H01L51/50, H05B33/04, H05B33/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-98322 A（富士フイルム株式会社）2013.05.20, 全文、全図（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2011-156752 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）2011.08.18, 【請求項1】、【請求項4】、【請求項5】、表1、表2、図1（ファミリーなし）	1-7
A	JP 7-161709 A（日本電気株式会社）1995.06.23, 段落【0006】－【0012】、図1（ファミリーなし）	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

正山 旭

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

5 0

9 2 7 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-217422 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2001. 08. 10, 全文、全図 & US 2001/0011725 A1 & TW 479370 B	1-7
A	JP 2000-269510 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2000. 09. 29, 全文、全図 & JP 2003-249661 A & US 6380558 B1 & US 2002/0167007 A1 & US 2004/0079952 A1 & US 2006/0113543 A1 & US 2007/0034870 A1	1-7
A	JP 2012-57208 A (株式会社村田製作所) 2012. 03. 22, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7