



(21) 申请号 202380033083.1

(22) 申请日 2023.03.31

(30) 优先权数据

2022-070203 2022.04.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/013659 2023.03.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/203995 JA 2023.10.26

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 光石杜朗 三宅康夫

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 陈建全

(51) Int.Cl.

H10K 30/60 (2006.01)

H01L 27/146 (2006.01)

H04N 25/70 (2006.01)

H10K 30/30 (2006.01)

H10K 30/40 (2006.01)

H10K 39/32 (2006.01)

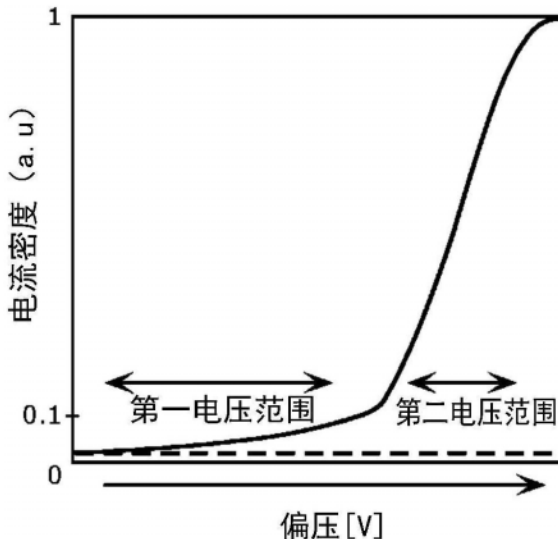
权利要求书2页 说明书21页 附图7页

(54) 发明名称

光电转换元件及摄像装置

(57) 摘要

一种光电转换元件,其具备:将光转换为信号电荷的光电转换层;捕集信号电荷的第一电极;第二电极;和位于光电转换层与第二电极之间且包含第一电荷阻挡材料的第一电荷阻挡层,其中,光电转换层位于第二电极与第一电极之间,第一电荷阻挡层以阻挡与信号电荷的极性相反的极性的电荷的方式构成,在向光电转换层照射具有规定照度的光时,对于向第一电极与第二电极之间施加的电压而言的光电转换元件的光电流的特性显示出第一电压范围和第二电压范围,第一电压范围中含有的第一电压下的第一光电流密度小于第二电压范围中含有的第二电压下的第二光电流密度,第一电压小于第二电压,第一电压下的光电流密度的变化率小于第二电压下的光电流密度的变化率,第一电压范围的最大电压与第一电压范围的最小电压之差的绝对值为0.5V以上。



1. 一种光电转换元件,其具备:将光转换为信号电荷的光电转换层;捕集所述信号电荷的第一电极;第二电极;和位于所述光电转换层与所述第二电极之间且包含第一电荷阻挡材料的第一电荷阻挡层,其中,

所述第二电极位于所述光电转换层与所述第一电极之间,

所述第一电荷阻挡层以阻挡与所述信号电荷的极性相反的极性的电荷的方式构成,

在向所述光电转换层照射具有规定照度的光时,对于向所述第一电极与所述第二电极之间施加的电压而言的所述光电转换元件的光电流的特性显示出第一电压范围和第二电压范围,

所述第一电压范围中含有的第一电压下的第一光电流密度小于所述第二电压范围中含有的第二电压下的第二光电流密度,

所述第一电压小于所述第二电压,

所述第一电压下的光电流密度的变化率小于所述第二电压下的光电流密度的变化率,

所述第一电压范围的最大电压与所述第一电压范围的最小电压之差的绝对值为0.5V以上。

2. 根据权利要求1所述的光电转换元件,其中,

所述光电转换层包含供体材料和受体材料,

所述信号电荷为空穴,

所述第一电荷阻挡材料的电子亲和力比所述受体材料的电子亲和力小1eV以上。

3. 根据权利要求1所述的光电转换元件,其中,

所述光电转换层包含供体材料和受体材料,

所述信号电荷为电子,

所述第一电荷阻挡材料的电离势比所述供体材料的电离势大1eV以上。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件,其中,

在所述光电流特性中,所述第一电压范围中的光电流密度的最大值为所述第二电压范围中的光电流密度的最大值的10%以下。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件,其中,

在所述光电流特性中,所述第一电压范围中的光电流密度的最大值为在提高了电压的情况下光电流密度达到饱和时的光电流密度值的10%以下。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件,其中,

在所述光电流特性中,所述第一电压范围中的每0.5V的光电流密度的变化量为在提高了电压的情况下光电流密度达到饱和时的光电流密度值的3%以下。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件,其中,

在所述光电流特性中,所述第一电压范围中的电压下的光电流密度的变化率的大小为所述第二电压范围中的电压下的光电流密度的变化率的大小的20%以下。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件,其中,

所述第一电荷阻挡层的厚度为50nm以下。

9. 根据权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件,其具备位于所述光电转换层与所述第一电极之间的第二电荷阻挡层,

所述第二电荷阻挡层以阻挡与所述信号电荷相反极性的电荷的方式构成。

10. 根据权利要求9所述的光电转换元件, 其中,

所述第一电荷阻挡层的厚度小于所述第二电荷阻挡层的厚度。

11. 根据权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件, 其中,

所述光电流特性具有在从0V起提高向所述第一电极与所述第二电极之间施加的电压时因光电流密度急剧地变化而产生的第一拐点以及比所述第一拐点的电压高的电压的第二拐点,

所述第一电压范围包含于0V与所述第一拐点的电压之间的电压范围中, 所述第二电压范围包含于所述第一拐点的电压与所述第二拐点的电压之间的电压范围中。

12. 根据权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件, 其中,

所述第一电压为所述第一电压范围的所述最大电压, 所述第二电压为所述第二电压范围的最小电压。

13. 根据权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件, 其中,

所述第一电压的所述最小电压为0V。

14. 根据权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件, 其中,

所述最大电压与所述最小电压之差的绝对值为1V以上。

15. 根据权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件, 其中,

所述最大电压与所述最小电压之差的绝对值为2V以上。

16. 根据权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件, 其中,

所述最大电压与所述最小电压之差的绝对值为5V以下。

17. 根据权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件, 其中,

所述最大电压与所述最小电压之差的绝对值为4V以下。

18. 根据权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件, 其中,

所述第一电压下的光电流密度的变化率为所述第二电压下的光电流密度的变化率的20%以下。

19. 一种摄像装置, 其具备: 权利要求1至3中任一项所述的光电转换元件; 与所述第一电极连接的电荷检测电路; 和向所述第一电极与所述第二电极之间赋予电位差的电压供给电路。

光电转换元件及摄像装置

技术领域

[0001] 本公开涉及光电转换元件及摄像装置。

背景技术

[0002] 作为MOS(Metal Oxide Semiconductor:金属氧化物半导体)型的摄像装置提出过层叠型的摄像装置。就层叠型的摄像装置而言,在半导体基板的上方层叠包含光电转换层的光电转换元件,将在光电转换层内因光电转换而产生的电荷蓄积在电荷蓄积区域。摄像装置在半导体基板内使用CCD(Charge Coupled Device:电荷耦合器件)电路或CMOS(Complementary MOS:互补金属氧化物半导体)电路读出该被蓄积的电荷。例如,专利文献1公开了此种摄像装置。

[0003] 摄像装置在各种各样的环境下使用。例如,监视用或车载用的摄像装置被要求即使在明亮度大不相同的摄影环境中也以高画质进行摄影。

[0004] 以往,对从摄像装置输出图像的亮度值进行调整。例如根据被摄体的照度等来进行亮度值的调整。亮度值的调整例如可以通过调整向摄像装置所具备的光电转换元件的入射光量来实现。入射光量的调整例如可以通过镜头的光圈的调整、借助快门进行的曝光时间的调整、借助ND(Neutral Density:中性密度)滤光片进行的减光等来实现。

[0005] 另外,针对此种要求,例如在专利文献2中公开了通过变更对光电转换元件施加的电压来调整灵敏度、控制图像的亮度值的方法。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2009-164604号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2019-176463号公报

发明内容

[0010] 提供如下的光电转换元件及摄像装置,即,其在调整灵敏度地进行摄像的情况下,即使是低灵敏度的摄像,也能够抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低,并且能够维持足够的饱和和信号量。

[0011] 本公开的一个方案的光电转换元件具备:将光转换为信号电荷的光电转换层;捕集上述信号电荷的第一电极;第二电极;和位于上述光电转换层与上述第二电极之间且包含第一电荷阻挡材料的第一电荷阻挡层,其中,上述第二电极位于上述光电转换层与上述第一电极之间,上述第一电荷阻挡层以阻挡与上述信号电荷的极性相反的极性的电荷的方式构成,在向上述光电转换层照射具有规定照度的光时,对于向上述第一电极与上述第二电极之间施加的电压而言的上述光电转换元件的光电流的特性显示出第一电压范围和第二电压范围,上述第一电压范围中含有的第一电压下的第一光电流密度小于上述第二电压范围中含有的第二电压下的第二光电流密度,上述第一电压小于上述第二电压,上述第一电压下的光电流密度的变化率小于上述第二电压下的光电流密度的变化率,上述第一电压

范围的最大电压与上述第一电压范围的最小电压之差的绝对值为0.5V以上。

[0012] 本公开的一个方案的摄像装置具备:上述光电转换元件;与上述第一电极连接的电荷检测电路;和向上述第一电极与上述第二电极之间赋予电位差的电压供给电路。

[0013] 根据本公开,在调整灵敏度地进行摄像的情况下,即使是低灵敏度的摄像,也能够抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低,并且能够维持足够的饱和信号量。

附图说明

[0014] 图1是示出实施方式的光电转换元件的构成的示意剖视图。

[0015] 图2是实施方式的光电转换元件的示例性能带图。

[0016] 图3是在具有图2所示的能带构成的光电转换元件中向上部电极与下部电极之间施加有低电压时的能带图。

[0017] 图4是在具有图2所示的能带构成的光电转换元件中向上部电极与下部电极之间施加有高电压时的能带图。

[0018] 图5是示出实施方式的光电转换元件的示意性电流-电压特性的一个例子的图。

[0019] 图6是示出以往的光电转换元件的示意性电流-电压特性的一个例子的图。

[0020] 图7是示出实施方式的摄像装置的电路构成的一个例子的图。

[0021] 图8是示出实施方式的摄像装置的像素的器件结构的一个例子的示意剖视图。

[0022] 图9是实施方式的另一个光电转换元件的示例性能带图。

[0023] 图10是示出实施方式的像素的示意性电路构成的一部分的图。

[0024] 图11是示出比较例1的光电转换元件的电流-电压特性的图。

[0025] 图12是示出实施例1的光电转换元件的电流-电压特性的图。

[0026] 图13是示出实施例1的光电转换元件的电流-电压特性的另一个图。

具体实施方式

[0027] (达成本公开的一个方案的见解)

[0028] 本发明人们发现,在为了调整从摄像装置输出的图像的亮度值而利用向光电转换元件施加的电压来调整灵敏度的情况下,存在如下所示的课题。

[0029] 通常而言,当提高向光电转换元件施加的电压时,光电流就会从0V开始提高电压后立即急剧地增加。因此,在作为摄像装置减小灵敏度地进行摄像的情况下,需要将向光电转换元件施加的电压设定为0V附近的低值。该情况下,由于无法将达到向光电转换元件施加的电压以上的信号电荷蓄积在电荷蓄积区域,因此无法维持足够的饱和电荷量。

[0030] 另外,由于随着偏压的变化,光电流也急剧地变化,因此以低灵敏度进行摄像时的灵敏度容易受到由电荷蓄积所致的电场强度变化(施加于光电转换元件的电压的变化)的影响。即,在低灵敏度的摄像中,由于在电荷蓄积部蓄积有信号电荷的情况下灵敏度急剧地降低,因此对于光的入射量而言的输出的线性度特性容易降低。

[0031] 本公开是基于此种见解而完成的,提供如下的光电转换元件及摄像装置,即,其在调整灵敏度地进行摄像的情况下,即使是低灵敏度的摄像,也能够抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低,并且能够维持足够的饱和信号量。

[0032] 本公开的一个方案的概要如下所示。

[0033] 本公开的一个方案的光电转换元件具备：将光转换为信号电荷的光电转换层；捕集上述信号电荷的第一电极；第二电极；和位于上述光电转换层与上述第二电极之间且包含第一电荷阻挡材料的第一电荷阻挡层，其中，上述第二电极位于上述光电转换层与上述第一电极之间，上述第一电荷阻挡层以阻挡与上述信号电荷的极性相反的极性的电荷的方式构成，在向上述光电转换层照射具有规定照度的光时，对于向上述第一电极与上述第二电极之间施加的电压而言的上述光电转换元件的光电流的特性显示出第一电压范围和第二电压范围，上述第一电压范围中含有的第一电压下的第一光电流密度小于上述第二电压范围中含有的第二电压下的第二光电流密度，上述第一电压小于上述第二电压，上述第一电压下的光电流密度的变化率小于上述第二电压下的光电流密度的变化率，上述第一电压范围的最大电压与上述第一电压范围的最小电压之差的绝对值为0.5V以上。

[0034] 根据本方案的构成，在调整灵敏度地进行摄像的情况下，即使是低灵敏度的摄像，也能够抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低，并且能够维持足够的饱和信号量。

[0035] 具体而言，在光电转换层中因光电转换而产生的与信号电荷的极性相反的极性的电荷在光电转换层内跳跃传导，由第二电极取出。此时，通过第一电荷阻挡层位于光电转换层与第二电极之间，从而将与信号电荷相反极性的电荷蓄积在光电转换层与第一电荷阻挡层的界面。通过此种光电转换层与第一电荷阻挡层的界面的电荷的蓄积，施加于光电转换层的电场强度得到缓解（减小）。该电场强度的缓解在向光电转换元件施加有第一电压范围的低电压时显著地发生，与不具有第一电荷阻挡层的情况相比灵敏度变低。另一方面，在向光电转换元件施加有第二电压范围以上的高电压时，与信号电荷相反极性的电荷具有足以隧穿第一电荷阻挡层的能量。其结果是，在光电转换层与第一电荷阻挡层的界面不易蓄积该电荷，因此电场强度缓解的效果变小。由此，灵敏度大幅度升高。通过利用该现象，能够实现使用了第一电压范围的电压的低灵敏度下的摄像和使用了第二电压范围以上的电压的高灵敏度下的摄像。另外，由于相对于第一电压范围中的电压而言的光电流密度的变化率比相对于第二电压范围中的电压而言的光电流密度的变化率小，因此即使是低灵敏度的摄像，在因信号电荷的捕集而使第一电极的电位变动时，由电位的变动所致的对电流密度的影响也小，能够抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低。另外，由于第一电压范围的宽度为0.5V以上，因此可以也与由信号电荷的捕集所致的第一电极的电位变动对应地维持足够的饱和电荷量。

[0036] 另外，例如，上述光电转换层可以包含供体材料和受体材料，上述信号电荷为空穴，上述第一电荷阻挡材料的电子亲和力比上述受体材料的电子亲和力小1eV以上。

[0037] 由此，在光电转换层与第一电荷阻挡层的界面容易蓄积作为与空穴相反极性的电荷的电子，能够拓宽第一电压范围。

[0038] 另外，例如，上述光电转换层可以包含供体材料和受体材料，上述信号电荷为电子，上述第一电荷阻挡材料的电离势比上述供体材料的电离势大1eV以上。

[0039] 由此，在光电转换层与第一电荷阻挡层的界面容易蓄积作为与电子相反极性的电荷的空穴，能够拓宽第一电压范围。

[0040] 另外，例如，在上述光电流特性中，上述第一电压范围中的光电流密度的最大值可以为上述第二电压范围中的光电流密度的最大值的10%以下。

[0041] 由此,即使是低灵敏度的摄像,也能够抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低,并且能够维持足够的饱和信号量,而且能够实现大范围的灵敏度控制。

[0042] 另外,例如,在上述光电流特性中,上述第一电压范围中的光电流密度的最大值可以为在提高了电压的情况下光电流密度达到饱和时的光电流密度值的10%以下。

[0043] 由此,即使在以最大灵敏度的十分之一以下的灵敏度进行摄像的情况下,也能够抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低,并且能够维持足够的饱和信号量。

[0044] 另外,例如,在上述光电流特性中,上述第一电压范围中的每0.5V的光电流密度的变化量可以为在提高了电压的情况下光电流密度达到饱和时的光电流密度值的3%以下。

[0045] 由此,即使是低灵敏度的摄像,也能够进一步抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低。

[0046] 另外,例如,在上述光电流特性中,上述第一电压范围中的电压下的光电流密度的变化率的大小可以为上述第二电压范围中的电压下的光电流密度的变化率的大小的20%以下。

[0047] 由此,即使是低灵敏度的摄像,也能够进一步抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低。

[0048] 另外,例如,上述第一电荷阻挡层的厚度可以为50nm以下。

[0049] 由此,由于在提高了向上部电极与下部电极之间施加的电压的情况下蓄积于光电转换层与第一电荷阻挡层的界面的电荷容易通过第一电荷阻挡层,因此能够抑制光电转换元件的潜在的光电转换效率的降低。

[0050] 另外,例如,上述光电转换元件可以具备位于上述光电转换层与上述第一电极之间的第二电荷阻挡层,上述第二电荷阻挡层以阻挡与上述信号电荷相反极性的电荷的方式构成。

[0051] 由此,能够减少对信噪比造成不良影响的由暗电流所致的杂信号。

[0052] 另外,例如,上述第一电荷阻挡层的厚度可以小于上述第二电荷阻挡层的厚度。

[0053] 由此,能够在抑制暗电流的同时抑制光电转换元件的潜在的光电转换效率的降低。

[0054] 另外,例如,上述光电流特性可以具有从0V起提高向上述第一电极与上述第二电极之间施加的电压时因光电流密度急剧地变化而产生的第一拐点以及比上述第一拐点的电压高的电压的第二拐点,上述第一电压范围包含于0V与上述第一拐点的电压之间的电压范围中,上述第二电压范围包含于上述第一拐点的电压与上述第二拐点的电压之间的电压范围中。

[0055] 由此,即使是低灵敏度的摄像,也能够进一步抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低。

[0056] 另外,本公开的一个方案的摄像装置具备:上述光电转换元件;与上述第一电极连接的电荷检测电路;和向上述第一电极与上述第二电极之间赋予电位差的电压供给电路。

[0057] 由此,能够实现如下的摄像装置,即,其在调整灵敏度地进行摄像的情况下,即使是低灵敏度的摄像,也能够抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低,并且能够维持足够的饱和信号量。

[0058] 以下,在参照附图的同时,对实施方式进行说明。

[0059] 需要说明的是,以下说明的实施方式均给出总括的或具体的例子。以下的实施方式中所示的数值、形状、构成要素、构成要素的配置位置及连接方式、步骤、步骤的顺序等为一个例子,并非限定本公开的意思。另外,对于以下的实施方式的构成要素当中的没有记载于独立权利要求中的构成要素,作为任选的构成要素来进行说明。另外,各图不一定严格地图示。各图中,对于实质上相同的构成附加相同的符号,有时省略或简化重复的说明。

[0060] 另外,本说明书中,表示要素间的关系性的用语以及表示要素的形状的用语以及数值范围并不是仅表示严格的含义的表达,而是意味着也包含实质上等同的范围、例如百分之几左右的差异的表达。

[0061] 另外,本说明书中,“上方”和“下方”这样的用语并不是指绝对空间理解下的上方向(垂直上方)和下方向(垂直下方),而是作为基于层叠结构中的层叠顺序而言根据相对的位置关系所规定的用语来使用。需要说明的是,“上方”和“下方”等用语始终用于指定构件间的相互的配置,并非限定摄像装置的使用时的姿势的意图。另外,“上方”和“下方”这样的用语不仅适用于2个构成要素被彼此隔开间隔地配置并在2个构成要素之间具有其它的构成要素的情况,还适用于2个构成要素彼此密合地配置从而2个构成要素相接触的情况。

[0062] 另外,本说明书中,为了方便起见,将包括可见光、红外线及紫外线的全部电磁波表达为“光”。

[0063] (实施方式)

[0064] [光电转换元件]

[0065] 首先,对本实施方式摄像装置所具备的光电转换元件使用图1进行说明。本实施方式的光电转换元件是电荷读出方式的光电转换元件。图1是示出本实施方式的光电转换元件10的构成的示意剖视图。

[0066] 如图1所示,光电转换元件10由支承基板1支承,其具备:作为一对电极的上部电极6及下部电极2、位于上部电极6与下部电极2之间的光电转换层4、位于下部电极2与光电转换层4之间的电荷阻挡层3、和位于光电转换层4与上部电极6之间的电荷阻挡层5。本实施方式中,下部电极2为第一电极的一个例子,上部电极6为第二电极的一个例子。另外,电荷阻挡层5为第一电荷阻挡层的一个例子,电荷阻挡层3为第二电荷阻挡层的一个例子。

[0067] 光电转换元件10例如以透射了上部电极6及电荷阻挡层5的光向光电转换层4入射的姿势使用。

[0068] 以下,对本实施方式的光电转换元件10的各构成要素进行说明。

[0069] 支承基板1只要是一般的光电转换元件的支承所使用的基板即可,例如可以为玻璃基板、石英基板、半导体基板、或塑料基板等。

[0070] 下部电极2由金属、金属氮化物、金属氧化物或被赋予了导电性的多晶硅等形成。作为金属的例子,可以举出铝、铜、钛及钨等。作为对多晶硅赋予导电性的方法的例子,可以举出掺杂杂质的做法。

[0071] 上部电极6例如为由透明的导电性材料形成的透明电极。作为上部电极6的材料,例如可以举出透明导电性氧化物(TCO:Transparent Conducting Oxide)、ITO(Indium Tin Oxide:氧化铟锡)、IZO(Indium Zinc Oxide:氧化铟锌)、AZO(Aluminum-doped Zinc Oxide:掺铝氧化锌)、FTO(Fluorine-doped Tin Oxide:掺氟氧化锡)、 SnO_2 及 TiO_2 等。需要说明的是,上部电极6可以根据所期望的透射率来适当地单独使用或组合多种地使用TCO及铝

(Al)以及金(Au)等金属材料而制作。

[0072] 需要说明的是,下部电极2及上部电极6的材料并不限于上述的导电性材料,也可以使用其它材料。

[0073] 在下部电极2及上部电极6的制作时,可以根据所使用的材料而使用各种方法。例如,在使用ITO的情况下,可以使用电子束法、溅射法、电阻加热蒸镀法、溶胶-凝胶法等化学反应法、氧化铟锡的分散物的涂布等方法。该情况下,在下部电极2及上部电极6的制作时,可以在形成ITO膜后,进一步实施UV-臭氧处理、等离子体处理等。

[0074] 光电转换层4包含供体性半导体材料及受体性半导体材料。光电转换层4例如使用有机半导体材料制作。光电转换层4的制作方法例如可以使用基于旋涂等的涂布法等湿式的方法、或者真空蒸镀法等干式的方法等。所谓真空蒸镀法,是通过在真空下进行加热而将层的材料气化、使之堆积于基板上的方法。

[0075] 另外,光电转换层4例如为包含供体性有机半导体材料及受体性有机半导体材料的本体异质结结构的混合膜。以下,对供体性有机半导体材料及受体性有机半导体材料进行具体的例示。

[0076] 作为供体性有机半导体材料,例如可以举出具有三芳基胺化合物、联苯胺化合物、吡唑啉化合物、苯乙烯基胺化合物、脲化合物、三苯甲烷化合物、咪唑化合物、聚硅烷化合物、噻吩化合物、酞菁化合物、萘酞菁化合物、亚酞菁化合物、花青化合物、部花青化合物、氧杂菁化合物(oxonol compound)、多胺化合物、吡啶化合物、吡咯化合物、吡唑化合物、联苯化合物、三联苯化合物、聚亚芳基化合物、稠合芳香族碳环化合物以及含氮杂环化合物作为配体的金属络合物等。

[0077] 稠合芳香族碳环化合物例如为萘衍生物、蒽衍生物、菲衍生物、并四苯衍生物、茈衍生物、茈衍生物及茈蒽衍生物等。

[0078] 作为受体性有机半导体材料,例如可以举出具有富勒烯、富勒烯衍生物、稠合芳香族碳环化合物、含有氮原子、氧原子、硫原子的五元至七元的杂环化合物、聚亚芳基化合物、茚化合物、环戊二烯化合物、甲硅烷基化合物、含氮杂环化合物作为配体的金属络合物等。

[0079] 富勒烯例如为C₆₀富勒烯及C₇₀富勒烯等。

[0080] 富勒烯衍生物例如为PCBM(苯基C₆₁丁酸甲酯)及ICBA(茈C₆₀双加成物)等。

[0081] 含有氮原子、氧原子、硫原子的五元至七元的杂环化合物例如为吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、喹啉、喹喔啉、喹唑啉、酞嗪、噌啉、异喹啉、蝶啶、吡啶、吩嗪、菲咯啉、四唑、吡唑、咪唑、噻唑、噁唑、呋唑、苯并咪唑、苯并三唑、苯并噁唑、苯并噻唑、呋唑、嘌呤、三唑啉、三唑嘧啶、四氮杂茈、噁二唑、咪唑并吡啶、吡咯烷、吡咯并吡啶、噻二唑并吡啶、二苯并氮杂卓及三苯并氮杂卓等。

[0082] 需要说明的是,供体性有机半导体材料及受体性有机半导体材料并不限于上述的例子。只要是能够利用干式及湿式的任一方法作为光电转换层成膜的有机化合物即可,也可以使用低分子的化合物及高分子的化合物作为构成光电转换层4的供体性有机半导体材料及受体性有机半导体材料。

[0083] 另外,光电转换层4也可以包含有机半导体材料以外的半导体材料作为供体性半导体材料及受体性半导体材料。光电转换层4可以包含硅半导体、化合物半导体、量子点、钙钛矿材料、碳纳米管等或它们的任意两种以上的混合物作为半导体材料。

[0084] 本实施方式的光电转换元件10具备设置于下部电极2与光电转换层4之间的电荷阻挡层3和设置于上部电极6与光电转换层4之间的电荷阻挡层5。电荷阻挡层3例如与下部电极2及光电转换层4接触。电荷阻挡层5例如与上部电极6及光电转换层4接触。

[0085] 电荷阻挡层3包含第二电荷阻挡材料。电荷阻挡层5包含第一电荷阻挡材料。作为电荷阻挡层3及电荷阻挡层5中使用的材料,可以使用具有后述的能带的半导体材料或绝缘体材料。电荷阻挡层3及电荷阻挡层5例如由有机半导体材料形成。有机半导体材料例如为上述的供体性有机半导体材料。形成电荷阻挡层3及电荷阻挡层5的材料并不限定于有机半导体材料,也可以为氧化物半导体或氮化物半导体、绝缘体等,也可以为其复合材料。形成电荷阻挡层3及电荷阻挡层5的材料例如也可以为氧化铝之类的金属氧化物。

[0086] 电荷阻挡层5可以包含与电荷阻挡层3相同的材料。另外,电荷阻挡层5可以包含与光电转换层4中含有的供体性半导体材料相同的材料。

[0087] 图2是图1所示的光电转换元件的示例性能带图。图2中,以矩形表示各层的能带。另外,图2中,以黑圆点表示电子,以白圆点表示空穴,示意性地示出了电子及空穴的动作的一部分。

[0088] 光电转换层4受到光的照射而在内部生成激子。生成的激子在光电转换层4中扩散,在受体性半导体材料与供体性半导体材料的界面中分离为电子和空穴。分离后的电子和空穴依照施加于光电转换层4的电场而分别向下部电极2侧或上部电极6侧移动。在以使上部电极6的电位高于下部电极2的电位的方式向上部电极6与下部电极2之间施加电压的情况下,电子向上部电极6侧移动,空穴向下部电极2侧移动。在将光电转换元件10用于摄像装置的情况下,例如空穴由下部电极2捕集,作为信号电荷蓄积在与下部电极2电连接的电荷蓄积节点。电荷蓄积节点是蓄积由下部电极2捕集的信号电荷的电荷蓄积区域的至少一部分。这样一来,光电转换层4将光转换为信号电荷,下部电极2捕集在光电转换层4中生成的信号电荷。另外,上部电极6捕集与信号电荷相反极性的电荷。以下,对空穴向下部电极2侧移动、使用空穴作为信号电荷的情况进行说明。需要说明的是,也可以使用电子作为信号电荷。

[0089] 此处,将吸收光而产生的电子与空穴的对当中的电子向另一方的材料提供的材料称作供体材料,将接受电子的材料称作受体材料。本实施方式中,供体性半导体材料为供体材料,受体性半导体材料为受体材料。在使用不同的两种有机半导体材料的情况下,关于哪一方成为供体材料、哪一方成为受体材料,通常根据接触界面处的两种有机半导体材料的HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital:最高占有分子轨道)及LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital:最低未占分子轨道)的能级的相对位置来决定。图2中表示能带的矩形当中的上端为LUMO的能级,下端为HOMO的能级。另外,真空能级与LUMO的能级的能量差被称作电子亲和力。另外,真空能级与HOMO的能级的能量差被称作电离势。图2中,越是位于下侧则电子亲和力及电离势越大。

[0090] 如图2所示,光电转换层4中含有的两种半导体材料当中的LUMO的能级浅、即电子亲和力小的一方成为作为供体材料的供体性半导体材料4A。另外,光电转换层4中含有的两种半导体材料当中的LUMO的能级深、即电子亲和力大的一方成为作为受体材料的受体性半导体材料4B。需要说明的是,图2中,虽然供体性半导体材料4A的能带和受体性半导体材料4B的能带被沿横向错开地图示,但是这是为了易于观察,并不意味着供体性半导体材料4A

和受体性半导体材料4B在光电转换层4的厚度方向上分开地分布。另外,虽然受体性半导体材料4B的能带以虚线的矩形表示,但是这也是为了易于观察,并非有意与实线的矩形区别。

[0091] 供体性半导体材料4A的电离势例如小于受体性半导体材料4B的电离势。

[0092] 图2中,电荷阻挡层3的电子亲和力及电离势例如为电荷阻挡层3中含有的第二电荷阻挡材料的电子亲和力及电离势。另外,电荷阻挡层5的电子亲和力及电离势例如为电荷阻挡层5中含有的第一电荷阻挡材料的电子亲和力及电离势。

[0093] 电荷阻挡层3以阻挡与信号电荷相反极性的电荷的方式构成。电荷阻挡层3的电子亲和力例如为光电转换层4的受体性半导体材料4B的电子亲和力以下。电荷阻挡层3抑制与信号电荷相反极性的电荷(具体而言是电子)从下部电极2向光电转换层4的注入。由此,能够减少对SN比(信噪比)造成不良影响的由暗电流所致的杂信号。

[0094] 另外,电荷阻挡层5以阻挡与信号电荷相反极性的电荷的方式构成。电荷阻挡层5的电子亲和力小于受体性半导体材料4B的电子亲和力。另外,电荷阻挡层5的电子亲和力可以比受体性半导体材料4B的电子亲和力小1eV以上。

[0095] 通过设置此种具有比受体性半导体材料4B的电子亲和力小的电子亲和力的电荷阻挡层5,可以将光电转换层4中生成的电子蓄积在光电转换层4与电荷阻挡层5的界面。特别是在电荷阻挡层5的电子亲和力比受体性半导体材料4B的电子亲和力小1eV以上的情况下,易于将在光电转换层4中生成的电子蓄积在光电转换层4与电荷阻挡层5的界面。

[0096] 另外,电荷阻挡层5的电离势例如为供体性半导体材料4A的电离势以上。由此,电荷阻挡层5抑制信号电荷(具体而言是空穴)从上部电极6向光电转换层4的注入。由此,能够减少对SN比造成不良影响的杂信号。

[0097] 图3是在具有图2所示的能带构成的光电转换元件10中以使上部电极6的电位高于下部电极2的电位的方式向上部电极6与下部电极2之间施加低的电压时的能带图。图3中,与图2同样,将电子用黑圆点表示,将空穴用白圆点表示,示意性地示出了电子及空穴的动作的一部分。本说明书中,有时将施加于上部电极6与下部电极2之间的电压称作“偏压”。

[0098] 如图3所示,在光电转换层4中生成的电子蓄积于光电转换层4与电荷阻挡层5的界面。蓄积的电子在光电转换层4成为空间电荷,电场得到缓解。另外,蓄积于光电转换层4与电荷阻挡层5的界面的电子能够与空穴复合。利用该电场缓解及复合的效果,由下部电极2取出的信号电荷变得非常少,并且即使偏压变化,被取出的量也不易变化。

[0099] 另外,图4是在具有图2所示的能带构成的光电转换元件10中以使上部电极6的电位高于下部电极2的电位的方式向上部电极6与下部电极2之间施加比图3所示的情况高的电压时的能带图。若电荷阻挡层5中的电场强度足够强,则蓄积于光电转换层4与电荷阻挡层5的界面的电子具有通过电荷阻挡层5的足够的能量,由上部电极6取出。由此,电场缓解的效果变小,由下部电极2取出的信号电荷变多。

[0100] 这样一来,由于蓄积于光电转换层4与电荷阻挡层5的界面的电子在被施加具有能穿过电荷阻挡层5的足够能量的程度的电压之前的电压范围中变成如图3所示的状态,因此光电转换元件10能够在宽的电压范围中将灵敏度保持为低的状态。

[0101] 电荷阻挡层3的厚度例如为2nm以上,也可以为5nm以上。由此,易于确保抑制电荷从下部电极2注入的功能。其结果是,能够抑制暗电流。另外,电荷阻挡层3的厚度例如为70nm以下,也可以为50nm以下。由此,能够抑制光电转换元件10的光电转换效率的降低。

[0102] 电荷阻挡层5的厚度例如为2nm以上,也可以为5nm以上。由此,易于在光电转换层4与电荷阻挡层5的界面蓄积电子,能够将降低灵敏度时的向上部电极6与下部电极2之间施加的电压范围拓宽。另外,电荷阻挡层5的厚度例如为50nm以下,也可以为30nm以下。由此,由于在提高向上部电极6与下部电极2之间施加的电压的情况下蓄积于光电转换层4与电荷阻挡层5的界面的电子易于通过电荷阻挡层5,因此能够抑制光电转换元件10的潜在的光电转换效率的降低。另外,电荷阻挡层5的厚度例如小于电荷阻挡层3的厚度。由此,能够在抑制暗电流的同时,抑制光电转换元件10的潜在的光电转换效率的降低。

[0103] 电荷阻挡层5的对可见光区域中的光的透射率例如为50%以上,也可以为70%以上。由此,能够抑制光电转换元件10的光电转换效率的降低。另外,电荷阻挡层5的对光电转换层4所吸收的波长范围的光的透射率例如为50%以上,也可以为70%以上。

[0104] [光电转换元件的电流-电压特性]

[0105] 下面,对光电转换元件10的电流-电压特性进行说明。

[0106] 图5是示出光电转换元件10的示意性电流-电压特性(I-V特性)的一个例子的图。图5中,纵轴为在下部电极2与上部电极6之间流动的电流密度,横轴为施加于上部电极6与下部电极2之间的电压。

[0107] 图5中,实线的曲线图表示在被照射了光的状态下向上部电极6与下部电极2之间施加电压时的光电转换元件10的示例性I-V特性。即,以实线表示的曲线图中的电流密度是与向光电转换元件10照射光的状态下流动的电流对应的光电流密度。此处,所谓被照射了光的状态,例如也可以是被照射了1000勒克斯的光的状态。在考虑了室内的标准性照度的情况下,例如可以为被照射了300勒克斯以上的光的状态。需要说明的是,图5中也利用虚线一并地示出了在没有被照射光的状态下向上部电极6与下部电极2之间施加电压时的光电转换元件10的I-V特性的一个例子。即,以虚线表示的曲线图中的电流密度是与在没有向光电转换元件10照射光的状态下流动的电流对应的暗电流密度。

[0108] 另外,图5中,电流密度以经过归一化的任意单位表示,将在提高了偏压的情况下光电流密度达到饱和时的光电流密度值设定为1。需要说明的是,本说明书中,所谓光电流密度达到饱和时的光电流密度值,意指在提高了偏压的情况下光电流密度实质上不发生变化时的光电流密度值。光电流密度达到饱和时的光电流密度值例如为在光电转换元件10不破损的范围中在提高了偏压时偏压变化1V的情况下的光电流密度的变化为1%以下时的光电流密度值。

[0109] 图5中,将以使上部电极6的电位高于下部电极2的电位的方式施加电压时的电压定义为“正”的值,示出了I-V特性。因此,图5中,示出了向下部电极2与上部电极6之间施加作为信号电荷的空穴能够由下部电极2捕集的电位时的光电流特性。另外,图5也可以说将电压及电流密度以绝对值表示。本说明书中,电压及电流密度的比较是指以绝对值进行比较的情况。

[0110] 如图5所示,本实施方式的光电转换元件10的光电流特性大致上而言可利用第一电压范围和第二电压范围来表征。如图5所示,第一电压范围的电压低于第二电压范围的电压。另外,在第一电压范围中,光电流密度大于暗电流密度。另外,第二电压范围中的光电流密度大于第一电压范围中的光电流密度。另外,相对于第一电压范围中的电压而言的光电流密度的变化率小于相对于第二电压范围中的电压而言的光电流密度的变化率。即,就第

一电压范围而言,与第二电压范围相比,在提高了电压的情况下光电流密度的增加量小。另外,在高于第二电压范围的电压下,光电流密度达到饱和而基本上不发生变化,成为大致恒定的值。也可以将光电流密度饱和的电压的范围称作第3电压范围。

[0111] 光电流密度相对于电压的变化率换言之为光电流密度的增加量相对于电压的增加量的比率,也可以称作电流-电压特性中的光电流密度的增加相对于电压的增加的斜率。另外,光电流密度相对于电压的变化率也可以称作电流-电压特性中的某个电压时的切线的斜率。另外,在第一电压范围中,光电流密度相对于电压的变化率大于0。

[0112] 另外,光电转换元件10的光电流特性例如具有第一拐点及比第一拐点的电压高的电压的第二拐点。例如,第一电压范围包含于0V与I-V特性的曲线图中的第一拐点的电压之间的电压范围中,第二电压范围包含于I-V特性的曲线图中的第一拐点的电压与第二拐点的电压之间的电压范围中。第一拐点是在从0V起提高电压时因光电流密度急剧地变化而产生的拐点。第一拐点的电压例如为I-V特性的曲线图中的二次微分时取得极大值的电压。另外,第二拐点是在从第一拐点的电压起提高电压时因急剧地变化的光电流密度达到饱和而产生的拐点。第二拐点的电压例如为I-V特性的曲线图中的二次微分时取得极小值的电压。

[0113] 第一电压范围例如对应于达到图3所示的状态的电压。在向光电转换元件10施加有第一电压范围的电压的情况下,如图3中所说明的那样,由于在光电转换元件10内部因蓄积于光电转换层4与电荷阻挡层5的界面的电荷(电子)而产生电场缓解及复合,因此光电流密度变小。另外,因上述的电场缓解及复合,由下部电极2捕集的信号电荷即使偏压变高也不会急剧地增加,因此光电流密度相对于偏压的变化率小。另外,由于被蓄积的电荷为与信号电荷相反极性的电荷,因此信号电荷的一部分由下部电极2捕集,即流过比暗电流大的光电流,信号电荷被蓄积在电荷蓄积节点。由此,能够在低灵敏度的摄像中利用第一电压范围的电压。

[0114] 另一方面,第二电压范围例如对应于成为图4中所示的状态的电压。在向光电转换元件10施加有第二电压范围的电压的情况下,如使用图4所说明的那样,在光电转换元件10内部蓄积于光电转换层4与电荷阻挡层5的界面的电荷通过电荷阻挡层5,因此光电流密度变大。另外,偏压的增加直接相关于上述的所蓄积的电荷用于通过电荷阻挡层5的能量的增加,光电流密度相对于偏压的变化率变大。

[0115] 若施加于光电转换元件10的电压高于第二电压范围,则上述的所蓄积的电荷用于通过电荷阻挡层5的能量变得足够大,因此光电流密度的大小将由光电转换层4的光电转换中生成的信号电荷的量来决定。因此,即使偏压发生变化,光电流密度也基本上不发生变化,只要光的入射量恒定,则电流密度也基本上恒定。

[0116] 在将光电转换元件10用于摄像装置的情况下,在低灵敏度的摄像中,向光电转换元件10施加第一电压范围的偏压。另外,在高灵敏度的摄像(通常的摄像)中,向光电转换元件10施加比第二电压范围高的偏压。例如,通过向光电转换元件10施加使光电流密度饱和的范围的电压,灵敏度将达到最大。

[0117] 在本实施方式的光电转换元件10中,通过设置电荷阻挡层5,能够拓宽第一电压范围,第一电压范围的宽度为0.5V以上。此处,所谓第一电压范围的宽度,换言之,是第一电压范围的最大电压与第一电压范围的最小电压之差的绝对值。另外,在向光电转换元件10施加第一电压范围的偏压的情况下,即使在因下部电极2捕集空穴而使偏压变小时,由于光电

流密度的变化小,因此也能够抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低。即,即使在电荷蓄积区域中蓄积有信号电荷的情况下,对于光的入射量而言的输出信号量也不易变化。另外,通过使第一电压范围的宽度为0.5V以上,能够提高与下部电极2连接的电荷蓄积区域饱和的信号电荷量,能够维持足够的饱和信号量。需要说明的是,第一电压范围的宽度也可以为1V以上,也可以为2V以上。另外,第一电压范围的宽度也可以为5V以下,也可以为4V以下。

[0118] 如上所述,通过使光电转换元件10具有上述的光电流特性,在将光电转换元件10用于摄像装置的情况下,即使是低灵敏度的摄像,也能够抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低,并且能够维持足够的饱和信号量。另外,因为能够利用偏压来变更灵敏度,而无需使用物理的ND滤光片,因此能够无缝地变更灵敏度。

[0119] 在光电转换元件10的光电流特性中,例如第一电压范围中的光电流密度的最大值为第二电压范围中的光电流密度的最大值的10%以下。由此,即使是更低的灵敏度的摄像,也能够抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低,并且能够维持足够的饱和信号量。因此,能够在维持摄像的品质不变的同时,拓宽能够摄像的灵敏度范围。另外,例如第一电压范围中的光电流密度的最大值为第二电压范围中的光电流密度的最大值的1%以上。另外,例如第一电压范围中的光电流密度的最大值为第一电压范围中的暗电流密度的最大值的10倍以上。

[0120] 另外,在光电转换元件10的光电流特性中,例如第一电压范围中的光电流密度的最大值为在提高了电压的情况下光电流密度达到饱和时的光电流密度值的10%以下。由此,即使在以最大灵敏度的十分之一以下进行摄像的情况下,也能够抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低,并且能够维持足够的饱和信号量。由此,即使是照度差更大的环境,也能够控制图像的亮度值。另外,例如第一电压范围中的光电流密度的最大值为在提高了电压的情况下光电流密度达到饱和时的光电流密度值的1%以上。

[0121] 另外,在光电转换元件10的光电流特性中,例如第一电压范围中的每0.5V的光电流密度的变化量为在提高了电压的情况下光电流密度达到饱和时的光电流密度值的3%以下。由此,即使是低灵敏度的摄像,也能够进一步抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低。另外,例如第一电压范围中的每0.5V的光电流密度的变化量为在提高了电压的情况下光电流密度达到饱和时的光电流密度值的0.1%以上。

[0122] 另外,在光电转换元件10的光电流特性中,例如相对于第一电压范围中的电压而言的光电流密度的变化率的大小为相对于第二电压范围中的电压而言的光电流密度的变化率的大小的20%以下。由此,即使是低灵敏度的摄像,也能够进一步抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低。另外,例如相对于第一电压范围中的电压而言的光电流密度的变化率的大小为相对于第二电压范围中的电压而言的光电流密度的变化率的大小的1%以上。

[0123] 需要说明的是,在使用电子作为信号电荷的情况下,在将以使下部电极2的电位高于上部电极6的电位的方式施加电压时的电压定义为“正”的值的条件下,光电转换元件具有如图5中所示的光电流特性。

[0124] 图6是示出以往的光电转换元件的示意性电流-电压特性的一个例子的图。图6中,实线的曲线图表示在被照射了光的状态下向上部电极6与下部电极2之间施加电压时的以

往的光电转换元件的示例性I-V特性。需要说明的是,图6中,还以虚线一并示出了在没有被照射光的状态下向上部电极6与下部电极2之间施加电压时的以往的光电转换元件的I-V特性的一个例子。以往的光电转换元件例如具有不具备本实施方式的电荷阻挡层5的构成,即使在向光电转换元件施加低的偏压的情况下,电子也基本上不被蓄积在光电转换元件内,而是由上部电极6捕集。

[0125] 具体而言,如图6所示,就以往的光电转换元件而言,没有如前所述的由蓄积于光电转换层4与电荷阻挡层5的界面的电荷所致的电场缓解效果,从0V附近起光电流密度急剧地增加。因此,就以往的光电转换元件的光电流特性而言,实质上不具有如上所述的第一电压范围,或者即使在具有第一电压范围的情况下宽度也非常窄。因此,在低灵敏度的摄像中,在因空穴由下部电极2捕集而使下部电极2的电位变高、偏压变小的情况下,光电流密度急剧地变化,对于光的入射量而言的输出的线性度特性大幅度降低。与此相对,本实施方式的光电转换元件10由于具有如上所述的光电流特性,即,具备具有0.5V以上的宽度的第一电压范围,因此即使是低灵敏度的摄像,也能够抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低,并且能够维持足够的饱和信号量。

[0126] [摄像装置]

[0127] 以下,使用图7及图8对本实施方式的摄像装置进行说明。图7是示出安装有使用了图1所示的光电转换元件10的光电转换部10A的摄像装置100的电路构成的一个例子的图。另外,图8是示出本实施方式的摄像装置100中的像素24的器件结构的一个例子的示意剖视图。

[0128] 如图7及图8所示,本实施方式的摄像装置100具备半导体基板40和多个像素24,多个像素24各自包含设置于半导体基板40的电荷检测电路35、设置于半导体基板40上的光电转换部10A及与电荷检测电路35和光电转换部10A电连接的电荷蓄积节点34。多个像素24的光电转换部10A包含上述光电转换元件10。即,多个像素24各自具备上部电极6、下部电极2、光电转换层4、电荷阻挡层5、电荷阻挡层3和电荷蓄积节点34。电荷蓄积节点34为电荷蓄积区域的一个例子。

[0129] 光电转换部10A中,从光对摄像装置100的入射侧起,依次配置有上部电极6、电荷阻挡层5、光电转换层4、电荷阻挡层3及下部电极2。电荷阻挡层5位于光电转换层4的光的入射侧。透射了上部电极6及电荷阻挡层5的光入射到光电转换层4。因此,在光电转换层4的电荷阻挡层5侧容易产生激子。另外,本实施方式中,光对摄像装置100的入射侧是光电转换部10A的与半导体基板40侧相反的一侧。

[0130] 电荷蓄积节点34蓄积在光电转换部10A中得到的电荷,电荷检测电路35检测蓄积于电荷蓄积节点34的电荷。需要说明的是,设置于半导体基板40的电荷检测电路35可以设置于半导体基板40上,也可以直接设置于半导体基板40中。

[0131] 如图7所示,摄像装置100具备多个像素24和周边电路。摄像装置100例如为利用1个芯片的集成电路实现的有机图像传感器,具有包含被二维地排列的多个像素24的像素阵列PA。

[0132] 多个像素24被二维地、即沿行方向及列方向排列在半导体基板40上,形成作为像素区域的感光区域。图7中,示出了像素24以2行2列的矩阵状排列的例子。需要说明的是,图7中,为了图示的方便,省略了用于单独地设定像素24的灵敏度的电路(例如像素电极控制

电路)的图示。另外,摄像装置100也可以为线传感器。该情况下,多个像素24也可以被一维地排列,需要说明的是,本说明书中,所谓行方向及列方向,是指行及列各自延伸的方向。即,图7中,纸面的纵向为列方向,横向为行方向。

[0133] 如图7及图8所示,各像素24具备光电转换部10A和与电荷检测电路35电连接的电荷蓄积节点34。电荷检测电路35包含放大晶体管21、复位晶体管22和地址晶体管23。

[0134] 光电转换部10A具备作为像素电极设置的下部电极2及作为与像素电极对置的对置电极设置的上部电极6。光电转换部10A包含上述的光电转换元件10。经由对置电极信号线26向上部电极6供给用于施加规定的偏压的电压。

[0135] 下部电极2与放大晶体管21的栅极21G连接,由下部电极2捕集的信号电荷蓄积在位于下部电极2与放大晶体管21的栅极21G之间的电荷蓄积节点34。本实施方式中,信号电荷为空穴。即,电荷蓄积节点34与下部电极2电连接,蓄积在光电转换层4中生成的激子当中的空穴。

[0136] 蓄积在电荷蓄积节点34的信号电荷作为与信号电荷的量对应的电压而被施加于放大晶体管21的栅极21G。放大晶体管21将该电压放大,作为信号电压利用地址晶体管23选择性地读出。复位晶体管22的源极/漏极连接于下部电极2,将蓄积在电荷蓄积节点34的信号电荷复位。换言之,复位晶体管22将放大晶体管21的栅极21G及下部电极2的电位复位。

[0137] 为了在多个像素24中选择性地进行上述的动作,摄像装置100具有电源布线31、垂直信号线27、地址信号线36和复位信号线37,这些线分别连接于各像素24。具体而言,电源布线31连接于放大晶体管21的源极/漏极,垂直信号线27连接于地址晶体管23的源极/漏极。地址信号线36连接于地址晶体管23的栅极23G。另外,复位信号线37连接于复位晶体管22的栅极22G。

[0138] 周边电路包含电压供给电路19、垂直扫描电路25、水平信号读出电路20、多个列信号处理电路29、多个负载电路28和多个差动放大器32。

[0139] 电压供给电路19经由对置电极信号线26与上部电极6电连接。电压供给电路19通过向上部电极6供给电压而向上部电极6与下部电极2之间提供电位差。在信号电荷为空穴的情况下,电压供给电路19向上部电极6供给使得上部电极6的电位高于下部电极2的电位的电压。需要说明的是,在信号电荷为电子的情况下,电压供给电路19向上部电极6供给使得上部电极6的电位低于下部电极2的电位的电压。

[0140] 如后详细所说明的那样,通过将从电压供给电路19向上部电极6供给的电压在相互不同的多个电压之间切换,可控制光电转换部10A的灵敏度。电压供给电路19并不限于特定的电源电路,可以是生成规定的电压的电路,也可以是从其它电源供给的电压转换为规定的电压的电路。需要说明的是,摄像装置100也可以不具备电压供给电路19。例如,也可以从外部的电源向上部电极6供给电压。

[0141] 垂直扫描电路25连接于地址信号线36及复位信号线37,以行单位选择配置于各行的多个像素24,进行信号电压的读出及下部电极2的电位的复位。作为源极跟随器电源的电源布线31向各像素24供给规定的电源电压。水平信号读出电路20与多个列信号处理电路29电连接。列信号处理电路29经由与各列对应的垂直信号线27而与配置于各列的像素24电连接。负载电路28与各垂直信号线27电连接。负载电路28和放大晶体管21形成源极跟随器电路。

[0142] 多个差动放大器32与各列对应地设置。差动放大器32的反转输入端子与对应的垂直信号线27连接。另外,差动放大器32的输出端子经由与各列对应的反馈线33而与像素24连接。

[0143] 垂直扫描电路25利用地址信号线36向地址晶体管23的栅极23G施加控制地址晶体管23的导通及截止的行选择信号。由此,读出对象的行被扫描、选择。从被选择的行的像素24向垂直信号线27读出信号电压。另外,垂直扫描电路25经由复位信号线37向复位晶体管22的栅极22G施加控制复位晶体管22的导通及截止的复位信号。由此,成为复位动作的对象的像素24的行被选择。垂直信号线27将从利用垂直扫描电路25选择的像素24读出的信号电压传递给列信号处理电路29。

[0144] 列信号处理电路29进行以相关双采样为代表的杂音抑制信号处理及模拟-数字转换(AD转换)等。

[0145] 水平信号读出电路20从多个列信号处理电路29依次读出信号到水平通用信号线(未图示出)。

[0146] 差动放大器32经由反馈线33而与复位晶体管22的漏极连接。因而,差动放大器32在反转输入端子处接收地址晶体管23的输出值。差动放大器32进行反馈动作以使得放大晶体管21的栅电位为规定的反馈电压。此时,差动放大器32的输出电压值例如为0V或0V附近的正电压。所谓反馈电压,意指差动放大器32的输出电压。

[0147] 如图8所示,像素24包含半导体基板40、电荷检测电路35、光电转换部10A和电荷蓄积节点34(参照图7)。

[0148] 半导体基板40可以为在形成感光区域的一侧的表面设有半导体层的绝缘性基板等,例如为p型硅基板。半导体基板40具有杂质区域21D、21S、22D、22S及23S和用于像素24间的电分离的元件分离区域41。杂质区域21D、21S、22D、22S及23S例如为n型区域。此处,元件分离区域41设置于杂质区域21D与杂质区域22D之间。由此,抑制在电荷蓄积节点34蓄积的信号电荷的泄漏。需要说明的是,元件分离区域41例如是通过在规定的注入条件下进行受体的离子注入而形成的。

[0149] 杂质区域21D、21S、22D、22S及23S例如为形成于半导体基板40内的扩散区域。如图8所示,放大晶体管21包含杂质区域21S及杂质区域21D和栅极21G。杂质区域21S及杂质区域21D分别作为放大晶体管21的例如源极区域及漏极区域发挥作用。在杂质区域21S与杂质区域21D之间,形成放大晶体管21的沟道区域。

[0150] 同样地,地址晶体管23包含杂质区域23S及杂质区域21S和与地址信号线36连接的栅极23G。该例子中,放大晶体管21及地址晶体管23通过共用杂质区域21S而被相互电连接。杂质区域23S作为地址晶体管23的例如源极区域发挥作用。杂质区域23S具有与图7所示的垂直信号线27的连接。

[0151] 复位晶体管22包含杂质区域22D及22S和与复位信号线37连接的栅极22G。杂质区域22S作为复位晶体管22的例如源极区域发挥作用。杂质区域22S具有与图7所示的复位信号线37的连接。

[0152] 在半导体基板40以覆盖放大晶体管21、地址晶体管23及复位晶体管22的方式层叠有层间绝缘层50。

[0153] 另外,在层间绝缘层50中,可以配置布线层(未图示出)。布线层例如由铜等金属形

成,例如可以在其一部分包含上述的垂直信号线27等布线。层间绝缘层50中的绝缘层的层数及配置于层间绝缘层50中的布线层中含有的层数可以任意地设定。

[0154] 在层间绝缘层50中,配置有与复位晶体管22的杂质区域22D连接的接触插塞53、与下部电极2连接的接触插塞51以及将接触插塞51、接触插塞54和接触插塞53连接的布线52。由此,复位晶体管22的杂质区域22D与放大晶体管21的栅极21G电连接。在图8所例示的构成中,接触插塞51、53及54、布线52、放大晶体管21的栅极21G以及复位晶体管22的杂质区域22D构成电荷蓄积节点34的至少一部分。

[0155] 电荷检测电路35检测由下部电极2捕集的信号电荷,输出信号电压。电荷检测电路35包含放大晶体管21、复位晶体管22和地址晶体管23,被形成于半导体基板40。

[0156] 放大晶体管21包含形成于半导体基板40内并分别作为漏极及源极发挥作用的杂质区域21D及杂质区域21S、形成于半导体基板40上的栅绝缘层21X和形成于栅绝缘层21X上的栅极21G。

[0157] 复位晶体管22包含形成于半导体基板40内并分别作为漏极及源极发挥作用的杂质区域22D及杂质区域22S、形成于半导体基板40上的栅绝缘层22X和形成于栅绝缘层22X上的栅极22G。

[0158] 地址晶体管23包含形成于半导体基板40内并分别作为漏极及源极发挥作用的杂质区域23S及23D、形成于半导体基板40上的栅绝缘层23X和形成于栅绝缘层23X上的栅极23G。杂质区域23S与放大晶体管21和地址晶体管23串联。

[0159] 在层间绝缘层50上,配置有上述的光电转换部10A。换言之,本实施方式中,构成像素阵列PA的多个像素24形成于半导体基板40上。此外,在半导体基板40上二维地配置的多个像素24形成感光区域。相连接的两个像素24间的距离(即像素间距)例如可以为 $2\mu\text{m}$ 左右。

[0160] 光电转换部10A具备上述的光电转换元件10的结构。

[0161] 在光电转换部10A的上方,形成有滤色片60,在其上方形成有微透镜61。滤色片60例如作为由布图得到的芯载滤色片形成,使用分散有染料或颜料的感光性树脂等。微透镜61例如作为芯载微透镜形成,使用紫外线感光材料等。

[0162] 摄像装置100可以使用一般的半导体制造工艺。特别是在使用硅基板作为半导体基板40的情况下,可以通过利用各种硅半导体工艺来制造。

[0163] 摄像装置100可以以将多个像素24例如按照像素行地依次曝光而读出信号的卷帘快门方式来进行动作,也可以以将多个像素24的曝光期间统一的全局快门方式来进行动作。在以卷帘快门方式来进行动作的情况下,电压供给电路19例如在摄像时在向上部电极6供给使光电转换部10A产生灵敏度的电压的同时,按照像素行地依次进行信号电荷的读出动作。另外,在以全局快门方式进行动作的情况下,电压供给电路19例如在曝光期间向上部电极6供给用于以低灵敏度或高灵敏度进行摄像的电压,在非曝光期间向上部电极6供给使光电转换部10A不产生灵敏度的电压。在该非曝光期间,按照像素行地依次进行信号电荷的读出动作。需要说明的是,摄像装置100的读出动作并不限于此种动作,可以应用公知的摄像装置的读出动作。

[0164] 需要说明的是,摄像装置100所检测的信号电荷也可以是电子。该情况下,与下部电极2电连接的电荷蓄积节点34蓄积电子。图9是本实施方式的另一个光电转换元件的示例性能带图。图9中,各层的能带以矩形表示。另外,图9中,将电子用黑圆点表示,将空穴用白

圆点表示,示意性地示出了电子及空穴的动作的一部分。需要说明的是,图9中,虽然供体性半导体材料4A的能带与受体性半导体材料4B的能带被沿横向错开地图示,但是这是为了容易观察,并不意味着供体性半导体材料4A和受体性半导体材料4B在光电转换层4的厚度方向上分开地分布。另外,虽然将受体性半导体材料4B的能带以虚线的矩形表示,但是这也是为了容易观察,并非有意与实线的矩形区别。

[0165] 图9中,作为本实施方式的摄像装置中的光电转换元件的另一个例子,示出了取代上述的光电转换元件10中的电荷阻挡层3及电荷阻挡层5而具备电荷阻挡层3A及电荷阻挡层5A的光电转换元件的能带。电荷阻挡层5A为第一电荷阻挡层的一个例子,电荷阻挡层3A为第二电荷阻挡层的一个例子。

[0166] 电荷阻挡层3A以阻挡与信号电荷相反极性的电荷的方式构成。如图9所示,电荷阻挡层3A的电离势例如为光电转换层4的供体性半导体材料4A的电离势以下。电荷阻挡层3A抑制与信号电荷相反极性的电荷(具体而言是空穴)从下部电极2向光电转换层4的注入。由此,能够减少对SN比造成不良影响的杂信号。

[0167] 另外,电荷阻挡层5A以阻挡与信号电荷相反极性的电荷的方式构成。电荷阻挡层5A的电离势大于供体性半导体材料4A的电离势。另外,电荷阻挡层5A的电离势可以比供体性半导体材料4A的电离势大1eV以上。

[0168] 通过设置此种具有比供体性半导体材料4A的电离势大的电离势的电荷阻挡层5A,可以将光电转换层4中生成的空穴蓄积在光电转换层4与电荷阻挡层5A的界面。特别是在电荷阻挡层5A的电离势比供体性半导体材料4A的电离势大1eV以上的情况下,易于将光电转换层4中生成的空穴蓄积在光电转换层4与电荷阻挡层5A的界面。

[0169] 另外,电荷阻挡层5A的电子亲和力例如为受体性半导体材料4B的电子亲和力以上。由此,电荷阻挡层5A抑制信号电荷(具体而言是电子)从上部电极6向光电转换层4的注入。由此,能够减少对SN比造成不良影响的由暗电流所致的杂信号。

[0170] 电荷阻挡层3A及电荷阻挡层5A的厚度例如与上述的电荷阻挡层3及电荷阻挡层5相同。另外,电荷阻挡层5A的可见光区域中的光的透射率例如与上述的电荷阻挡层5相同。

[0171] [摄像装置的动作]

[0172] 下面,在参照图5及图10的同时对摄像装置100的动作进行说明。此处,对使用空穴作为信号电荷的情况进行说明。

[0173] 图10是示出本实施方式的像素24的示意性电路构成的一部分的图。图10中,为了使说明简单,电荷蓄积节点34经由电容接地,像素24中含有的一部分的构成要素被示出。另外,对将电荷蓄积节点34的电压 V_c 在曝光前的初始状态下复位为基准电压 V_{ref} 的情况进行说明。基准电压 V_{ref} 例如为0V,但是只要是能够在电荷蓄积节点34蓄积空穴的电压就行,没有特别限制。

[0174] 首先,对通常的曝光时(高灵敏度的摄像)的动作进行说明。在通常的曝光时,电压供给电路19向上部电极6施加例如偏压 V_o 比使用图5来说明的第二电压范围高、变为使得光电流密度实质上不发生变化的电压的电压 V_2 。初始状态下,由于偏压 $V_o = V_2 - V_{ref}$,因此在基准电压 V_{ref} 为0V的情况下,电压 V_2 是比第二电压范围高、光电流密度实质上不发生变化的电压。例如,在光电转换层4由有机材料构成的情况下,电压 V_2 为10V左右。

[0175] 若在该状态下向各像素24的光电转换部10A照射光,则与朝向光电转换部10A的入

射光量对应地因光电转换而产生空穴-电子对。所生成的空穴因上部电极6与下部电极2的电位差而向下部电极2移动,蓄积于电荷蓄积节点34。由此,电荷蓄积节点34的电压 V_c 从基准电压 V_{ref} 增大。由于各像素24处的入射光量不同,因此电压 V_c 的值也根据各像素24的不同而不同。另外,就没有光入射的像素24而言,由于不产生空穴-电子对,因此电压 V_c 保持基准电压 V_{ref} 不变。由于偏压 $V_o = V_2 - V_c$,因此在每个像素24处施加于光电转换部10A的偏压 V_o 会不同。但是,在通常的曝光时,电压 V_2 为比第二电压范围高的电压,相对于电压而言光电流密度基本上不发生变化,因此即使偏压 V_o 不同,对光电流密度的影响也小。

[0176] 下面,对电性地减光了的状态下的曝光时(低灵敏度的摄像)进行说明。在电性地减光了的状态下的曝光时,电压供给电路19例如向上部电极6施加偏压 V_o 变为使用图5来说明的第一电压范围的电压那样的电压 V_1 。在曝光前的初始状态下,由于偏压 $V_o = V_1 - V_{ref}$,因此在基准电压 V_{ref} 为0V的情况下,电压 V_1 为第一电压范围的电压。该情况下也与通常的曝光时同样,与所入射的光量对应的空穴蓄积于电荷蓄积节点34,电荷蓄积节点34的电压 V_c 的值根据各像素24的不同而不同。即,由于偏压 $V_o = V_1 - V_c$,因此在每个像素24处施加于光电转换部10A的偏压 V_o 会不同。本实施方式中,由于在第一电压范围中具有光电流密度相对于电压的变化小的特性,因此即使在每个像素24处偏压 V_o 不同,光电流密度的波动也小。即,意味着摄像装置100的对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低小。

[0177] 另外,若施加于光电转换部10A的偏压 V_o 变为0V,则不产生光电流。即,由于偏压 $V_o = V_1 - V_c$,因此 $V_1 = V_c$ 的状态成为作为摄像装置100的饱和信号量。本实施方式中,由于第一电压范围的宽度为0.5V以上,因此通过将第一电压范围的上限附近的电压设定为电压 V_1 ,摄像装置100可以具有足够的饱和信号量。收于第一电压范围内的电压 V_c 的值的波动相当于动态范围的宽度。例如,若第一电压范围的宽度为0.5V以上,则在转换增益为 $50\mu V/e^-$ 的摄像装置中,能够确保相当于人眼的80dB以上的动态范围。

[0178] 曝光后,利用包含放大晶体管21的电荷检测电路35读出与蓄积于电荷蓄积节点34的空穴的量对应的信号。

[0179] 另一方面,在光电转换部具有如图6所示的光电流特性的情况下,由于不具有上文中所说明的第一电压范围,因此在电性地减光了的状态下的曝光时,无法抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低,另外,无法具有足够的饱和信号量。与此相对,本实施方式的摄像装置100中,由于光电转换部10A具备具有如上所述的第一电压范围的光电流特性,因此在调整灵敏度地进行摄像的情况下,即使是低灵敏度的摄像,也能够抑制对于光的入射量而言的输出的线性度特性的降低,并且能够维持足够的饱和信号量。

[0180] 需要说明的是,就上述的摄像装置100的动作而言,电压供给电路19对上部电极6施加电压,由此控制偏压 V_o ,调整灵敏度,但是并不限于此。例如,摄像装置100也可以取代电压供给电路19而具备能够变更基准电压 V_{ref} 的大小的电压供给电路。可以不变更向上部电极6施加的电压,而是由该电压供给电路在低灵敏度的摄像时和高灵敏度的摄像时将基准电压 V_{ref} 变更为彼此不同的电压,由此来控制偏压 V_o 。

[0181] 实施例

[0182] 以下,利用实施例对本公开的摄像装置中所具备的光电转换元件进行具体的说明,但是本公开并非仅由以下的实施例进行任何的限定。具体而言,制作本公开的实施方式的摄像装置中具备的光电转换元件及用于特性比较的光电转换元件,测定出电流-电压特

性。

[0183] (光电转换元件的制作)

[0184] 制作出实施例及比较例的光电转换元件。

[0185] [实施例1]

[0186] 使用形成有TiN膜的基板作为支承基板。将功函数为4.7eV的TiN作为下部电极,在下部电极上利用真空蒸镀法形成9,9'-[1,1'-联苯]-4,4'-二基双[3,6-双(1,1-二甲基乙基)]-9H-咔唑的膜,由此形成第二电荷阻挡层。此时所得的第二电荷阻挡层的膜厚为50nm。

[0187] 然后,在第二电荷阻挡层上,使用作为供体性半导体材料的亚酞菁和作为受体性半导体材料的富勒烯C60作为光电转换层的材料并利用真空蒸镀法进行共蒸镀,形成光电转换层。供体性半导体材料与受体性半导体材料的重量比为1:3。另外,此时所得的光电转换层的膜厚约为500nm。另外,作为亚酞菁,使用具有硼(B)作为中心金属并对B配位有氯化物离子作为配体的亚酞菁。

[0188] 然后,在光电转换层上隔着金属制掩模板(shadow mask)利用真空蒸镀法蒸镀作为第一电荷阻挡层的材料的1,3-双(3-(二苯基磷酰基)苯基)苯以使之达到5nm,由此形成第一电荷阻挡层。

[0189] 然后,在第一电荷阻挡层上利用溅射法以30nm的膜厚形成ITO膜作为上部电极后,进一步利用原子层堆积法在上部电极上形成 Al_2O_3 膜作为密封膜,由此得到光电转换元件。

[0190] [比较例1]

[0191] 除了不形成第一电荷阻挡层、而在光电转换层上直接形成上部电极以外,进行与实施例1同样的工序,得到光电转换元件。

[0192] (材料的电离势及电子亲和力的测定)

[0193] 对实施例1及比较例1中使用的各材料测定出电离势及电子亲和力。

[0194] 关于电离势的测定,准备在形成有ITO膜的玻璃基板上形成实施例1及比较例1中使用的各材料的膜的试样。然后,在大气中使用光电子分光装置(AC-3、理研计器制)来测定改变紫外线照射的能量时的光电子数,将开始检测出光电子的能量位置设定为电离势。

[0195] 关于电子亲和力的测定,首先,准备在石英基板上形成有实施例1及比较例1中使用的各材料的膜的试样。然后,对所准备的试样,使用分光光度计(U4100、Hitachi High Technology制)测定吸收光谱,根据所得的吸收光谱的吸收端的结果,算出光学带隙。通过对由上述电离势的测定得到的电离势与所算出的光学带隙的减法运算来估算出电子亲和力。

[0196] 将实施例1及比较例1中使用的各材料的电离势及电子亲和力示于表1中。

[0197] 表1

[0198]

层		材料	电离势	电子亲和力
			[eV]	[eV]
第二电荷阻挡层		9,9'-[1,1'-联苯]-4,4'-二基双[3,6-双(1,1-二甲基乙基)]-9H-咔唑	5.8	2.7
光电转换层	受体性半导体材料	C60 富勒烯	6.2	4.2
	供体性半导体材料	亚酞菁	5.5	3.4
第一电荷阻挡层		1,3-双(3-(二苯基磷酰基)苯基)苯	6.9	2.8

[0199] 如表1所示,在实施例1的光电转换元件中,第一电荷阻挡层的电子亲和力小于受体性半导体材料的电子亲和力,更具体而言,比受体性半导体材料的电子亲和力小1eV以上。

[0200] (电流-电压特性的测定)

[0201] 对实施例1及比较例1的光电转换元件测定出明时及暗时的电流密度。在电流密度的测定中,使用半导体器件参数分析仪(B1500A,Keysight Technology公司制)。具体而言,改变向光电转换元件的一对电极间、即上部电极与下部电极之间施加的偏压(电位差 ΔV),测定出明时及暗时的电流-电压特性。另外,以使上部电极的电位高于下部电极的电位的方式施加偏压。明时的光的照射强度设定为1000勒克斯。

[0202] 将比较例1的向光电转换元件施加偏压时的明时的电流-电压特性示于图11中。另外,将实施例1的向光电转换元件施加偏压时的明时的电流-电压特性示于图12中。另外,将实施例1的向光电转换元件施加偏压时的明时及暗时的电流-电压特性示于图13中。需要说明的是,图13示出了第一电压范围附近的实施例1的光电转换元件的电流-电压特性。

[0203] 图11至图13中,纵轴表示经过归一化的绝对值计的电流密度,横轴表示第一电极与第二电极的电位差 ΔV (偏压)。另外,图11至图13中,电流密度以经过归一化的任意单位示出,将在提高了偏压的情况下光电流密度达到饱和时的光电流密度值设定为1。具体而言,图11中,示出了在比较例1的光电转换元件中将电位差 ΔV 为8V时的光电流密度值设定为1而进行了归一化的电流密度。另外,图12及图13中,示出了在实施例1的光电转换元件中将电位差 ΔV 为10V时的光电流密度值设定为1而进行了归一化的电流密度。另外,图13中,黑圆点的绘点表示被照射了光的状态的电流-电压特性,白圆点的绘点表示没有被照射光的状态的电流-电压特性。

[0204] 如图11所示,就不具备第一电荷阻挡层的比较例1的光电转换元件而言,从0V附近起光电流密度急剧地增加。这可以认为是因为,由于在比较例1的光电转换元件中不具备第一电荷阻挡层,因此即使是低偏压,在光电转换层中生成的电子也会由上部电极捕集。

[0205] 另一方面,如图12及图13所示,就具备第一电荷阻挡层的实施例1的光电转换元件而言,直到偏压为5V附近为止,光电流密度的增加小。这样一来,在实施例1的光电转换元件的光电流特性中,与光电流密度急剧地增加的第二电压范围相比,光电流密度相对于电压

的变化率小的第一电压范围遍及0.5V以上的范围。这可以认为是因为,实施例1的光电转换元件具备具有比受体性半导体材料的电子亲和力小的电子亲和力的第一阻挡层,由此在比较低的偏压下,在光电转换层与第一电荷阻挡层的界面蓄积电子,因电场缓解效果等而使光电流不易流过。

[0206] 另外,图13中,还利用虚线一并示出了在没有被照射光的状态下向上部电极与下部电极之间施加电压时的实施例1的光电转换元件的I-V特性的一个例子。即,以虚线表示的曲线图中的电流密度是与实施例1的光电转换元件中在没有被照射光的状态下流过的电流对应的暗电流密度。如图13所示,在实施例1的光电转换元件的光电流特性中,第一电压范围中的光电流密度大于暗电流密度。

[0207] 根据以上说明,实施例1的光电转换元件具备具有第一电压范围和第二电压范围的光电流特性。因此,就实施例1的光电转换元件而言,能够使用第一电压范围的偏压进行摄像。

[0208] 以上对本公开的光电转换元件及摄像装置基于实施方式及实施例进行了说明,但是本公开并不限于这些实施方式及实施例。只要不脱离本公开的主旨,对实施方式及实施例实施了本领域人员想到的各种变形的方式、以及将实施方式及实施例的一部分的构成要素组合而构建的其它方式也包含于本公开的范围中。

[0209] (其它1)

[0210] 本公开的实施方式的变形例也可以是如下所示的那些。

[0211] 一种光电转换元件,其具备:将光转换为信号电荷的光电转换层;捕集上述信号电荷的第一电极;第二电极;和位于上述光电转换层与上述第二电极之间且包含第一电荷阻挡材料的第一电荷阻挡层,其中,

[0212] 上述光电转换层设置于上述第一电极与上述第二电极之间,

[0213] 上述第一电荷阻挡层以阻挡与上述信号电荷的极性相反的极性的电荷的方式构成,

[0214] 在向上述光电转换层照射具有规定照度的光时,对于向上述第一电极与上述第二电极之间施加的电压而言的上述光电转换元件的光电流的特性显示出第一电压范围和第二电压范围,

[0215] 与上述第一电压范围中含有的第一电压对应的第一光电流密度小于与上述第二电压范围中含有的第二电压对应的第二光电流密度,

[0216] 上述第一电压小于上述第二电压,

[0217] 与上述第一电压范围中含有的多个第一电压对应的多个光电流密度之差相对于上述多个第一电压之差的比率小于与上述第二电压范围中含有的多个第二电压对应的多个光电流密度之差相对于上述多个第二电压之差的比率,

[0218] 上述第一电压范围的最大电压与上述第一电压范围的最小电压之差的绝对值为0.5V以上。

[0219] 上述第一电压范围可以连续。上述第二电压范围也可以连续。上述第一电压可以为上述第一电压范围的上述最大电压。上述第二电压可以为上述第二电压范围的最小电压。

[0220] 产业上的可利用性

[0221] 本公开的光电转换元件及摄像装置可以应用于医疗用照相机、监视用照相机、车载用照相机、测距照相机、显微镜照相机、无人机用照相机、机器人用照相机等各种照相机系统及传感器系统。

[0222] 附图标记说明

[0223] 1支承基板,2下部电极,3、3A电荷阻挡层,4光电转换层,4A供体性半导体材料,4B受体性半导体材料,5、5A电荷阻挡层,6上部电极,10光电转换元件,10A光电转换部,19电压供给电路,20水平信号读出电路,21放大晶体管,22复位晶体管,23地址晶体管,21D、21S、22D、22S、23S杂质区域,21G、22G、23G栅极,21X、22X、23X栅绝缘层,24像素,25垂直扫描电路,26对置电极信号线,27垂直信号线,28负载电路,29列信号处理电路,31电源布线,32差动放大器,33反馈线,34电荷蓄积节点,35电荷检测电路,36地址信号线,37复位信号线,40半导体基板,41元件分离区域,50层间绝缘层,51、53、54接触插塞,52布线,60滤色片,61微透镜,100摄像装置。

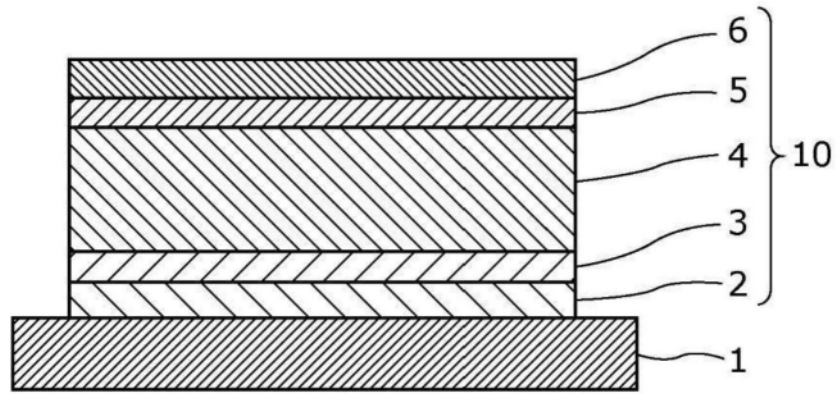


图1

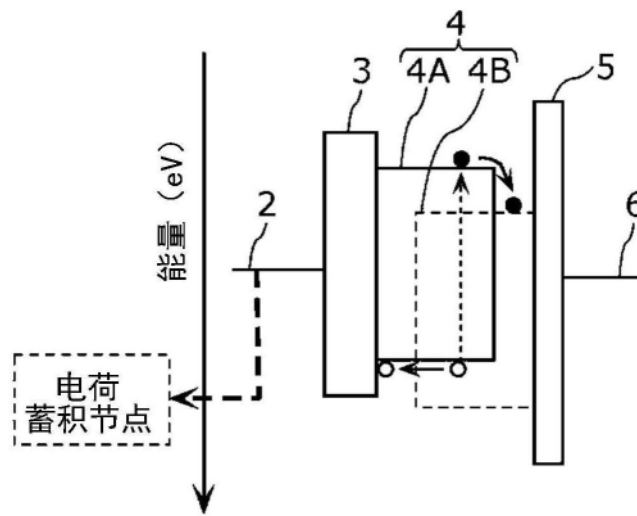


图2

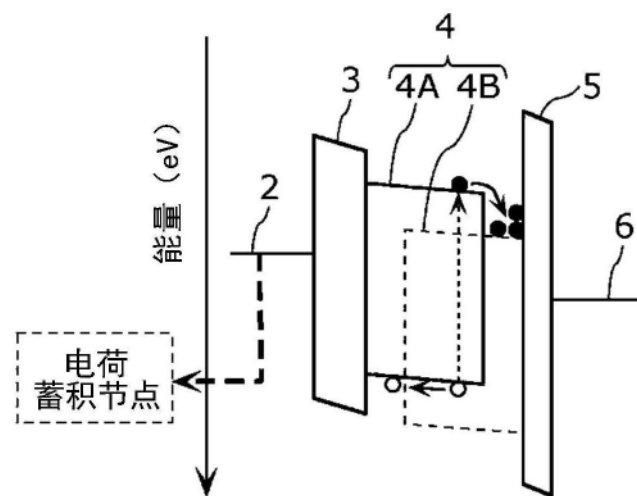


图3

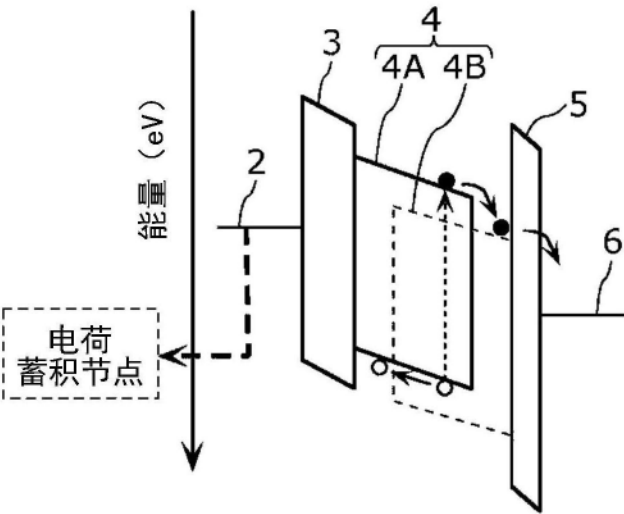


图4

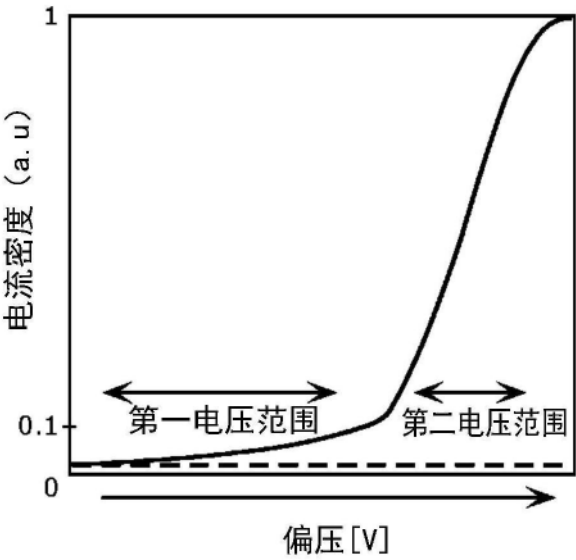


图5

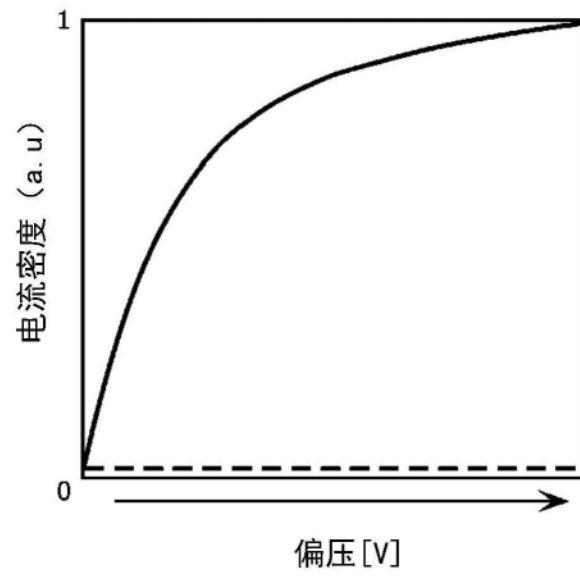


图6

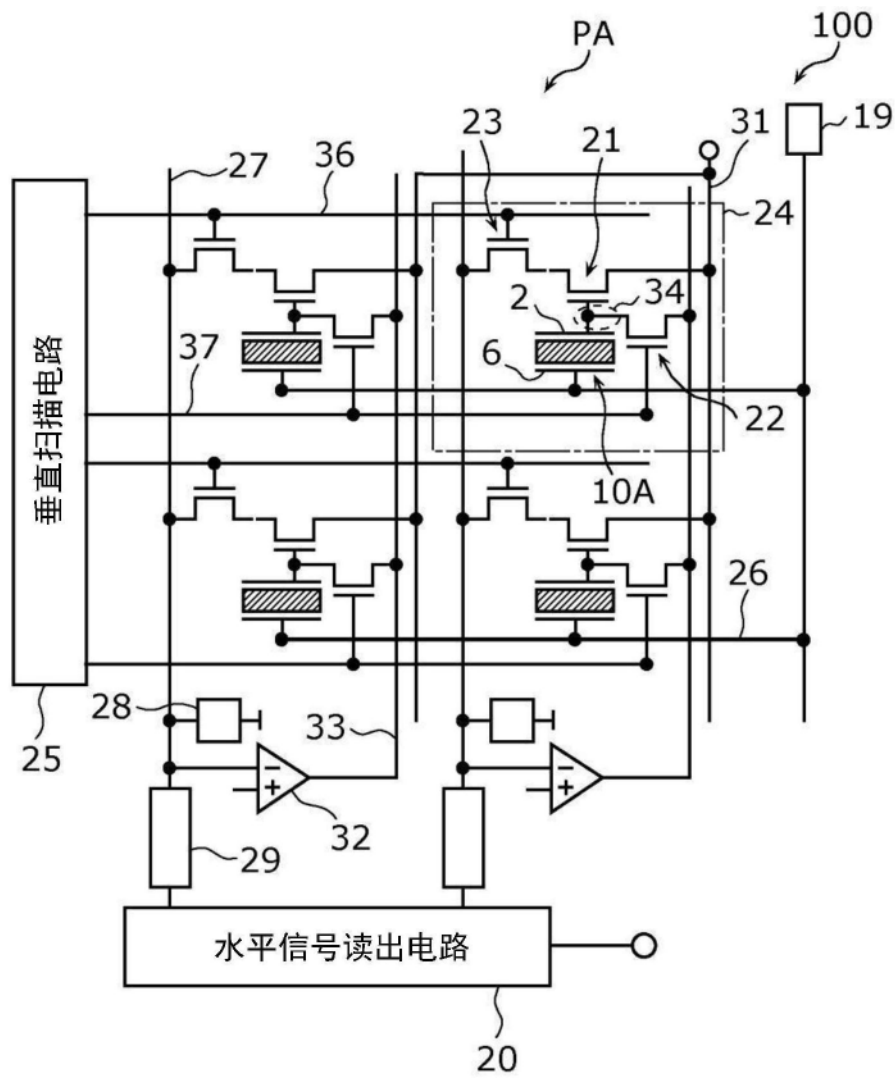


图7

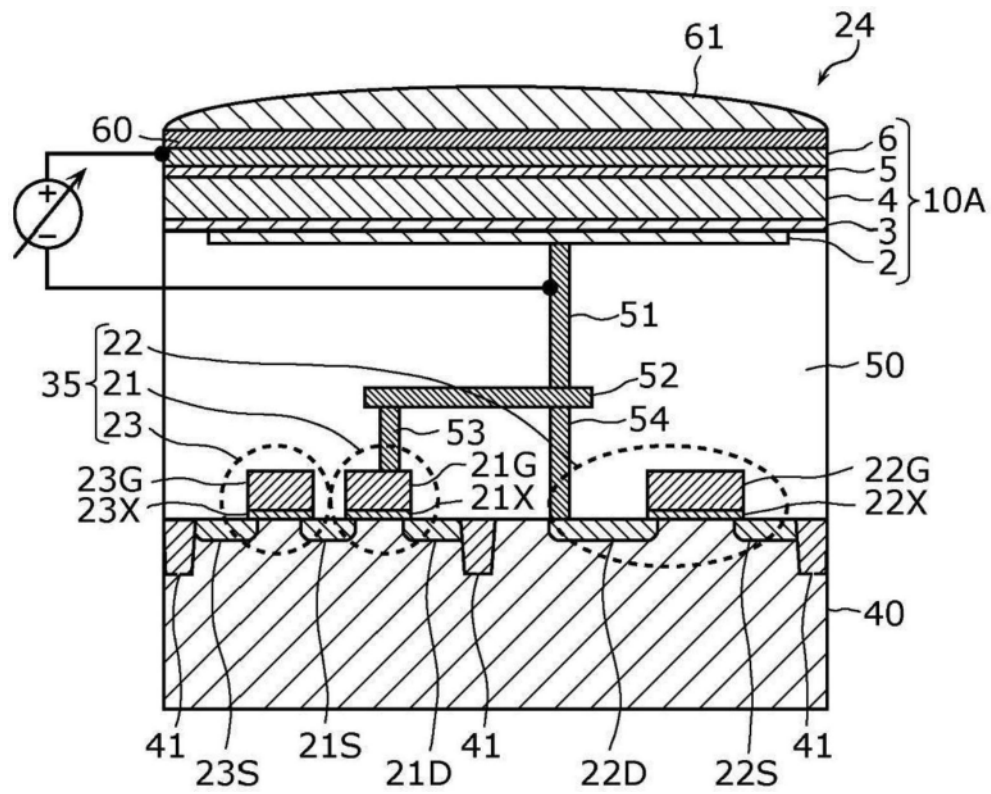


图8

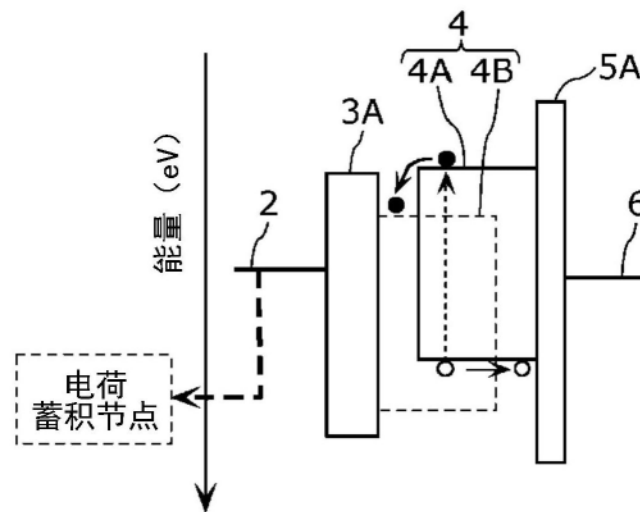


图9

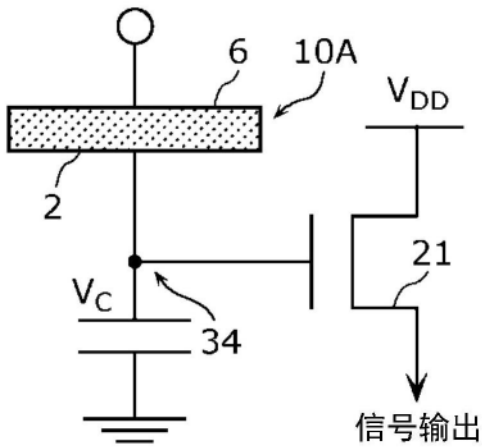


图10

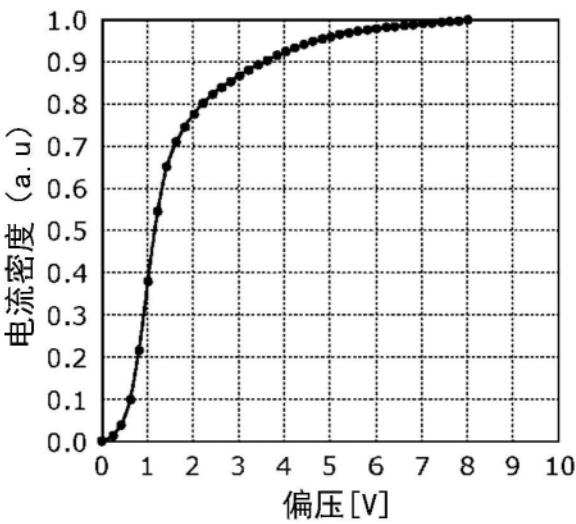


图11

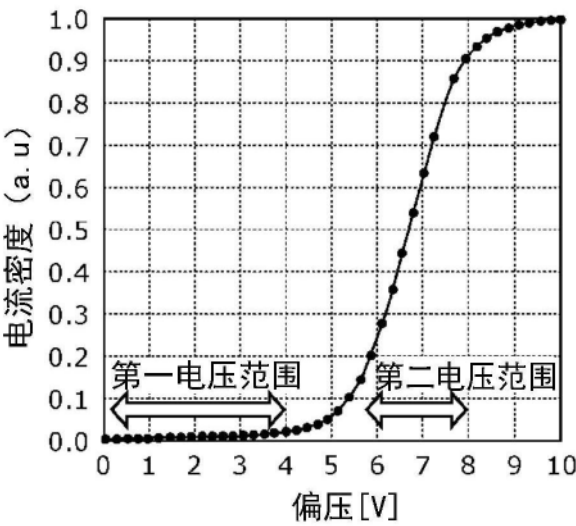


图12

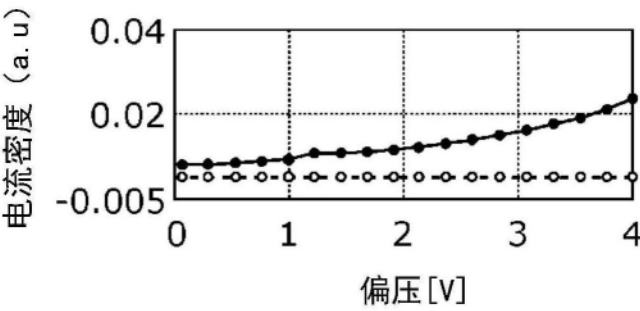


图13