

(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2010-161269

(P2010-161269A)

(43) 公開日 平成22年7月22日(2010.7.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 31/10 (2006.01)	HO 1 L 31/10 A	4 M 1 1 8
HO 1 L 27/146 (2006.01)	HO 1 L 27/14 A	5 F 0 4 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2009-3337 (P2009-3337)  
 (22) 出願日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(71) 出願人 000231464  
 株式会社アルバック  
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地  
 (74) 代理人 100106666  
 弁理士 阿部 英樹  
 (74) 代理人 100102875  
 弁理士 石島 茂男  
 (72) 発明者 根岸 敏夫  
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500 株式会社  
 アルバック内  
 Fターム(参考) 4M118 AA01 AB01 BA05 BA14 CB05  
 CB14 DD09 EA01 FA06  
 5F049 MA01 MB08 NA04 NB05 PA06  
 PA07 PA15 SE04 SS03

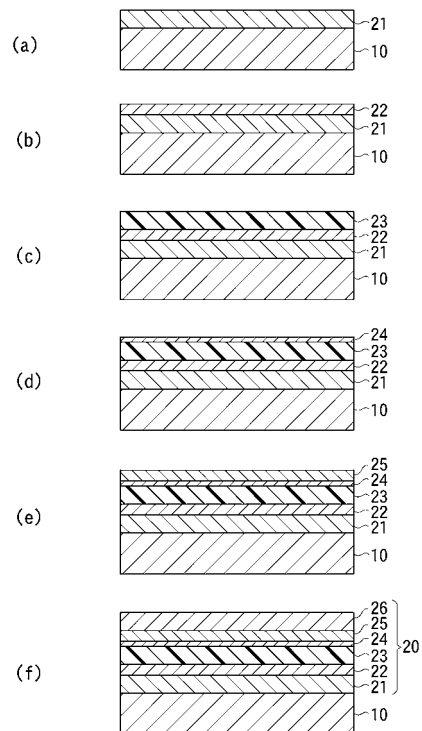
(54) 【発明の名称】 有機光電変換素子及びその製造方法並びに有機光電変換撮像素子

(57) 【要約】

【課題】 光電変換効率を大幅に向上することができる有機光電変換素子を提供する。

【解決手段】 本発明は、画素電極層21、有機光電変換層23、第1の電子ブロック層24、第2の電子ブロック層25及び透明電極層26が順次積層された有機光電変換素子20である。有機光電変換層23は、キナクリドンからなり、第1の電子ブロック層はSnOからなり、第2の電子ブロック層25は、SiO-TiO<sub>2</sub>合金膜からなる。画素電極層21はAlからなるとともに、画素電極層21と有機光電変換層23との間に、仕事関数が3.1eV以上4.3eV以下の希土類元素若しくはチタン族を含むAl合金(又はAl-Li合金)からなるキャリア輸送層22が設けられている。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

画素電極層、有機光電変換層、電子ブロック層及び透明電極層が順次積層された有機光電変換素子であって、

前記電子ブロック層が、 $\text{SnO}$ 単層膜、又は $\text{SnO}$ と $\text{SiO}-\text{TiO}_2$ 合金との積層膜からなる有機光電変換素子。

## 【請求項 2】

前記画素電極層が、 $\text{Al}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ti}$ 、又は $\text{Cu}$ からなるとともに、当該画素電極と前記有機光電変換層との間に、仕事関数が $3.1\text{ eV}$ 以上 $4.3\text{ eV}$ 以下の希土類元素若しくはチタン族を含む $\text{Al}$ 合金、又は仕事関数が $3.1\text{ eV}$ 以上 $4.3\text{ eV}$ 以下の希土類元素若しくはチタン族を含む $\text{Al}-\text{Li}$ 合金からなるキャリア輸送層が設けられている請求項 1 記載の有機光電変換素子。

10

## 【請求項 3】

前記有機光電変換層が、キナクリドンからなる請求項 1 又は請求項 2 のいずれか 1 項記載の有機光電変換素子。

## 【請求項 4】

半導体基板と、

前記半導体基板上に設けられた請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の有機光電変換素子と、

前記有機光電変換素子の画素電極層及び透明電極層間にバイアス電圧を印加するための電源と、

20

前記有機光電変換素子によって生成された信号電荷を蓄積する電荷蓄積ダイオードと、

前記電荷蓄積ダイオードに蓄積された信号電荷を読み取り、出力する $\text{CMOS}$ 読出力回路とを有する有機光電変換撮像素子。

## 【請求項 5】

画素電極層、有機光電変換層、電子ブロック層及び透明電極層を順次積層形成して有機光電変換素子を製造する方法であって、

前記電子ブロック層として、前記有機光電変換層上に $\text{SnO}$ からなる第 1 の電子ブロック層を形成し、さらに、当該第 1 の電子ブロック層上に、 $\text{SiO}-\text{TiO}_2$ 合金からなるターゲットを用い、スパッタリングによって $\text{SiO}-\text{TiO}_2$ 合金からなる第 2 の電子ブ

30

## 【請求項 6】

前記画素電極層が、 $\text{Al}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ti}$ 、又は $\text{Cu}$ からなり、

仕事関数が $3.1\text{ eV}$ 以上 $4.3\text{ eV}$ 以下の希土類元素若しくはチタン族を含む $\text{Al}$ 合金、又は仕事関数が $3.1\text{ eV}$ 以上 $4.3\text{ eV}$ 以下の希土類元素若しくはチタン族を含む $\text{Al}-\text{Li}$ 合金からなるターゲットを用い、スパッタリングによって前記キャリア輸送層を形成する工程を有する請求項 5 記載の有機光電変換素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光電変換部分として有機層を用いた有機光電変換素子の技術に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、例えば、デジタルスチルカメラ、イメージスキャナ等の光電変換撮像素子として、 $\text{CMOS}$ を用いたものが広く知られている。

## 【0003】

このような光電変換撮像素子として、有機光電変換膜を用いた光電変換素子が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

## 【0004】

しかし、このような従来技術においては、バイアス電圧印加時に生ずる暗電流が存在し

50

、この暗電流の値に対する信号電流値（光電変換効率）を大きくすることが困難であるため、ノイズが発生したり感度を高くすることが困難であるという課題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2007-67194号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような従来技術の課題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、光電変換効率を大幅に向上することができる有機光電変換素子を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するためになされた本発明は、画素電極層、有機光電変換層、電子ブロック層及び透明電極層が順次積層された有機光電変換素子であって、前記電子ブロック層が、SnO単層膜、又はSnOとSiO-TiO<sub>2</sub>合金との積層膜からなる有機光電変換素子である。

本発明においては、前記画素電極層が、Al、W、Ti、又はCuからなるとともに、当該画素電極と前記有機光電変換層との間に、仕事関数が3.1eV以上4.3eV以下の希土類元素若しくはチタン族を含むAl合金、又は仕事関数が3.1eV以上4.3eV以下の希土類元素若しくはチタン族を含むAl-Li合金からなるキャリア輸送層が設けられている場合にも効果的である。

20

本発明においては、前記有機光電変換層が、キナクリドンからなる場合にも効果的である。

また、本発明は、半導体基板と、前記半導体基板上に設けられた前述のいずれかの有機光電変換素子と、前記有機光電変換素子の画素電極層及び透明電極層間にバイアス電圧を印加するための電源と、前記有機光電変換素子によって生成された信号電荷を蓄積する電荷蓄積ダイオードと、前記電荷蓄積ダイオードに蓄積された信号電荷を読み取り、出力するCMOS読取出力回路とを有する有機光電変換撮像素子である。

30

また、本発明は、画素電極層、有機光電変換層、電子ブロック層及び透明電極層を順次積層形成して有機光電変換素子を製造する方法であって、前記電子ブロック層として、前記有機光電変換層上にSnOからなる第1の電子ブロック層を形成し、さらに、当該第1の電子ブロック層上に、SiO-TiO<sub>2</sub>合金からなるターゲットを用い、スパッタリングによってSiO-TiO<sub>2</sub>合金からなる第2の電子ブロック層を形成する工程を有するものである。

本発明においては、前記画素電極層が、Al、W、Ti、又はCuからなり、仕事関数が3.1eV以上4.3eV以下の希土類元素若しくはチタン族を含むAl合金、又は仕事関数が3.1eV以上4.3eV以下の希土類元素若しくはチタン族を含むAl-Li合金からなるターゲットを用い、スパッタリングによって前記キャリア輸送層を形成する工程を有する場合にも効果的である。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明の場合、電子ブロック層の材料としてSnO単層膜、又はSnOとSiO-TiO<sub>2</sub>合金との積層膜を用いることによって、バイアス電圧の印加時に微小電流が流れることが可能で、かつ、入射した光によって有機光電変換層において生成された電子に対するブロック性が高い高抵抗率の構成とすることができ、その結果、従来技術と比較して光電変換時に画素電極層側により多くの電子を輸送することができ、光電変換効率を大幅に向上させることができる。

【0009】

50

また、本発明において、画素電極層が Al、W、Ti、又は Cu からなるとともに、画素電極層と有機光電変換層との間に、仕事関数が 3.1 eV 以上 4.3 eV 以下の希土類元素若しくはチタン族を含む Al 合金、又は仕事関数が 3.1 eV 以上 4.3 eV 以下の希土類元素若しくはチタン族を含む Al-Li 合金からなるキャリア輸送層が設けられている場合には、キナクリドンからなる有機光電変換層（仕事関数 = 3.53 ~ 5.73 eV）から画素電極層（例えばアルミニウムの仕事関数 = 4.28 eV）に対して電子を輸送する際の障壁を低くすることができ、これにより光電変換時に有機光電変換層から画素電極層により多くの電子を輸送することができる。

【0010】

また、本発明においては、有機光電変換層上に SnO からなる第 1 の電子ブロック層を形成し、さらに、当該第 1 の電子ブロック層上に、SiO-TiO<sub>2</sub> 合金からなるターゲットを用い、スパッタリングによって SiO-TiO<sub>2</sub> 合金からなる第 2 の電子ブロック層を形成することにより、第 2 の電子ブロック層若しくは透明電極層を形成する際にスパッタによる有機光電変換層への劣化等を確実に防止することができる。

10

【0011】

このように、本発明によれば、光電変換効率が高く、高感度でノイズの少ない光電変換素子及びこれを用いた光電変換撮像素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】本実施の形態の光電変換素子の製造方法を示す断面工程図

20

【図 2】本実施の形態の光電変換撮像素子の全体構成図

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の好ましい実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。

図 1 は、本実施の形態の光電変換素子の製造方法を示す断面工程図、図 2 は、本実施の形態の光電変換撮像素子の全体構成図である。

図 1 (a) に示すように、まず、シリコン基板 10 上に例えば Al (アルミニウム) からなる画素電極層 21 を形成する。

なお、後述するように、このシリコン基板 10 上には、公知の電荷蓄積ダイオード 3 と、CMOS 読取出力回路 4 が設けられている。

30

この場合、画素電極層 21 は、アルミニウムを主体とするターゲットを用い、スパッタリング法によって形成する。

なお、アルミニウムの仕事関数は、4.28 eV である。

本発明の場合、特に限定されることはないが、光透過性及び電気伝導性の確保の観点からは、画素電極層 21 の厚さを 80 ~ 150 nm に設定することが好ましい。

また、本発明の場合、画素電極層 21 の材料としては、上述したアルミニウムの他、W (タングステン)、Ti (チタン)、又は Cu (銅) を用いることもできる。

【0014】

次いで、図 1 (b) に示すように、画素電極層 21 上に、スパッタリング法によってキャリア輸送層 22 を形成する。

40

本発明の場合、特に限定されることはないが、キャリア輸送性を向上させる観点からは、キャリア輸送層 22 を形成するためのターゲットとして、仕事関数が 3.1 eV 以上 4.3 eV 以下の希土類元素若しくはチタン族を含む Al 合金からなるターゲット、又は仕事関数が 3.1 eV 以上 4.3 eV 以下の希土類元素若しくはチタン族を含む Al-Li 合金からなるターゲットを好適に用いることができる。

この場合、ターゲットに含まれる希土類元素としては、イットリウム (Y: 仕事関数 = 3.1 eV) が、キャリア輸送性を特に向上させることが本発明者によって確認されている。

なお、上述した元素を含む Al-Li 合金からなるターゲットを用いた場合、キャリア輸送性を向上させる観点からは、アルミニウムに対してリチウムを 2 ~ 3 重量% 含有させ

50

ることが好ましい。

また、本発明の場合、特に限定されることはないが、光透過性の確保及びキャリア輸送性を向上させる観点からは、キャリア輸送層22の厚さを5~10nmに設定することが好ましい。

【0015】

そして、図1(c)に示すように、キャリア輸送層22上に、キナクリドン(5,12-ジヒドロキノ[2,3-b]アクリジン-7,14-ジオン)からなる有機光電変換層23を、加熱下で真空蒸着によって形成する。

なお、キナクリドンの仕事関数は、3.53~5.73eVである。

本発明の場合、特に限定されることはないが、光透過性及び光電変換性を確保する観点からは、有機光電変換層23の厚さを50~300nmに設定することが好ましい。

10

【0016】

さらに、図1(d)に示すように、有機光電変換層23上に、SnOからなるバリア層(第1の電子ブロック層)24を真空蒸着によって形成する。

本発明の場合、特に限定されることはないが、光透過性及びスパッタバリア性を確保する観点からは、バリア層24の厚さを5~10nmに設定することが好ましい。

【0017】

さらに、図1(e)に示すように、バリア層24上に、例えばSiO-TiO<sub>2</sub>からなる第2の電子ブロック層25を形成する。本実施の形態では、第1の電子ブロック層であるバリア層24と第2の電子ブロック層25の積層体によって電子ブロック層が構成されている。

20

本実施の形態では、SiO-TiO<sub>2</sub>合金からなるターゲットを用い、例えば、DCスパッタリング法によってSiO-TiO<sub>2</sub>合金からなる第2の電子ブロック層25を形成する。

このSiO-TiO<sub>2</sub>合金からなるターゲットは、特に限定されることはないが、電子ブロック性を向上させる観点からは、SiOに対してTiO<sub>2</sub>を1~15重量%含有させることが好ましい。

なお、TiO<sub>2</sub>としては、より活性の大きいアナターゼ型の結晶構造のものをを用いることが好ましい。

また、本発明の場合、特に限定されることはないが、光透過性及び電子ブロック性を確保する観点からは、第2の電子ブロック層25の厚さを5~500nmに設定することが好ましい。

30

【0018】

その後、図1(f)に示すように、第2の電子ブロック層25上にITOからなる透明電極層26を形成する。

本実施の形態では、ITOターゲットを用い、スパッタリング法によってITOからなる透明電極層26を形成する。

また、本発明の場合、特に限定されることはないが、90%以上の光透過性を確保する観点からは、透明電極層26の厚さを80~150nmに設定することが好ましい。

以上説明した工程により、目的とする光電変換素子20が得られる。

40

一方、本発明では、有機光電変換層23上に、SnO単体からなる膜(図示せず)を真空蒸着によって形成し、このSnO膜を電子ブロック層とすることもできる。

この場合、特に限定されることはないが、光透過性及び電子ブロック性を確保する観点からは、SnO単層膜からなる電子ブロック層の厚さを5~10nmに設定することが好ましい。

【0019】

図2に示すように、本実施の形態の光電変換撮像素子1は、負の電極側が接地された直流電源2の正の電極側から光電変換素子20の透明電極層26に対して負のバイアス電圧を印加するように構成されている。

また、光電変換素子20の画素電極層21には、電荷蓄積ダイオード3が接続され、こ

50

の電荷蓄積ダイオード 3 は接地されている。

また、電荷蓄積ダイオード 3 には、CMOS 読取出力回路 4 が接続されている。

このような構成を有する本実施の形態において、透明電極層 2 6 に対して光を照射すると、入射した光が第 2 の電子ブロック層 2 5 及びバリア層 2 4 を介して有機光電変換層 2 3 に到達する。

#### 【0020】

ここで、有機光電変換層 2 3 に含有するキナクリドンは、緑光の波長領域 (530 nm 近傍) に対して吸収帯を有しており、キナクリドンに吸収された緑光成分は有機光電変換層 2 3 において光電変換され、生成された電荷がキャリア輸送層 2 2 及び画素電極層 2 1 を介して電荷蓄積ダイオード 3 に蓄積される。

10

そして、この蓄積された電荷を信号として CMOS 読取出力回路 4 によって読み取り、例えば表示装置の駆動回路 (図示せず) に出力する。

#### 【0021】

以上述べたように、電子ブロック層の材料として SnO と SiO - TiO<sub>2</sub> 合金との積層膜、又は SnO 単層膜を用いることによって、バイアス電圧の印加時に微小電流が流れることが可能で、かつ、入射した光によって有機光電変換層 2 3 において生成された電子に対するブロック性が高い高抵抗率の構成とすることができ、その結果、光電変換時に従来技術と比較して画素電極層 2 1 側により多くの電子を輸送することができ、光電変換効率を大幅に向上させることができる。

#### 【0022】

20

また、本実施の形態では、画素電極層 2 1 が Al からなるとともに、画素電極層 2 1 と有機光電変換層 2 3 との間に、仕事関数が 3.1 eV 以上 4.3 eV 以下の希土類元素若しくはチタン族を含む Al 合金 (又は Al - Li 合金) からなるキャリア輸送層 2 2 が設けられていることから、キナクリドンからなる有機光電変換層 (仕事関数 = 3.53 ~ 5.73 eV) 2 3 から Al からなる画素電極層 (仕事関数 = 4.28 eV) 2 1 に対して電子を輸送する際の障壁を低くすることができ、これにより光電変換時に有機光電変換層 2 3 から画素電極層 2 1 により多くの電子を輸送することができる。

#### 【0023】

また、本実施の形態では、有機光電変換層 2 3 と第 2 の電子ブロック層 2 5 との間に、第 1 の電子ブロック層として SnO からなるバリア層 2 4 を設けるようにしたことから、第 2 の電子ブロック層 2 5 若しくは透明電極層 2 6 をスパッタリングによって形成する際に有機光電変換層 2 3 に対する劣化等を確実に防止することができる。

30

#### 【0024】

なお、本発明は上述の実施の形態に限られることなく、種々の変更を行うことができる。

例えば、上述の実施の形態においては、有機光電変換層 2 3 の材料としてキナクリドンをういたが、同等の光電変換機能を有するものであれば他の有機材料 (例えば、赤色、青色に対応する材料) を用いることも可能である。

#### 【0025】

この場合、光の三原色用の光電変換素子を上述したようにそれぞれ作成し、これら三種類の光電変換素子を光の入射方向に積層すれば、フルカラー用の光電変換素子を得ることができる。

40

#### 【0026】

さらに、上述の実施の形態では、画素電極層 2 1 と有機光電変換層 2 3 との間にキャリア輸送層 2 2 を設ける場合を例にとって説明したが、本発明は、キャリア輸送層 2 2 を設けない場合であっても、光電変換効率をかなり向上させることができる。

さらにまた、本発明は CMOS をういた光電変換撮像素子以外にも、光電変換素子を用いる種々のデバイスに適用することができる。

ただし、本発明は、CMOS をういた光電変換撮像素子に適用した場合に、高感度で低ノイズ、しかも構成が簡素で安価な固体撮像素子を提供することができるものである。

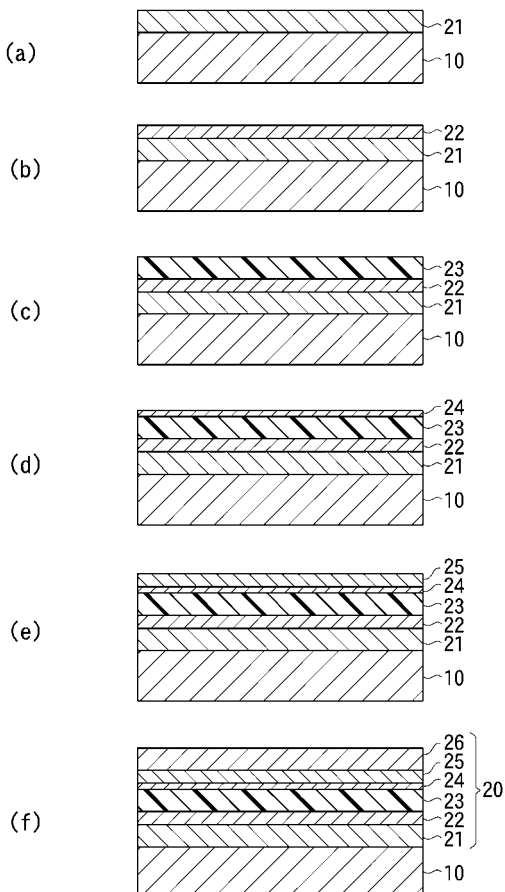
50

【符号の説明】

【0027】

1 ... 光電変換撮像素子、2 ... 直流電源、3 ... 電荷蓄積ダイオード、4 ... CMOS 読取出力回路、10 ... 半導体基板、20 ... 光電変換素子、21 ... 画素電極層、22 ... キャリア輸送層、23 ... 有機光電変換層、24 ... バリア層（第1の電子ブロック層、電子ブロック層）、25 ... 第2の電子ブロック層（電子ブロック層）、26 ... 透明電極層

【図1】



【図2】

