



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105118920 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201510487158. 0

(22) 申请日 2011. 06. 24

(30) 优先权数据

2010-156643 2010. 07. 09 JP

(62) 分案原申请数据

201180032858. 0 2011. 06. 24

(71) 申请人 索尼公司

地址 日本东京

(72) 发明人 二瓶步未 村田昌树 小林典仁

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理

有限责任公司 11290

代理人 曹正建 陈桂香

(51) Int. Cl.

H01L 51/42(2006. 01)

H01L 51/46(2006. 01)

G07D 493/06(2006. 01)

H01L 27/30(2006. 01)

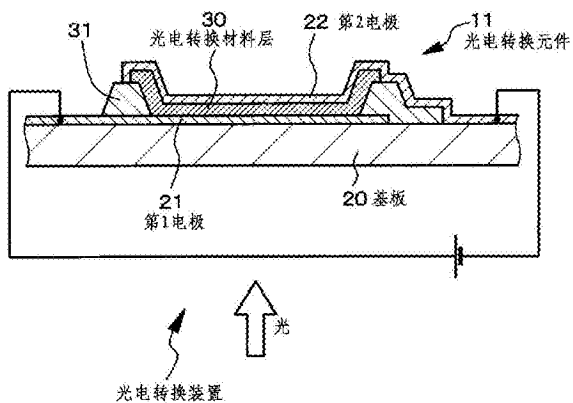
权利要求书4页 说明书18页 附图4页

(54) 发明名称

光电转换元件和固体摄像装置

(57) 摘要

本申请涉及光电转换元件和固体摄像装置。其中,所述光电转换元件包含:彼此分开设置的第一电极和第二电极;以及设置在所述第一电极和所述第二电极间的光电转换区。所述光电转换区包括多个层,所述多个层中的至少一个层由结构式(1)或结构式(2)所示的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物形成。但结构式(1)中的R₃和R₉中的至少一个为除氢以外的取代基,并且结构式(2)中的R₁-R₁₁中的至少一个为除氢以外的取代基。

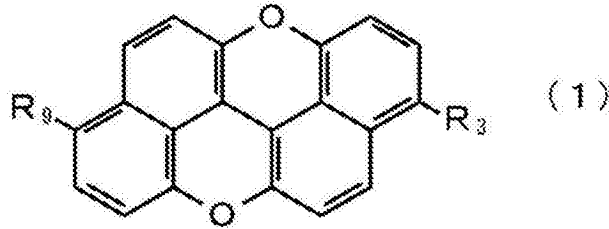


1. 一种光电转换元件,所述光电转换元件包含:

(a-1) 彼此分开设置的第一电极和第二电极;以及

(a-2) 设置在所述第一电极和所述第二电极间的光电转换区,

其中,所述光电转换区包括多个层,并且所述多个层中的至少一个层由下述结构式(1)所示的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物形成:



其中, R_3 和 R_9 中的至少一个为除氢以外的取代基;并且

所述除氢以外的取代基为选自于由如下基团所组成的组中的取代基:烷基基团、环烷基基团、烯基基团、炔基基团、芳基基团、芳基烷基基团、芳香族杂环、杂环基团、烷氧基基团、环烷氧基基团、芳基氧基基团、烷基硫基基团、环烷基硫基基团、芳基硫基基团、烷氧基羰基基团、芳基氧基羰基基团、氨基磺酰基基团、酰基基团、硫代羰基基团、酰基氧基基团、酰胺基基团、氨基甲酰基基团、脲基基团、亚磺酰基基团、烷基磺酰基基团、芳基磺酰基基团、氨基基团、卤素原子、氟代烃基团、氰基基团、异氰基基团、硝基基团、亚硝基基团、羧酸酐基团、氰酸根基团、异氰酸根基团、硫代氰酸根基团、异硫代氰酸根基团、甲酰基基团、硫代甲酰基基团、酰肼基团、羟基基团、硫烷基基团、磺基基团和甲硅烷基基团。

2. 根据权利要求1所述的光电转换元件,其中,光入射侧的电极由透明导电材料形成。

3. 根据权利要求2所述的光电转换元件,其中所述透明导电材料包括:铟锡氧化物、铟氟氧化物、氧化锡、铋锡氧化物、氟锡氧化物、氧化锌、氧化铟-氧化锌、氧化钛、尖晶石型氧化物、和/或具有 $YbFe_2O_4$ 结构的氧化物。

4. 根据权利要求1所述的光电转换元件,其中所述除氢以外的取代基为芳基基团、芳基烷基基团、和/或芳香族杂环。

5. 根据权利要求4所述的光电转换元件,其中所述除氢以外的取代基为苯基基团、萘基基团、联苯基基团、甲基芳基基团、乙基芳基基团、异丙基芳基基团、正丁基芳基基团、对甲苯基基团、对乙基苯基基团、对异丙基苯基基团、4-丙基苯基基团、4-丁基苯基基团、或4-壬基苯基基团。

6. 根据权利要求4所述的光电转换元件,其中所述除氢以外的取代基为吡啶基基团、噻吩基基团、呋喃基基团、哒嗪基基团、嘧啶基基团、吡嗪基基团、三嗪基基团、咪唑基基团、吡唑基基团、噻唑基基团、喹啉基基团或酞嗪基基团。

7. 根据权利要求1所述的光电转换元件,其中所述除氢以外的取代基为烷基基团、烯基基团、和/或炔基基团。

8. 根据权利要求7所述的光电转换元件,其中所述除氢以外的取代基为甲基基团、乙基基团、丙基基团、异丙基基团、叔丁基基团、戊基基团、己基基团、辛基基团、十二烷基基团、乙烯基基团或乙炔基基团。

9. 根据权利要求1所述的光电转换元件,其中所述除氢以外的取代基为环烷基基团和

/ 或杂环。

10. 根据权利要求 9 所述的光电转换元件,其中所述除氢以外的取代基为环戊基基团、环己基基团、吡咯烷基基团、咪唑烷基基团、吗啉基基团、或噁唑烷基基团。

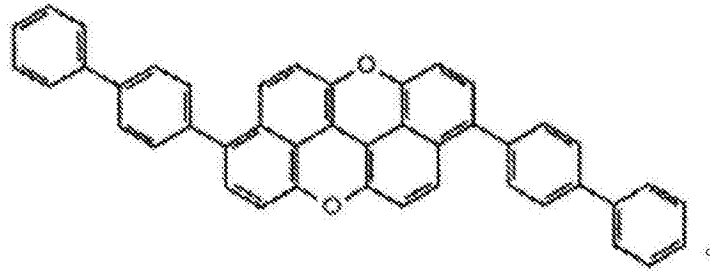
11. 根据权利要求 1 所述的光电转换元件,其中所述除氢以外的取代基为烷氧基基团、环烷氧基基团、和 / 或芳基氧基基团。

12. 根据权利要求 11 所述的光电转换元件,其中所述除氢以外的取代基为甲氧基基团、乙氧基基团、丙氧基基团、戊氧基基团、己氧基基团、环戊基氧基基团、环己基氧基基团、苯氧基基团、或萘基氧基基团。

13. 根据权利要求 1 所述的光电转换元件,其中所述除氢以外的取代基为酰基基团、酰基氧基基团、烷氧基羰基基团、芳基氧基羰基基团、和 / 或硫代羰基基团。

14. 根据权利要求 13 所述的光电转换元件,其中所述除氢以外的取代基为乙酰基基团、乙基羰基基团、丙基羰基基团、环己基羰基基团、辛基羰基基团、2-乙基己基羰基基团、十二烷基羰基基团、苯基羰基基团、萘基羰基基团、吡啶基羰基基团、乙酰基氧基基团、乙基羰基氧基基团、辛基羰基氧基基团、苯基羰基氧基基团、甲基氧基羰基基团、乙基氧基羰基基团、丁基氧基羰基基团、辛基氧基羰基基团、苯基氧基羰基基团、萘基氧基羰基基团、硫代乙酰基基团、乙基硫代羰基基团、丙基硫代羰基基团、环己基硫代羰基基团、辛基硫代羰基基团、2-乙基己基硫代羰基基团、十二烷基硫代羰基基团、苯基硫代羰基基团、萘基硫代羰基基团、吡啶基硫代羰基基团。

15. 根据权利要求 1 所述的光电转换元件,其中所述基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物选自以下化合物组成的组:

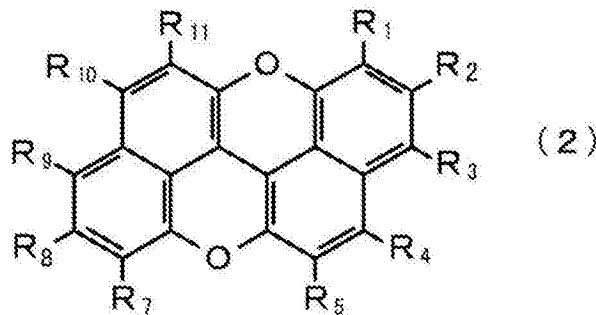


16. 一种光电转换元件,所述光电转换元件包含:

(a-1) 彼此分开设置的第一电极和第二电极;以及

(a-2) 设置在所述第一电极和所述第二电极间的光电转换区,

其中,所述光电转换区包括多个层,并且所述多个层中的至少一个层由下述结构式(2)所示的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物形成:



其中, R_1 - R_{11} 中的至少一个为除氢以外的取代基;并且

所述除氢以外的取代基为选自于由如下基团所组成的组中的取代基:烷基基团、环烷基基团、烯基基团、炔基基团、芳基基团、芳基烷基基团、芳香族杂环、杂环基团、烷氧基基团、环烷氧基基团、芳基氧基基团、烷基硫基基团、环烷基硫基基团、芳基硫基基团、烷氧基羰基基团、芳基氧基羰基基团、氨基磺酰基基团、酰基基团、硫代羰基基团、酰基氧基基团、酰胺基基团、氨基甲酰基基团、脲基基团、亚磺酰基基团、烷基磺酰基基团、芳基磺酰基基团、氨基基团、卤素原子、氟代烃基团、氰基基团、异氰基基团、硝基基团、亚硝基基团、羧酸氰化物基团、氰酸根基团、异氰酸根基团、硫代氰酸根基团、异硫代氰酸根基团、甲酰基基团、硫代甲酰基基团、酰肼基团、羟基基团、硫烷基基团、磺基基团和甲硅烷基基团。

17. 根据权利要求16所述的光电转换元件,其中,光入射侧的电极由透明导电材料形成。

18. 根据权利要求17所述的光电转换元件,其中所述透明导电材料包括:铟锡氧化物、铟氟氧化物、氧化锡、铋锡氧化物、氟锡氧化物、氧化锌、氧化铟-氧化锌、氧化钛、尖晶石型氧化物、和/或具有 $YbFe_2O_4$ 结构的氧化物。

19. 一种固体摄像装置,其包含根据前述权利要求中任一项所述的光电转换元件。

光电转换元件和固体摄像装置

[0001] 本申请是申请日为 2011 年 6 月 24 日、发明名称为“光电转换元件和固体摄像装置”的申请号为 201180032858.0 的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及光电转换元件和包含该光电转换元件的固体摄像装置。

背景技术

[0003] 使用有机材料（有机光电二极管）的光电转换元件只能引起特定颜色（波长区）的光电转换。此外，由于该光电转换元件具有此类特性，在将其用作固体摄像装置中的光电转换元件时，所述光电转换元件可提供子像素层叠的结构，该结构不能由包含子像素的传统固体摄像装置得到，各子像素包含片上滤色器（OCCF）和光电转换元件的组合，其中，所述子像素以 2 维方式排列。因此，可高效地接收入射光，因而固体摄像装置的灵敏度增强是意料之中的。此外，该光电转换元件具有不需要去马赛克（demosaicing）、因此不产生伪色（false color）的优点。

[0004] 另一方面，用于固体摄像装置中的有机光电转换元件与各种有机薄膜太阳能电池具有相同或相似的结构（例如，参见特开 2006-339424、特开 2007-123707、特开 2007-311647 和特开 2007-088033A），并旨在改善光电转换率。

[0005] 引用列表

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1：特开 2006-339424

[0008] 专利文献 2：特开 2007-123707

[0009] 专利文献 3：特开 2007-311647

[0010] 专利文献 4：特开 2007-088033

[0011] 专利文献 5：特开 2010-006794

发明内容

[0012] 技术问题

[0013] 然而，一般而言，相比于基于硅的半导体材料，有机材料具有更高的电阻、极低的迁移率和载流子密度。因此，在灵敏度和响应性方面，有机材料并未显示出与使用无机材料（如基于硅的半导体材料）的传统光电转换元件相当的特性。同时，本申请的申请人已经提交了与基于二氧杂蒽嵌蒽（dioxanthanthrene）的化合物和使用基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物的半导体装置有关的专利申请（日本专利申请号 2008-136292，参见特开 2010-006794）。然而，这一专利申请丝毫未提及光电转换元件和固体摄像装置。

[0014] 因此，本发明的目的在于提供包含光电转换材料层的光电转换元件、以及包含该光电转换元件的固体摄像装置，所述光电转换材料层由比传统有机材料具有更出色的灵敏度和响应性的有机材料构成。

[0015] 解决技术问题的手段

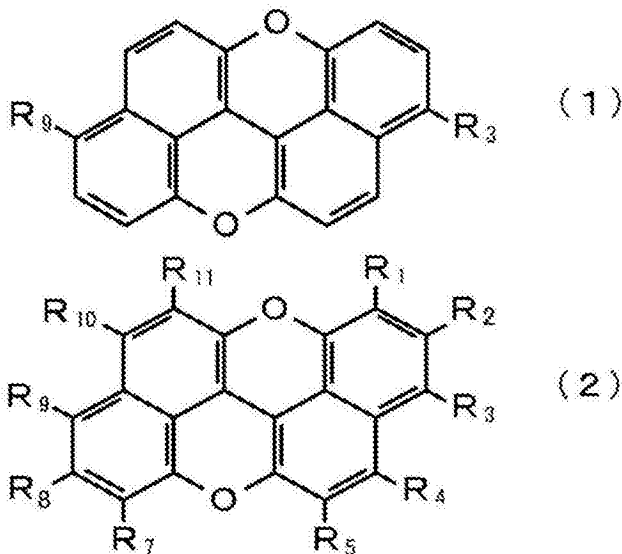
[0016] 用于实现上述目的的本发明第一实施方式或第二实施方式的光电转换元件包含：

[0017] (a-1) 彼此分开设置的第一电极和第二电极；以及

[0018] (a-2) 设置在所述第一电极和所述第二电极间的光电转换区；

[0019] 其中，所述光电转换区包括多个层，所述多个层中的至少一个层由下述结构式 (1) [本发明的第一实施方式] 或结构式 (2) [本发明的第二实施方式] 所示的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物形成。

[0020]



[0021] 但结构式 (1) 中的 R₃ 和 R₉ 中的至少一个为除氢以外的取代基，并且结构式 (2) 中的 R₁-R₁₁ 中的至少一个为除氢以外的取代基；并且

[0022] 除氢以外的取代基为选自于由如下基团所组成的组中的取代基：烷基基团、环烷基基团、烯基基团、炔基基团、芳基基团、芳基烷基基团、芳香族杂环、杂环基团、烷氧基基团、环烷氧基基团、芳基氧基基团、烷基硫基基团、环烷基硫基基团、芳基硫基基团、烷氧基羰基基团、芳基氧基羰基基团、氨磺酰基基团、酰基基团、硫代羰基基团、酰基氧基基团、酰胺基基团、氨甲酰基基团、脲基基团、亚磺酰基基团、烷基磺酰基基团、芳基磺酰基基团、氨基基团、卤素原子、氟代烃基团、氰基基团、异氰基基团、硝基基团、亚硝基基团、羧酸氰化物基团、氰酸根基团、异氰酸根基团、硫代氰酸根基团、异硫代氰酸根基团、甲酰基基团、硫代甲酰基基团、酰肼基团、羟基基团、硫烷基基团、磺基基团和甲硅烷基基团。

[0023] 用于实现上述目的的本发明第一实施方式或第二实施方式的固体摄像装置包含光电转换元件，所述光电转换元件包含：

[0024] (a-1) 彼此分开设置的第一电极和第二电极；以及

[0025] (a-2) 设置在所述第一电极和所述第二电极间的光电转换材料层；

[0026] 其中，所述光电转换材料层由上述结构式 (1) [本发明的第一实施方式] 或结构式 (2) [本发明的第二实施方式] 所示的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物形成。

[0027] 本发明的效果

[0028] 在本发明第一实施方式或第二实施方式的光电转换元件或固体摄像装置中，将适于

构成光电转换材料层的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物封装入处于中性状态（不施加电压）或离子状态（施加电压）下的 π 堆叠结构中。因此，在不特别引入大的取代基的情况下，基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物的骨架可容易地成为光电转换材料层中的 π 堆叠结构的填料 (packing)。因此，基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物显示出高达 $0.4\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的载流子迁移率，因此在存在或者不存在光照射的情况下，基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物在光电流的打开 - 关闭 (on-off) 响应特性方面很出色，并且在构成光电转换材料层的有机半导体材料的分子设计方面具有高的自由度，因此分子设计变得容易。另外，可改善方法适应性。即，不仅可基于 PVD 法，还可基于所谓的湿法方法（如涂布法和印刷法）形成光电转换材料层。因此，可容易地通过这一方式生产具有高的载流子迁移率和高性能的光电转换元件。此外，由于可容易地引入取代基并可通过选择适合的取代基来选择吸收波长，使得能够通过光电转换材料层来吸收特定波长的光。因此，当固体摄像装置通过本发明的光电转换元件构成时，不需要片上滤色器，因此使得能够构成包含多个层的光电转换元件。

附图说明

- [0029] 图 1 为实施例 1 的光电转换元件的剖视示意图。
[0030] 图 2 为表明 3,9-双(对乙基苯基)吡啶并吡啶的部分合成方案的图。
[0031] 图 3 为示出在存在或不存在波长 428nm 的光线下，在实施例 1 的光电转换元件中得到的光电流的打开 - 关闭响应特性图。
[0032] 图 4 为实施例 1 的固体摄像装置的概念图。
[0033] 图 5(A) 和图 5(B) 示出了实施例 13 和实施例 14 的光电转换元件的剖视示意图。

具体实施方式

[0034] 下文中，将基于实施例并参考附图对本发明进行说明，但是并不能将本发明解释为限于实施例，实施例中的各数值和材料仅供示例。将按下文所示的顺序进行解释：

- [0035] 1. 关于本发明第一实施方式和第二实施方式的光电转换元件和固体摄像装置的一般说明；
[0036] 2. 实施例 1(本发明第一实施方式和第二实施方式的光电转换元件和固体摄像装置)；
[0037] 3. 实施例 2(实施例 1 的变形，使用了不同的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物)；
[0038] 4. 实施例 3(实施例 1 的另一变形。使用不同的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物)；
[0039] 5. 实施例 4(实施例 1 的另一变形。使用不同的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物)；
[0040] 6. 实施例 5(实施例 1 的另一变形。使用不同的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物)；
[0041] 7. 实施例 6(实施例 1 的另一变形。使用不同的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物)；
[0042] 8. 实施例 7(实施例 1 的另一变形。使用不同的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物)；
[0043] 9. 实施例 8(实施例 1 的另一变形。使用不同的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物)；
[0044] 10. 实施例 9(实施例 1 的另一变形。使用不同的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物)；
[0045] 11. 实施例 10(实施例 1 的另一变形。使用不同的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物)；
[0046] 12. 实施例 11(实施例 1 的另一变形。使用不同的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物)；
[0047] 13. 实施例 12(实施例 1 的另一变形。使用不同的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物)；

[0048] 14. 实施例 13(实施例 1 的变形。光电转换元件结构的变形) ;

[0049] 15. 实施例 14(实施例 1 的另一变形。光电转换元件结构的变形) ; 以及其它内容。

[0050] [关于本发明第一实施方式和第二实施方式的光电转换元件和固体摄像装置的一般说明]

[0051] 在本发明第一实施方式或第二实施方式所述的光电转换元件、或固体摄像装置中的光电转换元件中(下文将其统一简称为“本发明的光电转换元件等”), 可形成如下构造, 其中:

[0052] 在透明基板上形成由透明导电材料所形成的第一电极,

[0053] 在第一电极上形成光电转换材料层, 以及

[0054] 在光电转换材料层上形成第二电极。

[0055] 或者, 可形成如下构造, 其中:

[0056] 在基板上形成第一电极,

[0057] 在第一电极上形成光电转换材料层, 以及

[0058] 在光电转换材料层上形成由透明导电材料形成的第二电极。

[0059] 第一电极和第二电极彼此分开设置, 并且作为该分开状态, 可举出在第一电极之上设置第二电极的实施方式。

[0060] 如上所述, 在本发明的光电转换元件等中, 优选位于光入射侧的电极由透明导电材料形成。该电极被称为“透明电极”。作为构成透明电极的透明导电材料, 可例举: 铟锡氧化物(包括 ITO、Sn 掺杂的 In_2O_3 、结晶 ITO 和无定形 ITO)、 In_2O_3 (F 掺杂的 In_2O_3)、氧化锡(SnO_2)、 ATO (Sb 掺杂的 SnO_2)、 FTO (F 掺杂的 SnO_2)、氧化锌(包括 Al 掺杂的 ZnO 和 B 掺杂的 ZnO 以及 Ga 掺杂的 ZnO)、氧化铟-氧化锌(IZO)、氧化钛(TiO_2)、尖晶石型氧化物以及具有 YbFe_2O_4 结构的氧化物。由此类材料形成的透明电极通常具有高的功函数并起到阳极电极的作用。形成透明电极的方法取决于构成透明电极的材料, 并可例举: 物理气相沉积(PVD 法), 如真空沉积法、反应沉积法、各种溅射法、电子束沉积法和离子电镀法; 以及各种化学沉积法(CVD 法), 包括熔溶胶(pyrosol) 法、通过将有机金属化合物热分解的方法、喷涂法、浸渍法和 MOCVD 法、无电镀法和电镀法。必要时, 另一电极也可由透明导电材料构成。

[0061] 在透明度并非必要的情况下, 作为构成第一电极或第二电极的导电材料, 当第一电极或第二电极起到阳极电极(阳极) 的作用时(即, 起到取出空穴的电极的作用), 优选电极由具有高的功函数(例如, $\phi = 4.5\text{eV}-5.5\text{eV}$) 的导电材料构成, 并且可具体例举: 金(Au)、银(Ag)、铬(Cr)、镍(Ni)、钯(Pd)、铂(Pt)、铁(Fe)、铱(Ir)、锗(Ge)、锇(Os)、铼(Re) 和碲(Te)。另一方面, 当第一电极或第二电极起到阴极电极(阴极) 的作用时(即, 起到取出电子的电极的作用), 优选电极由具有低的功函数(例如, $\phi = 3.5\text{eV}-4.5\text{eV}$) 的导电材料构成, 并且可具体例举: 碱金属(例如 Li、Na 和 K 等) 及其氟化物或氧化物、碱土金属(例如 Mg 和 Ca 等) 及其氟化物或氧化物、铝(Al)、锌(Zn)、锡(Sn)、铊(Tl)、钠-钾合金、铝-锂合金、镁-银合金、稀土金属(如铟和镱) 或上述物质的合金。或者, 作为构成第一电极或第二电极的材料, 导电物质可例举: 金属, 如铂(Pt)、金(Au)、钯(Pd)、铬(Cr)、镍(Ni)、铝(Al)、银(Ag)、钽(Ta)、钨(W)、铜(Cu)、钛(Ti)、铟(In)、锡(Sn)、铁(Fe)、钴(Co) 和钼(Mo); 或者包含这些金属元素的合金、由这些金属形成的导电颗粒、包含这些金属的

合金的导电颗粒、包含杂质的多晶硅、基于碳的材料、氧化物半导体、碳纳米管和石墨烯；而且还可形成包含这些元素的层的层叠结构。此外，作为构成第一电极和第二电极的材料，可例举有机材料（导电聚合物）、如聚(3,4-亚乙氧基噻吩)/聚苯乙烯磺酸 [PEDOT/PSS]。或者，可将这些导电材料与粘结剂（聚合物）混合以形成糊状物或墨状物 (ink)，并可使糊状物或墨状物硬化并用作电极。形成第一电极和第二电极的方法取决于构成这些电极的材料，并且实例可包括下述方法的任意组合：各种 PVD 法；各种 CVD 法，包括 MOCVD 法；各种涂布法；剥离法；溶胶-凝胶法；电沉积法；掩模法 (shadow mask process)；施镀法，如电镀法和无电镀法或其组合；以及喷涂法，必要时使用图案化技术。

[0062] 作为基板，可例举有机聚合物，如聚甲基丙烯酸甲酯（聚甲基丙烯酸甲酯，PMMA）和聚乙烯醇 (PVA)、聚乙烯基苯酚 (PVP)、聚醚砜 (PES)、聚酰亚胺、聚碳酸酯 (PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 以及聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)（这些聚合物具有聚合材料形态，如由聚合材料构成的、具有柔性的塑料膜、塑料片和塑料基板）；或者还可例举云母。如果使用由此类柔性聚合材料构成的基板，例如可使电子装置的嵌入或一体化成为可能。或者，作为基板可例举：各种玻璃基板，包含在表面上形成的绝缘膜的各种玻璃基板；石英基板，包含在表面上形成的绝缘膜的石英基板；硅基板，包含在表面上形成的绝缘膜的硅基板；以及由各种合金或各种金属（如不锈钢）形成的金属基板。此外，作为绝缘膜，可例举：基于硅氧化物的材料（例如， SiO_x 和旋涂玻璃 (SOG)）；硅氮化物 (SiN_y)；氮氧化硅 (SiON)；氧化铝 (Al_2O_3)；金属氧化物；以及金属盐。或者，还可使用包含在表面上形成的绝缘膜的导电基板（由金属、如金和铝形成的基板和由高度定向石墨形成的基板）。期望基板的表面光滑，但该表面也可在具有对光电转换材料层的特性无有害影响的程度范围内具有粗糙度。第一电极或第二电极与基板间的粘着性可通过如下作用进行改善：通过硅烷偶联法在基板的表面上形成硅醇衍生物；或通过 SAM 法等形成薄膜，所述薄膜由硫醇衍生物、羧酸衍生物或磷酸衍生物等形成；或通过 CVD 法等形成薄膜，所述薄膜由绝缘金属盐或金属络合物形成。透明基板是指由以下材料构成的基板，所述材料不会过度吸收穿过基板进入光电转换材料层的光。

[0063] 必要时，电极和光电转换材料层可涂覆有涂层。作为构成涂层的材料，可例举：基于无机物的绝缘材料，如基于硅氧化物的材料、硅氮化物 (SiN_y) 和金属氧化物高介电绝缘膜（如氧化铝 (Al_2O_3)）；以及基于有机物的绝缘材料（有机聚合物），如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚乙烯基苯酚 (PVP)、聚乙烯醇 (PVA)、聚酰亚胺、聚碳酸酯 (PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚苯乙烯、硅醇衍生物（如 N-2(氨基乙基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (AEAPTMS)、3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS) 和十八烷基三氯硅烷 (OTS) (硅烷偶联剂)) 以及具有下述官能团的直链烃，所述官能团可在其一端结合至电极（如十八烷基硫醇和十二烷基异氰酸根）；或者还可使用这些材料的组合。此外，作为基于硅氧化物的材料，可例举：硅氧化物 (SiO_x)、BPSG、PSG、BSG、AsSG、PbSG、氮氧化硅 (SiON)、SOG (旋涂玻璃) 以及低介电材料（例如，聚芳基醚、环全氟化碳聚合物和苯并环丁烯、环氟树脂、聚四氟乙烯、氟代芳基醚、氟代聚酰亚胺、无定形碳以及有机 SOG)。

[0064] 虽然在本发明光电转换元件等中并不对光电转换材料层的厚度加以限定，但可例举 $2.5 \times 10^8 \text{ m}$ 至 $3 \times 10^7 \text{ m}$ 、优选 $2.5 \times 10^8 \text{ m}$ 至 $2 \times 10^7 \text{ m}$ 、更优选 $1 \times 10^7 \text{ m}$ 至 $1.8 \times 10^7 \text{ m}$ 。由结构式 (1) 或结构式 (2) 所示的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物具有高的载流子迁移率（约

0.4cm²/V·sec)。此外,使得能够降低光电转换材料层的厚度,并可以解决诸如高电阻、低迁移率和低载流子密度的问题(传统有机材料所具有的缺陷),因此可提供具有高灵敏度和高速响应性的光电转换元件或固体摄像装置。同时,在施加相同的电势时,施加至光电转换材料层的电场强度E可通过降低光电转换材料层的厚度而增加,并因此即使在迁移率或载流子密度低时也可得到高的光电流。

[0065] 作为形成光电转换材料层的方法,可例举涂布法、PVD法以及各种CVD法(包括MOCVD方法)。作为涂布法,可具体例举:旋涂法;浸渍法;铸造法;各种印刷法,如丝网印刷法、喷墨印刷法、胶版印刷法和凹版印刷法;压模法(stamp process);喷涂法;各种涂覆法,如气刀涂布机法、刮刀涂布机法、棒式涂布机法、刀片涂布机法、挤压涂布机法、逆转辊式涂布机法、传输辊式涂布机法、凹版涂布机法、吻合式涂布机法、铸式涂布机法、喷涂涂布机法、狭缝式涂布机法和压延涂布机法。作为涂布法中的溶剂,可例举非极性或低极性有机溶剂,如甲苯、氯仿、己烷和乙醇。作为PVD方法,可例举:各种真空沉积方法,如电子束加热法、电阻加热法和快速沉积法(flash deposition process);等离子沉积法;各种溅射法,如双极溅射法、直流溅射法、直流磁控溅射法、高频波溅射法、磁控溅射法、离子束溅射法和偏置溅射法;以及各种离子镀膜法,如DC(直流)法、RF法、多阴极法、活化反应法、电场沉积法、高频波离子镀膜法和反应离子镀膜法。或者,当将构成固体摄像装置的光电转换元件进行集成时,可采用基于PLD法(脉冲激光沉积法)形成图案的方法。

[0066] 在其上将形成光电转换材料层的底层(primer)的R_a、具体来说例如第一电极和基板的表面粗糙度R_a优选为1.0nm以下。通过使底层平坦化,构成光电转换材料层的分子可在平坦的底层上以水平方向或垂直方向按照有序的方式进行排列,从而形成了在光电转换材料层和第一电极的界面处难以发生显著电势下降的结构。同时,众所周知的是,此类电势下降起因于光电转换材料层和第一电极界面处的晶格失配,并导致缺陷水平的形成和界面电阻的增大,从而抑制第一电极和光电转换材料层之间的载流子传输。在光电转换材料层和基板间可形成平坦化的层。该平坦化的层可具有防止穿过基板的光发生反射的功能。该平坦化的层可具有由聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚乙烯基苯酚、聚醚砜、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、基于硅氧化物的材料、硅氮化物、氮氧化硅或氧化铝形成的构造。

[0067] 第一电极的表面作为底层(在其上将形成光电转换材料层)可进行等离子灰化处理。作为用于等离子灰化的气体种类,可例举选自Ar、N₂和O₂的至少一种或多种气体种类。通过对第一电极的表面进行等离子灰化处理,在光电转换中的不均衡和噪音水平降低,并且暗电流水平可降低至1nA/cm²同时保持光电流值。此外,由于暗电流水平可如上所述地降低,因而可提供动态范围宽并能以高灵敏度提供对比度(contrast)的有机光电转换元件。

[0068] 由结构式(1)所示的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物构成了本发明第一实施方式的光电转换元件等中的光电转换材料层,所述基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物为有机半导体材料,其中,6,12-二氧杂蒽嵌蒽(称为迫咕吨并咕吨(peri-xanthenoxanthene),6,12-二氧杂蒽嵌蒽,有时缩写为“PXX”)中的3位和9位中的至少一个被除氢以外的取代基取代。由结构式(2)所示的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物构成了本发明第二实施方式的光电转换元件等中的光电转换材料层,所述基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物为有机半导体材料,其中,6,12-二氧杂蒽嵌蒽的1位、2位、3位、4位、5位、7位、8位、9位、10位和11位中的至少一

个被除氢以外的取代基取代。

[0069] 或者,通过使迫咕吨并咕吨卤化产生 3,9-二卤代-迫咕吨并咕吨,再用取代基取代卤素原子而得到基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物;并通过用除氢以外的取代基对 6,12-二氧杂蒽嵌蒽的 3 位和 9 位中的至少一个进行取代,来形成基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物。这种情况可以是卤素原子为溴(Br)的实施方式。此外,在包含该实施方式的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物中,所述取代基可各自为由芳基基团或芳基烷基基团形成的实施方式;或者所述取代基可各自为由芳基基团形成的实施方式,所述芳基基团中 2 位至 6 位中的至少一个被烷基基团取代;或者所述取代基可各自为由芳基基团形成的实施方式,所述芳基基团中 2 位至 6 位中的至少一个被芳基基团取代;或者所述取代基可各自为由对甲苯基基团、对乙基苯基基团、对异丙基苯基基团、4-丙基苯基基团、4-丁基苯基基团、4-壬基苯基基团或对联苯基形成的实施方式。

[0070] 本发明第一实施方式的光电转换元件等包括:

[0071] (1-1) 其中 R_3 为除氢以外的取代基,且 R_9 为氢原子的情况;

[0072] (1-2) 其中 R_9 为除氢以外的取代基,且 R_3 为氢原子的情况;以及

[0073] (1-3) R_3 和 R_9 各自为除氢以外的取代基的情况。在 (1-3) 的情况下, R_3 和 R_9 可为相同取代基或不同取代基。

[0074] 另一方面,在本发明第二实施方式的光电转换元件等中,可存在:

[0075] (2-1) 其中 R_1 为除氢以外的取代基,且 R_2 - R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 29 种情况);

[0076] (2-2) 其中 R_2 为除氢以外的取代基,且 R_1 和 R_3 - R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 29 种情况);

[0077] (2-3) 其中 R_3 为除氢以外的取代基,且 R_1 - R_2 和 R_4 - R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 29 种情况);

[0078] (2-4) 其中 R_4 为除氢以外的取代基,且 R_1 - R_3 和 R_5 - R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 29 种情况);

[0079] (2-5) 其中 R_5 为除氢以外的取代基,且 R_1 - R_4 和 R_7 - R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 29 种情况);

[0080] (2-6) 其中 R_7 为除氢以外的取代基,且 R_1 - R_5 和 R_8 - R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 29 种情况);

[0081] (2-7) 其中 R_8 为除氢以外的取代基,且 R_1 - R_7 和 R_9 - R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 29 种情况);

[0082] (2-8) 其中 R_9 为除氢以外的取代基,且 R_1 - R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 29 种情况);

[0083] (2-9) 其中 R_{10} 为除氢以外的取代基,且 R_1 - R_9 和 R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 29 种情况);以及

[0084] (2-10) 其中 R_{11} 为除氢以外的取代基,且 R_1 - R_{10} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 29 种情况)。上述情况的数目包括重叠的情况。此外, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 可分别为相同取代基或不同取代基。

[0085] 或者,在本发明第二实施方式的光电转换元件等中,可形成如下构造:其中 R_3 和 R_9

中的至少一个为除氢以外的取代基,并且 R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_{10} 和 R_{11} 中的至少一个为除氢以外的取代基。或者,在本发明第二实施方式的光电转换元件等中,可形成如下构造:其中 R_3 和 R_9 中的至少一个为除氢以外的取代基,并且 R_4 、 R_5 、 R_{10} 和 R_{11} 中的至少一个为除氢以外的取代基。在此类优选的构造中,具体可存在例如:

[0086] (3-1) 其中 R_3 为除氢以外的取代基,并且 R_1 和 R_4 - R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 27 种情况);

[0087] (3-2) 其中 R_9 为除氢以外的取代基,并且 R_1 - R_7 、 R_{10} 和 R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 27 种情况);

[0088] (3-3) 其中 R_3 和 R_9 各自为除氢以外的取代基,并且 R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_{10} 和 R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 26 种情况);

[0089] (3-4) 其中 R_3 为除氢以外的取代基, R_1 为氢原子并且 R_4 - R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 26 种情况);

[0090] (3-5) 其中 R_3 为除氢以外的取代基, R_7 为氢原子,并且 R_1 、 R_4 、 R_5 和 R_9 - R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 26 种情况);

[0091] (3-6) 其中 R_9 为除氢以外的取代基, R_1 为氢原子,并且 R_3 - R_7 、 R_{10} 和 R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 26 种情况);

[0092] (3-7) 其中 R_9 为除氢以外的取代基, R_7 为氢原子,并且 R_1 、 R_3 - R_5 、 R_{10} 和 R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 26 种情况);

[0093] (3-8) 其中 R_3 和 R_9 各自为除氢以外的取代基, R_1 为氢原子,并且 R_4 - R_7 、 R_{10} 和 R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 25 种情况);

[0094] (3-9) 其中 R_3 和 R_9 各自为除氢以外的取代基, R_7 为氢原子,并且 R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_{10} 和 R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子的情况(总计 25 种情况);以及

[0095] (3-10) 其中 R_3 和 R_9 各自为除氢以外的取代基, R_1 和 R_7 各自为氢原子,并且 R_4 、 R_5 、 R_{10} 和 R_{11} 各自为除氢以外的取代基或氢原子(总计 24 种情况)的情况。上述情况的数目包括重叠的情况。此外, R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 可分别为相同取代基或不同取代基。

[0096] 作为结构式(1)或结构式(2)中的烷基基团,可列举:甲基基团、乙基基团、丙基基团、异丙基基团、叔丁基基团、戊基基团、己基基团、辛基基团和十二烷基基团等。所述基团可为直链或支链。此外,环烷基基团可包括环戊基基团和环己基基团等;烯基基团可包括乙烯基基团等;炔基基团可包括乙炔基基团等;芳基基团可包括苯基基团、萘基基团和联苯基基团等;芳基烷基基团可包括甲基芳基基团、乙基芳基基团、异丙基芳基基团、正丁基芳基基团、对甲苯基基团、对乙基苯基基团、对异丙基苯基基团、4-丙基苯基基团、4-丁基苯基基团和 4-壬基苯基基团等;芳香族杂环可包括吡啶基基团、噻吩基基团、呋喃基基团、哒嗪基基团、嘧啶基基团、吡嗪基基团、三嗪基基团、咪唑基基团、吡唑基基团、噻唑基基团、喹啉基基团和酞嗪基基团等;杂环基团可包括吡咯烷基基团、咪唑烷基基团、吗啉基基团和噁唑烷基基团等;烷氧基基团可包括甲氧基基团、乙氧基基团、丙氧基基团、戊氧基基团和己氧基基团等;环烷氧基基团可包括环戊基氧基基团和环己基氧基基团等;芳基氧基基团可包括苯氧基基团和萘基氧基基团等;烷基硫基基团可包括甲基硫基基团、乙基硫基基团、丙基硫基基团、戊基硫基基团和己基硫基基团等;环烷基硫基基团可包括环戊基硫基基团和环己基硫基基团等;芳基硫基基团可包括苯基硫基基团和萘基硫基基团等;烷氧

基羰基基团可包括甲基氧基羰基基团、乙基氧基羰基基团、丁基氧基羰基基团和辛基氧基羰基基团等；芳基氧基羰基基团可包括苯基氧基羰基基团和萘基氧基羰基基团等；氨基磺酰基基团可包括氨基磺酰基基团、甲基氨基磺酰基基团、二甲基氨基磺酰基基团、环己基氨基磺酰基基团、苯基氨基磺酰基基团、萘基氨基磺酰基基团和 2-吡啶基氨基磺酰基基团等；酰基基团可包括乙酰基基团、乙基羰基基团、丙基羰基基团、环己基羰基基团、辛基羰基基团、2-乙基己基羰基基团、十二烷基羰基基团、苯基羰基基团、萘基羰基基团和吡啶基羰基基团等；硫代羰基基团可包括硫代乙酰基基团、乙基硫代羰基基团、丙基硫代羰基基团、环己基硫代羰基基团、辛基硫代羰基基团、2-乙基己基硫代羰基基团、十二烷基硫代羰基基团、苯基硫代羰基基团、萘基硫代羰基基团和吡啶基硫代羰基基团等；酰基氧基基团可包括乙酰基氧基基团、乙基羰基氧基基团、辛基羰基氧基基团和苯基羰基氧基基团等；酰胺基基团可包括甲基羰基氨基基团、乙基羰基氨基基团、二甲基羰基氨基基团、戊基羰基氨基基团、环己基羰基氨基基团、2-乙基己基羰基氨基基团、苯基羰基氨基基团和萘基羰基氨基基团等；氨基甲酰基基团可包括氨基羰基基团、甲基氨基羰基基团、二甲基氨基羰基基团、环己基氨基羰基基团、2-乙基己基氨基羰基基团、苯基氨基羰基基团、萘基氨基羰基基团和 2-吡啶基氨基羰基基团等；脲基基团可包括甲基脲基基团、乙基脲基基团、环己基脲基基团、十二烷基脲基基团、苯基脲基基团、萘基脲基基团和 2-吡啶基氨基脲基基团等；亚硫酸基基团可包括甲基亚硫酸基基团、乙基亚硫酸基基团、丁基亚硫酸基基团、环己基亚硫酸基基团、2-乙基己基亚硫酸基基团、苯基亚硫酸基基团、萘基亚硫酸基基团和 2-吡啶基亚硫酸基基团等；烷基磺酰基基团可包括甲基磺酰基基团、乙基磺酰基基团、丁基磺酰基基团、环己基磺酰基基团、2-乙基己基磺酰基基团和十二烷基磺酰基基团等；芳基磺酰基基团可包括苯基磺酰基基团、萘基磺酰基基团和 2-吡啶基磺酰基基团等；氨基基团可包括氨基基团、乙基氨基基团、二甲基氨基基团、丁基氨基基团、2-乙基己基氨基基团、苯胺基基团、萘基氨基基团和 2-吡啶基氨基基团等；卤素原子可包括氟原子、氯原子、溴原子和碘原子；氟代烃基团可包括氟代甲基基团、三氟代甲基基团、五氟代乙基基团和五氟代苯基基团等。此外，可例举：氰基基团、异氰基基团、硝基基团、亚硝基基团、羧酸氰化物基团、氰酸根基团、异氰酸根基团、硫代氰酸根基团、异硫代氰酸根基团、甲酰基基团、硫代甲酰基基团、酰肼基团、羟基基团、硫烷基基团和磺基基团，并且甲硅烷基基团可包括三甲基甲硅烷基基团、三异丙基甲硅烷基基团、三苯基甲硅烷基基团和苯基二乙基甲硅烷基基团等。上述示例的取代基可进一步用上述取代基进行取代。此外，多个这些取代基可彼此结合形成环。

[0097] 本发明的固体摄像装置可为表面照射型或背面照射型，并可构成单板式彩色固体摄像装置。此外，在必要时，可将片上微透镜和遮光层设置在固体摄像装置中的固体摄像传感器上，并设置用于驱动光电转换元件（固体摄像传感器）的驱动电路和电线。必要时，可设置用于控制光向光电转换元件（固体摄像传感器）中入射的快门（shutter），并且固体摄像装置根据其目的可包含光学截止滤镜。此外，当固体摄像装置中的固体摄像传感器通过本发明光电转换元件的单层构成时，光电转换元件的阵列的实例可包括：Bayer 阵列、行间阵列、G 条带-RB 网格阵列（G stripe-RB checkered array）、G 条带-RB 全网格阵列、网格补色阵列（checkered complementary color array）、条带阵列、对角条带阵列（diagonal stripe array）、原色色差阵列、场色差顺序阵列、帧色差顺序阵列、MOS 型阵列、改良 MOS 型阵列、帧交错阵列和场交错阵列。同时，根据本发明的光电转换元件，可构成摄像装置（固

体摄像装置) (如电视照相机) 以及光学传感器、图像传感器和太阳能电池。

[0098] 实施例

[0099] [实施例 1]

[0100] 实施例 1 涉及本发明的第一实施方式和第二实施方式的光电转换元件和固体摄像装置。如图 1 中的局部剖面示意图所示, 实施例 1 中的光电转换元件 11 包含:

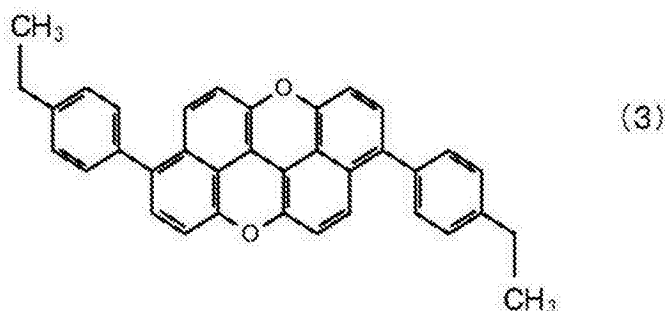
[0101] (a-1) 彼此分开设置的第一电极 21 和第二电极 22, 以及

[0102] (a-2) 设置在所述第一电极 21 和所述第二电极 22 间的光电转换材料层 30。更具体而言, 在透明基板 20 上形成由透明导电材料所形成的第一电极 21, 在该第一电极 21 上形成光电转换材料层 30, 在该光电转换材料层 30 上形成第二电极 22。

[0103] 第一电极 21 为处于光入射侧的电极, 由透明导电材料、特别是厚度为 120nm 的氧化铟锡 (ITO) 形成。第二电极 22 由厚度为 100nm 的铝 (Al) 形成。在透明基板 20 上形成由透明导电材料所形成的第一电极 21, 在该第一电极 21 上形成光电转换材料层 30, 并在该光电转换材料层 30 上形成第二电极 22。光穿过基板 20 和第一电极 21 进入光电转换材料层 30。基板 20 由厚度为 0.7mm 的石英基板形成。处于光电转换材料层一侧的第一电极 21 的表面粗糙度 R_a 为 0.28nm 且 R_{max} 为 3.3nm。通常, 期望第一电极 21 的表面粗糙度 R_a 为 1.0nm 以下、优选 0.3nm 以下。

[0104] 此外, 光电转换材料层 30 由上述结构式 (1) [本发明第一实施方式] 或结构式 (2) [本发明第二实施方式] 所示的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物形成。更具体而言, 在实施例 1 中, 光电转换材料层 30 由结构式 (3) 所示的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物 (即表示为 “PXX-(C2Ph)₂” 的 3, 9- 双 (对乙基苯基) 迫咕吨并咕吨) 形成, 并吸收从蓝色到绿色的光。 R_3 和 R_9 各自由芳基烷基基团 (由烷基基团所部分取代的芳基基团。同样适用于下文的描述) 构成。

[0105]



[0106] 换言之, 通过使迫咕吨并咕吨卤化产生 3, 9- 二卤代 - 迫咕吨并咕吨, 再用取代基取代卤素原子而得到实施例 1 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物; 并通过用除氢以外的取代基对 6, 12- 二氧杂蒽嵌蒽的 3 位和 9 位中的至少一个进行取代, 来形成基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物。卤素原子具体为溴 (Br)。此外, 取代基各自由芳基基团或芳基烷基基团形成; 或者取代基各自由其 2 位至 6 位中的至少一个被烷基基团取代的芳基基团、或由其 2 位至 6 位中的至少一个被芳基基团取代的芳基基团形成。同样还适用于下述实施例 2 至实施例 12。

[0107] 具体而言, 可通过使迫咕吨并咕吨与溴反应产生 3, 9- 二溴 - 迫咕吨并咕吨, 再用对乙基苯基基团取代溴原子来得到实施例 1 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物。即, 实施例 1 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物 PXX-(C2Ph)₂ 可基于下述方案进行合成。

[0108] 首先,如图 2 中的方案所示,合成 PXX 的溴化物 PXX-Br_2 。具体而言,在 -78°C 下, PXX 的二氯甲烷溶液 (1 当量) 与溴的二氯甲烷溶液 (2 当量) 进行反应。此后,使反应液的温度回至室温,并用亚硫酸氢钠的水溶液对反应液进行处理,从而产生黄绿色粗产物。进一步,将通过过滤收集的粗产物用二氯甲烷洗涤,以生 3,9-二溴-迫咕吨并咕吨 (PXX-Br_2)。可通过飞行时间质谱 (缩写为“ToF-MS”) 和 $^1\text{H-NMR}$ (质子核磁共振光谱) 证实其为二溴化物。

[0109] 接下来,在碳酸钠存在的情况下,向 PXX-Br_2 (1 当量) 和对乙基苯基硼酸 (2 当量) 的甲苯溶液中加入催化量的四 (三苯基膦) 钯 (0), 并回流 48 小时。然后,将反应液冷却到室温并倒入甲醇中,将沉淀的黄色固体通过过滤进行收集并用甲醇、盐酸和水洗涤。然后由四氢呋喃进行重结晶,从而产生黄色针状晶体。

[0110] 通过 ToF-MS 和 $^1\text{H-NMR}$ 可证实该晶体为二取代形式的 3,9-双 (对乙基苯基) 迫咕吨并咕吨 [$\text{PXX-(C}_2\text{Ph)}_2$]。

[0111] 通过下述方法制备实施例 1 的光电转换元件 11。即,基于光刻 (lithography) 技术使用光掩模在基板 20 上形成第一电极 21, 所述第一电极 21 由厚度为 120nm 的 ITO 形成。接下来,在所述基板 20 和第一电极 21 上形成由绝缘材料所形成的凸部 31, 此后,基于真空沉积方法,使用金属掩模由真空沉积方法自所述第一电极 21 到所述凸部 31 在各处形成 (成膜) 光电转换材料层 30 (厚度 100nm), 所述光电转换材料层 30 由上述结构式 (1)、结构式 (2) 或结构式 (3) 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物形成。真空沉积期间的基板温度为 110°C , 光电转换材料层 30 的膜形成速度为 $0.1\text{nm}/\text{sec}$ 。接下来,通过 PVD 方法,使用金属掩模自光电转换材料层 30 到基板 20 在各处形成第二电极 22, 所述第二电极 22 由厚度为 100nm 的铝形成。作为形成第二电极 22 的条件,基板温度为 30°C , 并且第二电极 22 的膜形成速度为 $0.5\text{nm}/\text{sec}$ 。形成凸部 31, 以使其环绕基板 20 上将形成光电转换材料层 30 的区域。此外,在光电转换材料层 30 的膜形成之前,对第一电极 21 (作为底层) 和凸部 31 进行 UV 臭氧处理。同时可在下文所述的实施例 2 至实施例 14 中,以类似方式制备光电转换元件。

[0112] 图 3 中示出了在存在或不存在波长为 428nm 的光照射的情况下,在实施例 1 所得到的光电转换元件 11 中得到的光电流的打开-关闭响应特性。从光照射开始 5 毫秒内光电流显示出饱和, 并且当光照射停止时电流值立即降低, 因此发现光响应性迅速。此外,虽然在下述各实施例中所照射的光波长根据所使用的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物而不同,但是如实施例 1 中一样,根据光照射的存在或不存在,得到光电流的打开-关闭响应;此外,由于光照射后光电流立即显示出饱和, 并且当光照射停止时电流值迅速降低, 发现光响应性迅速。

[0113] 图 4 示出了实施例 1 的固体摄像装置 (固体摄像传感器) 的概念图。在下述实施例 2 至实施例 14 中,所述固体摄像装置 (固体摄像传感器) 与实施例 1 的固体摄像装置 (固体摄像传感器) 具有类似的构造和结构。实施例 1 的固体摄像装置 40 由如下构成: 摄像区域 41, 其中以二维阵列在半导体基板 (例如, Si 基板) 上设置上述光电转换元件 11; 以及垂直驱动电路 42、列信号处理电路 43、水平驱动电路 44、输出电路 45 和控制电路 46 等作为其外围电路。不必赘述的是,这些电路可由公知的电路构成,或者可通过使用其它电路构造 (例如,在传统 CCD 摄像装置和 CMOS 摄像装置中使用的各种电路) 来构成。

[0114] 基于垂直同步信号、水平同步信号和主时钟,控制电路 46 产生时钟信号和控制信

号,所述时钟信号和控制信号形成了垂直驱动电路 42、列信号处理电路 43 和水平驱动电路 44 的运行基础。此外,将所产生的时钟信号和控制信号输入至垂直驱动电路 42、列信号处理电路 43 和水平驱动电路 44 中。

[0115] 垂直驱动电路 42 通过例如移位寄存器构成,并在垂直方向的行增量方面,顺序地对摄像区域 41 上的各光电转换元件 11 选择性地扫描。此外,像素信号以根据各光电转换元件 11 中所接收的光的量而产生的电流(信号)为基础,该像素信号通过垂直信号线 47 被发送至列信号处理电路 43。

[0116] 将列信号处理电路 43 设置于例如光电转换元件 11 的每列上,并通过来自黑基准像素(black-based pixels)的信号(未对其示出,但是在有效像素区域周围形成),进行噪音消除和信号处理,用于在各光电转换元件上对从一行上的光电转换元件 11 所输出的信号进行信号放大。将水平选择开关(未示出)通过与水平信号线 48 相连接而设置在列信号处理电路 43 的输出级上。

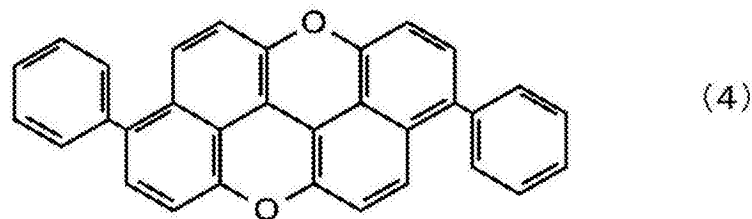
[0117] 水平驱动电路 44 通过例如移位寄存器构成,并通过顺序输出水平扫描脉冲来顺序选择各个列信号处理电路 43,然后从各个列信号处理电路 43 向水平信号线 48 输出信号。

[0118] 输出电路 45 对来自各个列信号处理电路 43 的、经由水平信号线 48 顺序供给的信号进行信号处理,然后输出信号。

[0119] [实施例 2]

[0120] 实施例 2 为实施例 1 的变形。在实施例 2 中,将下述结构式(4)所示的 3,9-二苯基-迫咕吨并咕吨(表示为“PXX-Ph₂”)用作基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物。即,实施例 2 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物由 3,9-二苯基-迫咕吨并咕吨形成,所述 3,9-二苯基-迫咕吨并咕吨通过如下步骤得到:使迫咕吨并咕吨与溴反应,从而产生 3,9-二溴-迫咕吨并咕吨,再用苯基基团取代溴原子。R₃和 R₉各自为芳基基团(具体而言是苯基基团),并且吸收自蓝色到绿色的光。

[0121]



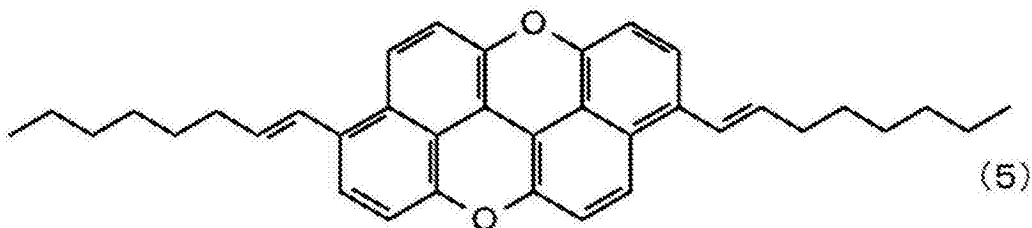
[0122] 除了将实施例 1 合成中的对乙基苯基硼酸变为(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯外,可通过类似于实施例 1 的方案得到实施例 2 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物[PXX-Ph₂]。通过 ToF-MS 和 ¹H-NMR 可证实该化合物为二取代形式的[PXX-Ph₂]。

[0123] [实施例 3]

[0124] 实施例 3 也是实施例 1 的变形。在实施例 3 中,将下述结构式(5)所示的 3,9-二(反式-1-辛烯-1-基)迫咕吨并咕吨(表示为“PXX-(VC6)₂”)用作基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物。即,实施例 3 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物由 3,9-二(反式-1-辛烯-1-基)迫咕吨并咕吨形成,所述 3,9-二(反式-1-辛烯-1-基)迫咕吨并咕吨通过如下步骤得到:使迫咕吨并咕吨与溴反应,从而产生 3,9-二溴-迫咕吨并咕吨,再用反式-1-辛烯-1-基基团取代溴原子。R₃和 R₉各自由烯基基团(具体而言是乙烯基基团)和烷基基团构成,并

吸收从蓝色到绿色的光。

[0125]

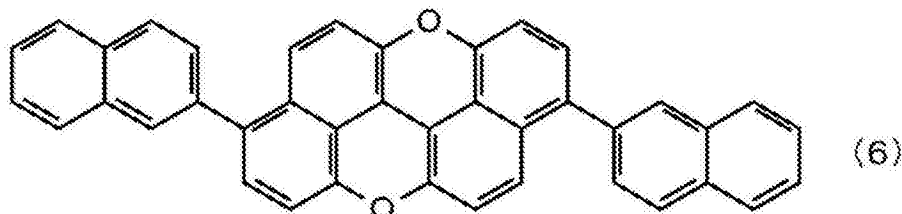


[0126] 除了将实施例 1 合成中的对乙基苯基硼酸变为反式 -1- 辛烯 -1- 基硼酸频哪醇酯外,可通过类似于实施例 1 的方案得到实施例 3 的 PXX-(VC6)₂。进一步而言,通过由甲苯进行重结晶来纯化。通过 ToF-MS 和 ¹H-NMR 可证实该化合物为二取代形式的 PXX-(VC6)₂。

[0127] [实施例 4]

[0128] 实施例 4 也是实施例 1 的变形。在实施例 4 中,将下述结构式 (6) 所示的 3, 9- 二(2- 萘基) 卟啉并卟啉 (表示为“PXX-(Nap)₂”) 用作基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物。即,实施例 4 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物由 3, 9- 二(2- 萘基) 卟啉并卟啉形成,所述 3, 9- 二(2- 萘基) 卟啉并卟啉通过如下步骤得到:使卟啉并卟啉与溴反应,从而产生 3, 9- 二溴 - 卟啉并卟啉,再用 β- 萘基基团取代溴原子。R₃和 R₉各自为芳基基团 (具体而言是 β- 萘基基团),并吸收从蓝色到绿色的光。

[0129]

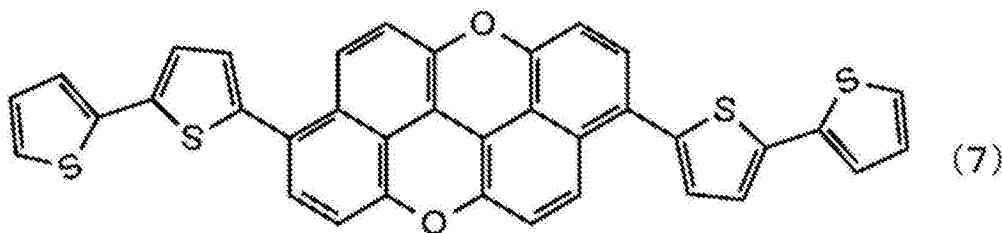


[0130] 除了将实施例 1 合成中的对乙基苯基硼酸变为萘 -2- 硼酸频哪醇酯外,可通过类似于实施例 1 的方案得到实施例 4 的 PXX-(Nap)₂。进一步而言,通过使用四氢呋喃进行萃取来纯化。通过 ToF-MS 和 ¹H-NMR 可证实该化合物为二取代形式的 PXX-(Nap)₂。

[0131] [实施例 5]

[0132] 实施例 5 也是实施例 1 的变形。在实施例 5 中,将下述结构式 (7) 所示的 3, 9- 双(2, 2'- 联噻吩 -5- 基) 卟啉并卟啉 (表示为“PXX-(BT)₂”) 用作基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物。即,实施例 5 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物由 3, 9- 双(2, 2'- 联噻吩 -5- 基) 卟啉并卟啉形成,所述 3, 9- 双(2, 2'- 联噻吩 -5- 基) 卟啉并卟啉通过如下步骤得到:使卟啉并卟啉与溴反应,从而产生 3, 9- 二溴 - 卟啉并卟啉,再用 2, 2'- 联噻吩 -5- 基基团取代溴原子。R₃和 R₉各自为芳香族杂环基团 (具体而言是 2, 2'- 联噻吩 -5- 基基团),并吸收从蓝色到绿色的光。

[0133]

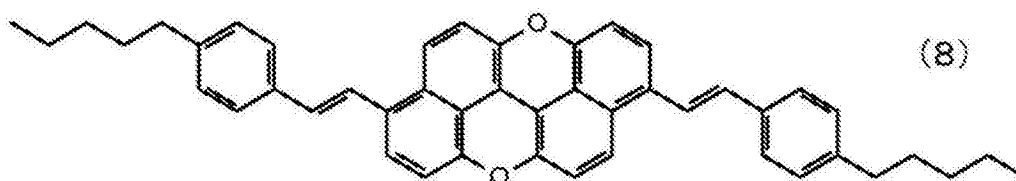


[0134] 除了将实施例 1 合成中的对乙基苯基硼酸变为 2,2'-联噻吩-5-硼酸频哪醇酯外,可通过类似于实施例 1 的方案得到实施例 5 的 PXX-(BT)₂。进一步而言,通过使用四氢呋喃进行萃取来纯化。通过 ToF-MS 和 ¹H-NMR 可证实该化合物为二取代形式的 PXX-(BT)₂。

[0135] [实施例 6]

[0136] 实施例 6 也是实施例 1 的变形。在实施例 6 中,将下述结构式 (8) 所示的 3,9-双(反式-2-(4-戊基苯基)乙烯基)卟吩并卟吩(表示为“PXX-(VPC5)₂”)用作基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物。即,实施例 6 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物由 3,9-双(反式-2-(4-戊基苯基)乙烯基)卟吩并卟吩形成,所述 3,9-双(反式-2-(4-戊基苯基)乙烯基)卟吩并卟吩通过如下步骤得到:使卟吩并卟吩与溴反应,从而产生 3,9-二溴-卟吩并卟吩,再用反式-2-(4-戊基苯基)乙烯基基团取代溴原子。R₃和 R₉各自由乙烯基基团、苯基基团和烷基基团构成,并吸收从蓝色到绿色的光。

[0137]

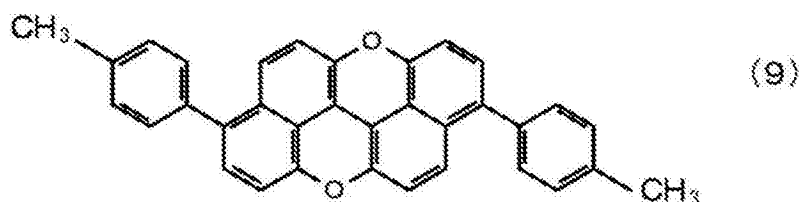


[0138] 除了将实施例 1 合成中的对乙基苯基硼酸变为 2-[2-(4-戊基苯基)乙烯基]-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷外,可通过类似于实施例 1 的方案得到实施例 6 的 PXX-(VPC5)₂。进一步而言,通过使用四氢呋喃进行提取来纯化。通过 ToF-MS 和 ¹H-NMR 可证实该化合物为二取代形式的 PXX-(VPC5)₂。

[0139] [实施例 7]

[0140] 实施例 7 也是实施例 1 的变形。在实施例 7 中,将下述结构式 (9) 所示的 3,9-二(对甲苯基)卟吩并卟吩(表示为“PXX-(C1Ph)₂”)用作基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物。即,实施例 7 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物由 3,9-二(对甲苯基)卟吩并卟吩形成,所述 3,9-二(对甲苯基)卟吩并卟吩通过如下步骤得到:使卟吩并卟吩与溴反应,从而产生 3,9-二溴-卟吩并卟吩,再用对甲苯基基团取代溴原子。R₃和 R₉各自由芳基烷基基团构成,并吸收从蓝色到绿色的光。

[0141]



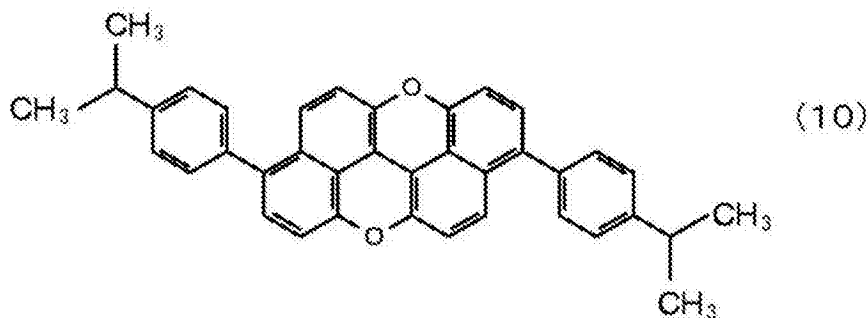
[0142] 除了将实施例 1 合成中的对乙基苯基硼酸变为对甲苯基硼酸外,可通过类似于实

施例 1 的方案得到实施例 7 的 PXX-(C1Ph)₂。进一步而言,在高真空下进行升华,然后通过使用四氢呋喃进行萃取来纯化。通过 Tof-MS 可证实该化合物为二取代形式的 PXX-(C1Ph)₂。

[0143] [实施例 8]

[0144] 实施例 8 也是实施例 1 的变形。在实施例 8 中,将下述结构式 (10) 所示的 3,9-双(对异丙基苯基)卟啉并咕吨(表示为“PXX-(iC3Ph)₂”)用作基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物。即,实施例 8 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物由 3,9-双(对异丙基苯基)卟啉并咕吨形成,所述 3,9-双(对异丙基苯基)卟啉并咕吨通过如下步骤得到:使卟啉并咕吨与溴反应,从而产生 3,9-二溴-卟啉并咕吨,再用对异丙基苯基基团取代溴原子。R₃和 R₉各自由芳基烷基基团构成,并吸收从蓝色到绿色的光。

[0145]

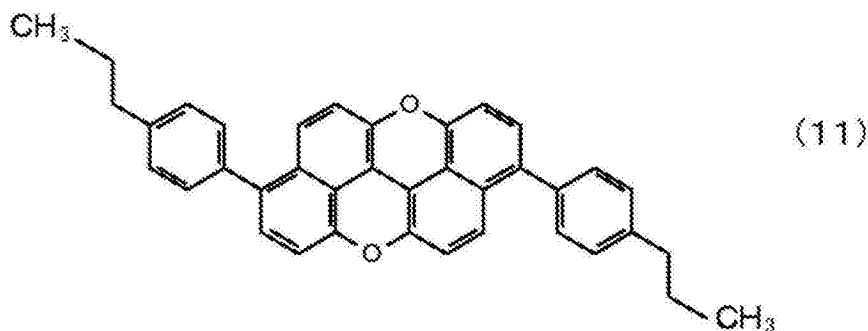


[0146] 除了将实施例 1 合成中的对乙基苯基硼酸变为对异丙基苯基硼酸外,可通过类似于实施例 1 的方案得到实施例 8 的 PXX-(iC3Ph)₂。进一步而言,在高真空下进行升华,然后通过用甲苯进行重结晶来纯化。通过 Tof-MS 和 ¹H-NMR 可证实该化合物为二取代形式的 PXX-(iC3Ph)₂。

[0147] [实施例 9]

[0148] 实施例 9 也是实施例 1 的变形。在实施例 9 中,将下述结构式 (11) 所示的 3,9-双(4-丙基苯基)卟啉并咕吨(表示为“PXX-(C₃Ph)₂”)用作基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物。即,实施例 9 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物由 3,9-双(4-丙基苯基)卟啉并咕吨形成,所述 3,9-双(4-丙基苯基)卟啉并咕吨通过如下步骤得到:使卟啉并咕吨与溴反应,从而产生 3,9-二溴-卟啉并咕吨,再用 4-丙基苯基基团取代溴原子。R₃和 R₉各自由芳基烷基基团构成,并吸收从蓝色到绿色的光。

[0149]



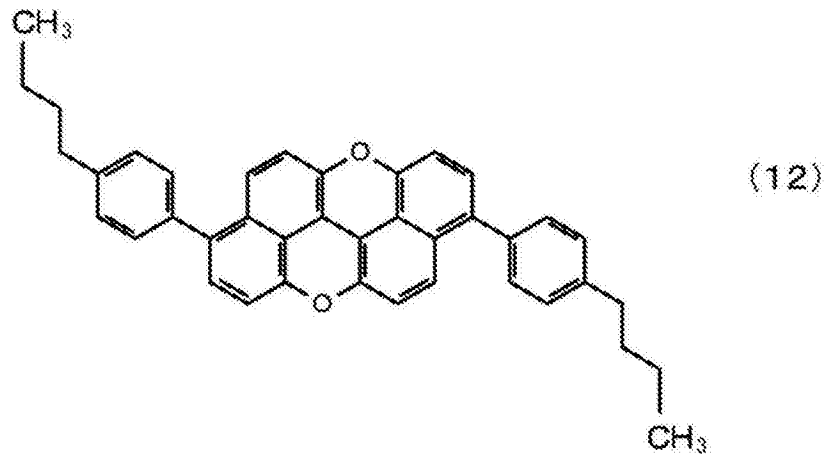
[0150] 除了将实施例 1 合成中的对乙基苯基硼酸变为 4-丙基苯基硼酸外,可通过类似于实施例 1 的方案得到实施例 9 的 PXX-(C₃Ph)₂。进一步而言,在高真空下进行升华,然后通过使用甲苯进行重结晶来纯化。通过 Tof-MS 和 ¹H-NMR 可证实该化合物为二取代形式的

PXX-(C3Ph)₂。

[0151] [实施例 10]

[0152] 实施例 10 也是实施例 1 的变形。在实施例 10 中,将下述结构式 (12) 所示的 3,9-双(4-丁基苯基)迫咕吨并咕吨(表示为“PXX-(C4Ph)₂”)用作基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物。即,实施例 10 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物由 3,9-双(4-丁基苯基)迫咕吨并咕吨形成,所述 3,9-双(4-丁基苯基)迫咕吨并咕吨通过如下步骤得到:使迫咕吨并咕吨与溴反应,从而产生 3,9-二溴-迫咕吨并咕吨,再用 4-丁基苯基基团取代溴原子。R₃和 R₉各自由芳基烷基基团构成,并吸收从蓝色到绿色的光。

[0153]

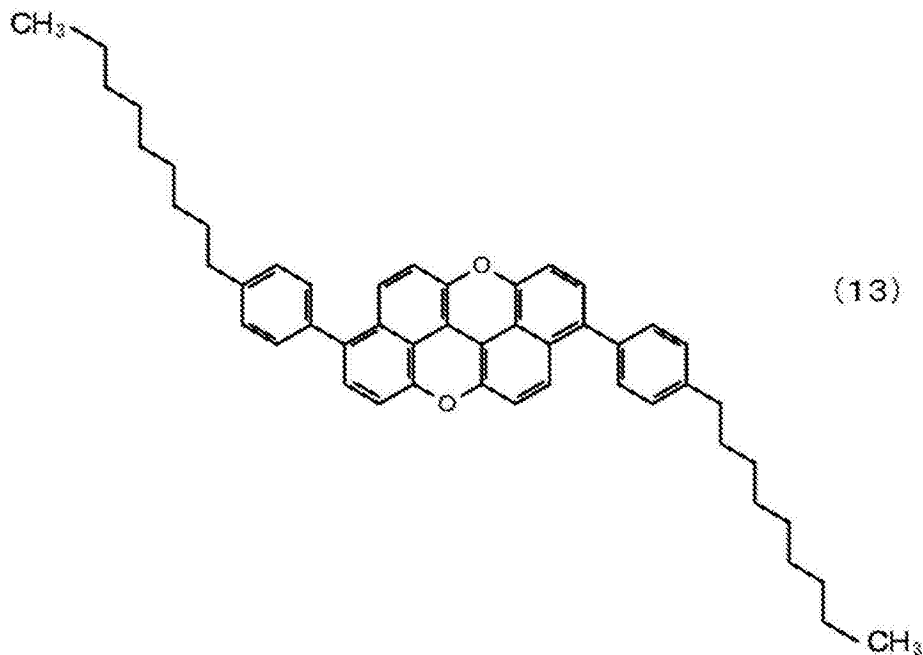


[0154] 除了将实施例 1 合成中的对乙基苯基硼酸变为 4-丁基苯基硼酸外,可通过类似于实施例 1 的方案得到实施例 10 的 PXX-(C4Ph)₂。进一步而言,在高真空下进行升华,然后通过用甲苯进行重结晶来纯化。通过 ToF-MS 和 ¹H-NMR 可证实该化合物为二取代形式的 PXX-(C4Ph)₂。

[0155] [实施例 11]

[0156] 实施例 11 也是实施例 1 的变形。在实施例 11 中,将下述结构式 (13) 所示的 3,9-双(4-壬基苯基)迫咕吨并咕吨(表示为“PXX-(C9Ph)₂”)用作基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物。即,实施例 11 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物由 3,9-双(4-壬基苯基)迫咕吨并咕吨形成,所述 3,9-双(4-壬基苯基)迫咕吨并咕吨通过如下步骤得到:使迫咕吨并咕吨与溴反应,从而产生 3,9-二溴-迫咕吨并咕吨,再用 4-壬基苯基基团取代溴原子。R₃和 R₉各自由芳基烷基基团构成,并吸收从蓝色到绿色的光。

[0157]

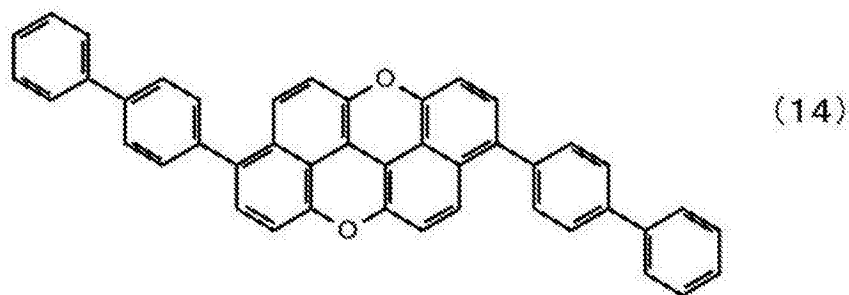


[0158] 除了将实施例 1 合成中的对乙基苯基硼酸变为 4-正壬基苯硼酸外,可通过类似于实施例 1 的方案得到实施例 11 的 $\text{PXX}-(\text{C9Ph})_2$ 。进一步而言,在高真空下进行升华,然后通过用甲苯进行重结晶来纯化。通过 Tof-MS 可证实该化合物为二取代形式的 $\text{PXX}-(\text{C9Ph})_2$ 。

[0159] [实施例 12]

[0160] 实施例 12 也是实施例 1 的变形。在实施例 12 中,将下述结构式 (14) 所示的 3,9-双(对联苯基)卟吩并咕吨(表示为“ $\text{PXX}-(\text{BPh})_2$ ”)用作基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物。即,实施例 12 的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物由 3,9-二(对联苯基)卟吩并咕吨形成,所述 3,9-二(对联苯基)卟吩并咕吨通过如下步骤得到:使卟吩并咕吨与溴反应,从而产生 3,9-二溴-卟吩并咕吨,再用对联苯基基团取代溴原子。 R_3 和 R_9 各自由芳基基团构成,并吸收从蓝色到绿色的光。

[0161]



[0162] 除了将实施例 1 合成中的对乙基苯基硼酸转换为 4-联苯基硼酸外,可通过类似于实施例 1 的方案得到实施例 12 的 $\text{PXX}-(\text{BPh})_2$ 。进一步而言,在高真空下进行升华,然后通过用苯进行萃取来纯化。通过 Tof-MS 可证实该化合物为二取代形式的 $\text{PXX}-(\text{BPh})_2$ 。

[0163] [实施例 13]

[0164] 实施例 13 为实施例 1 的光电转换元件的变形。在实施例 13 的光电转换元件 12 中,如图 5(A) 中的局部剖面示意图所示,在基板 20A 上形成第一电极 21A,在所述第一电极 21A 上形成光电转换材料层 30,在所述光电转换材料层 30 上形成由透明导电材料所形成的第二电极 22A。光穿过第二电极 22A 进入光电转换材料层 30。具体而言,基板 20A 由例如

硅半导体基板形成,第一电极 21A 由铝形成,第二电极 22A 由 ITO 形成。除这一点外,实施例 13 的光电转换元件 12 的构造和结构可与实施例 1 的光电转换元件 11 的构造和结构相似,因此略去详细的解释。

[0165] [实施例 14]

[0166] 实施例 14 也是实施例 1 的光电转换元件的变形。在实施例 14 的光电转换元件 13 中,如图 5(B) 中的局部剖面示意图所示,在基板上形成第一电极 21B 和第二电极 22B,在自所述第一电极 21B 至所述第二电极 22B 的基板 20B 上全部形成光电转换材料层 30。光穿过第二电极 22B 进入光电转换材料层 30。或者,光穿过基板 20B 和第一电极 21B 进入光电转换材料层 30。具体而言,基板 20B 由例如硅半导体基板形成,并且第一电极 21B 和第二电极 22B 由金属材料或透明导电材料形成。除这一点外,实施例 14 的光电转换元件 13 的构造和结构可与实施例 1 的光电转换元件 11 的构造和结构相似,并因此略去详细的解释。

[0167] 已基于优选的实施例在上文中对本发明进行了解释,但是本发明并不应视为限于这些实施例。实施例中所解释的光电转换元件、固体摄像装置的结构和构造、生产条件、生产方法和使用的材料是用于示例并可进行适当变化。光电转换材料层可由一种基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物构成,或者可由多种基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物的混合产物构成。或者,光电转换材料层可由多个层形成,并且各光电转换材料层可由不同的基于二氧杂蒽嵌蒽的化合物构成。或者,具有层叠光电转换元件(光接收区域)的结构(即,其中的子像素层叠的结构)的固体摄像装置可通过如下步骤得到:将实施例 1 所述的光电转换元件设置在例如硅半导体基板上,然后将一层或多层(例如 2 层)的光电转换区域设置在硅半导体基板内,所述硅半导体基板位于光电转换元件之下。在此类固体摄像装置中,例如通过实施例 1 所述的光电转换元件可接收蓝光,通过将一层或多层的光电转换区域设置在硅半导体基板内可接收其它颜色的光。此外,除了将光电转换区域设置在硅半导体基板内,光电转换区域可通过外延生长法(epitaxial growth process)在半导体基板上形成,或者可在所谓的 SOI 结构中的硅层上形成。当本发明的光电转换元件将作为太阳能电池起作用时,仅需要在电压未被施加至第一电极和第二电极的间隙的状态下用光照射光电转换材料。

[0168] 符号说明

[0169] 11...光电转换元件;20...基板;21...第一电极;22...第二电极;30...光电转换材料层;31...凸部;40...固体摄像装置;41...摄像区域;42...垂直驱动电路;43...列信号处理电路;44...水平驱动电路;45...输出电路;46...控制电路;47...垂直信号线;48...水平信号线。

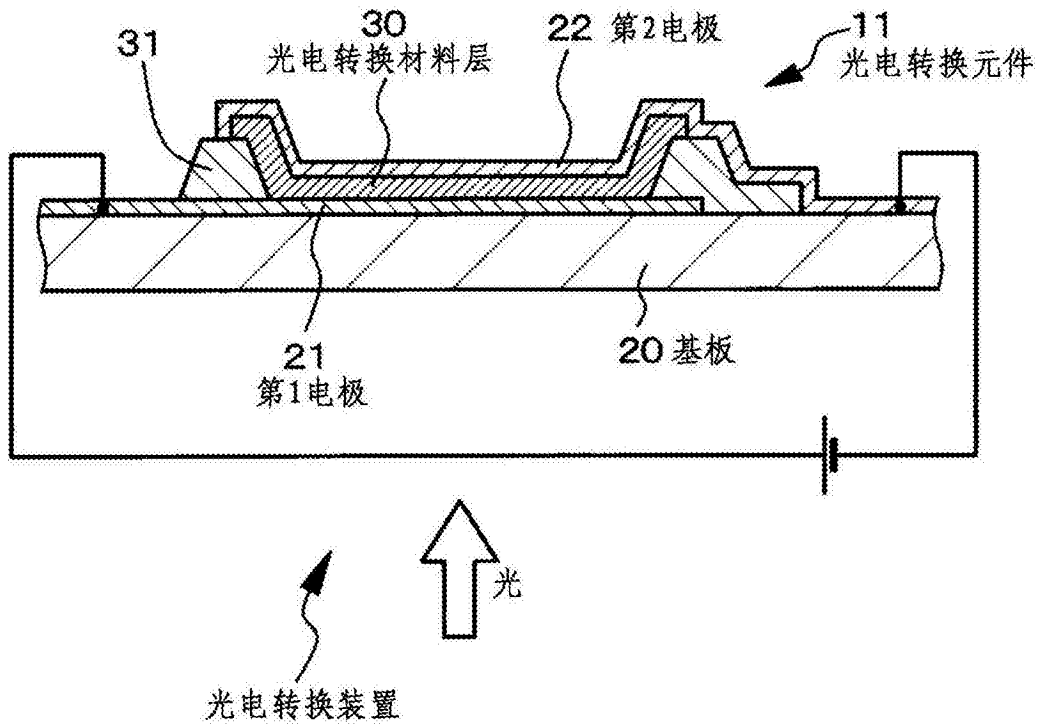


图 1

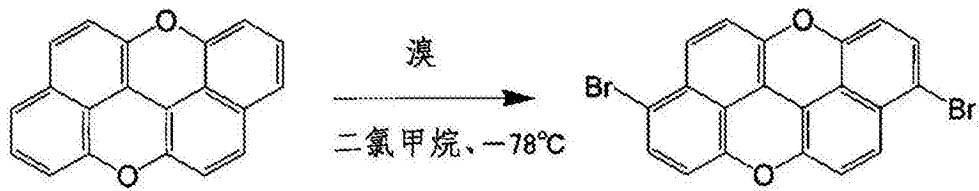


图 2

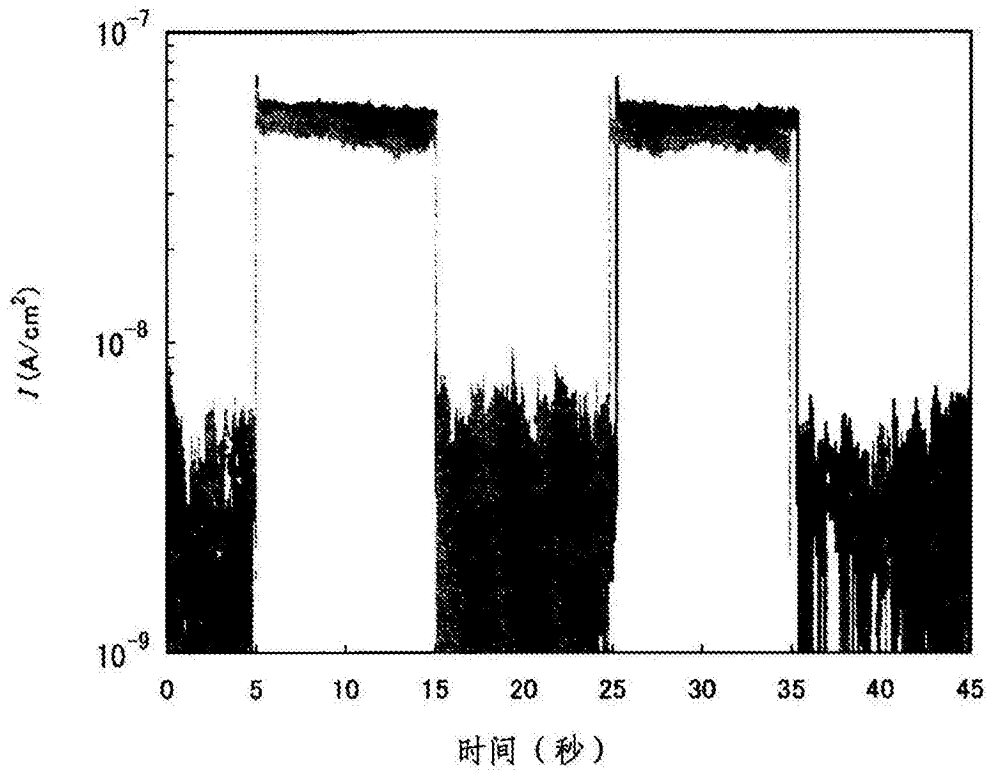


图 3

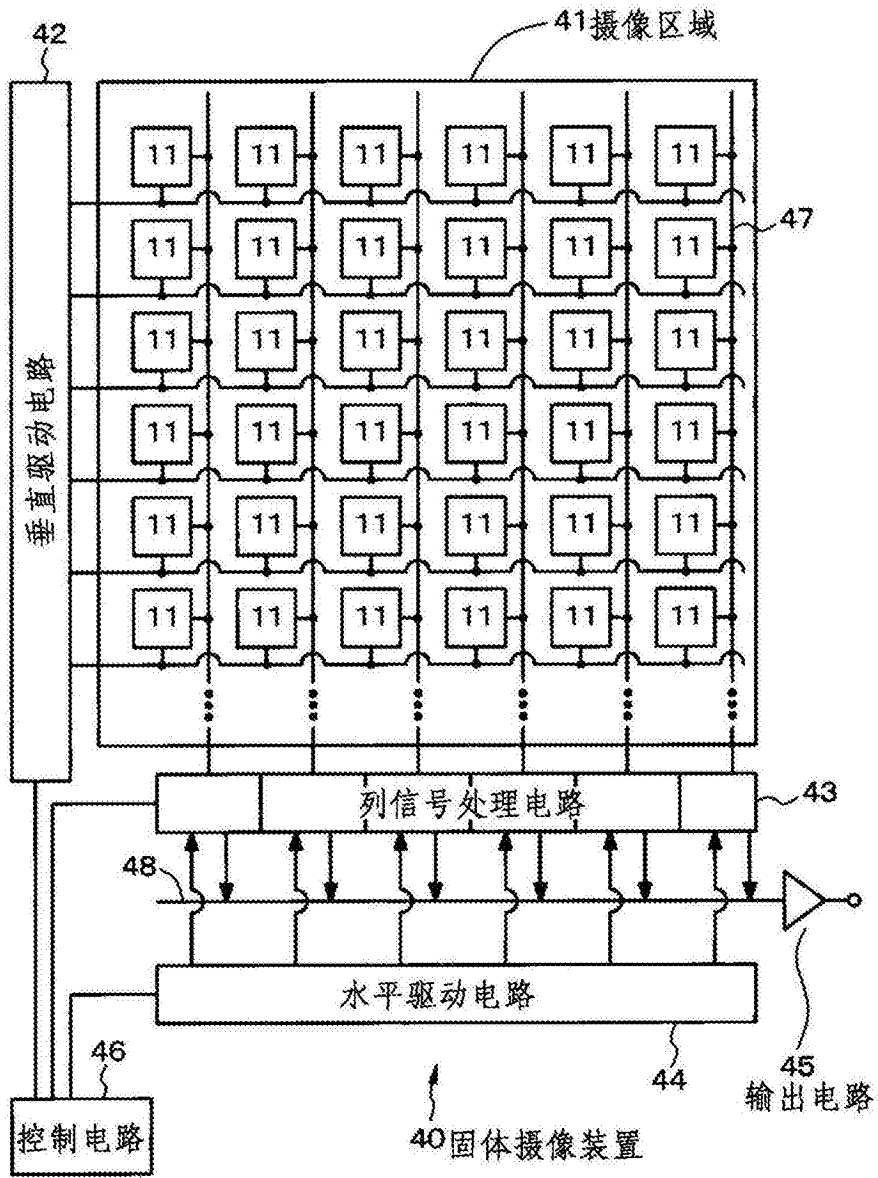


图 4

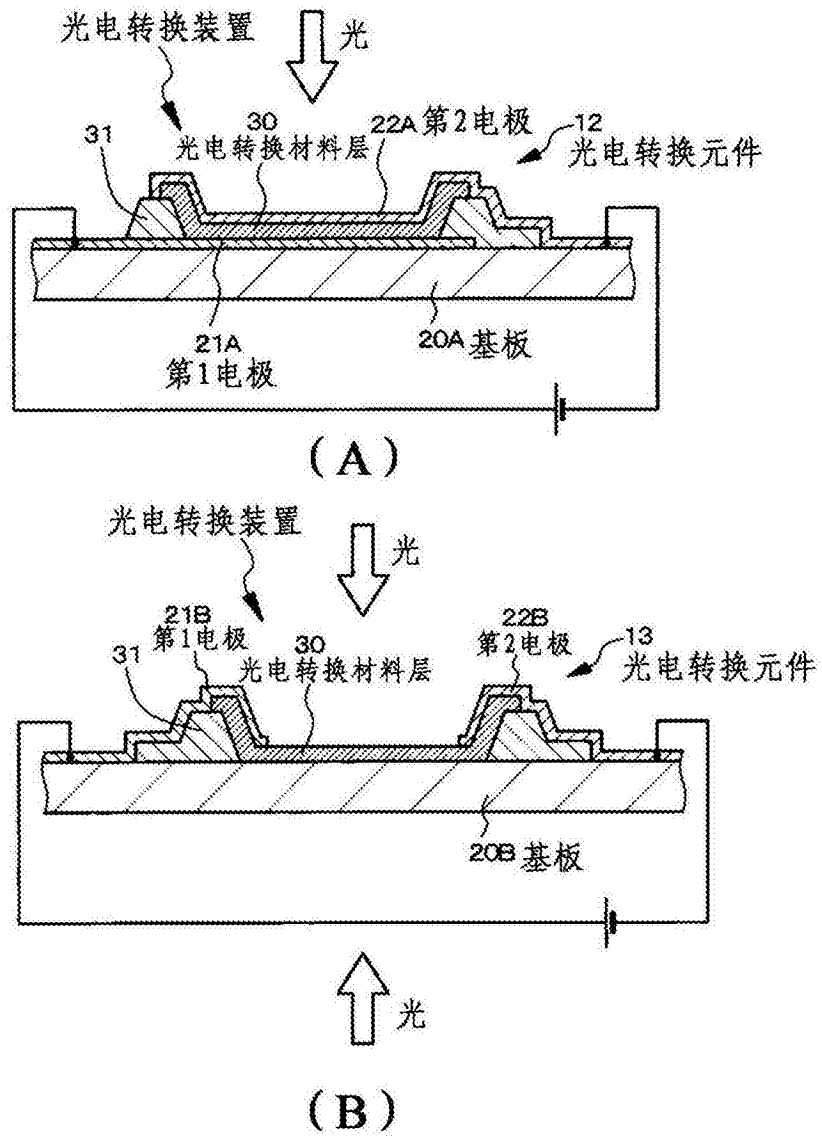


图 5