

有機光電変換膜を積層した CMOS イメージセンサー

井浜 三樹男*, 高田 俊二*

CMOS Image Sensor with Stacked Organic Photoelectric Conversion Layers

Mikio IHAMA* and Shunji TAKADA*

Abstract

Digital still cameras overtook film cameras in the Japanese market already in 2000 in terms of sales volume owing to their versatile functions. However, color films are still superior to digital image sensors in image-capturing capabilities such as sensitivity and latitude. In this paper, we attribute the cause for the high performance of color films to their multi-layered structure, and propose a solid-state image sensor with stacked organic photoelectric conversion layers each having narrow absorption bands provided on CMOS read-out circuits.

1. はじめに

大石によればカラー写真の歴史は、大きな技術革新を伴った3つの世代から成り立っている¹⁾。第1世代は加色法を用いた3板方式のアナログカラー写真であり、一般的には普及しなかった。第2世代は現在の減色法を用いたアナログカラー写真であり、青緑赤の3原色の光に選択的に感光する層を積層したカラーフィルムにより像が捉えられ、現像により補色であるイエロー、マゼンタ、シアンの色素像が形成される。ラボ網を含めたプリントシステムの充実により、顧客が満足できる大きな市場を形成するに至った。そして、まさに第3世代が現在急激な進歩を遂げているデジタルスチルカメラによるデジタルカラー写真であり、CCDイメージセンサーとCMOSイメージセンサーがその技術の中心的役割を担っている。第3世代のデジタルスチルカメラの販売額は、日本市場において2000年に第2世代のフィルムカメラを追い越した。

デジタルスチルカメラは、利便性において圧倒的な優位性を有している。しかしながら、カラーフィルムの感度、ラチチュードなどの撮像能力は依然としてデジタルイメージセンサーよりも優れている。われわれは、このカラーフィルムの高い撮像能力は感光材料の縦型多

層構造にあると考察した。そして、この結論をもとに、有機光電変換膜をCMOS信号読み出し回路上に多層積層した新しい固体撮像素子を提案する。

2. 固体撮像素子の構造とその限界

第3世代のCCDとCMOSは、イメージセンサーとしての能力を現在競っている。しかしながら、信号電荷の転送、読み出し構造に両者の差があるものの、像を捉えるフォトダイオードの構造は基本的に同じである。Fig. 1に典型的なCCDの断面構造を示す。

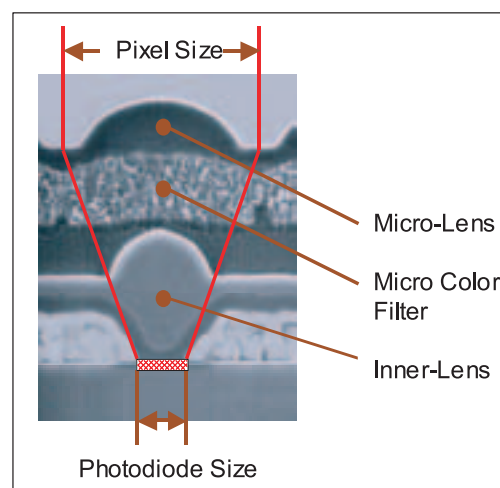


Fig. 1 Scanning electron micrograph of the cross section of a typical mega-pixel CCD image sensor.

規則正しく平面に並んだ画素上に、例えば、ベイヤー配列に従ってカラーフィルターが配置されている。カラーフィルターを通過した光のみがフォトダイオードに吸収され、光電変換されるために、青緑赤からなる

本誌投稿論文 (受理2006年11月24日)

*富士フイルム (株) R&D統括本部

先端コア技術研究所

〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

*Frontier Core-Technology Laboratories

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa

258-8577, Japan

光の3原色のうち2原色がカラーフィルターに吸収されて像形成に寄与せず浪費されることになる。さらには、規則正しく平面に並んだカラーフィルターに起因するモアレを取り除くために光学ローパスフィルターが必要であり、結果的にデジタルスチルカメラの解像度の低下を招いている。

各画素に入射する光を捕捉し、光電変換を行なうフォトダイオードの面積が画素面積よりも小さいために、フォトダイオードに光を集光するためのマイクロレンズやインナーレンズが各画素に配置されている。しかしながら、イメージセンサーチップの小型化の要求に対して、微細化により横方向の画素サイズを小さくできても縦方向のマイクロレンズとフォトダイオードの距離が小さくできないために、集光効率は微細化に伴い減少することになる。結果として、CCDとCMOSは画素に入射しカラーフィルターを透過した光の半分程度しかフォトダイオードに届かないという問題に直面している。さらに、斜め方向から入射した光に対しては色シェーディングの問題も存在する。以上の状況から判断すると、高感度と高画質が両立できる最小画素サイズには限界があると判断できる。

3. カラーフィルムの縦型多層構造

われわれは、カラーネガフィルムの感度とラチチュードはデジタルスチルカメラよりも優れていることを、2002年にそれらの撮像能力の比較検討結果から報告した²⁾。Fig. 2に典型的なカラーネガフィルムの断面構造を示す。

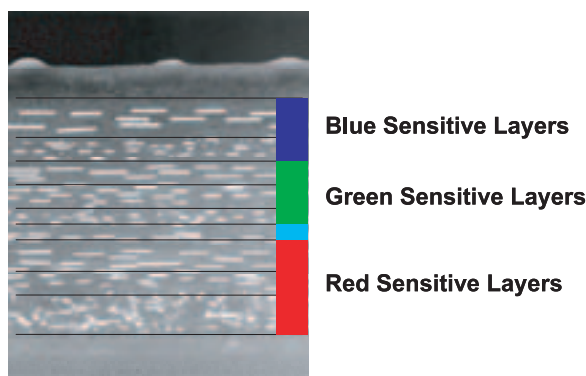


Fig. 2 Scanning electron micrograph of the cross section of a color negative film.

カラーネガフィルムは支持体上に青光、緑光、赤光に感光する材料層の縦型多層構造から成り、各感光層はおおの、さらに高感度層、中感度層、低感度層の縦型多層構造から成っている。これが光に対する広いラチチュードを有している理由である。各感光層は微小なハロゲン化銀粒子を分散したゼラチン膜から構成されているが、光を吸収するのはハロゲン化銀粒子上に自己組織化して吸着した鋭い吸収帯を有する増感色素J会合体であり、この増感色素J会合体が各感光層の感光性に対応して、青光、緑光、赤光のいずれかの1原

色を吸収し、他の2原色を下層に透過する構造を有している。従って、光の3原色が浪費されることなく有効に像形成のために活用されることになる。光励起された増感色素はハロゲン化銀粒子に電子を注入し、銀イオンと結合することにより銀クラスターからなる潜像が形成されて、ハロゲン化銀粒子が現像可能となる。カラー写真感光材料の縦型多層構造は連続同時多層塗布という技術により実現でき、高感度と広いラチチュードを可能としている。

4. 縦型多層構造の固体撮像素子への展開

CCDとCMOSのフォトダイオードを形成するシリコンの光吸収は、青光から近赤外光にまで連続的に広がっているために、カラー撮像には光の3原色に対応する3種類のカラーフィルターがどうしても必要である。この問題を回避するためには、3原色のうち1原色の光のみを選択的に吸収、光電変換し他の2原色の光を透過することができる光電変換膜を開発し、それらを3層縦型積層し、各光電変換膜により発生した信号電荷を読み出すことができる回路と結合させる必要がある³⁾。3原色に対応する3層の縦型積層光電変換膜、および信号電荷読み出しのためのCMOS回路から成る新しい固体撮像素子をFig. 3に示す⁴⁾。本構造では、原理的に光の3原色は100%有効に活用でき、かつ各画素の有効撮像領域を100%にすることが可能である。

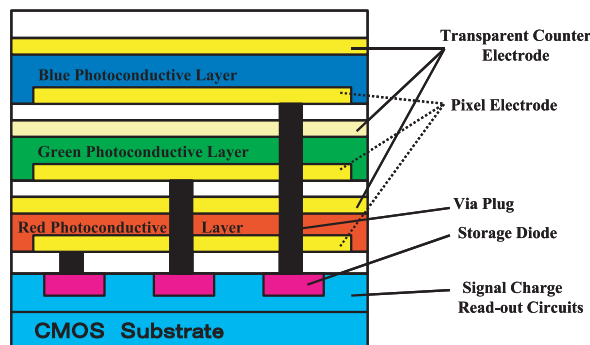


Fig. 3 Illustration showing the cross section of the proposed stack type solid-state image sensor composed of three photoconductive layers and a silicon device to read-out signal charges.

本構造を実現可能とするための光電変換膜の候補として、薄膜有機層、色素増感TiO₂焼結微粒子層、ならびにCdS、Siなどの無機材料からなる量子ドット層について比較検討を行なった。その結果、薄膜有機層が色選択できる鋭い分光特性を有しているという点から縦型多層構造を実現するための光電変換膜として最も適していると結論した。

5. 有機光電変換膜を積層したCMOSイメージセンサーの試作

提案した縦型多層構造の固体撮像素子の原理検証を

目的として、薄膜有機層からなる有機光電変換膜を1層積層したCMOSイメージセンサーを試作し、単色撮像センサーとしての機能検証を行なった。Fig. 4に有機光電変換膜の断面構造とCMOS基板の信号読み出し回路を示す。

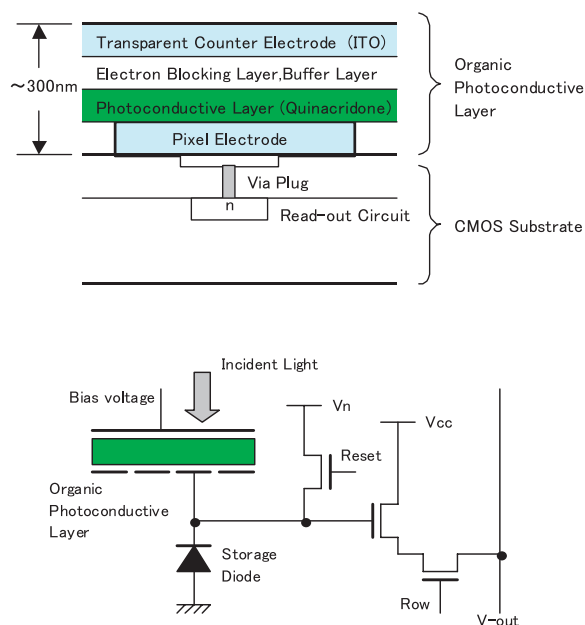


Fig. 4 Schematic diagram of the monochromatic CMOS image sensor with an organic photoconductive layer and a signal charge read-out circuit.

CMOS基板はTSMCにて試作を行ない、薄膜有機層は真空加熱蒸着法により、透明電極はスパッタリング法により成膜した。入射光はITOから成る透明対向電極、電子ブロッキング層、キナクリドン有機光電変換膜、ITOから成る透明画素電極の順に通過する。通過した光が、直接シリコン基板内に到達しないようにCMOS基板の絶縁膜中に遮光膜を設けてある。3原色のうち、緑光のみがキナクリドン有機光電変換膜により吸収される。Fig. 5にキナクリドン薄膜の吸収スペクトルを示す。

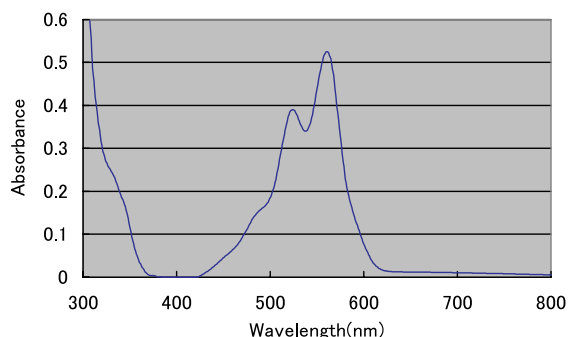


Fig. 5 Absorption spectrum of a thin layer of quinacridone.

キナクリドン薄膜は緑光域に鋭い吸収帯を有しており、青光、赤光に対しては透明である。透明対向電極と透明画素電極の間には電圧が印加されており、有機

光電変換膜で生成した信号電荷はビアプラグを通してCMOS基板中の蓄積ダイオードに移される。そして、3トランジスタ方式のCMOS信号読み出し回路により像再生のために読み出される。

Fig. 6に試作したイメージセンサーチップのアセンブリー品の写真を示す。

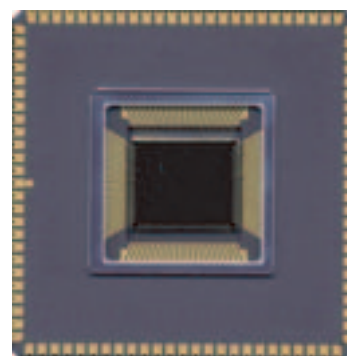


Fig. 6 Photograph of the assembled image sensor chip experimentally produced in this study.

イメージセンサーの仕様は、画素数 120×160 、画素サイズ 20×20 ミクロン、読み出し速度30フレーム/秒である。Fig. 7に試作したイメージセンサーによる撮像例を示す。



Fig. 7 Image of a Japanese doll captured by the image sensor experimentally produced in this study.

画素数に対応した十分な解像力を有する画像が得られた。光電流値は露光量に応じてほぼ直線的に増加した。動画撮影も可能であり、イメージセンサーとしての基本動作を確認することができた。

6. まとめ

カラーフィルムの高い撮像能力は、感光材料が入射光に対して垂直方向に多層配列しているというユニークな構造に起因している。縦型多層構造は、ハロゲン化銀粒子上に吸着した増感色素J会合体が光の3原色のうち1原色のみを選択的に吸収し、他の2原色は透過するという特徴に基づいている。われわれは、1原色のみを吸収し、他の2原色を透過する薄膜有機層から成る有

機光電変換膜を開発した。そして、CMOS読み出し回路上の縦型多層構造固体撮像素子を提案した。有機光電変換膜を1層積層した単色光CMOSイメージセンサーを試作し、撮像基本動作を確認できた。

謝 辞

有機光電変換膜についての協働研究に対し、NHK技術研究所の谷岡博士、相原博士に感謝します。CMOS回路設計に対し、静岡大学の川人教授に感謝します。

参考文献

1) Yasushi Oishi. “Technical Innovations Determining Main Stream of Modern Color Photography”. The Preprint Book of the Autumn Conference of Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn., Nov. 2004, Kyoto, Japan. p.19.

2) Mitsuhiro Uchida ; Shunji Takada. “Image capturing ability and image quality of AgX and CCD camera systems”. Proceedings of International Congress of Imaging Science, May 2002, Tokyo. p.120-121.

3) S. Aihara; Y. Hirano; T. Tajima; K. Tanioka; M. Abe; N. Saito. “Wavelength selectivities of organic photoconductive films: Dye-doped polysilanes and zinc phthalocyanine / tris-8-hydroxyquinoline aluminum double layer”. Appl. Phys. Letters. 82, 511-513 (2003).

4) Masato Taniguchi; Shunji Takada. “Multilayer deposition multipixel image pickup device and television camera”. Fuji Photo Film, US Patent Application 20050205958. 2005.