

(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
2023年2月2日(02.02.2023)



(10) 国際公開番号

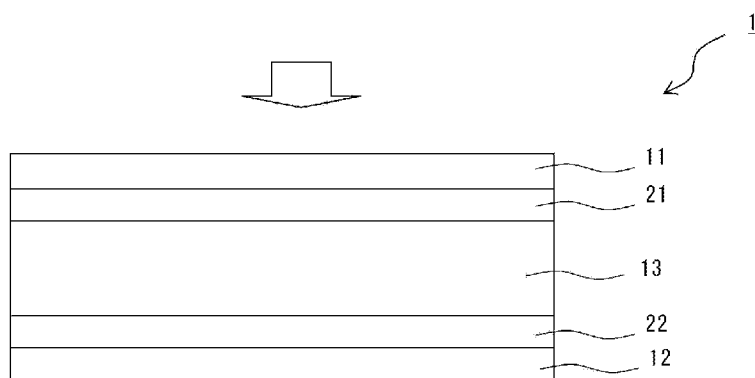
WO 2023/008353 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) *H01L 31/0264* (2006.01)
H01L 27/146 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
H01L 27/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/028564
- (22) 国際出願日: 2022年7月25日(25.07.2022)
- (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 2021-124050 2021年7月29日(29.07.2021) 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2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野 雅司 (ONO Masashi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: PHOTODETECTOR ELEMENT AND IMAGE SENSOR

(54) 発明の名称: 光検出素子およびイメージセンサ

[図1]



(57) Abstract: Provided are a photodetector element, and an image sensor including the photodetector element. The photodetector element 1 has: an aggregate of semiconductor quantum dots containing Ag atoms, Bi atoms, and chalcogen atoms; and a photoelectric conversion layer 13 including ligands coordinated to the semiconductor quantum dots, wherein in the semiconductor quantum dots, the ratio of the number of Ag atoms to the number of chalcogen atoms is at most 0.85.

(57) 要約: A g 原子と B i 原子とカルコゲン原子とを含む半導体量子ドットの集合体と、半導体量子ドットに配位する配位子とを含む光電変換層 13 を有する光検出素子 1 であって、半導体量子ドットは、カルコゲン原子の個数に対する、A g 原子の個数の比率が 0.85 以下である光検出素子、および、この光検出素子を含むイメージセンサ。



WO 2023/008353 A1

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：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：光検出素子およびイメージセンサ

技術分野

[0001] 本発明は、半導体量子ドットを含む光電変換層を有する光検出素子、および、イメージセンサに関する。

背景技術

[0002] 近年、スマートフォンや監視カメラ、車載カメラ等の領域において、赤外領域の光を検出可能な光検出素子に注目が集まっている。

[0003] 従来より、イメージセンサなどに用いられる光検出素子には、光電変換層の素材としてシリコンウエハを用いたシリコンフォトダイオードが使用されている。しかしながら、シリコンフォトダイオードでは、波長900nm以上の赤外領域では感度が低い。

[0004] また、近赤外光の受光素子として知られるInGaAs系の半導体材料は、高い量子効率を実現するためにはエピタキシャル成長や基板の貼り合わせ工程が必要であるなど、非常に高コストなプロセスを必要としていることが課題であり、普及が進んでいない。

[0005] 一方、非特許文献1には、AgBiS₂の量子ドットを含む光電変換膜を有する太陽電池セルについて記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1：M. Bernecheaら著，「Solution-processed solar cells based on environmentally friendly AgBiS₂ nanocrystals」，Nature Photonics，10，521-525（2016）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年、イメージセンサなどの性能向上の要求に伴い、これらに使用される光検出素子に求められる諸特性に関しても更なる向上が求められている。例えば、光検出素子に求められる特性として、暗電流が小さいこと、光検出素子にて検出する目的の波長の光に対して高い外部量子効率を有すること、光検出素子の外部量子効率についての経時的な変動が小さいこと、暗電流が小さいことなどが求められている。

[0008] 光検出素子の暗電流を低減することにより、イメージセンサにおいては、より高い信号ノイズ比（S/N比）を得ることができる。暗電流とは光非照射時に流れる電流のことである。

また、光検出素子の外部量子効率を高め、かつ、外部量子効率についての経時的な変動を抑制することで、光検出素子での光の検出精度を高めることなどができる。

[0009] 本発明者が、A g 原子とB i 原子を含む半導体量子ドットを光電変換層に用いた光検出素子について、検討を進めたところ、これらの特性についてさらなる改善の余地があることが分かった。

[0010] なお、非特許文献1は、太陽電池に関する発明が記載されているのみであり、光検出素子に関する記載はない。

[0011] よって、本発明の目的は、外部量子効率が高く、外部量子効率についての経時的な変動が小さく、かつ、暗電流の低減された光検出素子およびイメージセンサを提供するにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者が、A g 原子とB i 原子とカルコゲン原子とを含む半導体量子ドットを光電変換層に用いた光検出素子について鋭意検討を進めたところ、半導体量子ドットにおけるカルコゲン原子の個数に対する、A g 原子の個数の比率を低下させることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。よって、本発明は以下を提供する。

<1> A g 原子とB i 原子とカルコゲン原子とを含む半導体量子ドットの集合体と、上記半導体量子ドットに配位する配位子とを含む光電変換層を

有する光検出素子であって、

上記半導体量子ドットは、カルコゲン原子の個数に対する、A g 原子の個数の比率が0.85以下である、光検出素子。

<2> 上記半導体量子ドットは、カルコゲン原子の個数に対する、A g 原子の個数の比率が0.75以下である、<1>に記載の光検出素子。

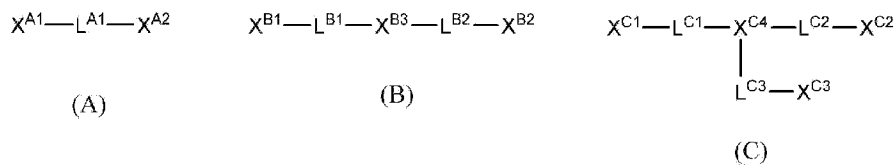
<3> 上記カルコゲン原子は、S原子およびT e 原子から選ばれる少なくとも1種を含む、<1>または<2>に記載の光検出素子。

<4> 上記カルコゲン原子は、S原子とT e 原子を含む、<1>または<2>に記載の光検出素子。

<5> 上記半導体量子ドットは、S原子とT e 原子との合計の個数に対する、T e 原子の個数の比率が0.1~0.45である、<4>に記載の光検出素子。

<6> 上記配位子は、式(A)~(C)のいずれかで表される配位子を含む、<1>~<5>のいずれか1つに記載の光検出素子；

[化1]



式(A)中、X^{A1}及びX^{A2}はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基又はホスホン酸基を表し、

L^{A1}は炭化水素基を表す；

式(B)中、X^{B1}及びX^{B2}はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基又はホスホン酸基を表し、

X^{B3}は、S、O又はNHを表し、

L^{B1}及びL^{B2}は、それぞれ独立して炭化水素基を表す；

式(C)中、X^{C1}~X^{C3}はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基又はホスホン酸基を表し、

X^{C4}は、Nを表し、

L^{C1}~L^{C3}は、それぞれ独立して炭化水素基を表す。

<7> 上記半導体量子ドットのバンドギャップが1.0 eV以下である、<1>~<6>のいずれか1つに記載の光検出素子。

<8> <1>~<7>のいずれか1つに記載の光検出素子を含むイメージセンサ。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、外部量子効率が高く、外部量子効率についての経時的な変動が小さく、かつ、暗電流の低減された光検出素子およびイメージセンサを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]光検出素子の一実施形態を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

本明細書において、「~」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。

[0016] <光検出素子>

本発明の光検出素子は、A g 原子とB i 原子とカルコゲン原子とを含む半導体量子ドットの集合体と、上記半導体量子ドットに配位する配位子とを含む光電変換層を有する光検出素子であって、

上記半導体量子ドットは、カルコゲン原子の個数に対する、A g 原子の個数の比率（= A g 原子の個数／カルコゲン原子の個数）が0.85以下であることを特徴とする。

[0017] 本発明の光検出素子は、外部量子効率が高く、外部量子効率についての経

時的な変動が小さく、かつ、暗電流の低減された光検出素子とすることができる。このような効果が得られる詳細な理由は不明であるが、以下によるものであると推測される。

[0018] A g 原子と B i 原子とカルコゲン原子とを含む半導体量子ドットにおいては、特にその表面においてカルコゲン原子の脱離や酸化（酸素元素への置換）が起こりやすいものと推測される。しかしながら、本発明の光検出素子においては、半導体量子ドットにおけるカルコゲン原子の個数に対する、A g 原子の個数の比率を 0.85 以下としたことにより、すなわち、半導体量子ドットにおけるカルコゲン原子の比率を高めたことにより、カルコゲンサイトの結晶欠陥や酸化を抑制でき、その結果、外部量子効率が高く、外部量子効率についての経時的な変動が小さく、かつ、暗電流の低減された光検出素子とすることができたと推測される。

[0019] 本明細書において、半導体量子ドットについてのカルコゲン原子の個数に対する、A g 原子の個数の比率の値は、エネルギー分散型 X 線分光法により半導体量子ドットの元素組成比を測定して算出することができる。例えば、半導体量子ドットの分散液を用いて膜を形成し、この膜について、エネルギー分散型 X 線分光法により、半導体量子ドットの元素組成比を測定して算出することができる。また、半導体量子ドットにカルコゲン原子を含む配位子が配位している場合には、例えば、加熱や、配位性溶媒での洗浄によって半導体量子ドット表面の配位子を除去または置換した後に、エネルギー分散型 X 線分光法により半導体量子ドットの元素組成比を測定することで、半導体量子ドットについてのカルコゲン原子の個数に対する、A g 原子の個数の比率の値を測定することができる。

[0020] 上記半導体量子ドットは、例えば、A g 原子を含む化合物（以下、A g 化合物ともいう）と B i 原子を含む化合物（以下、B i 化合物ともいう）とを配位子を含む前駆体溶液に、カルコゲン原子を含む化合物（以下、カルコゲン化合物）と溶剤とを含む溶液（以下、カルコゲン源ともいう）を添加して A g 化合物と B i 化合物とカルコゲン化合物とを反応させて製造することが

できる。A g 化合物としては、A g 原子を含む化合物であれば特に限定はなく、酢酸銀、硝酸銀、酸化銀、その他カルボン酸銀塩などが挙げられる。B i 化合物としては、B i 原子を含む化合物であれば特に限定はなく、酢酸ビスマス、硝酸ビスマス、酸化ビスマス、その他カルボン酸ビスマス塩などが挙げられる。カルコゲン化合物としては、ヘキサメチルジシラチアン、トリストリメチルシリルテルリド、トリオクチルホスフィン等の配位性溶媒にカルコゲン元素を溶解させた溶液などが挙げられる。

[0021] A g 化合物と B i 化合物との比率は、B i 化合物の B i 原子のモル量に対して、A g 化合物の A g 原子のモル量が 0.6～1.4 であることが好ましい。下限は、0.65 以上であることが好ましく、0.7 以上であることがより好ましい。上限は、1.35 以下であることが好ましく、1.3 以下であることがより好ましい。

また、A g 化合物とカルコゲン化合物との比率は、カルコゲン化合物のカルコゲン原子のモル量（カルコゲン化合物を 2 種以上含む場合には、各カルコゲン化合物のカルコゲン原子のモル量の合計）に対して、A g 化合物の A g 原子のモル量が 0.5～1.2 であることが好ましい。下限は、0.55 以上であることが好ましく、0.6 以上であることがより好ましい。上限は、1.1 以下であることが好ましく、1.0 以下であることがより好ましい。

[0022] 前駆体溶液とカルコゲン源との反応温度は、60～160℃が好ましく、70～120℃がより好ましい。

[0023] 半導体量子ドットについての、カルコゲン原子の個数に対する、A g 原子の個数の比率の値を 0.85 以下とする手段としては、(1) 半導体量子ドットの合成時に用いる A g 原子を含む化合物とカルコゲン原子を含む化合物との比率を調整する、(2) 反応温度を調整する、(3) カルコゲン原料の投入速度を調整する、(4) 別の配位性溶媒などを添加するなどの方法が挙げられる。

[0024] なお、半導体量子ドットにおいては、粒子の再表面はカチオン原子あるい

はアニオン原子どちらかで終端される事、結晶欠陥や元素置換、結晶の歪み等に起因して結晶構造や格子定数が理想的な単結晶からはズレが生じる事等から、一般的には原子組成が構造式通りとはならない。

[0025] 本発明の光検出素子における光電変換層について、さらに詳しく説明する。

[0026] 本発明の光検出素子の光電変換層は、A g原子とB i原子とカルコゲン原子とを含む半導体量子ドットの集合体を有する。なお、半導体量子ドットの集合体とは、多数（例えば、 $1 \mu\text{m}^2$ あたり100個以上）の半導体量子ドットが互いに近接して配置された形態をいう。また、本明細書における「半導体」とは、比抵抗値が $10^{-2}\Omega\text{cm}$ 以上 $10^8\Omega\text{cm}$ 以下の物質のことを意味する。

[0027] 半導体量子ドットは、カルコゲン原子の個数に対する、A g原子の個数の比率が0.85以下であり、0.80以下であることが好ましく、0.75以下であることがより好ましい。下限は、0.2以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましい。

[0028] 半導体量子ドットを構成する半導体量子ドット材料は、A g原子とB i原子とカルコゲン原子とを含む化合物半導体が挙げられる。なお、化合物半導体とは、2種以上の原子で構成される半導体のことである。したがって、本明細書において、「A g原子とB i原子とカルコゲン原子とを含む化合物半導体」とは、化合物半導体を構成する原子として、A g原子とB i原子とカルコゲン原子とを含む化合物半導体のことである。

[0029] カルコゲン原子としては、S（硫黄）原子およびTe（テルル）原子が挙げられる。半導体量子ドットは、S原子を含むことが好ましく、S原子とTe原子を含むことがより好ましい。

[0030] 半導体量子ドットは、A g原子とB i原子とS原子とを含む半導体量子ドット（以下、A g-B i-S系半導体量子ドットともいう）、または、A g原子とB i原子とTe原子とS原子とを含む半導体量子ドット（以下、A g-B i-Te-S系半導体量子ドットともいう）であることが好ましい。ま

た、Ag-Bi-Te-S系半導体量子ドットとしては、S原子とTe原子との合計の個数に対する、Te原子の個数の比率（Te原子の個数／（Te原子の個数+S原子の個数））は、0.05～0.5であることが好ましく、0.1～0.45であることがより好ましい。下限は、0.15以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましい。上限は、0.40以下であることが好ましい。

[0031] 半導体量子ドットの結晶構造については、特に限定はされない。半導体量子ドットを構成する元素の種類や元素の組成比により種々の結晶構造をとることができるが、半導体としてのバンドギャップを適切に制御しやすく、また高い結晶性を実現しやすいという理由から立方晶系または六方晶系の結晶構造であることが好ましい。半導体量子ドットの結晶構造は、X線回折法や電子線回折法によって測定することができる。

[0032] 半導体量子ドットのバンドギャップは、1.2 eV以下であることが好ましく、1.0 eV以下であることがより好ましい。半導体量子ドットのバンドギャップの下限値は、特に限定はないが、0.3 eV以上であることが好ましく、0.5 eV以上であることがより好ましい。

[0033] 半導体量子ドットの平均粒径は、3～20 nmであることが好ましい。半導体量子ドットの平均粒径の下限値は、4 nm以上であることが好ましく、5 nm以上であることがより好ましい。また、半導体量子ドットの平均粒径の上限値は、15 nm以下であることが好ましく、10 nm以下であることがより好ましい。半導体量子ドットの平均粒径が上記範囲であれば、赤外域の波長の光に対してより高い外部量子効率を有する光検出素子とすることができる。なお、本明細書において、半導体量子ドットの平均粒径の値は、任意に選択された半導体量子ドット10個の粒径の平均値である。半導体量子ドットの粒径の測定には、透過型電子顕微鏡を用いればよい。

[0034] 本発明の光検出素子の光電変換層は、上記半導体量子ドットに配位する配位子を含む。上記配位子としては、ハロゲン原子を含む配位子、および、配位部を2以上含む多座配位子が挙げられる。光電変換層は、配位子を1種の

み含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。なかでも、光電変換層は、多座配位子を含むことが好ましく、ハロゲン原子を含む配位子と多座配位子とを含むことがより好ましい。この態様によれば、外部量子効率が高く、外部量子効率についての経時的な変動がより小さく、かつ、暗電流のより低減された光検出素子とすることができる。このような効果が得られる理由は次によるものであると推測される。多座配位子は半導体量子ドットに対してキレート配位すると推測され、半導体量子ドットからの配位子の剥がれなどをより効果的に抑制できると推測される。また、キレート配位することで半導体量子ドット同士の立体障害を抑制できると推測される。このため、半導体量子ドット間の立体障害が小さくなり、半導体量子ドットが緻密に並んで半導体量子ドット間の波動関数の重なりを強めることができると考えられる。そして、半導体量子ドットに配位する配位子として、更に、ハロゲン原子を含む配位子を含む場合には、多座配位子が配位していない隙間にハロゲン原子を含む配位子が配位すると推測され、半導体量子ドットの表面欠陥を低減することができる。このため、外部量子効率が高く、外部量子効率についての経時的な変動がより小さく、かつ、暗電流のより低減された光検出素子とすることができる。光電変換層がハロゲン原子を含む配位子と多座配位子とを含む場合、それらのモル比は1 : 99 ~ 99 : 1であることが好ましく、10 : 90 ~ 90 : 10であることがより好ましく、20 : 80 ~ 80 : 20であることがさらに好ましい。

[0035] まず、ハロゲン原子を含む配位子について説明する。配位子に含まれるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられ、配位力の観点からヨウ素原子であることが好ましい。

[0036] ハロゲン原子を含む配位子は、有機ハロゲン化物であってもよく、無機ハロゲン化物であってもよい。なかでも、半導体量子ドットの陽イオンサイト及び陰イオンサイトの両方に配位しやすいという理由から無機ハロゲン化物であることが好ましい。無機ハロゲン物を用いた場合には、半導体量子ドットの陽イオンサイト及び陰イオンサイトの両方に配位する効果が期待できる

。無機ハロゲン化物を用いる場合には、Zn（亜鉛）原子、In（インジウム）原子およびCd（カドミウム）原子から選ばれる金属元素を含む化合物であることが好ましく、Zn原子を含む化合物であることがより好ましい。無機ハロゲン化物としては、容易にイオン化して、半導体量子ドットに配位しやすいという理由から金属原子とハロゲン原子との塩であることが好ましい。

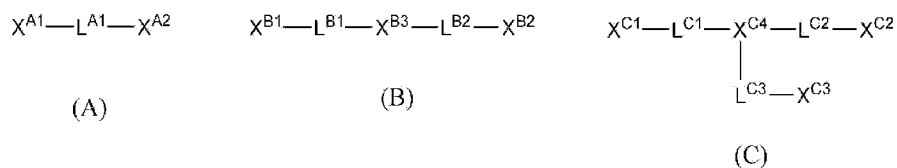
[0037] ハロゲン原子を含む配位子の具体例としては、ヨウ化亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、ヨウ化インジウム、臭化インジウム、塩化インジウム、ヨウ化カドミウム、臭化カドミウム、塩化カドミウム、ヨウ化ガリウム、臭化ガリウム、塩化ガリウム、テトラブチルアンモニウムヨード、テトラメチルアンモニウムヨードなどが挙げられる。

[0038] なお、ハロゲン原子を含む配位子では、前述の配位子からハロゲンイオンが解離して半導体量子ドットの表面にハロゲンイオンが配位していることもある。また、前述の配位子のハロゲン原子以外の部位についても、半導体量子ドットの表面に配位している場合もある。具体例を挙げて説明すると、ヨウ化亜鉛の場合は、ヨウ化亜鉛が半導体量子ドットの表面に配位していることもあれば、ヨウ素イオンや亜鉛イオンが半導体量子ドットの表面に配位していることもある。

[0039] 次に、多座配位子について説明する。多座配位子に含まれる配位部としては、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、ホスホン酸基が挙げられる。

[0040] 多座配位子としては、式（A）～（C）のいずれかで表される配位子が挙げられる。

[化2]



[0041] 式（A）中、 X^{A1} 及び X^{A2} はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒ

- ドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基又はホスホン酸基を表し、
L^{A1}は炭化水素基を表す。
- [0042] 式 (B) 中、X^{B1}及びX^{B2}はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基又はホスホン酸基を表し、
X^{B3}は、S、O又はNHを表し、
L^{B1}及びL^{B2}は、それぞれ独立して炭化水素基を表す。
- [0043] 式 (C) 中、X^{C1}~X^{C3}はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基又はホスホン酸基を表し、
X^{C4}は、Nを表し、
L^{C1}~L^{C3}は、それぞれ独立して炭化水素基を表す。
- [0044] X^{A1}、X^{A2}、X^{B1}、X^{B2}、X^{C1}、X^{C2}およびX^{C3}が表すアミノ基には、-NH₂に限定されず、置換アミノ基および環状アミノ基も含まれる。置換アミノ基としては、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアリーールアミノ基、ジアリーールアミノ基、アルキルアリーールアミノ基などが挙げられる。これらの基が表すアミノ基としては、-NH₂、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基が好ましく、-NH₂であることがより好ましい。
- [0045] L^{A1}、L^{B1}、L^{B2}、L^{C1}、L^{C2}およびL^{C3}が表す炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基または芳香環を含む基が好ましく、脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってもよく、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよい。炭化水素基の炭素数は、1~20が好ましい。炭素数の上限は、10以下が好ましく、6以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。炭化水素基の具体例としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基が挙げられる。
- [0046] アルキレン基は、直鎖アルキレン基、分岐アルキレン基および環状アルキレン基が挙げられ、直鎖アルキレン基または分岐アルキレン基であることが好ましく、直鎖アルキレン基であることがより好ましい。アルケニレン基は、直鎖アルケニレン基、分岐アルケニレン基および環状アルケニレン基が挙げられ、直鎖アルケニレン基または分岐アルケニレン基であることが好まし

く、直鎖アルケニレン基であることがより好ましい。アルキニレン基は、直鎖アルキニレン基および分岐アルキニレン基が挙げられ、直鎖アルキニレン基であることが好ましい。アリーレン基は単環であってもよく、多環であってもよい。単環のアリーレン基であることが好ましい。アリーレン基の具体例としては、フェニレン基、ナフチレン基などが挙げられ、フェニレン基であることが好ましい。アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基およびアリーレン基は更に置換基を有していてもよい。置換基は、原子数1以上10以下の基であることが好ましい。原子数1以上10以下の基の好ましい具体例としては、炭素数1～3のアルキル基〔メチル基、エチル基、プロピル基、及びイソプロピル基〕、炭素数2～3のアルケニル基〔エテニル基およびプロペニル基〕、炭素数2～4のアルキニル基〔エチニル基、プロピニル基等〕、シクロプロピル基、炭素数1～2のアルコキシ基〔メトキシ基およびエトキシ基〕、炭素数2～3のアシル基〔アセチル基、及びプロピオニル基〕、炭素数2～3のアルコキシカルボニル基〔メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基〕、炭素数2のアシルオキシ基〔アセチルオキシ基〕、炭素数2のアシルアミノ基〔アセチルアミノ基〕、炭素数1～3のヒドロキシアルキル基〔ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基〕、アルデヒド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、カルバモイル基、シアノ基、イソシアネート基、チオール基、ニトロ基、ニトロキシ基、イソチオシアネート基、シアネート基、チオシアネート基、アセトキシ基、アセトアミド基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、ホルムアミド基、スルファミノ基、スルフィノ基、スルファモイル基、ホスホノ基、アセチル基、ハロゲン原子、アルカリ金属原子等が挙げられる。

[0047] 式(A)において、 X^{A1} と X^{A2} は L^{A1} によって、1～10原子隔てられていることが好ましく、1～6原子隔てられていることがより好ましく、1～4原子隔てられていることが更に好ましく、1～3原子隔てられていることがより一層好ましく、1または2原子隔てられていることが特に好ましい。

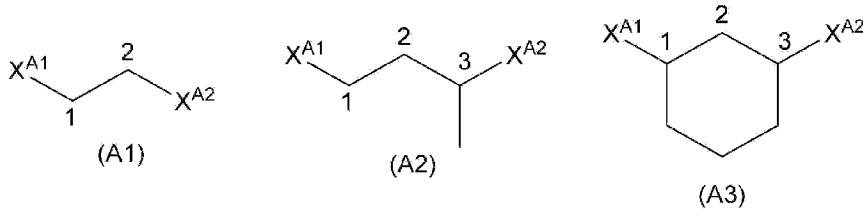
[0048] 式(B)において、 X^{B1} と X^{B3} は L^{B1} によって、1～10原子隔てられている

ことが好ましく、1～6原子隔てられていることがより好ましく、1～4原子隔てられていることが更に好ましく、1～3原子隔てられていることがより一層好ましく、1または2原子隔てられていることが特に好ましい。また、 X^{B2} と X^{B3} は L^{B2} によって、1～10原子隔てられていることが好ましく、1～6原子隔てられていることがより好ましく、1～4原子隔てられていることが更に好ましく、1～3原子隔てられていることがより一層好ましく、1または2原子隔てられていることが特に好ましい。

[0049] 式(C)において、 X^{C1} と X^{C4} は L^{C1} によって、1～10原子隔てられていることが好ましく、1～6原子隔てられていることがより好ましく、1～4原子隔てられていることが更に好ましく、1～3原子隔てられていることがより一層好ましく、1または2原子隔てられていることが特に好ましい。また、 X^{C2} と X^{C4} は L^{C2} によって、1～10原子隔てられていることが好ましく、1～6原子隔てられていることがより好ましく、1～4原子隔てられていることが更に好ましく、1～3原子隔てられていることがより一層好ましく、1または2原子隔てられていることが特に好ましい。また、 X^{C3} と X^{C4} は L^{C3} によって、1～10原子隔てられていることが好ましく、1～6原子隔てられていることがより好ましく、1～4原子隔てられていることが更に好ましく、1～3原子隔てられていることがより一層好ましく、1または2原子隔てられていることが特に好ましい。

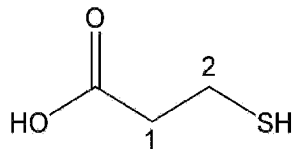
[0050] なお、 X^{A1} と X^{A2} は L^{A1} によって、1～10原子隔てられているとは、 X^{A1} と X^{A2} とをつなぐ最短距離の分子鎖を構成する原子の数が1～10個であることを意味する。例えば、下記式(A1)の場合は、 X^{A1} と X^{A2} とが2原子隔てられており、下記式(A2)および式(A3)の場合は、 X^{A1} と X^{A2} とが3原子隔てられている。以下の構造式に付記した数字は、 X^{A1} と X^{A2} とをつなぐ最短距離の分子鎖を構成する原子の配列の順番を表している。

[化3]



[0051] 具体的化合物を挙げて説明すると、3-メルカプトプロピオン酸は、X^{A1}に相当する部位がカルボキシ基で、X^{A2}に相当する部位がチオール基で、L^{A1}に相当する部位がエチレン基である構造の化合物である（下記構造の化合物）。3-メルカプトプロピオン酸においては、X^{A1}（カルボキシ基）とX^{A2}（チオール基）とがL^{A1}（エチレン基）によって2原子隔てられている。

[化4]



[0052] X^{B1}とX^{B3}はL^{B1}によって、1～10原子隔てられていること、X^{B2}とX^{B3}はL^{B2}によって、1～10原子隔てられていること、X^{C1}とX^{C4}はL^{C1}によって、1～10原子隔てられていること、X^{C2}とX^{C4}はL^{C2}によって、1～10原子隔てられていること、X^{C3}とX^{C4}はL^{C3}によって、1～10原子隔てられていることの意味についても上記と同様である。

[0053] 多座配位子の具体例としては、1, 2-エタンジチオール、3-メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、2-アミノエタノール、2-アミノエタンチオール、2-メルカプトエタノール、グリコール酸、エチレングリコール、エチレンジアミン、アミノスルホン酸、グリシン、アミノメチルリン酸、グアニジン、ジエチレントリアミン、トリス（2-アミノエチル）アミン、4-メルカプトブタン酸、3-アミノプロパノール、3-メルカプトプロパノール、N-（3-アミノプロピル）-1, 3-プロパンジアミン、3-（ビス（3-アミノプロピル）アミノ）プロパン-1-オール、1-チオグリセロール、ジメルカプロール、1-メルカプト-2-ブタノール、1-

メルカプト-2-ペンタノール、3-メルカプト-1-プロパノール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエチル)アミノエタノール、ジメチレントリアミン、1,1-オキシビスメチルアミン、1,1-チオビスメチルアミン、2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタンチオール、ビス(2-メルカプトエチル)アミン、2-アミノエタン-1-チオール、1-アミノ-2-ブタノール、1-アミノ-2-ペンタノール、L-システイン、D-システイン、3-アミノ-1-プロパノール、L-ホモセリン、D-ホモセリン、アミノヒドロキシ酢酸、L-乳酸、D-乳酸、L-リンゴ酸、D-リンゴ酸、グリセリン酸、2-ヒドロキシ酪酸、L-酒石酸、D-酒石酸、タルトロン酸、1,2-ベンゼンジチオール、1,3-ベンゼンジチオール、1,4-ベンゼンジチオール、2-メルカプト安息香酸、3-メルカプト安息香酸、4-メルカプト安息香酸およびこれらの誘導体が挙げられ、外部量子効率がより高く、外部量子効率についての経時的な変動がより小さく、かつ、暗電流のより低減された光検出素子が得られやすいという理由から、1,2-エタンジチオール、チオグリコール酸、2-アミノエタノール、2-アミノエタンチオール、2-メルカプトエタノール、グリコール酸、ジエチレントリアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、1-チオグリセロール、ジメルカプロール、エチレンジアミン、エチレングリコール、アミノスルホン酸、グリシン、(アミノメチル)ホスホン酸、グアニジン、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエチル)アミノエタノール、ホモセリン、システイン、チオリンゴ酸、リンゴ酸および酒石酸が好ましく、1,2-エタンジチオール、チオグリコール酸、2-アミノエタノール、2-メルカプトエタノールおよび2-アミノエタンチオールがより好ましく、チオグリコール酸が更に好ましい。多座配位子は、沸点が90℃以上の化合物が好ましい。

[0054] 光電変換層の厚みは10~1000nmであることが好ましい。厚みの下限は、20nm以上であることが好ましく、30nm以上であることがより好ましい。厚みの上限は、600nm以下であることが好ましく、550n

m以下であることがより好ましく、500nm以下であることが更に好ましく、450nm以下であることが特に好ましい。

- [0055] 光検出素子で検出する目的の波長の光に対する光電変換層の屈折率は1.5～5.0とすることができる。
- [0056] 光電変換層は、Ag原子とBi原子とカルコゲン原子とを含む半導体量子ドットと、半導体量子ドットに配位する配位子と、溶剤と、を含む分散液（以下、量子ドット分散液ともいう）を基板上に付与して、半導体量子ドットの集合体の膜を形成する工程（半導体量子ドット集合体形成工程）を経て形成することができる。
- [0057] 量子ドット分散液を基板上に付与する手法は、特に限定はない。スピコート法、ディップ法、インクジェット法、ディスペンサー法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、凹版印刷法、スプレーコート法等の塗布方法が挙げられる。
- [0058] 半導体量子ドット集合体形成工程によって形成される半導体量子ドットの集合体の膜の膜厚は、3nm以上であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましく、20nm以上であることがより好ましい。上限は、200nm以下であることが好ましく、150nm以下であることがより好ましく、100nm以下であることが更に好ましい。
- [0059] 半導体量子ドットの集合体の膜を形成した後、更に配位子交換工程を行って半導体量子ドットに配位している配位子を他の配位子に交換してもよい。配位子交換工程では、半導体量子ドット集合体形成工程によって形成された半導体量子ドットの集合体の膜に対して、上記分散液に含まれる配位子とは異なる配位子（以下、配位子Aともいう）および溶剤を含む配位子溶液を付与して、半導体量子ドットに配位する配位子を配位子溶液に含まれる配位子Aと交換することが好ましい。また、半導体量子ドット集合体形成工程と配位子交換工程を交互に複数回繰り返し行ってもよい。
- [0060] 配位子Aとしては、ハロゲン原子を含む配位子、および、配位部を2以上含む多座配位子などが挙げられる。これらの詳細については、上述したもの

が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[0061] 配位子交換工程で用いられる配位子溶液には、配位子 A を 1 種のみ含んでいてもよく、2 種以上含んでいてもよい。また、2 種以上の配位子溶液を用いてもよい。

[0062] 配位子溶液に含まれる溶剤は、各配位子溶液に含まれる配位子の種類に応じて適宜選択することが好ましく、各配位子を溶解しやすい溶剤であることが好ましい。また、配位子溶液に含まれる溶剤は、誘電率が高い有機溶剤が好ましい。具体例としては、エタノール、アセトン、メタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ブタノール、プロパノール等が挙げられる。また、配位子溶液に含まれる溶剤は、光電変換層中に残存し難い溶剤が好ましい。乾燥し易く、洗浄により除去し易いとの観点から、低沸点のアルコール、または、ケトン、ニトリルが好ましく、メタノール、エタノール、アセトン、またはアセトニトリルがより好ましい。配位子溶液に含まれる溶剤は、量子ドット分散液に含まれる溶剤とは混じり合わないものが好ましい。好ましい溶剤の組み合わせとしては、量子ドット分散液に含まれる溶剤が、ヘキサン、オクタン等のアルカンや、トルエンの場合は、配位子溶液に含まれる溶剤は、メタノール、アセトン等の極性溶剤を用いることが好ましい。

[0063] 配位子交換工程の後の膜にリンス液を接触させてリンスする工程（リンス工程）を行ってもよい。リンス工程を行うことで、膜中に含まれる過剰な配位子や半導体量子ドットから脱離した配位子を除去することができる。また、残存した溶剤、その他不純物を除去することができる。リンス液としては、膜中に含まれる過剰な配位子や半導体量子ドットから脱離した配位子をより効果的に除去しやすく、半導体量子ドット表面を再配列させる事で膜面状を均一に保ちやすいという理由から非プロトン性溶剤であることが好ましい。非プロトン性溶剤の具体例としては、アセトニトリル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、ジオキサン、

酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、四塩化炭素、ジメチルホルムアミドが挙げられ、アセトニトリル、テトラヒドロフランが好ましく、アセトニトリルがより好ましい。

[0064] また、リンス工程は、極性（比誘電率）の異なるリンス液を2種以上用いて複数回行ってよい。例えば、最初に比誘電率の高いリンス液（第1のリンス液ともいう）を用いてリンスを行ったのち、第1のリンス液よりも比誘電率の低いリンス液（第2のリンス液ともいう）を用いてリンスを行うことが好ましい。このようにしてリンスを行うことで、配位子交換に用いる配位子Aの余剰成分を先に除去し、その後配位子交換過程で生じた脱離した配位子成分（元々粒子に配位していた成分）を除去する事で、余剰／あるいは脱離した配位子成分の両方をより効率的に除去する事が出来る。

[0065] 第1のリンス液の比誘電率は、15～50であることが好ましく、20～45であることがより好ましく、25～40であることが更に好ましい。第2のリンス液の比誘電率は、1～15であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、1～5であることが更に好ましい。

[0066] 光電変換層の製造にあたり、更に乾燥工程を有していてもよい。乾燥工程を行うことで光電変換層に残存する溶剤を除去することができる。乾燥時間は、1～100時間であることが好ましく、1～50時間であることがより好ましく、5～30時間であることが更に好ましい。乾燥温度は10～100℃であることが好ましく、20～90℃であることがより好ましく、20～60℃であることが更に好ましい。

[0067] 光検出素子の種類としては、フォトコンダクタ型の光検出素子、フォトダイオード型の光検出素子が挙げられる。なかでも、高い信号ノイズ比（SN比）が得られやすいという理由からフォトダイオード型の光検出素子であることが好ましい。

[0068] 図1に、光検出素子の一実施形態を示す。図1は、フォトダイオード型の光検出素子の一実施形態を示す図である。なお、図中の矢印は光検出素子へ

の入射光を表す。図1に示す光検出素子1は、第2の電極層12と、第2の電極層12に対向して設けられた第1の電極層11と、第2の電極層12および第1の電極層11との間に設けられた光电変換層13と、第1の電極層11および光电変換層13との間に設けられた電子輸送層21と、第2の電極層12および光电変換層13との間に設けられた正孔輸送層22と、を含んでいる。図1に示す光検出素子1は、第1の電極層11の上方から光が入射するように用いられる。なお、図示しないが、第1の電極層11の光入射側の表面には透明基板が配置されていてもよい。透明基板の種類としては、ガラス基板、樹脂基板、セラミック基板等が挙げられる。

[0069] (第1の電極層)

第1の電極層11は、光検出素子で検出する目的の光の波長に対して実質的に透明な導電材料で形成された透明電極であることが好ましい。なお、本明細書において、「実質的に透明である」とは、光の透過率が50%以上であることを意味し、60%以上が好ましく、80%以上が特に好ましい。第1の電極層11の材料としては、導電性金属酸化物などが挙げられる。具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムタングステン、酸化インジウム亜鉛 (indium zinc oxide: IZO)、酸化インジウム錫 (indium tin oxide: ITO)、フッ素をドーピングした酸化錫 (fluorine-doped tin oxide: FTO) 等が挙げられる。

[0070] 第1の電極層11の膜厚は、特に限定されず、0.01~100 μm が好ましく、0.01~10 μm がさらに好ましく、0.01~1 μm が特に好ましい。なお、本発明において、各層の膜厚は、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM) 等を用いて光検出素子1の断面を観察することにより、測定できる。

[0071] (電子輸送層)

電子輸送層21は、光电変換層13で発生した電子を電極層へと輸送する機能を有する層である。電子輸送層は正孔ブロック層ともいわれている。電

子輸送層は、この機能を発揮することができる電子輸送材料で形成される。

[0072] 電子輸送材料としては、[6, 6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester (PC₆₁BM)等のフラーレン化合物、ペリレンテトラカルボキシジイミド等のペリレン化合物、テトラシアノキノジメタン、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムタングステン、酸化インジウム亜鉛、酸化インジウム錫、フッ素をドーピングした酸化錫等が挙げられる。電子輸送材料は粒子であってもよい。

[0073] また、電子輸送層は、Zn以外の金属原子がドーピングされた酸化亜鉛を含むもので構成されていることも好ましい。以下、Zn以外の金属原子がドーピングされた酸化亜鉛を、ドーピング酸化亜鉛ともいう。

[0074] ドーピング酸化亜鉛における上記Zn以外の金属原子は、1～3価の金属原子であることが好ましく、Li、Mg、AlおよびGaから選ばれる少なくとも1種を含むものであることがより好ましく、Li、Mg、AlまたはGaであることがより好ましく、LiまたはMgであることが特に好ましい。

[0075] ドーピング酸化亜鉛は、ZnとZn以外の金属原子との合計に対する、Zn以外の金属原子の割合が1原子%以上であることが好ましく、2原子%以上であることがより好ましく、4原子%以上であることが更に好ましい。上限は、結晶欠陥の増加抑制の観点から20原子%以下であることが好ましく、15原子%以下であることがより好ましく、12原子%以下であることが更に好ましい。なお、ドーピング酸化亜鉛の上記Zn以外の金属原子の割合は、高周波誘導結合プラズマ(ICP)法にて測定することができる。

[0076] ドーピング酸化亜鉛は、有機残存成分の低減及び光電変換層との接触面積増大の観点から粒子(ドーピング酸化亜鉛粒子)であることが好ましい。また、ドーピング酸化亜鉛粒子の平均粒径は、2～30nmであることが好ましい。ドーピング酸化亜鉛粒子の平均粒径の下限値は、3nm以上であることが好ましく、5nm以上であることがより好ましい。また、ドーピング酸化亜鉛粒子の平均粒径の上限値は、20nm以下であることが好ましく、15nm以下であることがより好ましい。ドーピング酸化亜鉛粒子の平均粒径が上記範囲で

あれば、光電変換層との接触面積が大きく、かつ、平坦性の高い膜が得られやすい。なお、本明細書において、ドーパド酸化亜鉛粒子の平均粒径の値は、任意に選択された量子ドット10個の粒径の平均値である。ドーパド酸化亜鉛粒子の粒径の測定には、透過型電子顕微鏡を用いればよい。

[0077] 電子輸送層は単層膜であってもよく、2層以上の積層膜であってもよい。電子輸送層の厚さは、10~1000nmであることが好ましい。上限は、800nm以下であることが好ましい。下限は、20nm以上であることが好ましく、50nm以上であることがより好ましい。また、電子輸送層の厚さは、光電変換層13の厚さの0.05~10倍であることが好ましく、0.1~5倍であることがより好ましく、0.2~2倍であることが更に好ましい。

[0078] 上記電子輸送層に対して、紫外線オゾン処理を行っても良い。特に電子輸送層がナノ粒子からなる層の場合、紫外線オゾン処理を行う事が望ましい。紫外線オゾン処理を行う事で、電子輸送層に対する量子ドット分散液の濡れ性改善や、電子輸送層中の残留有機物を分解や除去でき、高い素子性能が得られる。照射する紫外線の波長としては、波長100~400nmの間で選ぶことが出来る。特に上記効果が得やすく、また過剰な膜へのダメージを避けることができるという理由から、波長200~300nmの間にピーク強度を持つことが好ましく、波長240~270nmの間にピーク強度を持つことがより好ましい。紫外線の照射強度としては特に制限は無いが、上記効果が得やすく、また過剰な膜へのダメージを避けることができるという理由から1~100mW/cm²であることが好ましく、10~50mW/cm²であることがより好ましい。処理時間については特に限定は無いが、同様の理由で1~60分であることが好ましく、1~20分であることがより好ましく、3~15分であることが更に好ましい。

[0079] (光電変換層)

光電変換層13は、上述した光電変換層である。すなわち、光電変換層13は、Ag原子とBi原子とカルコゲン原子とを含む半導体量子ドットの集

合体と、半導体量子ドットに配位する配位子とを含む。この半導体量子ドットは、カルコゲン原子の個数に対する、Ag原子の個数の比率が0.85以下であり、0.75以下であることが好ましい。

[0080] 光電変換層13の厚みは10~1000nmであることが好ましい。厚みの下限は、20nm以上であることが好ましく、30nm以上であることがより好ましい。厚みの上限は、600nm以下であることが好ましく、550nm以下であることがより好ましく、500nm以下であることが更に好ましく、450nm以下であることが特に好ましい。光検出素子で検出する目的の波長の光に対する光電変換層13の屈折率は1.5~5.0とすることができる。

[0081] (正孔輸送層)

正孔輸送層22は、光電変換層13で発生した正孔を電極層へと輸送する機能を有する層である。正孔輸送層は電子ブロック層ともいわれている。

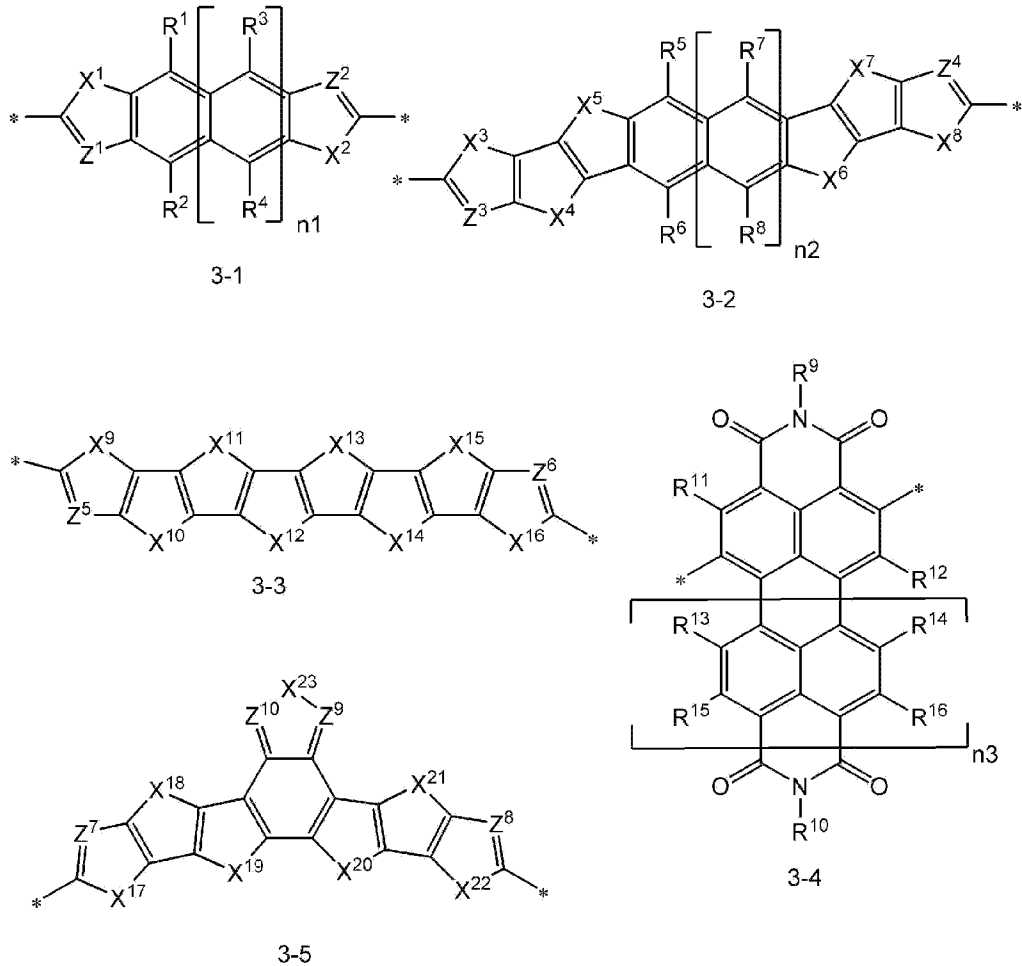
[0082] 正孔輸送層22は、この機能を発揮することができる正孔輸送材料で形成されている。例えば、正孔輸送材料としては、PEDOT:PSS(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリ(4-スチレンスルホン酸))、PTB7(ポリ{4,8-ビス[(2-エチルヘキシル)オキシ]ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン-2,6-ジイル-It-aIt-3-フルオロ-2-[(2-エチルヘキシル)カルボニル]チエノ[3,4-b]チオフェン-4,6-ジイル})、

PTB7-Th(ポリ([2,6'-4,8-ジ(5-エチルヘキシルチエニル)ベンゾ[1,2-b;3,3-b]ジチオフェン]{3-フルオロ-2[(2-エチルヘキシル)カルボニル]チエノ[3,4-b]チオフェンジイル}))、PC71BM([6,6]-フェニル-C71-酪酸メチル)、MoO₃などが挙げられる。また、特開2001-291534号公報の段落番号0209~0212に記載の有機正孔輸送材料等を用いることもできる。また、正孔輸送材料には半導体量子ドットを用いることもできる。

半導体量子ドットを構成する半導体量子ドット材料としては、一般的な半導体結晶〔a) I V族半導体、b) I V-I V族、I I I-V族、またはI I-V I族の化合物半導体、c) I I族、I I I族、I V族、V族、および、V I族元素の内3つ以上の組み合わせからなる化合物半導体〕のナノ粒子（0.5 nm以上100 nm未満大の粒子）が挙げられる。具体的には、P b S、P b S e、P b S e S、I n N、G e、I n A s、I n G a A s、C u I n S、C u I n S e、C u I n G a S e、I n S b、H g T e、H g C d T e、A g₂S、A g₂S e、A g₂T e、S n S、S n S e、S n T e、S i、I n P等の比較的バンドギャップの狭い半導体材料が挙げられる。半導体量子ドットの表面には配位子が配位していてもよい。

[0083] また、正孔輸送材料には、式3-1～式3-5のいずれかで表される構造を含む有機半導体を用いることもできる。

[化5]



[0084] 式3-1中、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、S、O、Se、 NR^{X1} または $CR^{X2}R^{X3}$ を表し、 $R^{X1} \sim R^{X3}$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、

Z^1 および Z^2 はそれぞれ独立してNまたは CR^{Z1} を表し、 R^{Z1} は水素原子または置換基を表し、

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、

n_1 は、0~2の整数を表し、

*は結合手を表す。

ただし、 R^1 および R^2 の少なくとも一方は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーールオキシカルボニル基、シリル基、アルキル基、アルケニル

基、アルキニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリール基、式 (R-100) で表される基、または、分子内塩構造を含む基を表す。



(R-100) 中、 L^{100} は、単結合または2価の基を表し、 R^{100} は、酸基、塩基性基、アニオンを有する基またはカチオンを有する基を表す。

[0085] 式3-2中、 $X^3 \sim X^8$ は、それぞれ独立して、S、O、Se、 NR^{X4} または $CR^{X5}R^{X6}$ を表し、 $R^{X4} \sim R^{X6}$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、

Z^3 および Z^4 はそれぞれ独立してNまたは CR^{Z2} を表し、 R^{Z2} は水素原子または置換基を表し、

$R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、

n_2 は、0~2の整数を表し、

*は結合手を表す。

[0086] 式3-3中、 $X^9 \sim X^{16}$ は、それぞれ独立して、S、O、Se、 NR^{X7} または $CR^{X8}R^{X9}$ を表し、 $R^{X7} \sim R^{X9}$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、

Z^5 および Z^6 はそれぞれ独立してNまたは CR^{Z3} を表し、 R^{Z3} は水素原子または置換基を表し、

*は結合手を表す。

[0087] 式3-4中、 $R^9 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表し、 n_3 は、0~2の整数を表し、

*は結合手を表す。

[0088] 式3-5中、 $X^{17} \sim X^{23}$ は、それぞれ独立して、S、O、Se、 NR^{X10} または $CR^{X11}R^{X12}$ を表し、 $R^{X10} \sim R^{X12}$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表し、

$Z^7 \sim Z^{10}$ はそれぞれ独立してNまたは CR^{Z4} を表し、 R^{Z4} は水素原子または置換基を表し、

*は結合手を表す。

[0089] 正孔輸送層22の厚みは、5～100nmであることが好ましい。下限は10nm以上が好ましい。上限は、50nm以下が好ましく、30nm以下が更に好ましい。

[0090] (第2の電極層)

第2の電極層12は、Au、Pt、Ir、Pd、Cu、Pb、Sn、Zn、Ti、W、Mo、Ta、Ge、Ni、CrおよびInから選ばれる少なくとも1種の金属原子を含む金属材料で構成されていることが好ましい。第2の電極層12がこのような金属材料で構成されていることにより、外部量子効率が高く、暗電流の低い光検出素子とすることができる。

[0091] 第2の電極層12は、Au、Cu、Mo、Ni、Pd、W、Ir、PtおよびTaから選ばれる少なくとも1種の金属原子を含む金属材料で構成されていることがより好ましく、仕事関数が大きく、且つマイグレーションを抑制しやすいという理由からAu、Pd、IrおよびPtから選ばれる少なくとも1種の金属原子を含む金属材料で構成されていることが更に好ましい。

[0092] 第2の電極層12において、Ag原子の含有量が98質量%以下であることが好ましく、95質量%以下であることがより好ましく、90質量%以下であることが更に好ましい。また、第2の電極層12は、Ag原子を実質的に含まないことも好ましい。第2の電極層12は、Ag原子を実質的に含まない場合とは、第2の電極層12におけるAg原子の含有量が1質量%以下であること意味し、0.1質量%以下であることが好ましく、Ag原子を含有しないことがより好ましい。

[0093] 第2の電極層12の仕事関数は、正孔輸送層による電子ブロック性を高め、且つ素子中で生じた正孔を集めやすいという理由から4.6eV以上であることが好ましく、4.8～5.7eVであることがより好ましく、4.9～5.3eVであることが更に好ましい。

[0094] 第2の電極層12の膜厚は、特に限定されず、0.01～100μmが好ましく、0.01～10μmがさらに好ましく、0.01～1μmが特に好

ましい。

[0095] (ブロッキング層)

図示しないが、本発明の光検出素子は、第1の電極層11と電子輸送層21との間にブロッキング層を有していてもよい。ブロッキング層は逆電流を防止する機能を有する層である。ブロッキング層は短絡防止層ともいう。ブロッキング層を形成する材料は、例えば、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸セシウム、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化タングステン等が挙げられる。ブロッキング層は単層膜であってもよく、2層以上の積層膜であってもよい。

[0096] 本発明の光検出素子において、光検出素子で検出する目的の光の波長 λ と、第2の電極層12の光電変換層13側の表面から、光電変換層13の第1の電極層11側の表面までの上記波長 λ の光の光路長 $L\lambda$ とが下記式(1-1)の関係を満たしていることが好ましく、下記式(1-2)の関係を満たしていることがより好ましい。波長 λ と光路長 $L\lambda$ とがこのような関係を満たしている場合には、光電変換層13において、第1の電極層11側から入射された光(入射光)と、第2の電極層12の表面で反射された光(反射光)との位相を揃えることができ、その結果、光学干渉効果によって光が強め合い、より高い外部量子効率を得ることができる。

$$[0097] \quad 0.05 + m/2 \leq L\lambda/\lambda \leq 0.35 + m/2 \quad \dots (1-1)$$

$$0.10 + m/2 \leq L\lambda/\lambda \leq 0.30 + m/2 \quad \dots (1-2)$$

[0098] 上記式中、 λ は、光検出素子で検出する目的の光の波長であり、
 $L\lambda$ は、第2の電極層12の光電変換層13側の表面から、光電変換層13の第1の電極層11側の表面までの波長 λ の光の光路長であり、
 m は0以上の整数である。

[0099] m は0~4の整数であることが好ましく、0~3の整数であることがより好ましく、0~2の整数であることが更に好ましい。この態様によれば、正孔や電子などの電荷の輸送特性が良好であり、光検出素子の外部量子効率を

より高めることができる。

[0100] ここで、光路長とは、光が透過する物質の物理的な厚みと屈折率を乗じたものを意味する。光電変換層13を例に挙げて説明すると、光電変換層の厚さを d^1 、光電変換層の波長 λ^1 の光に対する屈折率を N^1 としたとき、光電変換層13を透過する波長 λ^1 の光の光路長は $N^1 \times d^1$ である。光電変換層13や正孔輸送層22が2層以上の積層膜で構成されている場合や、正孔輸送層22と第2の電極層12との間に中間層が存在する場合には、各層の光路長の積算値が上記光路長 L_λ である。

[0101] 本発明の光検出素子は、赤外域の波長の光に対して優れた感度を有しているので、赤外域の波長の光を検出するものとして好ましく用いられる。すなわち、本発明の光検出素子は、赤外光検出素子であることが好ましい。また、上述した「光検出素子で検出する目的の光」は、赤外域の波長の光であることが好ましい。また、赤外域の波長の光は、波長700nmを超える波長の光であることが好ましく、波長800nm以上の光であることがより好ましく、波長900nm以上の光であることが更に好ましく、波長1000nm以上の光であることがより一層好ましい。また、赤外域の波長の光は、波長2000nm以下の光であることが好ましく、波長1800nm以下の光であることがより好ましく、波長1600nm以下の光であることが更に好ましい。

[0102] また、本発明の光検出素子は、赤外域の波長の光と、可視域の波長の光（好ましくは波長400～700nmの範囲の光）とを同時に検出するものであってもよい。

[0103] <イメージセンサ>

本発明のイメージセンサは、上述した本発明の光検出素子を含む。本発明の光検出素子は、赤外域の波長の光に対して優れた感度を有しているので、赤外線イメージセンサとして特に好ましく用いることができる。また、本発明のイメージセンサは、波長900～2000nmの光をセンシングするものとして好ましく用いることができ、波長900～1600nmの光をセン

シングするものとしてより好ましく用いることができる。

- [0104] イメージセンサの構成としては、本発明の光検出素子を備え、イメージセンサとして機能する構成であれば特に限定はない。
- [0105] イメージセンサは、赤外線透過フィルタ層を含んでいてもよい。赤外線透過フィルタ層としては、可視域の波長帯域の光の透過性が低いものであることが好ましく、波長400～650nmの範囲の光の平均透過率が10%以下であることがより好ましく、7.5%以下であることが更に好ましく、5%以下であることが特に好ましい。
- [0106] 赤外線透過フィルタ層としては、色材を含む樹脂膜で構成されたものなどが挙げられる。色材としては、赤色色材、緑色色材、青色色材、黄色色材、紫色色材、オレンジ色色材などの有彩色色材、黒色色材が挙げられる。赤外線透過フィルタ層に含まれる色材は、2種以上の有彩色色材の組み合わせで黒色を形成しているか、黒色色材を含むものであることが好ましい。2種以上の有彩色色材の組み合わせで黒色を形成する場合の、有彩色色材の組み合わせとしては、例えば、以下の(C1)～(C7)の態様が挙げられる。
- (C1) 赤色色材と青色色材とを含有する態様。
 - (C2) 赤色色材と青色色材と黄色色材とを含有する態様。
 - (C3) 赤色色材と青色色材と黄色色材と紫色色材とを含有する態様。
 - (C4) 赤色色材と青色色材と黄色色材と紫色色材と緑色色材とを含有する態様。
 - (C5) 赤色色材と青色色材と黄色色材と緑色色材とを含有する態様。
 - (C6) 赤色色材と青色色材と緑色色材とを含有する態様。
 - (C7) 黄色色材と紫色色材とを含有する態様。
- [0107] 上記有彩色色材は、顔料であってもよく、染料であってもよい。顔料と染料とを含んでいてもよい。黒色色材は、有機黒色色材であることが好ましい。例えば、有機黒色色材としては、ビスベンゾフラノン化合物、アゾメチン化合物、ペリレン化合物、アゾ化合物などが挙げられる。
- [0108] 赤外線透過フィルタ層は、更に赤外線吸収剤を含有していてもよい。赤外

線透過フィルタ層に赤外線吸収剤を含有させることで透過させる光の波長をより長波長側にシフトさせることができる。赤外線吸収剤としては、ピロロピロール化合物、シアニン化合物、スクアリリウム化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、クアテリレン化合物、メロシアニン化合物、クロコニウム化合物、オキソノール化合物、イミニウム化合物、ジチオール化合物、トリアリールメタン化合物、ピロメテン化合物、アゾメチン化合物、アントラキノン化合物、ジベンゾフラノン化合物、ジチオレン金属錯体、金属酸化物、金属ホウ化物等が挙げられる。

[0109] 赤外線透過フィルタ層の分光特性については、イメージセンサの用途に応じて適宜選択することができる。例えば、以下の(1)～(5)のいずれかの分光特性を満たしているフィルタ層などが挙げられる。

(1) : 膜の厚み方向における光の透過率の、波長400～750 nmの範囲における最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）で、膜の厚み方向における光の透過率の、波長900～1500 nmの範囲における最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ層。

(2) : 膜の厚み方向における光の透過率の、波長400～830 nmの範囲における最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）で、膜の厚み方向における光の透過率の、波長1000～1500 nmの範囲における最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ層。

(3) : 膜の厚み方向における光の透過率の、波長400～950 nmの範囲における最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）で、膜の厚み方向における光の透過率の、波長1100～1500 nmの範囲における最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ層。

(4) : 膜の厚み方向における光の透過率の、波長400～1100 nmの範囲における最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましく

は10%以下)で、波長1400~1500nmの範囲における最小値が70%以上(好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上)であるフィルタ層。

(5) : 膜の厚み方向における光の透過率の、波長400~1300nmの範囲における最大値が20%以下(好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下)で、波長1600~2000nmの範囲における最小値が70%以上(好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上)であるフィルタ層。

[0110] また、赤外線透過フィルタには、特開2013-077009号公報、特開2014-130173号公報、特開2014-130338号公報、国際公開第2015/166779号、国際公開第2016/178346号、国際公開第2016/190162号、国際公開第2018/016232号、特開2016-177079号公報、特開2014-130332号公報、国際公開第2016/027798号に記載の膜を用いることができる。また、赤外線透過フィルタは2つ以上のフィルタを組み合わせ用いてもよく、1つのフィルタで特定の2つ以上の波長領域を透過するデュアルバンドパスフィルタを用いてもよい。

[0111] イメージセンサは、ノイズ低減などの各種性能を向上させる目的で赤外線遮蔽フィルタを含んでもよい。赤外線遮蔽フィルタの具体例としては、例えば、国際公開第2016/186050号、国際公開第2016/035695号、特許第6248945号公報、国際公開第2019/021767号、特開2017-067963号公報、特許第6506529号公報に記載されたフィルタなどが挙げられる。

[0112] イメージセンサは誘電体多層膜を含んでもよい。誘電体多層膜としては、高屈折率の誘電体薄膜(高屈折率材料層)と低屈折率の誘電体薄膜(低屈折率材料層)とを交互に複数層積層したものが挙げられる。誘電体多層膜における誘電体薄膜の積層数は、特に限定はないが、2~100層が好ましく、4~60層がより好ましく、6~40層が更に好ましい。高屈折率材料

層の形成に用いられる材料としては、屈折率が1.7~2.5の材料が好ましい。具体例としては、 Sb_2O_3 、 Sb_2S_3 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、 CeF_3 、 HfO_2 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 Sc_2O_3 、 SiO 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 $TlCl$ 、 Y_2O_3 、 $ZnSe$ 、 ZnS 、 ZrO_2 などが挙げられる。低屈折率材料層の形成に用いられる材料としては、屈折率が1.2~1.6の材料が好ましい。具体例としては、 Al_2O_3 、 BiF_3 、 CaF_2 、 LaF_3 、 $PbCl_2$ 、 PbF_2 、 LiF 、 MgF_2 、 MgO 、 NdF_3 、 SiO_2 、 Si_2O_3 、 NaF 、 ThO_2 、 ThF_4 、 Na_3AlF_6 などが挙げられる。誘電体多層膜の形成方法としては、特に制限はないが、例えば、イオンプレーティング、イオンビーム等の真空蒸着法、スパッタリング等の物理的气相成長法（PVD法）、化学的气相成長法（CVD法）などが挙げられる。高屈折率材料層および低屈折率材料層の各層の厚みは、遮断しようとする光の波長が λ （nm）であるとき、 $0.1\lambda \sim 0.5\lambda$ の厚みであることが好ましい。誘電体多層膜の具体例としては、例えば、特開2014-130344号公報、特開2018-010296号公報に記載の誘電体多層膜が挙げられる。

- [0113] 誘電体多層膜は、赤外域（好ましくは波長700nmを超える波長領域、より好ましくは波長800nmを超える波長領域、更に好ましくは波長900nmを超える波長領域）に透過波長帯域が存在することが好ましい。透過波長帯域における最大透過率は70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更に好ましい。また、遮光波長帯域における最大透過率は20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、5%以下であることが更に好ましい。また、透過波長帯域における平均透過率は60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、80%以上であることが更に好ましい。また、透過波長帯域の波長範囲は、最大透過率を示す波長を中心波長 λ_{t1} とした場合、中心波長 $\lambda_{t1} \pm 100$ nmであることが好ましく、中心波長 $\lambda_{t1} \pm 75$ nmであることがより好ましく、中心波長 $\lambda_{t1} \pm 50$ nmであることが更に好ましい。

- [0114] 誘電体多層膜は、透過波長帯域（好ましくは、最大透過率が90%以上の透過波長帯域）を1つのみ有していてもよく、複数有していてもよい。
- [0115] イメージセンサは、色分離フィルタ層を含んでいてもよい。色分離フィルタ層としては着色画素を含むフィルタ層が挙げられる。着色画素の種類としては、赤色画素、緑色画素、青色画素、黄色画素、シアン色画素およびマゼンタ色画素などが挙げられる。色分離フィルタ層は2色以上の着色画素を含んでいてもよく、1色のみであってもよい。用途や目的に応じて適宜選択することができる。色分離フィルタ層としては、例えば、国際公開第2019/039172号に記載のフィルタを用いることができる。
- [0116] また、色分離層が2色以上の着色画素を含む場合、各色の着色画素同士は隣接していてもよく、各着色画素間に隔壁が設けられていてもよい。隔壁の材質としては、特に限定はない。例えば、シロキサン樹脂、フッ素樹脂などの有機材料や、シリカ粒子などの無機粒子が挙げられる。また、隔壁は、タングステン、アルミニウムなどの金属で構成されていてもよい。
- [0117] イメージセンサが赤外線透過フィルタ層と色分離層とを含む場合は、色分離層は赤外線透過フィルタ層とは別の光路上に設けられていることが好ましい。また、赤外線透過フィルタ層と色分離層は二次元配置されていることも好ましい。なお、赤外線透過フィルタ層と色分離層とが二次元配置されているとは、両者の少なくとも一部が同一平面上に存在していることを意味する。
- [0118] イメージセンサは、平坦化層、下地層、密着層などの中間層、反射防止膜、レンズを含んでいてもよい。反射防止膜としては、例えば、国際公開第2019/017280号に記載の組成物から作製した膜を用いることができる。レンズとしては、例えば、国際公開第2018/092600号に記載の構造体を用いることができる。

実施例

- [0119] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しな

い限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0120] [量子ドット分散液の製造]

(量子ドット分散液 1)

三口フラスコに0.8 mmolの酢酸銀と、1 mmolの酢酸ビスマスと、30 mLのオレイン酸を測り取ったのち、100°Cで3時間脱気を行い、酢酸銀及び酢酸ビスマスを溶解させて前駆体溶液を得た。得られた前駆体溶液の温度を100°Cに維持した状態で、系を窒素フロー状態に切り替え、上記混合溶液中にヘキサメチルジシラチアン1.15 mmolを混合したオクタデセン溶液5 mLを添加して、核形成を行った。その後フラスコ内の液温を室温まで冷却した。

得られた量子ドット溶液に過剰量のアセトンを加えた後、遠心分離を行い、目的の粒子である半導体量子ドット(AgBiS₂量子ドット)を沈殿させたのち、トルエンを加え再分散させた。再度過剰量のアセトンを加えた後、遠心分離を行い、目的の粒子を沈殿させたのち、オクタンを加え再分散させて、AgBiS₂量子ドットの濃度が約30 mg/mLの量子ドット分散液1を得た。

[0121] (量子ドット分散液 2)

三口フラスコに0.8 mmolの酢酸銀と、1 mmolの酢酸ビスマスと、30 mLのオレイン酸を測り取ったのち、100°Cで3時間脱気を行い、酢酸銀及び酢酸ビスマスを溶解させて前駆体溶液を得た。得られた前駆体溶液の温度を100°Cに維持した状態で、系を窒素フロー状態に切り替え、ヘキサメチルジシラチアン1.20 mmolを混合したオクタデセン溶液5 mLを添加して核形成を行った。その後フラスコ内の液温を室温まで冷却した。

得られた量子ドット溶液に過剰量のアセトンを加えた後、遠心分離を行い、目的の粒子である半導体量子ドット(AgBiS₂量子ドット)を沈殿させたのち、トルエンを加え再分散させた。再度過剰量のアセトンを加えた後、

遠心分分離を行い、目的の粒子を沈殿させたのち、オクタンを加え再分散させて、 AgBiS_2 量子ドットの濃度が約 30 mg/mL の量子ドット分散液2を得た。

[0122] (量子ドット分散液3)

三口フラスコに 0.8 mmol の酢酸銀と、 1 mmol の酢酸ビスマスと、 30 mL のオレイン酸を測り取ったのち、 100°C で3時間脱気を行い、酢酸銀及び酢酸ビスマスを溶解させて前駆体溶液を得た。得られた前駆体溶液の温度を 100°C に維持した状態で、系を窒素フロー状態に切り替え、ヘキサメチルジシラチアン 1.30 mmol を混合したオクタデセン溶液 5 mL を添加して核形成を行った。その後フラスコ内の液温を室温まで冷却した。

得られた量子ドット溶液に過剰量のアセトンを加えた後、遠心分離を行い、目的の粒子である半導体量子ドット(AgBiS_2 量子ドット)を沈殿させたのち、トルエンを加え再分散させた。再度過剰量のアセトンを加えた後、遠心分分離を行い、目的の粒子を沈殿させたのち、オクタンを加え再分散させて、 AgBiS_2 量子ドットの濃度が約 30 mg/mL の量子ドット分散液3を得た。

[0123] (量子ドット分散液4)

三口フラスコに 0.8 mmol の酢酸銀と、 1 mmol の酢酸ビスマスと、 5.4 mL のオレイン酸と、 25 mL のオクタデセンを測り取ったのち、 100°C で3時間脱気を行い、酢酸銀と酢酸ビスマスを溶解させて前駆体溶液を得た。得られた前駆体溶液の温度を 80°C に下げた状態で、系を窒素フロー状態に切り替え、ヘキサメチルジシラチアン 0.92 mmol 及びトリメチルシリルテルリド 0.23 mmol を混合したオクタデセン溶液 5 mL を添加して核形成を行った。その後フラスコ内の液温を室温まで冷却した。

得られた量子ドット溶液に過剰量のアセトンを加えた後、遠心分離を行い、目的の粒子である半導体量子ドット(AgBiSTe 量子ドット)を沈殿

させたのち、トルエンを加え再分散させた。再度過剰量のアセトンを加えた後、遠心分離を行い、目的の粒子を沈殿させたのち、トルエンを加え再分散させて、AgBiSTe量子ドットの濃度が約30mg/mLの量子ドット分散液4を得た。

[0124] (量子ドット分散液5)

三口フラスコに0.8mmolの酢酸銀と、1mmolの酢酸ビスマスと、5.4mLのオレイン酸と、25mLのオクタデセンを測り取ったのち、100°Cで3時間脱気を行い、酢酸銀と酢酸ビスマスを溶解させて前駆体溶液を得た。得られた前駆体溶液の温度を80°Cに下げた状態で、系を窒素フロー状態に切り替え、ヘキサメチルジシラチアン0.96mmol及びトリメチルシリルテルリド0.24mmolを混合したオクタデセン溶液5mLを添加して、核形成を行った。その後フラスコ内の液温を室温まで冷却した。

得られた量子ドット溶液に過剰量のアセトンを加えた後、遠心分離を行い、目的の粒子である半導体量子ドット(AgBiSTe量子ドット)を沈殿させたのち、トルエンを加え再分散させた。再度過剰量のアセトンを加えた後、遠心分離を行い、目的の粒子を沈殿させたのち、トルエンを加え再分散させて、AgBiSTe量子ドットの濃度が約30mg/mLの量子ドット分散液5を得た。

[0125] (量子ドット分散液C-1)

三口フラスコに0.8mmolの酢酸銀と、1mmolの酢酸ビスマスと、15mLのオレイン酸と、15mLのオクタデセンを測り取ったのち、100°Cで3時間脱気を行い、酢酸銀と酢酸ビスマスを溶解させたて混合溶液を得た。得られた混合溶液の温度を100°Cに維持した状態で、系を窒素フロー状態に切り替え、ヘキサメチルジシラチアン1.0mmolを混合したオクタデセン溶液5mLを添加して核形成を行った。その後フラスコ内の液温を室温まで冷却した。

得られた量子ドット溶液に過剰量のアセトンを加えた後、遠心分離を行い

、目的の粒子である半導体量子ドット（AgBiS₂量子ドット）を沈殿させたのち、トルエンを加え再分散させた。再度過剰量のアセトンを加えた後、遠心分離を行い、目的の粒子を沈殿させたのち、オクタンを加え再分散させて、AgBiS₂量子ドットの濃度が約30mg/mLの量子ドット分散液C-1を得た。

[0126] [半導体量子ドットのバンドギャップの測定方法]

上記各量子ドット分散液をおよそ0.5mg/mLの濃度に希釈し、光学セルを用いて分光光度計で吸収スペクトルを測定した。吸収測定から間接遷移半導体のtauc plotを作成した。tauc plotから量子ドット分散液に含まれる半導体量子ドットのバンドギャップを見積もった。

[0127] [半導体量子ドットについての組成比の測定方法]

上記各量子ドット分散液を用いて厚さ約500nmのドロップキャスト膜を作製した。（株）日立ハイテック製の卓上電子顕微鏡 Miniscope TM-1000を用い、エネルギー分散型X線分光モードにて、得られたドロップキャスト膜の元素組成比を測定し、カルコゲン原子の個数に対する、Ag原子の個数の比率（Ag比率）を算出した。

また、量子ドット分散液3、4については、S原子とTe原子との合計の個数に対する、Te原子の個数の比率（Te比率）も算出した。

なお、元素組成比の測定は、同じドロップキャスト膜の中の3点で行い、それらの平均値をドロップキャスト膜の元素組成比として算出した。

[0128] [表1]

分散液	半導体量子ドット		Ag比率	Te比率	バンドギャップ (eV)
	種類	カルコゲン原子の種類			
量子ドット分散液1	AgBiS ₂	S原子	0.81	—	1.11
量子ドット分散液2	AgBiS ₂	S原子	0.71	—	1.12
量子ドット分散液3	AgBiS ₂	S原子	0.62	—	1.13
量子ドット分散液4	AgBiSTe	S原子、Te原子	0.60	0.21	0.84
量子ドット分散液5	AgBiSTe	S原子、Te原子	0.49	0.19	0.85
量子ドット分散液C-1	AgBiS ₂	S原子	0.91	—	1.12

[0129] [酸化亜鉛粒子分散液の製造]

(酸化亜鉛粒子分散液 1)

フラスコ中に 1.5 mmol の酢酸亜鉛二水和物と、15 ml のジメチルスルホキシド (DMSO) を測りとり、攪拌して酢酸亜鉛溶液を得た。

4 mmol の塩化テトラメチルアンモニウム (TMACl) を 4 ml のメタノールに溶解させた TMACl 溶液と、4 mmol の水酸化カリウム (KOH) を 4 ml のメタノールに溶解させた KOH 溶液を作製した。TMACl 溶液を激しく攪拌しながら KOH 溶液をゆっくり添加し、30 分攪拌後、孔径 0.45 μ m のフィルタを通して不溶成分を除去して、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液を得た。

フラスコに入った酢酸亜鉛溶液中に、TMAH 溶液 6 ml を 6 ml/min の滴下速度で投入した。1 時間保持した後、反応液を回収した。反応液に過剰量のアセトンを加え、10000 rpm で 10 分間遠心分離した後、上澄みを除去し、沈殿物をメタノールに分散させた後、アセトンで再度沈殿させ 5 ml のエタノール、80 μ l のアミノエタノールを加え、超音波分散させることでノドープ酸化亜鉛粒子の濃度が約 30 mg/mL の酸化亜鉛粒子分散液 1 を得た。

[0130] [光検出素子の製造]

石英ガラス上にスパッタリング法にて厚さ約 100 nm の ITO (Indium Tin Oxide) 膜 (第 1 の電極層) を製膜した。

[0131] 次いで、ITO 膜上に、1 g の酢酸亜鉛 2 水和物と 284 μ l のエタノールアミンを 10 ml のメトキシエタノールに溶解させた溶液を 3000 rpm でスピコートした。その後 200°C で 30 分加熱して厚さ約 40 nm の酸化亜鉛のゾルゲル膜を製膜した。

次いで、上記ゾルゲル膜上に、酸化亜鉛粒子分散液 1 を滴下し、2500 rpm でスピコートし、70°C で 30 分加熱する工程を 2 回行ったのち、Jelight 社製 UVO-CLEANER MODEL 144 AX-100 を用い、30 mW/cm² (波長ピーク 254 nm) の条件で紫外線オゾン処理を 5 分間行い、厚さ約 130 nm の酸化亜鉛の粒子膜を製膜して、

電子輸送層を形成した。

[0132] 次いで、上記製膜した電子輸送層上に、下記表に記載の量子ドット分散液を滴下した後、2000 rpmでスピコートし、量子ドット集合体膜を得た（工程1）。

次いで、量子ドット集合体膜の上に、配位子溶液として、下記表に記載の配位子のメタノール溶液（濃度0.02 vol%）、またはアセトニトリル溶液（濃度0.02 vol%）を滴下した後、20秒間静置し、2000 rpmで20秒間スピンドライした。再度上記配位子溶液を滴下した後、20秒間静置し、2000 rpmで20秒間スピンドライした。次いで、リンス液としてメタノールまたはアセトニトリル（上記配位子溶液の溶媒に合わせて選択）を量子ドット集合体膜上に滴下し、2000 rpmで20秒間スピンドライした。次いで、オクタンを量子ドット集合体膜上に滴下し、2000 rpmで20秒間スピンドライした（工程2）。

工程1と工程2とを1サイクルとする操作を4サイクル繰り返して、半導体量子ドットに下記表に記載の配位子溶液の配位子が配位した光電変換層をおよそ70 nmの厚さで形成した。

次いで、光電変換層を窒素雰囲気下で100℃で10分間乾燥した後、窒素雰囲気、遮光条件下のもと、室温で10時間乾燥した。

[0133] 次に、光電変換層上に、PTB7-Th（10 mg/mL）とPC71BM（10 mg/mL）のクロロベンゼン溶液を2000 rpmで60秒間スピコートする事で、正孔輸送層を形成した。

PC71BM：[6, 6]-フェニル-C71-酪酸メチル

PTB7-Th：ポリ（[2, 6'-4, 8-ジ（5-エチルヘキシルチエニル）ベンゾ[1, 2-b; 3, 3-b]ジチオフェン} {3-フルオロ-2-[(2-エチルヘキシル)カルボニル]チエノ[3, 4-b]チオフェンジイル}）

[0134] 次いで、上記正孔輸送層上にメタルマスクを介した真空蒸着法にて、厚さ15 nmのMoO₃膜を製膜した後、厚さ100 nmのAu膜（第2の電極層

) を製膜してフォトダイオード型の光検出素子を製造した。

[0135] [表2]

	量子ドット分散液		配位子溶液	
	種類	半導体量子ドットの種類	配位子	溶媒
実施例 1	量子ドット分散液1	AgBiS ₂	EDT	ACN
実施例 2	量子ドット分散液2	AgBiS ₂	TMAI	MeOH
実施例 3	量子ドット分散液2	AgBiS ₂	EDT	ACN
実施例 4	量子ドット分散液3	AgBiS ₂	EDT	ACN
実施例 5	量子ドット分散液4	AgBiSTe	EDT	ACN
実施例 6	量子ドット分散液5	AgBiSTe	EDT	ACN
比較例 1	量子ドット分散液C-1	AgBiS ₂	TMAI	MeOH

[0136] 上記表中の略語で記載した素材の詳細は以下の通りである。

TMAI : テトラメチルアンモニウムヨード

EDT : 1, 2-エタンジチオール

MeOH : メタノール

ACN : アセトニトリル

[0137] <実施例 1 ~ 4、比較例 1 の光検出素子の評価>

[暗電流および外部量子効率 (EQE) の評価方法]

製造した光検出素子について半導体パラメータアナライザー (C4156、Agilent 製) を用いて、暗電流および外部量子効率 (EQE) の評価を行った。

まず、光を照射しない状態において 0 V から -2 V まで電圧を掃引しながら電流-電圧特性 (I-V 特性) を測定し、暗電流の評価を行った。ここで、-0.5 V での電流値を暗電流の値とした。続いて、940 nm のモノクロ光 (50 μW/cm²) を照射した状態で、0 V から -2 V まで電圧を掃引しながら I-V 特性を測定した。

-0.5 V を印加した状態での電流値から上記暗電流の値を差し引いたものを光電流値とし、その値から外部量子効率 (EQE) を算出した。

[0138] [安定性の評価]

製造直後の光検出素子の外部量子効率 (EQE1) を上記と同様の方法で

測定した。次に、光検出素子を室温、大気下、遮光状態で1週間保管し、再度上記と同様の方法で外部量子効率（EQE2）を測定した。

保管前後の光検出素子の外部量子効率の変化率（ ΔEQE ）を算出した。

ΔEQE が小さいほど安定性に優れている。

$$\Delta EQE = ((EQE1 - EQE2) / EQE1) \times 100$$

[0139] 実施例1～4、比較例1の評価結果を以下の表に記す。

[表3]

	EQE(%)	暗電流 (A/cm ²)	ΔEQE (%)
実施例1	10.1	1.2×10^{-7}	5.1
実施例2	4.1	6.7×10^{-7}	6.8
実施例3	11.0	1.1×10^{-7}	4.6
実施例4	9.6	1.3×10^{-7}	5.7
比較例1	3.0	8.3×10^{-7}	10.6

[0140] 上記表に示すように、実施例の光検出素子は、比較例の光検出素子よりも外部量子効率（EQE）が高く、かつ、暗電流が低いものであった。更には、 ΔEQE が小さく、安定性にも優れていた。

[0141] <実施例5、6の評価>

[暗電流および外部量子効率（EQE）の評価方法]

製造した光検出素子について半導体パラメータアナライザー（C4156、Agilent製）を用いて、暗電流および外部量子効率（EQE）の評価を行った。

まず、光を照射しない状態において0Vから-2Vまで電圧を掃引しながら電流-電圧特性（I-V特性）を測定し、暗電流の評価を行った。ここで、-0.5Vでの電流値を暗電流の値とした。続いて、1100nmのモノクロ光（ $50 \mu W/cm^2$ ）を照射した状態で、0Vから-2Vまで電圧を掃引しながらI-V特性を測定した。

-0.5Vを印加した状態での電流値から上記暗電流の値を差し引いたものを光電流値とし、その値から外部量子効率（EQE）を算出した。

[0142] [安定性の評価]

製造直後の光検出素子の外部量子効率（EQE1）を上記と同様の方法で測定した。次に、光検出素子を室温、大気下、遮光状態で1週間保管し、再度上記と同様の方法で外部量子効率（EQE2）を測定した。

保管前後の光検出素子の外部量子効率の変化率（ ΔEQE ）を算出した。 ΔEQE が小さいほど安定性に優れている。

$$\Delta EQE = ((EQE1 - EQE2) / EQE1) \times 100$$

[0143] 実施例5の光検出素子の外部量子効率は5.2%であり、高い外部量子効率を示していた。また、実施例5の光検出素子の暗電流は、実施例1と同程度の低い暗電流を示していた。また、実施例5の光検出素子の ΔEQE は7.1%であり、安定性に優れていた。

また、実施例6の光検出素子の外部量子効率は5.6%であり、高い外部量子効率を示していた。また、実施例6の光検出素子の暗電流は、実施例1と同程度の低い暗電流を示していた。また、実施例6の光検出素子の ΔEQE は6.7%であり、安定性に優れていた。

また、実施例5、6は、実施例1~4、比較例1よりも波長1100nmの光に対して高い外部量子効率を有していた。実施例5、6の光検出素子は、波長1100nmを超える波長の光の検出素子として好ましく用いることができる。

[0144] 実施例1~6で得られた光検出素子を用い、国際公開第2016/186050号および国際公開第2016/190162号に記載の方法に従い作製した光学フィルタと共に公知の方法にてイメージセンサを作製し、固体撮像素子に組み込むことで、良好な可視能-赤外撮像性能を有するイメージセンサを得ることができる。

符号の説明

[0145] 1：光検出素子

11：第1の電極層

12：第2の電極層

13：光電変換層

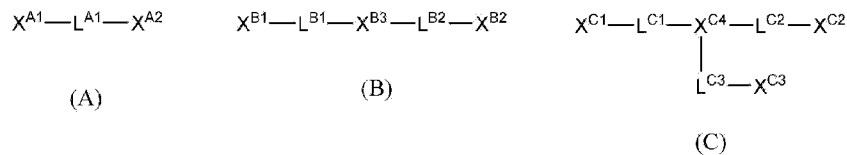
2 1 : 電子輸送層

2 2 : 正孔輸送層

請求の範囲

- [請求項1] A g 原子と B i 原子とカルコゲン原子とを含む半導体量子ドットの集合体と、前記半導体量子ドットに配位する配位子とを含む光電変換層を有する光検出素子であって、
前記半導体量子ドットは、カルコゲン原子の個数に対する、A g 原子の個数の比率が0.85以下である、光検出素子。
- [請求項2] 前記半導体量子ドットは、カルコゲン原子の個数に対する、A g 原子の個数の比率が0.75以下である、請求項1に記載の光検出素子。
- [請求項3] 前記カルコゲン原子は、S原子およびT e原子から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1または2に記載の光検出素子。
- [請求項4] 前記カルコゲン原子は、S原子とT e原子を含む、請求項1または2に記載の光検出素子。
- [請求項5] 前記半導体量子ドットは、S原子とT e原子との合計の個数に対する、T e原子の個数の比率が0.1~0.45である、請求項4に記載の光検出素子。
- [請求項6] 前記配位子は、式(A)~(C)のいずれかで表される配位子を含む、請求項1または2に記載の光検出素子；

[化1]



式(A)中、X^{A1}及びX^{A2}はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基又はホスホン酸基を表し、

L^{A1}は炭化水素基を表す；

式(B)中、X^{B1}及びX^{B2}はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基又はホスホ

ン酸基を表し、

X^{B3} は、S、O又はNHを表し、

L^{B1} 及び L^{B2} は、それぞれ独立して炭化水素基を表す；

式(C)中、 $X^{C1} \sim X^{C3}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基又はホスホン酸基を表し、

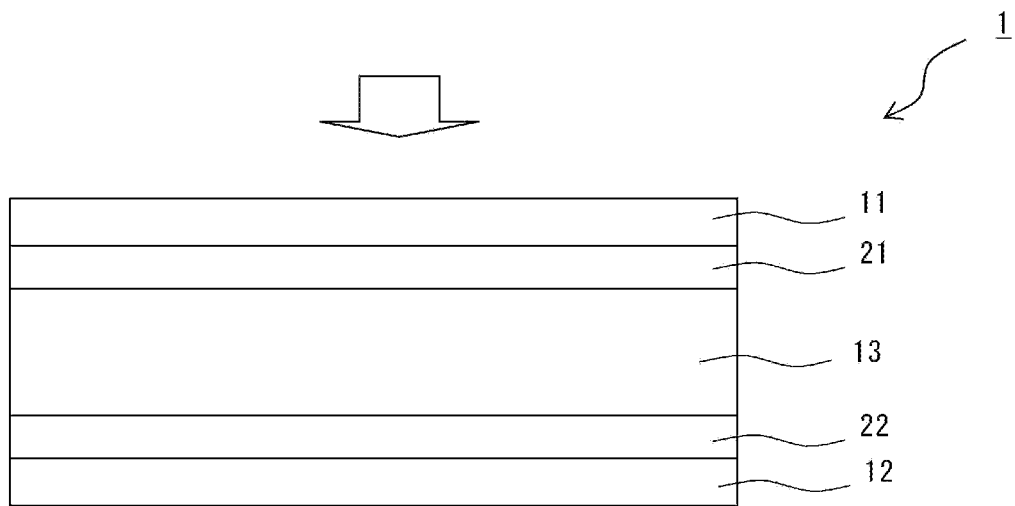
X^{C4} は、Nを表し、

$L^{C1} \sim L^{C3}$ は、それぞれ独立して炭化水素基を表す。

[請求項7] 前記半導体量子ドットのバンドギャップが1.0 eV以下である、請求項1または2に記載の光検出素子。

[請求項8] 請求項1または2に記載の光検出素子を含むイメージセンサ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/028564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 31/10</i> (2006.01)i; <i>H01L 27/146</i> (2006.01)i; <i>H01L 27/30</i> (2006.01)i; <i>H01L 31/0264</i> (2006.01)i; <i>H01L 51/42</i> (2006.01)i FI: H01L31/10 A; H01L31/08 N ZNM; H01L31/08 T; H01L27/146 C; H01L27/30		
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) H01L31/02-31/119; H01L51/42-51/48; H01L27/14-27/148; H01L27/30		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII); CAlplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	OEBERG, Viktor A. et al. Cubic AgBiS2 Colloidal Nanocrystals for Solar Cells. ACS Applied Nano Materials. 08 April 2020, vol. 3, pp. 4014-4024, DOI: 10.1021/acsnm.9b02443 in particular, p. 4015, left column, line 8 to p. 4015, right column, line 5, RESULTS AND DISCUSSION, EXPERIMENTAL METHODS, Supporting Information, table 3	1-3, 6-8
A		4-5
Y	WO 2020/054764 A1 (NS MAT INC) 19 March 2020 (2020-03-19) paragraphs [0035]-[0038], [0045]-[0065], [0070]	1-3, 6-8
A		4-5
Y	WO 2021/002112 A1 (FUJIFILM CORP) 07 January 2021 (2021-01-07) paragraphs [0021]-[0024], [0029], [0046], [0102]-[0117], [0120]	1-3, 6-8
A		4-5
Y	WO 2021/029389 A1 (NS MAT INC) 18 February 2021 (2021-02-18) paragraphs [0033]-[0043], [0079]-[0081], [0135]	1-3, 6-8
A		4-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 04 October 2022		Date of mailing of the international search report 18 October 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JIANG, Li et al. Solution-processed AgBiS ₂ photodetectors from molecular precursors. Journal of Materials Chemistry C. 06 January 2020, vol. 8, pp. 2436-2441, DOI: 10.1039/c9tc06499k entire text, all drawings	1-8
A	EMBDEN, Joel van et al. Ultrathin Solar Absorber Layers of Silver Bismuth Sulfide from Molecular Precursors. ACS Applied Materials & Interfaces. 26 April 2019, vol. 11, pp. 16674-16682, DOI: 10.1021/acsami.8b22414 entire text, all drawings	1-8
A	CN 110911568 A (WUHAN UNIVERSITY) 24 March 2020 (2020-03-24) entire text, all drawings	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/028564

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/054764	A1	19 March 2020	US 2021/0234056 A1 paragraphs [0047]-[0050], [0057]-[0078], [0083] EP 3852151 A1 CN 112703609 A KR 10-2021-0049113 A TW 202019810 A	
WO	2021/002112	A1	07 January 2021	US 2022/0077238 A1 paragraphs [0060]-[0064], [0069], [0091], [0158]-[0186], [0191] TW 202114936 A	
WO	2021/029389	A1	18 February 2021	TW 202113037 A	
CN	110911568	A	24 March 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 31/10(2006.01)i; H01L 27/146(2006.01)i; H01L 27/30(2006.01)i; H01L 31/0264(2006.01)i; H01L 51/42(2006.01)i FI: H01L31/10 A; H01L31/08 N ZNM; H01L31/08 T; H01L27/146 C; H01L27/30		
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（IPC）） H01L31/02-31/119; H01L51/42-51/48; H01L27/14-27/148; H01L27/30 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で利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） JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)		
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
Y	0eBERG, Viktor A. et al., Cubic AgBiS2 Colloidal Nanocrystals for Solar Cells, ACS Applied Nano Materials, 2020.04.08, Vol. 3, pp. 4014-4024, DOI: 10.1021/acsnm.9b02443 特に、第4015頁左欄第8行-同頁右欄第5行, [RESULTS AND DISCUSSION], [EXPERIMENTAL METHODS], Supporting Information中の[Table 3]	1-3, 6-8
A		4-5
Y	WO 2020/054764 A1 (NSマテリアルズ株式会社) 19.03.2020 (2020-03-19) 段落[0035]-[0038], [0045]-[0065], [0070]	1-3, 6-8
A		4-5
Y	WO 2021/002112 A1 (富士フイルム株式会社) 07.01.2021 (2021-01-07) 段落[0021]-[0024], [0029], [0046], [0102]-[0117], [0120]	1-3, 6-8
A		4-5
Y	WO 2021/029389 A1 (NSマテリアルズ株式会社) 18.02.2021 (2021-02-18) 段落[0033]-[0043], [0079]-[0081], [0135]	1-3, 6-8
A		4-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日	
04.10.2022	18.10.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 原 俊文 2K 4078 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	JIANG, Li et al., Solution-processed AgBiS ₂ photodetectors from molecular precursors, Journal of Materials Chemistry C, 2020.01.06, Vol. 8, pp. 2436-2441, DOI: 10.1039/c9tc06499k 全文, 全図	1-8
A	EMBDEN, Joel van et al., Ultrathin Solar Absorber Layers of Silver Bismuth Sulfide from Molecular Precursors, ACS Applied Materials & Interfaces, 2019.04.26, Vol. 11, pp. 16674-16682, DOI: 10.1021/acsami.8b22414 全文, 全図	1-8
A	CN 110911568 A (WUHAN UNIVERSITY) 24.03.2020 (2020 - 03 - 24) 全文, 全図	1-8

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/028564

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/054764	A1	19.03.2020	US	2021/0234056	A1	
					段落[0047]-[0050], [0057]-[0078], [0083]		
				EP	3852151	A1	
				CN	112703609	A	
				KR	10-2021-0049113	A	
				TW	202019810	A	

WO	2021/002112	A1	07.01.2021	US	2022/0077238	A1	
					段落[0060]-[0064], [0069], [0091], [0158]- [0186], [0191]		
				TW	202114936	A	

WO	2021/029389	A1	18.02.2021	TW	202113037	A	

CN	110911568	A	24.03.2020	(ファミリーなし)			
