

(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  
2021年8月19日(19.08.2021)



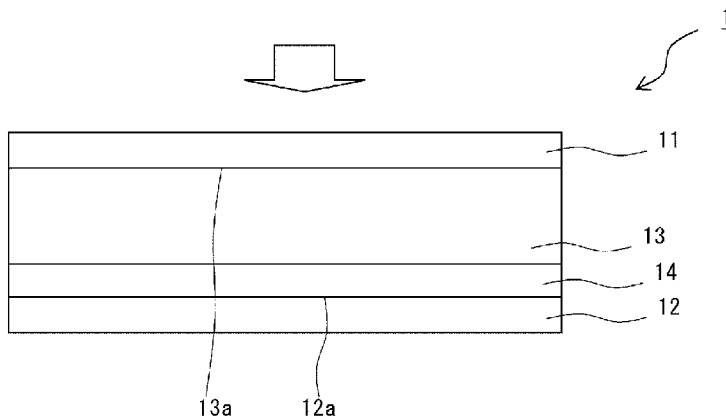
(10) 国際公開番号

WO 2021/161938 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 31/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/004475
- (22) 国際出願日: 2021年2月8日(08.02.2021)
- (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 2020-022575 2020年2月13日(13.02.2020) 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: 高田 真宏 (TAKATA Masahiro); 〒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), 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

(54) Title: PHOTO-DETECTION 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



(57) Abstract: Provided is a photo-detection element comprising: a photoelectric conversion layer comprising an assembly of semiconductor quantum dots QD1 including a metal atom, and a ligand L1 coordinated to the semiconductor quantum dots QD1; and a hole transport layer disposed over the photoelectric conversion layer and comprising an assembly of semiconductor quantum dots QD2 including a metal atom, and a ligand L2 coordinated to the semiconductor quantum dots QD2. The semiconductor quantum dots QD2 have a bandgap Eg2 greater than a bandgap Eg1 of the semiconductor quantum dots QD1, wherein the difference between the bandgap Eg2 of the semiconductor quantum dots QD2 and the bandgap Eg1 of the semiconductor quantum dots QD1 is greater than or equal to 0.10 eV. An image sensor including the photo-detection element is also provided.

(57) 要約: 金属原子を含む半導体量子ドット QD1 の集合体および半導体量子ドット QD1 に配位する配位子 L1 を含む光電変換層と、光電変換層上に配置された、金属原子を含む半導体量子ドット QD2 の集合体および半導体量子ドット QD2 に配位する配位子 L2 を含む正孔輸送層と、を有し、半導体量子ドット QD2 のバンドギャップ Eg2 が半導体量子ドット QD1 のバンドギャップ Eg1 よりも大きく、かつ、半導体量子ドット QD2 のバンドギャップ Eg2 と半導体量子ドット QD1 のバンドギャップ Eg1 との差が 0.10 eV 以上である、光検出素子。光検出素子を含むイメージセンサ。

WO 2021/161938 A1

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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,  
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] また、近年では、半導体量子ドットについての研究が進められている。非特許文献1には、PbS量子ドットを含む光電変換層を有する光検出素子に関する発明が記載されている。

### 先行技術文献

#### 非特許文献

[0006] 非特許文献1: Pawel E. Malinowski, Epimith eas Georgitzikis, Jorick Maes, Ioanna Vamvaka, Fortunato Frazzica, Jan Van Olmen 1, Piet De Moor, Paul Heremans, Zeger Hens and David Cheyns, 「Thin-Film Quantum Dot Photodi

ode for Monolithic Infrared Image Sensors」、Sensors、2017、17、2867、doi: 10.3390/s17122867

## 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さらなる向上が求められている。例えば、光検出素子の暗電流をより一層低減することが求められている。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（SN比）を得ることができる。

[0008] 本発明者の検討によれば、半導体量子ドットを用いて形成した光電変換層を有する光検出素子については、暗電流が比較的高い傾向にあり、暗電流低減の余地があることが分かった。なお、暗電流とは光非照射時に流れる電流のことである。

[0009] よって、本発明の目的は、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にある。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者が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について鋭意検討を行ったところ、光電変換層として金属原子を含む半導体量子ドットの集合体および半導体量子ドットに配位する配位子を含むものを用いるとともに、光電変換層上に金属原子を含む半導体量子ドットの集合体および半導体量子ドットに配位する配位子を含む正孔輸送層を積層するとともに、正孔輸送層の半導体量子ドットとして、光電変換層の半導体量子ドットよりもバンドギャップの大きいものを用いることにより、暗電流を低減することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

<1> 金属原子を含む半導体量子ドットQD1の集合体および上記半導体量子ドットQD1に配位する配位子L1を含む光電変換層と、

上記光電変換層上に配置された、金属原子を含む半導体量子ドットQD2

の集合体および上記半導体量子ドットQD2に配位する配位子L2を含む正孔輸送層と、を有し、

上記半導体量子ドットQD2のバンドギャップEg2が上記半導体量子ドットQD1のバンドギャップEg1よりも大きく、かつ、上記半導体量子ドットQD2のバンドギャップEg2と上記半導体量子ドットQD1のバンドギャップEg1との差が0.10eV以上である、

光検出素子。

<2> 半導体量子ドットQD1および半導体量子ドットQD2は、それぞれPb原子を含む、<1>に記載の光検出素子。

<3> 半導体量子ドットQD1および半導体量子ドットQD2は、それぞれ同じ種類の半導体量子ドットを含む、<1>または<2>に記載の光検出素子。

<4> 上記半導体量子ドットQD1および半導体量子ドットQD2は、それぞれPbSを含む、<1>~<3>のいずれか1つに記載の光検出素子。

<5> 上記配位子L1および上記配位子L2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から選ばれる少なくとも1種を含む、<1>~<4>のいずれか1つに記載の光検出素子。

<6> 上記ハロゲン原子を含む配位子が無機ハロゲン化物である、<5>に記載の光検出素子。

<7> 上記無機ハロゲン化物はZn原子を含む、<6>に記載の光検出素子。

<8> 上記配位子L1はチオグリコール酸を含む、<1>~<7>のいずれか1つに記載の光検出素子。

<9> 上記配位子L2はチオール基を有する化合物を含む、<1>~<8>のいずれか1つに記載の光検出素子。

<10> フォトダイオード型の光検出素子である、<1>~<9>のいずれか1つに記載の光検出素子。

<11> <1>~<10>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。

<12> 赤外線イメージセンサである、<11>に記載のイメージセンサ。

### 発明の効果

[0011] 本発明によれば、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

[0012] [図1]光検出素子の一実施形態を示す図である。

[図2]光検出素子の他の実施形態を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0013] 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。

[0014] <光検出素子>

本発明の光検出素子は、

金属原子を含む半導体量子ドットQD1の集合体および半導体量子ドットQD1に配位する配位子L1を含む光電変換層と、

光電変換層上に配置された、金属原子を含む半導体量子ドットQD2の集合体および半導体量子ドットQD2に配位する配位子L2を含む正孔輸送層と、を有し、

半導体量子ドットQD2のバンドギャップEg2が半導体量子ドットQD1のバンドギャップEg1よりも大きく、かつ、半導体量子ドットQD2の

バンドギャップ $E_g 2$ と半導体量子ドット $QD 1$ のバンドギャップ $E_g 1$ との差が $0.10 eV$ 以上である、

ことを特徴とする。

[0015] 本発明によれば、暗電流の低い光検出素子とすることができる。

[0016] 本発明の光検出素子において、半導体量子ドット $QD 2$ のバンドギャップ $E_g 2$ と半導体量子ドット $QD 1$ のバンドギャップ $E_g 1$ との差( $E_g 2 - E_g 1$ )は、暗電流低減の観点から $0.15 eV$ 以上であることが好ましく、 $0.20 eV$ 以上であることがより好ましく、 $0.25 eV$ 以上であることが更に好ましい。また、半導体量子ドット $QD 2$ のバンドギャップ $E_g 2$ と半導体量子ドット $QD 1$ のバンドギャップ $E_g 1$ との差( $E_g 2 - E_g 1$ )は、 $2.0 eV$ 以下とすることができ、 $1.0 eV$ 以下とすることができる。

[0017] 本発明の光検出素子において、正孔輸送層の価電子帯上端のエネルギー準位は、光電変換層の価電子帯上端のエネルギー準位よりも高いことが好ましく、正孔輸送層の価電子帯上端のエネルギー準位( $E_2$ )と、光電変換層の価電子帯上端のエネルギー準位( $E_1$ )との差( $E_2 - E_1$ )は、繰り返し安定性の観点から $0.01 eV$ 以上であることが好ましく、 $0.01 \sim 0.25 eV$ であることがより好ましい。

[0018] 本発明の光検出素子において、光電変換層のフェルミ準位と伝導体下端とのエネルギー差 $\Delta E 1$ と、正孔輸送層のフェルミ準位と伝導体下端とのエネルギー差 $\Delta E 2$ が下記式(1)の関係を満たすことが好ましい。下記式(1)の関係を満たすことで、高い外部量子効率が得られやすい。 $(\Delta E 2 - \Delta E 1)$ の値が大きくなることにより、接合界面の内蔵電位が大きくなり、キャリアの分離が起こりやすい、すなわち、再結合で失活するキャリアが減少するためであると推測される。

$$(\Delta E 2 - \Delta E 1) \geq 0.1 eV \quad \dots (1)$$

[0019] 上記式(1)において、 $(\Delta E 2 - \Delta E 1)$ の値は、 $0.2 eV$ 以上であることが好ましく、 $0.4 eV$ 以上であることがより好ましい。また、 $(\Delta$

$E_2 - \Delta E_1$ ) の値は、暗電流抑制の観点から 1.0 eV 以下であることがより好ましい。

[0020] 光電変換層における半導体量子ドット QD1 として Pb 原子を含む半導体量子ドットを用いた場合、光電変換層は、2 価の Pb 原子の個数に対する 1 価以下の Pb 原子の個数の比 (1 価以下の Pb 原子の個数 / 2 価の Pb 原子の個数) が 0.20 以下であることが好ましく、0.10 以下であることがより好ましく、0.05 以下であることが更に好ましい。この態様によれば、暗電流の低減された光検出素子とすることができる。

[0021] 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。2 価の Pb 原子としては、配位子と結合 (配位) している Pb 原子、カルコゲン原子と結合している Pb 原子、ハロゲン原子と結合している Pb 原子などが挙げられる。1 価以下の Pb 原子としては、金属的な Pb 原子、ダングリングボンドの Pb 原子などが挙げられる。ここで、光電変換層中の自由電子量は、暗電流と相関していると考えられ、自由電子量を低減することにより暗電流を低下させることができると推測される。光電変換層中において 1 価以下の Pb 原子は、電子のドナーの役割を果たしていると考えられ、1 価以下の Pb 原子の比率を低減させることによって、光電変換層中の自由電子量を低減させることができると推測される。このような理由により、光検出素子の暗電流をより低減することができる と推測される。

[0022] また、正孔輸送層における半導体量子ドット QD2 として Pb 原子を含む半導体量子ドットを用いた場合、正孔輸送層は、2 価の Pb 原子の個数に対する 1 価以下の Pb 原子の個数の比が 0.15 以下であることが好ましく、0.10 以下であることがより好ましく、0.05 以下であることが更に好ましい。この態様によっても、暗電流の低減された光検出素子とすることができる。

[0023] 本明細書において、光電変換層および正孔輸送層 (以下、両者を合わせて半導体膜ともいう) についての、2 価の Pb 原子の個数に対する 1 価以下の

Pb原子の個数の比の値は、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 装置を用いたX線光電子分光法により測定した値である。具体的には、半導体膜のPb 4f (7/2) 軌道のXPSスペクトルについて、最小二乗法によりカーブフィッティングを行って、強度ピークが結合エネルギー137.8~138.2 eVの範囲に存在する波形W1と、強度ピークが結合エネルギー136.5~137 eVの範囲に存在する波形W2とに波形分離を行った。そして、波形W1のピーク面積S1に対する波形W2のピーク面積S2の比を算出し、この値を半導体膜についての2価のPb原子の個数に対する1価以下のPb原子の個数の比とした。ここで、X線光電子分光法による測定において、基準となるサンプルによって上記強度ピークの結合エネルギーは多少上下する場合がある。Pb原子を含む半導体量子ドットは、Pb原子と対となる陰イオン原子Xとの2価の結合Pb-Xが存在する。そのためPb-XあるいはPb-Xと同じ結合エネルギーの位置に強度ピークを持つ結合からの寄与を合わせて上記のピーク面積S1とする。そしてそれより結合エネルギーの低い位置に強度ピークを持つ結合からの寄与を上記のピーク面積S2とする。例えば、半導体膜についての2価のPb原子の個数に対する1価以下のPb原子の個数の比は、波形W1として強度ピークが結合エネルギー138 eVに存在する波形を用い、波形W2として強度ピークが結合エネルギー136.8 eVに存在する波形を用いて算出した値を用いることができる。

[0024] 半導体膜についての、2価のPb原子の個数に対する1価以下のPb原子の個数の比を0.20以下とする手段としては、半導体膜の製造時において、非プロトン性溶剤を接触させてリンスを行ったり、酸素含有ガスの雰囲気下で乾燥する方法などが挙げられる。

[0025] 以下、本発明の光検出素子の詳細について説明する。

[0026] (光電変換層)

本発明の光検出素子の光電変換層は、金属原子を含む半導体量子ドットQD1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、本発明における「半導体」とは、比抵抗値が $10^{-2}\ \Omega\text{cm}$ 以上 $10^8\ \Omega\text{cm}$ 以下である物質を意味する。

[0027] 半導体量子ドットQD1は、金属原子を有する半導体粒子である。なお、本発明において、金属原子には、Si原子に代表される半金属原子も含まれる。半導体量子ドットQD1を構成する半導体量子ドット材料としては、例えば、一般的な半導体結晶〔a)ⅢⅤ族半導体、b)ⅢⅤ-ⅢⅤ族、ⅢⅢⅢⅤ族、またはⅢⅢ-ⅤⅢ族の化合物半導体、c)ⅢⅢ族、ⅢⅢⅢ族、ⅢⅤ族、Ⅴ族、および、ⅤⅢ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(0.5nm以上100nm未満の大きさの粒子)が挙げられる。

[0028] 半導体量子ドットQD1は、Pb原子、In原子、Ge原子、Si原子、Cd原子、Zn原子、Hg原子、Al原子、Sn原子およびGa原子から選ばれる少なくとも1種の金属原子を含むものであることが好ましく、Pb原子、In原子、Ge原子およびSi原子から選ばれる少なくとも1種の金属原子を含むものであることがより好ましく、本発明の効果がより顕著に得られやすいという理由からPb原子を含むものであることが更に好ましい。

[0029] 半導体量子ドットQD1を構成する半導体量子ドット材料の具体例としては、PbS、PbSe、PbTe、InN、InAs、Ge、InAs、InGaAs、CuInS、CuInSe、CuInGaSe、InSb、HgTe、HgCdTe、Ag<sub>2</sub>S、Ag<sub>2</sub>Se、Ag<sub>2</sub>Te、SnS、SnSe、SnTe、Si、InP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。なかでも、赤外域の光(好ましくは波長700~2500nmの光を効率よく電子に変換しやすいという理由から半導体量子ドットQD1はPbSまたはPbSeを含むものであることが好ましく、PbSを含むものであることがより好ましい。

[0030] 半導体量子ドットQD1は、半導体量子ドット材料を核(コア)とし、半導体量子ドット材料を被覆化合物で覆ったコアシェル構造の素材であっても

よい。被覆化合物としては、ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnCdS、CdS、GaP等が挙げられる。

[0031] 半導体量子ドットQD1のバンドギャップ $E_g1$ は、0.5~2.0 eVであることが好ましい。半導体量子ドットQD1のバンドギャップ $E_g1$ が上記範囲であれば、用途に応じて様々な波長の光を検出することが可能な光検出素子とすることができる。例えば、赤外域の光を検出可能な光検出素子とすることができる。半導体量子ドットQD1のバンドギャップ $E_g1$ の上限は1.9 eV以下であることが好ましく、1.8 eV以下であることがより好ましく、1.5 eV以下であることが更に好ましい。半導体量子ドットQD1のバンドギャップ $E_g1$ の下限は0.6 eV以上であることが好ましく、0.7 eV以上であることがより好ましい。

[0032] 半導体量子ドットQD1の平均粒径は、2 nm~15 nmであることが好ましい。なお、半導体量子ドットQD1の平均粒径は、任意に選択された10個の半導体量子ドット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。

[0033] 一般的に半導体量子ドットは、数nm~数十nmまでの様々な大きさの粒子を含む。半導体量子ドットに内在する電子のボーア半径以下の大きさまで半導体量子ドットの平均粒径を小さくすると、量子サイズ効果により半導体量子ドットのバンドギャップが変化する現象が生じる。半導体量子ドットの平均粒径が、15 nm以下であれば、量子サイズ効果によるバンドギャップの制御を行いやすい。

[0034] 本発明の光検出素子の光電変換層は、半導体量子ドットQD1に配位する配位子L1を含む。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。配位子L1は、正孔輸送層の配位子L2とは異なる配位子を含むことが好ましい。なかでも、光電変換層は、ハロゲン原子を含む配位子と多座配位子を含むことが好ましい。この態様によれば、暗電流が低く、かつ、電気伝導度、光電流値、外部量子

効率、外部量子効率の面内均一性などの性能に優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Q D 1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Q D 1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Q D 1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Q D 1間の立体障害が小さくなり、半導体量子ドットQ D 1が緻密に並んで半導体量子ドットQ D 1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Q D 1に配位する配位子L 1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Q D 1の表面欠陥を低減することができると推測される。このため、暗電流が低く、かつ、電気伝導度、光電流値、外部量子効率、外部量子効率の面内均一性などの性能に優れた光検出素子とできると推測される。

[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Q D 1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。また、無機ハロゲン化物は、Z n原子、I n原子およびC d原子から選ばれる金属原子を含む化合物であることが好ましく、Z n原子を含む化合物であることが好ましい。無機ハロゲン化物は、イオン化して半導体量子ドットQ D 1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

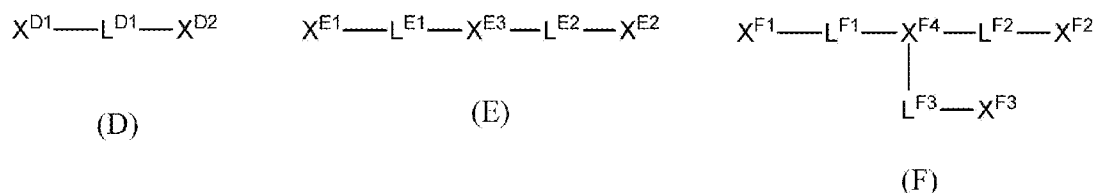
ム、臭化カドミウム、塩化カドミウム、ヨウ化ガリウム、臭化ガリウム、塩化ガリウム、テトラブチルアンモニウムヨード、テトラメチルアンモニウムヨードなどが挙げられ、ヨウ化亜鉛が特に好ましい。

[0038] なお、ハロゲンを含む配位子では、ハロゲンを含む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QD1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、ハロゲンを含む配位子のハロゲン以外の部位についても、半導体量子ドットQD1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QD1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QD1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。半導体量子ドットQD1の表面に強固に配位しやすいという理由から、多座配位子はチオール基を含む化合物であることが好ましい。

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

[化1]



[0041] 式(D)中、 $X^{D1}$ および $X^{D2}$ 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、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

$L^{D1}$ は炭化水素基を表す。

[0042] 式(E)中、 $X^{E1}$ および $X^{E2}$ 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、ホスホ基またはホスホン酸基を

表し、

$X^{E3}$ は、S、OまたはNHを表し、

$L^{E1}$ および $L^{E2}$ は、それぞれ独立して炭化水素基を表す。

[0043] 式(F)中、 $X^{F1} \sim X^{F3}$ 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、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

$X^{F4}$ は、Nを表し、

$L^{F1} \sim L^{F3}$ は、それぞれ独立して炭化水素基を表す。

[0044]  $X^{D1}$ 、 $X^{D2}$ 、 $X^{E1}$ 、 $X^{E2}$ 、 $X^{F1}$ 、 $X^{F2}$ および $X^{F3}$ が表すアミノ基には、 $-NH_2$ 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、 $-NH_2$ 、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基が好ましく、 $-NH_2$ であることがより好ましい。

[0045]  $L^{D1}$ 、 $L^{E1}$ 、 $L^{E2}$ 、 $L^{F1}$ 、 $L^{F2}$ および $L^{F3}$ が表す炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基であることが好ましい。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。アルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレ

ン基はさら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(D)において、 $X^{D1}$ と $X^{D2}$ は $L^{D1}$ 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。

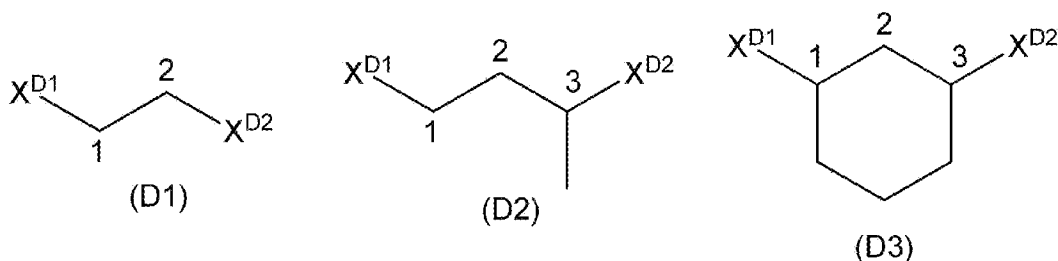
[0048] 式(E)において、 $X^{E1}$ と $X^{E3}$ は $L^{E1}$ によって、1～10原子隔てられていることが好ましく、1～6原子隔てられていることがより好ましく、1～4原子隔てられていることが更に好ましく、1～3原子隔てられていることがより一層好ましく、1または2原子隔てられていることが特に好ましい。また、 $X^{E2}$ と $X^{E3}$ は $L^{E2}$ によって、1～10原子隔てられていることが好ましく、1～6原子隔てられていることがより好ましく、1～4原子隔てられていることが更に好ましく、1～3原子隔てられていることがより一層好ま

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(F)において、 $X^{F1}$ と $X^{F4}$ は $L^{F1}$ 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、 $X^{F2}$ と $X^{F4}$ は $L^{F2}$ 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、 $X^{F3}$ と $X^{F4}$ は $L^{F3}$ 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、 $X^{D1}$ と $X^{D2}$ は $L^{D1}$ によって、1~10原子隔てられているとは、 $X^{D1}$ と $X^{D2}$ 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(D1)の場合は、 $X^{D1}$ と $X^{D2}$ とが2原子隔てられており、下記式(D2)および式(D3)の場合は、 $X^{D1}$ と $X^{D2}$ 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、 $X^{D1}$ と $X^{D2}$ 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。

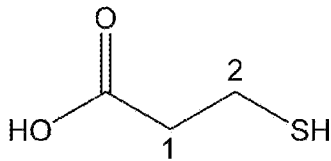
[化2]



[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、 $X^{D1}$ に相当する部位がカルボキシ基で、 $X^{D2}$ に相当する部位がチオール基で、 $L^{D1}$ 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、 $X^{D1}$ （カルボキシ基）と $X^{D2}$ （チオール基）とが $L^{D1}$ （エチレン基）によって2原子隔てられている。

[化3]



[0052]  $X^{E1}$ と $X^{E3}$ は $L^{E1}$ によって、1～10原子隔てられていること、 $X^{E2}$ と $X^{E3}$ は $L^{E2}$ によって、1～10原子隔てられていること、 $X^{F1}$ と $X^{F4}$ は $L^{F1}$ によって、1～10原子隔てられていること、 $X^{F2}$ と $X^{F4}$ は $L^{F2}$ によって、1～10原子隔てられていること、 $X^{F3}$ と $X^{F4}$ は $L^{F3}$ 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、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、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

ルトロン酸およびこれらの誘導体が挙げられ、暗電流が低く、外部量子効率の高い半導体膜が得られやすいという理由から、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、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、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-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、3-メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸が更に好ましい。

[0054] 半導体量子ドットQD1に含まれる金属原子に対する多座配位子の錯安定定数 $K_1$ は6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましく、9以上であることが更に好ましい。上記錯安定定数 $K_1$ が6以上であれば、半導体量子ドットQD1と多座配位子との結合の強さを高めることができる。このため、半導体量子ドットQD1からの多座配位子の剥離などを抑制でき、その結果、駆動耐久性などをより向上させることができる。

[0055] 錯安定定数 $K_1$ とは、配位子と配位結合の対象となる金属原子との関係で定まる定数であり、下記式(b)により表される。

[0056] 錯安定定数 $K_1 = [ML] / ([M] \cdot [L]) \quad \dots (b)$

式(b)において、 $[ML]$ は、金属原子と配位子が結合した錯体のモル濃度を表し、 $[M]$ は配位結合に寄与する金属原子のモル濃度を表し、 $[L]$ は配位子のモル濃度を表す。

[0057] 実際には一つの金属原子に複数の配位子が配位する場合もあるが、本発明では、一つの金属原子に一つの配位子分子が配位する場合の式(b)で表される錯安定定数 $K_1$ を、配位結合の強さの指標として規定する。

[0058] 配位子と金属原子との間の錯安定定数 $K_1$ の求め方としては、分光法、磁

気共鳴分光法、ポテンシオメトリー、溶解度測定、クロマトグラフィー、カロリメトリー、凝固点測定、蒸気圧測定、緩和測定、粘度測定、表面張力測定等がある。本発明では様々な手法や研究機関からの結果がまとめられた、Sc-Database ver. 5.85 (Academic Software) (2010)を使用することで、錯安定定数 $K_1$ を定めた。錯安定定数 $K_1$ がSc-Database ver. 5.85に無い場合には、A. E. MartellとR. M. Smith著、Critical Stability Constantsに記載の値を用いる。Critical Stability Constantsにも錯安定定数 $K_1$ が記載されていない場合は、既述の測定方法を用いるか、錯安定定数 $K_1$ を計算するプログラムPKAS法 (A. E. Martellら著、The Determination and Use of Stability Constants, VCH (1988))を用いて、錯安定定数 $K_1$ を算出する。

[0059] 本発明においては、半導体量子ドットQD1としてPb原子を含むものを用い (より好ましくはPbSを用い)、Pb原子に対する多座配位子の錯安定定数 $K_1$ は6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましく、9以上であることが更に好ましい。Pb原子に対する錯安定定数 $K_1$ が6以上である化合物としては、チオグリコール酸 (Pbに対する錯安定定数 $K_1 = 8.5$ )、2-メルカプトエタノール (Pbに対する錯安定定数 $K_1 = 6.7$ )などが挙げられる。

[0060] 光電変換層の厚みは10~600nmであることが好ましく、50~600nmであることがより好ましく、100~600nmであることが更に好ましく、150~600nmであることがより一層好ましい。厚みの上限は、550nm以下が好ましく、500nm以下がより好ましく、450nm以下が更に好ましい。

[0061] 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2.0~3.0であることが好ましく、2.1~2.8であることがより好ましく、2.2~2.7であることが更に好ましい。この態様によれば、光検出

素子をフォトダイオードの構成要素とした際において、高い光吸収率、すなわち高い外部量子効率を実現しやすくなる。

[0062] (正孔輸送層)

本発明の光検出素子は、光電変換層上に、金属原子を含む半導体量子ドットQD2の集合体および半導体量子ドットQD2に配位する配位子L2を含む正孔輸送層（以下、正孔輸送層QDともいう）が配置されている。正孔輸送層とは、光電変換層で発生した正孔を電極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。本発明の光検出素子は、光電変換層の表面に正孔輸送層QDが配置されていることが好ましい。

[0063] 正孔輸送層QDは、金属原子を含む半導体量子ドットQD2の集合体を含む。半導体量子ドットQD2は、金属原子を有する半導体粒子である。半導体量子ドットQD2の詳細については、半導体量子ドットQD1と同様である。半導体量子ドットQD2は、Pb原子、In原子、Ge原子、Si原子、Cd原子、Zn原子、Hg原子、Al原子、Sn原子およびGa原子から選ばれる少なくとも1種の金属原子を含むものであることが好ましく、Pb原子、In原子、Ge原子およびSi原子から選ばれる少なくとも1種の金属原子を含むものであることがより好ましく、本発明の効果がより顕著に得られやすいという理由からPb原子を含むものであることが更に好ましい。

[0064] 半導体量子ドットQD2を構成する半導体量子ドット材料の具体例としては、PbS、PbSe、PbTe、InN、InAs、Ge、InAs、InGaAs、CuInS、CuInSe、CuInGaSe、InSb、Si、InP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。なかでも、半導体量子ドットQD2はPbSまたはPbSeを含むものであることが好ましく、PbSを含むものであることがより好ましい。また、半導体量子ドットQD2は、光電変換層に含まれる半導体量子ドットQD1と同じ種類の半導体量子ドットを含むことが好ましい。

[0065] 半導体量子ドットQD2は、半導体量子ドット材料を核（コア）とし、半導体量子ドット材料を被覆化合物で覆ったコアシェル構造の素材であっても

よい。被覆化合物としては、ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnCdS等が挙げられる。

[0066] 半導体量子ドットQD2のバンドギャップ $E_g2$ は、0.5~2.0 eVであることが好ましい。半導体量子ドットQD2のバンドギャップ $E_g2$ が上記範囲であれば、用途に応じて様々な波長の光を検出することが可能な光検出素子とすることができる。例えば、赤外域の光を検出可能な光検出素子とすることができる。半導体量子ドットQD2のバンドギャップ $E_g2$ の上限は1.9 eV以下であることが好ましく、1.8 eV以下であることがより好ましく、1.5 eV以下であることが更に好ましい。半導体量子ドットQD2のバンドギャップ $E_g2$ の下限は0.6 eV以上であることが好ましく、0.7 eV以上であることがより好ましい。

[0067] なお、本発明の光検出素子では、半導体量子ドットQD2のバンドギャップ $E_g2$ が半導体量子ドットQD1のバンドギャップ $E_g1$ よりも大きく、かつ、半導体量子ドットQD2のバンドギャップ $E_g2$ と半導体量子ドットQD1のバンドギャップ $E_g1$ との差が0.10 eV以上である要件を満たしている半導体量子ドットQD1と半導体量子ドットQD2とが用いられる。

[0068] 半導体量子ドットQD2の平均粒径は、2 nm~15 nmであることが好ましい。

[0069] 正孔輸送層QDは、半導体量子ドットQD2に配位する配位子L2を含む。配位子L2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。正孔輸送層QD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、正孔輸送層QD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を含むことがより好ましい。この態様によれば、暗電流が低く、かつ、電気伝導度、光電流値、外部量子効率、外部量子効率の面内均一性などの性能に優れた光検出素子とすることができる。

[0070] ハロゲン原子を含む配位子としては、上述した配位子L1として示したも

のが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[0071] 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。多座配位子の好ましい態様としては、上述した式(D)～(F)のいずれかで表される配位子が挙げられる。多座配位子はチオール基を含む化合物であることが好ましい。多座配位子の具体例としては、上述した配位子L1の具体例で挙げた化合物が挙げられ、エタンジチオール、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、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、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-オールが好ましく、エタンジチオール、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、2-アミノエタンチオールおよび2-メルカプトエタノールがより好ましく、エタンジチオール、チオグリコール酸および3-メルカプトプロピオン酸が更に好ましく、チオグリコール酸および3-メルカプトプロピオン酸が特に好ましい。

[0072] 正孔輸送層QD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。

[0073] 本発明の光検出素子を波長900～1000nmの光をセンシングするものとして用いる場合、半導体量子ドットQD1の平均粒径は、2.9～3.3nmで、半導体量子ドットQD2の平均粒径は、2.0～2.8nmであることが好ましい。この態様において、半導体量子ドットQD1および半導体量子ドットQD2は、それぞれPb原子を含むものであることが好ましく、それぞれ同じ種類の半導体量子ドットを含むものであることがより好ましく、それぞれPbSを含むものであることが更に好ましい。

[0074] 本発明の光検出素子を波長1500～1600nmの光をセンシングするものとして用いる場合、半導体量子ドットQD1の平均粒径は、5.6～6

、3 nmで、半導体量子ドットQD2の平均粒径は、4.7~5.1 nmであることが好ましい。この態様において、半導体量子ドットQD1および半導体量子ドットQD2は、それぞれPb原子を含むものであることが好ましく、それぞれ同じ種類の半導体量子ドットを含むものであることがより好ましく、それぞれPbSを含むものであることが更に好ましい。

[0075] 光電変換層および正孔輸送層は、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、溶剤とを含む半導体量子ドット分散液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。半導体量子ドット分散液を基板上に付与する手法は、特に限定されない。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。

[0076] また、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、配位子A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している配位子を配位子Aに交換する。配位子Aは2種以上の配位子を含んでいてもよく、配位子溶液は2種併用してもよい。また、配位子交換後、余剰の配位子を溶剤で洗い流すリンス工程を含んでいてもよい。リンス工程の溶剤としては、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、ニトリル系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤などが使用でき、非プロトン系有機溶剤であることが好ましい。

[0077] 一方で、半導体量子ドット分散液において、半導体量子ドットの表面にあらかじめ所望の配位子を付与させておき、この分散液を基板上に塗布して光電変換層および正孔輸送層を形成してもよい。

[0078] 半導体量子ドット分散液中の半導体量子ドットの含有量は、1~500 mg/mLであることが好ましく、10~200 mg/mLであることがより

好ましく、20～100 mg/mLであることが更に好ましい。

[0079] 半導体量子ドット分散液や配位子溶液に含まれる溶剤としては、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤などが挙げられる。これらの詳細については、国際公開第2015/166779号の段落番号0223を参照でき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、環状アルキル基が置換したエステル系溶剤、環状アルキル基が置換したケトン系溶剤を用いることもできる。溶剤中の金属不純物は少ないほうが好ましく、金属含有量は、例えば、10質量ppb (parts per billion) 以下である。必要に応じて質量ppt (parts per trillion) レベルの溶剤を用いてもよく、そのような溶剤は、例えば、東洋合成社が提供している（化学工業日報、2015年11月13日）。溶剤から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、蒸留（分子蒸留や薄膜蒸留等）やフィルタを用いたろ過を挙げることができる。ろ過に用いるフィルタのフィルタ孔径としては、10 μm 以下が好ましく、5 μm 以下がより好ましく、3 μm 以下が更に好ましい。フィルタの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンまたはナイロンが好ましい。溶剤には、異性体（原子数が同じであるが構造が異なる化合物）が含まれていてもよい。また、異性体は、1種のみが含まれていてもよいし、複数種含まれていてもよい。

[0080] 本発明の光検出素子は、正孔輸送層QDとは異なる正孔輸送材料で構成された他の正孔輸送層を有していてもよい。他の正孔輸送層を構成する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））、MoO<sub>3</sub>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。

[0081] 本発明の光検出素子が他の正孔輸送層を含む場合は、光電変換層上に正孔輸送層QDが配置され、正孔輸送層QD上に、他の正孔輸送層が配置されていることが好ましい。

[0082] 本発明の光検出素子は、更に、ブロッキング層や電子輸送層を有してもよい。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。電子輸送層は、光電変換層で発生した電子を電極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。電子輸送材料としては、[6, 6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester (PC<sub>61</sub>BM)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、フッ素をドーブした酸化錫等が挙げられる。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。

[0083] 本発明の光検出素子は、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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 図1に、フォトダイオード型の光検出素子の一実施形態を示す。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、下部電極12と、下部電極12に対向する上部電極11と、下部電極12および上部電極11との間に設けられた光電変換層13と、下部電極12および光電変換層13の間に設けられた正孔輸送層14とを含んでいる。図1に示す光検出素子1は、上部電極11の上方から光を入射して用いられる。

[0087] 光電変換層13は、金属原子を含む半導体量子ドットQD1の集合体および半導体量子ドットQD1に配位する配位子L1を含む光電変換層である。また、正孔輸送層14は、金属原子を含む半導体量子ドットQD2の集合体および半導体量子ドットQD2に配位する配位子L2を含む正孔輸送層である。これらの詳細および好ましい態様については上述した通りである。

[0088] また、光検出素子で検出する目的の光の波長 $\lambda$ と、下部電極12の光電変換層13側の表面12aから、光電変換層13の上部電極層側の表面13aまでの上記波長 $\lambda$ 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 $\lambda$ 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、上部電極11側から入射された光（入射光）と、下部電極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。

$$[0089] \quad 0.05 + m/2 \leq L^\lambda / \lambda \leq 0.35 + m/2 \quad \dots (1-1)$$

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

[0090] 上記式中、 $\lambda$ は、光検出素子で検出する目的の光の波長であり、

$L^\lambda$ は、下部電極12の光電変換層13側の表面12aから、光電変換層13の上部電極層側の表面13aまでの波長 $\lambda$ の光の光路長であり、

$m$ は0以上の整数である。

[0091]  $m$ 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。

[0092] 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 $\lambda^1$ 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 $\lambda^1$ 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14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14と下部電極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 $L^\lambda$ である。

[0093] 上部電極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、本発明において、「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。上部電極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。

[0094] 上部電極11の膜厚は、特に限定されず、0.01~100 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.01~10 $\mu\text{m}$ がさらに好ましく、0.01~1 $\mu\text{m}$ 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。

[0095] 下部電極 1 2 を形成する材料としては、例えば、白金、金、ニッケル、銅、銀、インジウム、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスニウム、アルミニウム等の金属、上述の導電性金属酸化物、炭素材料および導電性高分子等が挙げられる。炭素材料としては、導電性を有する材料であればよく、例えば、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト、グラフェン等が挙げられる。

[0096] 下部電極 1 2 としては、金属もしくは導電性金属酸化物の薄膜（蒸着してなる薄膜を含む）、または、この薄膜を有するガラス基板もしくはプラスチック基板が好ましい。ガラス基板もしくはプラスチック基板としては、金もしくは白金の薄膜を有するガラス、または、白金を蒸着したガラスが好ましい。下部電極 1 2 の膜厚は、特に限定されず、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$  が好ましく、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$  がさらに好ましく、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  が特に好ましい。

[0097] なお、図示しないが、上部電極 1 1 の光入射側の表面（光電変換層 1 3 側とは反対の表面）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。

[0098] また、図示しないが、正孔輸送層 1 4 と下部電極 1 2 との間にブロッキング層や、上述した他の正孔輸送層を有していてもよい。

また、光電変換層 1 3 と上部電極 1 1 との間にブロッキング層や電子輸送層が設けられていてもよい。

[0099] 図 2 に、フォトダイオード型の光検出素子の他の実施形態を示す。図 2 に示す光検出素子 1 は、上部電極 1 1 と光電変換層 1 3 との間に正孔輸送層 1 4 を有している以外は図 1 に示す実施形態の光検出素子と同様である。

[0100] なお、図示しないが、上部電極 1 1 の光入射側の表面（正孔輸送層 1 4 側とは反対の表面）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。また、図示しないが、正孔輸送層 1 4 と上部電極 1 1 との間にブロッキング層や、上

述した他の正孔輸送層を有していてもよい。また、光電変換層13と下部電極12との間にブロッキング層や電子輸送層が設けられていてもよい。

[0101] <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。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。

[0102] 本発明のイメージセンサは、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。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] 赤外線透過フィルタ層はさら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。

[0106] 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400～750nm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900～1500nm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。

(2)：膜の厚み方向における光の透過率の、波長400～830nm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1000～1500nm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。

(3)：膜の厚み方向における光の透過率の、波長400～950nm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1100～1500nm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。

(4) : 膜の厚み方向における光の透過率の、波長400~1100nm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。

[0107] また、赤外線透過フィルタとして、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。

[0108] 本発明のイメージセンサは、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が挙げられる。

[0109] 本発明の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、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2S_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $CeF_3$ 、 $HfO_2$ 、 $La_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Pr_6O_{11}$ 、 $Sc_2O_3$ 、 $SiO$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $TiCl$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZnSe$ 、 $ZnS$ 、 $ZrO_2$ 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 $\lambda$ （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。

- [0110] 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、さらに好ましくは波長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 $\lambda_{t1}$ とした場合、中心波長 $\lambda_{t1} \pm 100 \text{ nm}$ であることが好ましく、中心波長 $\lambda_{t1} \pm 75 \text{ nm}$ であることがより好ましく、中心波長 $\lambda_{t1} \pm 50 \text{ nm}$ であることが更に好ましい。

- [0111] 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。
- [0112] 本発明のイメージセンサは、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。
- [0113] 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。
- [0114] 本発明のイメージセンサが赤外線透過フィルタ層と色分離層と含む場合は、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、両者の少なくともの一部が同一平面上に存在していることを意味する。
- [0115] 本発明のイメージセンサは、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。

[0116] 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。このため、本発明のイメージセンサは、赤外線イメージセンサとして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、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。

### 実施例

[0117] 以下に実施例を挙げて本発明をさら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。

[0118] <PbS量子ドットの分散液の調製>

(PbS量子ドットの分散液1)

フラスコ中に6.74mLのオレイン酸と、6.3mmolの酸化鉛と、30mLのオクタデセンを測りとり、真空下120℃で100分加熱することで、前駆体溶液を得た。その後、溶液の温度を100℃に調整し、次いで、系を窒素フロー状態にし、次いで、2.5mmolのヘキサメチルジシランを5mLのオクタデセンと共に注入した。注入後1分保持した後、フラスコを自然冷却し、30℃になった段階でトルエン40mLを加え、溶液を回収した。溶液に過剰量のエタノールを加え、10000rpmで10分間遠心分離を行い、沈殿物をオクタンに分散させ、PbS量子ドットの表面にオレイン酸が配位子として配位したPbS量子ドットの分散液1（濃度40mg/mL）を得た。得られたPbS量子ドットの分散液1について、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光（株）製、V-670）を用いた可視～赤外領域の光吸収測定から見積もったPbS量子ドットのバンドギャップはおよそ1.35eVであった。

[0119] (PbS量子ドットの分散液2)

酸化鉛とオレイン酸の比率、合成温度、ヘキサメチルジシラチアンの添加量を変更する以外は分散液1と同様の手法でPbS量子ドットの表面にオレイン酸が配位子として配位したPbS量子ドットの分散液2（濃度40mg/mL）を得た。得られたPbS量子ドットの分散液2について、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光（株）製、V-670）を用いた可視～赤外領域の光吸収測定から見積もったPbS量子ドットのバンドギャップはおよそ1.55 eVであった。

[0120] （PbS量子ドットの分散液3）

酸化鉛とオレイン酸の比率、合成温度、ヘキサメチルジシラチアンの添加量を変更する以外は分散液1と同様の手法でPbS量子ドットの表面にオレイン酸が配位子として配位したPbS量子ドットの分散液3（濃度40mg/mL）を得た。得られたPbS量子ドットの分散液3について、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光（株）製、V-670）を用いた可視～赤外領域の光吸収測定から見積もったPbS量子ドットのバンドギャップはおよそ1.61 eVであった。

[0121] （光検出素子の作製）

[実施例1]

酸化インジウムスズ膜付き石英ガラス基板上に酸化チタン膜を50nmスパッタリングで成膜した。次に、上記のPbS量子ドットの分散液1を上記基板に成膜した酸化チタン膜上に滴下し、2500rpmでスピコートして、PbS量子ドット集合体膜を形成した（工程PC1）。次いで、このPbS量子ドット集合体膜上に、配位子溶液として、ヨウ化亜鉛25mmol/Lのメタノール溶液と、3-メルカプトプロピオン酸0.01体積%のメタノール溶液を滴下した後、1分間静置し、2500rpmで20秒間スピンドライを行った。次いで、アセトニトリルをPbS量子ドット集合体膜上に滴下し、2500rpmで20秒間スピンドライを行い、PbS量子ドットに配位している配位子を、オレイン酸から3-メルカプトプロピオン酸およびヨウ化亜鉛に配位子交換した（工程PC2）。工程PC1と工程PC2

とを1サイクルとする操作を10サイクル繰り返し、配位子がオレイン酸から3-メルカプトプロピオン酸およびヨウ化亜鉛に配位子交換されたPbS量子ドット集合体膜である光電変換層を200nmの厚さで形成した。

次に、この光電変換層上に、上記のPbS量子ドットの分散液3を滴下し、2500rpmでスピコートして、PbS量子ドット集合体膜を形成した(工程HT1)。

次に、配位子溶液として、エタンジチオール0.01体積%メタノール溶液を滴下した後、1分間静置し、2500rpmでスピンドライを行った。次いで、アセトニトリルをPbS量子ドット集合体膜上に滴下し、2500rpmで20秒間スピンドライを行い、PbS量子ドットに配位している配位子を、オレイン酸からエタンジチオールに配位子交換した(工程HT2)。工程HT1と工程HT2とを1サイクルとする操作を2サイクル繰り返し、配位子がオレイン酸からエタンジチオールに配位子交換されたPbS量子ドット集合体膜である正孔輸送層を40nmの厚さで形成した。

次に、正孔輸送層上に、金を100nmの厚さで蒸着により形成してフォトダイオード型の光検出素子を得た。

#### [0122] [比較例1]

工程HT1においてPbS量子ドットの分散液3のかわりにPbS量子ドットの分散液1を用いたこと以外は実施例1と同様の手法でフォトダイオード型の光検出素子を得た。

#### [0123] <外部量子効率、暗電流の評価>

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、外部量子効率(EQE)および暗電流をそれぞれ測定した。

まず、光を照射しない状態において0Vから-5V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、-2Vでの電流値を暗電流として評価した。

続いて、940nmのモノクロ光を照射した状態で、0Vから-5Vまで

電圧を掃引しながら I-V 特性を測定した。-2 V を印加した状態での光電流値から、外部量子効率 (EQE) を算出した。

なお、暗電流は数値が小さいほど優れる。

[0124] [表1]

|      | 光電変換層               |                 |                        | 正孔輸送層               |                 |          | 暗電流<br>[A/cm <sup>2</sup> ] | 外部量子<br>効率[%] |
|------|---------------------|-----------------|------------------------|---------------------|-----------------|----------|-----------------------------|---------------|
|      | PbS量子ドットの<br>分散液の種類 | バンドギャップ<br>[eV] | 配位子                    | PbS量子ドットの<br>分散液の種類 | バンドギャップ<br>[eV] | 配位子      |                             |               |
| 実施例1 | PbS量子ドットの<br>分散液1   | 1.35            | 3-メルカプトプロピオン酸<br>ヨウ化亜鉛 | PbS量子ドットの<br>分散液3   | 1.61            | エタンジチオール | 8.5×10 <sup>-9</sup>        | 51            |
| 比較例1 | PbS量子ドットの<br>分散液1   | 1.35            | 3-メルカプトプロピオン酸<br>ヨウ化亜鉛 | PbS量子ドットの<br>分散液1   | 1.35            | エタンジチオール | 1.3×10 <sup>-6</sup>        | 51            |

[0125] 上記表に示すように、実施例の光検出素子は比較例1よりも暗電流が低かった。

[0126] [実施例2]

工程HT1においてPbS量子ドットの分散液3のかわりにPbS量子ドットの分散液2を用いた以外は実施例1と同様の手法でフォトダイオード型の光検出素子を得た。

[0127] [実施例3]

工程PC2において配位子溶液としてテトラブチルアンモニウムヨード25mmol/Lのメタノール溶液を用いた以外は実施例1と同様の手法でフォトダイオード型の光検出素子を得た。

[0128] [実施例4]

工程HT2において配位子溶液としてチオグリコール酸0.01体積%のメタノール溶液を用いた以外は実施例1と同様の手法でフォトダイオード型の光検出素子を得た。

[0129] [実施例5]

工程HT2において配位子溶液として塩化鉛25mmol/Lのメタノール溶液と、エタンジチオール0.01体積%のメタノール溶液を用いた以外は実施例1と同様の手法でフォトダイオード型の光検出素子を得た。

[0130] 実施例2~5の光検出素子の暗電流を上記の方法で測定した。結果を下記表に示す。

[表2]

|      | 光電変換層                  |                 |                        | 正孔輸送層                  |                 |                 | 暗電流<br>[A/cm <sup>2</sup> ] |
|------|------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|
|      | P b S 量子ドットの<br>分散液の種類 | バンドギャップ<br>[eV] | 配位子                    | P b S 量子ドットの<br>分散液の種類 | バンドギャップ<br>[eV] | 配位子             |                             |
| 実施例2 | P b S 量子ドットの<br>分散液 1  | 1.35            | 3-メルカプトプロピオン酸<br>ヨウ化亜鉛 | P b S 量子ドットの<br>分散液 2  | 1.55            | イタンジチオール        | 1.3×10 <sup>-7</sup>        |
| 実施例3 | P b S 量子ドットの<br>分散液 1  | 1.35            | テトラブチルアンモニウムヨード        | P b S 量子ドットの<br>分散液 3  | 1.61            | イタンジチオール        | 5.5×10 <sup>-8</sup>        |
| 実施例4 | P b S 量子ドットの<br>分散液 1  | 1.35            | 3-メルカプトプロピオン酸<br>ヨウ化亜鉛 | P b S 量子ドットの<br>分散液 3  | 1.61            | チオグリコール酸        | 9.0×10 <sup>-8</sup>        |
| 実施例5 | P b S 量子ドットの<br>分散液 1  | 1.35            | チオグリコール酸<br>ヨウ化亜鉛      | P b S 量子ドットの<br>分散液 3  | 1.61            | イタンジチオール<br>塩化鉛 | 3.7×10 <sup>-8</sup>        |

[0131] 実施例2～5の光検出素子においても比較例1よりも暗電流が低かった。また、実施例2～5の光検出素子は実施例1の光検出素子と同程度の外部量子効率を有していた。

[0132] 上記実施例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、良好な可視能ー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。

[0133] 各実施例において、光電変換層および正孔輸送層の半導体量子ドットをP b S e 量子ドットに変更しても同様の効果が得られる。

### 符号の説明

- [0134] 1、2：光検出素子  
 1 1：上部電極  
 1 2：下部電極  
 1 3：光電変換層  
 1 4：正孔輸送層

## 請求の範囲

- [請求項1] 金属原子を含む半導体量子ドットQ D 1の集合体および前記半導体量子ドットQ D 1に配位する配位子L 1を含む光電変換層と、  
前記光電変換層上に配置された、金属原子を含む半導体量子ドットQ D 2の集合体および前記半導体量子ドットQ D 2に配位する配位子L 2を含む正孔輸送層と、を有し、  
前記半導体量子ドットQ D 2のバンドギャップE g 2が前記半導体量子ドットQ D 1のバンドギャップE g 1よりも大きく、かつ、前記半導体量子ドットQ D 2のバンドギャップE g 2と前記半導体量子ドットQ D 1のバンドギャップE g 1との差が0. 1 0 e V以上である、  
光検出素子。
- [請求項2] 半導体量子ドットQ D 1および半導体量子ドットQ D 2は、それぞれP b原子を含む、請求項1に記載の光検出素子。
- [請求項3] 半導体量子ドットQ D 1および半導体量子ドットQ D 2は、それぞれ同じ種類の半導体量子ドットを含む、請求項1または2に記載の光検出素子。
- [請求項4] 前記半導体量子ドットQ D 1および半導体量子ドットQ D 2は、それぞれP b Sを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の光検出素子。
- [請求項5] 前記配位子L 1および前記配位子L 2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から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の光検出素子。
- [請求項6] 前記ハロゲン原子を含む配位子が無機ハロゲン化物である、請求項5に記載の光検出素子。
- [請求項7] 前記無機ハロゲン化物はZ n原子を含む、請求項6に記載の光検出素子。
- [請求項8] 前記配位子L 1はチオグリコール酸を含む、請求項1～7のいずれ

か1項に記載の光検出素子。

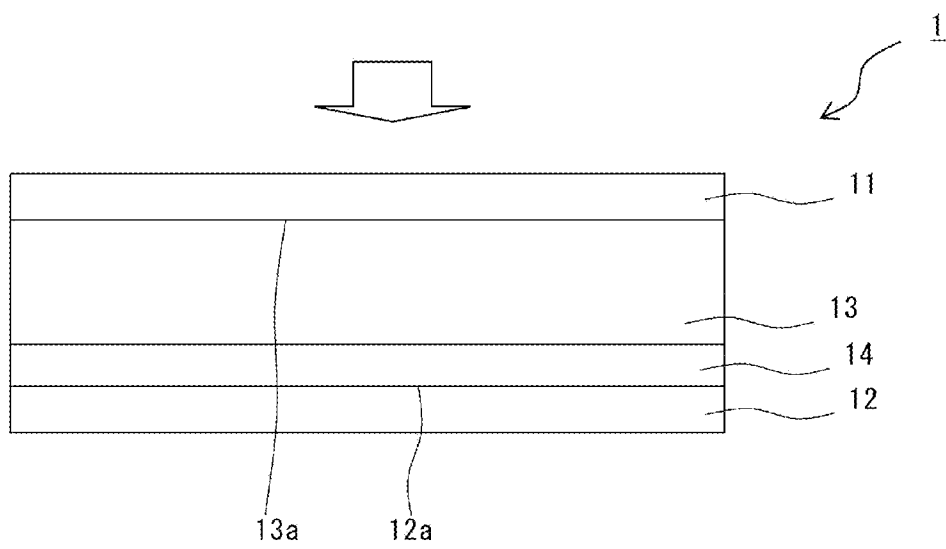
[請求項9] 前記配位子L 2はチオール基を有する化合物を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の光検出素子。

[請求項10] フォトダイオード型の光検出素子である、請求項1～9のいずれか1項に記載の光検出素子。

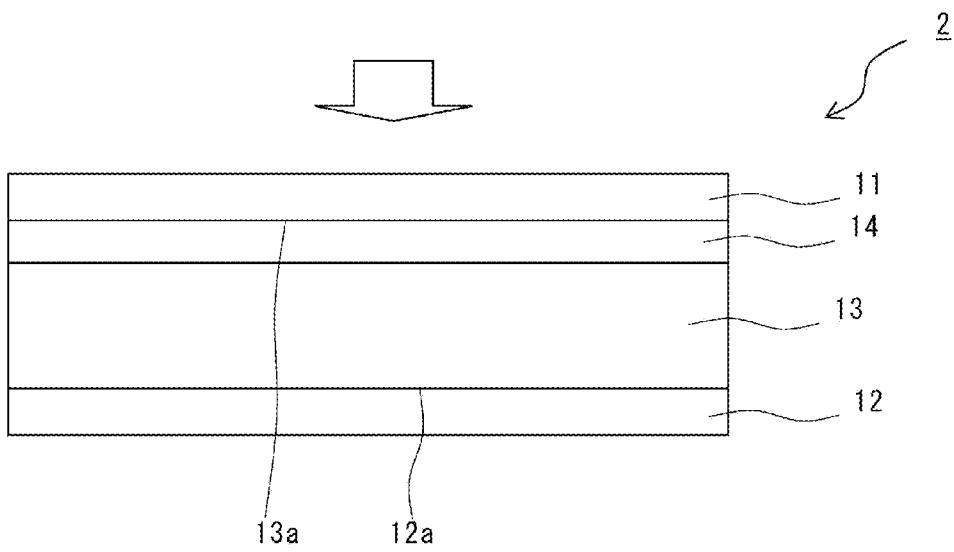
[請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の光検出素子を含むイメージセンサ。

[請求項12] 赤外線イメージセンサである、請求項11に記載のイメージセンサ。  
。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/004475

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01L 31/10 (2006.01) i

FI: H01L31/10 A

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)

H01L31/00-31/20; H01L51/42-51/48; H01L27/14

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 | 1971-2021 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2021 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2021 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | XU, J. et al., "High-sensitivity broadband colloidal quantum dot heterojunction photodetector for night-sky radiation", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 15 June 2018, vol. 764, pp. 446-451, page 448, fig. 2 | 1-12                  |
| Y         | JP 2015-537378 A (RESEARCH TRIANGLE INSTITUTE) 24 December 2015 (2015-12-24) paragraph [0046]  | 1-12                  |
| Y         | WO 2019/150989 A1 (SONY CORP.) 08 August 2019 (2019-08-08) paragraphs [0033]-[0036], fig. 5-6  | 1-12                  |
| Y         | BOHM, M. L. et al., "Size and Energy Level Tuning of Quantum Dot Solids via a Hybrid Ligand Complex", THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS, 24 August 2015, vol. 6, pp. 3510-3514, fig. 4                 | 1-12                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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

"I" 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  
16 April 2021 (16.04.2021)

Date of mailing of the international search report  
27 April 2021 (27.04.2021)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/004475

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | PRADHAN, S. et al., "Trap-State Suppression and improved Charge Transport in PbS Quantum Dot Solar Cells with Synergistic Mixed-Ligand Treatments", SMALL, 12 April 2017, vol. 13, pp. 1700598-1 to 1700598-9, fig. 3 | 6-7                   |
| Y         | JP 2014-93327 A (FUJIFILM CORPORATION) 19 May 2014 (2014-05-19) paragraphs [0026], [0035]   | 8                     |
| A         | JP 2018-529214 A (UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INCORPORATED) 04 October 2018 (2018-10-04) paragraphs [0047]-[0059], fig. 1  | 1-12                  |
| A         | JP 2009-513018 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 26 March 2009 (2009-03-26) entire text, all drawings   | 1-12                  |
| A         | US 2018/0254421 A1 (TOYOTA MOTOR EUROPE) 06 September 2018 (2018-09-06) entire text, all drawings   | 1-12                  |
| A         | US 2017/0062139 A1 (THE UNIVERSITY OF AKRON) 02 March 2017 (2017-03-02) entire text, all drawings   | 1-12                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2021/004475

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family   | Publication Date |
|---|------------------|---|------------------|
| JP 2015-537378 A                        | 24 Dec. 2015     | US 2015/0263203 A1<br>paragraph [0050]<br>WO 2014/066770 A1<br>EP2912695 A1<br>AU 2013334164 A1<br>CA 2889009 A1<br>CN 104937722 A<br>KR 10-2015-0102962 A  |                  |
| WO 2019/150989 A1                       | 08 Aug. 2019     | US 2021/057168 A1<br>paragraphs [0055]-<br>[0057], fig. 5-6<br>CN 111630668 A<br>(Family: none)   |                  |
| JP 2014-93327 A                         | 19 May 2014      |   |                  |
| JP 2018-529214 A                        | 04 Oct. 2018     | US 2019/0006541 A1<br>paragraphs [0075]-<br>[0087], fig. 1<br>WO 2017/039774 A2<br>EP 3308113 A2<br>CA 2988784 A1<br>CN 107636431 A<br>KR 10-2018-0018660 A |                  |
| JP 2009-513018 A                        | 26 Mar. 2009     | US 2009/0217973 A1<br>WO 2007/065039 A2<br>EP 1938390 A2<br>KR 10-2008-0070662 A  |                  |
| US 2018/0254421 A1                      | 06 Sep. 2018     | CN 101292366 A<br>WO 2017/054887 A1   |                  |
| US 2017/0062139 A1                      | 02 Mar. 2017     | CN 108352451 A<br>CN 106486558 A  |                  |

|  |  |                          |
|--|--|--------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>H01L 31/10(2006.01)i<br>FI: H01L31/10 A   |  |                          |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>H01L31/00-31/20; H01L51/42-51/48; H01L27/14<br>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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2021年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2021年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2021年   |  |                          |
| 国際調査で使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）<br>JSTPlus/JST7580 (JDreamII)   |  |                          |
| C. 関連すると認められる文献  |  |                          |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号           |
| Y  | XU, J. et al., High-sensitivity broadband colloidal quantum dot heterojunction photodetector for night-sky radiation, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 2018.06.15, Vol. 764, pp. 446-451<br>第448頁, 第2図         | 1-12                     |
| Y  | JP 2015-537378 A (リサーチ トライアングル インスティテュート) 24.12.2015 (2015-12-24)<br>段落 [0046]   | 1-12                     |
| Y  | WO 2019/150989 A1 (ソニー株式会社) 08.08.2019 (2019-08-08)<br>段落 [0033] - [0036], 第5-6図   | 1-12                     |
| Y  | BOHM, M. L. et al., Size and Energy Level Tuning of Quantum Dot Solids via a Hybrid Ligand Complex, THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS, 2015.08.24, Vol. 6, pp. 3510-3514<br>第4図                        | 1-12                     |
| Y  | PRADHAN, S. et al., Trap-State Suppression and improved Charge Transport in PbS Quantum Dot Solar Cells with Synergistic Mixed-Ligand Treatments, SMALL, 2017.04.12, Vol. 13, pp. 1700598-1 - 1700598-9<br>第3図 | 6-7                      |
| <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<br>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |  |                          |
| 国際調査を完了した日   | 16.04.2021   | 国際調査報告の発送日<br>27.04.2021 |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br><br>山本 元彦 2K 3914<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3295  |                          |

| C. 関連すると認められる文献 |  |                |
|-----------------|--|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y               | JP 2014-93327 A (富士フイルム株式会社) 19.05.2014 (2014 - 05 - 19)<br>段落 [0026] , [0035]   | 8              |
| A               | JP 2018-529214 A (ユニバーシティー オブ フロリダ リサーチ ファウンデーション, インコーポレイテッド) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04)<br>段落 [0047] - [0059] , 第1図 | 1-12           |
| A               | JP 2009-513018 A (ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティー オブ カリフォルニア) 26.03.2009 (2009 - 03 - 26)<br>全文, 全図                             | 1-12           |
| A               | US 2018/0254421 A1 (TOYOTA MOTOR EUROPE) 06.09.2018 (2018 - 09 - 06)<br>全文, 全図   | 1-12           |
| A               | US 2017/0062139 A1 (THE UNIVERSITY OF AKRON) 02.03.2017 (2017 - 03 - 02)<br>全文, 全図                                     | 1-12           |

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/JP2021/004475

| 引用文献               | 公表日        | パテントファミリー文献  | 公表日 |
|--------------------|------------|--|-----|
| JP 2015-537378 A   | 24.12.2015 | US 2015/0263203 A1<br>段落 [0050]<br>WO 2014/066770 A1<br>EP 2912695 A1<br>AU 2013334164 A1<br>CA 2889009 A1<br>CN 104937722 A<br>KR 10-2015-0102962 A |     |
| WO 2019/150989 A1  | 08.08.2019 | US 2021/057168 A1<br>段落 [0055] - [0057] , 第<br>5-6図<br>CN 111630668 A  |     |
| JP 2014-93327 A    | 19.05.2014 | (ファミリーなし)  |     |
| JP 2018-529214 A   | 04.10.2018 | US 2019/0006541 A1<br>段落 [0075] - [0087] , 第<br>1図<br>WO 2017/039774 A2<br>EP 3308113 A2<br>CA 2988784 A1<br>CN 107636431 A<br>KR 10-2018-0018660 A  |     |
| JP 2009-513018 A   | 26.03.2009 | US 2009/0217973 A1<br>WO 2007/065039 A2<br>EP 1938390 A2<br>KR 10-2008-0070662 A<br>CN 101292366 A   |     |
| US 2018/0254421 A1 | 06.09.2018 | WO 2017/054887 A1<br>CN 108352451 A  |     |
| US 2017/0062139 A1 | 02.03.2017 | CN 106486558 A   |     |