

(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
2017年1月12日(12.01.2017)



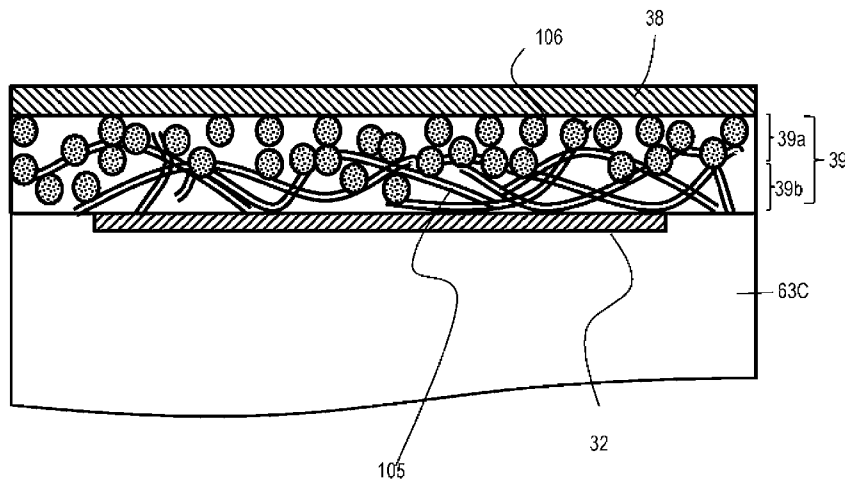
(10) 国際公開番号
WO 2017/006520 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 27/146 (2006.01) H01L 31/10 (2006.01)
B82Y 5/00 (2011.01) H04N 5/369 (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/002917
- (22) 国際出願日: 2016年6月17日(17.06.2016)
- (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 2015-137063 2015年7月8日(08.07.2015) JP
特願 2015-137064 2015年7月8日(08.07.2015) JP
特願 2016-082890 2016年4月18日(18.04.2016) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 能澤 克弥(NOZAWA, Katsuya).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA, Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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).

[続葉有]

(54) Title: IMAGING DEVICE

(54) 発明の名称: 撮像装置



(57) Abstract: This imaging device comprises a plurality of pixels arranged one-dimensionally or two-dimensionally. Each of the pixels (20) comprises: an electrode (38) for establishing electrical connections among the plurality of pixels; a charge collection part (32) compartmentalized for each pixel; and a photoelectric conversion layer (39) connected among the plurality of pixels and located between the electrode and the charge collection part. The photoelectric conversion layer comprises: a semiconductor type carbon nanotube (105); and one among a first substance (106) having greater electron affinity than the semiconductor type carbon nanotube, and a second substance (106) having a smaller ionization potential than the semiconductor type carbon nanotube.

(57) 要約: 1次元または2次元に配列された複数の画素を備えた撮像装置であって、各画素(20)は、複数の画素間で電氣的に接続された電極(38)と、画素ごとに区画された電荷捕集部(32)と、電極と電荷捕集部との間に位置し、複数の画素間でつながっている光電変換層(39)とを備え、光電変換層は、半導体型カーボンナノチューブ(105)と、半導体型カーボンナノチューブよりも大きな電子親和力を持つ第1の物質(106)および半導体型カーボンナノチューブよりも小さなイオン化ポテンシャルを持つ第2の物質(106)のうち一方と、を含む。



WO 2017/006520 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：撮像装置

技術分野

[0001] 本願は、積層型の撮像装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、光電変換素子が半導体基板上に設けられた積層型イメージセンサが実現されている。積層型イメージセンサでは、半導体基板と異なる材料によって光電変換素子の光電変換層を形成することができる。このため、シリコンなどの従来の半導体材料とは異なる無機材料または有機材料によって光電変換層を形成することが可能であり、従来とは異なる波長帯域に感度を有する等、従来のイメージセンサとは異なる物性または機能を有するイメージセンサが実現し得る。例えば、特許文献1は、2以上の異なる波長帯域にそれぞれ感度を有する光電変換層を備えることにより、高い光の利用効率を有するイメージセンサを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2003-234460号公報

発明の概要

[0004] 新規な積層型撮像装置を提供する。

[0005] 本願の限定的ではないある例示的な実施形態による撮像装置は、1次元または2次元に配列された複数の画素を備えた撮像装置であって、各画素は、複数の画素間で電氣的に接続された電極と、画素ごとに区画された電荷捕集部と、電極と電荷捕集部との間に位置し、複数の画素間でつながっている光電変換層とを備え、光電変換層は、半導体型カーボンナノチューブと、半導体型カーボンナノチューブよりも大きな電子親和力を持つ第1の物質および半導体型カーボンナノチューブよりも小さなイオン化ポテンシャルを持つ第2の物質のうち的一方と、を含む。

[0006] 本開示の一態様によれば、カーボンナノチューブを光電変換材料として備えた撮像装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、本開示の第1の実施形態による撮像装置の回路の一例を示す図である。

[図2]図2は、図1に示す撮像装置の単位画素セルにおけるデバイス構造の一例を示す模式的な断面図である。

[図3A]図3Aは、図1に示す撮像装置の光電変換部の構造の一例を示す模式的な断面図である。

[図3B]図3Bは、図1に示す撮像装置の光電変換部の構造の他の例を示す模式的な断面図である。

[図4A]図4Aは、カーボンナノチューブの構造の一例を示す模式図である。

[図4B]図4Bは、カーボンナノチューブのカイラリティを説明するための模式図である。

[図5]図5は、カーボンナノチューブのカイラリティと、第1および第2共鳴波長との関係を示す図である。

[図6A]図6Aは、本開示の実施形態による撮像装置における半導体型カーボンナノチューブおよび電荷分離材料の電子親和力の大小関係を示す模式図である。

[図6B]図6Bは、第1の実施形態による撮像装置における半導体型カーボンナノチューブおよび電荷分離材料のイオン化ポテンシャルの大小関係を示す模式図である。

[図7]図7は、本開示の実施形態による撮像装置の光電変換部における電荷の移動を説明する模式図である。

[図8]図8は、カーボンナノチューブにおける電荷の移動を説明する模式図である。

[図9]図9は、第2の実施形態の撮像装置における光電変換部の構造の一例を示す模式的な断面図である。

[図10]図10は、第2の実施形態による撮像装置の光電変換部における電荷の移動を説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0008] 車載カメラ、監視用カメラ等に用いるため、近赤外領域に感度を有する撮像装置が求められている。このために、近赤外領域に感度を有する有機半導体材料を光電変換素子の光電変換材料として用いることが検討されている。本願発明者は、近赤外領域に吸収を有する材料としてカーボンナノチューブに着目した。

[0009] カーボンナノチューブの分子は一般に、数十nmから数mm程度の長さを有するチューブ形状を有しており、種々の従来の有機材料および無機材料には見られないユニークな特徴を備えている。特に、カーボンナノチューブの電子および正孔の移動度が非常に大きいことが知られている。

[0010] 本願発明者は、カーボンナノチューブのこのような特徴を利用し、高速動作が可能な、新規な撮像装置を想到した。本開示の一態様の概要は以下のとおりである。

[0011] [項目1]

1次元または2次元に配列された複数の画素を備えた撮像装置であって、各画素は、前記複数の画素間で電氣的に接続された電極と、前記画素ごとに区画された電荷捕集部と、前記電極と前記電荷捕集部との間に位置し、前記複数の画素間でつながっている光電変換層と、を備え、前記光電変換層は、半導体型カーボンナノチューブと、前記半導体型カーボンナノチューブよりも大きな電子親和力を持つ第1の物質および前記半導体型カーボンナノチューブよりも小さなイオン化ポテンシャルを持つ第2の物質のうち的一方と、を含む、撮像装置。この構成によれば、カーボンナノチューブを光電変換材料として備えた撮像装置が実得する。また、半導体型カーボンナノチューブよりも大きな電子親和力を持つ物質、または、半導体型カーボンナノチューブよりも小さなイオン化ポテンシャルを持つ物質を含むことにより、画素間での検出電荷の混合を抑制し、高精細な画像を取得し得る撮像装置、また

は、微小な画素サイズの撮像装置が実現し得る。

[項目 2]

前記光電変換層は、前記第 1 の物質を含み、前記電荷捕集部は、負電荷を捕集する項目 1 に記載の撮像装置。この構成によれば、負電荷を信号電荷として検出することができる。

[項目 3]

前記光電変換層は、前記第 2 の物質を含み、前記電荷捕集部は、正電荷を捕集する項目 1 に記載の撮像装置。この構成によれば、正電荷を信号電荷として検出することができる。

[項目 4]

前記光電変換層を支持する半導体基板を更に備え、前記各画素は前記半導体基板に設けられており、前記電荷捕集部と電気的に接続された電荷検出用トランジスタをさらに含む、項目 1 から 3 のいずれかに記載の撮像装置。この構成によれば、積層型の撮像装置を実現し得る。

[項目 5]

前記光電変換層において、前記半導体型カーボンナノチューブと、前記第 1 の物質および前記第 2 の物質のうち的一方とは互いに分散している項目 1 から 4 のいずれかに記載の撮像装置。この構成によれば、より確実に画素間の電荷の混合が抑制される。

[項目 6]

前記電荷捕集部は、前記半導体基板に形成された不純物拡散領域である項目 4 に記載の撮像装置。

[項目 7]

前記電荷捕集部は、前記半導体基板上に位置する電極である、項目 4 に記載の撮像装置。

[項目 8]

前記第 1 の物質は、フラーレン骨格を有する分子である項目 2 に記載の撮像装置。この構成によれば、負電荷を信号電荷として検出することができる。

。

[項目 9]

前記電極と電氣的に接続され、前記電荷捕集部の電位が前記電極の電位よりも高くなるように決定されたバイアス電圧を生成する電圧供給回路をさらに含む項目 3 に記載の撮像装置。

[項目 10]

前記電極と電氣的に接続され、前記電荷捕集部の電位が前記電極の電位よりも低くなるように決定されたバイアス電圧を生成する電圧供給回路をさらに含む項目 2 に記載の撮像装置。

[項目 11]

1 次元または 2 次元に配列された複数の画素を備えた撮像装置であって、各画素は、前記複数の画素間で電氣的に接続された電極、前記画素ごとに区画された電荷捕集部、および半導体型カーボンナノチューブと、前記半導体型カーボンナノチューブよりも大きな電子親和力を持つ第 1 の物質および前記半導体型カーボンナノチューブよりも小さなイオン化ポテンシャルを持つ第 2 の物質のうち的一方とを含み、前記電極および前記電荷捕集部に挟まれた光電変換層を含み、前記半導体型カーボンナノチューブの少なくとも一部は前記電荷捕集部と電氣的に接続されている、撮像装置。この構成によれば、キャリア移動度の高い半導体型カーボンナノチューブを含み、半導体型カーボンナノチューブ中を移動する電荷を画素電極で捕集する。このため、高速動作、高フレームレートで撮影が可能な撮像装置を実現することができる。

。

[項目 12]

前記光電変換層は、前記第 1 の物質を含み、前記電荷捕集部は、正電荷を捕集する項目 11 に記載の撮像装置。この構成によれば、正電荷を信号電荷として検出することができる。

[項目 13]

前記光電変換層は、前記第 2 の物質を含み、前記電荷捕集部は、負電荷を

捕集する項目 1 1 に記載の撮像装置。この構成によれば、負電荷を信号電荷として検出することができる。

[項目 1 4]

前記光電変換層を支持する半導体基板を更に備え、前記各画素は前記半導体基板に設けられており、前記電荷捕集部と電氣的に接続された電荷検出用トランジスタをさらに含む、項目 1 1 から 1 3 のいずれか記載の撮像装置。この構成によれば、積層型の撮像装置を実現し得る。

[項目 1 5]

前記電荷捕集部は、前記半導体基板に形成された不純物拡散領域である項目 1 4 に記載の撮像装置。

[項目 1 6]

前記電荷捕集部は、前記半導体基板上に位置する電極である、項目 1 4 に記載の撮像装置。

[項目 1 7]

前記第 1 の物質は、フラーレン骨格を有する分子である項目 1 2 に記載の撮像装置。この構成によれば、正電荷を信号電荷として検出することができる。

[項目 1 8]

前記電極と電氣的に接続され、前記電荷捕集部の電位が前記電極の電位よりも低くなるように決定されたバイアス電圧を生成する電圧供給回路をさらに含む項目 1 2 に記載の撮像装置。

[項目 1 9]

前記電極と電氣的に接続され、前記電荷捕集部の電位が前記電極の電位よりも高くなるように決定されたバイアス電圧を生成する電圧供給回路をさらに含む項目 1 3 に記載の撮像装置。

[0012] 以下、本開示の実施形態を詳細に説明する。なお、以下で説明する実施形態は、いずれも包括的または具体的な例を示す。以下の実施形態で示される数値、形状、材料、構成要素、構成要素の配置および接続形態、ステップ、

ステップの順序などは、一例であり、本開示を限定する主旨ではない。本明細書において説明される種々の態様は、矛盾が生じない限り互いに組み合わせることが可能である。また、以下の実施形態における構成要素のうち、最上位概念を示す独立請求項に記載されていない構成要素については、任意の構成要素として説明される。以下の説明において、実質的に同じ機能を有する構成要素は共通の参照符号で示し、説明を省略することがある。

[0013] (第1の実施形態)

[1. 撮像装置の全体構成]

図1を参照しながら、本開示の撮像装置の構成の概略を説明する。図1は、本開示の実施形態による撮像装置の回路構成の一例を示す。図1に示す撮像装置100は、複数の単位画素セル20と、周辺回路とを有する。周辺回路は、単位画素セル20の各々に所定の電圧を供給する電圧供給回路10を含む。

[0014] 単位画素セル20は、半導体基板に1次元または2次元に配置されることにより、感光領域（画素領域）を形成する。図1に例示する構成では、単位画素セル20が、行方向および列方向に配列されている。本明細書において、行方向および列方向は、それぞれ、行および列が延びる方向を意味する。つまり、図1の紙面における鉛直方向が列方向であり、水平方向が行方向である。図1では、2×2のマトリクス状に配置された4つの単位画素セル20が示されている。図1に示す単位画素セル20の個数はあくまでも説明のための例示であり、単位画素セル20の個数は4つに限定されない。単位画素セル20が1次元に配置される場合、撮像装置100はラインセンサである。

[0015] 単位画素セル20の各々は、光電変換部30と、光電変換部30によって生成された信号を検出する信号検出回路40とを有する。光電変換部30は、画素電極（電荷捕集部）32および対向電極38と、これらの間に配置された光電変換層39とを含む。図示するように、対向電極（電極）38は、蓄積制御線22を介して電圧供給回路10に接続されている。撮像装置10

0の動作時、蓄積制御線22を介して対向電極38に所定のバイアス電圧が印加される。

[0016] 以下において詳細に説明するように、光電変換層39は半導体型カーボンナノチューブを含み、光電変換によって生じた正孔-電子対のうち、信号電荷として正孔（正電荷）または電子（負電荷）のいずれかを画素電極32で捕集するように構成されている。電圧供給回路10が生成するバイアス電圧を用いて対向電極38の電位を制御することにより、正孔および電子のいずれか一方を画素電極32によって捕集することができる。例えば信号電荷として正孔を利用する場合、画素電極32よりも対向電極38の電位が高くなるように、蓄積制御線22に例えば10V程度の電圧が印加される。

[0017] 図1に例示する構成において、信号検出回路40は、増幅トランジスタ（電荷検出用トランジスタ）42と、アドレストランジスタ（行選択トランジスタ）44と、リセットトランジスタ46を含む。典型的には、増幅トランジスタ42およびアドレストランジスタ44は、半導体基板に形成された電界効果トランジスタ（FET）である。以下、特に断りの無い限り、トランジスタとしてNチャンネルMOSを用いる例を説明する。なお、本明細書における「半導体基板」は、その全体が半導体である基板に限定されず、感光領域が形成される側の表面に半導体層が設けられた絶縁基板などであってもよい。半導体基板の例は、p型シリコン基板である。

[0018] 図示するように、増幅トランジスタ42の入力端子および出力端子のうち的一方（典型的にはソース）と、アドレストランジスタ44の入力端子および出力端子のうち的一方（典型的にはドレイン）とが接続されている。増幅トランジスタ42の制御端子（ゲート）は、光電変換部30の画素電極32に電氣的に接続されている。画素電極32によって集められた信号電荷（例えば正孔）は、画素電極32と増幅トランジスタ42のゲートとの間の電荷蓄積ノード（「フローティングディフュージョンノード」とも呼ばれる）41に蓄積される。

[0019] 増幅トランジスタ42のゲートには、電荷蓄積ノード41に蓄積された信

号電荷に応じた電圧が印加される。増幅トランジスタ42は、この電圧を増幅する。すなわち、増幅トランジスタ42は、光電変換部30によって生成された信号を増幅する。増幅トランジスタ42によって増幅された電圧は、信号電圧として、アドレストランジスタ44を介して選択的に読み出される。

[0020] リセットトランジスタ46のソースおよびドレインの一方は、電荷蓄積ノード41に接続されており、リセットトランジスタ46のソースおよびドレインの一方は、画素電極32との電氣的な接続を有する。

[0021] リセットトランジスタ46は、電荷蓄積ノード41に蓄積された信号電荷をリセットする。換言すると、リセットトランジスタ46は、増幅トランジスタ42のゲートおよび画素電極32の電位をリセットする。

[0022] 図示するように、撮像装置100は、電源線23と、垂直信号線24と、アドレス信号線25と、リセット信号線26とを含む。これらの線は、各単位画素セル20に接続されている。電源線（ソースフォロア電源）23は、増幅トランジスタ42のソースおよびドレインの一方に接続されており、各単位画素セル20に所定の電源電圧を供給する。垂直信号線24は、アドレストランジスタ44のソースおよびドレインのうち、増幅トランジスタ42のソースまたはドレインと接続されていない側に接続されている。アドレス信号線25は、アドレストランジスタ44のゲート電極に接続されている。リセット信号線26は、リセットトランジスタ46のゲートに接続されている。

[0023] 撮像装置100の周辺回路は、垂直走査回路（「行走査回路」とも呼ばれる）52と、水平信号読出し回路（「列走査回路」とも呼ばれる）54と、複数のカラム信号処理回路（「行信号蓄積回路」とも呼ばれる）56と、複数の負荷回路58と、複数の反転増幅器59とを含む。カラム信号処理回路56、負荷回路58および反転増幅器59は、行方向および列方向に配列された複数の単位画素セル20の各列に対応して設けられている。カラム信号処理回路56の各々は、複数の単位画素セル20の各列に対応した垂直信号

線 24 を介して、各列に配置された単位画素セル 20 に電氣的に接続されている。複数のカラム信号処理回路 56 は、水平信号読出し回路 54 に電氣的に接続されている。負荷回路 58 の各々は、各垂直信号線 24 に電氣的に接続されており、負荷回路 58 と増幅トランジスタ 42 とによってソースフォロア回路が形成されている。

[0024] 垂直走査回路 52 は、アドレス信号線 25 およびリセット信号線 26 に接続されている。垂直走査回路 52 は、アドレス信号線 25 を介して、アドレストランジスタ 44 のオンおよびオフを制御するための行選択信号をアドレストランジスタ 44 のゲートに印加する。アドレス信号線 25 毎に行選択信号が送出されることにより、読出し対象の行が走査および選択される。選択された行の単位画素セル 20 から垂直信号線 24 に信号電圧が読み出される。また、垂直走査回路 52 は、リセット信号線 26 を介して、リセットトランジスタ 46 のオンおよびオフを制御するためのリセット信号をリセットトランジスタ 46 のゲートに印加する。リセット信号線 26 毎に行選択信号が送出されることにより、リセット動作の対象となる単位画素セル 20 の行が選択される。このように、垂直走査回路 52 は、複数の単位画素セル 20 を行単位で選択し、信号電圧の読出しおよび画素電極 32 の電位のリセットを行う。

[0025] 垂直走査回路 52 によって選択された単位画素セル 20 から読み出された信号電圧は、垂直信号線 24 を介して、カラム信号処理回路 56 へ送られる。カラム信号処理回路 56 は、相関二重サンプリングに代表される雑音抑圧信号処理およびアナログーデジタル変換（A/D変換）などを行う。水平信号読出し回路 54 は、複数のカラム信号処理回路 56 から水平共通信号線（不図示）に信号を順次読み出す。

[0026] なお、垂直走査回路 52 は、上述の電圧供給回路 10 を一部に含んでもよい。あるいは、電圧供給回路 10 が垂直走査回路 52 との電氣的接続を有していてもよい。言い換えれば、垂直走査回路 52 を介して、対向電極 38 にバイアス電圧が印加されてもよい。

[0027] 図1に例示する構成では、複数の反転増幅器59が、各列に対応して設けられている。反転増幅器59の負側の入力端子は、対応する垂直信号線24に接続されている。反転増幅器59の出力端子は、各列に対応して設けられたフィードバック線27を介して、対応する列の各单位画素セル20に接続されている。

[0028] 図示するように、フィードバック線27は、リセットトランジスタ46のソースおよびドレインのうち、電荷蓄積ノード41と接続されていない側（ドレイン）に接続されている。したがって、反転増幅器59は、アドレストランジスタ44とリセットトランジスタ46とが導通状態にあるときに、アドレストランジスタ44の出力を負端子に受ける。一方、反転増幅器59の正側の入力端子には、不図示の電源からリセットにおける基準電圧が印加される。反転増幅器59は、増幅トランジスタ42のゲート電圧が所定のフィードバック電圧となるようにフィードバック動作を行う。フィードバック電圧とは、反転増幅器59の出力電圧を意味する。反転増幅器59の出力電圧は、例えば0Vまたは0V近傍の正電圧である。反転増幅器59を「フィードバックアンプ」と呼んでもよい。

[0029] [2. 撮像装置のデバイス構造]

図2は、本開示の実施形態による撮像装置100中の各单位画素セル20のデバイス構造の断面を模式的に示している。図2に例示する構成において、各单位画素セル20は、光電変換部30を支持する半導体基板62（例えばシリコン基板）を含む。図示するように、光電変換部30は、半導体基板62の上方に配置される。この例では、半導体基板62上に層間絶縁層63A、63Bおよび63Cが積層されており、層間絶縁層63C上に、画素電極32、光電変換層39および対向電極38の積層体が配置されている。画素電極32は画素ごとに区画されており、隣接する2つの各单位画素セル20間において画素電極32が空間的に分離して形成されることにより、隣接する2つの画素電極32は、電氣的に分離されている。また、光電変換層39および対向電極38は、複数の各单位画素セル20に跨るように形成されている。

対向電極38は、たとえば、ITOまたはZnO等の金属酸化物、数層グラフェン、金属ナノワイヤーなどによって形成される。

[0030] 半導体基板62には、増幅トランジスタ42、アドレストラジスタ44およびリセットトランジスタ46が形成されている。

[0031] 増幅トランジスタ42は、半導体基板62に形成された不純物領域62aおよび62bと、半導体基板62上に位置するゲート絶縁層42gと、ゲート絶縁層42g上に位置するゲート電極42eとを含む。不純物領域(n型不純物領域)62aおよび62bは、増幅トランジスタ42のドレインまたはソースとして機能する。

[0032] アドレストラジスタ44は、半導体基板62に形成された不純物領域62aおよび62cと、半導体基板62上に位置するゲート絶縁層44gと、ゲート絶縁層44g上に位置するゲート電極44eとを含む。不純物領域(n型不純物領域)62aおよび62cは、アドレストラジスタ44のドレインまたはソースとして機能する。この例では、増幅トランジスタ42とアドレストラジスタ44が不純物領域62aを共有することにより、増幅トランジスタ42のソース(またはドレイン)と、アドレストラジスタ44のドレイン(またはソース)とが電氣的に接続されている。

[0033] リセットトランジスタ46は、半導体基板62内に形成された不純物領域62dおよび62eと、半導体基板62上に位置するゲート絶縁層46gと、ゲート絶縁層46g上に位置するゲート電極46eとを含む。不純物領域(n型不純物領域)62dおよび62eは、リセットトランジスタ46のドレインまたはソースとして機能する。

[0034] 半導体基板62において、互いに隣接する単位画素セル20間、および、増幅トランジスタ42とリセットトランジスタ46の間には、素子分離領域62sが設けられている。素子分離領域62sにより、互いに隣接する単位画素セル20が電氣的に分離されている。また、互いに隣接する単位画素セル20間に素子分離領域62sが設けられることにより、電荷蓄積ノード41に蓄積される信号電荷のリークが抑制される。

[0035] 層間絶縁層63A内には、リセットトランジスタ46の不純物領域62dに接続されたコンタクトプラグ65A、増幅トランジスタ42のゲート電極42eに接続されたコンタクトプラグ65B、および、コンタクトプラグ65Aとコンタクトプラグ65Bとを接続する配線66Aが形成されている。これにより、リセットトランジスタ46のn型不純物領域62d（例えばドレイン）が増幅トランジスタ42のゲート電極42eと電氣的に接続されている。図2に例示する構成では、層間絶縁層63A内に、プラグ67Aおよび配線68Aがさらに形成されている。また、層間絶縁層63B内にプラグ67Bおよび配線68Bが形成され、層間絶縁層63C内にプラグ67Cが形成されることにより、配線66Aと画素電極32とが電氣的に接続されている。コンタクトプラグ65A、コンタクトプラグ65B、配線66A、プラグ67A、配線68A、プラグ67B、配線68B、および、プラグ67Cは、典型的には金属から構成される。

[0036] 図2に例示する構成では、対向電極38上に保護層72が設けられている。この保護層72は、光電変換部30を支持するために配置された基板ではない。図2に示すように、保護層72上にマイクロレンズが配置されていてもよい。

[0037] [3. 光電変換層の構成]

次に光電変換部30の光電変換層39を詳細に説明する。図3Aは、単位画素セル20における光電変換部30の断面を模式的に示している。各単位画素セル20において、光電変換部30は、対向電極38と、画素電極32と、光電変換層39とを含む。光電変換層39は、対向電極38と画素電極32とに挟まれている。

[0038] 光電変換層39は、リーク電流の発生を抑制する観点から、画素ごとに分離されていない。すなわち、光電変換層39は、複数の単位画素セル20にまたがって形成されている。光電変換層39は、半導体型カーボンナノチューブ105と、電荷分離材料106とを含む。

[0039] カーボンナノチューブについて詳細に説明する。カーボンナノチューブは

、図4 Aに示すように、グラフェンと呼ばれる炭素原子が六角形の頂点の位置に配置された単層のグラファイトシートを円筒状に丸めた構造を有している。カーボンナノチューブには、シングルウォールカーボンナノチューブおよびマルチウォールカーボンナノチューブが存在する。本開示の撮像装置では、シングルウォールカーボンナノチューブおよびマルチウォールカーボンナノチューブのいずれを用いてもよい。ただし、以下に説明するカイラリティによってカーボンナノチューブの物性を制御する観点からは、シングルウォールカーボンナノチューブを用いることが望ましい。

[0040] グラフェンを丸めて円筒形状にする場合、どの程度の太さの円筒を構成するか、また、グラフェンのシートを長さ方向にどの程度ずらせてシートの両端辺を閉じるかによって、直径およびカーボンの配列が異なるカーボンナノチューブが構成できる。図4 Bに示すように、六角形の頂点の位置に2次元に配置された炭素原子の配列において、基本格子ベクトル a_1 および a_2 をとり、OP および OQ を2辺とする長方形を考える。点Oを原点にとると、点Pは、ベクトル $(6, 3)$ で示される。この長方形を、点Pが点Oと重なるように丸めたとき、得られるカーボンナノチューブをカイラリティ $(6, 3)$ のカーボンナノチューブという。

[0041] カイラリティを指定することによって、カーボンナノチューブにおける炭素原子の位置が特定される。よって、カイラリティにより、カーボンナノチューブの電子構造が特定され、カーボンナノチューブの物性が決まる。つまり、任意のカーボンナノチューブは、 $C = n a_1 + m a_2$ (n, m は整数) で示されるカイラルベクトルで指定される。このとき $(n, |m|)$ をカイラルインデックスまたはカイラリティと呼ぶ。ただし、 $|m|$ は m の絶対値を表す。このカイラリティの表記において、カーボンナノチューブの右巻き、左巻きは区別されない。

[0042] カーボンナノチューブには、金属性を有するものおよび半導体性を有するものが存在する。カーボンナノチューブが金属性を有するものであるか半導体性を有するものであるかは、カイラリティに依存する。本開示の撮像装置

では、半導体型のカーボンナノチューブを用いる。つまり、カーボンナノチューブを単なる電気伝導体としてではなく、光の検出、具体的には、光電変換による正孔-電子対の発生に用いる。光電変換層 39 における金属型カーボンナノチューブの割合は少ない方が望ましい。金属型カーボンナノチューブを含まないことがより望ましい。金属型カーボンナノチューブ中では、生成した正孔-電子対が速やかに消失するからである。

- [0043] 半導体型カーボンナノチューブにおけるキャリア移動度は、カイラリティにそれほど依存しない。一般に、半導体型カーボンナノチューブの正孔移動度および電子移動度はいずれも数万 cm^2/Vs であり、シリコンの電子移動度に比べて 10 倍以上速い。
- [0044] カーボンナノチューブの共鳴波長、つまり、吸収波長は、カイラリティに依存する。このため、カイラリティを変えることによって、カーボンナノチューブ吸収波長を調節することができる。
- [0045] 図 5 は、半導体型カーボンナノチューブのカイラリティと第 1 および第 2 共鳴波長との関係を示している。第 1 共鳴波長とは、共鳴が生じる最も長い波長であり、第 2 共鳴波長は共鳴が生じる 2 番目に長い波長である。図示しないが、半導体型カーボンナノチューブにはその他の波長の共鳴波長も存在しうる。
- [0046] 図 5 から分かるように、共鳴的に吸収可能な波長は、可視域から遠赤外領域にわたって分布している。特に量産が容易な直径 1 nm 前後の半導体型カーボンナノチューブでは、共鳴波長は可視域から波長が 1.6 μm 程度までの近赤外領域にかけて分布している。
- [0047] たとえばカイラリティ (8, 0) の半導体型カーボンナノチューブは、780 nm 程度の共鳴波長を持つ。また、カイラリティ (7, 2) の半導体型カーボンナノチューブは、820 nm 程度の共鳴波長を持つ。波長 780 nm において、還元型ヘモグロビンは酸化型ヘモグロビンよりも高い吸収を示し、波長 820 nm において酸化型ヘモグロビンは還元型ヘモグロビンよりも高い吸収を示す。したがって、これらのカイラリティを有する半導体型カーボ

ンナノチューブを光電変換層に用いることによって、血中酸素濃度を画像化することが可能な撮像装置が実現し得る。

[0048] また、たとえばカイラリティ (12, 4)、(10, 6)、(13, 0) 等の半導体型カーボンナノチューブは、1.4 μm 程度の近赤外光を共鳴的に吸収する。これは太陽光欠落波長域に対応する。したがって、これらのカイラリティを有する半導体型カーボンナノチューブを光電変換層に用い、1.4 μm 程度の波長の照明光を用いることによって、太陽光の影響を受けずに、撮影を行うことのできる撮像装置が実現し得る。

[0049] また、カイラリティ (8, 7) の半導体型カーボンナノチューブは、1.3 μm 程度に共鳴波長を持つ。これは太陽光欠落波長域に近いが、あまり太陽光の減衰がみられない波長である。したがって、これらのカイラリティを有する半導体型カーボンナノチューブを光電変換層に用いることによって、太陽光欠落波長域近傍で太陽光による画像を撮影することが可能な撮像装置が実現し得る。

[0050] さらに、各半導体型カーボンナノチューブは、いくつかの共鳴波長を持っており、近赤外領域と可視域に共鳴波長が存在する場合がある。たとえば、カイラリティ (10, 6) の共鳴は、約 1.4 μm の赤外域以外に、約 750 nm の可視域にも存在する。したがって、これらのカイラリティを有する半導体型カーボンナノチューブを光電変換層に用い、光学フィルターなどと組み合わせることによって、マルチスペクトル撮影を行うことが可能な撮像装置が実現する。

[0051] 光電変換層 39 は、所定の 1 つのカイラリティを有する半導体型カーボンナノチューブ 105 を含んでいてもよいし、2 以上の異なるカイラリティを有する半導体型カーボンナノチューブ 105 を含んでいてもよい。2 以上の異なるカイラリティを有する半導体型カーボンナノチューブ 105 を含むことによって、撮像装置が検出できる光の波長帯域を広げることができる。

[0052] 可視および近赤外領域に共鳴波長を有する半導体型カーボンナノチューブは、直径が 1 nm 程度である。

- [0053] 次に、電荷分離材料 106 について詳細に説明する。電荷分離材料 106 は半導体性を有するもの、または半金属性を有するもの等である。電荷分離材料 106 は、半導体型カーボンナノチューブ 105 が光を受けて生成した正孔-電子対のうち、いずれか一方を半導体型カーボンナノチューブ 105 から引き抜く。本実施形態においては、電荷分離材料 106 は、信号電荷として検出しない方を、半導体型カーボンナノチューブ 105 から引き抜く。
- [0054] 例えば信号電荷として正孔を利用する場合、電圧供給回路 10 は、画素電極 32 の電位が対向電極 38 の電位よりも低くなるように決定されたバイアス電圧を対向電極 38 に供給する。また、その場合、電荷分離材料 106 として、半導体型カーボンナノチューブ 105 よりも大きな電子親和力を持つ物質を用いることができる。
- [0055] 図 6A に示すように、電子親和力は、半導体では、伝導帯 110 の底から真空準位 113 までのエネルギー差として定義される。半導体が有機半導体である場合、電子親和力は LUMO 準位と真空準位とのエネルギー差である。より一般的には、中性状態において過剰の 1 電子を受け取ることができるエネルギー準位と真空準位のエネルギー差の最大値である。電荷分離材料 106 が半導体型カーボンナノチューブ 105 よりも大きな電子親和力を持つ物質である場合、半導体型カーボンナノチューブ 105 で生成した正孔-電子対のうち、電子は、より低いエネルギー準位にある電荷分離材料 106 の伝導帯 110 へ移動する。このため、半導体型カーボンナノチューブ 105 の価電子帯 111 に正孔が残る。
- [0056] 画素電極 32 の電位が対向電極 38 の電位よりも低くなるように決定されたバイアス電圧が供給されているため、正孔は、半導体型カーボンナノチューブ 105 から、画素電極 32 に移動する。
- [0057] 可視および近赤外領域に共鳴波長を有する半導体型カーボンナノチューブの電子親和力は、概ね $3\text{ eV} \sim 4\text{ eV}$ である。半導体型カーボンナノチューブ 105 よりも大きな電子親和力を持つ物質として、一般に、フラレンおよびフラレン誘導体が挙げられる。フラレンおよびフラレン誘導体を

、フラーレン骨格を有する分子と呼ぶ。たとえば、C₆₀は4 eV程度の電子親和力を有する。この他、C₇₀、C₈₀、これらのフラーレン骨格に修飾基が導入された、フェニルC₆₁ 酪酸メチルエステル (PCBM)、インデンC₆₀ビス付加物 (ICBA)、インデンC₆₀モノ付加物 (ICMA) などとも3.7 eVから3.8 eV程度の電子親和力を持つ。

[0058] また、例えば信号電荷として電子を利用する場合、電圧供給回路10は、画素電極32の電位が対向電極38の電位よりも高くなるように決定されたバイアス電圧を対向電極38に供給する。また、その場合、電荷分離材料106として、半導体型カーボンナノチューブ105よりも小さなイオン化ポテンシャルを持つ物質を用いることができる。

[0059] 図6Bに示すように、イオン化ポテンシャルは、半導体では、価電子帯111の底から真空準位113までのエネルギー差として定義される。半導体が有機半導体である場合、イオン化ポテンシャルはHOMO準位と真空準位とのエネルギー差である。より一般的には、中性状態から1電子を真空準位まで持ち上げるために必要なエネルギーの最小値である。電荷分離材料106が半導体型カーボンナノチューブ105よりも小さなイオン化ポテンシャルを持つ物質である場合、電荷分離材料106がプラスイオンになる方が安定化するため、半導体型カーボンナノチューブ105で生成した正孔-電子対のうち、正孔が電荷分離材料106の価電子帯111へ移動する。このため、半導体型カーボンナノチューブ105の伝導帯110に電子が残る。

[0060] 画素電極32の電位が対向電極38の電位よりも高くなるように決定されたバイアス電圧が対向電極38に供給されているため、電子は、半導体型カーボンナノチューブ105から、画素電極32に移動する。

[0061] 可視および近赤外領域に共鳴波長を有する半導体型カーボンナノチューブのイオン化ポテンシャルは概ね4 eV~5 eVである。半導体型カーボンナノチューブ105よりも小さなイオン化ポテンシャルを持つ物質として、例えば、ポリ(3-ドデシルチオフェン-2,5-ジイル) (P3DDT、イオン化ポテンシャル: 4.6 eV程度)、ポリ(3-ヘキシルチオフェン-

2, 5-ジイル) (P3HT、イオン化ポテンシャル: 5 eV程度) などが挙げられる。

[0062] 上述したように、半導体型カーボンナノチューブ105の電子構造は、カイラリティによって異なるため、半導体型カーボンナノチューブ105の電子親和力およびイオン化ポテンシャルもカイラリティによって異なる。このため、カイラリティも考慮した半導体型カーボンナノチューブ105の電子親和力およびイオン化ポテンシャルを算出し、上述した関係を満たすように電荷分離材料106を選択することが望ましい。

[0063] 光電変換層39において、半導体型カーボンナノチューブ105および電荷分離材料106は互いに分散していてもよい。この場合、半導体型カーボンナノチューブ105および電荷分離材料106の分布が均一でなくてもよく、例えば、光電変換層39の厚さ方向において、分布に偏りがあってもよい。

[0064] 半導体型カーボンナノチューブ105から画素電極32へ信号電荷が移動可能であることが望ましい。換言すると、半導体型カーボンナノチューブ105と画素電極32とは電氣的に接続されていることが望ましい。たとえば、半導体型カーボンナノチューブ105の一部が、画素電極32に直接接していてもよい。

[0065] 図3Bに示すように、光電変換部30は、正孔ブロック層103および電子ブロック層101を更に備えていてもよい。これらの層は、正孔および電子の移動を抑制したい位置に配置される。たとえば、画素電極32が電子を捕集する場合には、正孔ブロック層103は、画素電極32と光電変換層39との間に設けられ、電子ブロック層101が対向電極38と光電変換層39との間に設けられる。

[0066] 正孔ブロック層103は、光電変換層39で発生した負電荷を画素電極32に輸送し、画素電極32から正電荷が光電変換層39に侵入することを抑制する。光を照射していない状態でも流れる電流、いわゆる暗電流を抑制するためには正孔ブロック層103を設けた方が望ましい。たとえば、バトク

プロイン（BCP）を正孔ブロック層103に用いることができる。

[0067] 電子ブロック層101は、光電変換層39で発生した正電荷を対向電極38に輸送する役割を果たすとともに、対向電極38から負電荷が光電変換層39に侵入することを抑止する。暗電流を抑制するためには電子ブロック層101を設けた方が望ましい。たとえば、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）-ポリ（スチレンスルホナート）（PEDOT/PSS）を電子ブロック層101に用いることができる。

[0068] 正孔ブロック層103および電子ブロック層101は、それぞれ、電子（負電荷）および正孔（正電荷）を輸送するため、電気伝導性を有している。このため、正孔ブロック層103が画素電極32と光電変換層39との間に設けられる場合、半導体型カーボンナノチューブ105の一部が正孔ブロック層103と接することにより、半導体型カーボンナノチューブ105の一部は正孔ブロック層103を介して画素電極32と電氣的に接続される。また、電子ブロック層101が画素電極32と光電変換層39との間に設けられる場合も、半導体型カーボンナノチューブ105の一部が電子ブロック層101と接することにより、半導体型カーボンナノチューブ105の一部は電子ブロック層101を介して画素電極32と電氣的に接続される。

[0069] 光電変換層39と画素電極32の間に正孔ブロック層103が用いられる場合には、半導体型カーボンナノチューブ105と正孔ブロック層103との間、および正孔ブロック層103と画素電極32との間で信号電荷が移動可能であれば良い。半導体型カーボンナノチューブ105の一部が直接正孔ブロック層103に接していてもよい。

[0070] 信号電荷が移動可能であれば、半導体型カーボンナノチューブ105と画素電極32または正孔ブロック層103とは直接接触していなくてもよい。信号電荷は別の電荷輸送材料を介して、あるいはトンネル現象などにより、移動し得るからである。ただし、これら別の電荷輸送材料およびトンネル現象による電荷輸送は、一般に、半導体型カーボンナノチューブ105内の電荷輸送よりも遅い。そのため、できる限り半導体型カーボンナノチューブ1

05の一部が、画素電極32または正孔ブロック層103に直接接触しているか、画素電極32または正孔ブロック層103の近傍にまで分布していることが望ましい。

[0071] なお、信号電荷として正孔を捕集する場合には、光電変換層39と画素電極32との間に電子ブロック層101を用いる。その場合、正孔ブロック層103を、すべて電子ブロック層101に置き換えることによって、半導体型カーボンナノチューブ105の配置が同様に説明される。

[0072] 光電変換層39において、半導体型カーボンナノチューブ105の分子は、できるだけ多く画素電極32と接しているか、若しくはより多く画素電極32に近く分布している方が望ましい。このために、光電変換層39の厚さ方向における半導体型カーボンナノチューブ105の密度は、対向電極38側において低く、画素電極32側で高くなっていてもよい。この場合、光電変換層39の厚さ方向における電荷分離材料106の密度は、対向電極38側において高く、画素電極32側で低くなっていることが望ましい。

[0073] また、図3Aに示すように、光電変換層39は、電荷分離材料106のみを含む層39aと半導体型カーボンナノチューブ105のみを含む層39bとを含んでいてもよい。この場合、半導体型カーボンナノチューブ105のみを含む層39bは画素電極32と接しており、電荷分離材料106のみを含む層39aは対向電極38と接している。

[0074] 光電変換層39の厚さは、例えば、数十nm以上数百nm以下である。また、光電変換層39は、更に、n型半導体またはp型半導体を含んでいてもよい。

[0075] [4. 光電変換層39における電荷の移動]

図7を参照しながら光電変換層39における入射光の検出を説明する。図7は、光電変換層39内の半導体型カーボンナノチューブ105および電荷分離材料106と、画素電極32および対向電極38との位置関係を示す模式図である。図7において、着目する半導体型カーボンナノチューブ105および電荷分離材料106のみ、実線で示している。以下の例では電子を信

号電荷として用いている。また、電荷分離材料106は、半導体型カーボンナノチューブ105よりも小さいイオン化ポテンシャルを持つ物質である。また、図7においては、画素電極32の電位が対向電極38の電位よりも高くなるように、バイアス電圧を対向電極38に供給している。そのため、矢印502で示す方向に電場が生じている。

[0076] 半導体型カーボンナノチューブ105により光子（図示せず）が吸収されると、ほぼその位置501において正電荷（正孔） h および負電荷（電子） e が生成する。生成した正電荷 h および負電荷 e は互いに引力を及ぼしあい、励起子と呼ばれる状態を作っている。励起子は巨視的には電氣的に中性であるため、励起子の位置は印加電場の影響を受けず、拡散的に緩やかに移動するだけである。

[0077] 励起子が電荷分離材料106に近接した位置に到達すると、励起子の電荷の分離が発生する。具体的には、電荷分離材料106は、半導体型カーボンナノチューブ105よりも小さいイオン化ポテンシャルを持つため、半導体型カーボンナノチューブ105が正電荷 h を保持し続けるより、電荷分離材料106が正電荷 h を受け取った方がエネルギー的に安定である。このため電荷分離材料106による正電荷 h の引き抜きが行われる。これにより、正電荷が電荷分離材料106の1つの分子に移動し、負電荷 e が半導体型カーボンナノチューブ105に残る。

[0078] 電荷の分離は、半導体型カーボンナノチューブ105と電荷分離材料106とが近接した位置で生じる。このため、1つの半導体型カーボンナノチューブ105の分子の周囲において、単位画素セル20中に1以上の電荷分離材料106の分子が存在していれば、励起子が生成した画素において、電荷分離が生じる。励起子の生成と電荷分離とが同じ単位画素セルで生じるようにするためには、光電変換層39中に含まれる電荷分離材料106の割合を高めればよい。

[0079] 半導体型カーボンナノチューブ105に残った負電荷 e および電荷分離材料106へ移動した正電荷 h は、巨視的にも中性ではなくなる。よって、負

電荷 e および正電荷 h は、それぞれ対向電極 38 と画素電極 32 との間に印加された電圧による矢印 502 で示す電場の影響を受け、移動を開始する。

[0080] 半導体型カーボンナノチューブ 105 に残った負電荷 e は、矢印 502 で示す電場の影響を受け、画素電極 32 側まで半導体型カーボンナノチューブ 105 内を移動する。この移動は、非常に高速である。矢印 504 で示すように、半導体型カーボンナノチューブ 105 が画素電極 32 と接している位置まで負電荷 e が移動し、画素電極 32 に捕集される。つまり、本開示の撮像装置において、光電変換によって生成した電荷は非常に短い時間で検出される。

[0081] 一方、電荷分離材料 106 の 1 つの分子へ移動した正電荷 h は、ホッピング伝導によって、隣接する電荷分離材料 106 の分子へ移動する。どの分子にホッピングするかは、分子間の距離と電場の方向と強度により定まる。分子間距離がほぼ等しければ、電場に平行な方向により近い方向にある分子がホッピング先に選ばれる。電場の強度が大きいと、分子間距離に差があっても電場に平行な方向により近い方向にある分子がホッピング先に選ばれる確率が高まる。そのため、電荷分離材料 106 の分子間距離の分布に極端な偏りがなく、光電変換層 39 内で 3 次元に分布していれば、矢印 503 で示すように、正電荷 h は、巨視的には電場の方向に移動し、対向電極 38 に捕集される。分子間距離の分布に極端な偏りがある場合としては、例えば、電荷分離材料 106 の分子がある平面状にのみ配列されている場合である。

[0082] 電荷分離材料 106 におけるキャリア移動度は、一般に半導体型カーボンナノチューブのキャリア移動度よりもかなり小さい。また、ホッピングによる電荷分離材料 106 の分子間の正電荷 h の移動も、半導体型カーボンナノチューブ 105 内のキャリア移動よりも遅い。

[0083] 図 7 では、画素電極 32 に負電荷 e が捕集される例を説明したが、画素電極 32 に正電荷 h が捕集される場合も同様に説明される。この場合、電荷分離材料 106 として半導体型カーボンナノチューブ 105 よりも大きな電子親和力を持つ材料を用いることができる。それにより、電荷分離材料 106

は、励起子から負電荷 e を引き抜く。半導体カーボンナノチューブ内の正電荷 h は画素電極 32 に移動する。

[0084] また、図 7 では、励起子が生成した半導体型カーボンナノチューブ 105 の分子から直接負電荷 e が画素電極 32 に捕集される例を示した。しかし、半導体型カーボンナノチューブ 105 の分子が画素電極 32 と直接接している必要はない。光電変換層 39 において、2 以上の半導体型カーボンナノチューブ 105 が互いに近接あるいは接しており、少なくともいずれか 1 つが画素電極 32 と接していれば、電荷は画素電極 32 に捕集され得る。この場合、画素電極 32 と直接接していない半導体型カーボンナノチューブ 105 の電荷は、以下のように移動する。まず、近接あるいは接している他の半導体型カーボンナノチューブ 105 へホッピングによって移る。これを繰り返すことによって、画素電極 32 と直接接している半導体型カーボンナノチューブ 105 に電荷が移動する。最終的に、画素電極 32 と直接接している半導体型カーボンナノチューブ 105 から電荷が画素電極 32 に捕集される。

[0085] また、上述した説明から分かるように、光電変換層 39 において、少しでも電荷分離材料 106 が含まれていれば、半導体型カーボンナノチューブ 105 から正孔-電子対の一方を引き抜くことができる。カーボンナノチューブ 105 に残った電荷は高速で半導体型カーボンナノチューブ 105 間を移動し、電極 32 で捕集され得る。このため、本開示の撮像装置は、光電変換層 39 における電荷分離材料 106 の含有量に応じて、上述した効果を奏することが可能である。

[0086] このように本実施形態の撮像装置によれば、キャリア移動度の高い半導体型カーボンナノチューブを含み、半導体型カーボンナノチューブ中を移動する電荷を画素電極で捕集する。このため、高速動作、高フレームレートで撮影が可能な撮像装置を実現することができる。例えば、距離画像 (Time-of-Flight) イメージセンサを実現することが可能である。また、カーボンナノチューブは化学的に安定性が高く、特性が劣化しにくい。そのため、広い温度範囲で使用が可能であり、耐久性及び信頼性の高い撮像装置が

実現し得る。さらに、カイラリティの違いにより波長感度特性の異なるカーボンナノチューブが存在する。そのため、波長感度特性の設計がしやすい。また、マルチ波長で画像を撮影することが可能な撮像装置を実現し得る。

[0087] 特に、近赤外領域に吸収を持つ有機薄膜では、有機分子の運動のため、光電変換によって生成した正孔-電子対が失活したり、遷移準位に揺らぎが生じたりする。そのため、撮像装置において、検出した電荷による信号にノイズが生じやすい。これに対し、カーボンナノチューブは安定でリジッドな構造を有する。そのため、遷移準位に揺らぎが生じにくく、高いS/N比で検出した電荷による信号を得ることができる。

[0088] [5. 撮像装置の製造方法]

撮像装置100は、一般的な半導体製造プロセスを用いて製造することができる。特に、半導体基板62としてシリコン基板を用いる場合には、種々のシリコン半導体プロセスを利用することによって撮像装置100を製造することができる。

[0089] まず図2に示すように、種々の半導体製造技術を用いて、半導体基板62に、増幅トランジスタ42、アドレストランジスタ44およびリセットトランジスタ46を形成する。その後、層間絶縁層63A~63C、コンタクトプラグ65A、65B、配線66A、68A、68B、プラグ67A~67Cおよび画素電極32を形成する。

[0090] その後、必要に応じて、画素電極32が設けられた層間絶縁層63C上に、正孔ブロック層103を形成する。BCPを正孔ブロック層103に用いる場合には、蒸着を利用して正孔ブロック層103を形成する。溶剤に可溶性材料によって正孔ブロック層103を形成する場合には、スピコート法、インクジェット法等を用いることができる。

[0091] 次に光電変換層39を形成する。光電変換層39は半導体型カーボンナノチューブ105および電荷分離材料106を含む。このうち、半導体型カーボンナノチューブ105を蒸着によって形成することは困難である。このため、半導体型カーボンナノチューブ105および電荷分離材料106をそれ

ぞれ用意し、これらを溶媒中で混合し、スピコート、ドクターブレード、あるいはインクジェットによる塗布で層間絶縁層63C上に付着させる。あるいは、別々の溶媒中に分散させ、それぞれ塗布することによって層間絶縁層63C上に付着させてもよい。また、半導体型カーボンナノチューブ105を塗布によって層間絶縁層63C上に付着させ、電荷分離材料106を蒸着によって層間絶縁層63C上に形成してもよい。半導体型カーボンナノチューブ105および電荷分離材料106を別々の工程によって層間絶縁層63C上に配置する場合、半導体型カーボンナノチューブ105と電荷分離材料106とが互いに分散するように、電荷分離材料106および半導体型カーボンナノチューブ105の層間絶縁層63C上に配置を交互に行い、かつ、いずれか一方の配置を少なくとも2回行ってよい。

[0092] 半導体型カーボンナノチューブ105を溶媒に分散させるために、可溶化剤としてポリマー、界面活性剤を用いてもよい。これらの可溶化剤は、イメージセンサの特性に悪影響を与えない限り、光電変換層39に残留してもよい。あるいは、塗布工程の後に、可溶化剤だけを除去してもよい。

[0093] 半導体型カーボンナノチューブ105は、大量に生産した型カーボンナノチューブから半導体型のものを選別することにより得ることができる。半導体型カーボンナノチューブを生産する方法としては、例えばHiPCO法、CoMoCAT法、アルコールCVD法、アーク放電法が挙げられる。あるいは、望ましいカイラリティの構成比率が高まるように、カイラリティ選別操作を行ったうえで利用してもよい。これら、半導体型の選別、カイラリティ選別の方法は、たとえば、(1) T. Tanakaら著、Applied Physics Express 2008年、VOL. 1、114001頁、(2) H. Liuら著、Nature Communications 2011年、DOI: 10.1038/ncomms1313、(3) A. Nishら著、Nature Technology 2007年、VOL. 2、640-646頁等に記載されている。このようにカイラリティの選別を行った半導体型カーボンナノチューブを用いることにより、基板上

で直接カーボンナノチューブを成長させる方法に比べて、金属型カーボンナノチューブの混在比率を低く抑えることができる。その結果、良好な特性の撮像装置を実現しやすくなる。特に上述の文献（3）に記載された方法によれば、直径がほぼ同じであり、かつ、カイラリティが異なる半導体型カーボンナノチューブを選別することが可能である。したがって、マルチスペクトル撮像などを所定の2以上の波長範囲で画像を取得する撮像装置を実現するためには、文献（3）等の方法によるカイラリティの選別された半導体型カーボンナノチューブを用いることが望ましい。

[0094] 各画素における光電変換層39の分光感度特性が同じ撮像装置を作製する場合には、スピコート、ドクターブレード法などの大面積塗技術を用いることができる。画素ごとに異なる分光感度特性を有する撮像装置を作製する場合には、以下の方法を用いることができる。まず、1または2以上のカイラリティが異なる半導体型カーボンナノチューブが分散された分散液を用意する。次に、インクジェット法によりそれぞれの分散液を選択的に吐出する。それにより、マスクを用いず、画素ごとに異なる分光感度特性を有する光電変換層39を形成することができる。スピコート、ドクターブレード法等とマスクを併用することによって、画素ごとに異なる分光感度特性を有する光電変換層39を形成してもよい。

[0095] たとえば、第1の画素として、カイラリティ（8，0）の比率が高い半導体型カーボンナノチューブを用い、第2の画素として、カイラリティ（7，2）の比率が高い半導体型カーボンナノチューブを用いることもできる。この場合、第1の画素は第2の画素に比べて780nmの波長の光に対する感度が高くなり、第2の画素は第1の画素に比べて820nmの波長の光に対する感度が高くなる。したがって、これら2種類の画素で構成されるそれぞれの画像を比較すれば、ヘモグロビンの酸化還元度をイメージ化することができる。また、第1の画素として、カイラリティ（12，4）、（10，6）、（13，0）等の比率の高い半導体型カーボンナノチューブを用い、第2の画素として、カイラリティ（8，7）等の半導体型カーボンナノチューブを

用いることもできる。この場合、太陽光欠落波長およびその近傍の欠落していない波長での画像を得ることが可能となる。

[0096] 電荷分離材料 106 は、例えば、市販されているものを用いることができる。あるいは、蒸着により、層間絶縁層 63C 上に配置してもよい。上述したように、画素電極 32 側で電荷分離材料 106 の分布密度を高め、画素間のクロストークを抑制する場合には、まず、電荷分離材料 106 を層間絶縁層 63C 上に配置し、その上に、半導体型カーボンナノチューブ 105 を配置することが望ましい。

[0097] 次に、光電変換層 39 上に、正孔ブロック層 103 と同様の方法により、電子ブロック層 101 を形成する。

[0098] 次に対向電極 38 を形成する。例えば、ITO をスパッタ法によって形成する。その後保護層 72 およびマイクロレンズ 74 を形成することにより、撮像装置が完成する。このように、本開示の撮像装置の製造方法によれば、光電変換部 30 は、光電変換部 30 を支持する支持体の表面の結晶性を利用せずに作製可能である。また、光電変換部 30 の形成には、高温での処理が必要な工程を含まない。このため、信号検出回路が設けられた半導体基板と積層することが可能であり、積層型の撮像装置を実現することが可能である。

[0099] (第 2 の実施形態)

第 2 の実施形態では、カーボンナノチューブにおいて発生する正孔-電荷対から、信号電荷として用いる方を電荷分離材料が引き抜く点が、第 1 の実施形態と異なる。まず、発明者の知見を説明する。

[0100] カーボンナノチューブは一般に、数十 nm から数 mm 程度の長さを有する。これに対し、光電変換素子の光電変換層の厚さは、一般に数 nm から数百 nm である。このため、カーボンナノチューブを光電変換材料として光電変換素子に用いた場合、光電変換層内において、光電変換層に平行（厚さ方向に垂直な方向）に配置されるカーボンナノチューブの成分の方が厚さ方向に配置される成分よりも長くなる。

- [0101] 光電変換層に光を入射させ、生成した正孔－電子対のうち、いずれか一方を信号電荷として効率的に捕集するためには、光電変換層に電圧を印加することが望ましい。図8は、光電変換層内に位置するカーボンナノチューブ500を模式的に示している。カーボンナノチューブ500の位置501には正の電荷 h が存在し、外部から電場が矢印502の方向に印加されている。電荷 h が自由空間に存在する場合、矢印502に沿って平行に移動した位置511に電荷 h は移動する。
- [0102] しかし、カーボンナノチューブ500中に電荷 h が存在する場合、電荷 h は、まず、カーボンナノチューブ500から外部に出る必要がある。このためには、エネルギー障壁を乗り越える必要があり、確率的現象に従う。
- [0103] 一方、矢印502で示す電場はカーボンナノチューブ500の長手方向503に電場成分を有する。カーボンナノチューブ500において長手方向に沿った電荷移動は、ほとんど抵抗を受けないことが知られており、この方向の移動度は $1 \text{万 cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 以上であることが報告されている。このため、電場のカーボンナノチューブ500の長手方向に平行な成分がゼロでない限り、カーボンナノチューブ500内を電荷 h は容易に移動し、位置521へ移る。
- [0104] 撮像装置は、複数の画素によって構成され、各画素に入射する光の量に比例した信号を生成することにより、画像を形成する。光電変換層にカーボンナノチューブを用いる場合、上述した理由から、光電変換によって生成した電荷はカーボンナノチューブ内を移動する。このため、カーボンナノチューブの長さが、画素505のサイズよりも大きい場合において、カーボンナノチューブ内を光電変換によって生成した電荷が移動してしまうと、光が入射した画素と、入射した光を検出する画素とが異なってしまう可能性がある。カーボンナノチューブの長さが、画素505のサイズよりも小さくても、カーボンナノチューブが2つの画素に跨って位置する場合も同様である。その結果、画素間での検出信号のクロストークが発生し、得られる画像は、本来の光照射量分布を正しく反映せず、ぼやける可能性がある。

- [0105] この課題は、撮像装置のサイズ（画角）が小さいこと、あるいは、撮像装置の解像度が高く画素数が多いことにより、画素のピッチが狭くなるほど顕著になる。本実施形態の撮像装置はこの課題を解決し、特に画素ピッチの狭い撮像装置に好適に用いられる。
- [0106] 本実施形態の撮像装置の全体の構成は、例えば、図1に示す第1の実施形態の撮像装置と同じである。また、本実施形態の撮像装置におけるデバイス構造も、例えば、図2に示す第1の実施形態の撮像装置と同じである。
- [0107] 次に本実施形態の撮像装置における光電変換部30の光電変換層39を詳細に説明する。図9は、複数の単位画素セル20にまたがる光電変換部30の断面を模式的に示している。各単位画素セル20において、光電変換部30は、対向電極38と画素電極32と、光電変換層39とを含む。光電変換層39は対向電極38と画素電極32とに挟まれている。
- [0108] 光電変換層39は、リーク電流の発生を抑制する観点から、画素ごとに分離されておらず、複数の単位画素セル20にまたがって形成されている。光電変換層39は、半導体型カーボンナノチューブ105と、電荷分離材料106とを含む。カーボンナノチューブ10の少なくとも一部は、複数の単位画素セル20にまたがって位置している。
- [0109] カーボンナノチューブ105の構造および物性等は第1の実施形態で説明した通りである。また、電荷分離材料106には第1の実施形態で説明した材料を用いることができる。つまり、電荷分離材料106は、半導体型カーボンナノチューブ105よりも大きな電子親和力を持つ物質であってもよいし、半導体型カーボンナノチューブ105よりも小さなイオン化ポテンシャルを持つ物質であってもよい。
- [0110] ただし、カーボンナノチューブに残った電荷を画素電極に移動させ、信号電荷として用いた第1の実施形態とは異なり、第2の実施形態では、電荷分離材料がカーボンナノチューブから引き抜いた電荷を、画素電極に移動させる。例えば、負電荷である電子を信号電荷として利用する場合、電圧供給回路10は、画素電極32の電位が対向電極38の電位よりも高くなるように

バイアス電圧を対向電極 38 に供給する。また、その場合、電荷分離材料 106 として半導体型カーボンナノチューブ 105 よりも大きな電子親和力を持つ物質を用いることができる。この場合、半導体型カーボンナノチューブ 105 で生成した正孔-電子対のうち、電子は、より低いエネルギー準位にある電荷分離材料 106 の伝導帯 110 へ移動する。このため、半導体型カーボンナノチューブの価電子帯に正孔が残る。

[0111] 画素電極 32 の電位が対向電極 38 の電位よりも高くなるように決定されたバイアス電圧が供給されているため、電子は、電荷分離材料 106 から、画素電極 32 に移動する。また、正電荷である正孔を信号電荷として用いる場合、電圧供給回路は、画素電極 32 の電位が対向電極 38 の電位よりも低くなるようにバイアス電圧を対向電極 38 に供給する。また、その場合、電荷分離材料 106 として半導体型カーボンナノチューブ 105 よりも小さなイオン化ポテンシャルを持つ物質を用いることができる。この場合、電荷分離材料 106 がプラスイオンになる方が安定化するため、半導体型カーボンナノチューブ 105 で生成した正孔-電子対のうち、正孔が電荷分離材料 106 の価電子帯に移動する。このため、半導体型カーボンナノチューブ 105 の伝導帯に電子が残る。この正孔が画素電極に移動する。画素電極 32 の電位が対向電極 38 の電位よりも低くなるように決定されたバイアス電圧が供給されているため、正孔は、電荷分離材料 106 から、画素電極 32 に移動する。

[0112] 半導体型カーボンナノチューブ 105 における 1 次元の電荷移動による課題を抑制するため、電荷分離材料 106 は、内部での電荷移動が一次的でないことが望ましい。たとえばフラーレン、フラーレン誘導体、およびほとんどの低分子では、電荷は分子軌道により制限されている。このため、外部から電場を印加することにより、分子内において電荷の偏りは生じるが、巨視的な電流を形成するような電荷移動は生じない。つまり、内部に巨視的な電荷移動自由度を持たない。この場合、内部の電荷移動は 0 次元である。また、多くの導電性高分子は、共有結合による 1 次元の鎖状の分子形状を有し

、これらが複雑に絡まった構造を持つ。このような導電性高分子では、分子鎖に沿ったホッピング伝導による電荷移動と、絡まりにより空間的に近接した個所において分子鎖間を移動する電荷移動とが生じる。これら2種類の電荷移動の効率は、カーボンナノチューブほどの極端な差がない。このため導電性高分子では、3次元的に電荷が移動する。

[0113] 光電変換層39において、半導体型カーボンナノチューブ105および電荷分離材料106は、互いに分散していることが望ましい。相互に分散している限り、半導体型カーボンナノチューブ105および電荷分離材料106の分布が均一でなくてもよく、例えば、光電変換層39の厚さ方向において、分布に偏りがあってもよい。具体的には、第1の実施形態とは異なり、光電変換層39の厚さ方向における半導体型カーボンナノチューブ105の密度は、対向電極38側において高く、画素電極32側で低くてもよい。また、光電変換層39の厚さ方向における電荷分離材料106の密度は、対向電極38側において低く、画素電極32側で高くてもよい。このような分布は、電荷分離材料106が画素電極32で捕集する電荷を半導体型カーボンナノチューブから引き抜くため、逆の密度分布よりも望ましい。光電変換層39の厚さは、例えば、数十nm以上数百nm以下である。また、光電変換層39は、更に、n型半導体やp型半導体を含んでいてもよい。

[0114] 第1の実施形態と同様、光電変換部30は、正孔ブロック層103および電子ブロック層101を更に備えていてもよい。正孔ブロック層103および電子ブロック層101には第1の実施形態で説明した材料を用いることができる。

[0115] 図10を参照しながら光電変換層39における入射光の検出を説明する。図10は、光電変換層39内に位置する半導体型カーボンナノチューブ105および電荷分離材料106の配置と、単位画素セルの画素電極32との位置関係を示す模式図である。半導体型カーボンナノチューブ105は2つの単位画素セル20に跨って位置している。以下の例では、第1の実施形態と同様電子を信号電荷として用いているが、第1の実施形態とは異なり、電荷

分離材料 106 は、半導体型カーボンナノチューブ 105 よりも大きな電子親和力を持つ物質である。また、図 10 においては、画素電極 32 の電位が対向電極 38 の電位よりも高くなるように、バイアス電圧を対向電極 38 に供給している。そのため、矢印 502 で示す方向に電場が生じている。

[0116] 第 1 の実施形態と同様、半導体型カーボンナノチューブ 105 により光子（図示せず）が吸収されると、ほぼその位置 501 において正電荷（正孔） h および負電荷（電子） e が生成する。生成した正電荷 h および負電荷 e は互いに引力を及ぼしあい、励起子と呼ばれる状態を作っている。励起子は巨視的には電氣的に中性であるため、励起子の位置は印加電場の影響を受けず、拡散的に緩やかに移動するだけである。

[0117] 励起子が電荷分離材料 106 に近接した位置に到達すると、励起子の電荷の分離が発生する。具体的には、電荷分離材料 106 による負電荷 e の引き抜きが行われ、一方の電荷が電荷分離材料 106 の 1 つの分子に移動し、他方の電荷が半導体型カーボンナノチューブ 105 に残る。図 7 に示す例では、電荷分離材料 106 は、半導体型カーボンナノチューブ 105 よりも大きな電子親和力を有するため、負電荷 e を引き抜く。その結果、半導体型カーボンナノチューブ 105 には正電荷が残る。

[0118] 電荷の分離は、半導体型カーボンナノチューブ 105 と電荷分離材料 106 とが近接した位置で生じる。このため、1 つの半導体型カーボンナノチューブ 105 の分子の周囲において、単位画素セル 20 中に 1 以上の電荷分離材料 106 の分子が存在していれば、励起子が生成した画素において、電荷分離が生じる。励起子の生成と電荷分離とが同じ単位画素セルで生じるようにするためには、光電変換層 39 中に含まれる電荷分離材料 106 の割合を高めればよい。

[0119] 半導体型カーボンナノチューブ 105 に残った正電荷 h および電荷分離材料 106 へ移動した負電荷 e は、巨視的にも中性ではなくなる。よって、正電荷 h および負電荷 e は、それぞれ対向電極 38 と画素電極 32 との間に印加された電圧による矢印 502 で示す電場の影響を受け、移動を開始する。

- [0120] 半導体型カーボンナノチューブ105に残った正電荷hは、カーボンナノチューブの電気伝導の異方性により、矢印502の方向だけではなく、半導体型カーボンナノチューブ105の伸びる方向503に沿った電場成分の影響を強く受け移動する。その結果、正電荷hは、半導体型カーボンナノチューブ105の伸びる方向に移動し、位置521に到達する。この正電荷hは図示しない対向電極38に捕集される。対向電極38は複数の画素に跨って形成されているため、どの位置において正電荷hが捕集されてもよい。
- [0121] 一方、電荷分離材料106の1つの分子へ移動した負電荷eは、ホッピング伝導によって、隣接する電荷分離材料106の分子へ移動する。どの分子にホッピングするかは、分子間の距離と電場の方向と強度により定まる。分子間距離がほぼ等しければ、電場に平行な方向により近い方向にある分子がホッピング先に選ばれる。また、電場の強度が大きいと、分子間距離に差があっても電場に平行な方向により近い方向にある分子がホッピング先に選ばれる確率が高まる。
- [0122] そのため、電荷分離材料106の分子間距離の分布に極端な偏りがなく、光電変換層39内で3次元に分布しておれば、負電荷eは、巨視的には電場の方向に移動する。分子間距離の分布に極端な偏りがある場合としては、例えば、電荷分離材料106の分子がある平面状にのみ配列されている場合である。その結果、励起子が発生した単位画素セル20内の画素電極32に捕集される。つまり光が入射した画素と、入射した光を検出する画素とが一致する。
- [0123] 電荷分離材料106の内部の電荷移動が3次元であっても巨視的には電場の方向に電荷が移動する。また、対向電極38と画素電極32との間に印加する電位差を大きくし、電場の強度を大きくすることにより、より確実に励起子が発生した画素で負電荷を検出することができる。
- [0124] 図10では、画素電極32に負電荷eが捕集される例を説明したが、画素電極32に正電荷hが捕集される場合も同様に説明される。また、図10では、1つの半導体型カーボンナノチューブ105を示しているが、光電変換

層 39 において、2 以上の半導体型カーボンナノチューブ 105 が互いに近接し得る。この場合、上述した (i) 半導体型カーボンナノチューブ 105 と電荷分離材料 106 との間における電荷の分離、および、(ii) 電荷分離材料 106 の分子間での電荷の移動に加え、(iii) 2 以上の半導体型カーボンナノチューブ 105 間における電荷の分離、(iv) 半導体型カーボンナノチューブ 105 から電荷分離材料 106 への電荷の移動が生じ得る。しかし、カイラリティが同じである半導体型カーボンナノチューブ 105 間において、電子親和力およびイオン化ポテンシャルは等しい。また、電子親和力またはイオン化ポテンシャルの観点から、信号として検出すべき正電荷または負電荷は、半導体型カーボンナノチューブ 105 から電荷分離材料 106 へ移動するのがエネルギー的に有利である。そのため、電荷分離材料 106 から半導体型カーボンナノチューブ 105 へは、正電荷または負電荷が移動しにくい。このため、(iii) および (iv) に示す電荷の移動等は、(i) および (ii) に比べてエネルギー的に不利であり、生じにくい。

[0125] また、上述した説明から分かるように、光電変換層 39 において、少しでも電荷分離材料 106 が含まれていれば、半導体型カーボンナノチューブ 105 内での信号として検出すべき電荷を半導体型カーボンナノチューブ 105 から引き抜き、対向電極 38 と画素電極 32 との間に印加される電圧による電場に従い、信号として検出すべき電荷を画素電極 32 に向けて移動させることができる。このため、本開示の撮像装置は、光電変換層 39 における電荷分離材料 106 の含有量に応じて、上述した効果を奏することが可能である。

[0126] このように本実施形態によれば、第 1 の実施形態で説明した効果に加え、画素間での検出電荷の混合を抑制し、高精細な画像を取得し得る撮像装置、または、微小な画素サイズの撮像装置が実現し得る。

[0127] 本実施形態の撮像装置は、第 1 の実施形態の撮像装置と同様、一般的な半導体製造プロセスを用いて製造することができる。特に、半導体基板 62 と

してシリコン基板を用いる場合には、種々のシリコン半導体プロセスを利用することによって撮像装置を製造することができる。

[0128] なお、上述の実施形態では、増幅トランジスタ42、アドレストランジスタ44およびリセットトランジスタ46の各々がNチャンネルMOSである例を説明した。しかしながら、本開示の実施形態におけるトランジスタは、NチャンネルMOSに限定されない。増幅トランジスタ42、アドレストランジスタ44およびリセットトランジスタ46は、PチャンネルMOSであってもよい。また、これらの全てがNチャンネルMOSまたはPチャンネルMOSのいずれかに統一されている必要はない。トランジスタとして、FETのほか、バイポーラトランジスタも用い得る。

[0129] また、上述の実施形態では画素電極が検出すべき電荷を捕集する形態を有する撮像装置を説明した。しかし、撮像装置は、画素電極のかわりに半導体基板に設けられた不純物拡散領域を備え、不純物拡散領域が光電変換層で生成した正孔-電子対の一方を検出すべき電荷として捕集してもよい。

産業上の利用可能性

[0130] 本開示の撮像装置は、可視領域および近赤外領域において画像を取得することが可能な種々の撮像装置に好適に用いることができる。特に、高速動作、高フレームレートの撮像装置および／または高精細で高画素数の撮像装置、微小な画素サイズの撮像装置に好適に用いることができる。

符号の説明

[0131]	10	電圧供給回路
	20	単位画素セル
	22	蓄積制御線
	23	電源線
	24	垂直信号線
	25	アドレス信号線
	26	リセット信号線
	27	フィードバック線

- 3 0 光電変換部
- 3 2 画素電極
- 3 8 対向電極
- 3 9 光電変換層
- 4 0 信号検出回路
- 4 1 電荷蓄積ノード
- 4 2 増幅トランジスタ
- 4 2 g, 4 4 g, 4 6 g ゲート絶縁層
- 4 2 e, 4 4 e, 4 6 e ゲート電極
- 4 4 アドレストランジスタ
- 4 6 リセットトランジスタ
- 5 2 垂直走査回路
- 5 4 水平信号読出し回路
- 5 6 カラム信号処理回路
- 5 8 負荷回路
- 5 9 反転増幅器
- 6 1 基板
- 6 2 半導体基板
- 6 2 a ~ 6 2 e 不純物領域
- 6 2 s 素子分離領域
- 6 3 A ~ 6 3 C 層間絶縁層
- 6 5 A, 6 5 B コンタクトプラグ
- 6 6 A, 6 8 A, 6 8 B 配線
- 6 7 A ~ 6 7 C プラグ
- 7 2 保護層
- 7 4 マイクロレンズ
- 1 0 0 撮像装置
- 1 0 1 電子ブロック層

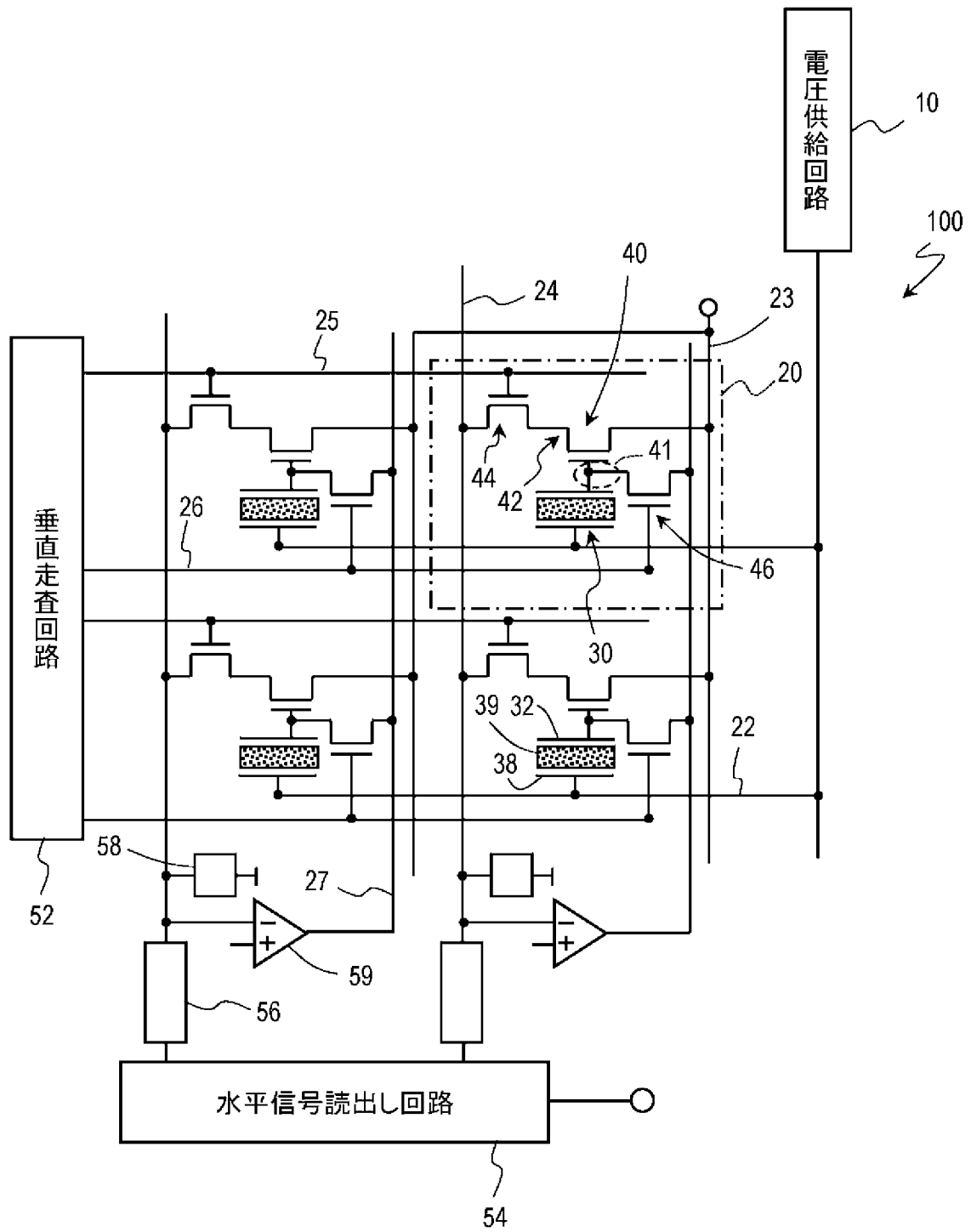
- 1 0 3 正孔ブロック層
- 1 0 5 半導体型カーボンナノチューブ
- 1 0 6 電荷分離材料
- 1 1 0 伝導帯
- 1 1 1 価電子帯
- 1 1 3 真空準位
- 1 5 0 半導体型カーボンナノチューブ
- 1 9 6 電荷分離材料
- 5 0 1, 5 1 1, 5 1 2 位置

請求の範囲

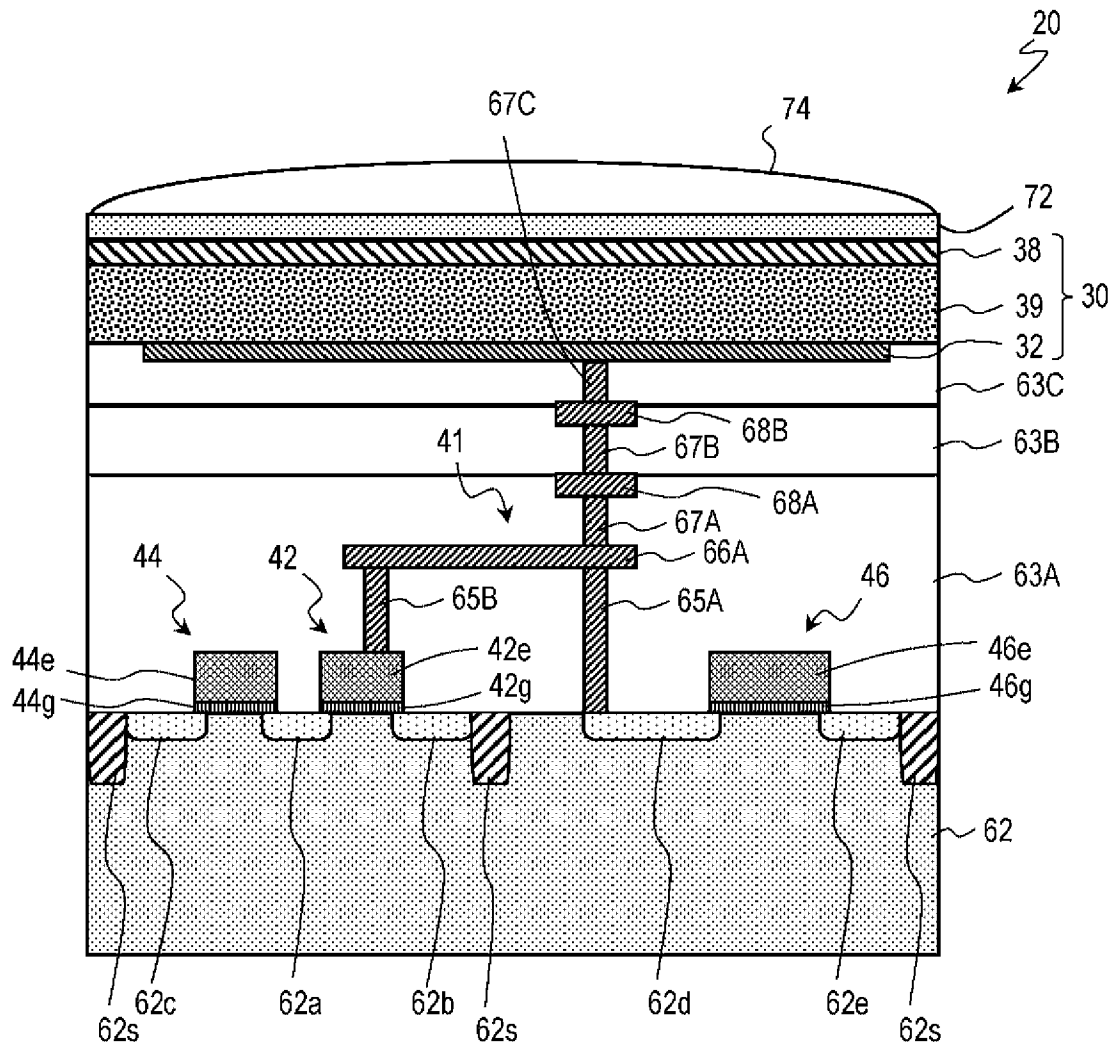
- [請求項1] 1次元または2次元に配列された複数の画素を備えた撮像装置であって、
各画素は、
前記複数の画素間で電氣的に接続された電極と、
前記画素ごとに区画された電荷捕集部と、
前記電極と前記電荷捕集部との間に位置し、前記複数の画素間でつながっている光電変換層と、を備え、
前記光電変換層は、半導体型カーボンナノチューブと、前記半導体型カーボンナノチューブよりも大きな電子親和力を持つ第1の物質および前記半導体型カーボンナノチューブよりも小さなイオン化ポテンシャルを持つ第2の物質のうち的一方と、を含む、撮像装置。
- [請求項2] 前記光電変換層は、前記第1の物質を含み、前記電荷捕集部は、負電荷を捕集する請求項1に記載の撮像装置。
- [請求項3] 前記光電変換層は、前記第2の物質を含み、前記電荷捕集部は、正電荷を捕集する請求項1に記載の撮像装置。
- [請求項4] 前記光電変換層を支持する半導体基板を更に備え、
前記各画素は前記半導体基板に設けられており、前記電荷捕集部と電氣的に接続された電荷検出用トランジスタをさらに含む、請求項1から3のいずれかに記載の撮像装置。
- [請求項5] 前記光電変換層において、前記半導体型カーボンナノチューブと、前記第1の物質および前記第2の物質のうち的一方とは互いに分散している、請求項1から4のいずれかに記載の撮像装置。
- [請求項6] 前記電荷捕集部は、前記半導体基板に形成された不純物拡散領域である請求項4に記載の撮像装置。
- [請求項7] 前記電荷捕集部は、前記半導体基板上に位置する電極である、請求項4に記載の撮像装置。
- [請求項8] 前記第1の物質は、フラーレン骨格を有する分子である請求項2に

記載の撮像装置。

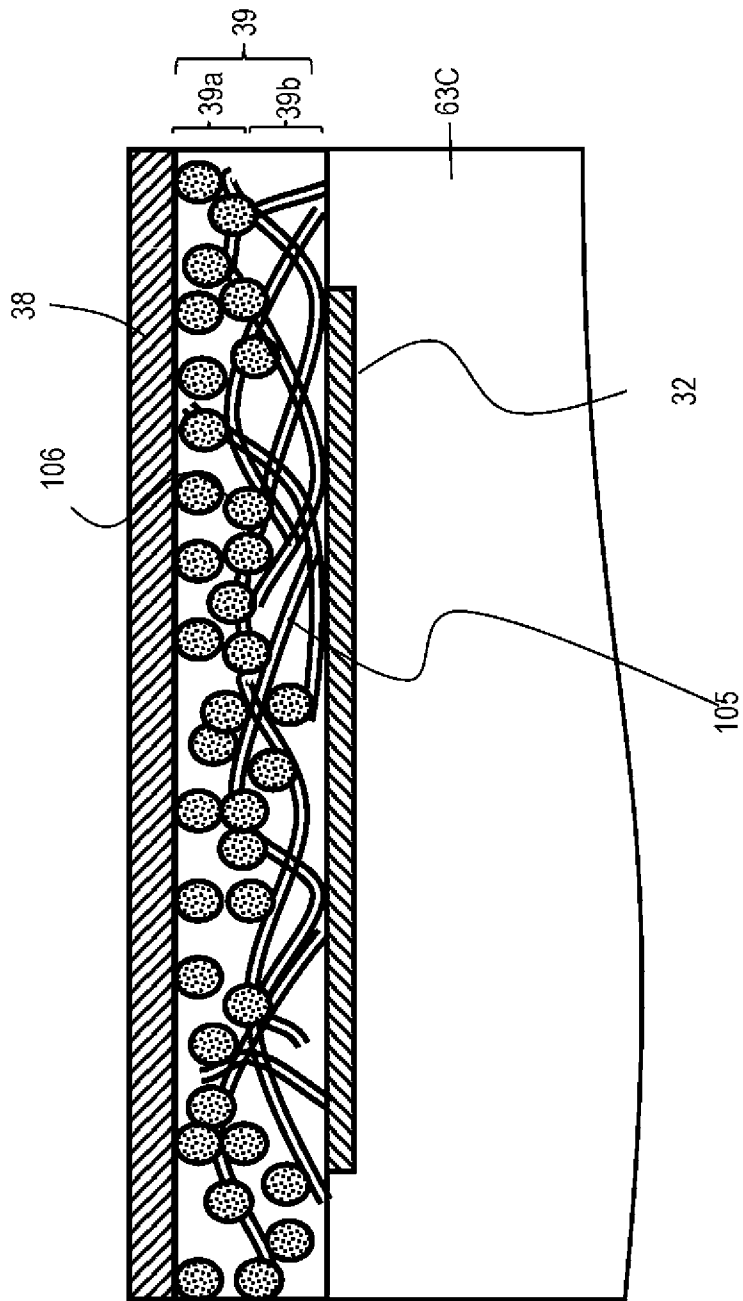
[図1]



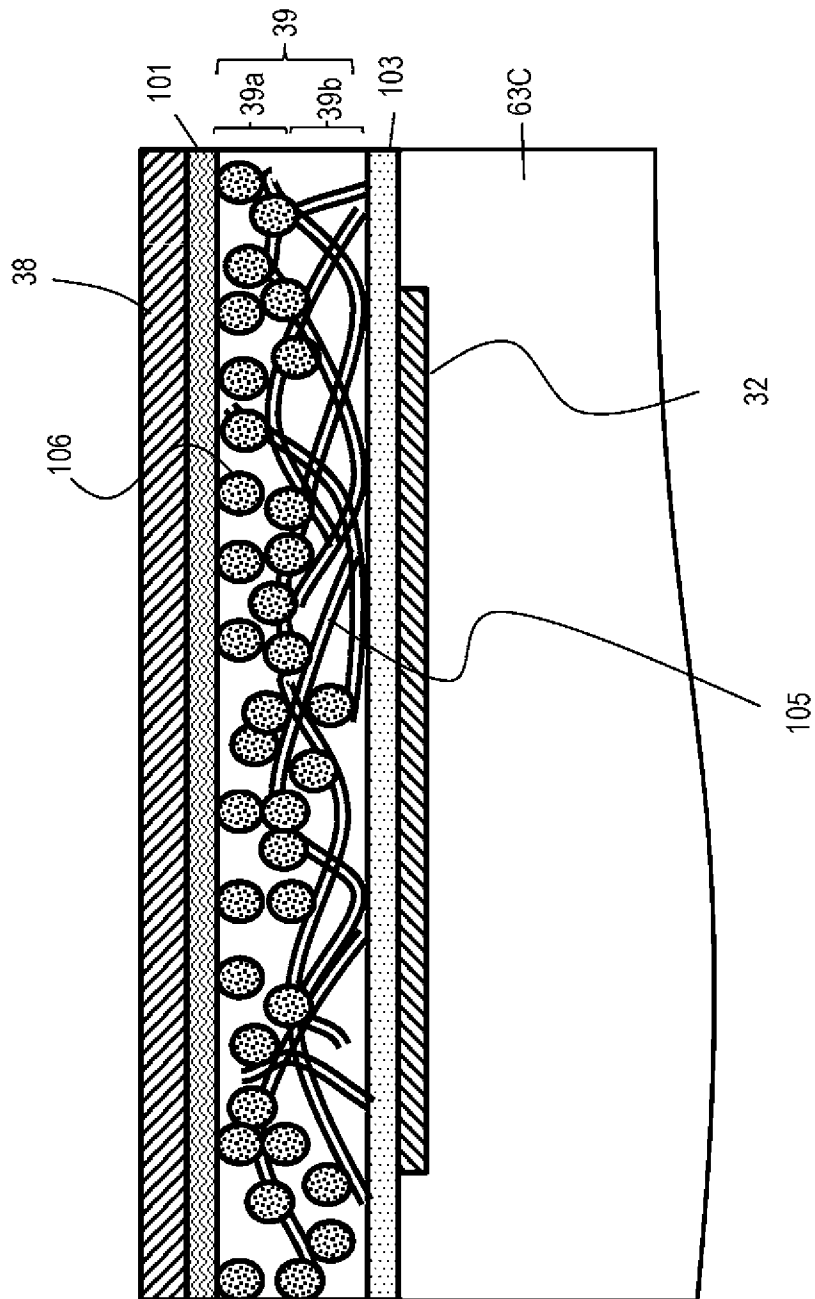
[図2]



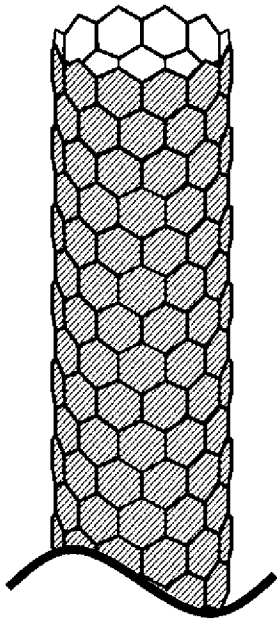
[3A]



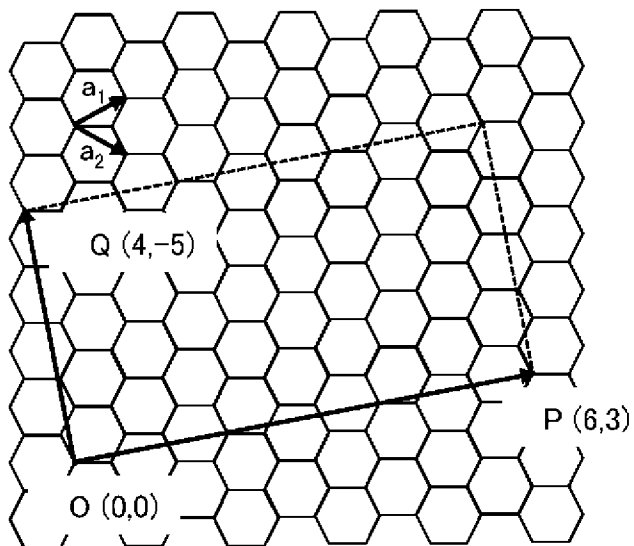
[3B]



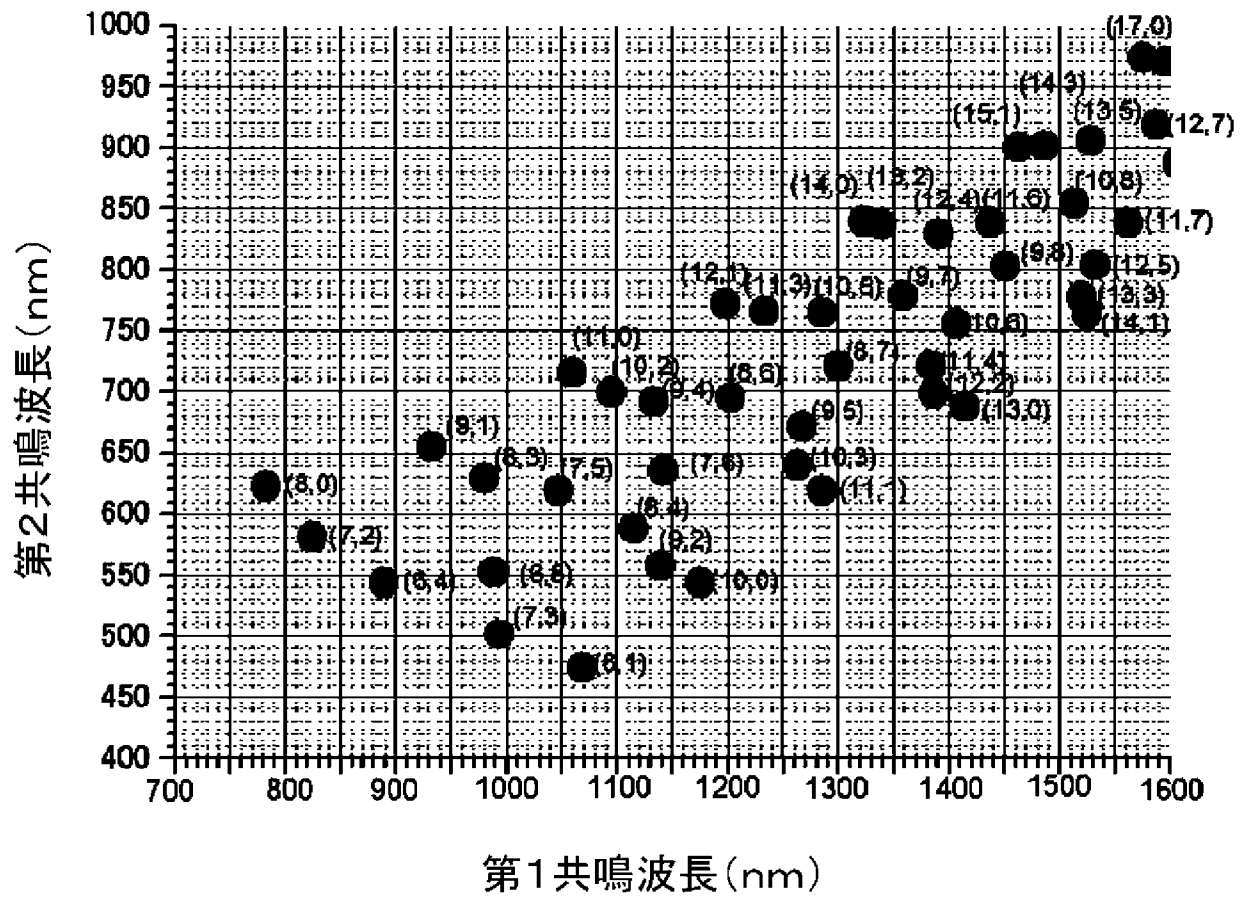
[図4A]



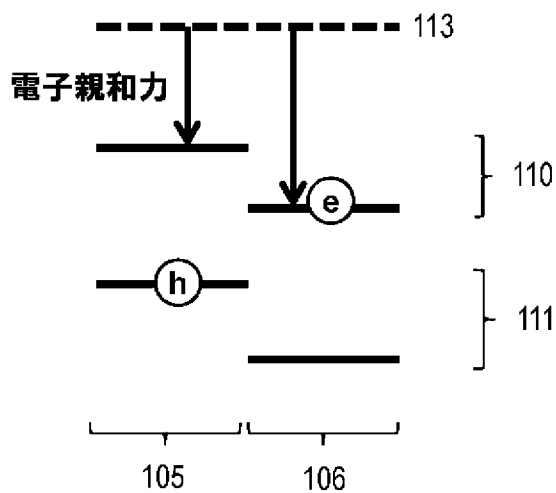
[図4B]



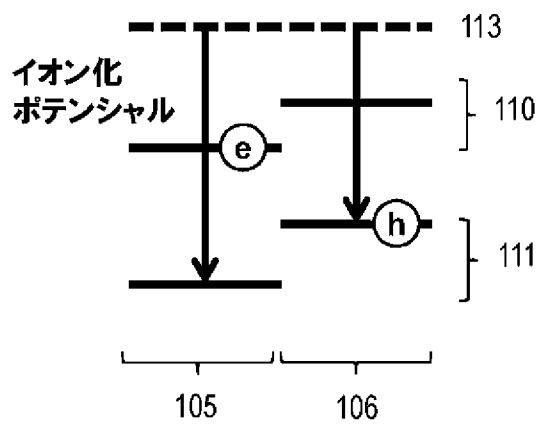
[図5]



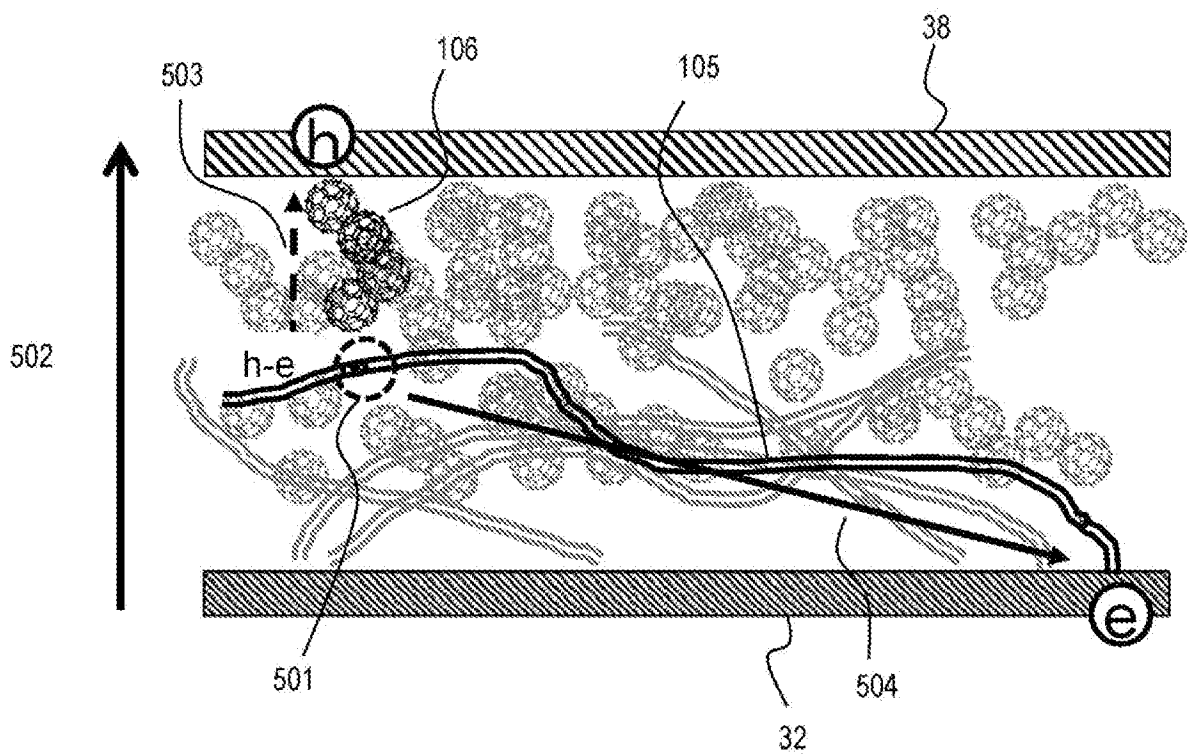
[図6A]



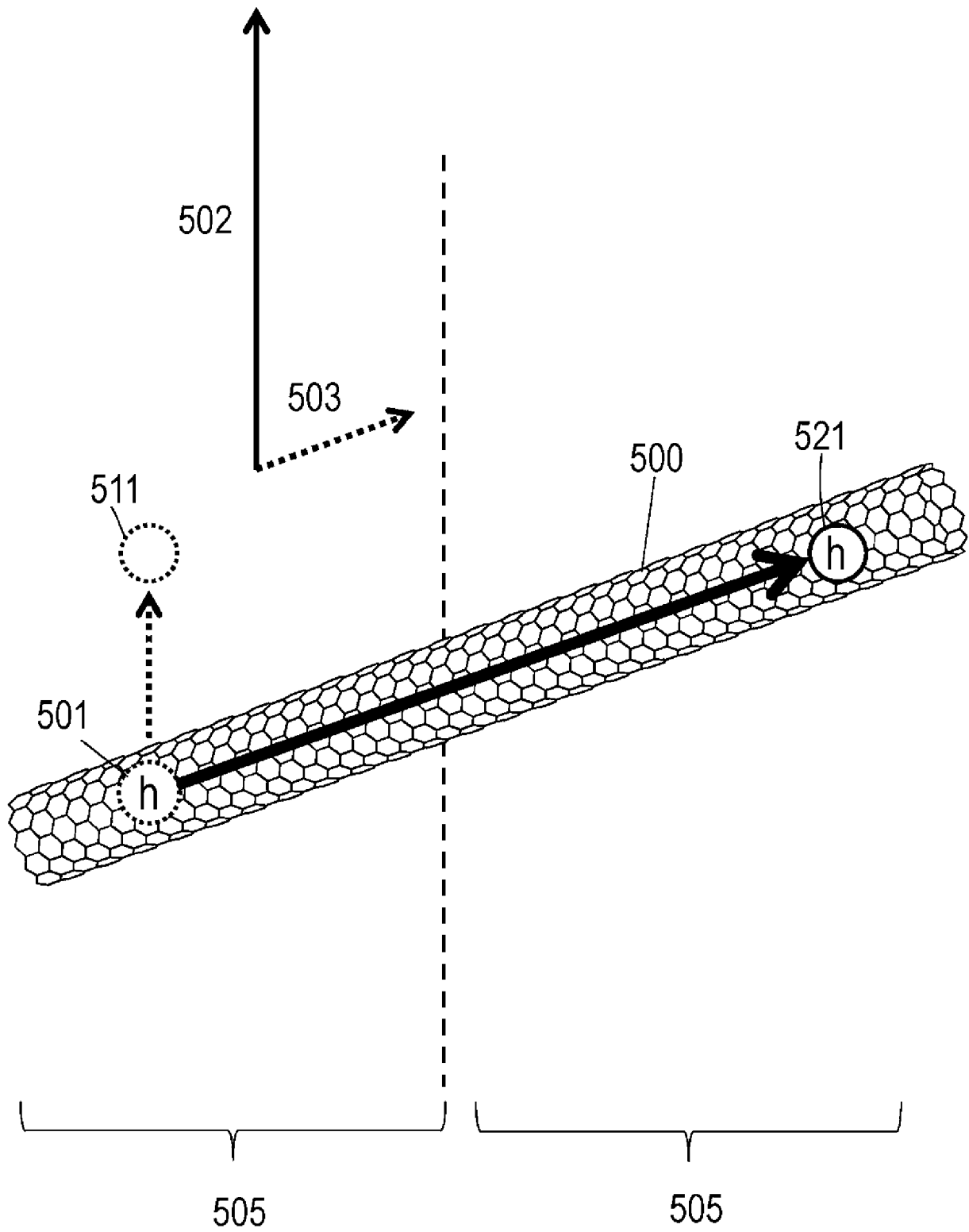
[図6B]



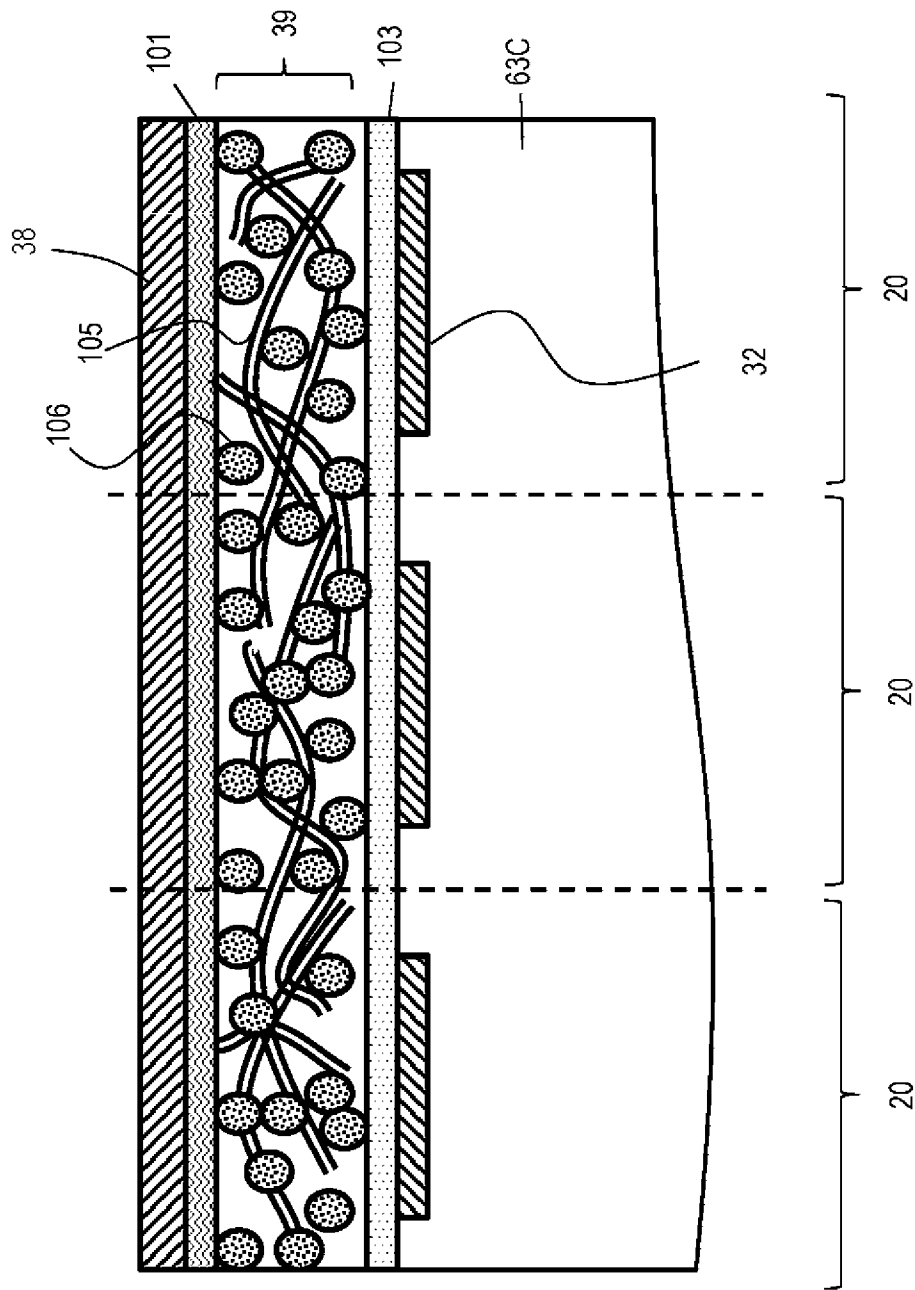
[図7]



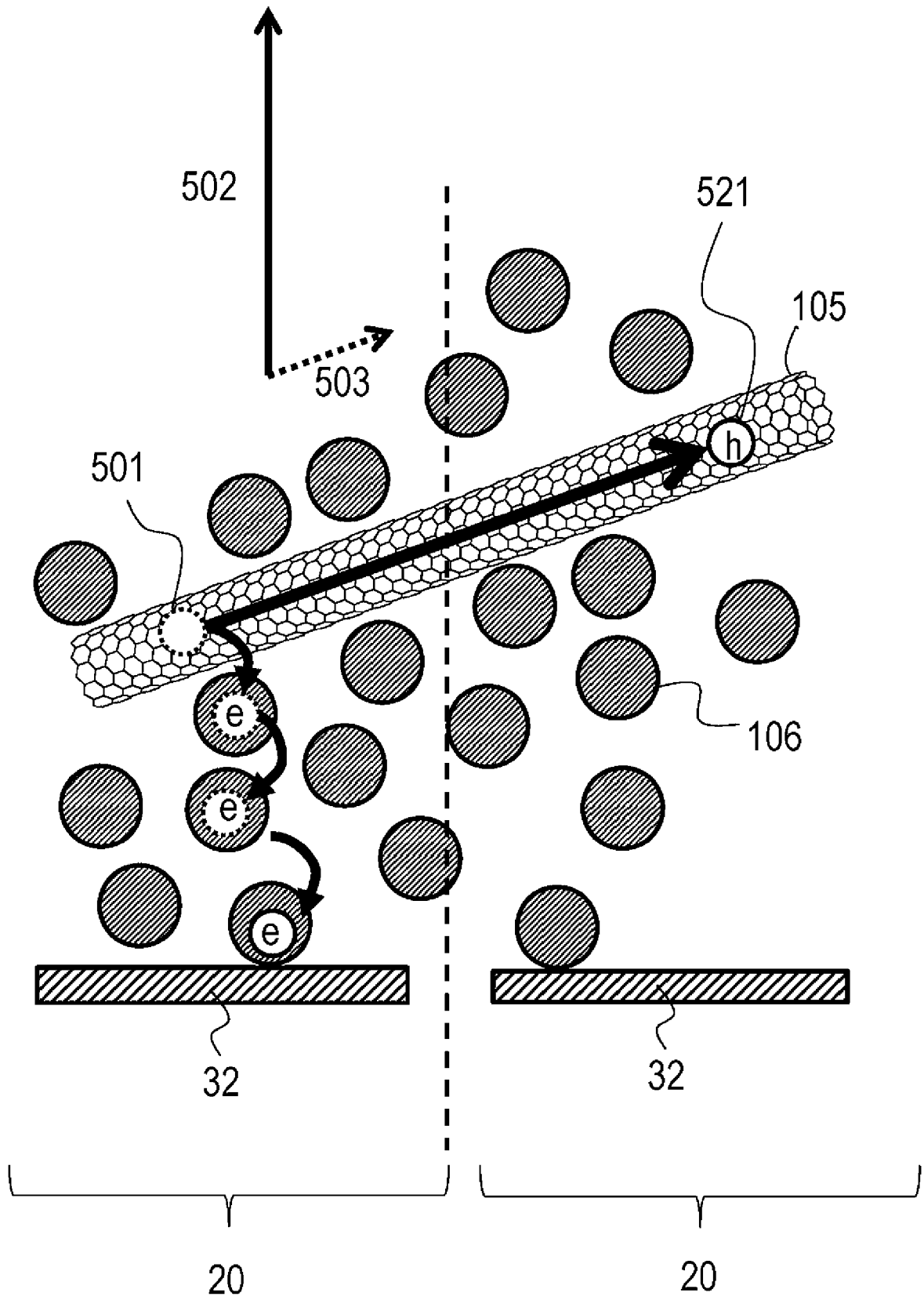
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/002917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L27/146(2006.01)i, B82Y5/00(2011.01)i, H01L31/10(2006.01)i, H04N5/369(2011.01)i
 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)
H01L27/14-148, B82Y5/00, H01L27/30, H01L31/08-119, H01L51/42-48, H04N5/369

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-520262 A (The Regents of the University of Michigan), 14 July 2011 (14.07.2011), paragraphs [0040] to [0043], [0047] to [0119]; fig. 1A to 16B & WO 2010/036397 A2 paragraphs [0038] to [0041], [0081] to [0154] & US 2009/0267060 A1 & KR 10-2011-0014173 A & CN 102057499 A	1-8
Y	JP 2013-156463 A (Fujifilm Corp.), 15 August 2013 (15.08.2013), paragraphs [0022] to [0026]; fig. 1 & WO 2013/114824 A1 & US 2014/0339665 A1 paragraphs [0034] to [0038]	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 17 August 2016 (17.08.16)	Date of mailing of the international search report 30 August 2016 (30.08.16)
--	---

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/JP2016/002917

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013/0082234 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIO), 04 April 2013 (04.04.2013), (Family: none)	1-8
A	A.J.FERGUSON et al, Photoinduced energy and charge transfer in P3HT:SWNT composites, Journal of Physical Chemistry Letters, 2010.08, Vol.1, Issue.15, pp.2406-2411	1-8
A	D.J.BINDL et al, Efficiently harvesting excitons from electronic type-controlled semiconducting carbon nanotube films, Nano Letters, 2011.02, Vol.11, Issue.2, pp.455-460	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L27/146(2006.01)i, B82Y5/00(2011.01)i, H01L31/10(2006.01)i, H04N5/369(2011.01)i

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））

Int.Cl. H01L27/14-148, B82Y5/00, H01L27/30, H01L31/08-119, H01L51/42-48, H04N5/369

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

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	JP 2011-520262 A（ザ・リージェンツ・オブ・ザ・ ユニバーシティ・オブ・ミシガン）2011.07.14, 段落[0040]－[0043], [0047]－[0119]及び図1 A－16 B & WO 2010/036397 A2, 段落[0038]－[0041], [0081]－[0154] & US 2009/0267060 A1 & KR 10-2011-0014173 A & CN 102057499 A	1－8
Y	JP 2013-156463 A（富士フイルム株式会社）2013.08.15, 段落[0022]－[0026]及び図1 & WO 2013/114824 A1 & US 2014/0339665 A1, 段落[0034]－[0038]	1－8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 17.08.2016	国際調査報告の発送日 30.08.2016
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 安田 雅彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3514
	5 F 9447

C (続き) . 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
A	US 2013/0082234 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIO) 2013.04.04 (ファミリーなし)	1 - 8
A	A. J. FERGUSON et al, Photoinduced energy and charge transfer in P3HT:SWNT composites, Journal of Physical Chemistry Letters, 2010.08, Vol. 1, Issue. 15, pp. 2406-2411	1 - 8
A	D. J. BINDL et al, Efficiently harvesting excitons from electronic type-controlled semiconducting carbon nanotube films, Nano Letters, 2011.02, Vol. 11, Issue. 2, pp. 455-460	1 - 8