

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月24日(24.08.2023)



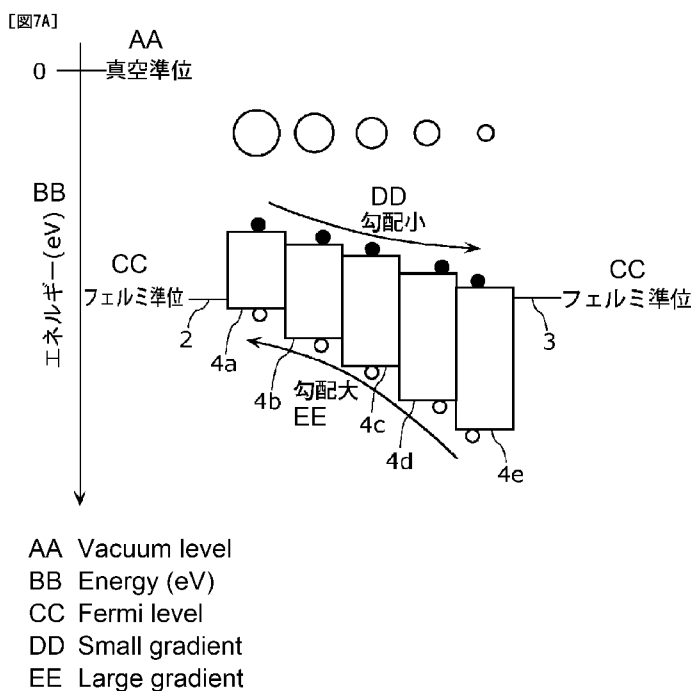
(10) 国際公開番号

WO 2023/157531 A1

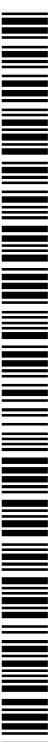
- (51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) *H01L 27/146* (2006.01) 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/001179 (72) 発明者: 町田 真一 (MACHIDA Shinichi), 穴戸 三四郎 (SHISHIDO Sanshiro), 松川 望 (MATSUKAWA Nozomu).
- (22) 国際出願日: 2023年1月17日(17.01.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (KAMATA Kenji 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).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
- (30) 優先権データ:
特願 2022-022315 2022年2月16日(16.02.2022) 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

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND IMAGING DEVICE

(54) 発明の名称: 光電変換素子および撮像装置



(57) Abstract: This photoelectric conversion element comprises: a photoelectric conversion layer; a first electrode for collecting holes generated in the photoelectric conversion layer as signal charges; and a second electrode for collecting electrons generated in the photoelectric conversion layer. The photoelectric conversion layer includes three or more quantum dot layers that are laminated on one another. The three or more quantum dot layers each include quantum dots and surface-modifying ligands for modifying the surface of the quantum dots. For at



WO 2023/157531 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, 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, ME, 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))

least one combination among combinations of two adjacent quantum dot layers among the three or more quantum dot layers, the bandgap energy of a quantum dot layer closer to the first electrode is lower than the bandgap energy of a quantum dot layer closer to the second electrode. In each interface between one of the three or more quantum dot layers and a corresponding one of the quantum dot layers adjacent to said one of the three or more quantum dot layers, at least one of the following formulae (1) and (2) is satisfied. (1): $E_{i+1}^{CBM} - E_i^{CBM} \geq 0$ (2): $E_{i+1}^{VBM} - E_i^{VBM} \geq 0$

(57) 要約: 光電変換素子は、光電変換層と、光電変換層で発生する正孔を信号電荷として捕集する第1電極と、光電変換層で発生する電子を捕集する第2電極と、を備える。光電変換層は、互いに積層された3層以上の量子ドット層を含み、3層以上の量子ドット層の各々は、量子ドット、および量子ドットの表面を修飾する表面修飾配位子を含む。3層以上の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層の組み合わせのうち少なくとも1つの組み合わせにおいて、第1電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、第2電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さい。3層以上の量子ドット層の各々と3層以上の量子ドット層の各々に隣接する量子ドット層との間の界面において、下記式(1)および下記式(2)のうち少なくとも一方が満たされる。 $E_{i+1}^{CBM} - E_i^{CBM} \geq 0$ (1) $E_{i+1}^{VBM} - E_i^{VBM} \geq 0$ (2)

明 細 書

発明の名称：光電変換素子および撮像装置

技術分野

[0001] 本開示は、光電変換素子および撮像装置に関する。

背景技術

[0002] 量子サイズ効果を利用した半導体量子ドットを光電変換材料として用いた光電変換素子の研究が盛んに行われている。半導体量子ドットとは、数ナノメートルサイズの半導体微結晶であるナノ結晶のことをさす。このナノ結晶内に電子、正孔および励起子が閉じ込められることでエネルギー状態が離散化され、粒子サイズに依存したエネルギーシフトが現れることを量子サイズ効果とよぶ。ナノ結晶である半導体量子ドットのバンドギャップエネルギーは、粒子サイズが小さいほどバルク結晶のバンドギャップエネルギーより大きくなるため、吸収末端波長が短波長側にシフトする。つまり、同一の半導体材料でありながら粒子サイズを制御することで、バルク結晶の吸収末端波長を上限とした所望の任意の波長に光吸収波長を設計することが可能となる。以下では、「半導体量子ドット」を単に「量子ドット」と称する場合がある。光電変換材料として量子ドットを用いる場合、用途に合わせてその感度波長領域が広がることが望ましい。

[0003] 非特許文献1は、粒子サイズの異なる複数の量子ドットを積層して光電変換層を構成することで感度波長領域を広帯域化できる太陽電池を開示している。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1: Bo Hou et al., "Highly Monodispersed PbS Quantum Dots for Outstanding Cascaded-Junction Solar Cells", ACS Energy Letters, American

Chemical Society, 2016年, Vol. 1, pp 834-839

非特許文献2: Patrick R. Brown et al., "Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange", ACS Nano, American Chemical Society, 2014年, Vol. 8, No. 6, pp5863-5872

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記非特許文献1には、光電変換材料として量子ドットを用いた場合の、感度波長の広帯域化についての開示はあるものの、撮像装置等の光電変換層に量子ドットを用いる場合にあって重要な感度、暗電流および応答速度に対する適切な積層構造に対する開示はない。例えば、撮像装置では、感度および暗電流がシグナル／ノイズ（S／N）比に直結する。また、撮像装置に用いられる光電変換素子に求められる応答速度も太陽電池の応答速度に比べて速い。

[0006] 本開示は、量子ドットを光電変換層に用いた場合において、感度波長領域の拡大と感度の向上とを両立することが可能な光電変換素子および撮像装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一態様に係る光電変換素子は、光電変換層と、前記光電変換層で発生する正孔を信号電荷として捕集する第1電極と、前記光電変換層を挟んで前記第1電極と対向し、前記光電変換層で発生する電子を捕集する第2電極と、を備える。前記光電変換層は、互いに積層された3層以上の量子ドット層を含み、前記3層以上の量子ドット層の各々は、量子ドットおよび前記量子ドットの表面を修飾する表面修飾配位子を含む。前記3層以上の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層の組み合わせのうちの少なくとも

も1つの組み合わせにおいて、前記第1電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、前記第2電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さい。前記3層以上の量子ドット層の各々と前記3層以上の量子ドット層の各々に隣接する量子ドット層との間の界面におけるエネルギーの関係は、下記式(1)および下記式(2)のうちの少なくとも一方を満たす。

$$[0008] \quad E_{i+1}^{\text{CBM}} - E_i^{\text{CBM}} \geq 0 \quad (1)$$

$$E_{i+1}^{\text{VBM}} - E_i^{\text{VBM}} \geq 0 \quad (2)$$

[0009] ただし、 E_i^{CBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーであり、 E_{i+1}^{CBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*+1番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーであり、 E_i^{VBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーであり、 E_{i+1}^{VBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*+1番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーである。

[0010] 本開示の一態様に係る光電変換素子は、光電変換層と、前記光電変換層で発生する電子を信号電荷として捕集する第1電極と、前記光電変換層を挟んで前記第1電極と対向し、前記光電変換層で発生する正孔を捕集する第2電極と、を備える。前記光電変換層は、互いに積層された3層以上の量子ドット層を含み、前記3層以上の量子ドット層の各々は量子ドットを含む。前記3層以上の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層の組み合わせのうちの少なくとも1つの組み合わせにおいて、前記第1電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、前記第2電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さい。前記3層以上の量子ドット層の各々と前記3層以上の量子ドット層の各々に隣接する量子ドット層との間の界面におけるエネルギーの関係は、下記式(4)および下記式(5)のうちの少なくとも一方を満たす。

$$[0011] \quad E_i^{\text{CBM}} - E_{i+1}^{\text{CBM}} \geq 0 \quad (4)$$

$$E_i^{\text{VBM}} - E_{i+1}^{\text{VBM}} \geq 0 \quad (5)$$

[0012] ただし、 E_i^{CBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーであり、 E_{i+1}^{CBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*+1番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーであり、 E_i^{VBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーであり、 E_{i+1}^{VBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*+1番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーである。

[0013] また、本開示の一態様に係る撮像装置は、各々が上記光電変換素子を含む複数の画素と、前記第1電極に接続される信号読み出し回路と、前記第2電極に電圧を供給する電圧供給回路と、を備える。

発明の効果

[0014] 本開示の一態様によれば、感度波長領域の拡大と感度の向上とを両立することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、実施の形態1に係る光電変換素子の構成を模式的に示す断面図である。

[図2A]図2Aは、実施の形態1に係る別の例の光電変換素子の構成を模式的に示す断面図である。

[図2B]図2Bは、図2Aに示される光電変換素子のエネルギーダイアグラムの一例を示す図である。

[図3]図3は、実施の形態1に係る光電変換層のエネルギーダイアグラムの一例を示す図である。

[図4A]図4Aは、隣接する2つの量子ドット層の界面でのエネルギー障壁を説明するための図である。

[図4B]図4Bは、隣接する2つの量子ドット層の界面でのエネルギー障壁を

説明するための別の図である。

[図5]図5は、実施の形態2に係る光電変換層のエネルギーダイアグラムの一例を示す図である。

[図6]図6は、実施の形態3に係る光電変換層のエネルギーダイアグラムの一例を示す図である。

[図7A]図7Aは、実施の形態4に係る光電変換層のエネルギーダイアグラムの一例を示す図である。

[図7B]図7Bは、実施の形態4に係る各量子ドット層の吸収スペクトルの例を模式的に示す図である。

[図7C]図7Cは、実施の形態4に係る光電変換層内における、各量子ドット層の吸収ピーク波長を含む光の吸収を説明するための図である。

[図7D]図7Dは、別の光電変換層内における、各量子ドット層の吸収ピーク波長を含む光の吸収を説明するための図である。

[図8]図8は、実施の形態5に係る光電変換層のエネルギーダイアグラムの一例を示す図である。

[図9]図9は、実施の形態6に係る撮像装置の回路構成の一例を示す図である。

[図10]図10は、実施の形態6に係る撮像装置中の画素のデバイス構造を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] (本開示の概要)

本開示の一態様に係る光電変換素子は、光電変換層と、前記光電変換層で発生する正孔を信号電荷として捕集する第1電極と、前記光電変換層を挟んで前記第1電極と対向し、前記光電変換層で発生する電子を捕集する第2電極と、を備える。前記光電変換層は、互いに積層された3層以上の量子ドット層を含み、前記3層以上の量子ドット層の各々は、量子ドットおよび前記量子ドットの表面を修飾する表面修飾配位子を含む。前記3層以上の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層の組み合わせのうち少なくとも

も1つの組み合わせにおいて、前記第1電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、前記第2電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さい。前記3層以上の量子ドット層の各々と前記3層以上の量子ドット層の各々に隣接する量子ドット層との間の界面におけるエネルギーの関係は、下記式(1)および下記式(2)のうちの少なくとも一方を満たす。

$$[0017] \quad E_{i+1}^{\text{CBM}} - E_i^{\text{CBM}} \geq 0 \quad (1)$$

$$E_{i+1}^{\text{VBM}} - E_i^{\text{VBM}} \geq 0 \quad (2)$$

[0018] たゞし、 E_i^{CBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーであり、 E_{i+1}^{CBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*+1番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーであり、 E_i^{VBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーであり、 E_{i+1}^{VBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*+1番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーである。

[0019] このように、式(1)および式(2)の少なくとも一方が満たされることで、正孔および電子の少なくとも一方の輸送に対するエネルギー障壁とならないように3層以上の量子ドット層が積層される。そのため、光電変換によって生成された電荷が特定の量子ドット層間の界面に蓄積されることを抑制することができる。よって、光電変換素子の感度を向上できる。

[0020] また、少なくとも1つの隣接する2つの量子ドット層の組み合わせにおいて、第1電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーが、第2電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さいことで、隣接する2つの量子ドット層のうち第1電極に近い量子ドット層の吸収ピーク波長の光が、第2電極に近い量子ドット層で吸収されにくくなる。その結果、信号電荷が捕集される第1電極に近い量子ドット層で光電変換が生じやすくなり、第1電極が信号電荷を捕集しやすくなる。よって、光電変換素子の感

度を向上できる。また、3層以上の量子ドット層が、バンドギャップエネルギーの異なる隣接する2つの量子ドット層の組み合わせを含むことになるため、異なる吸収ピーク波長を有する量子ドット層が積層される。そのため、光電変換素子の感度波長領域を拡大できる。

[0021] 以上により、本態様に係る光電変換素子は、感度波長領域の拡大と感度の向上とを両立することができる。

[0022] また、例えば、前記界面におけるエネルギーの関係は、前記式(1)および前記式(2)の両方を満たしてもよい。

[0023] これにより、正孔および電子の両方の輸送に対するエネルギー障壁とならないように3層以上の量子ドット層が積層される。よって、光電変換素子の感度をさらに向上できる。

[0024] また、例えば、前記界面におけるエネルギーの関係は、下記式(3)を満たしてもよい。

$$[0025] E_i^{\text{VBM}} - E_{i+1}^{\text{CBM}} > 0 \quad (3)$$

[0026] これにより、隣接する2つの量子ドット層の界面に熱励起に対するエネルギー障壁が設けられることになるため、光の入射とは関係なく熱励起によって正孔と電子との対が生成することが抑制される。よって、光電変換素子の暗電流を抑制できる。

[0027] また、本開示の一態様に係る光電変換素子は、光電変換層と、前記光電変換層で発生する電子を信号電荷として捕集する第1電極と、前記光電変換層を挟んで前記第1電極と対向し、前記光電変換層で発生する正孔を捕集する第2電極と、を備える。前記光電変換層は、互いに積層された3層以上の量子ドット層を含み、前記3層以上の量子ドット層の各々は量子ドットを含む。前記3層以上の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層の組み合わせのうち少なくとも1つの組み合わせにおいて、前記第1電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、前記第2電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さい。前記3層以上の量子ドット層の各々と前記3層以上の量子ドット層の各々に隣接する量子ドット層との

間の界面におけるエネルギーの関係は、下記式（４）および下記式（５）のうち少なくとも一方を満たす。

$$[0028] \quad E_i^{\text{CBM}} - E_{i+1}^{\text{CBM}} \geq 0 \quad (4)$$

$$E_i^{\text{VBM}} - E_{i+1}^{\text{VBM}} \geq 0 \quad (5)$$

[0029] ただし、 E_i^{CBM} は、前記３層以上の量子ドット層のうち前記第１電極から数えて i 番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーであり、 E_{i+1}^{CBM} は、前記３層以上の量子ドット層のうち前記第１電極から数えて $i+1$ 番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーであり、 E_i^{VBM} は、前記３層以上の量子ドット層のうち前記第１電極から数えて i 番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーであり、 E_{i+1}^{VBM} は、前記３層以上の量子ドット層のうち前記第１電極から数えて $i+1$ 番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーである。

[0030] このように、式（４）および式（５）の少なくとも一方が満たされることで、正孔および電子の少なくとも一方の輸送に対するエネルギー障壁とならないように３層以上の量子ドット層が積層される。そのため、光電変換によって生成された電荷が特定の量子ドット層間の界面に蓄積されることを抑制することができる。よって、光電変換素子の感度を向上できる。

[0031] また、少なくとも１つの隣接する２つの量子ドット層の組み合わせにおいて、第１電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、第２電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さいことで、隣接する２つの量子ドット層のうち第１電極に近い量子ドット層の吸収ピーク波長の光が、第２電極に近い量子ドット層で吸収されにくくなる。その結果、信号電荷が捕集される第１電極に近い量子ドット層で光電変換が生じやすくなり、第１電極が信号電荷を捕集しやすくなる。よって、光電変換素子の感度を向上できる。また、３層以上の量子ドット層が、バンドギャップエネルギーの異なる隣接する２つの量子ドット層の組み合わせを含むことになるため、異なる吸収ピーク波長を有する量子ドット層が積層される。そのため、光電変換素子の感度波長領域を拡大できる。

[0032] 以上により、本態様に係る光電変換素子は、感度波長領域の拡大と感度の向上とを両立することができる。

[0033] また、例えば、前記界面におけるエネルギーの関係は、前記式（４）および前記式（５）の両方を満してもよい。

[0034] これにより、正孔および電子の両方の輸送に対するエネルギー障壁とならないように３層以上の量子ドット層が積層される。よって、光電変換素子の感度をさらに向上できる。

[0035] また、例えば、前記界面におけるエネルギーの関係は、下記式（６）を満してもよい。

$$[0036] E_{i+1}^{VBM} - E_i^{CBM} > 0 \quad (6)$$

[0037] これにより、隣接する２つの量子ドット層の界面に熱励起に対するエネルギー障壁が設けられることになるため、光の入射とは関係なく熱励起によって正孔と電子との対とが生成することが抑制される。よって、光電変換素子の暗電流を抑制できる。

[0038] また、例えば、前記３層以上の量子ドット層において、前記信号電荷に対するポテンシャル勾配は、前記信号電荷の逆極性の電荷に対するポテンシャル勾配と同等以上であってもよい。

[0039] これにより、信号電荷の捕集が高速化し、信号電荷に対する応答性を高めた光電変換素子を実現できる。

[0040] また、例えば、前記３層以上の量子ドット層における隣接する２つの量子ドット層のうち、前記第２電極に近い量子ドット層に含まれる前記量子ドットの粒子径は、前記第１電極に近い量子ドット層に含まれる前記量子ドットの粒子径よりも小さくてもよい。言い換えると、前記３層以上の量子ドット層のそれぞれに含まれる前記量子ドットの粒子径は、前記第１電極側から順に小さくてもよい。

[0041] これにより、隣接する２つの量子ドット層の全ての組み合わせにおいて、第１電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーが、第２電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さい３層以上の量子ド

ット層を容易に実現できる。

[0042] また、例えば、前記3層以上の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層のうち、前記第2電極に近い量子ドット層の吸収ピーク波長は、前記第1電極に近い量子ドット層の吸収ピーク波長よりも短くてもよい。言い換えると、前記3層以上の量子ドット層のそれぞれの吸収ピーク波長は、前記第1電極側から順に小さくなくてもよい。

[0043] 量子ドット層は、吸収ピーク波長の短波長側にも吸収波長領域を有するが、このような3層以上の量子ドット層の構成により、全ての隣接する2つの量子ドット層の組み合わせにおいて、第1電極に近い量子ドット層の吸収ピーク波長の光が、第2電極に近い量子ドット層で吸収されにくくなる。よって、光電変換素子の感度をより向上できる。

[0044] また、例えば、前記3層以上の量子ドット層の各々は、前記量子ドットの表面を修飾する表面修飾配位子をさらに含み、前記3層以上の量子ドット層のうちの少なくとも2層に含まれる前記表面修飾配位子は互いに異なってもよい。

[0045] これにより、表面修飾配位子の種類によって量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーを調整できるため、容易に所望のエネルギーバンドを有する量子ドット層を実現できる。

[0046] また、例えば、前記3層以上の量子ドット層の各々は、前記量子ドットの表面を修飾する表面修飾配位子をさらに含み、前記3層以上の量子ドット層のうちの少なくとも2層に含まれる前記表面修飾配位子の密度が互いに異なってもよい。

[0047] これにより、表面修飾配位子の密度によって量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーを調整できるため、容易に所望のエネルギーバンドを有する量子ドット層を実現できる。

[0048] また、例えば、前記量子ドットは、CdSe、CdS、PbS、PbSe、PbTe、ZnO、ZnS、Cu₂ZnSnS₄、Cu₂S、CuInSe₂、AgInS₂、AgInTe₂、CdSnAs₂、ZnSnAs₂、ZnSn

Sb_2 、 Bi_2S_3 、 Ag_2S 、 Ag_2Te 、 $AgBiS_2$ 、 $AgAuS$ 、 $HgTe$ 、 $CdHgTe$ 、 Ge 、 $GeSn$ 、 $InAs$ および $InSb$ からなる群から選択される少なくとも1つを含んでいてもよい。

[0049] これらを組み合わせることにより、可視光から赤外光にわたる広い波長範囲で光電変換素子の感度波長を任意に制御できる。

[0050] また、本開示の一態様に係る撮像装置は、それぞれが上記光電変換素子を含む複数の画素と、前記第1電極に接続される信号読み出し回路と、前記第2電極に電圧を供給する電圧供給回路と、を備える。

[0051] これにより、撮像装置は、上記光電変換素子を有するため、感度波長領域の拡大と感度の向上とを両立することができる。

[0052] 以下、本開示の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

[0053] なお、以下で説明する実施の形態は、いずれも包括的または具体的な例を示すものである。以下の実施の形態で示される数値、形状、構成要素、構成要素の配置位置および接続形態、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。また、以下の本実施の形態における構成要素のうち、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。また、各図は、必ずしも厳密に図示したものではない。したがって、例えば、各図において縮尺などは必ずしも一致しない。また、各図において、実質的に同一の構成については同一の符号を付し、重複する説明は省略または簡略化することがある。

[0054] また、本明細書において、要素間の関係性を示す用語、および、要素の形状を示す用語、ならびに、数値範囲は、厳格な意味のみを表す表現ではなく、実質的に同等な範囲、例えば数%程度の差異をも含むことを意味する表現である。

[0055] また、本明細書において、「上方」および「下方」という用語は、絶対的な空間認識における上方向（鉛直上方）および下方向（鉛直下方）を指すものではなく、積層構成における積層順を基に相対的な位置関係により規定される用語として用いる。なお、「上方」および「下方」などの用語は、あく

までも部材間の相互の配置を指定するために用いており、撮像装置の使用時における姿勢を限定する意図ではない。また、「上方」および「下方」という用語は、2つの構成要素が互いに間隔を空けて配置されて2つの構成要素の間に別の構成要素が存在する場合のみならず、2つの構成要素が互いに密着して配置されて2つの構成要素が接する場合にも適用される。

[0056] また、本明細書において、可視光、赤外線および紫外線を含めた電磁波全般を、便宜上「光」と表現する。

[0057] (実施の形態1)

[全体構成]

まず、本実施の形態に係る光電変換素子の全体構成について説明する。図1は、本実施の形態に係る光電変換素子10Aの構成を模式的に示す断面図である。図1に示されるように、光電変換素子10Aは、第1電極2と、第2電極3と、第1電極2と第2電極3との間に位置する光電変換層4とを備える。光電変換層4は、感度波長領域を拡大するために、 n 層の量子ドット層を有し、 n 層の量子ドット層が積層された構造を有する。 n は3以上の整数であり、本実施の形態では、 $n=5$ である場合を例に説明する。つまり、本実施の形態では、光電変換層4は、第1量子ドット層4a、第2量子ドット層4b、第3量子ドット層4c、第4量子ドット層4d及び第5量子ドット層4eの5層の量子ドット層が積層された構造を有する。なお、光電変換層4が有する量子ドット層の数は特に制限されない。 n は、例えば4以上であってもよく、5以上であってもよい。 n の数が大きくなるほど、光電変換層4内での電荷の移動が妨げられやすく、感度の向上が難しくなるが、本開示においては、例えば、 n を4以上にして光電変換素子の感度波長領域をより拡大する場合でも、効果的に光電変換素子の感度を向上できる。また、 n は10以下であってもよく、7以下であってもよい。

[0058] 第1量子ドット層4aから第5量子ドット層4eまでの5層の量子ドット層は、例えば、互いに吸収ピーク波長が異なる。光電変換層4では、第1電極2側から順に第1量子ドット層4a、第2量子ドット層4b、第3量子ド

ット層 4 c、第 4 量子ドット層 4 d および第 5 量子ドット層 4 e がこの順で積層されている。

[0059] また、光電変換素子 10 A は、基板 1 に支持されている。光電変換素子 10 A では、基板 1 の一方の主面に、第 1 電極 2、光電変換層 4、および、第 2 電極 3 がこの順に積層されている。

[0060] 光電変換素子 10 A は、さらに、電荷ブロッキング層を備えていてもよい。図 2 A は、本実施の形態に係る別の例である光電変換素子 10 B の構成を模式的に示す断面図である。図 2 B は、図 2 A に示される光電変換素子 10 B のエネルギーダイアグラムの一例を示す図である。図 2 B には、各層のエネルギーバンドが矩形で模式的に示されている。図 2 B は、下方ほど、つまり、真空準位との差が大きいほど、エネルギーが大きいことを示す図である。図 2 B に示される矩形の上端は、伝導帯の下端または LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) のエネルギーである。図 2 B に示される矩形の下端は、価電子帯の上端または HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) のエネルギーである。図 2 B において、真空準位と伝導帯の下端または LUMO のエネルギーとの差が電子親和力であり、真空準位と価電子帯の上端または HOMO のエネルギーとの差がイオン化ポテンシャルである。また、フェルミ準位と真空準位との差が仕事関数である。また、バンドギャップエネルギーは、伝導帯の下端のエネルギーと価電子帯の上端のエネルギーとの差、または、LUMO のエネルギーと HOMO のエネルギーとの差である。これらは、以降で説明するエネルギーダイアグラムの図においても同様である。なお、図 1 に示される光電変換素子 10 A のエネルギーダイアグラムの一例は、図 2 B から電子ブロッキング層 5 および正孔ブロッキング層 6 のエネルギーバンドを除くことで表現される。

[0061] 図 2 A に示されるように、光電変換素子 10 B は、光電変換素子 10 A の構成に加え、第 1 電極 2 と光電変換層 4 との間に位置する電子ブロッキング層 5 と、第 2 電極 3 と光電変換層 4 との間に位置する正孔ブロッキング層 6

とを備える。光電変換素子 10B では、基板 1 の一方の主面に、第 1 電極 2、電子ブロッキング層 5、光電変換層 4、正孔ブロッキング層 6、および、第 2 電極 3 がこの順に積層されている。詳細は後述するが、この構成により光電変換時の逆バイアス電圧を印加したときの暗電流を低減することができる。

[0062] 以下、本実施の形態に係る光電変換素子の各構成の詳細について説明する。

[0063] [基板]

基板 1 は、光電変換素子 10A および光電変換素子 10B を支持する支持基板である。基板 1 の材料は特に限定されるものではなく、種々の材料を用いることができる。例えば、絶縁層が形成された p 型シリコン基板、または、ITO (Indium Tin Oxide) などの導電性金属酸化物もしくはポリアセチレンなどの導電性高分子がコートされたガラス基板もしくはプラスチック基板であってもよい。基板 1 は、光電変換層 4 が吸収する波長の光の少なくとも一部を透過させてもよい。基板 1 は、例えば、光電変換素子 10A および光電変換素子 10B の光の入射側とは反対側に配置される。

[0064] なお、図示されている例では、基板 1 は、光電変換素子 10A および光電変換素子 10B における第 1 電極 2 の近くに配置されているが、光電変換素子 10A および光電変換素子 10B における第 2 電極 3 の近くに配置されていてもよい。

[0065] [第 1 電極および第 2 電極]

第 1 電極 2 および第 2 電極 3 は、例えば、膜状の電極である。第 1 電極 2 は、光電変換層 4 で生成する信号電荷を捕集する電極である。捕集された信号電荷は、例えば、プラグ等を介して電荷蓄積部（不図示）に蓄積される。第 2 電極 3 は、光電変換層で生成する信号電荷と逆極性の電荷を捕集する電極である。本実施の形態においては、第 1 電極 2 は、光電変換層 4 で発生する正孔を信号電荷として捕集する正孔捕集電極である。また、第 2 電極 3 は

、光電変換層4で発生する信号電荷と逆極性の電荷として電子を捕集する電子捕集電極である。第2電極3は、光電変換層4を挟んで第1電極2と対向して配置される。また、第2電極3は、例えば、光電変換素子10Aおよび光電変換素子10Bにおける光の入射側に配置される。この場合、光電変換層4には、第2電極3を介して光が入射する。なお、図1および図2Aに示される例では、複数の第1電極2が基板1の主面上で並んで配置されているが、光電変換素子10Aおよび光電変換素子10Bが備える第1電極2は、1つであってもよい。

[0066] 第2電極3は、例えば、所望とする波長範囲において高透光性の透明電極である。所望とする波長は、例えば、光電変換層4の吸収が大きい波長範囲である。より具体的には、所望とする波長は、例えば、光電変換層4の少なくとも1つの吸収ピークを含む波長範囲であり、光電変換層4が有するn層の量子ドット層のそれぞれの吸収ピーク波長を含む波長範囲であってもよい。また、本明細書において、ある波長において高透光性であるとは、例えば、ある波長において、光の透過率が50%以上であることを意味し、80%以上であることを意味してもよい。

[0067] 第1電極2および第2電極3には、例えば、配線（不図示）によってバイアス電圧が印加される。例えば、バイアス電圧は、光電変換層4で発生した電子と正孔との対のうち、電子が第2電極3に移動し、正孔が第1電極2に移動するように、極性が決定される。具体的には、第1電極2の電位に対して第2電極3の電位が正となるようなバイアス電圧が印加される。これにより、第1電極2は信号電荷である正孔を捕集し、第2電極3は信号電荷と逆極性の電荷である電子を捕集して、例えば、外部へ排出する。また、第2電極3の仕事関数を第1電極2の仕事関数よりも小さくすることによって、第1電極と第2電極の電位差がない条件において、第1電極2が正孔を捕集し、第2電極3が電子を排出してもよい。

[0068] 透明電極の材料としては、例えば、抵抗値が小さい透明導電性酸化物（TCO: Transparent Conducting Oxide）が用

いられる。TCOは、特に限定されないが、例えば、ITO、IZO (In ZnO; Indium Zinc Oxide)、AZO (AlZnO: Aluminum Zinc Oxide)、FTO (Fluorine-doped Tin Oxide)、SnO₂、TiO₂、ZnO₂等を用いることができる。また、透明電極の材料としては、グラフェンまたはカーボンナノチューブ等が用いられてもよい。

[0069] また、第1電極2の材料としては、例えば、Al、Cu、Ti、TiN、Ta、Ta₂N₅、Mo、Ru、In、Mg、Ag、AuまたはPt等が用いられる。また、第1電極2は透明電極であってもよい。

[0070] [光電変換層]

光電変換層4では、光の入射により励起子である正孔と電子との対が発生する。光電変換層4は、光電変換素子の感度波長領域を拡大するため、光電変換材料として吸収ピーク波長の異なる量子ドットを含む。例えば、n層の量子ドット層のそれぞれは、互いに吸収ピーク波長の異なる量子ドットを含む。また、各量子ドット層の長波長側の吸収末端は、例えば、含まれる量子ドットのバンドギャップエネルギーにより定まる。そのため、各量子ドット層の吸収ピークも、含まれる量子ドットのバンドギャップエネルギーに対応する波長となる。

[0071] 量子ドットは、2nmから10nm程度の直径を有するナノクリスタルであり、数十から数千個程度の原子で構成される。量子ドットの材料は、例えば、SiもしくはGeなどのIV族半導体、PbS、PbSeもしくはPbTeなどのIV-V族半導体、InAsもしくはInSbなどのIII-V族半導体、または、HgCdTeもしくはPbSnTeなどの3元混晶体である。

[0072] 具体的には、例えば、光電変換層4は、互いに粒子サイズの異なる量子ドットを含む第1量子ドット層4aから第5量子ドット層4eまでの5層の量子ドット層を積層して構成される。量子ドットの吸収ピークは、同一材料の場合には粒子サイズを変えることで調整でき、粒子サイズが小さいほど吸収

ピーク波長は短くなり、逆に粒子サイズが大きいほど吸収ピーク波長は長くなりバルク結晶の吸収末端波長に近づく。各量子ドット層は、光を吸収することにより正孔と電子との対を生成する。

[0073] また、光電変換層4の吸収ピーク波長は量子ドット材料の構成元素によって調整してもよい。例えば、PbSとPbSeとではPbSeのほうがバルク結晶のバンドギャップエネルギーが小さく、量子ドットとした場合に吸収ピーク波長が長くなる特徴をもつ。したがって、同一の粒子サイズの場合にはPbSe量子ドットのほうがPbS量子ドットより長い波長に吸収ピークをもつ。n層の量子ドット層のそれぞれに含まれる量子ドットは、例えば、それぞれ、CdSe、CdS、PbS、PbSe、PbTe、ZnO、ZnS、Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)、Cu₂S、Bi₂S₃、CuInSe₂、AgInS₂、AgInTe₂、CdSnAs₂、ZnSnAs₂、ZnSnSb₂、Ag₂S、Ag₂Te、AgBiS₂、AgAuS、HgTe、HgCdTe、Ge、GeSn、InAsおよびInSbのうちの少なくとも1つを含む。これらの材料のなかから所望とする波長に対して吸収を持つ材料を適宜組み合わせることで選択し、粒子サイズを調整することにより、可視光から赤外光にわたる広い波長範囲で光電変換素子の感度波長を任意に制御できる。

[0074] 光電変換層4は、例えば、n層の量子ドット層のうち、少なくとも2層の量子ドット層が互いに異なる粒子径を有する量子ドットを含むことで、2つ以上の吸収ピークを有する。各量子ドット層に含まれる量子ドットの粒子径は、例えば、透過電子顕微鏡等によって測定した複数粒子の粒子径分布を頻度分布として表した場合に、分布の極大値となるモード径として得られた値である。

[0075] また、同一の構成元素の量子ドットにおいて、吸収ピーク波長は粒子径に依存するため、量子ドットの粒子径は、吸収ピーク波長でも表現できる。量子ドットの吸収ピーク波長は、例えば、量子ドットのモード径と対応する。具体的には、バンドギャップエネルギーが小さく、吸収ピーク波長の長い量子ドットほど粒子径が大きく、バンドギャップエネルギーが大きく、吸収ピ

ーク波長の短い量子ドットほど粒子径が小さい。

[0076] 量子ドットの粒子サイズは、既存の量子ドットの成長方法により、反応時間および温度の調整で制御可能である。そのため、例えば、実質的に均一な粒子径の量子ドットを入手することが可能である。均一な粒子径の量子ドットは、例えば、近赤外領域において吸収ピークを1つ有する量子ドットである。各量子ドット層に含まれる量子ドットはそれぞれ、例えば、1種類の均一な粒子径の量子ドットで構成されている。

[0077] また、 n 層の量子ドット層はそれぞれ、量子ドットの表面を修飾する表面修飾配位子を含んでいてもよい。例えば、各量子ドット層に含まれる量子ドットはそれぞれ、互いに異なる表面修飾配位子で被覆されていてもよい。

[0078] 図3は、本実施の形態に係る光電変換層のエネルギーダイアグラムの一例を示す図である。図3は、互いに粒子径の異なる同一の構成元素の量子ドットを含む量子ドット層を5層積層した場合のエネルギーダイアグラムの例を示している。また、図3には、各量子ドット層のエネルギーバンドの上方に各量子ドット層に含まれる量子ドットの粒子サイズが模式的に示されている。

[0079] 本実施の形態では、 n 層の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層の組み合わせのうち少なくとも1つの組み合わせにおいて、第1電極2に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、第2電極3に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さい。そのため、当該少なくとも1つの組み合わせにおいて、第1電極2に近い量子ドット層の吸収ピーク波長は、第2電極3に近い量子ドット層の吸収ピーク波長よりも長い。また、各量子ドット層が同一の構成元素の量子ドットを含む場合には、当該少なくとも1つの組み合わせにおいて、第1電極2に近い量子ドット層に含まれる量子ドットの粒子径は、第2電極3に近い量子ドット層に含まれる量子ドットの粒子径よりも大きい。詳細は後述するが、 n 層の量子ドット層がこのようなバンドギャップエネルギーの関係を有することにより、第1電極2に近い量子ドット層の吸収ピーク波長の光が、第2電極3に近い量子ドット

ト層で吸収されにくくなる。その結果、信号電荷が捕集される第1電極2に近い量子ドット層で光電変換が生じやすくなり、第1電極2が信号電荷を捕集しやすくなる。よって、光電変換素子の感度を向上できる。

[0080] また、 n 層の量子ドット層が、バンドギャップエネルギーの異なる隣接する2つの量子ドット層の組み合わせを含むことで、異なる吸収ピーク波長を有する量子ドット層が積層されるため、光電変換素子の感度波長領域を拡大できる。

[0081] 図3で示される例では、隣接する2つの量子ドット層の全ての組み合わせのうち、第2量子ドット層4bと第3量子ドット層4cとの1つの組み合わせを除く3つの組み合わせにおいて、第1電極2に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、第2電極3に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さい。

[0082] また、本実施の形態では、隣接する2つの量子ドット層の界面において電子の輸送される方向に対してエネルギー障壁がないように n 層の量子ドット層が積層される。図3に示されるように、例えば、第3量子ドット層4cと第4量子ドット層4dとにおける電子の伝導準位である伝導帯の下端のエネルギー差 Φ_3 を、第3量子ドット層4cと第4量子ドット層4dとの界面において電子の輸送方向に対して障壁とならないような関係となるように隣接する2つの量子ドット層を積層する。この関係が n 層の量子ドット層の全ての隣接する2つの量子ドット層の界面において成立するように n 層の量子ドット層を積層することで、光電変換によって生成された電子と正孔との対のうち、電子が特定の量子ドット層間の界面に蓄積されることを抑制することができる。図3のように電子の輸送方向に対してエネルギー障壁がない積層構造とすることで、量子ドット層間の界面で蓄積された電子が正孔と再結合することを抑制し、光電変換素子10Aおよび光電変換素子10Bの感度を向上できる。

[0083] 隣接する2つの量子ドット層の界面における伝導帯下端のエネルギー差は、例えば逆光電子分光を用いて測定することができる。具体的には、隣接す

る2つの量子ドット層のうち一方の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーを測定した後、他方の量子ドット層を逐次積層しながら測定することで他方の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーが求まるので、両者のエネルギー差を算出すればよい。従って、本実施の形態では、 n 層の量子ドット層が積層された構造において、 n 層の量子ドット層のそれぞれとそれに隣接する量子ドット層間の界面における伝導帯下端のエネルギー差 Φ_{i^e} は、下記の式(7)を満たす。

$$[0084] \quad \Phi_{i^e} = E_{i+1}^{\text{CBM}} - E_i^{\text{CBM}} \geq 0 \quad (1 \leq i < n) \quad (7)$$

[0085] ここで、 E_i^{CBM} および E_{i+1}^{CBM} はそれぞれ、 n 層の量子ドット層のうち第1電極2から数えて i 番目および $i+1$ 番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーである。また、 i は1以上かつ n より小さい整数である。なお、式(7)において0とは厳密な0を意味するものではない。実際には測定装置の精度によって0.1 eV程度の誤差が生じるため $\Phi_{i^e} = -0.1$ は実質的に式(7)を満たすとみなしてよい。なお、式(7)は、 $\Phi_{i^e} = E_{i+1}^{\text{CBM}} - E_i^{\text{CBM}} > 0$ であってもよい。また、本明細書における式(7)等のエネルギーの関係を示す各式は、真空準位との差が大きいほど、正に値が大きいとした式である。

[0086] また、各界面において真空準位が一致する場合には、式(7)は下記の式(8)に変換できる。

$$[0087] \quad \Phi_{i^e} = \chi_{i+1} - \chi_i \geq 0 \quad (1 \leq i < n) \quad (8)$$

[0088] ここで、 χ_i および χ_{i+1} はそれぞれ、 n 層の量子ドット層のうち第1電極2から数えて i 番目および $i+1$ 番目の量子ドット層の電子親和力である。電子親和力は、逆光電子分光で直接測定してもよいし、電子分光または光電子収量分光で測定したイオン化ポテンシャルの値から、吸収スペクトルの吸収末端波長で決まる光学エネルギーギャップの値を差し引いて算出してもよい。

[0089] また、図3に示されるように、隣接する2つの量子ドット層の界面では、エネルギー障壁 ΔE_g があることで、隣接する2つの量子ドット層のうちの一

方の価電子帯の上端から他方の伝導帯の下端に電子が熱的に遷移することで発生する暗電流を抑制できる。言い換えると、特定の量子ドット層に着目したとき、当該特定の量子ドット層に隣接する量子ドット層の伝導帯の下端のエネルギーは当該特定の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーより小さい。

[0090] 図4 Aおよび図4 Bは、隣接する2つの量子ドット層の界面でのエネルギー障壁を説明するための図である。図4 Aに示されるように、隣接する2つの量子ドット層の界面にエネルギー障壁 $\Delta E_{g,i}$ を設けることで、隣接する2つの量子ドット層のうち一方の価電子帯の上端から他方の伝導帯の下端に電子が熱的に遷移することで発生する暗電流を抑制できる。隣接する2つの量子ドット層の界面にエネルギー障壁 $\Delta E_{g,i}$ がない場合、図4 Bに示すように光入射がない状態でも電子と正孔との対が容易に生成し、信号電荷である正孔が第1電極2へ輸送されることによる暗電流が生じやすくなり、例えば、撮像装置のノイズを増加させやすくなる。また、エネルギー障壁 $\Delta E_{g,i}$ は、例えば、使用する温度の熱エネルギーに比べて十分大きい。有限の温度では、その熱エネルギーによって隣接する2つの量子ドット層の界面のエネルギー障壁 $\Delta E_{g,i}$ を超えて電子が遷移する確率が上昇する。例えば、図4 Bに示される状態では熱エネルギーによって容易に電子が遷移する。この熱励起の電荷が暗電流となり、例えば、撮像装置のノイズを大きくしやすい。そのため、上述のエネルギー差 Φ_{i0} が式(7)を満たす範囲において、エネルギー障壁 $\Delta E_{g,i}$ を大きくしてもよい。例えば、熱エネルギーより高いエネルギー障壁 $\Delta E_{g,i}$ を設けることで電子の遷移をより抑制できる。

[0091] 従って、本実施の形態では、 n 層の量子ドット層が積層された構造において、 n 層の量子ドット層のそれぞれとそれに隣接する量子ドット層との間の界面におけるエネルギー障壁 $\Delta E_{g,i}$ は、例えば、下記の式(9)を満たす。

$$[0092] \quad \Delta E_{g,i} = E_i^{VBM} - E_{i+1}^{CBM} > 0 \quad (1 \leq i < n) \quad (9)$$

[0093] ここで、 E_i^{VBM} は、 n 層の量子ドット層のうち第1電極2から数えて i 番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーである。

[0094] また、各界面において真空準位が一致する場合には、式（9）は下記の式（10）に変換できる。

$$[0095] \quad \Delta E_{g,i} = | \chi_i - \chi_{i+1} | > 0 \quad (1 \leq i < n) \quad (10)$$

[0096] ここで、 χ_i は、 n 層の量子ドット層のうち第1電極2から数えて i 番目の量子ドット層のイオン化ポテンシャルである。

[0097] また、図3に示されるように、 n 層の量子ドット層のうち第1電極2から数えて n 番目の量子ドット層（図3に示される例では第5量子ドット層4e）の価電子帯上端のエネルギーは、例えば、 n 層の量子ドット層のうち第1電極2から数えて1番目から $n-1$ 番目の量子ドット層（図3に示される例では第1量子ドット層4aから第4量子ドット層4d）のそれぞれの価電子帯上端のエネルギー以上である。 n 層の量子ドット層のうち第1電極2から数えて n 番目の量子ドット層は、例えば、 n 層の量子ドット層の中で最も高い価電子帯上端のエネルギーを有する。上記 n 番目の量子ドット層は、 n 層の量子ドットのうちの第2電極3に最も近い量子ドット層である。 n 層の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーがこのような関係であることにより、上記 n 番目の量子ドット層から第2電極3に信号電荷である正孔が移動することが抑制され、光電変換素子の感度を向上できる。

[0098] 式（7）もしくは式（8）、および、式（9）もしくは式（10）を満たす等、上述のようなエネルギーバンドを有する n 層の量子ドット層を実現するためには、例えば、各量子ドット層の量子ドットの構成元素および粒子径の少なくとも一方を調整すると共に、各量子ドット層の量子ドット表面を適切な表面修飾配位子で修飾する。

[0099] 表面修飾配位子は量子ドットの表面に吸着するようなものであればよく、例えば、非特許文献2に記載の配位子から選択することができる。例えば、表面修飾配位子の種類により、量子ドットの価電子帯上端のエネルギーが変化する。そのため、各量子ドット層の量子ドットの構成元素および粒子径の少なくとも一方と表面修飾配位子の種類とを適切に設定することで、価電子帯上端のエネルギーと伝導帯下端のエネルギーとを所望の値にした量子ドット

ト層を積層することができる。例えば、 n 層の量子ドット層のうちの少なくとも2層の量子ドット層の表面修飾配位子は互いに異なる。 n 層の量子ドット層のうちの全ての量子ドット層の表面修飾配位子は互いに異なっていてもよい。

[0100] また、例えば、 n 層の量子ドット層のうちの少なくとも2層の量子ドット層の量子ドットの表面を修飾する表面修飾配位子の密度が互いに異なっていてもよい。表面修飾配位子の密度は、具体的には、単位面積当たりの、量子ドット表面に配位している表面修飾配位子の数である。表面修飾配位子の密度が高いほど、量子ドットの価電子帯上端のエネルギーの変化が大きくなるため、表面修飾配位子の密度を適切に設定することでも所望のエネルギーバンドの量子ドット層を実現できる。また、 n 層の量子ドット層のうちの全ての量子ドット表面上の表面修飾配位子の密度が互いに異なっていてもよい。

[0101] 入手可能な量子ドットの表面は、合成時の分散性を上げるため長鎖アルキルを持つ表面修飾配位子に修飾されていることが多い。長鎖アルキルを持つ表面修飾配位子は、電荷の移動を阻害するため、所望とするエネルギーバンドを実現するための表面修飾配位子に置換される。置換の方法としては、量子ドットを固相である膜にした後に、置換する表面修飾配位子の溶液に暴露することで、濃度差および配位子同士の結合エネルギー差により置換する固相置換法、および、液相である溶液中で表面修飾配位子を置換する液相置換法が知られており、それら既存方法を用いることができる。これらの方法を用いて、所定の種類の表面修飾配位子を所望の密度で量子ドットの表面に修飾することができる。

[0102] [電子ブロッキング層および正孔ブロッキング層]

再び、図2 Aおよび図2 Bを参照し、電子ブロッキング層5および正孔ブロッキング層6について説明する。

[0103] 本実施の形態において、光電変換層4で発生した正孔と電子との対のうち、正孔が第1電極2に捕集され、電子が第2電極3に捕集される。この際、第1電極2および第2電極3に捕集される電荷とは逆極性の電荷が、第1電

極2および第2電極3から、光電変換層4に注入される場合がある。このようにして電極から注入される電荷は、光電変換層4への光の入射とは関係なく流れる暗電流の原因となる。

[0104] そのため、本実施の形態に係る光電変換素子は、図2Aに示される光電変換素子10Bのように、第1電極2と第1量子ドット層4aとの間に、暗電流抑制のための電荷ブロッキング層として電子ブロッキング層5を備えてもよい。図2Bに示されるように、電子ブロッキング層5は、第1電極2からの電子注入の障壁となる層である。第1電極2からの電子注入による暗電流を抑制するため、例えば、電子ブロッキング層5の電子親和力 χ_{EBL} は、5層の量子ドット層のうち電子ブロッキング層5に最も近い第1量子ドット層4aの電子親和力 χ_1 と同等かそれよりも小さい。また、例えば、第1量子ドット層4aから第1電極2への正孔の伝導を妨げないよう、電子ブロッキング層5のイオン化ポテンシャル I_{EBL} は、第1量子ドット層4aのイオン化ポテンシャル I_1 よりも0.5eV大きい値を上限としてそれと同等かそれよりも小さい。

[0105] 例えば、電子ブロッキング層5の材料は、上記の電子親和力およびイオン化ポテンシャルの関係を満たす材料であり、例えば、p型半導体である。電子ブロッキング層5の材料は、[N4, N4' -Di(naphthalen-1-yl) -N4, N4' -bis(4-vinylphenyl) biphenyl-4, 4' -diamine] (VNPB) もしくはPoly [N, N' -bis(4-butylphenyl) -N, N' -bis(phenyl) -benzidine] (poly-TPD) などの有機材料またはNiO、CoO、Co₃O₄、Cr₂O₃、Cu₂OもしくはCuOなどの金属酸化物であってもよい。

[0106] 同様に、本実施の形態に係る光電変換素子は、図2Aに示される光電変換素子10Bのように、第2電極3と第5量子ドット層4eとの間に電荷ブロッキング層として正孔ブロッキング層6を備えてもよい。図2Bに示されるように、正孔ブロッキング層6は、第2電極3からの正孔注入の障壁となる

層である。この場合には、第2電極3からの正孔注入による暗電流を抑制するため、例えば、正孔ブロッキング層6のイオン化ポテンシャル I_{HBL} は、5層の量子ドット層のうち正孔ブロッキング層6に最も近い第5量子ドット層4eのイオン化ポテンシャル I_5 と同等かそれよりも大きい。また、例えば、第5量子ドット層4eから第2電極3への電子の伝導を妨げないように、正孔ブロッキング層6の電子親和力 χ_{HBL} は、第5量子ドット層4eの電子親和力 χ_5 と同等かそれよりも大きい。

[0107] 例えば、正孔ブロッキング層6の材料は、上記の電子親和力およびイオン化ポテンシャルの関係を満たす材料であり、例えば、n型半導体である。正孔ブロッキング層6の材料としては、例えば、バトクプロイン (BCP)、バトフェナントロリン (BPhen)、フラーレン類、酸化亜鉛、アルミニウムドーパ酸化亜鉛、酸化チタンおよび酸化スズなどが挙げられる。

[0108] 電子ブロッキング層5は、正孔を輸送するため、正孔伝導性を有している。また、正孔ブロッキング層6は、電子を輸送するため、電子伝導性を有している。このため、第1量子ドット層4aが電子ブロッキング層5と接することにより、第1量子ドット層4aは電子ブロッキング層5を介して第1電極2と電氣的に接続される。また、第5量子ドット層4eが正孔ブロッキング層6と接することにより、第5量子ドット層4eは正孔ブロッキング層6を介して第2電極3と電氣的に接続される。

[0109] なお、光電変換素子10Bは、電子ブロッキング層5および正孔ブロッキング層6のうちいずれか一方のみを備えていてもよい。

[0110] (実施の形態2)

次に、実施の形態2について説明する。実施の形態2では、実施の形態1とは異なるエネルギーバンドを有する量子ドット層が積層された構造を有する光電変換層4を備える光電変換素子について説明する。実施の形態2に係る光電変換素子においては、光電変換層4が有するn層の量子ドット層のエネルギーバンド以外は、実施の形態1に係る光電変換素子と同じである。以下の実施の形態2の説明では、実施の形態1との相違点を中心に説明し、共

通点の説明を省略または簡略化する。

[0111] 図5は、本実施の形態に係る光電変換層のエネルギーダイアグラムの一例を示す図である。図5は、互いに粒子径の異なる同一の構成元素の量子ドットを含む量子ドット層を5層積層した場合のエネルギーダイアグラムの例を示している。また、図5には、各量子ドット層のエネルギーバンドの上方に各量子ドット層に含まれる量子ドットの粒子サイズが模式的に示されている。

[0112] 本実施の形態では、実施の形態1と同様に、 n 層の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層の組み合わせのうち少なくとも1つの組み合わせにおいて、第1電極2に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、第2電極3に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さい。図5で示される例では、隣接する2つの量子ドット層の全ての組み合わせのうち、第2量子ドット層4bと第3量子ドット層4cとの1つの組み合わせを除く3つの組み合わせにおいて、第1電極2に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、第2電極3に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さい。

[0113] また、本実施の形態では、隣接する2つの量子ドット層の界面において正孔の輸送される方向に対してエネルギー障壁がないように n 層の量子ドット層が積層される。図5に示されるように、例えば、第3量子ドット層4cと第4量子ドット層4dとにおける正孔の伝導準位である価電子帯の上端のエネルギー差 Φ_3^h を、第3量子ドット層4cおよび第4量子ドット層4dの界面において正孔の輸送方向に対して障壁とならないような関係になるように隣接する2つの量子ドット層を積層する。この関係が n 層の量子ドット層の全ての隣接する2つの量子ドット層の界面において成立するように n 層の量子ドット層を積層することで、光電変換によって生成された電子と正孔との対のうち、正孔が特定の量子ドット層間の界面に蓄積されることを抑制することができる。図5のように正孔の輸送方向に対してエネルギー障壁がない積層構造とすることで、量子ドット層間の界面で蓄積された正孔が電子と再

結合することを抑制し、光電変換素子10Aおよび光電変換素子10Bの感度を向上できる。また、光電変換によって生成された信号電荷である正孔の電荷輸送が停滞しにくくなる。そのため、例えば、正孔を信号電荷とする撮像装置に光電変換素子を用いる場合等において、応答速度の低下を抑制できる。

[0114] 本実施の形態では、 n 層の量子ドット層が積層された構造において、 n 層の量子ドット層のそれぞれとそれに隣接する量子ドット層との間の界面における価電子帯上端のエネルギー差 Φ_i^h は、下記の式(11)を満たす。

$$[0115] \quad \Phi_i^h = E_{i+1}^{\text{VBM}} - E_i^{\text{VBM}} \geq 0 \quad (1 \leq i < n) \quad (11)$$

[0116] ここで、 E_i^{VBM} および E_{i+1}^{VBM} はそれぞれ、 n 層の量子ドット層のうち第1電極2から数えて i 番目および $i+1$ 番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーである。なお、式(11)は、 $\Phi_i^h = E_{i+1}^{\text{VBM}} - E_i^{\text{VBM}} > 0$ であってもよい。

[0117] また、実施の形態1と同様に、各界面において真空準位が一致する場合には、式(11)は下記の式(12)に変換できる。

$$[0118] \quad \Phi_i^h = |_{i+1} - |_i \geq 0 \quad (1 \leq i < n) \quad (12)$$

[0119] ここで、 $|_i$ および $|_{i+1}$ はそれぞれ、 n 層の量子ドット層のうち第1電極2から数えて i 番目および $i+1$ 番目の量子ドット層のイオン化ポテンシャルである。

[0120] また、実施の形態1と同様に、暗電流を抑制する観点から、 n 層の量子ドット層のそれぞれとそれに隣接する量子ドット層との間の界面におけるエネルギー障壁 $\Delta E_{g,i}$ は、例えば、上述の式(9)を満たす。また、本実施の形態では、各界面において真空準位が一致する場合には、上記エネルギーの関係は、上述の式(10)を満たす。

[0121] また、図5に示されるように、 n 層の量子ドット層のうち第1電極2から数えて1番目の量子ドット層(図5に示される例では第1量子ドット層4a)の伝導帯下端のエネルギーは、例えば、 n 層の量子ドット層のうち第1電極2から数えて2番目から n 番目の量子ドット層(図5に示される例では第

2量子ドット層4 bから第5量子ドット層4 e)のそれぞれの伝導帯下端のエネルギー以下である。n層の量子ドット層のうち第1電極2から数えて1番目の量子ドット層は、例えば、n層の量子ドット層の中で最も低い伝導帯下端のエネルギーを有する。上記1番目の量子ドット層は、n層の量子ドットのうちの第1電極2に最も近い量子ドット層である。n層の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーがこのような関係であることにより、上記1番目の量子ドット層から第1電極2に信号電荷とは逆極性の電荷である電子が移動することが抑制され、光電変換素子の感度を向上できる。

[0122] (実施の形態3)

次に、実施の形態3について説明する。実施の形態3では、実施の形態1および2とは異なるエネルギーバンドを有する量子ドット層が積層された構造を有する光電変換層4を備える光電変換素子について説明する。実施の形態3に係る光電変換素子においては、光電変換層4が有するn層の量子ドット層のエネルギーバンド以外は、実施の形態1に係る光電変換素子と同じである。以下の実施の形態3の説明では、実施の形態1および2との相違点を中心に説明し、共通点の説明を省略または簡略化する。

[0123] 図6は、本実施の形態に係る光電変換層のエネルギーダイアグラムの一例を示す図である。図6は、互いに粒子径の異なる同一の構成元素の量子ドットを含む量子ドット層を5層積層した場合のエネルギーダイアグラムの例を示している。また、図6には、各量子ドット層のエネルギーバンドの上方に各量子ドット層に含まれる量子ドットの粒子サイズが模式的に示されている。

[0124] 本実施の形態では、実施の形態1と同様に、n層の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層の組み合わせのうちの少なくとも1つの組み合わせにおいて、第1電極2に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、第2電極3に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さい。図6で示される例では、隣接する2つの量子ドット層の全ての組み合わせのうち、第2量子ドット層4 bと第3量子ドット層4 cとの1つの組み合

わせを除く3つの組み合わせにおいて、第1電極2に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、第2電極3に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さい。

[0125] また、本実施の形態では、隣接する2つの量子ドット層の界面において電子の輸送される方向および正孔の輸送される方向のそれぞれに対してエネルギー障壁がないようにn層の量子ドット層が積層される。この関係がn層の量子ドット層の全ての隣接する2つの量子ドット層の界面において成立するようにn層の量子ドット層を積層することで、光電変換によって生成された電子および正孔がともに特定の量子ドット層間の界面に蓄積されることを抑制することができる。従って、光電変換素子の感度および応答速度を向上できる。

[0126] 本実施の形態では、n層の量子ドット層が積層された構造において、n層の量子ドット層のそれぞれとそれに隣接する量子ドット層との間の界面におけるエネルギーの関係は、式(7)、式(9)および式(11)を満たす。また、本実施の形態では、各界面において真空準位が一致する場合には、上記エネルギーの関係は、式(8)、式(10)および式(12)を満たす。

[0127] また、図6に示されるように、n層の量子ドット層において、第1電極2に向かう方向における、信号電荷である正孔に対するポテンシャル勾配は、第2電極3に向かう方向における、信号電荷の逆極性の電荷である電子のポテンシャル勾配より大きい。これにより、信号電荷の捕集が高速化し、信号電荷に対する応答性を高めた光電変換素子を実現できる。光電変換素子の信号電荷に対する応答性を高めることで、例えば、光電変換素子を用いた撮像装置におけるフレームレートを高くすることができる。なお、正孔に対するポテンシャル勾配と電子のポテンシャル勾配とは同等であってもよい。

[0128] 本明細書において、正孔に対するポテンシャル勾配は、例えば、n層の量子ドット層における、第1電極2から数えてn番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーと、第1電極2から数えて1番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーとの差に対応する。また、電子に対するポテンシャル

勾配は、例えば、 n 層の量子ドット層における、第1電極2から数えて n 番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーと、第1電極2から数えて1番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーとの差に対応する。

[0129] (実施の形態4)

次に、実施の形態4について説明する。実施の形態4では、実施の形態1から3とは異なるエネルギーバンドを有する量子ドット層が積層された構造を有する光電変換層4を備える光電変換素子について説明する。実施の形態4に係る光電変換素子においては、光電変換層4が有する n 層の量子ドット層のエネルギーバンド以外は、実施の形態1に係る光電変換素子と同じである。以下の実施の形態4の説明では、実施の形態1から3との相違点を中心に説明し、共通点の説明を省略または簡略化する。

[0130] 図7Aは、本実施の形態に係る光電変換層のエネルギーダイアグラムの一例を示す図である。図7Aは、互いに粒子径の異なる同一の構成元素の量子ドットを含む量子ドット層を5層積層した場合のエネルギーダイアグラムの一例を示している。また、図7Aには、各量子ドット層のエネルギーバンドの上方に各量子ドット層に含まれる量子ドットの粒子サイズが模式的に示されている。

[0131] 実施の形態1から3では、量子ドットの粒子径の大きさは、 n 層の量子ドット層の積層順で単調に変化していなかった。それに対して、本実施の形態では、 n 層の量子ドット層のそれぞれに含まれる量子ドットの粒子径は、第1電極2に近い量子ドット層から順に小さくなる。

[0132] また、図7Aに示される例では、各量子ドット層に含まれる量子ドットは、同一の構成元素の量子ドットであるため、粒子径の変化に対応して、 n 層の量子ドット層のそれぞれのバンドギャップエネルギーは、第1電極2に近い量子ドット層から順に大きくなる。そのため、 n 層の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層の組み合わせのうちの全ての組み合わせにおいて、第1電極2に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、第2電極3に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さい。

[0133] また、本実施の形態では、隣接する2つの量子ドット層の界面において電子の輸送される方向および正孔の輸送される方向のそれぞれに対してエネルギー障壁がないようにn層の量子ドット層が積層される。この関係がn層の量子ドット層の全ての隣接する2つの量子ドット層の界面において成立するようにn層の量子ドット層を積層することで、光電変換によって生成された電子および正孔がともに特定の量子ドット層間の界面に蓄積されることを抑制することができる。従って、感度および応答速度を向上できる。そのため、本実施の形態では、n層の量子ドット層が積層された構造において、n層の量子ドット層のそれぞれとそれに隣接する量子ドット層との間の界面におけるエネルギーの関係は、式(7)および式(11)の両方を満たす。また、暗電流を抑制するため、本実施の形態では、上記エネルギーの関係は、式(9)を満たす。また、本実施の形態では、各界面において真空準位が一致する場合には、上記エネルギーの関係は、式(8)、式(10)および式(12)を満たす。

[0134] 図7Bは、各量子ドット層の吸収スペクトルの例を模式的に示す図である。図7Bに示されるように、互いに粒子径の異なる量子ドットを含む各量子ドット層は、吸収末端付近に吸収ピークを有するとともに、吸収ピークよりも短波長側で、波長が短くなるにつれて吸収係数が大きくなる吸収波長領域を有する。なお、本明細書においては、量子ドットおよび量子ドット層の吸収ピークについて、単に「吸収ピーク」と記載する場合には、特に言及がない限り、吸収末端付近の最も長波長側の吸収ピークを意味する。また、この吸収ピークは、量子ドットの「第1励起ピーク」とも呼ばれる。

[0135] また、各量子ドット層が上述のようなバンドギャップエネルギーを有するため、n層の量子ドット層のそれぞれの吸収ピーク波長は、第1電極2に近い量子ドット層から順に短くなる。図7Bに示される例では、第1量子ドット層4aから第5量子ドット層4eの吸収ピーク波長はそれぞれ、 λ_1 から λ_5 であり、 λ_1 から λ_5 の順で波長が短くなっている。

[0136] 図7Cは、本実施の形態に係る光電変換層4内における、各量子ドット層

の吸収ピーク波長を含む光の吸収を説明するための図である。図7Dは、本実施の形態に係る光電変換層4とは量子ドット層の積層順を変えた光電変換層4X内における、各量子ドット層の吸収ピーク波長を含む光の吸収を説明するための図である。図7Cおよび図7Dの右側のグラフでは、第2電極3側から光電変換層4に入射した λ_1 から λ_5 の波長を含む光について、 λ_1 から λ_5 の波長の光のそれぞれの強度の変化が模式的に示されている。図7Cおよび図7Dの右側のグラフの縦方向は、積層された量子ドット層の積層方向の位置を示す。なお、図7Cおよび図7Dの右側のグラフにおいて、見やすさのため、 λ_1 から λ_5 の波長の光のそれぞれの強度には互いに異なるオフセットを付加して示している。

[0137] 図7Bに示されるように、ある量子ドット層の吸収ピーク波長の短波長側の吸収波長領域は、より吸収ピーク波長の短い別の量子ドット層の吸収ピークと重なることになる。例えば、吸収ピーク波長として最も長い λ_1 を有する第1量子ドット層4aの λ_1 よりも短波長側の吸収波長領域は、第2量子ドット層4bから第5量子ドット層4eの吸収ピーク波長である λ_2 から λ_5 と重なる。つまり、相対的に短い波長の吸収ピークを有する量子ドット層の吸収ピーク波長の光は、相対的に長い波長の吸収ピークを有する量子ドット層に吸収される。図7Cに示されるように、第1電極2に近い量子ドット層から順に粒子径が小さくなるように量子ドット層が積層されることで、各量子ドット層の吸収ピーク波長が光の入射側から λ_5 から λ_1 の順で長くなる。そのため、 λ_1 から λ_5 の波長を含む光が第2電極3側から入射した際に、各量子ドット層の吸収ピーク波長の光が他の量子ドット層でほとんど吸収されずに入射時の光強度で各量子ドット層に到達して吸収される。その結果、電子と正孔との対が光電変換層4内全域で均等に発生しやすくなる。

[0138] 一方、図7Dで示される光電変換層4Xでは、光電変換層4とは逆の順に第1量子ドット層4aから第5量子ドット層4eが積層されている。図7Dに示されるように第1電極2に近い量子ドット層から順に粒子径が大きくなるように量子ドット層を積層すると、各量子ドット層の吸収ピーク波長が光

の入射側から $\lambda 1$ から $\lambda 5$ の順で短くなる。そのため、 $\lambda 1$ から $\lambda 5$ の波長を含む光が第2電極3側から入射した際に、各量子ドット層の吸収ピーク波長の光は、最も粒子径の大きい第1量子ドット層4 a、すなわち最も吸収ピーク波長が長い第1量子ドット層4 aで吸収される。これは最も長い吸収ピーク波長を有する第1量子ドット層4 aが、吸収ピーク波長である $\lambda 1$ よりも短波長である $\lambda 2$ から $\lambda 5$ の光に対しても高い光吸収を示すためである。図7 Dに示される例では、第1量子ドット層4 aは、入射した光のうち、波長が $\lambda 4$ および $\lambda 5$ の光をほとんど吸収する。また、第1量子ドット層4 aを透過する光が存在しても、第2電極3に近い量子ドット層ほど吸収ピーク波長が長く、吸収する波長範囲が広いため、第1電極2に近い量子ドット層ほど入射する光の強度が小さくなり、吸収する光の量が少なくなる。このような場合には、光入射によって生成する電子と正孔との対は第2電極3近傍の量子ドット層に集中し、高濃度にキャリアが発生するために電子と正孔とが再結合して失活し、光電変換素子の感度が低下してしまう。特に、第2電極3近傍の量子ドット層で発生した正孔は、正孔を捕集する第1電極2から遠いため、信号電荷として第1電極2に捕集される前に失活しやすい。よって、信号電荷である正孔が効率的に捕集されない。

[0139] 従って、本実施の形態に係る光電変換層4のように、第1電極2に近い量子ドット層から順に粒子径が小さくなるように量子ドット層を積層することで、第1電極2の近傍で光電変換が生じやすくなる。特に第2電極3側から光が入射する場合には、入射光をより有効に利用できる。よって、光電変換素子の感度を向上できる。また、 n 層の量子ドット層が互いに異なるバンドギャップエネルギー（つまり、吸収ピーク波長）を有するため、光電変換素子の感度波長領域を拡大できる。なお、実施の形態1から3に係る光電変換素子においても、 n 層の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層の組み合わせのうちの少なくとも1つの組み合わせにおいて、第1電極2に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーが、第2電極3に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さいことで、上記の理由により

第1電極2に近い量子ドット層でも光電変換が生じやすくなり、光電変換素子の感度を向上できる。

[0140] また、最も粒子径の小さい量子ドットは、最もバンドギャップエネルギーが大きい。そのため、図7Aに示されるように、第2電極3に最も近い第5量子ドット層4eに含まれる量子ドットの粒子径が最も小さくなる積層構造とした場合に、第2電極3のフェルミ準位と、第5量子ドット層4eの価電子帯上端のエネルギーとのエネルギー差が最も大きくなる。従って、正孔を信号電荷とするために、第2電極3が第1電極2に対して正の電位となるように電圧を印加したときに、第2電極3から光電変換層4に正孔が注入されて第1電極2へ捕集される暗電流を抑制できる。

[0141] また、本実施の形態に係るn層の量子ドット層の積層順序とすることで、第1電極2に近い量子ドット層ほどバンドギャップエネルギーが小さくなる。そのため、上述の式(7)を満たすように、第1電極2に近い量子ドット層ほど伝導帯下端のエネルギーが小さくなるように各量子ドット層を構成すると、第1電極2に向かう方向において、各量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーは、伝導帯下端のエネルギーの変化より大きな変化幅で小さくなるように変化する。つまり、n層の量子ドット層において、第1電極2に向かう方向における、信号電荷である正孔に対するポテンシャル勾配は、第2電極3に向かう方向における、信号電荷の逆極性の電荷である電子のポテンシャル勾配より大きくなる。また、正孔に対するポテンシャル勾配と電子に対するポテンシャル勾配との差も大きくなりやすい。よって、信号電荷の捕集がより高速化し、信号電荷に対する応答性をより高めた光電変換素子を実現できる。

[0142] 以上のように、実施の形態1から4に係る光電変換素子において、n層の量子ドット層では、式(7)および式(11)の少なくとも一方が満たされる。これにより、正孔および電子の少なくとも一方の輸送に対するエネルギー障壁とならないようにn層の量子ドット層が積層される。そのため、光電変換によって生成された電荷が特定の量子ドット層間の界面に蓄積されるこ

とを抑制することができる。よって、光電変換素子の感度を向上できる。

[0143] また、実施の形態 1 から 4 に係る光電変換素子では、 n 層の量子ドット層における隣接する 2 つの量子ドット層の組み合わせのうち少なくとも 1 つの組み合わせにおいて、第 1 電極 2 に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、第 2 電極 3 に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さい。これにより、隣接する 2 つの量子ドット層のうち第 1 電極 2 に近い量子ドット層の吸収ピーク波長の光が、第 2 電極 3 に近い量子ドット層で吸収されにくくなる。その結果、第 1 電極 2 に近い量子ドット層で光電変換が生じやすくなり、第 1 電極 2 が信号電荷を捕集しやすくなる。よって、光電変換素子の感度を向上できる。また、 n 層の量子ドット層が、バンドギャップエネルギーの異なる隣接する 2 つの量子ドット層の組み合わせを含むことになるため、異なる吸収ピーク波長を有する量子ドット層が積層される。そのため、光電変換素子の感度波長領域を拡大できる。

[0144] 以上により、実施の形態 1 から 4 に係る光電変換素子では、感度波長領域の拡大と感度の向上とを両立することができる。

[0145] (実施の形態 5)

次に、実施の形態 5 について説明する。実施の形態 1 から 4 では正孔を信号電荷とする場合について説明してきたが、実施の形態 5 では、電子を信号電荷とする場合について説明する。電子を信号電荷とする場合には、実施の形態 1 から 4 に係る光電変換素子における各層のエネルギーバンドを変更することで実現できる。実施の形態 5 に係る光電変換素子においては、光電変換層 4 が有する n 層の量子ドット層のエネルギーバンド、および、電子ブロッキング層 5 と正孔ブロッキング層 6 との位置を入れ替える点以外は、実施の形態 1 に係る光電変換素子と同じである。以下の実施の形態 5 の説明では、実施の形態 1 から 4 との相違点を中心に説明し、共通点の説明を省略または簡略化する。

[0146] 図 8 は、本実施の形態に係る光電変換層のエネルギーダイアグラムの一例を示す図である。図 8 は、互いに粒子径の異なる同一の構成元素の量子ドッ

トを含む量子ドット層を5層積層した場合のエネルギーダイアグラムの例を示している。また、図8には、各量子ドット層のエネルギーバンドの上方に各量子ドット層に含まれる量子ドットの粒子サイズが模式的に示されている。

[0147] 本実施の形態において、第1電極2は、光電変換層4で発生する電子を信号電荷として捕集する電子捕集電極である。また、第2電極3は、光電変換層4で発生する信号電荷の極性の電荷として正孔を捕集する正孔捕集電極である。

[0148] 第1電極2および第2電極3に印加されるバイアス電圧は、光電変換層4で発生した電子と正孔との対のうち、正孔が第2電極3に移動し、電子が第1電極2に移動するように、極性が決定される。具体的には、第1電極2に対して第2電極3の電位が負となるようなバイアス電圧が印加される。これにより、第1電極2は信号電荷である電子を捕集し、第2電極3は信号電荷と逆極性の電荷である正孔を捕集して、例えば、外部へ排出する。また、第2電極3の仕事関数を第1電極2の仕事関数よりも大きくすることによって、第1電極と第2電極の電位差がない条件において、第1電極2が電子を捕集し、第2電極3が正孔を排出してもよい。

[0149] 図8に示されるように、本実施の形態では、隣接する2つの量子ドット層の界面において電子の輸送される方向および正孔の輸送される方向のそれぞれに対してエネルギー障壁がないようにn層の量子ドット層が積層される。この関係がn層の量子ドット層の全ての隣接する2つの量子ドット層の界面において成立するようにn層の量子ドット層を積層することで、光電変換によって生成された電子および正孔がともに特定の量子ドット層間の界面に蓄積されることを抑制することができる。従って、感度および応答速度を向上できる。具体的には、本実施の形態では、n層の量子ドット層が積層された構造において、n層の量子ドット層のそれぞれとそれに隣接する量子ドット層との間の界面におけるエネルギーの関係は、下記の式(13)および式(14)の両方を満たす。

$$[0150] \quad \Phi_{i^e} = E_i^{\text{CBM}} - E_{i+1}^{\text{CBM}} \geq 0 \quad (1 \leq i < n) \quad (13)$$

$$\Phi_{i^h} = E_i^{\text{VBM}} - E_{i+1}^{\text{VBM}} \geq 0 \quad (1 \leq i < n) \quad (14)$$

[0151] なお、本実施の形態において、上記エネルギーの関係は、式(13)および式(14)の一方を満たしていてもよい。また、式(13)は、 $\Phi_{i^e} = E_i^{\text{CBM}} - E_{i+1}^{\text{CBM}} > 0$ であってもよい。また、式(14)は、 $\Phi_{i^h} = E_i^{\text{VBM}} - E_{i+1}^{\text{VBM}} > 0$ であってもよい。

[0152] また、各界面において真空準位が一致する場合には、式(13)および式(14)はそれぞれ、式(15)および式(16)に変換できる。

$$[0153] \quad \Phi_{i^e} = \chi_i - \chi_{i+1} \geq 0 \quad (1 \leq i < n) \quad (15)$$

$$\Phi_{i^h} = I_i - I_{i+1} \geq 0 \quad (1 \leq i < n) \quad (16)$$

[0154] また、本実施の形態においても、隣接する2つの量子ドット層の界面にエネルギー障壁 $\Delta E_{g,i}$ を設けることで暗電流を抑制することができる。従って、 n 層の量子ドット層が積層された構造において、 n 層の量子ドット層のそれぞれとそれに隣接する量子ドット層との間の界面におけるエネルギー障壁 $\Delta E_{g,i}$ は、例えば、下記の式(17)を満たす。

$$[0155] \quad \Delta E_{g,i} = E_{i+1}^{\text{VBM}} - E_i^{\text{CBM}} > 0 \quad (1 \leq i < n) \quad (17)$$

[0156] また、各界面において真空準位が一致する場合には、式(17)は、式(18)に変換できる。

$$[0157] \quad \Delta E_{g,i} = I_{i+1} - \chi_i > 0 \quad (1 \leq i < n) \quad (18)$$

[0158] また、図8に示されるように、本実施の形態では、実施の形態4と同様に、 n 層の量子ドット層のそれぞれに含まれる量子ドットの粒子径は、第1電極2に近い量子ドット層から順に小さくなる。また、図8に示される例では、各量子ドット層に含まれる量子ドットは、同一の構成元素の量子ドットであるため、粒子径の変化に対応して、 n 層の量子ドット層のそれぞれのバンドギャップエネルギーは、第1電極2に近い量子ドット層から順に大きくなる。そのため、 n 層の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層の組み合わせのうちの全ての組み合わせにおいて、第1電極2に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、第2電極3に近い量子ドット層のバン

ドギャップエネルギーよりも小さい。これにより、実施の形態4と同様に、電子と正孔との対が光電変換層4内全域で均等に発生しやすくなり、光電変換素子の感度を向上できる。なお、 n 層の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層の組み合わせのうちの一部の組み合わせにおいては、第1電極2に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、第2電極3に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギー以上であってもよい。

[0159] また、各量子ドット層が上述のようなバンドギャップエネルギーを有するため、 n 層の量子ドット層のそれぞれの吸収ピーク波長は、第1電極2に近い量子ドット層から順に短くなる。

[0160] また、本実施の形態に係る n 層の量子ドット層の積層順序とすることで、第1電極2に近い量子ドット層ほどバンドギャップエネルギーが小さくなる。そのため、式(13)を満たすように、第2電極3に近い量子ドット層ほど価電子帯上端のエネルギーが小さくなるように各量子ドット層を構成すると、各量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーは、第2電極3に向かう方向において、価電子帯上端のエネルギーの変化より大きな変化幅で大きくなるように変化する。つまり、 n 層の量子ドット層において、第1電極2に向かう方向における、信号電荷である電子に対するポテンシャル勾配は、第2電極3に向かう方向における、信号電荷の逆極性の電荷である正孔に対するポテンシャル勾配より大きくなる。また、電子に対するポテンシャル勾配と正孔に対するポテンシャル勾配との差も大きくなりやすい。よって、信号電荷の捕集がより高速化し、信号電荷の応答性をより高めた光電変換素子を実現できる。

[0161] また、本実施の形態に係る光電変換素子が電子ブロッキング層5および正孔ブロッキング層6を備える場合、図2Aに示される光電変換素子10Bの構成に対して、電子ブロッキング層5と正孔ブロッキング層6との位置を入れ替えた構成とすることで、電子ブロッキング層5および正孔ブロッキング層6を備える光電変換素子を実現できる。すなわち、第1電極2と光電変換層4との間に正孔ブロッキング層6を配置し、第2電極3と光電変換層4と

の間に電子ブロッキング層5を配置することにより、電子ブロッキング層5および正孔ブロッキング層6を備える光電変換素子を実現できる。

[0162] 第2電極3からの電子注入による暗電流を抑制するため、例えば、電子ブロッキング層5の電子親和力 χ_{EBL} は、5層の量子ドット層のうち電子ブロッキング層5に最も近い第5量子ドット層4eの電子親和力 χ_5 と同等かそれよりも小さい。また、例えば、第5量子ドット層4eから第2電極3への正孔の伝導を妨げないように、電子ブロッキング層5のイオン化ポテンシャル I_{EBL} は、第5量子ドット層4eのイオン化ポテンシャル I_5 よりも0.5eV大きい値を上限としてそれと同等かそれよりも小さい。

[0163] 第1電極2からの正孔注入による暗電流を抑制するため、例えば、正孔ブロッキング層6のイオン化ポテンシャル I_{HBL} は、5層の量子ドット層のうち正孔ブロッキング層6に最も近い第1量子ドット層4aのイオン化ポテンシャル I_1 と同等かそれよりも大きい。また、例えば、第1量子ドット層4aから第1電極2への電子の伝導を妨げないように、正孔ブロッキング層6の電子親和力 χ_{HBL} は、第1量子ドット層4aの電子親和力 χ_1 と同等かそれよりも大きい。

[0164] 以上、本実施の形態に係る光電変換素子のように、電子を信号電荷として捕集する場合であっても、実施の形態1から4に係る光電変換素子と同様に、感度波長領域の拡大と感度の向上とを両立することができる。

[0165] (実施の形態6)

次に、実施の形態6について説明する。実施の形態6では、実施の形態1から5に係る光電変換素子を用いた撮像装置について説明する。以下の実施の形態6の説明では、実施の形態1から5との相違点を中心に説明し、共通点の説明を省略または簡略化する。

[0166] まず、本実施の形態に係る撮像装置の全体構成について説明する。図9は、本実施の形態に係る撮像装置100の回路構成の一例を示す図である。図9に示される撮像装置100は、複数の画素20と、周辺回路とを有する。周辺回路は、画素20の各々に所定の電圧を供給する電圧供給回路30を含

む。

[0167] 画素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、いわゆる、画素領域を形成する。図9に例示される構成では、画素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9の紙面における縦方向が列方向であり、横方向が行方向である。図9では、2×2のマトリクス状に配置された4つの画素20が示されている。図9に示される画素20の個数はあくまでも説明のための例示であり、画素20の個数は4つに限定されない。画素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。

[0168] 複数の画素20は、それぞれ、光電変換部10Cと、光電変換部10C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。信号検出回路40は、信号読み出し回路の一例である。光電変換部10Cは、第1電極2および第2電極3と、これらの間に配置された光電変換層4とを含む。光電変換部10Cは、例えば、実施の形態1から5のいずれかに係る光電変換素子で構成される。なお、以下では、光電変換部10Cが、実施の形態1から4のいずれかに係る光電変換素子のように、第1電極2が信号電荷として正孔を捕集する光電変換素子で構成される例を中心に説明する。なお、光電変換部10Cは、実施の形態5に係る光電変換素子のように、第1電極2が信号電荷として電子を捕集する光電変換素子で構成されてもよい。また、光電変換部10Cは、上述の光電変換素子10Bのように電子ブロッキング層5および正孔ブロッキング層6を含んでいてもよい。

[0169] 第1電極2は、電荷捕集部として機能する。信号検出回路40は、第1電極2に接続される。第2電極3は、蓄積制御線22を介して電圧供給回路30に接続される。撮像装置100の動作時、蓄積制御線22を介して第2電極3に所定のバイアス電圧が印加される。本実施の形態において、第1電極2は、信号電荷を捕集する画素電極であり、第2電極3は、画素電極と対向する対向電極である。

[0170] 光電変換部10Cは、光電変換によって生じた電子と正孔との対のうち、信号電荷として正孔（言い換えると、正電荷）を第1電極2で捕集するように構成されている。電圧供給回路30が生成するバイアス電圧を用いて第2電極3の電位を制御することにより、正孔を第1電極2によって捕集することができる。電圧供給回路30は、第2電極3が第1電極2に対して正電位となる電圧を、蓄積制御線22を介して第2電極3に供給する。具体的には、第1電極2よりも第2電極3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。なお、第1電極2が電子を捕集する場合には、電圧供給回路30は、第2電極3が第1電極2に対して負電位となる電圧を、蓄積制御線22を介して第2電極3に供給する。

[0171] 図9に例示される構成において、信号検出回路40は、増幅トランジスタ42と、アドレストランジスタ44と、リセットトランジスタ46とを含む。増幅トランジスタ42は、電荷検出用トランジスタとも呼ばれ、アドレストランジスタ44は、行選択トランジスタとも呼ばれる。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チャネルMOSFET（Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor）を用いる例を説明する。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、制御端子、入力端子および出力端子を有する。制御端子は、例えばゲートである。入力端子は、ドレインおよびソースの一方であり、典型的にはドレインである。出力端子は、ドレインおよびソースの他方であり、典型的にはソースである。

[0172] 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。

[0173] 図9に示されるように、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

ちの一方とが接続されている。増幅トランジスタ42の制御端子は、光電変換部10Cの第1電極2に電氣的に接続されている。第1電極2によって集められた信号電荷は、第1電極2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41に蓄積される。本実施の形態において、信号電荷は、正孔である。電荷蓄積ノード41は、電荷蓄積部の一例であり、「フローティングディフュージョンノード」とも呼ばれる。なお、光電変換部10Cが、実施の形態5に係る光電変換素子で構成される場合には、信号電荷は、電子であってもよい。

[0174] 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10C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。

[0175] 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、第1電極2との電氣的な接続を有する。

[0176] 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のゲートおよび第1電極2の電位をリセットする。

[0177] 図9に示されるように、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、各画素20に接続されている。電源線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、各画素20に所定の電源電圧を供給する。電源線23は、ソースフォロア電源として機能する。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方に接続されている。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。

[0178] 撮像装置 100 の周辺回路は、垂直走査回路 52 と、水平信号読出し回路 54 と、複数のカラム信号処理回路 56 と、複数の負荷回路 58 と、複数の反転増幅器 59 とを含む。垂直走査回路 52 は、「行走査回路」とも呼ばれ、水平信号読出し回路 54 は、「列走査回路」とも呼ばれ、カラム信号処理回路 56 は、「行信号蓄積回路」とも呼ばれる。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画素 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、複数の画素 20 の各列に対応した垂直信号線 24 を介して、各列に配置された画素 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。

[0179] 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。選択された行の画素 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画素 20 の行が選択される。このように、垂直走査回路 52 は、複数の画素 20 を行単位で選択し、信号電圧の読出しおよび第 1 電極 2 の電位のリセットを行う。

[0180] 垂直走査回路 52 によって選択された画素 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（AD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から不図示の水平共通信号線に信号を順次読み出す。

[0181] なお、垂直走査回路52は、上述の電圧供給回路30を一部に含んでもよい。あるいは、電圧供給回路30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、第2電極3にバイアス電圧が印加されてもよい。

[0182] 図9に例示される構成では、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、対応する列の各画素20に接続されている。

[0183] 図9に示されるように、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方（例えば、ドレイン）に接続されている。したがって、反転増幅器59は、アドレスタランジスタ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、アドレスタランジスタ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。

[0184] 図10は、本実施の形態に係る撮像装置100中の画素20のデバイス構造を模式的に示す断面図である。図10に例示される構成において、画素20は、光電変換部10Cを支持する半導体基板62を含む。半導体基板62は、例えばシリコン基板である。図10に示されるように、光電変換部10

Cは、半導体基板62の上方に配置される。撮像装置100では、光電変換部10Cの上方から光電変換部10Cに光が入射する。つまり、光電変換部10Cにおける第2電極3側から光が入射する。この例では、半導体基板62上に層間絶縁層63A、63B、63Cが積層されており、層間絶縁層63C上に、第1電極2、光電変換層4および第2電極3がこの順で積層されている。第1電極2は画素ごとに区画されており、隣接する2つの画素20間において第1電極2が空間的に分離して形成されることにより、隣接する2つの第1電極2は、電氣的に分離されている。また、光電変換層4および第2電極3は、複数の画素20に跨るように形成されていてもよい。

[0185] 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。

[0186] 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、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62a、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。不純物領域62a、62b、ならびに、後述する不純物領域62c、62d、62eは、例えば、n型不純物領域である。

[0187] 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、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62a、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とが不純物領域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。

[0188] 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、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62

d、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。

[0189] 半導体基板62において、互いに隣接する画素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との間には、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、互いに隣接する画素20が電氣的に分離されている。また、互いに隣接する画素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。

[0190] 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10に例示される構成では、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と第1電極2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、典型的には金属で構成される。

[0191] 図10に例示される構成では、第2電極3上に保護層72が配置されている。この保護層72は、光電変換部10Cを支持するために配置された基板ではない。保護層72は、光電変換部10Cを保護し、他から絶縁するための層である。保護層72は、光電変換層4が吸収する波長において高透光性であってもよい。保護層72の材料は、透光性を有する絶縁体であればよく、例えば、SiONまたはAlO等である。図10に示されるように、保護層72上にマイクロレンズ74が配置されていてもよい。

[0192] 本実施の形態において、光電変換部10Cは、光電変換素子の一例であり、実施の形態1から5のいずれかに係る光電変換素子で構成される。光電変換部10Cは、例えば、図10に示されるように、上述した光電変換素子10Aと同様の構造を有する。第2電極3は、光電変換層4の上方に、言い換えると、光電変換層4に対して、撮像装置100の光入射側に配置される。光電変換層4には、第2電極3を介して光が入射する。

[0193] なお、光電変換部10Cは、上述した光電変換素子10Bと同様の構造を有していてもよく、上述した光電変換素子10Bの電子ブロッキング層5および正孔ブロッキング層6のうち、いずれか一方を備えない構造を有していてもよい。この場合にも、信号検出回路40は第1電極2に接続され、電圧供給回路30は、蓄積制御線22を介して第2電極3に電圧を供給する。

[0194] 以上のような撮像装置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製造することができる。

[0195] 本実施の形態に係る撮像装置100には、実施の形態1から5のいずれかに係る光電変換素子が用いられているため、撮像装置100の感度波長領域の拡大と感度の向上とを両立することができる。そのため、撮像装置100は、幅広い波長領域の光を低ノイズで撮像することができる。

[0196] (その他の実施の形態)

以上、本開示に係る光電変換素子および撮像装置について、実施の形態に基づいて説明したが、本開示は、これらの実施の形態に限定されるものではない。本開示の主旨を逸脱しない限り、当業者が思いつく各種変形を実施の形態に施したものの、及び実施の形態における一部の構成要素を組み合わせる構築される別の形態も、本開示の範囲に含まれる。

[0197] 例えば、上記実施の形態では、各量子ドット層における量子ドットの粒子径を変えることでバンドギャップエネルギーおよび吸収波長の互いに異なるn層の量子ドット層を積層する例について主に説明したが、これに限らない

。各量子ドット層における量子ドットの構成元素を変更することで、バンドギャップエネルギーおよび吸収波長の互いに異なる n 層の量子ドット層を積層してもよい。

[0198] また、上記実施の形態に係る光電変換素子および撮像装置では、第 2 電極側から光が入射する構成について説明したが、光電変換素子および撮像装置は、第 1 電極側から光が入射する構成であってもよい。

[0199] また、例えば、本開示に係る光電変換素子は、光によって発生する電荷をエネルギーとして取り出すことにより、太陽電池に利用してもよい。また、本開示に係る光電変換素子は、光によって発生する電荷を信号として取り出すことにより、光センサに利用してもよい。

産業上の利用可能性

[0200] 本開示に係る光電変換素子および撮像装置は、フォトダイオード、イメージセンサなどに適用可能であり、特に、赤外線波長を利用した高感度かつ低暗電流である光センシングに適用できる。

符号の説明

- [0201]
- 1 基板
 - 2 第 1 電極
 - 3 第 2 電極
 - 4、4 X 光電変換層
 - 4 a 第 1 量子ドット層
 - 4 b 第 2 量子ドット層
 - 4 c 第 3 量子ドット層
 - 4 d 第 4 量子ドット層
 - 4 e 第 5 量子ドット層
 - 5 電子ブロッキング層
 - 6 正孔ブロッキング層
 - 10 A、10 B 光電変換素子
 - 10 C 光電変換部

- 2 0 画素
- 2 2 蓄積制御線
- 2 3 電源線
- 2 4 垂直信号線
- 2 5 アドレス信号線
- 2 6 リセット信号線
- 2 7 フィードバック線
- 3 0 電圧供給回路
- 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 e、4 4 e、4 6 e ゲート電極
- 4 2 g、4 4 g、4 6 g ゲート絶縁層
- 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 2 半導体基板
- 6 2 a、6 2 b、6 2 c、6 2 d、6 2 e 不純物領域
- 6 2 s 素子分離領域
- 6 3 A、6 3 B、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 配線
- 6 7 A、6 7 B、6 7 C プラグ
- 6 8 A、6 8 B 配線

7 2 保護層

7 4 マイクロレンズ

1 0 0 撮像装置

請求の範囲

[請求項1]

光電変換層と、

前記光電変換層で発生する正孔を信号電荷として捕集する第1電極と、

前記光電変換層を挟んで前記第1電極と対向し、前記光電変換層で発生する電子を捕集する第2電極と、を備え、

前記光電変換層は、互いに積層された3層以上の量子ドット層を含み、

前記3層以上の量子ドット層の各々は、量子ドットおよび前記量子ドットの表面を修飾する表面修飾配位子を含み、

前記3層以上の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層の組み合わせのうちの少なくとも1つの組み合わせにおいて、前記第1電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、前記第2電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さく、

前記3層以上の量子ドット層の各々と前記3層以上の量子ドット層の各々に隣接する量子ドット層との間の界面におけるエネルギーの関係は、下記式(1)および下記式(2)のうちの少なくとも一方を満たす、

光電変換素子。

$$E_{i+1}^{\text{CBM}} - E_i^{\text{CBM}} \geq 0 \quad (1)$$

$$E_{i+1}^{\text{VBM}} - E_i^{\text{VBM}} \geq 0 \quad (2)$$

ただし、

E_i^{CBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーであり、

E_{i+1}^{CBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*+1番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーであり、

、

E_i^{VBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から

数えて i 番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーであり、

E_{i+1}^{VBM} は、前記 3 層以上の量子ドット層のうち前記第 1 電極から数えて $i + 1$ 番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーである。

[請求項2] 前記界面における前記エネルギーの関係は、前記式 (1) および前記式 (2) の両方を満たす、

請求項 1 に記載の光電変換素子。

[請求項3] 前記界面における前記エネルギーの関係は、下記式 (3) を満たす、

請求項 1 または 2 に記載の光電変換素子。

$$E_i^{VBM} - E_{i+1}^{CBM} > 0 \quad (3)$$

[請求項4] 光電変換層と、

前記光電変換層で発生する電子を信号電荷として捕集する第 1 電極と、

前記光電変換層を挟んで前記第 1 電極と対向し、前記光電変換層で発生する正孔を捕集する第 2 電極と、を備え、

前記光電変換層は、互いに積層された 3 層以上の量子ドット層を含み、

前記 3 層以上の量子ドット層の各々は量子ドットを含み、

前記 3 層以上の量子ドット層における隣接する 2 つの量子ドット層の組み合わせのうちの少なくとも 1 つの組み合わせにおいて、前記第 1 電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーは、前記第 2 電極に近い量子ドット層のバンドギャップエネルギーよりも小さく、

前記 3 層以上の量子ドット層の各々と前記 3 層以上の量子ドット層の各々に隣接する量子ドット層との間の界面におけるエネルギーの関係は、下記式 (4) および下記式 (5) のうちの少なくとも一方を満たす、

光電変換素子。

$$E_i^{\text{CBM}} - E_{i+1}^{\text{CBM}} \geq 0 \quad (4)$$

$$E_i^{\text{VBM}} - E_{i+1}^{\text{VBM}} \geq 0 \quad (5)$$

ただし、

E_i^{CBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーであり、

E_{i+1}^{CBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*+1番目の量子ドット層の伝導帯下端のエネルギーであり、

E_i^{VBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーであり、

E_{i+1}^{VBM} は、前記3層以上の量子ドット層のうち前記第1電極から数えて*i*+1番目の量子ドット層の価電子帯上端のエネルギーである。

[請求項5] 前記界面における前記エネルギーの関係は、前記式(4)および前記式(5)の両方を満たす

請求項4に記載の光電変換素子。

[請求項6] 前記界面における前記エネルギーの関係は、下記式(6)を満たす請求項4または5に記載の光電変換素子。

$$E_{i+1}^{\text{VBM}} - E_i^{\text{CBM}} > 0 \quad (6)$$

[請求項7] 前記3層以上の量子ドット層において、前記信号電荷に対するポテンシャル勾配は、前記信号電荷の逆極性の電荷に対するポテンシャル勾配と同等以上である、

請求項1から6のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項8] 前記3層以上の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層のうち、前記第2電極に近い量子ドット層に含まれる前記量子ドットの粒子径は、前記第1電極に近い量子ドット層に含まれる前記量子ドットの粒子径よりも小さい、

請求項1から7のいずれか1項に記載の光電変換素子。

- [請求項9] 前記3層以上の量子ドット層における隣接する2つの量子ドット層のうち、前記第2電極に近い量子ドット層の吸収ピーク波長は、前記第1電極に近い量子ドット層の吸収ピーク波長よりも短い、
請求項1から7のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項10] 前記3層以上の量子ドット層のうちの少なくとも2層に含まれる前記表面修飾配位子は互いに異なる、
請求項1から3のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項11] 前記3層以上の量子ドット層のうちの少なくとも2層に含まれる前記表面修飾配位子の密度が互いに異なる、
請求項1から3のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項12] 前記3層以上の量子ドット層の各々は、前記量子ドットの表面を修飾する表面修飾配位子をさらに含み、
前記3層以上の量子ドット層のうちの少なくとも2層に含まれる前記表面修飾配位子は互いに異なる、
請求項4から6のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項13] 前記3層以上の量子ドット層の各々は、前記量子ドットの表面を修飾する表面修飾配位子をさらに含み、
前記3層以上の量子ドット層のうちの少なくとも2層に含まれる前記表面修飾配位子の密度が互いに異なる、
請求項4から6のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項14] 前記量子ドットは、CdSe、CdS、PbS、PbSe、PbTe、ZnO、ZnS、Cu₂ZnSnS₄、Cu₂S、CuInSe₂、AgInS₂、AgInTe₂、CdSnAs₂、ZnSnAs₂、ZnSnSb₂、Bi₂S₃、Ag₂S、Ag₂Te、AgBiS₂、AgAuS、HgTe、CdHgTe、Ge、GeSn、InAsおよびInSbからなる群から選択される少なくとも1つを含む、
請求項1から13のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項15] それぞれが請求項1から14のいずれか1項に記載の光電変換素子

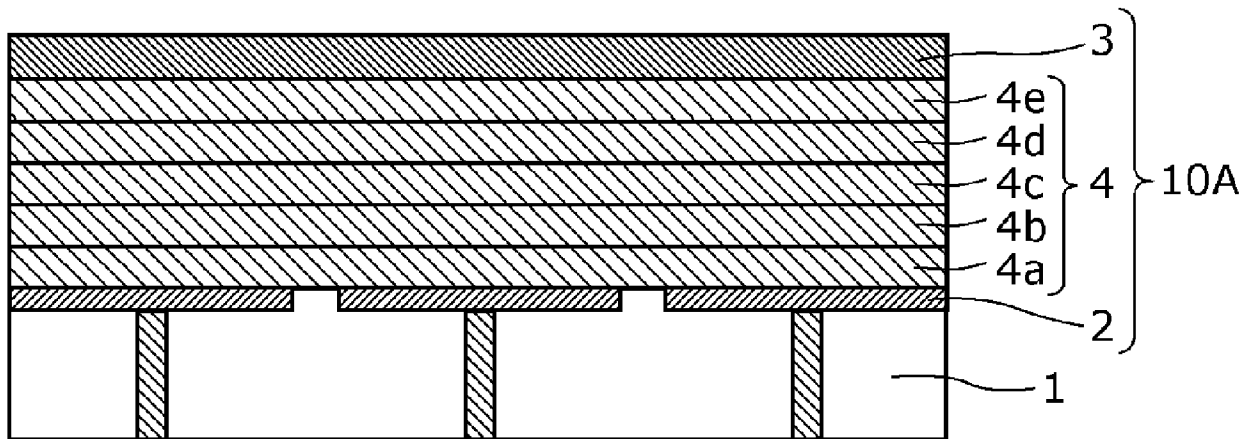
を含む複数の画素と、

前記第 1 電極に接続される信号読み出し回路と、

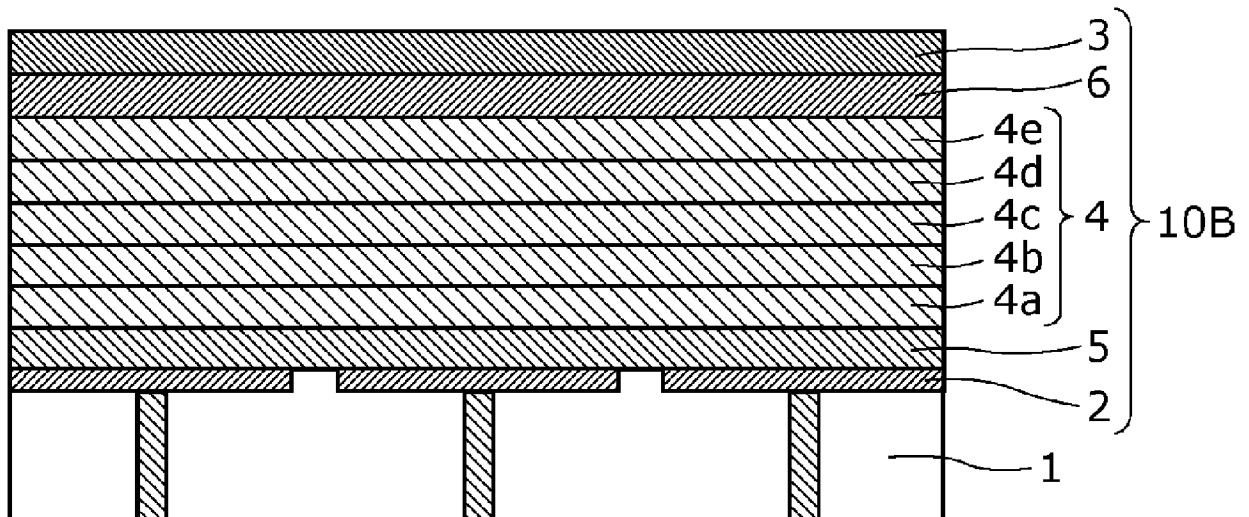
前記第 2 電極に電圧を供給する電圧供給回路と、を備える、

撮像装置。

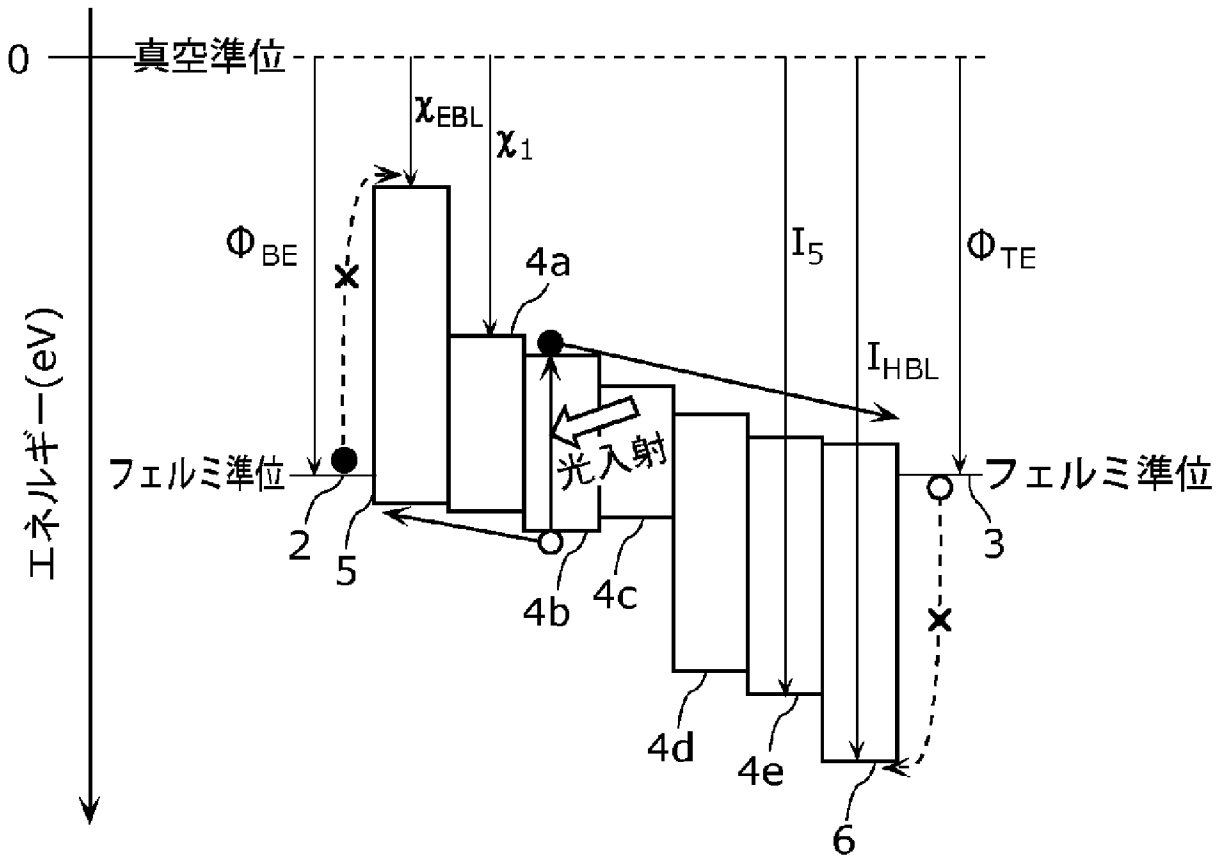
[図1]



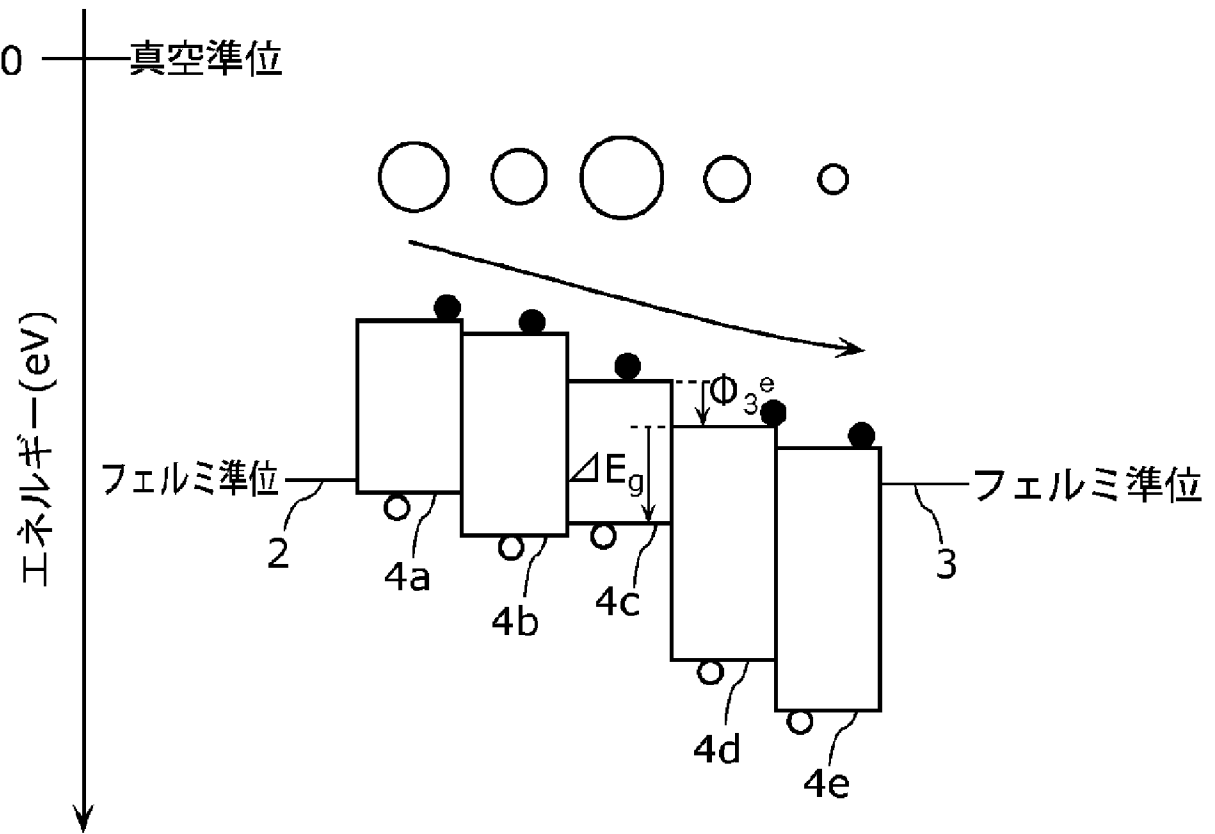
[図2A]



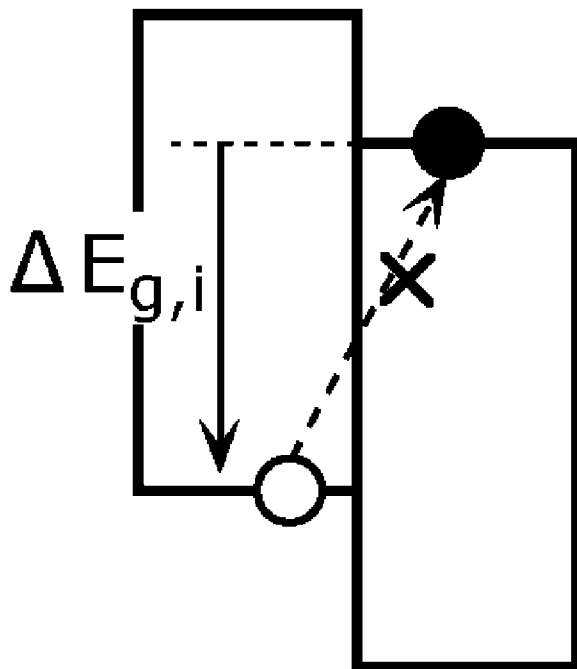
[図2B]



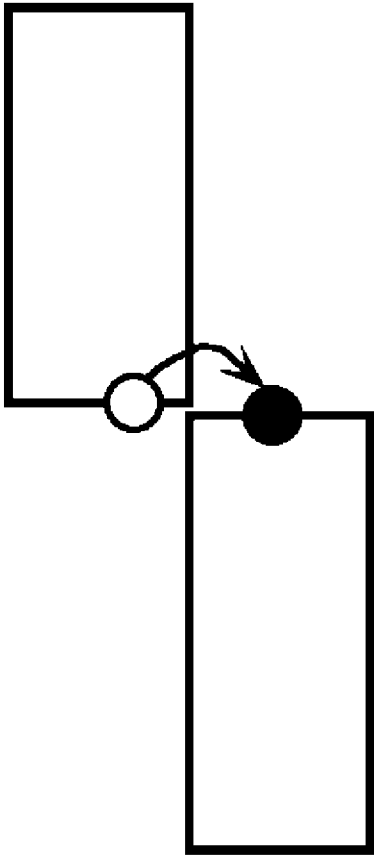
[図3]



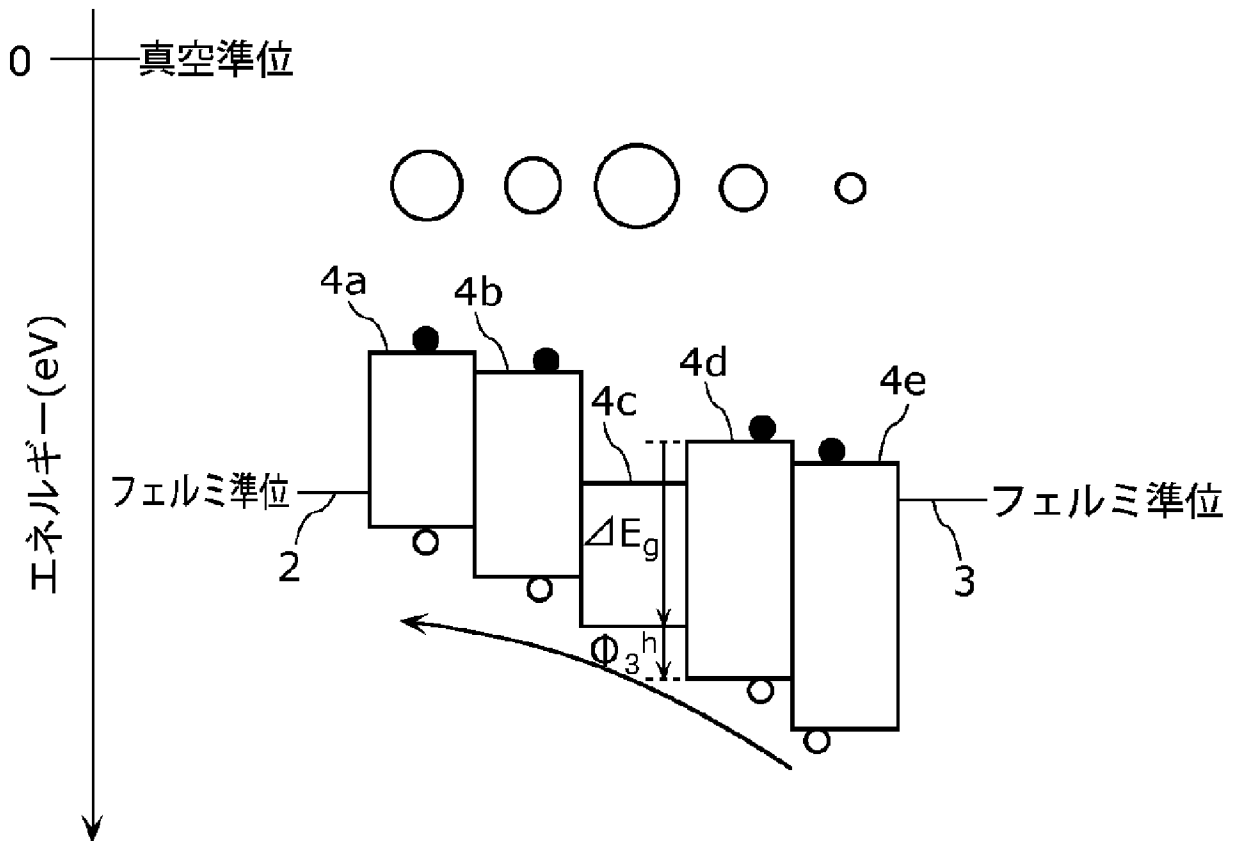
[図4A]



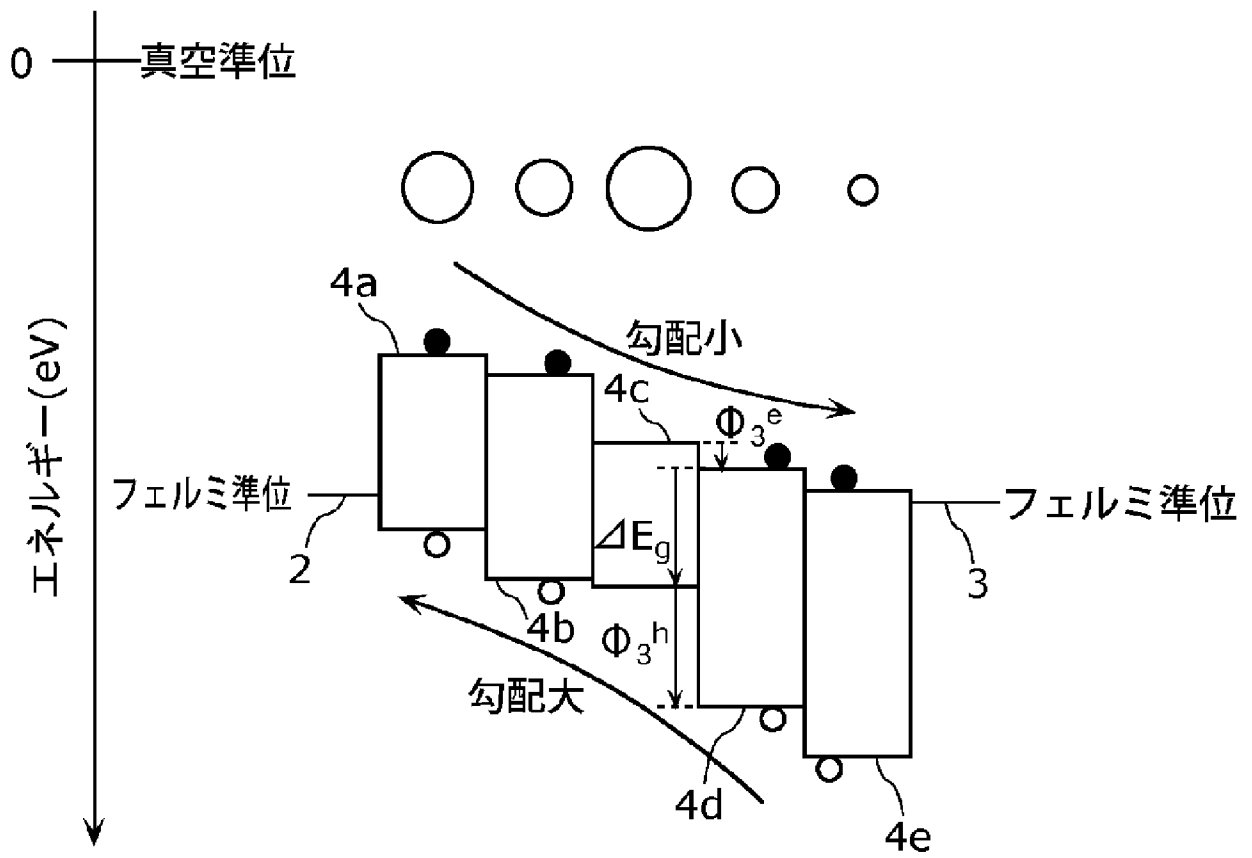
[図4B]



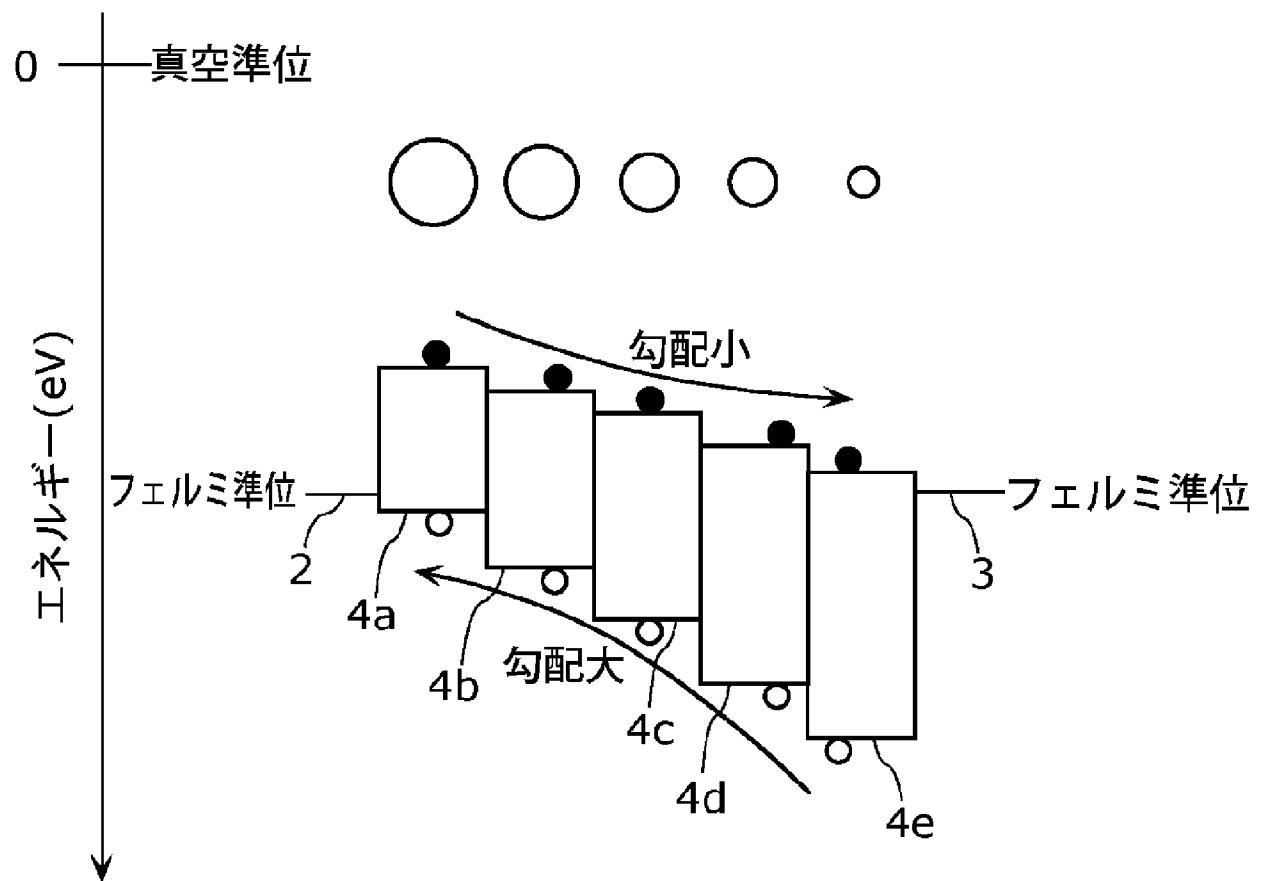
[図5]



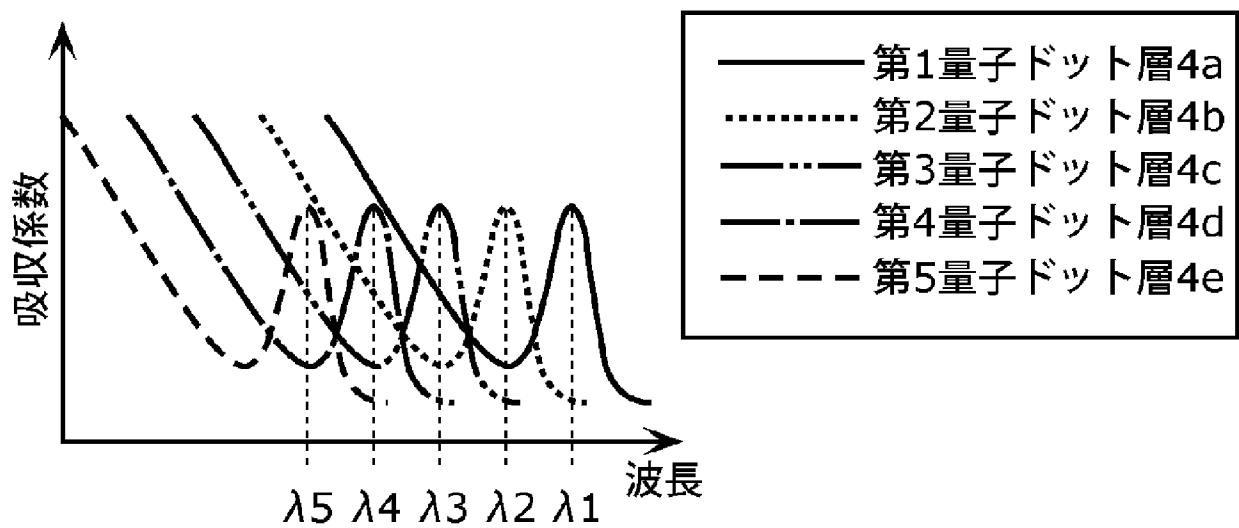
[図6]



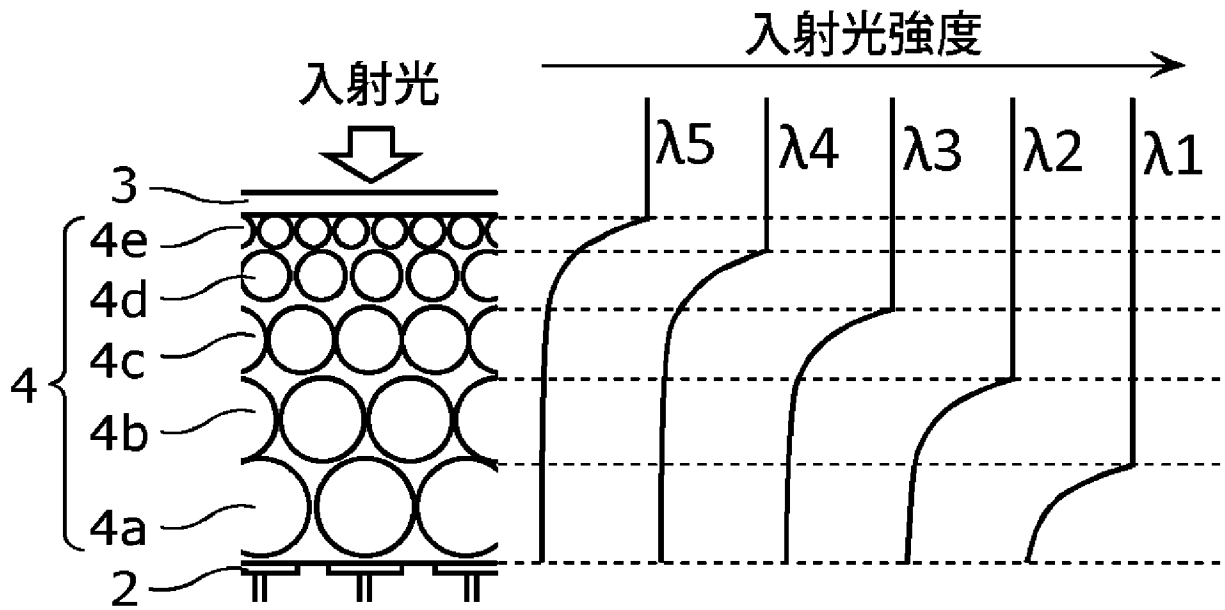
[図7A]



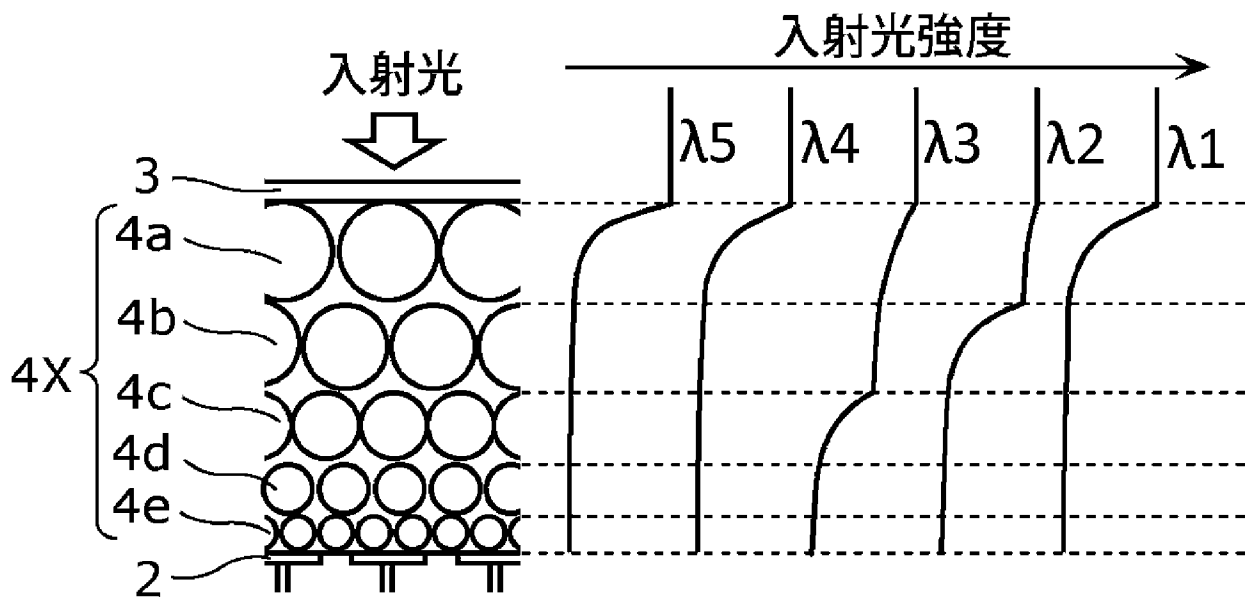
[図7B]



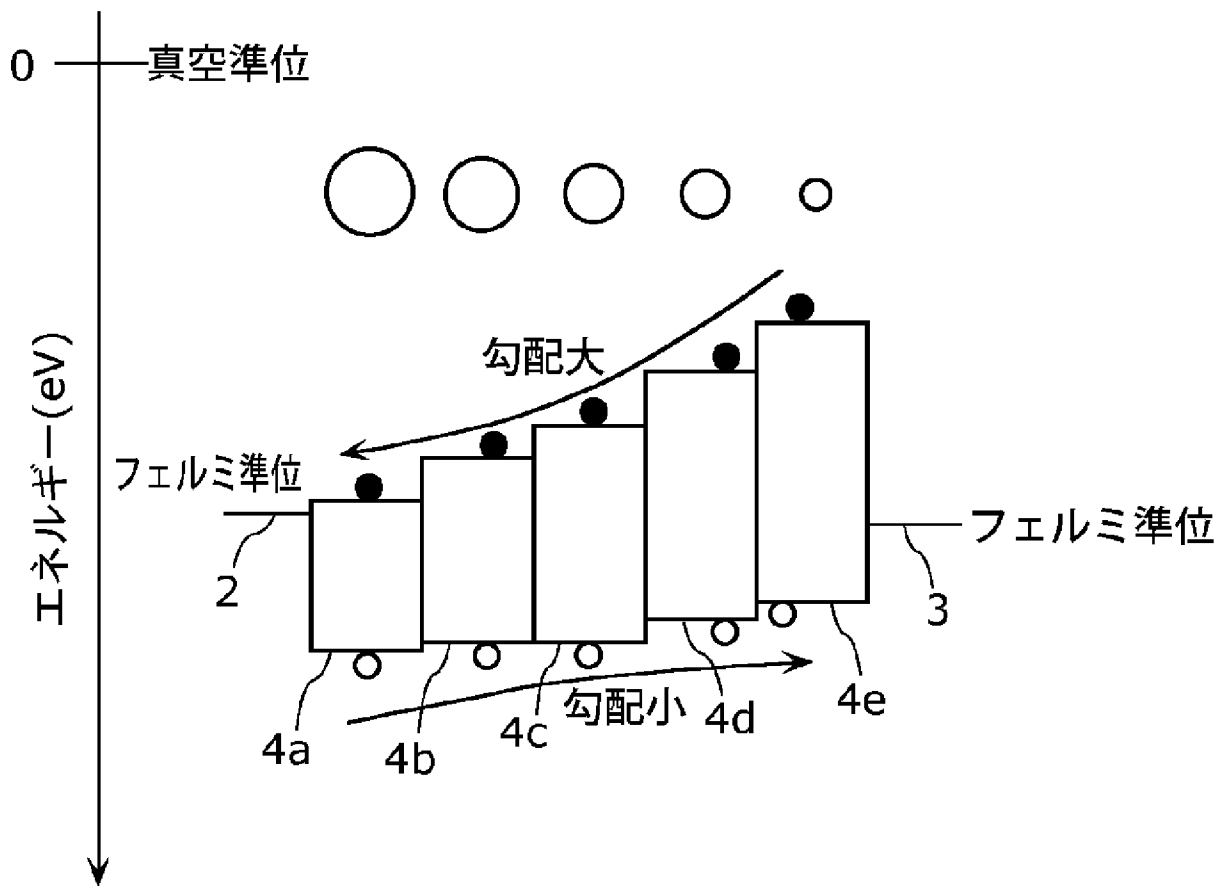
[図7C]



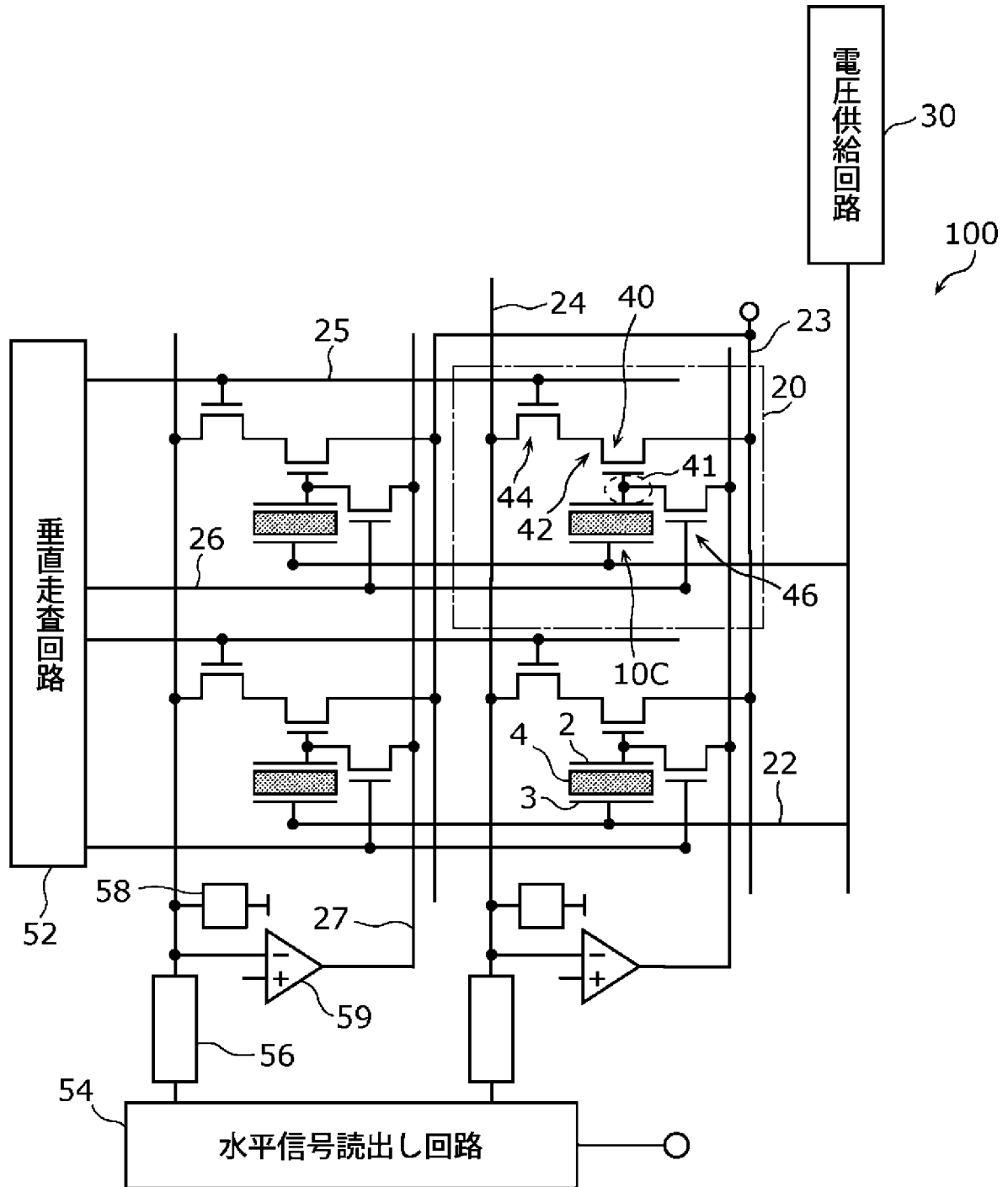
[図7D]



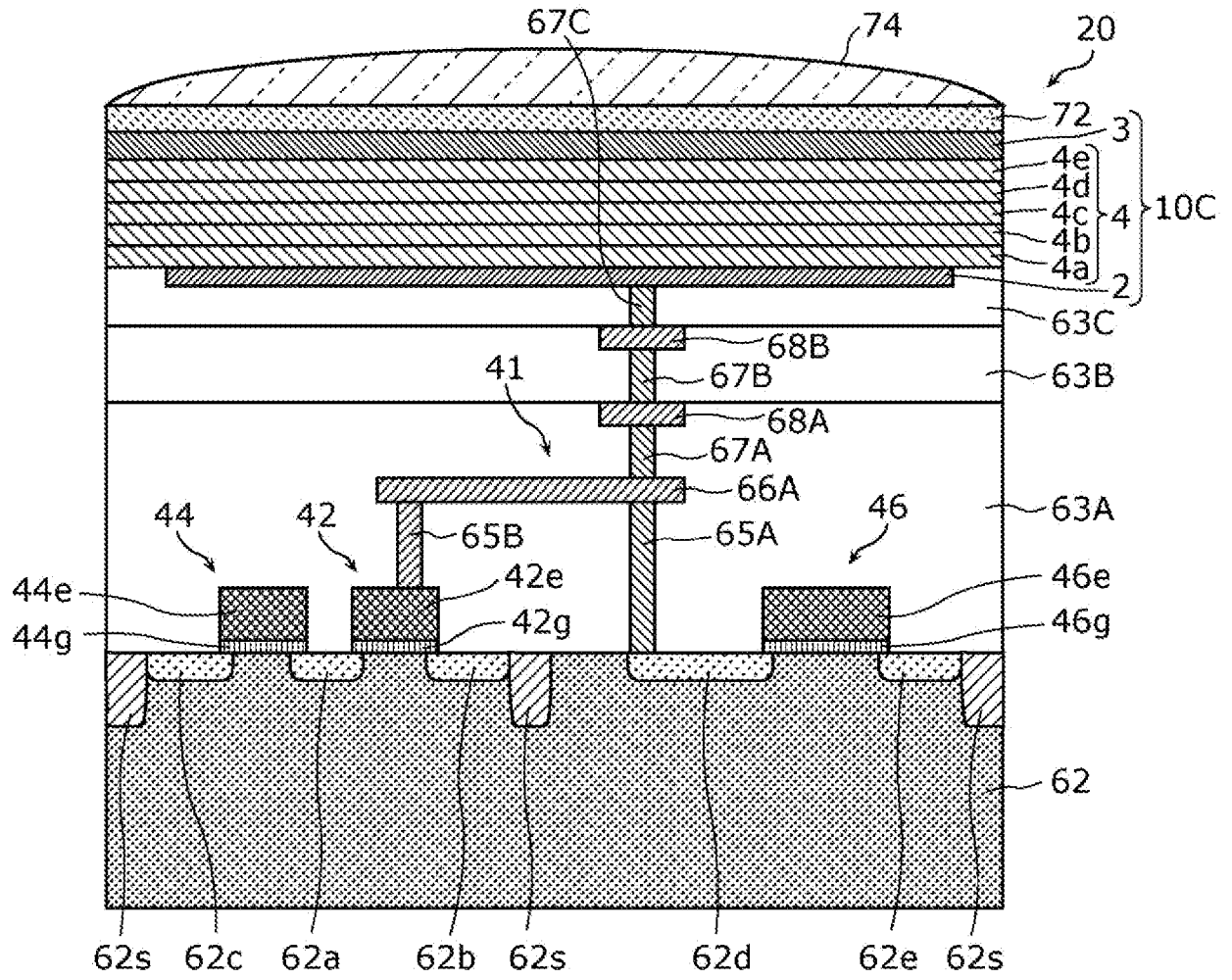
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/001179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01L 31/10</i> (2006.01)i; <i>H01L 27/146</i> (2006.01)i FI: H01L31/10 A; H01L27/146 E		
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; H01L27/14-27/148; H10K30/00-39/38		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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	US 2018/0254421 A1 (TOYOTA MOTOR EUROPE) 06 September 2018 (2018-09-06) paragraphs [0001]-[0072], fig. 1A-2B	1-15
Y	US 2017/0025466 A1 (ARTILUX CORP.) 26 January 2017 (2017-01-26) paragraphs [0032]-[0037], fig. 1A-1B	1-15
Y	JP 2017-516320 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 15 June 2017 (2017-06-15) paragraph [0035], fig. 1A-1E, 6A	1-15
Y	CN 111477644 A (SOUTHEAST UNIVERSITY) 31 July 2020 (2020-07-31) paragraphs [0035]-[0063], fig. 1-5(c)	1-15
Y	US 2015/0357534 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY) 10 December 2015 (2015-12-10) paragraphs [0001], [0014], [0022], [0037]-[0051], fig. 7a-15b	1-15
Y	HOU, Bo et al., "Highly Monodispersed PbS Quantum Dots for Outstanding Cascaded- Junction Solar Cells", ACS Energy Letters, 2016, vol. 1, pp. 834-839 in particular, p. 834, right column, line 1 to p. 835, left column, line 10, fig. 1	4-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 March 2023		Date of mailing of the international search report 04 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/001179

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	2018/0254421	A1	06 September 2018	WO 2017/054887 A1 CN 108352451 A	
US	2017/0025466	A1	26 January 2017	WO 2017/015580 A1 EP 3734661 A2 CN 108352393 A	
JP	2017-516320	A	15 June 2017	US 2017/0271604 A1 paragraph [0054], fig. 1A-1E, fig. 6A WO 2015/172019 A1 CA 2948486 A1 KR 10-2017-0028306 A CN 106660784 A	
CN	111477644	A	31 July 2020	(Family: none)	
US	2015/0357534	A1	10 December 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 31/10(2006.01)i; H01L 27/146(2006.01)i FI: H01L31/10 A; H01L27/146 E		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L31/00-31/20; H01L27/14-27/148; H10K30/00-39/38 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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） JSTPlus/JST7580 (JDreamII)		
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	US 2018/0254421 A1 (TOYOTA MOTOR EUROPE) 06.09.2018 (2018-09-06) [0001] - [0072]、図1A-2B	1-15
Y	US 2017/0025466 A1 (ARTILUX CORPORATION) 26.01.2017 (2017-01-26) [0032] - [0037]、図1A-1B	1-15
Y	JP 2017-516320 A (マサチューセッツ インスティテュート オブ テクノロジー) 15.06.2017 (2017-06-15) [0035]、図1A-1E、図6A	1-15
Y	CN 111477644 A (SOUTHEAST UNIVERSITY) 31.07.2020 (2020-07-31) [0035] - [0063]、図1-5(c)	1-15
Y	US 2015/0357534 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY) 10.12.2015 (2015-12-10) [0001]、[0014]、[0022]、[0037] - [0051]、図 7a-15b	1-15
Y	HOU, Bo et al., "Highly Monodispersed PbS Quantum Dots for Outstanding Cascaded-Junction Solar Cells", ACS Energy Letters, 2016, Vol.1, pp.834-839 特に、第834ページ右欄第1行~第835ページ左欄第10行、図1	4-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー "A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの "E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの "L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） "O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 "P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 "T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの "X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの "Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの "&" 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
20.03.2023	04.04.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 佐竹 政彦 2K 2911 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	

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/JP2023/001179

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2018/0254421	A1	06.09.2018	WO	2017/054887	A1	
				CN	108352451	A	
US	2017/0025466	A1	26.01.2017	WO	2017/015580	A1	
				EP	3734661	A2	
				CN	108352393	A	
JP	2017-516320	A	15.06.2017	US	2017/0271604	A1	
				[0054]、図1A-1			
				E、図6A			
				WO	2015/172019	A1	
				CA	2948486	A1	
				KR	10-2017-0028306	A	
				CN	106660784	A	
CN	111477644	A	31.07.2020	(ファミリーなし)			
US	2015/0357534	A1	10.12.2015	(ファミリーなし)			