

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6778876号
(P6778876)

(45) 発行日 令和2年11月4日(2020.11.4)

(24) 登録日 令和2年10月15日(2020.10.15)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 L 27/146	(2006.01)	HO 1 L 27/146	E
HO 1 L 31/10	(2006.01)	HO 1 L 31/10	A
HO 4 N 5/374	(2011.01)	HO 4 N 5/374	
HO 4 N 5/33	(2006.01)	HO 4 N 5/33	

請求項の数 10 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2017-110951 (P2017-110951)	(73) 特許権者	314012076
(22) 出願日	平成29年6月5日(2017.6.5)		パナソニックIPマネジメント株式会社
(62) 分割の表示	特願2017-513152 (P2017-513152) の分割		大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
原出願日	平成28年6月17日(2016.6.17)	(74) 代理人	100101683
(65) 公開番号	特開2017-201695 (P2017-201695A)		弁理士 奥田 誠司
(43) 公開日	平成29年11月9日(2017.11.9)	(74) 代理人	100155000
審査請求日	令和1年5月13日(2019.5.13)		弁理士 喜多 修市
(31) 優先権主張番号	特願2015-137063 (P2015-137063)	(74) 代理人	100180529
(32) 優先日	平成27年7月8日(2015.7.8)		弁理士 梶谷 美道
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74) 代理人	100125922
			弁理士 三宅 章子
(31) 優先権主張番号	特願2015-137064 (P2015-137064)	(74) 代理人	100135703
(32) 優先日	平成27年7月8日(2015.7.8)		弁理士 岡部 英隆
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74) 代理人	100188813
			弁理士 川喜田 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撮像装置

(57) 【特許請求の範囲】

【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の物質を含み、
前記半導体型カーボンナノチューブは、光電変換によって正孔 - 電子対を生成し、
前記第1の物質は、前記半導体型カーボンナノチューブから、前記生成した正孔 - 電子対のうちの電子を引き抜き、
前記生成した正孔 - 電子対のうちの、前記半導体型カーボンナノチューブに残った正孔が、前記半導体型カーボンナノチューブ内を移動し、前記電荷捕集部へ移動することによって、前記電荷捕集部が前記正孔を捕集する、
撮像装置。

【請求項2】

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小さなイオン化ポテンシャルを持つ第1の物質を含み、

前記半導体型カーボンナノチューブは、光電変換によって正孔 - 電子対を生成し、

前記第1の物質は、前記半導体型カーボンナノチューブから、前記生成した正孔 - 電子対のうちの正孔を引き抜き、

前記生成した正孔 - 電子対のうちの、前記半導体型カーボンナノチューブに残った電子が、前記半導体型カーボンナノチューブ内を移動し、前記電荷捕集部へ移動することによって、前記電荷捕集部が前記電子を捕集する、

撮像装置。

【請求項3】

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、

請求項1または請求項2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から請求項3のいずれか一項に記載の撮像装置。

【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の物質とは互いに分散している、

請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の撮像装置。

【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、フラレン骨格を有する分子である、

請求項1に記載の撮像装置。

【請求項9】

前記光電変換層の厚さ方向における前記第1の物質の密度は、前記電極側よりも前記電荷捕集部側の方が低い、

請求項1から請求項8のいずれか一項に記載の撮像装置。

【請求項10】

前記半導体型カーボンナノチューブは、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を含む、

請求項1から請求項9のいずれか一項に記載の撮像装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、積層型の撮像装置に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【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】

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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。

50

【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。

【0012】

[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。

【0013】

[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。

【0014】

[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。

【0015】

[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。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

[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。

【 0 0 1 7 】

[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。

【 0 0 1 8 】

[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。

10

【 0 0 1 9 】

[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。

【 0 0 2 0 】

[項目 1 0]

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。

20

【 0 0 2 1 】

[項目 1 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、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。

30

【 0 0 2 2 】

[項目 1 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、正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、正電荷を信号電荷として検出することができる。

【 0 0 2 3 】

[項目 1 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、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。

40

【 0 0 2 4 】

[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。

50

【 0 0 2 5 】

[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。

【 0 0 2 6 】

[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。

【 0 0 2 7 】

[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。

【 0 0 2 8 】

[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。

【 0 0 2 9 】

[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。

【 0 0 3 0 】

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。

【 0 0 3 1 】

(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 1 0 0 は、複数の単位画素セル 2 0 と、周辺回路とを有する。周辺回路は、単位画素セル 2 0 の各々に所定の電圧を供給する電圧供給回路 1 0 を含む。

【 0 0 3 2 】

単位画素セル 2 0 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 2 0 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 2 0 が示されている。図 1 に示す単位画素セル 2 0 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 2 0 の個数は 4 つに限定されない。単位画素セル 2 0 が 1 次元に配置される場合、撮像装置 1 0 0 はラインセンサである。

【 0 0 3 3 】

単位画素セル 2 0 の各々は、光電変換部 3 0 と、光電変換部 3 0 によって生成された信号を検出する信号検出回路 4 0 とを有する。光電変換部 3 0 は、画素電極 (電荷捕集部)

10

20

30

40

50

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100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。

【0034】

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。

10

【0035】

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、アドレスタランジスタ(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およびアドレスタランジスタ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。

20

【0036】

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、アドレスタランジスタ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。

【0037】

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、アドレスタランジスタ44を介して選択的に読み出される。

30

【0038】

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。

【0039】

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。

40

【0040】

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、各单位画素セル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、各单位画素セル20に所定の電源電圧を供給する。垂直信号線24は、アドレスタランジスタ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

50

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。

【0041】

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。

10

【0042】

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。

20

【0043】

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 - 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 から水平共通信号線（不図示）に信号を順次読み出す。

30

【0044】

なお、垂直走査回路 52 は、上述の電圧供給回路 10 を一部に含んでいてもよい。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。

【0045】

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、対応する列の各単位画素セル 20 に接続されている。

40

【0046】

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 0 V または 0 V 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。

50

【 0 0 4 7 】

[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 1 0 0 中の単位画素セル 2 0 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、単位画素セル 2 0 は、光電変換部 3 0 を支持する半導体基板 6 2 (例えばシリコン基板)を含む。図示するように、光電変換部 3 0 は、半導体基板 6 2 の上方に配置される。この例では、半導体基板 6 2 上に層間絶縁層 6 3 A、6 3 B および 6 3 C が積層されており、層間絶縁層 6 3 C 上に、画素電極 3 2、光電変換層 3 9 および対向電極 3 8 の積層体が配置されている。画素電極 3 2 は画素ごとに区画されており、隣接する 2 つの単位画素セル 2 0 間において画素電極 3 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 つの画素電極 3 2 は、電氣的に分離されている。また、光電変換層 3 9 および対向電極 3 8 は、複数の単位画素セル 2 0 に跨るように形成されている。対向電極 3 8 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。

10

【 0 0 4 8 】

半導体基板 6 2 には、増幅トランジスタ 4 2、アドレストラジスタ 4 4 およびリセットトランジスタ 4 6 が形成されている。

【 0 0 4 9 】

増幅トランジスタ 4 2 は、半導体基板 6 2 に形成された不純物領域 6 2 a および 6 2 b と、半導体基板 6 2 上に位置するゲート絶縁層 4 2 g と、ゲート絶縁層 4 2 g 上に位置するゲート電極 4 2 e とを含む。不純物領域 (n 型不純物領域) 6 2 a および 6 2 b は、増幅トランジスタ 4 2 のドレインまたはソースとして機能する。

20

【 0 0 5 0 】

アドレストラジスタ 4 4 は、半導体基板 6 2 に形成された不純物領域 6 2 a および 6 2 c と、半導体基板 6 2 上に位置するゲート絶縁層 4 4 g と、ゲート絶縁層 4 4 g 上に位置するゲート電極 4 4 e とを含む。不純物領域 (n 型不純物領域) 6 2 a および 6 2 c は、アドレストラジスタ 4 4 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 4 2 とアドレストラジスタ 4 4 が不純物領域 6 2 a を共有することにより、増幅トランジスタ 4 2 のソース (またはドレイン) と、アドレストラジスタ 4 4 のドレイン (またはソース) とが電氣的に接続されている。

【 0 0 5 1 】

リセットトランジスタ 4 6 は、半導体基板 6 2 内に形成された不純物領域 6 2 d および 6 2 e と、半導体基板 6 2 上に位置するゲート絶縁層 4 6 g と、ゲート絶縁層 4 6 g 上に位置するゲート電極 4 6 e とを含む。不純物領域 (n 型不純物領域) 6 2 d および 6 2 e は、リセットトランジスタ 4 6 のドレインまたはソースとして機能する。

30

【 0 0 5 2 】

半導体基板 6 2 において、互いに隣接する単位画素セル 2 0 間、および、増幅トランジスタ 4 2 とリセットトランジスタ 4 6 との間には、素子分離領域 6 2 s が設けられている。素子分離領域 6 2 s により、互いに隣接する単位画素セル 2 0 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 2 0 間に素子分離領域 6 2 s が設けられることにより、電荷蓄積ノード 4 1 に蓄積される信号電荷のリークが抑制される。

40

【 0 0 5 3 】

層間絶縁層 6 3 A 内には、リセットトランジスタ 4 6 の不純物領域 6 2 d に接続されたコンタクトプラグ 6 5 A、増幅トランジスタ 4 2 のゲート電極 4 2 e に接続されたコンタクトプラグ 6 5 B、および、コンタクトプラグ 6 5 A とコンタクトプラグ 6 5 B とを接続する配線 6 6 A が形成されている。これにより、リセットトランジスタ 4 6 の n 型不純物領域 6 2 d (例えばドレイン) が増幅トランジスタ 4 2 のゲート電極 4 2 e 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 6 3 A 内に、プラグ 6 7 A および配線 6 8 A がさらに形成されている。また、層間絶縁層 6 3 B 内にプラグ 6 7 B および配線 6 8 B が形成され、層間絶縁層 6 3 C 内にプラグ 6 7 C が形成されることにより、配線 6 6 A と画素電極 3 2 とが電氣的に接続されている。コンタクトプラグ 6 5 A、コンタクト

50

プラグ 65 B、配線 66 A、プラグ 67 A、配線 68 A、プラグ 67 B、配線 68 B、および、プラグ 67 C は、典型的には金属から構成される。

【0054】

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。

【0055】

[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 3 A 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。

【0056】

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。

【0057】

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。

【0058】

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。

【0059】

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。

【0060】

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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 6 1 】

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。

【 0 0 6 2 】

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。

10

【 0 0 6 3 】

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。

【 0 0 6 4 】

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。

【 0 0 6 5 】

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。

20

【 0 0 6 6 】

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。

30

【 0 0 6 7 】

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。

【 0 0 6 8 】

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。

40

【 0 0 6 9 】

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

50

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。

【0070】

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1nm程度である。

【0071】

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。

10

【0072】

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。

【0073】

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。

20

【0074】

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。

30

【0075】

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3eV~4eV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、フラレン骨格を有する分子と呼ぶ。たとえば、C60は4eV程度の電子親和力を有する。この他、C70、C80、これらのフラ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)なども3.7eVから3.8eV程度の電子親和力を持つ。

40

【0076】

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。

【0077】

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

50

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。

【0078】

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。

【0079】

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 $4\text{ eV} \sim 5\text{ eV}$ 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。

【0080】

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。

【0081】

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。

【0082】

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 とは電気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。

【0083】

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。

【0084】

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止する。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。

【0085】

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。

10

20

30

40

50

【0086】

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。

10

【0087】

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。

【0088】

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105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。

20

【0089】

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。

【0090】

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。

30

【0091】

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。

40

【0092】

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。

【0093】

[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

50

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。

【0094】

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。

10

【0095】

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。

【0096】

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。

20

【0097】

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。

30

【0098】

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。

【0099】

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。

40

【0100】

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

50

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。

【0101】

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。半導体型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。

【0102】

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。

【0103】

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。

【0104】

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。

【0105】

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。

【0106】

[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。

【0107】

10

20

30

40

50

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。

【0108】

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。

【0109】

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。

【0110】

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。

【0111】

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. Nishira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。

【0112】

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

10

20

30

40

50

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。

【0113】

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。

【0114】

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。

【0115】

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。

【0116】

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。

【0117】

(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-電子対から、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。

【0118】

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。

【0119】

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

10

20

30

40

50

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 5 0 2 に沿って平行に移動した位置 5 1 1 に電荷 h は移動する。

【 0 1 2 0 】

しかし、カーボンナノチューブ 5 0 0 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 5 0 0 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。

【 0 1 2 1 】

一方、矢印 5 0 2 で示す電場はカーボンナノチューブ 5 0 0 の長手方向 5 0 3 に電場成分を有する。カーボンナノチューブ 5 0 0 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 5 0 0 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 5 0 0 内を電荷 h は容易に移動し、位置 5 2 1 へ移る。

【 0 1 2 2 】

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 5 0 5 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 5 0 5 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。

【 0 1 2 3 】

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。

【 0 1 2 4 】

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。

【 0 1 2 5 】

次に本実施形態の撮像装置における光電変換部 3 0 の光電変換層 3 9 を詳細に説明する。図 9 は、複数の単位画素セル 2 0 にまたがる光電変換部 3 0 の断面を模式的に示している。各単位画素セル 2 0 において、光電変換部 3 0 は、対向電極 3 8 と画素電極 3 2 と、光電変換層 3 9 とを含む。光電変換層 3 9 は対向電極 3 8 と画素電極 3 2 とに挟まれている。

【 0 1 2 6 】

光電変換層 3 9 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 2 0 にまたがって形成されている。光電変換層 3 9 は、半導体型カーボンナノチューブ 1 0 5 と、電荷分離材料 1 0 6 とを含む。カーボンナノチューブ 1 0 の少なくとも一部は、複数の単位画素セル 2 0 にまたがって位置している。

【 0 1 2 7 】

カーボンナノチューブ 1 0 5 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 1 0 6 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 1 0 6 は、半導体型カーボンナノチューブ 1 0 5 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 1 0 5 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。

【 0 1 2 8 】

10

20

30

40

50

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。

10

【0129】

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の伝導体に電子が残る。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。

20

【0130】

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。たとえばフラレン、フラレン誘導体、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、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。

30

【0131】

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。

40

【0132】

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

50

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。

【0133】

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。

10

【0134】

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。

【0135】

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。

20

【0136】

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。

30

【0137】

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。

【0138】

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。

40

【0139】

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。

50

【 0 1 4 0 】

そのため、電荷分離材料 1 0 6 の分子間距離の分布に極端な偏りがなく、光電変換層 3 9 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 1 0 6 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 2 0 内の画素電極 3 2 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。

【 0 1 4 1 】

電荷分離材料 1 0 6 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 3 8 と画素電極 3 2 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。

10

【 0 1 4 2 】

図 1 0 では、画素電極 3 2 に負電荷 e が捕集される例を説明したが、画素電極 3 2 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 1 0 では、1 つの半導体型カーボンナノチューブ 1 0 5 を示しているが、光電変換層 3 9 において、2 以上の半導体型カーボンナノチューブ 1 0 5 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 1 0 5 と電荷分離材料 1 0 6 との間における電荷の分離、および、(i i) 電荷分離材料 1 0 6 の分子間での電荷の移動に加え、(i i i) 2 以上の半導体型カーボンナノチューブ 1 0 5 間における電荷の分離、(i v) 半導体型カーボンナノチューブ 1 0 5 から電荷分離材料 1 0 6 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 1 0 5 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 1 0 5 から電荷分離材料 1 0 6 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 1 0 6 から半導体型カーボンナノチューブ 1 0 5 へは、正電荷または負電荷が移動しにくい。このため、(i i i) および (i v) に示す電荷の移動等は、(i) および (i i) に比べてエネルギー的に不利であり、生じにくい。

20

【 0 1 4 3 】

また、上述した説明から分かるように、光電変換層 3 9 において、少しでも電荷分離材料 1 0 6 が含まれていれば、半導体型カーボンナノチューブ 1 0 5 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 1 0 5 から引き抜き、対向電極 3 8 と画素電極 3 2 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 3 2 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 3 9 における電荷分離材料 1 0 6 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。

30

【 0 1 4 4 】

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。

40

【 0 1 4 5 】

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 6 2 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。

【 0 1 4 6 】

なお、上述の実施形態では、増幅トランジスタ 4 2、アドレストランジスタ 4 4 およびリセットトランジスタ 4 6 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 4 2、アドレストランジスタ 4 4 およびリセットトランジスタ 4 6 は、P

50

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。

【0147】

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】

【0148】

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。

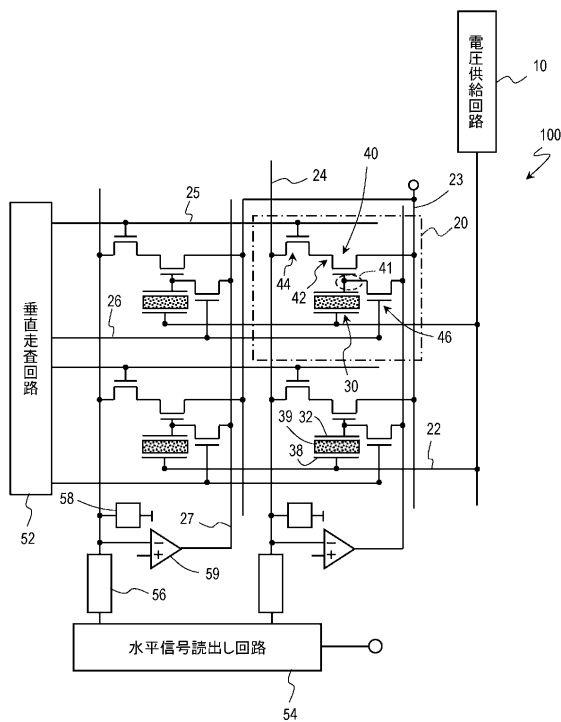
【符号の説明】

【0149】

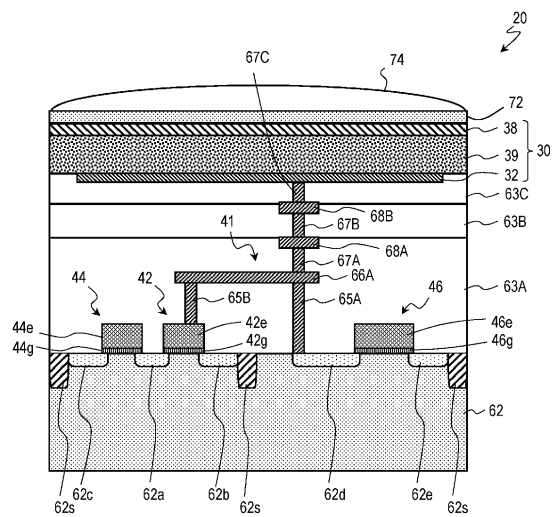
10	電圧供給回路	
20	単位画素セル	
22	蓄積制御線	
23	電源線	20
24	垂直信号線	
25	アドレス信号線	
26	リセット信号線	
27	フィードバック線	
30	光電変換部	
32	画素電極	
38	対向電極	
39	光電変換層	
40	信号検出回路	
41	電荷蓄積ノード	30
42	増幅トランジスタ	
42g、44g、46g	ゲート絶縁層	
42e、44e、46e	ゲート電極	
44	アドレストランジスタ	
46	リセットトランジスタ	
52	垂直走査回路	
54	水平信号読出し回路	
56	カラム信号処理回路	
58	負荷回路	
59	反転増幅器	40
61	基板	
62	半導体基板	
62a ~ 62e	不純物領域	
62s	素子分離領域	
63A ~ 63C	層間絶縁層	
65A、65B	コンタクトプラグ	
66A、68A、68B	配線	
67A ~ 67C	プラグ	
72	保護層	
74	マイクロレンズ	50

- 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

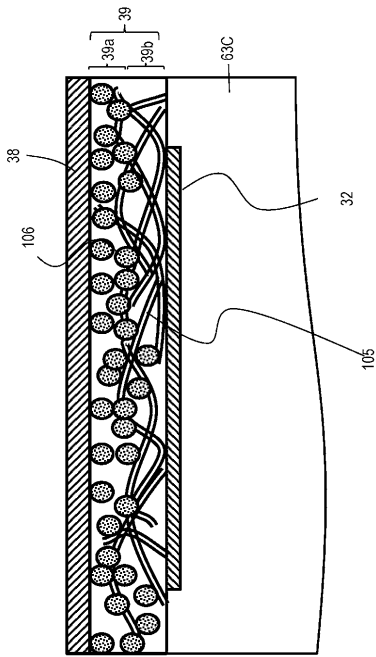
【図1】



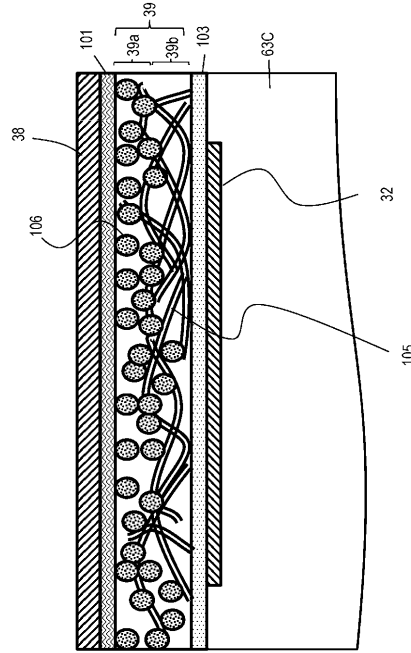
【図2】



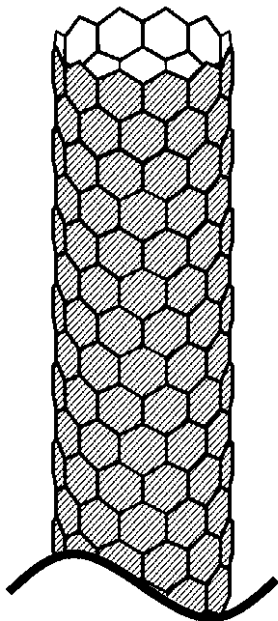
【 3 A 】



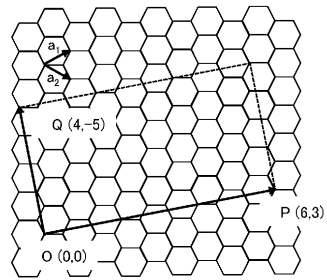
【 3 B 】



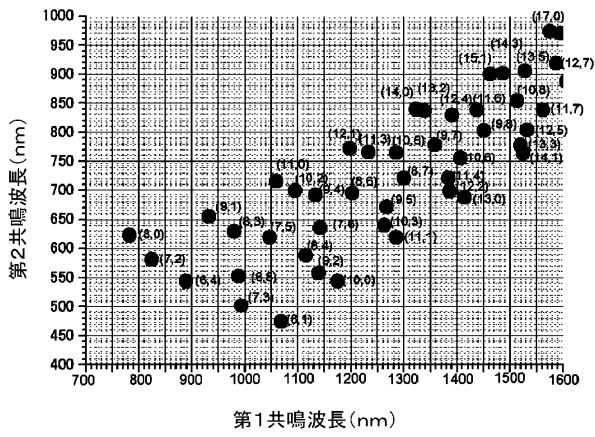
【 4 A 】



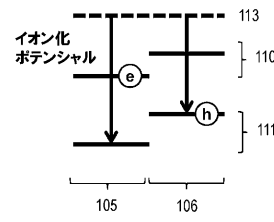
【 4 B 】



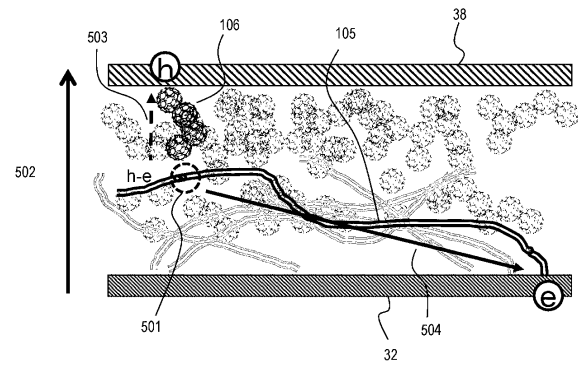
【図5】



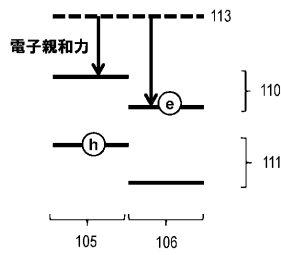
【図6B】



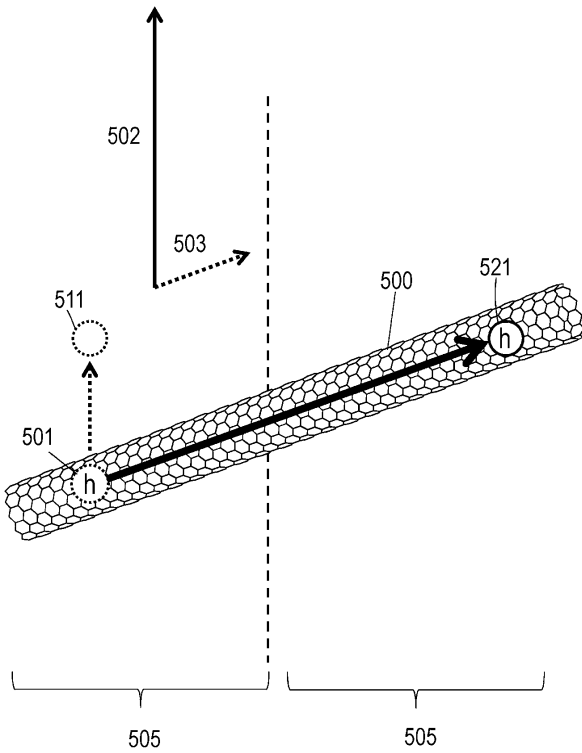
【図7】



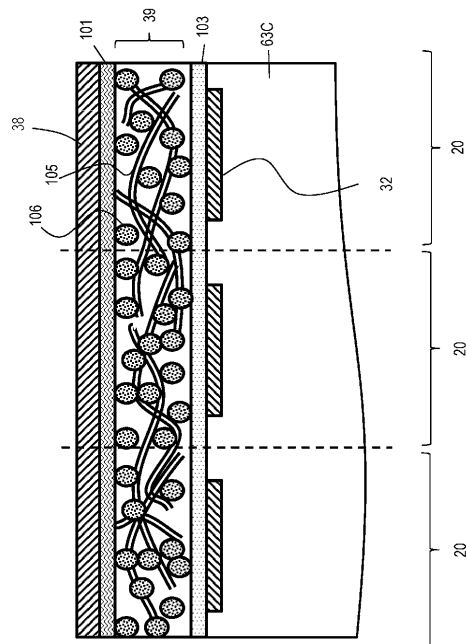
【図6A】



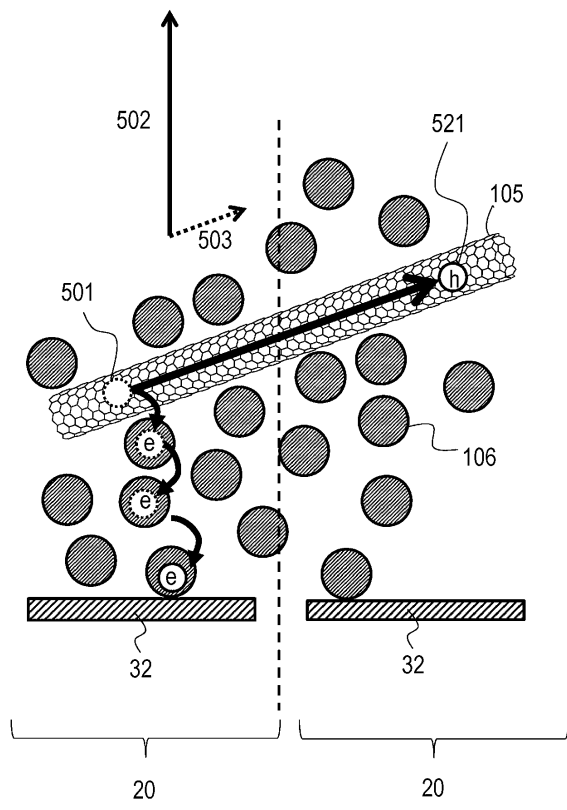
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2016-82890(P2016-82890)

(32)優先日 平成28年4月18日(2016.4.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(74)代理人 100184985

弁理士 田中 悠

(74)代理人 100202197

弁理士 村瀬 成康

(72)発明者 能澤 克弥

大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 柴山 将隆

(56)参考文献 特表2011-520262(JP,A)

特開2013-156463(JP,A)

国際公開第2006/121155(WO,A1)

特開2013-044725(JP,A)

特開2012-141297(JP,A)

特開2008-288585(JP,A)

特開2011-187544(JP,A)

特開2007-027625(JP,A)

米国特許出願公開第2013/0082234(US,A1)

米国特許出願公開第2010/0313944(US,A1)

米国特許出願公開第2014/0054442(US,A1)

A.J.FERGUSON et al, Photoinduced energy and charge transfer in P3HT:SWNT composites, Journal of Physical Chemistry Letters, 2010年 8月, Vol.1, Issue.15, pp.2406-2411

D.J.BINDL et al, Efficiently harvesting excitons from electronic type-controlled semiconducting carbon nanotube films, Nano Letters, 2011年 2月, Vol.11, Issue.2, pp.455-460

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 27/146

H01L 31/10

H04N 5/33

H04N 5/374