

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成28年3月3日 (2016.3.3)

【公開番号】特開2015-128105(P2015-128105A)

【公開日】平成27年7月9日 (2015.7.9)

【年通号数】公開・登録公報2015-044

【出願番号】特願2013-273094(P2013-273094)

【国際特許分類】

H 0 1 L 31/08 (2006.01)

H 0 1 L 27/146 (2006.01)

H 0 4 N 5/369 (2011.01)

H 0 4 N 9/07 (2006.01)

H 0 4 N 101/00 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 31/00 A

H 0 1 L 27/14 E

H 0 4 N 5/335 6 9 0

H 0 4 N 9/07 D

H 0 4 N 101:00

【手続補正書】

【提出日】平成28年1月8日 (2016.1.8)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エキシトンボーア半径以上の半径を有する複数の半導体ナノ粒子と、  
前記複数の半導体ナノ粒子が分散された溶媒と  
を含む  
半導体ナノ粒子分散体。

【請求項 2】

前記半導体ナノ粒子は、2 元混晶からなる  
請求項 1 記載の半導体ナノ粒子分散体。

【請求項 3】

前記複数の半導体ナノ粒子として、第 1 の半径を有する第 1 の粒子と第 2 の半径を有する第 2 の粒子とを含む  
請求項 1 または請求項 2 に記載の半導体ナノ粒子分散体。

【請求項 4】

前記半導体ナノ粒子は、Z n S e (セレン化亜鉛化合物) からなり、Z n S e のエキシトンボーア半径である 3 . 9 n m 以上の半径を有する  
請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の半導体ナノ粒子分散体。

【請求項 5】

前記半導体ナノ粒子は、n 型ドーパントとして不純物元素 G a , C l が  $1.0^{17} \sim 1.0^{19} \text{ cm}^{-3}$  の範囲でドーピングされたものである  
請求項 4 記載の半導体ナノ粒子分散体。

【請求項 6】

前記半導体ナノ粒子は、p型ドーパントとして不純物元素N、O、Liが $10^{17} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲でドーピングされたものである

請求項4記載の半導体ナノ粒子分散体。

【請求項7】

前記半導体ナノ粒子は、ZnTe（テルル化亜鉛化合物）からなり、ZnTeのエキシトンボーア半径である $5.4 \text{ nm}$ 以上の半径を有する

請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の半導体ナノ粒子分散体。

【請求項8】

前記半導体ナノ粒子は、n型ドーパントとして不純物元素Ga、Clが $10^{17} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲でドーピングされたものである

請求項7記載の半導体ナノ粒子分散体。

【請求項9】

前記半導体ナノ粒子は、p型ドーパントとして不純物元素N、O、Liが $10^{17} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲でドーピングされたものである

請求項7記載の半導体ナノ粒子分散体。

【請求項10】

エキシトンボーア半径以上の半径を有する複数の半導体ナノ粒子を含有する光電変換層と、

前記光電変換層を挟んで対向する一対の電極と

を有する

光電変換素子。

【請求項11】

前記半導体ナノ粒子の半径は、前記光電変換層における吸収ピーク波長の20分の1以下である

請求項10記載の光電変換素子。

【請求項12】

前記半導体ナノ粒子は、2元混晶からなる

請求項10または請求項11に記載の光電変換素子。

【請求項13】

前記複数の半導体ナノ粒子として、第1の半径を有する第1の粒子と第2の半径を有する第2の粒子とを含む

請求項10から請求項12のいずれか1項に記載の光電変換素子。

【請求項14】

前記半導体ナノ粒子は、ZnSe（セレン化亜鉛化合物）からなり、ZnSeのエキシトンボーア半径である $3.9 \text{ nm}$ 以上の半径を有する

請求項10から請求項13のいずれか1項に記載の光電変換素子。

【請求項15】

前記半導体ナノ粒子は、n型ドーパントとして不純物元素Ga、Clが $10^{17} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲でドーピングされたものである

請求項14記載の光電変換素子。

【請求項16】

前記半導体ナノ粒子は、p型ドーパントとして不純物元素N、O、Liが $10^{17} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲でドーピングされたものである

請求項14記載の光電変換素子。

【請求項17】

前記半導体ナノ粒子は、ZnTe（テルル化亜鉛化合物）からなり、ZnTeのエキシトンボーア半径である $5.4 \text{ nm}$ 以上の半径を有する

請求項10から請求項13のいずれか1項に記載の光電変換素子。

【請求項18】

前記半導体ナノ粒子は、n型ドーパントとして不純物元素Ga、Clが $10^{17} \sim 10^{19}$

$\text{cm}^{-3}$ の範囲でドーピングされたものである

請求項 17 記載の光電変換素子。

【請求項 19】

前記半導体ナノ粒子は、p 型ドーパントとして不純物元素 N、O、Li が  $10^{17} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$  の範囲でドーピングされたものである

請求項 17 記載の光電変換素子。

【請求項 20】

画素としての光電変換素子を複数備え、

前記光電変換素子は、

エキシトンボア半径以上の半径を有する複数の半導体ナノ粒子を含有する光電変換層と、

前記光電変換層を挟んで対向する一対の電極と

を有する

撮像装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

【図 1】本開示の第 1 の実施の形態としての光電変換素子（画素）の概略構成例を表す断面図である。

【図 2】図 1 に示したナノ粒子層におけるエキシトンボア半径と吸収端波長との関係を模式的に表す説明図である。

【図 3 A】ナノ粒子層における半導体ナノ粒子の充填例およびキャリアの経路を表す第 1 の模式図である。

【図 3 B】ナノ粒子層における半導体ナノ粒子の充填例およびキャリアの経路を表す第 2 の模式図である。

【図 3 C】ナノ粒子層における半導体ナノ粒子の充填例を表す第 3 の模式図である。

【図 3 D】ナノ粒子層における半導体ナノ粒子の充填例を表す第 4 の模式図である。

【図 4】半導体ナノ粒子から有機リガンドを除去する様子を表した模式図である。

【図 5 A】半導体ナノ粒子の半径の規定の方法について説明するための第 1 の説明図である。

【図 5 B】半導体ナノ粒子の半径の規定の方法について説明するための第 2 の説明図である。

【図 5 C】半導体ナノ粒子の半径の規定の方法について説明するための第 3 の説明図である。

【図 6】半導体ナノ粒子の半径の分布（粒度分布）を説明するための説明図である。

【図 7】図 1 に示した光電変換素子の動作について説明するための説明図である。

【図 8】図 1 に示した光電変換素子の第 1 の変形例（変形例 1）を表す断面図である。

【図 9】図 1 に示した光電変換素子の第 2 の変形例（変形例 2）を表す断面図である。

【図 10】本開示の第 2 の実施の形態の光電変換素子の要部構成を表す断面図である。

【図 11】撮像装置の機能ブロック図である。

【図 12】適用例に係る電子機器の機能ブロック図である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

画素トランジスタとしては、例えば転送トランジスタ、リセットトランジスタ、増幅トランジスタおよび選択トランジスタが挙げられる。これらの画素トランジスタは、いずれも例えばMOSトランジスタにより構成され、面11S2側のp型半導体ウェル領域に形成されている。このような画素トランジスタを含む回路が、赤、緑、青の光電変換部ごとに形成されている。各回路では、これらの画素トランジスタのうち、例えば転送トランジスタ、リセットトランジスタおよび増幅トランジスタからなる、計3つのトランジスタを含む3トランジスタ構成を有していてもよいし、これに選択トランジスタを加えた4トランジスタ構成であってもよい。転送トランジスタは、赤色光電変換部20R、緑色光電変換部20Gおよび青色光電変換部20Bの各々において発生し、赤色蓄電層110R、緑色蓄電層110Gおよび青色蓄電層110Bにそれぞれ蓄積された各色に対応する信号電荷（本実施の形態では電子）を、後述の垂直信号線Lsig（図11参照）へ転送するものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

第1電極21R、21G、21Bは、半導体基板11内に埋設された上述の導電性プラグに電氣的に接続されている。一方、第2電極23R、23G、23Bは、例えば固体撮像装置の周縁部において、図示しないコンタクト部を介して半導体基板11の面11S2に設けられた上述の回路形成層における配線に接続されており、これにより電荷（ここでは正孔）が排出されるようになっている。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

また、一定の半径を有する半導体ナノ粒子のみによってナノ粒子層22R、22G、22Bを構成するのではなく、互いに異なる半径を有する複数種の半導体ナノ粒子によってナノ粒子層22R、22G、22Bを構成するとよい。ナノ粒子層22R、22G、22Bにおける、光吸収率の向上および導電率の向上の両立を図るためである。図3Aは、ナノ粒子層22R、22G、22Bが、例えばエキシトンボーア半径と同程度の比較的小さな半径を有する半導体ナノ粒子（第1の粒子P1）のみからなる場合を模式的に表した図である。この場合、キャリアは、例えば経路CA1を辿ってナノ粒子層22R、22G、22Bの内部を移動すると考えられる。一方、図3Bは、ナノ粒子層22R、22G、22Bが、第1の粒子P1よりも大きな半径を有する半導体ナノ粒子（第2の粒子P2）のみからなる場合を模式的に表した図である。この場合、キャリアは、例えば経路CA2を辿ってナノ粒子層22R、22G、22Bの内部を移動すると考えられる。ここで、図3Aと図3Bとを比較すると、図3Bに示した場合に、より高いキャリア移動度が得られる。コロイドナノ粒子層自体のキャリア移動度は、ナノ粒子に比べ移動度の低いリガンドの特性が支配的であり、半導体ナノ粒子の半径が大きいほど、ナノ粒子間を移動する際にキャリアがリガンドを通過する回数が減るからである。具体的には、図3Aでは経路CA1を辿って距離L22を移動する際に7個の半導体ナノ粒子（第1の粒子P1）を通過することとなる。これに対し、図3Bでは経路CA2を辿って距離L22を移動する際に3個の半導体ナノ粒子（第2の粒子P2）を通過するだけでよい。ところが、半導体ナノ粒子の半径が大きい場合、半導体ナノ粒子同士の隙間の体積も増大する。このため、ナノ粒子層22R、22G、22Bとしての光吸収率は低下する。そこで、図3Cに示したように、大きさの異なる第1の粒子P1と第2の粒子P2とが混在することにより、第1の粒子

P 1 により低抵抗のパスラインを確保しつつ、第 2 の粒子 P 2 により第 1 の粒子 P 1 同士の隙間を充填し、吸光度を高めることができる。より吸光度を高めるには例えば図 3 D に示したように、第 1 の粒子 P 1 の半径に対して第 2 の粒子 P 2 の半径が 0 . 1 6 倍であるようにするとよい、この場合、最密充填された第 1 の粒子 P 1 同士の隙間を第 2 の粒子 P 2 が効率良く埋めることができ、ナノ粒子の体積は第 1 の粒子 P 1 のみの場合と比べて 1 . 7 % 増加する。例として Z n S e からなるナノ粒子について具体的に言えば、第 1 の粒子 P 1 の半径を 2 6 n m とし、第 2 の粒子 P 2 の半径を 4 n m とすればよい。共にエキシトンボーア半径 3 . 9 n m よりも大きく、良好な分光特性が得られる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 3】

第 2 電極 2 3 R はナノ粒子層 2 2 R で発生した正孔を、第 2 電極 2 3 G はナノ粒子層 2 2 G で発生した正孔を、第 2 電極 2 3 B はナノ粒子層 2 2 B で発生した正孔をそれぞれ取り出すためのものである。第 2 電極 2 3 R , 2 3 G , 2 3 B から取り出された正孔は各々の伝送経路 ( 図示せず ) を介して、例えば半導体基板 1 1 内の p 型半導体領域に排出されるようになっている。第 2 電極 2 3 R , 2 3 G , 2 3 B についても第 1 電極 2 1 R , 2 1 G , 2 1 B と同様に、透明導電材料により構成される。光電変換素子 1 0 では、第 2 電極 2 3 R , 2 3 G , 2 3 B から取り出される正孔は排出されるので、複数の光電変換素子 1 0 を配置した際に ( 例えば後述の図 1 1 の撮像装置 1 0 1 ) 第 2 電極 2 3 R , 2 3 G , 2 3 B を各光電変換素子 1 0 ( 図 1 1 の画素 P ) に共通して設けるようにしてもよい。第 2 電極 2 3 R , 2 3 G , 2 3 B の厚みは例えば、例えば 5 n m ~ 3 0 0 n m である。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 6】

具体的には、詳細には、図 7 に示したように、光電変換素子 1 0 へ入射した光 L のうち、まず、青色光  $L_B$  が青色光電変換部 2 0 B で選択的に検出 ( 吸収 ) され、光電変換される。青色光電変換部 2 0 B で発生した電子 - 正孔対のうちの電子  $E_B$  が第 1 電極 2 1 B から取り出され、青色蓄電層 1 1 0 B へ蓄積される。一方、正孔は第 2 電極 2 3 B から排出される。同様に、青色光電変換部 2 0 B を透過した光のうち、緑色光  $L_G$  は緑色光電変換部 2 0 G で選択的に検出され、光電変換される。緑色光電変換部 2 0 G で発生した電子 - 正孔対のうちの電子  $E_G$  が第 1 電極 2 1 から取り出され、緑色蓄電層 1 1 0 G へ蓄積される。青色光電変換部 2 0 B および緑色光電変換部 2 0 G を透過した光のうち、赤色光  $L_R$  は赤色光電変換部 2 0 R で選択的に検出され、光電変換される。赤色光電変換部 2 0 R で発生した電子 - 正孔対のうちの電子  $E_R$  が第 1 電極 2 1 R から取り出され、赤色蓄電層 1 1 0 R へ蓄積される。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 1 2】

