

(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  
2020年3月19日(19.03.2020)



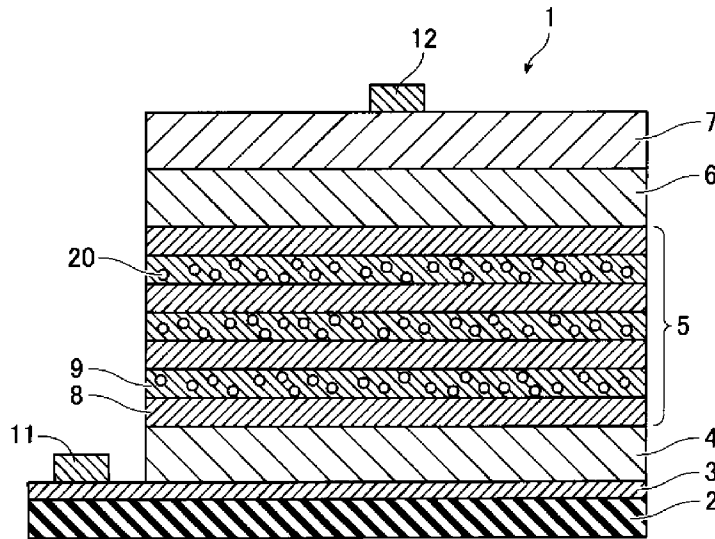
(10) 国際公開番号

WO 2020/054764 A1

- (51) 国際特許分類：  
H01L 31/10 (2006.01) G01J 1/02 (2006.01) 県筑紫野市立明寺 5 1 1 - 1 N S マテリアルズ株式会社内 Fukuoka (JP).
- (21) 国際出願番号： PCT/JP2019/035713 (74) 代理人：青木 宏義，外(AOKI, Hiroyoshi et al.); 〒1020076 東京都千代田区五番町 5 番地 1 J S 市ヶ谷ビル 5 F Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日： 2019年9月11日(11.09.2019)
- (25) 国際出願の言語： 日本語
- (26) 国際公開の言語： 日本語
- (30) 優先権データ：  
特願 2018-170491 2018年9月12日(12.09.2018) JP
- (71) 出願人：N S マテリアルズ株式会社 (NS MATERIALS INC.) [JP/JP]; 〒8180042 福岡県筑紫野市立明寺 5 1 1 - 1 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者：宮 永 昭 治 (MIYANAGA, Akiharu); 〒8180042 福岡県筑紫野市立明寺 5 1 1 - 1 N S マテリアルズ株式会社内 Fukuoka (JP). 伊藤 哲二 (ITO, Tetsuji); 〒8180042 福岡
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)： AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: INFRARED SENSOR AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 赤外線センサ及びその製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an infrared sensor wherein quantum dots are appropriately adjusted. The present invention is an infrared sensor (1) which is provided with a light absorption layer (5) that adsorbs infrared light, and which is characterized in that the light absorption layer contains a plurality of spherical quantum dots (20). Alternatively, the present invention is an infrared sensor which is provided with a light absorption layer that adsorbs infrared light, and which is characterized in that the light absorption layer contains a plurality of quantum dots that contain at least one of PbS, PbSe, CdHgTe, Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>Se, Ag<sub>2</sub>Te, AgInSe<sub>2</sub>, AgInTe<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, CuInTe<sub>2</sub> and InAs.



WO 2020/054764 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約 : 量子ドットを適正化した赤外線センサを提供することを目的とする。本発明は、赤外線を吸収する光吸収層 (5) を具備した赤外線センサ (1) であって、前記光吸収層は、複数の球状の量子ドット (20) を含む、ことを特徴とする。或いは、本発明は、赤外線を吸収する光吸収層を具備した赤外線センサであって、前記光吸収層は、複数の量子ドットを含み、前記量子ドットは、PbS、PbSe、CdHgTe、Ag<sub>2</sub>S、Ag<sub>2</sub>Se、Ag<sub>2</sub>Te、AgInSe<sub>2</sub>、AgInTe<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、CuInTe<sub>2</sub>、InAsのうち、少なくともいずれか1種を含む、ことを特徴とする。

## 明 細 書

**発明の名称**：赤外線センサ及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、赤外線を検知することが可能な赤外線センサ及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 下記の特許文献1には、量子ドット型赤外線検知器に関する発明が開示されている。特許文献1に記載の赤外線検知器は、複数の量子ドットからなる量子ドット層と、量子ドット層を挟む中間層と、を有する積層構造を備える。

[0003] 特許文献1によれば、複数の量子ドットは、島状に微細加工される。量子ドットは、InAsで形成される。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-162478号公報

### 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、特許文献1のように、複数の量子ドットを島状に微細加工した赤外線センサでは、微細加工調整及び製造工程の煩雑化、更には、製造コストの上昇が問題となりやすい。

[0006] また、島状に微細加工される量子ドットの成長度合等によって、感度の低下やばらつきが懸念された。

[0007] 本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、量子ドットを適正化した赤外線センサ及びその製造方法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

[0008] 本発明は、赤外線を吸収する光吸収層を具備した赤外線センサであって、前記光吸収層は、複数の量子ドットを含み、前記量子ドットは、球状である

、ことを特徴とする。

[0009] また、本発明は、赤外線を吸収する光吸収層を具備した赤外線センサの製造方法であって、量子ドットを、液相合成法により形成する工程、複数の前記量子ドットを含む組成物を塗布して、前記光吸収層を形成する工程、を有することを特徴とする。

### 発明の効果

[0010] 本発明の赤外線センサによれば、量子ドットを含む光吸収層の構造を適正化することができる。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]本実施形態の赤外線センサを具備する赤外線撮像装置の斜視図である。

[図2]本実施形態の赤外線センサの部分断面図である。

[図3]図2とは一部で異なる、本実施形態の赤外線センサの部分断面図である。

[図4]本実施形態における量子ドットの模式図である。

[図5]図2とは一部で異なる、本実施形態の赤外線センサの部分断面図である。

[図6]本実施形態の赤外線センサを具備する赤外線撮像装置の部分拡大断面図である。

[図7]本実施形態の光電変換素子の一例を示す部分断面図である。

[図8]本実施形態の光電変換素子の一例を示す部分断面図である。

[図9]コアシェル構造の量子ドットを用いた場合のエネルギー準位図である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の一実施形態（以下、「実施形態」と略記する。）について、詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0013] 従来では、量子ドットを有する光吸収層を備えた赤外線センサにおいて、量子ドットをエピタキシャル成長させるなど、微細加工技術により、島状に微細加工して光吸収層を形成していたが、かかる構成では、光吸収層のラフ

ネスが大きくなりやすく、感度ばらつきや感度の低下が問題となっていた。そこで、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、光吸収層に含まれる量子ドットを、上記した微細加工技術によることなく、例えば、液相合成法により形成して球状とすることで、感度のばらつきを抑制でき、且つ感度を向上させることが可能な赤外線センサを開発するに至った。以下、本実施形態の赤外線センサの構造について説明する。

[0014] 図1は、本実施形態の赤外線センサを具備する赤外線撮像装置の斜視図である。図1に示すように、赤外線撮像装置100は、赤外線センサ101と、回路基板102と、を具備して構成される。

[0015] 図1に示すように、赤外線センサ101は、回路基板102に複数のバンプ104を介してフリップチップボンディングされている。

[0016] 例えば、赤外線センサ101は、複数の画素が配列されたQDIP (Quantum Dot Infrared Photo-detector) アレイを備える。バンプ104は、画素ごとに設けられる。なお、本実施形態では、画素の数を特定するものではない。

[0017] 図1に示す赤外線センサ101の表面101aは、受光面であり、矢印の方向から赤外線が照射されると、赤外線センサ101内の量子ドットに閉じ込められたキャリアが励起し、赤外線が、回路基板102側で、光電流として検知される。

[0018] 本実施形態では、赤外線を検知可能な画像センサを実現することができる。本実施形態の赤外線撮像装置100の用途を限定するものではないが、例えば、暗視装置、熱源探知装置、セキュリティ装置、及び、医療機器等に適用することができる。

[0019] 図2は、本実施形態の赤外線センサの部分断面図である。図2に示すように、赤外線センサ1は、例えば、下から順に、半絶縁基板2と、第1電極形成層3と、第1スペーサ層4と、光吸収層5と、第2スペーサ層6と、第2電極形成層7と、を有する積層構造である。

[0020] 図2に示すように、光吸収層5は、中間層8と、量子ドット層9とが交互

に積層された構造とされている。図2では、量子ドット層9が複数層形成されているが、図3に示すように、1層であってもよい。

[0021] 中間層8は、量子ドット層9に含まれる量子ドット20よりもバンドギャップが広い。量子ドット層9の上下は、中間層8により挟まれている。限定するものではないが、例えば、中間層8としては、 $Al_yGa_{1-y}As$  ( $0 \leq y < 1$ ) を用いることができる。また、スペーサ層4、6としては、 $Al_zGa_{1-z}As$  ( $0 \leq z < 1$ ) を用いることができる。中間層8とスペーサ層4、6とが同じ材質である場合、2層構造とせずに、隣接する中間層8とスペーサ層4、6とを単層で形成してもよい。また、半絶縁基板2としては、例えば、半絶縁性GaAs基板を使用することができる。そして、半絶縁性GaAs基板の表面に、例えば、Siをドーピングするなどして、n型GaAsの第1電極形成層3を形成することができる。

[0022] 図2に示すように、例えば、第1電極形成層3の表面には、エミッタ電極11が設けられ、第2電極形成層7の表面には、コレクタ電極12が設けられる。

[0023] 赤外線を検知する際には、エミッタ電極11及びコレクタ電極12を介して電源（図示せず）により光吸収層5に電圧が印加される。

[0024] 電圧が印加されることで、エミッタ電極11は、コレクタ電極12よりもエネルギー的に高い状態になる。これにより、光吸収層5には、傾斜電界が形成される。赤外線が、光吸収層5に入射されると、量子ドットの伝導帯側の量子準位に束縛されていた電子が励起されて脱出する。脱出した電子は、電界によってコレクタ電極12へ移動し、光電流を形成する。

[0025] 図2に示すように、量子ドット層9内には、複数の球状の量子ドット20が分散して配置されている。ここで、「球状」とは、真球状に限定されるものでなく、真球度が、0.7以上、好ましくは、0.8以上、より好ましくは、0.9以上の条件を満たすことを指す。真球度の測定方法は、例えば、電子顕微鏡で画像処理を行い、観察された量子ドットの面積及び周囲長から、 $4\pi \times (\text{面積}) \div (\text{周囲長})^2$ で真球度を算出することができる。あるいは

、観察された量子ドットの長径／短径で示されるアスペクト比が、1.5以下、好ましくは、1.2以下、より好ましくは、1.3以下であれば、「球状」と定義される。

[0026] 本実施形態では、量子ドット20を、液相合成により形成することができる。本実施形態の量子ドット20は、上記した球状であることが好ましいが、これに限定するものではない。液相合成法で合成された量子ドット20は、上記した球状であり、或いは球状以外の形状で形成されることもある。球状以外の形状としては、例えば、棒状や樹枝状を例示することができる。

[0027] 例えば、本実施形態では、複数の球状の量子ドット20を樹脂に分散した樹脂組成物を、中間層8と交互に塗布して形成することができる。ここで、量子ドット20に対する分散樹脂を特に限定するものでないが、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアミドイミド、ポリメチルペンテン、液晶ポリマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、シリコーン樹脂、環状ポリオレフィンポリマー (Cyclic Olefin Polymer: COP)、環状ポリオレフィンコポリマー (Cyclic Olefin Copolymer: COC)、エチレンビニルアルコール、ポリメチルペンテン、ポリフッ化ビニリデン等を例示することができる。

[0028] 或いは、本実施形態では、複数の球状の量子ドット20を溶剤に溶かした状態で、インクジェット法を用いて塗布することもできる。係る場合、乾燥後の量子ドット層9は、ほぼ球状の量子ドット20で構成されるが、量子ドット層9中に、多少、溶剤成分が残されていてもよい。

[0029] 量子ドット20は、約800nm～1600nmの発光波長を有する。こ

のような発光波長を有する量子ドット20としては、PbS、PbSe、CdHgTe、Ag<sub>2</sub>S、Ag<sub>2</sub>Se、Ag<sub>2</sub>Te、AgInSe<sub>2</sub>、AgInTe<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、CuInTe<sub>2</sub>、InAsのうち、少なくともいずれか1種を含むことが好ましい。このうち、Ag<sub>2</sub>Sは、RoHS指令に該当しない。なお、PbSについては、2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ADVANCED MATERIALS 2003, 15,NO.21 November 4,で論文発表されている。また、Ag<sub>2</sub>Sについては、ACS NANO VOL.6 NO.5 P3695-3702 (2012)で論文発表されている。

[0030] 本実施形態では、量子ドット20には、PbS或いは、Ag<sub>2</sub>Sを用いることが好適である。また、量子ドット20には、Ag<sub>2</sub>S、Ag<sub>2</sub>Se、Ag<sub>2</sub>Te、AgInSe<sub>2</sub>、或いは、AgInTe<sub>2</sub>を用いることで、近赤外領域における蛍光半値幅を狭くでき、高輝度の近赤外蛍光を示すことができる。

[0031] 本実施形態では、複数の量子ドット20を1種としてもよいし、2種以上としてもよい。すなわち、複数の量子ドット20として、全て同じ種類のものを使用してもよいし、異なる種類のものを使用してもよい。

[0032] 本実施形態における量子ドット20は、例えば、数nm~数十nm程度の粒径を有するナノ粒子である。

[0033] 図4Aに示すように、量子ドット20の表面には、多数の有機配位子21が配位していることが好ましい。これにより、量子ドット20同士の凝集を抑制でき、目的とする光学特性が発現する。反応に用いることのできる配位子は特に限定されないが、例えば、以下の配位子が、代表的なものとして挙げられる。

[0034] (1) 脂肪族1級アミン系

オレイルアミン： $C_{18}H_{35}NH_2$ 、ステアリル（オクタデシル）アミン： $C_{18}H_{37}NH_2$ 、ドデシル（ラウリル）アミン： $C_{12}H_{25}NH_2$ 、デシルアミン： $C_{10}H_{21}NH_2$ 、オクチルアミン： $C_8H_{17}NH_2$

(2) 脂肪酸系

オレイン酸： $C_{17}H_{33}COOH$ 、ステアリン酸： $C_{17}H_{35}COOH$ 、パル

ミチン酸： $C_{15}H_{31}COOH$ 、ミリスチン酸： $C_{13}H_{27}COOH$ 、ラウリル酸： $C_{11}H_{23}COOH$ 、デカン酸： $C_9H_{19}COOH$ 、オクタン酸： $C_7H_{15}COOH$

(3) チオール系

オクタデカンチオール： $C_{18}H_{37}SH$ 、ヘキサンデカンチオール： $C_{16}H_{33}SH$ 、テトラデカンチオール： $C_{14}H_{29}SH$ 、ドデカンチオール： $C_{12}H_{25}SH$ 、デカンチオール： $C_{10}H_{21}SH$ 、オクタンチオール： $C_8H_{17}SH$

(4) ホスフィン系

トリオクチルホスフィン： $(C_8H_{17})_3P$ 、トリフェニルホスフィン： $(C_6H_5)_3P$ 、トリブチルホスフィン： $(C_4H_9)_3P$

(5) ホスフィンオキシド系

トリオクチルホスフィンオキシド： $(C_8H_{17})_3P=O$ 、トリフェニルホスフィンオキシド： $(C_6H_5)_3P=O$ 、トリブチルホスフィンオキシド： $(C_4H_9)_3P=O$

[0035] また、本実施形態では、有機配位子 21 には、短い配位子（リガンド）を用いることが好ましい。限定するものではないが、有機配位子 21 には、3-メルカプトプロピオン酸（MPA）を用いることができる。

[0036] 量子ドット層 9 に含まれる量子ドット 20 の配位子は、量子ドット 20 を液相合成法で形成する際の配位子より短いことが好ましい。

[0037] このように、量子ドット層 9 に含まれる量子ドット 20 の配位子に短いものを使用することで、量子ドット層 9 のラフネスを小さくでき、電子、ホールを取り出し効率を向上させることができる。一方、量子ドット 20 を液相合成法で形成する際の配位子には長いものを用いることで、分散成膜性を向上させることができる。

[0038] 或いは、液相合成法により配位子の長い量子ドット 20 で合成した後、量子ドット 20 を含む組成物を、塗布する前、或いは、塗布した後に、短いリガンド（例えば、3-メルカプトプロピオン酸）に置き換えてもよい。

[0039] また、図 4 B に示すように、量子ドット 20 は、コア 20 a と、コア 20

aの表面に被覆されたシェル20bと、を有するコアシェル構造であってもよい。図4Bに示すように、量子ドット20の表面には多数の有機配位子21が配位していることが好ましい。有機配位子21については、上記で説明した通りである。図4Bに示す量子ドット20のコア20aは、図3Aに示すナノ粒子である。したがって、コア20aは、例えば、上記に挙げた量子ドット20の材質により形成される。

[0040] なお、シェル20bは、コア20aの表面に固溶化した状態であってもよい。図4Bでは、コア20aとシェル20bとの境界を点線で示したが、これは、コア20aとシェル20bとの境界を分析により確認できてもできなくてもどちらでもよいことを指す。

[0041] 図2に示す赤外線センサ1を、反転させて、半絶縁基板2側を上向きにした赤外線センサ(QDIPアレイ)101とし、この赤外線センサ101を、図1に示すバンプ104を介して回路基板102上に電氣的に接続する。

[0042] 図5は、図2とは一部で異なる、本実施形態の赤外線センサの部分断面図である。図5に示す赤外線センサは、下から順に、半絶縁基板2と、第1電極形成層3と、光吸収層15と、第2電極形成層7と、を有する積層構造である。

[0043] 図5では、光吸収層15が、中間層18／障壁層30／量子ドット層19／障壁層30／中間層18の積層構造で形成されている。

[0044] ここで、障壁層30のキャリアに対するポテンシャルは、中間層18のキャリアに対するポテンシャルより高い。また、量子ドット層19に含まれる量子ドット20のキャリアに対するポテンシャルは、中間層18のキャリアに対するポテンシャルよりも低い。また、量子ドット20のキャリアに対するポテンシャルは、障壁層30のキャリアに対するポテンシャルよりも低い。また、障壁層30のバンドギャップは、中間層18のバンドギャップよりも大きい。また、量子ドット20のバンドギャップは、中間層18及び障壁層30の各バンドギャップよりも小さい。

[0045] 図2と同様に、図5に示す赤外線センサの光吸収層15に含まれる量子ド

ット20は、球状である。また、量子ドット20は、PbS、PbSe、CdHgTe、Ag<sub>2</sub>S、Ag<sub>2</sub>Se、Ag<sub>2</sub>Te、AgInSe<sub>2</sub>、AgInTe<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、CuInTe<sub>2</sub>、InAsのうち、少なくともいずれか1種を含むことが好ましい。

[0046] 図2と同様に、図5に示す赤外線センサを、反転させて、半絶縁基板2側を上向きにした赤外線センサ(QDIPアレイ)101とし、この赤外線センサ101を、図1に示すバンプ104を介して回路基板102上に電氣的に接続する。

図2及び図5に示す積層構造は、画素ごとに分割して形成されていてもよい。

[0047] 図2及び図5に示すように、複数の量子ドット層9、19を配置する構成では、例えば、遠赤外線を検知する遠赤外域、中赤外線を検知する中赤外域、及び近赤外線を検知する近赤外域のうち、2以上の領域に分割することができる。このとき、長波長域を、受光面側である、半絶縁基板2側に配置する。例えば、中赤外域の量子ドット層には、中赤外域の発光波長を有する量子ドットを含む量子ドット層を形成し、近赤外域の量子ドット層には、近赤外域の発光波長を有する量子ドットを含む量子ドット層を形成する。

[0048] 図6は、本実施形態の赤外線センサを具備する赤外線撮像装置の部分拡大断面図である。

[0049] 図6では、赤外線センサ101は、赤外線を検知する赤外線検知層120と、可視光を検知する可視光検知層121と、を有している。

[0050] 図6に示す赤外線検知層120の構成は、図2及び図5に示す積層構造であり、使用される量子ドットは、球状であり、また、PbS、PbSe、CdHgTe、Ag<sub>2</sub>S、Ag<sub>2</sub>Se、Ag<sub>2</sub>Te、AgInSe<sub>2</sub>、AgInTe<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、CuInTe<sub>2</sub>、InAsのうち、少なくともいずれか1種を含むことが好ましい。

[0051] 一方、可視光検知層121に適用される量子ドットには、可視光域の発光波長を有する量子ドットが適用される。

[0052] 量子ドットの構成及び材質を限定するものではないが、例えば、本実施形態における量子ドットは、数nm～数十nm程度の粒径を有するナノ粒子である。

[0053] 可視光域に適用される量子ドットは、例えば、CdS系、CdSe系、ZnS系、ZnSe系、ZnSeS系、ZnTe系、ZnTeS系、InP系、カルコパイライト系(CuInS系、AgInS系)等で形成される。

[0054] なお、可視光検知層121で使用される量子ドットの構造は、図4Aで示したコア単体構造であってもよいし、図4Bで示したコアシェル構造であってもよい。

[0055] 図6の赤外線センサ101を用いることで、赤外線のみならず可視光も検知することができる。

[0056] 量子ドットを冷却することで、熱雑音を低減でき感度を向上させることができる。したがって、図6に示すように冷却装置130を設置することが好ましい。なお量子ドット層を適度に冷却できる場所であれば、冷却装置130の設置場所を限定するものではない。

[0057] 本実施形態の量子ドットを有する赤外線センサは、強くキャリアを閉じ込めることができ、また、垂直入射光に対し優れた感度を有しており、高感度かつ低暗電流な赤外線検出器として期待されている。

[0058] ところで、従来においては、量子ドット層を島状に微細加工している。このため、微細加工の調整が必要になり、製造工程が煩雑化しやすい。また製造コストも上昇しやすい。

[0059] これに対し、本実施形態では、球状の量子ドットを塗布した構成であり、従来のように微細加工の必要がなく、従来の問題は生じない。また、例えば、液相合成法により形成した量子ドット（特に、球状の量子ドット）を用いるため、全方位に優れた感度を有しており、従来に微細加工した量子ドットに比べて、感度のばらつきを小さくすることができる。

[0060] また、本実施形態では、量子ドットとして、PbS、PbSe、CdHgTe、Ag<sub>2</sub>S、Ag<sub>2</sub>Se、Ag<sub>2</sub>Te、AgInSe<sub>2</sub>、AgInTe<sub>2</sub>、C

$\text{uInSe}_2$ 、 $\text{CuInTe}_2$ 、 $\text{InAs}$ のうち、少なくともいずれか1種を含むことが好ましい。これらは、 $800\text{nm} \sim 1600\text{nm}$ の発光波長を有しており、赤外線センサに好ましく適用することができる。

[0061] また、本実施の形態の赤外線センサは、例えば、下記に説明する光電素子や熱電素子に適用することができる。

[0062] 図7及び、図8は、本実施形態の光電変換素子の一例を示す部分断面図である。図7に示す光電変換素子40は、陰極である第1導電層41および陽極である第2導電層42を備え、第1導電層41と第2導電層42の間に、電子輸送層43、光吸収層44、及び、ホール輸送層45を備えている。例えば、第1導電層41は、ガラス基板46上に形成される。

[0063] 電子輸送層43には、 $n\text{-ch}$ になりやすい $\text{ZnO}$ を用いることが好ましい。光吸収層44は、光電変換素子40に入射した光を吸収し、電子およびホールを発生させる層であり、上記した球状の量子ドットを含む。

[0064] 図8に示す光電変換素子（PN型フォトダイオード）50は、第1電極51と、第2電極52との間に、P型半導体層53とN型半導体層54を有する。このように構造は、PN接合した半導体に電極51、52を配置した構造であり、太陽電池と同じである。n型半導体には動きやすい電子が多く、一部がp型半導体に移動してホールと結合し電荷を打ち消して空乏層と呼ばれる領域を形成する。また、空乏層のn型半導体では電子がなくなりプラスに、p型半導体ではホールがなくなるためマイナスに、夫々帯電し、内部電界が生じる。そして、空乏層に光が照射されると電子とホールが発生し、内部電界により電子はn型半導体側の電極へ、ホールは、p型半導体側の電極へ移動し、電流が流れる。限定するものではないが、P型半導体層53には、 $p\text{-ch}$ になりやすい $\text{InAs}$ からなる球状の量子ドットを用い、N型半導体層54には、 $n\text{-ch}$ になりやすい $\text{Ag}_2\text{Te}$ からなる球状の量子ドットを用いてPN接合させたデバイスとすることができる。

[0065] 本実施の形態では、赤外線センサを撮像装置や、医療分野、通信分野、太陽電池等にも適用することができる。

- [0066] 本実施の形態に適用される量子ドットが、コアシェル構造である場合、図9A～図9Dのいずれかのエネルギー準位図となる。このうち、発光素子の場合、コアシェル構造のシェルが、量子閉じ込め効果を向上させる意味で重要になる。特に、図9Aに示すtype I構造（コアのLUMOより、シェルのLUMOの方がエネルギーが高く、コアのHOMOよりシェルのHOMOの方がエネルギーが低い）が好ましい。
- [0067] 一方、光電変換素子に用いる場合、キャリア（電子、ホール）を取り出しやすい様に、type II構造が好ましく、通常、電子移動度に比べてホール移動度の方が低いため、type II（1）或いは、（3）を選択することが好ましい。なお、光電変換素子に用いる場合、コアシェル構造でなく、配位子を有するコア構造の量子ドットを用いることもできる。type II（1）は、コアのLUMOより、シェルのLUMOの方がエネルギーが低く、コアのHOMOよりシェルのHOMOの方がエネルギーが高い。type II（3）は、コアのLUMOより、シェルのLUMOの方がエネルギーが高く、コアのHOMOよりシェルのHOMOの方がエネルギーが高い。
- [0068] 本実施の形態の赤外線センサの製造方法では、球状の量子ドットを、液相合成法により形成する工程と、複数の量子ドットを含む樹脂組成物を塗布により、光吸収層を形成する工程とを、含む。
- [0069] 本実施の形態では、液相合成法として、量子ドットを構成する各元素源を溶媒中に溶解させ、各元素を有する前駆体溶液を、例えばマイクロリアクターを用いて反応させ、所定の元素を備えた量子ドット粒子を合成することができる。これにより、球状の量子ドットを得ることができる。
- [0070] 量子ドットの分散性を向上させるために、長鎖の配位子を用いることが好ましい。このため、塗布の際には、長鎖の配位子を有する量子ドットであることが好ましいが、デバイス作製には、キャリア（電子、ホール）の取り出し効率を上げる為に短鎖の配位子であることが好ましい。限定するものではないが、短鎖の配位子の炭素数は、2～5（好ましくは2～3）である、短

鎖の配位子としては、例えば、3-メルカプトプロピオン酸を用いることができる。

[0071] 本実施の形態では、量子ドットを液相合成法で合成した後、量子ドットの配位子を、短い配位子に置き換えることができる。一例であるが、例えば、スピントーターを用いて量子ドットを含む組成物（量子ドットと溶剤を含む）を塗布する。長鎖の配位子の方が分散性が良いため、ラフネスの良い膜が形成できるが、長鎖の配位子では、キャリアの取り出しが不利になるため、例えば、塗布後に、短鎖の配位子を塗膜の上から垂らす。これにより、自然に長鎖の配位子が短鎖の配位子に置き換わり、その後、洗浄して、長鎖の配位子を洗い流す。あるいは、量子ドットを液相合成法で合成した後、塗布前に、長鎖の配位子を短鎖の配位子に置き換え、その後、量子ドットを含む組成物（樹脂組成物であってもよい）を塗布することもできる。

#### 産業上の利用可能性

[0072] 本発明によれば、赤外線検知が可能である。本発明の赤外線センサを、暗視装置、熱源探知装置、セキュリティ装置、医療機器等に適用することができる。

[0073] 本出願は、2018年9月12日出願の特願2018-170491号に基づく。この内容は全てここに含めておく。

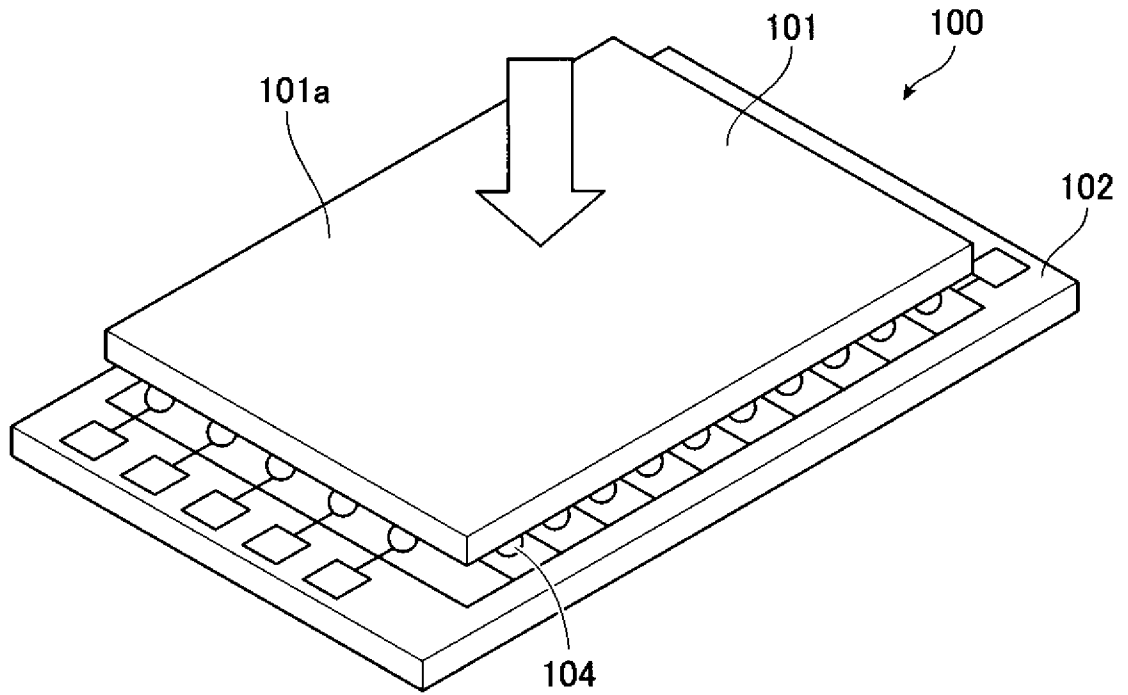
## 請求の範囲

- [請求項1] 赤外線を吸収する光吸収層を具備した赤外線センサであって、前記光吸収層は、複数の量子ドットを含み、前記量子ドットは、球状であることを特徴とする赤外線センサ。
- [請求項2] 赤外線を吸収する光吸収層を具備した赤外線センサであって、前記光吸収層は、複数の量子ドットを含み、前記量子ドットは、PbS、PbSe、CdHgTe、Ag<sub>2</sub>S、Ag<sub>2</sub>Se、Ag<sub>2</sub>Te、AgInSe<sub>2</sub>、AgInTe<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、CuInTe<sub>2</sub>、InAsのうち、少なくともいずれか1種を含む、ことを特徴とする赤外線センサ。
- [請求項3] 赤外線を吸収する光吸収層を具備した赤外線センサであって、前記光吸収層は、複数の量子ドットを含み、前記量子ドットは、液相合成により形成されたものであることを特徴とする赤外線センサ。
- [請求項4] 前記量子ドットは、球状であることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の赤外線センサ。
- [請求項5] 前記量子ドットを含む量子ドット層を、塗布して形成したことを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載の赤外線センサ。
- [請求項6] 前記光吸収層に含まれる前記量子ドットの配位子は、前記液相合成で形成された際の前記量子ドットの前記配位子よりも短いことを特徴とする請求項1から請求項5のいずれかに記載の赤外線センサ。
- [請求項7] 前記赤外線センサは、光電素子或いは、熱電素子を含むことを特徴とする請求項1から請求項6に記載の赤外線センサ。
- [請求項8] 赤外線を吸収する光吸収層を具備した赤外線センサの製造方法であって、量子ドットを、液相合成法により形成する工程、

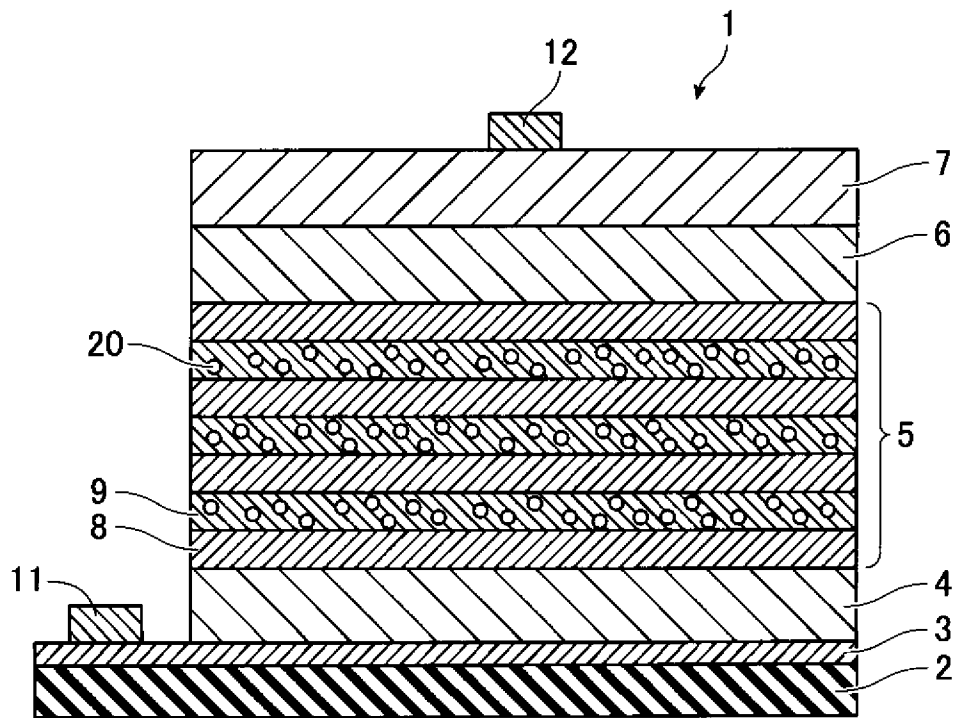
複数の前記量子ドットを含む組成物を塗布して、前記光吸収層を形成する工程、を有することを特徴とする赤外線センサの製造方法。

[請求項9] 前記液相合成法により量子ドットを合成した後、前記量子ドットの配位子を、短い配位子に置き換えることを特徴とする請求項8に記載の赤外線センサの製造方法。

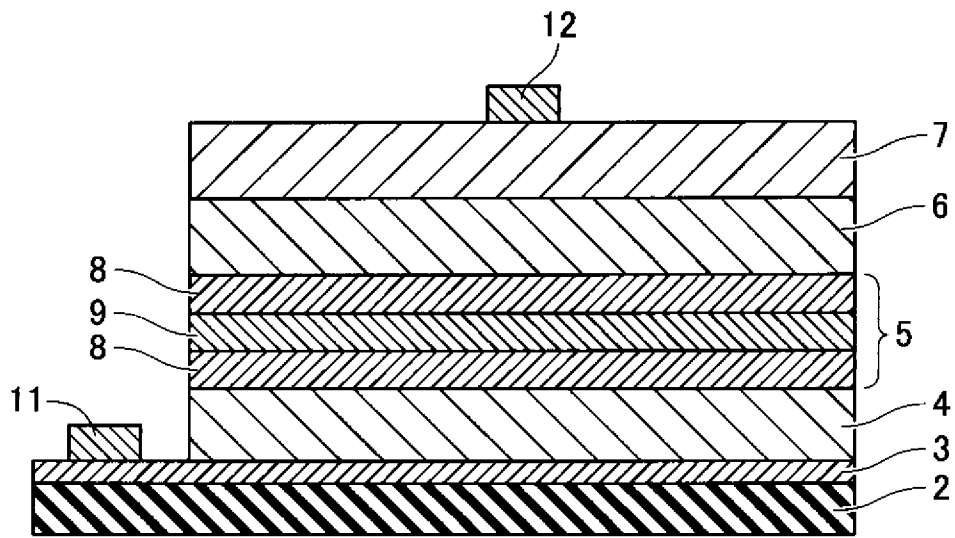
[図1]



[図2]



[図3]



[図4]

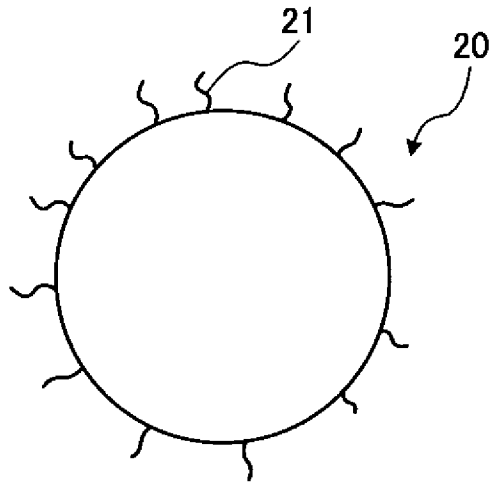


図4A

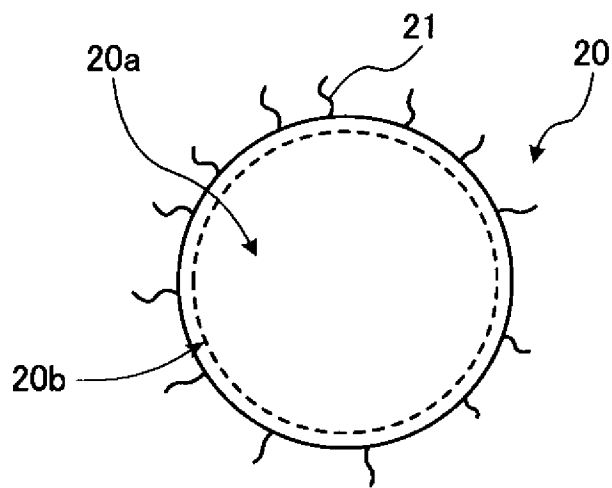
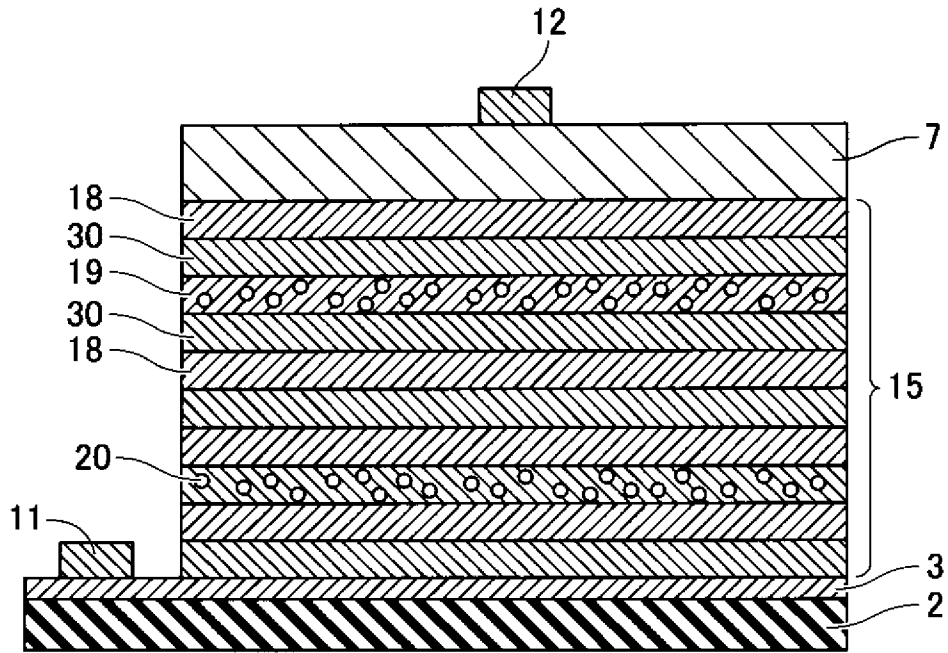
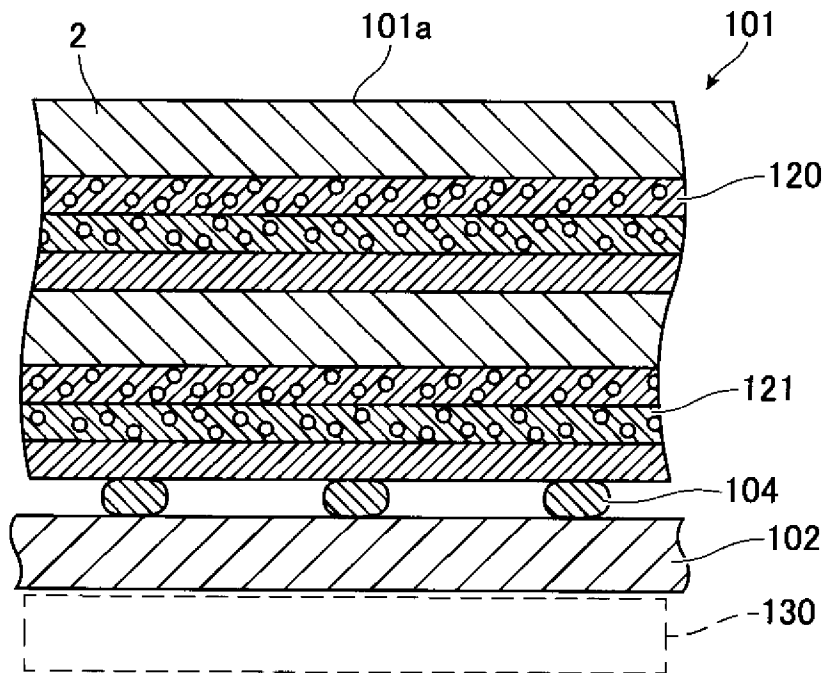


図4B

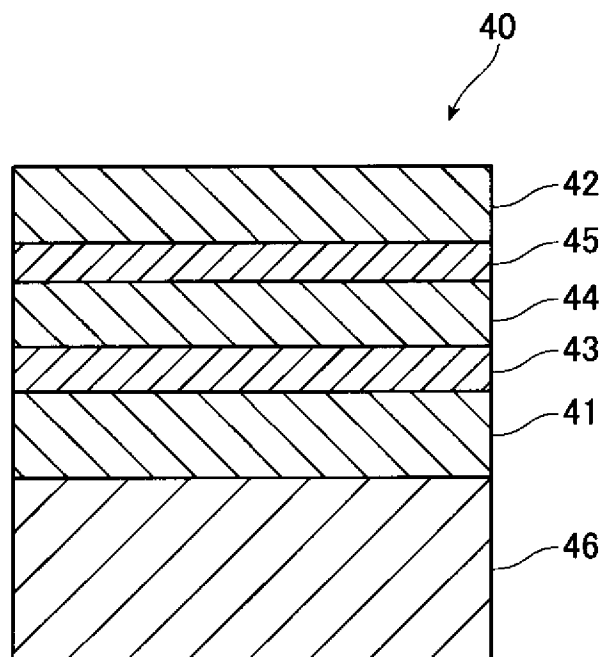
[図5]



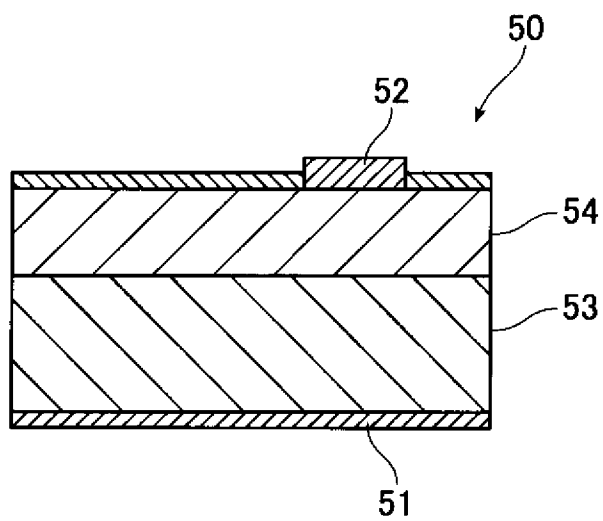
[図6]



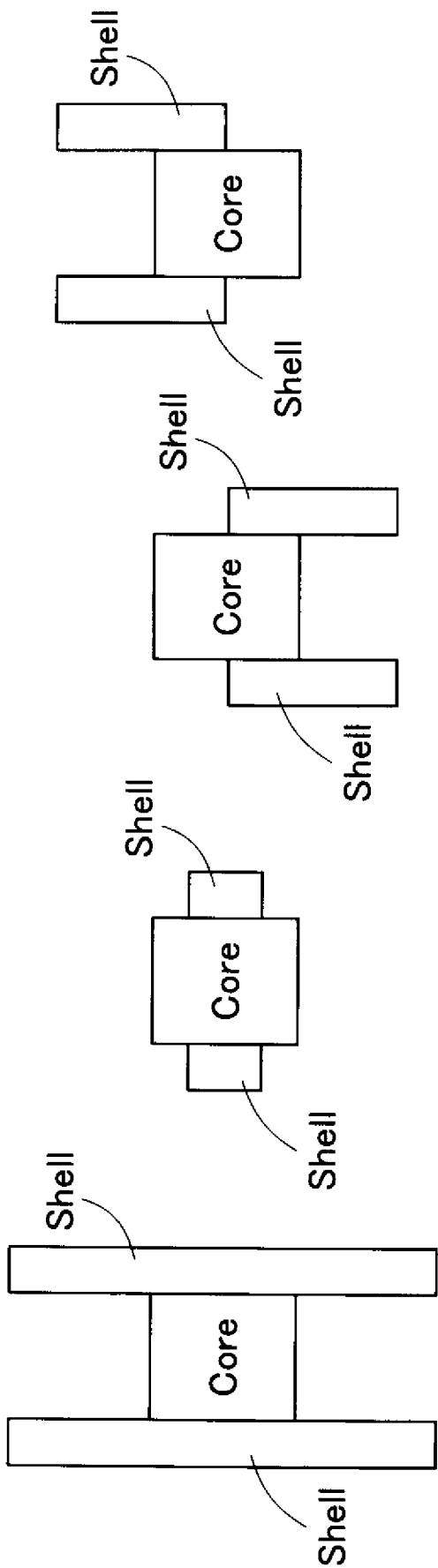
[図7]



[図8]



[9]



type I

9A

type II(1)

9B

type II(2)

9C

type II(3)

9D

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/035713

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. H01L31/10 (2006.01) i, G01J1/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01L31/08-31/10

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-532301 A (UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INC.) 13 October 2016, paragraphs [0039]-[0044] & US 2016/0211392 A1, paragraphs [0048]-[0053] & WO 2015/031835 A1 & EP 3039724 A1 & CN 105493295 A & KR 10-2016-0078954 A	1-9
Y		2-7
Y	JP 2014-93327 A (FUJIFILM CORP.) 19 May 2014, paragraphs [0059]-[0060] (Family: none)	2-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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  
 25 October 2019 (25.10.2019)

Date of mailing of the international search report  
 05 November 2019 (05.11.2019)

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

Authorized officer  
  
 Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/035713

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

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-107465 A (KAO CORP.) 05 July 2018, paragraph [0039] & US 2019/0165192 A1, paragraph [0040] & WO 2018/025445 A1 & EP 3496171 A1 & TW 201825610 A & KR 10-2018-0129959 A & CN 109075257 A	2-7
Y	JP 2015-505860 A (KONINKLIJKE PHILIPS N.V.) 26 February 2015, paragraphs [0012]-[0014] & US 2014/0326949 A1, paragraphs [0015]-[0017] & WO 2013/057702 A1 & EP 2768925 A1 & KR 10-2014-0064996 A & CN 103890134 A & RU 2014110509 A	2-7
Y	JP 2015-189636 A (NAGOYA UNIVERSITY) 02 November 2015, paragraph [0026] (Family: none)	2-7
A	JP 2013-89969 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 13 May 2013 & US 2013/0092885 A1 & EP 2584608 A2 & KR 10-2013-0042372 A & CN 103059868 A	1-9
A	WO 2017/061174 A1 (SONY CORP.) 13 April 2017 & US 2018/0294315 A1	1-9
A	JP 2018-6363 A (SHARP CORP.) 11 November 2018 & US 2018/0006174 A1	1-9
A	JP 2015-141970 A (SHARP CORP.) 03 August 2015 & US 2015/0214402 A1	1-9
A	WO 2018/016213 A1 (SONY CORP.) 25 January 2018 & US 2019/0229279 A1 & EP 3490002 A1 & CN 109417079 A	1-9
A	US 2010/0309460 A1 (SARGENT, Edward H.) 09 December 2010 (Family: none)	1-9
A	US 2016/0172513 A1 (VADIANT OPTICS, LLC.) 16 June 2016 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L31/10(2006.01)i, G01J1/02(2006.01)i										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L31/08-31/10										
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 <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2019年									
日本国実用新案登録公報	1996-2019年									
日本国登録実用新案公報	1994-2019年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X Y	JP 2016-532301 A (ユニバーシティー オブ フロリダ リサーチ ファウンデーション, インコーポレイテッド) 2016.10.13, [0039]-[0044] & US 2016/0211392 A1, [0048]-[0053] & WO 2015/031835 A1 & EP 3039724 A1 & CN 105493295 A & KR 10-2016-0078954 A	1-9 2-7								
Y	JP 2014-93327 A (富士フイルム株式会社) 2014.05.19, [0059]-[0060] (ファミリーなし)	2-7								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>										
<table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">                     * 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                 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">                     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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                      「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                      「&amp;」 同一パテントファミリー文献                 </td> </tr> </table>			* 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「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						
* 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「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 25.10.2019	国際調査報告の発送日 05.11.2019									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉岡 一也 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 1764								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2018-107465 A (花王株式会社) 2018. 07. 05, [0039] & US 2019/0165192 A1, [0040] & WO 2018/025445 A1 & EP 3496171 A1 & TW 201825610 A & KR 10-2018-0129959 A & CN 109075257 A	2-7
Y	JP 2015-505860 A (コーニンクレッカ フィリップス エヌ ヴェ) 2015. 02. 26, [0012]-[0014] & US 2014/0326949 A1, [0015]-[0017] & WO 2013/057702 A1 & EP 2768925 A1 & KR 10-2014-0064996 A & CN 103890134 A & RU 2014110509 A	2-7
Y	JP 2015-189636 A (国立大学法人名古屋大学) 2015. 11. 02, [0026] (ファミリーなし)	2-7
A	JP 2013-89969 A (三星電子株式会社) 2013. 05. 13, & US 2013/0092885 A1 & EP 2584608 A2 & KR 10-2013-0042372 A & CN 103059868 A	1-9
A	WO 2017/061174 A1 (ソニー株式会社) 2017. 04. 13, & US 2018/0294315 A1	1-9
A	JP 2018-6363 A (シャープ株式会社) 2018. 01. 11, & US 2018/0006174 A1	1-9
A	JP 2015-141970 A (シャープ株式会社) 2015. 08. 03, & US 2015/0214402 A1	1-9
A	WO 2018/016213 A1 (ソニー株式会社) 2018. 01. 25, & US 2019/0229279 A1 & EP 3490002 A1 & CN 109417079 A	1-9
A	US 2010/0309460 A1 (SARGENT, Edward H.) 2010. 12. 09, (ファミリーなし)	1-9
A	US 2016/0172513 A1 (VADIENT OPTICS, LLC.) 2016. 06. 16, (ファミリーなし)	1-9