

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-128105

(P2015-128105A)

(43) 公開日 平成27年7月9日(2015.7.9)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>H01L 31/08</b> (2006.01)	H01L 31/00	A 4M118
<b>H01L 27/146</b> (2006.01)	H01L 27/14	E 5C024
<b>H04N 5/369</b> (2011.01)	H04N 5/335	690 5C065
<b>H04N 9/07</b> (2006.01)	H04N 9/07	D 5F088
<b>H04N 101/00</b> (2006.01)	H04N 101:00	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2013-273094 (P2013-273094)	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都港区港南1丁目7番1号
(22) 出願日	平成25年12月27日 (2013.12.27)	(74) 代理人	110001357 特許業務法人つばさ国際特許事務所
		(72) 発明者	塙見 治典 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	別所 毅隆 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
		F ターム (参考)	4M118 AA01 AB01 BA07 CA15 CB05 FA06 GD04 5C024 AX01 CY47 EX43 EX52 EX55 GX07 GY01 GY31
			最終頁に続く

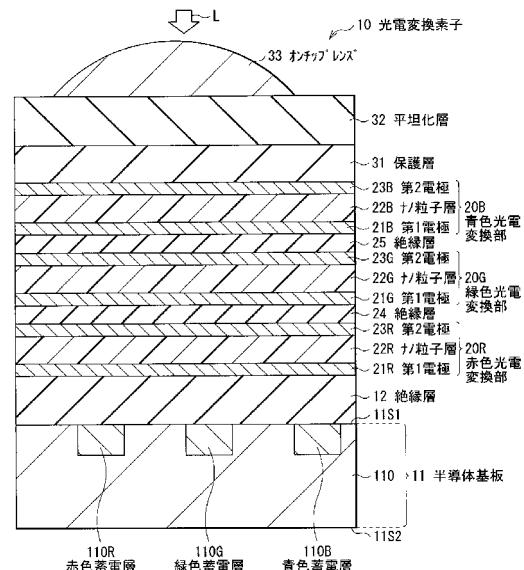
(54) 【発明の名称】半導体ナノ粒子分散体、光電変換素子および撮像装置

## (57) 【要約】

【課題】優れた分光特性を有する光電変換素子を提供する。

【解決手段】この光電変換素子は、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、その光電変換層を挟んで対向する一対の電極とを有する。

【選択図】図1



## 【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記載の半導体ナノ粒子分散体。

10

## 【請求項 4】

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3.9nm以上の半径を有する

請求項1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Ga, Clが $10^{17} \sim 10^{19}$ cm<sup>-3</sup>の範囲でドーピングされたものである

20

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 $10^{17} \sim 10^{19}$ cm<sup>-3</sup>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5.4nm以上の半径を有する

請求項1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 $10^{17} \sim 10^{19}$ cm<sup>-3</sup>の範囲でドーピングされたものである

30

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 $10^{17} \sim 10^{19}$ cm<sup>-3</sup>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、

40

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

50

請求項10記載の光電変換素子。

**【請求項 1 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10記載の光電変換素子。

**【請求項 1 4】**

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3.9nm以上の半径を有する

請求項10記載の光電変換素子。

**【請求項 1 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Ga, Clが $10^{17} \sim 10^{19}$ cm<sup>-3</sup>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 1 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 $10^{17} \sim 10^{19}$ cm<sup>-3</sup>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 1 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5.4nm以上の半径を有する

請求項10記載の光電変換素子。

20

**【請求項 1 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 $10^{17} \sim 10^{19}$ cm<sup>-3</sup>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 1 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 $10^{17} \sim 10^{19}$ cm<sup>-3</sup>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 2 0】**

画素としての光電変換素子を複数備え、

30

前記光電変換素子は、

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

撮像装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本開示は、半導体ナノ粒子を含む光電変換層を有する光電変換素子、およびその光電変換素子を画素として備えた撮像装置、ならびにその光電変換層の形成に用いられる半導体ナノ粒子分散体に関する。

40

**【背景技術】****【0002】**

従来、CCD(Charge Coupled Device)イメージセンサやCMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor)イメージセンサなどの固体撮像素子として、カラーフィルタで色分離を行う単板式のカラー固体撮像素子が知られている。この単板式のカラー固体撮像素子は、画素ごとに複数色(例えばR, G, B)のうちのいずれか1色のカラーフィルタを設け、例えば共通に光電変換層を設けたものである。このため、各画素はいずれか1色の光のみを受光するようになっている。したがって、光の利用効率が低く、色像の解像度

50

も低い。また、R, G, B の各色光を面内における異なる位置で検出するので偽色が生じやすいので、光学的ローパスフィルタが必要となる。さらに、このローパスフィルタによる光損失も生じてしまう。

#### 【0003】

これに対し、1つの画素内に各々異なる色（例えばR, G, B）を吸収する複数の光電変換層を積層し、1画素から3色の信号を得るものが提案されている（例えば、特許文献1）。特許文献1の固体撮像素子では、絶縁膜で覆った半導体ナノ粒子により各光電変換層を形成し、半導体ナノ粒子の量子閉じ込め効果を利用したバンドギャップ制御を行なっている。このような積層型の固体撮像素子であれば、高色分離性能、高量子効率、および高感度が得られる。

10

#### 【0004】

なお、これに関連する技術として、導電膜中にナローギャップ半導体の量子ドットを分散させた光電変換層を備えた固体撮像素子も提案されている（例えば、特許文献2）。さらに、特許文献3においては、透明媒質中に半導体の超微粒子が分散された光電子材料を備えたカラーセンサが提案されている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0005】

【特許文献1】特開2006-245285号公報

20

【特許文献2】特開2010-177392号公報

【特許文献3】特開平10-160574号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

上記の特許文献1～3では、半導体ナノ粒子の量子閉じ込め効果を利用した色分離を行うにあたり、半導体ナノ粒子の粒子径の大小を利用して所望の波長域の光を取り出すようにしている。しかしながら、粒子径のばらつきを低減することは容易でない。そのため、各光電変換層における吸収特性にも一定のばらつきが生ずることとなり、結果として所望の分光特性が得られないおそれがあった。

30

#### 【0007】

本開示はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、優れた分光特性を有する光電変換素子、およびその光電変換素子を画素として備えた撮像装置、ならびにその光電変換素子の形成に用いられる半導体ナノ粒子分散体を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本開示の一実施形態としての半導体ナノ粒子分散体は、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、それら複数の半導体ナノ粒子が分散された溶媒とを含むものである。

#### 【0009】

本開示の一実施形態としての半導体ナノ粒子分散体では、溶媒に分散された複数の半導体ナノ粒子を含むものであるので、例えば塗布法などによる均質な半導体ナノ粒子層の形成に好適である。この半導体ナノ粒子層は、例えば光電変換層として利用できる。ここで、複数の半導体ナノ粒子はエキシトンボーア半径以上の半径を有するので、量子閉じ込め効果は発生しない。

40

#### 【0010】

本開示の一実施形態としての光電変換素子は、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、この光電変換層を挟んで対向する一対の電極とを有するものである。また、本開示の一実施形態としての撮像装置は、上記光電変換素子を画素として複数備えたものである。

#### 【0011】

50

本開示の一実施形態としての光電変換素子および撮像装置では、光電変換層を構成する複数の半導体ナノ粒子がエキシトンボーア半径以上の半径を有するので、量子閉じ込め効果は発生しない。よって、半導体ナノ粒子を構成する半導体固有のバンドギャップが得られる。よって、半導体ナノ粒子がエキシトンボーア半径未満である場合に発生する、量子閉じ込め効果による吸収端波長のばらつきが回避される。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本開示の一実施形態としての光電変換素子および撮像装置によれば、量子閉じ込め効果が発生しない光電変換層を有するようにした。このため、光電変換層に含まれる半導体ナノ粒子の粒径のばらつきに伴う、光吸収特性のばらつきを回避することができる。よって、優れた分光特性を發揮し、高い色再現性が期待できる。また、本開示の一実施形態としての半導体ナノ粒子分散体によれば、上記の光電変換層の形成に好適に用いることができる。なお、本開示の効果はこれに限定されるものではなく、以下に記載のいずれの効果であつてもよい。

10

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1】本開示の光電変換素子（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ー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。

20

【図3A】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3B】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。

20

【図3C】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3D】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。

30

【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5A】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5B】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。

30

【図5C】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。

40

【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。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0014】

以下、本開示における実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明は以下の順序で行う。

1. 第1の実施の形態（半導体基板上に複数の無機半導体ナノ粒子層（R, G, B）を含む積層体を有する光電変換素子の例）

2. 第1の実施の形態の変形例1（無機半導体結晶層と無機半導体ナノ粒子層とを含む積層体を有する光電変換素子の例）

3. 第1の実施の形態の変形例2（無機半導体結晶層と有機半導体層と無機半導体ナノ粒子層とを含む積層体を有する光電変換素子の例）

4. 第2の実施の形態（透明基板上に、共通の無機半導体ナノ粒子層と、画素ごとに色

50

の異なるカラーフィルタとを設けた光電変換素子の例)

5. 撮像装置の全体構成例

6. 適用例(電子機器(カメラ)の例)

【0015】

<第1の実施の形態>

[光電変換素子10の構成]

図1は、本開示の第1の実施の形態としての光電変換素子10の概略断面構成を表す。光電変換素子10は、例えばCCD(Charge Coupled Device)またはCMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor)イメージセンサなどの固体撮像装置に好適に用いられる。なお、固体撮像装置についての詳細は後述する。

10

【0016】

光電変換素子10は、例えば、互いに異なる波長の光を選択的に検出して光電変換を行う複数の光電変換部を厚さ方向に積層した構造を有する。具体的には、光電変換素子10は、例えば半導体基板11上に、赤色光電変換部20R、絶縁層24、緑色光電変換部20G、絶縁層25、青色光電変換部20B、保護層31および平坦化層32が順に積層された積層構造を有する。平坦化層32の上にはオンチップレンズ33が設けられている。このように光電変換素子10には赤色光電変換部20R、緑色光電変換部20Gおよび青色光電変換部20Bが存在しているので、赤(R), 緑(G), 青(B)の各色信号が取得される。したがって、光電変換素子10を後述の撮像装置101(図11)に搭載した場合には、カラーフィルタを用いることなく、1画素において複数種類の色信号を取得可能となる。

20

【0017】

半導体基板11は、例えばp型のシリコン(Si)基板110の所定の領域に、赤色蓄電層110R、緑色蓄電層110Gおよび青色蓄電層110Bが埋め込まれたものである。赤色蓄電層110R、緑色蓄電層110Gおよび青色蓄電層110Bは、各々n型半導体領域を含んでいる。このn型半導体領域の各々に、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から供給された信号電荷(本実施の形態では電子)が蓄積されるようになっている。赤色蓄電層110R、緑色蓄電層110Gおよび青色蓄電層110Bのn型半導体領域は、例えば、半導体基板11に、リン(P)またはヒ素(As)等のn型不純物をドーピングすることにより形成される。

30

【0018】

半導体基板11には、光電変換部11Gからの電荷、すなわち電子または正孔(ホール)の伝送経路となる導電性プラグ(図示せず)が埋設されていてもよい。本実施の形態では、この半導体基板11の裏面(面11S1)が受光面となっている。半導体基板11の表面(面11S2)側には、赤色光電変換部20R、緑色光電変換部20G、青色光電変換部20Bのそれぞれに対応する複数の画素トランジスタのほか、ロジック回路等からなる周辺回路が形成された回路形成層が設けられている(いずれも図示せず)。

【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S2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。

40

50

## 【0020】

半導体基板11上の絶縁層12は、例えば、酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)、窒化シリコン(SiN)、酸窒化シリコン(SiON)および酸化ハフニウム(HfO<sub>2</sub>)等により構成されている。複数種類の絶縁膜を積層させて絶縁層12を構成するようにしてもよい。また、有機絶縁材料により絶縁層12が構成されていてもよい。この絶縁層12には、赤色蓄電層110Rと赤色光電変換部20Rとを接続するためのプラグおよび電極(いずれも図示せず)が設けられている。同様に、緑色蓄電層110Gと緑色光電変換部20Gとを接続するプラグおよび電極、ならびに青色蓄電層110Bと青色光電変換部20Bとを接続するプラグおよび電極も絶縁層12に設けられている。

## 【0021】

10

赤色光電変換部20Rは、絶縁層12の上に第1電極21Rと半導体ナノ粒子層(以下、単にナノ粒子層という。)22Rと第2電極23Rとが順に積層されたものである。赤色光電変換部20Rでは赤色(例えば、波長600nm~750nm)の光が選択的に吸収され、電子-正孔対を発生する。緑色光電変換部20Gは、絶縁層24の上に第1電極21Gとナノ粒子層22Gと第2電極23Gとが順に積層されたものである。緑色光電変換部20Gでは緑色(例えば、波長500nm~650nm)の光が選択的に吸収され、電子-正孔対を発生する。青色光電変換部20Bは、絶縁層25の上に第1電極21Bと半導体ナノ粒子層22Bと第2電極23Bとが順に積層されたものである。青色光電変換部20Bでは青色(例えば、波長400nm~550nm)の光が選択的に吸収され、電子-正孔対を発生する。

20

## 【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気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S2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。

## 【0023】

30

ナノ粒子層22R、22G、22Bは、それぞれ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実質的に含有するコロイドナノ粒子層であり、それらの厚さは例えば500nm~2000nmである。ナノ粒子層22R、22G、22Bは選択的な波長の光、すなわち赤色光、緑色光および青色光をそれぞれ吸収して、電子-正孔対を発生させる光電変換層である。半導体ナノ粒子22RP、22GP、22BPはそれぞれ物質固有のエキシトンボーア半径以上の半径を有するので、量子閉じ込め効果は発生せず、量子効果によるバンドギャップの変動も生じない。したがって、図2に示したように半導体ナノ粒子の半径がエキシトンボーア半径以上であれば、コロイドナノ粒子層であっても、バルク結晶と同様な分光特性が得られる。なお、図2において横軸は半導体ナノ粒子の半径を表し、縦軸は、それを用いたナノ粒子層の吸収端波長を表す。

## 【0024】

半導体ナノ粒子は、例えばTiO<sub>2</sub>、ZnO、WO<sub>3</sub>、NiO、MoO<sub>3</sub>、CuO、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、InSnO<sub>x</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CrO、CuInSe<sub>2</sub>、CuInS<sub>2</sub>、AgInS<sub>2</sub>、Si、PbS、PbSe、PbTe、CdS、CdSe、CdTe、GaAs、AlGaAs、GaP、InP、AlGaInP、InAs、Ge、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、ZnSe、ZnTe、ZnS、GaN、GaInN、InSb、InAs、InNからなり、有機溶媒中にて化学反応を介して合成されるものである。合成にあたり、粒径制御をし易くするためにリガンドが用いられる。リガンドは半導体ナノ粒子表面に相互作用を及ぼす吸着基と、それに結合するアルキル鎖とから構成されている。アルキル鎖の炭素の数は例えば2~50であり、吸着基は例えばアミン、ホスホン、ホスフィン、カルボキシル、ヒドロキシル、チオールである。上記材料のうち、例えば3元系のGaInNからなる、エキシトンボーア半径より大きい半径を有するナノ粒子(バルク半導体と同等)を用いる場合、混晶比In/(Ga+In)が0.

40

50

0.7以上で青色光を吸収する。また、カルコパイライト系半導体からなるナノ粒子の場合、 $\text{CuAlSe}_2$ であれば464nm付近の青色光を吸収し、 $\text{AgGaS}_2$ であれば454nm付近の青色光を吸収する。但し、2種の元素からなる2元系の、すなわち2元混晶の半導体材料によって半導体ナノ粒子を構成したほうが、3元系の半導体材料よりも吸収端波長の制御が容易であり好ましい。例えば青色光を吸収する2元系の半導体材料としては $\text{ZnSe}$ (セレン化亜鉛化合物)が、緑色光を吸収する材料としては $\text{ZnTe}$ (テルル化亜鉛化合物)がそれぞれ該当する。加えて半導体ナノ粒子には不純物元素をドーピングしたもの用いる場合もある。例えば、 $\text{ZnSe}$ および $\text{ZnTe}$ については、n型ドーパントとして $\text{Ga}$ (ガリウム)を $1\text{e}+18\text{cm}^{-3}$ の濃度でドーピング、p型ドーパントとして $\text{N}$ (窒素)を $1\text{e}+18\text{cm}^{-3}$ の濃度でドーピングすればよい。

10

## 【0025】

代表的な半導体ナノ粒子のエキシトンボーア半径[nm]を表1に示す。ここで、表1のエキシトンボーア半径は、電子の有効質量、正孔の有効質量、比誘電率から算出した(参考文献：御子柴宣夫“半導体の物理”)。なお、表1における出典1は「比誘電率( )」、Sermage, B., Voss, M. : Phys. Rev. B 15 (1977) 3935である。出典2は「電子の有効質量」、Sonergled, M. : Phys. Status. Solidi (b) 81 (1977) 253である。出典3は「ホールの有効質量」、Berlincourt, D., Jaffe, H., Shiozawa, L.R. : Phys. Rev. 129 (1963) 1009である。出典4は「"Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement" Acc. Chem. Res. 2000, 33, 773-780」である。出典5は「Sze, S. M. : SEMICONDUCTOR PHYSICS(2nd edition)」である。出典6は「半導体材料の欠陥評価技術」監修 生駒俊明、長谷川文夫である。出典7は「比誘電率( )」、Berlincourt, D., Jaffe, H., Shiozawa, L.R. : Phys. Rev. 129 (1963) 1009である。出典8は「電子の有効質量」、Smith, F. T. J. : J. Appl. Phys. 45 (1974) 567である。出典9は「ホールの有効質量」、Aven, M., Segall, B. : Phys. Rev. 131 (1963) 98である。また、表1には、エキシトンボーア半径以上の半径を有する半導体ナノ粒子を含有するナノ粒子層におけるエネルギーギャップ $E_g$ [eV]と、吸収端波長[nm]とを併せて示す。半導体ナノ粒子として、各々所定の吸収端波長が得られる物質を適宜選択して用いる。

20

## 【0026】

## 【表1】

30

No.	半導体	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)	エキシトンボーア 半径 (nm)	出典
1	ZnSe	2.72	456	3.9	1, 2, 3
2	PbSe	0.27	4593	46	4
3	PbS	0.41	3024	7.2	5
4	PbTe	0.31	4000	17.3	5
5	CdSe	1.74	713	5.6	6
6	CdTe	1.52	816	6.5	6
7	CdS	2.38	521	3.1	6
8	InSb	0.18	6889	71.7	6
9	InAs	0.356	3483	35.4	6
10	GaAs	1.428	868	12.0	6
11	GaN	3.36	369	4.5	5
12	ZnTe	2.26	549	5.4	7, 8, 9

40

## 【0027】

また、半導体ナノ粒子の半径は、ナノ粒子層22R, 22G, 22Bのそれぞれにおける吸収ピーク波長の20分の1以下であることが望ましい。そのような半径であれば、そ

50

れぞれのナノ粒子層内における入射光の散乱はレイリー散乱が支配的となる。よって、入射光の散乱光が周囲のデバイス(例えば隣接画素)の受光部へ入射することで発生するクロストークを抑制できる。したがって、例えば半導体ナノ粒子としてZnSeを用いて青色分光(波長450nmの吸収)を行う場合、その半径は3.9nm以上22.5nm以下とするといい。

#### 【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にある。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CA1を辿ってナノ粒子層22R, 22G, 22Bを移動すると考えられる。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P1により低抵抗のパスラインを確保しつつ、第2の粒子P2により第1の粒子P1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3Dに示したように、第1の粒子P1の半径に対して第2の粒子P2の半径が0.16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P1同士の隙間を第2の粒子P2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P1のみの場合と比べて1.7%増加する。例としてZnSeからなるナノ粒子について具体的に言えば、第1の粒子P1の半径を26nmとし、第2の粒子P2の半径を4nmとすればよい。共にエキシトンボーア半径3.9nmよりも大きく、良好な分光特性が得られる。

#### 【0029】

ここでいう半導体ナノ粒子の半径は、例えば以下のようにして求めることができる。まず、例えば図4に示したように、不活性ガス雰囲気中にて半導体ナノ粒子1が融着、溶融しない温度にてアニールを行い、半導体ナノ粒子1の表面の有機リガンド2を除去する。必要なアニール温度は半導体ナノ粒子1および有機リガンド2の種類によって異なるが、例えば半導体ナノ粒子1がCdSe、有機リガンド2がオクタデシルアミン(OlDAm: Octadecylamine)である場合は350°C程度である。

#### 【0030】

次に、SEM(Scanning Electron Microscope)またはTEM(Transmission Electron Microscope)(最も好ましくは格子像)により粒子像を観察し、粒度分布を測定する。ここで半導体ナノ粒子の半径は、例えば図5に示したように、半導体ナノ粒子1(1A~1C)に内接する最大の球3(3A~3C)の半径と定義してもよい。そのように定義した半径は、例えば図6の分布を示す。図6に示した分布のピーク位置における球3(3A~3C)の半径を球3の半径と定義する。

10

20

30

40

50

~ 3 C ) の半径の平均値 A V E が、その物質のエキシトンボーア半径以上の値であれば、その粒度分布によらず、ほぼ一定の吸収端波長が得られる。

#### 【 0 0 3 1 】

第 1 電極 2 1 R , 2 1 G , 2 1 B は、例えば画素ごとに設けられている。第 1 電極 2 1 R , 2 1 G , 2 1 B は、例えば光透過性の導電材料、具体的には I T O ( Indium-Tin-Oxide ) により構成される。第 1 電極 2 1 R , 2 1 G , 2 1 B は、例えば酸化スズ ( SnO<sub>2</sub> ) 系材料または酸化亜鉛 ( ZnO ) 系材料により構成するようにしてもよい。酸化スズ系材料とは酸化スズにドーパントを添加したものであり、酸化亜鉛系材料とは例えば、酸化亜鉛にドーパントとしてアルミニウム ( Al ) を添加したアルミニウム亜鉛酸化物 ( AZO ) , 酸化亜鉛にドーパントとしてガリウム ( Ga ) を添加したガリウム亜鉛酸化物 ( GZO ) および酸化亜鉛にドーパントとしてインジウム ( In ) を添加したインジウム亜鉛酸化物 ( IZO ) 等である。この他、IGZO , CuI , InSbO<sub>4</sub> , ZnMgO , CuInO<sub>2</sub> , MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> , CdO および ZnSnO<sub>3</sub> 等を用いることも可能である。第 1 電極 2 1 R , 2 1 G , 2 1 B の厚みは、例えば 5 nm ~ 3 0 0 nm である。10

#### 【 0 0 3 2 】

ナノ粒子層 2 2 R と第 2 電極 2 3 Rとの間、ナノ粒子層 2 2 G と第 2 電極 2 3 G との間、およびナノ粒子層 2 2 B と第 2 電極 2 3 B との間には、それぞれ例えば正孔輸送層（図示せず）が設けられていてもよい。この正孔輸送層は、ナノ粒子層 2 2 R , 2 2 G , 2 2 B で生じた正孔の第 2 電極 2 3 R , 2 3 G , 2 3 B への供給を促進する機能を有し、例えば酸化モリブデンまたは酸化ニッケル等により構成される。酸化モリブデンと酸化ニッケルとを積層させて正孔輸送層を構成するようにしてもよい。20

#### 【 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 G で発生した正孔をそれぞれ取りだ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 5 nm ~ 3 0 0 nm である。30

#### 【 0 0 3 4 】

絶縁層 2 4 , 2 5 は、例えば酸化シリコン ( SiO<sub>2</sub> ) 、窒化シリコン ( SiN ) および酸窒化シリコン ( SiON ) 等のうちの 1 種よりなる単層膜か、あるいはこれらのうちの 2 種以上よりなる積層膜により構成されている。

#### 【 0 0 3 5 】

第 2 電極 2 3 B を覆う保護層 3 1 は、赤色光電変換部 2 0 R 、緑色光電変換部 2 0 G および青色光電変換部 2 0 B への水分等の浸入を防ぐためのものである。保護層 3 1 は光透過性を有する材料により構成されている。このような保護層 3 1 には、例えば窒化シリコン、酸化シリコンおよび酸窒化シリコン等の単層膜あるいはこれらの積層膜が用いられる。40

#### 【 0 0 3 6 】

平坦化層 3 2 を間にて保護層 3 1 上にはオンチップレンズ 3 3 が設けられている。平坦化層 3 2 には、アクリル系樹脂材料、スチレン系樹脂材料またはエポキシ系樹脂材料等を用いることができる。平坦化層 3 2 は、必要に応じて設けるようにすればよく、保護層 3 1 が平坦化層 3 2 を兼ねるようにしてよい。オンチップレンズ 3 3 は、その上方から入射した光を赤色光電変換部 2 0 R 、緑色光電変換部 2 0 G および青色光電変換部 2 0 B それぞれの受光面に集光させるものである。

#### 【 0 0 3 7 】

[光電変換素子 10 の製造方法]

このような光電変換素子 10 は、例えば以下のようにして製造することができる。

【0038】

まず、半導体基板 11 に、例えばイオン注入により赤色蓄電層 110R、緑色蓄電層 110G および青色蓄電層 110B を形成する。このとき、半導体基板 11 には画素トランジスタも形成しておく。次いで、半導体基板 11 上に、赤色蓄電層 110R、緑色蓄電層 110G、青色蓄電層 110B と第 1 電極 21R、21G、21B とを電気的に接続するための電極を形成した後、例えばプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により酸化シリコン膜を成膜して絶縁層 12 を形成する。絶縁層 12 には電極に達するプラグを形成しておく。

10

【0039】

続いて、絶縁層 12 上に、赤色光電変換部 20R、絶縁層 24、緑色光電変換部 20G、絶縁層 25、青色光電変換部 20B、保護層 31 および平坦化層 32 を順に積層形成する。具体的には、まず、第 1 電極 21R を形成する。第 1 電極 21R は、例えばスパッタ法によりITO膜を成膜した後、これをフォトリソグラフィ技術によりパターニングしてドライエッチングまたはウェットエッチングを行うことにより形成する。

【0040】

次いで、第 1 電極 21R 上に例えば酸化チタンからなる電子輸送層を必要に応じてスパッタリング法などにより設けたのち、ナノ粒子層 22R を形成する。ナノ粒子層 22R は、例えば複数の半導体ナノ粒子を所定の溶媒に分散させたインク（半導体ナノ粒子分散体）をスピンドルコート法などにより電子輸送層上に塗布したのち、熱処理を行うことにより形成する。溶媒としては、例えば、トルエンやクロロホルムなどの、比較的誘電率が小さく、よって極性が小さく、構造中にベンゼン環と極性基とを有するものが好ましい。塗布するインクについては、例えば秤量した半導体ナノ粒子に上記溶媒を添加し、攪拌子を用いて 200 rpm にて常温で 30 分間攪拌することにより作製する。また、インクを塗布したのち、電子輸送層とナノ粒子層 22Rとの密着性を高めるためにリガンドの MPA 置換処理を行うとよい。MPA 置換処理は次のようにして行う。まず、スピンドルコーターにより半導体ナノ粒子を塗布（スピンドルコート）する（ステップ 1）。次に、半導体ナノ粒子を塗布した半導体基板 11 を、3-メルカプトプロピオン酸（MPA : 3-Mercaptopropionic acid）の 100 mM メタノール溶液に 1 分間浸漬させる（ステップ 2）。次に、メタノール溶液に 10 秒間浸漬させる（ステップ 3）。次に別のメタノール溶液に 10 秒間浸漬させる（ステップ 4）。最後に、全体を乾燥させる（ステップ 5）。所望の厚さのナノ粒子層 22R が得られるまで、上記ステップ 1 ~ 5 を繰り返し行う。

20

その場合、ナノ粒子層 22R はナノ粒子の薄膜が多数積層された多層構造を有する。ナノ粒子層 22R を構成する各薄膜同士の密着性を高めるためにも MPA 置換処理は有効である。なおナノ粒子層 22R は使用する半導体材料によるが、十分な光吸収のためには 500 nm 以上の膜厚が望ましい。

30

【0041】

ナノ粒子層 22R の形成ののち、正孔輸送層である  $\text{MoO}_3$  (酸化モリブデン) 層と、反射電極である Ag (銀) 層とを例えば蒸着法によって形成する。この正孔輸送層としては、NiO (酸化ニッケル) や  $\text{V}_2\text{O}_5$  などの半導体膜のほか、PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))、TPD ( $N,N'$ -Bis(3-methylphenyl)- $N,N'$ -diphenylbenzidine) などの有機膜を用いてもよい。

40

【0042】

続いて、この正孔輸送層上に、例えば真空蒸着法により導電膜を成膜し、第 2 電極 23R を得る。これにより赤色光電変換部 20R が形成される。これと同様にして、緑色光電変換部 20G および青色光電変換部 20B を形成する。

【0043】

青色光電変換部 20B を形成したのち、青色光電変換部 20B の第 2 電極 23B 上に保護層 31 を形成する。保護層 31 は例えばプラズマ CVD 法により窒化シリコンまたは酸

50

化シリコンを成膜した後、フォトリソグラフィ技術によるパターニング、ドライエッチングを行い、最後にアッシングおよび有機洗浄などの後処理により堆積物および残さ物を除去して形成する。

#### 【0044】

保護層31を形成した後、保護層31上に平坦化層32およびオンチップレンズ33をこの順に形成する。以上の工程により図1に示した光電変換素子10が完成する。

#### 【0045】

##### [光電変換素子10の動作]

光電変換素子10では、例えば撮像装置の画素として、次のようにして信号電荷(電子)が取得される。光電変換素子10に光Lが入射すると、光Lはオンチップレンズ33、青色光電変換部20B、緑色光電変換部20Gおよび赤色光電変換部20Rの順に通過し、その通過過程において青、緑、赤の色光ごとに光電変換される。10

#### 【0046】

具体的には、詳細には、図7に示したように、光電変換素子10へ入射した光Lのうち、まず、青色光L<sub>B</sub>が青色光電変換部20B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20Bで発生した電子-正孔対のうちの電子E<sub>B</sub>が第1電極21Bから取り出され、青色蓄電層110Bへ蓄積される。一方、正孔は第2電極23Bから排出される。同様に、青色光電変換部20Bを透過した光のうち、緑色光L<sub>G</sub>は緑色光電変換部20Gで選択的に検出され、光電変換される。緑色光電変換部20Gで発生した電子-正孔対のうちの電子E<sub>B</sub>が第1電極21から取り出され、青色蓄電層110Bへ蓄積される。青色光電変換部20Bおよび緑色光電変換部20Gを透過した光のうち、赤色光L<sub>R</sub>は赤色光電変換部20Rで選択的に検出され、光電変換される。赤色光電変換部20Rで発生した電子-正孔対のうちの電子E<sub>B</sub>が第1電極21Rから取り出され、赤色蓄電層110Rへ蓄積される。20

#### 【0047】

読み出し動作の際には、各色に対応した転送トランジスタがそれぞれオン状態となり、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電子E<sub>B</sub>、E<sub>B</sub>、E<sub>B</sub>が垂直信号線Lsig(図11参照)へ転送される。このように、光Lが入射する順に青色光電変換部20Bと緑色光電変換部20Gと赤色光電変換部20Rとを積層することにより、カラーフィルタを設けることなく、赤、緑、青の色光を分離して検出し、各色の信号電荷を得ることができる。30

#### 【0048】

##### [光電変換素子10の作用・効果]

光電変換素子10では、ナノ粒子層22R、22G、22Bを、それぞれ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コロイドナノ粒子層とした。このため、ナノ粒子層22R、22G、22Bにおいて量子閉じ込め効果は発生せず、半導体ナノ粒子の物質固有のバンドギャップが得られる。このため、光電変換層に含まれる半導体ナノ粒子の粒径のばらつきに伴う、光吸收特性のばらつきを回避できる。よって、優れた分光特性を発揮し、高い色再現性が期待できる。また、ナノ粒子層22R、22G、22Bについては、半導体ナノ粒子を所定の溶媒に分散させたインクをスピンドル法などの塗布法により塗布することで形成できる。この方法では比較的容易に結晶性ナノ粒子からなる膜が得られる。このため、スパッタリング法やプラズマCVD法などの気相法により作製された膜に見られる結晶欠陥起因の光電変換効率の低下が回避される。40

#### 【0049】

また、半導体ナノ粒子の半径を、ナノ粒子層22R、22G、22Bのそれぞれにおける吸収ピーク波長の20分の1以下とした場合には入射光の散乱光が周囲のデバイス(例えば隣接画素)の受光部へ入射することで発生するクロストークを抑制できる。そのような半径であれば、それぞれのナノ粒子層内における入射光の散乱はレイリー散乱が支配的となるからである。

#### 【0050】

10

20

30

40

50

また、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 を構成すれば、光吸収率の向上および導電率の向上の両立を図ることができる。

#### 【0051】

また、半導体ナノ粒子として無機半導体を用いるようにしたので、有機半導体とは異なり、エキシトンの束縛状態が弱く、エキシトン状態からの電荷分離は容易に行われる。そのため半導体ナノ粒子についてはエキシトンの拡散長がデバイス特性に影響を及ぼすことはないと考えられる。

#### 【0052】

<変形例1>

図8は、上記した光電変換素子10の第1の変形例である光電変換素子10Aの断面構成を表したものである。上記光電変換素子10では、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の全てにおいて光電変換膜として半導体ナノ粒子層を用いるようにしたが、本技術はこれに限定されるものではない。図8に示した光電変換素子10Aのように、例えば赤色光電変換部20Rにおける光電変換膜として、結晶シリコン(Si)層26を用いてもよい。この場合、結晶シリコン層26において赤色光が選択的に吸収され、光電変換される。この場合であっても、光電変換素子10と同様の効果が得られる。なお、結晶シリコン以外の無機半導体結晶を用いてもよい。また、光電変換素子10Aでは半導体ナノ粒子層22Rの代わりに結晶シリコン層26を採用していることから、光電変換素子10Aの構成は光電変換素子10の構成よりも簡素である。よって、光電変換素子10Aの製造は光電変換素子10の製造と比べて容易である。

10

20

#### 【0053】

<変形例2>

図9は、上記した光電変換素子10の第2の変形例である光電変換素子10Bの断面構成を表したものである。光電変換素子10Bは、赤色光電変換部20Rにおける光電変換膜として結晶シリコン層26を搭載すると共に、緑色光電変換部20Gにおける光電変換膜として有機半導体層27を搭載したものである。有機半導体層27は、緑色光を吸収して光電変換する一方、他の波長域の光を透過させる有機半導体により構成されている。したがって、青色光がナノ粒子層22Bにおいて選択的に吸収され、緑色光が有機半導体層27において選択的に吸収され、結晶シリコン層26において赤色光が選択的に吸収され、それぞれ光電変換される。この場合であっても、光電変換素子10と同様の効果が得られる。

30

#### 【0054】

有機半導体層27における有機半導体としては、有機p型半導体および有機n型半導体のうちの一方または両方を含んで構成されることが望ましい。このような有機半導体としては、キナクリドン誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、およびフルオランテン誘導体のうちのいずれか1種が好適に用いられる。あるいは、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、ジアセチレン等の重合体やその誘導体が用いられていてもよい。加えて、金属錯体色素、ローダーミン系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、フェニルキサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素、ロダシアニン系色素、キサンテン系色素、大環状アザアレン系色素、アズレン系色素、ナフトキノン、アントラキノン系色素、アントラセンおよびピレン等の縮合多環芳香族および芳香環ないし複素環化合物が縮合した鎖状化合物、または、スクアリリウム基およびクロコニツクメチソニン基を結合鎖として持つキノリン、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール等の二つの含窒素複素環、または、スクアリリウム基およびクロコニツクメチソニン基により結合したシアニン系類似の色素等を好ましく用いることができる。尚、上記金属錯体色素としては、ジチオール金属錯体系色素、金属フタロシアニン色素、金属ポルフィリン色素、またはルテニウム錯体色素が好ましいが、これに限定されるものではない。また、光電変換素子10Bでは半導体ナノ粒子層22Rの代わり

40

50

に結晶シリコン層26を採用し、半導体ナノ粒子層22Gの代わりに有機半導体層27を採用している。このため、光電変換素子10Bの構成は、半導体ナノ粒子層を複数含む光電変換素子10, 10Aの構成よりも簡素であり、光電変換素子10Bの製造は比較的容易である。

#### 【0055】

<第2の実施の形態>

##### [光電変換素子50の構成]

図10は、本開示の第2の実施の形態としての光電変換素子50の断面構成を表したものである。光電変換素子50は、例えば透明なガラス基板51上に、回路形成層(図示せず)を介して透明電極52と、電子輸送層53と、半導体ナノ粒子層(以下、ナノ粒子層という。)54と、正孔輸送層55と、反射電極56とが順に積層形成されたものである。ナノ粒子層54は、上記第1の実施の形態におけるナノ粒子層22R, 22G, 22Bと同様に、所定の半導体材料からなり、その物質に応じた波長光を吸収し光電変換するものである。なお、ガラス基板51の代わりに、ガラス以外の材料からなる透明基板、または光電変換を行う入射光よりも高いバンドギャップを有する半導体基板を用いてもよい。

10

#### 【0056】

##### [光電変換素子50の動作]

この光電変換素子50では、ガラス基板51の表面51S1から光Lが入射する。その入射した光Lは、ガラス基板51、透明電極52、電子輸送層53を順次透過し、ナノ粒子層54に到達する。ナノ粒子層54では物質固有の波長域の光が吸収され、その光が光電変換される。ナノ粒子層54において吸収されずに透過した光は、正孔輸送層55を経て反射電極56において反射され、再度、ナノ粒子層54へ向かう。再度、ナノ粒子層54において吸収されなかった光は電子輸送層53、透明電極52およびガラス基板51を経て外部へ放出される。

20

#### 【0057】

##### [光電変換素子50の作用・効果]

このような光電変換素子50においても、上記第1の実施の形態の光電変換素子10と同様の機能を発揮することができる。すなわち、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ナノ粒子層54を有するようにしたので、量子閉じ込め効果を発生させることなく、半導体ナノ粒子を構成する半導体固有の光吸収特性が得られる。

30

#### 【0058】

<撮像装置の全体構成>

図11は、上記実施の形態において説明した光電変換素子を各画素に用いた撮像装置101を表す機能ブロック図である。この撮像装置101は、CMOSイメージセンサであり、撮像エリアとしての画素部101aを有すると共に、例えば行走査部131、水平選択部133、列走査部134およびシステム制御部132からなる回路部130を有している。この画素部101aの周辺領域あるいは画素部101aと積層されて、回路部130は、画素部101aの周辺領域に設けられていてよいし、画素部101aと積層されて(画素部101aに対向する領域に)設けられていてよい。

40

#### 【0059】

画素部101aは、例えば行列状に2次元配置された複数の単位画素P(光電変換素子10に相当)を有している。この単位画素Pには、例えば画素行ごとに画素駆動線Lread(具体的には行選択線およびリセット制御線)が配線され、画素列ごとに垂直信号線Lsigが配線されている。画素駆動線Lreadは、画素からの信号読み出しのための駆動信号を伝送するものである。画素駆動線Lreadの一端は、行走査部131の各行に対応した出力端に接続されている。

#### 【0060】

行走査部131は、シフトレジスタやアドレスデコーダ等によって構成され、画素部101aの各画素Pを、例えば行単位で駆動する画素駆動部である。行走査部131によっ

50

て選択走査された画素行の各画素 P から出力される信号は、垂直信号線 Lsig の各々を通して水平選択部 133 に供給される。水平選択部 133 は、垂直信号線 Lsig ごとに設けられたアンプや水平選択スイッチ等によって構成されている。

#### 【0061】

列走査部 134 は、シフトレジスタやアドレスデコーダ等によって構成され、水平選択部 133 の各水平選択スイッチを走査しつつ順番に駆動するものである。この列走査部 134 による選択走査により、垂直信号線 Lsig の各々を通して伝送される各画素の信号が順番に水平信号線 135 に伝送され、当該水平信号線 135 を通して外部へ出力される。

#### 【0062】

システム制御部 132 は、外部から与えられるクロックや、動作モードを指令するデータなどを受け取り、また、撮像装置 101 の内部情報などのデータを出力するものである。システム制御部 132 はさらに、各種のタイミング信号を生成するタイミングジェネレータを有し、当該タイミングジェネレータで生成された各種のタイミング信号を基に行走査部 131、水平選択部 133 および列走査部 134 などの駆動制御を行う。

#### 【0063】

##### <適用例>

上述の撮像装置 101 は、例えばデジタルスチルカメラやビデオカメラ等のカメラシステムや、撮像機能を有する携帯電話など、撮像機能を備えたあらゆるタイプの電子機器に適用することができる。図 12 に、その一例として、電子機器 102 (カメラ) の概略構成を示す。この電子機器 102 は、例えば静止画または動画を撮影可能なビデオカメラであり、撮像装置 101 と、光学系 (光学レンズ) 310 と、シャッタ装置 311 と、撮像装置 101 およびシャッタ装置 311 を駆動する駆動部 313 と、信号処理部 312 を有する。

#### 【0064】

光学系 310 は、被写体からの像光 (入射光) を撮像装置 101 の画素部 101a へ導くものである。この光学系 310 は、複数の光学レンズから構成されていてもよい。シャッタ装置 311 は、撮像装置 101 への光照射期間および遮光期間を制御するものである。駆動部 313 は、撮像装置 101 の転送動作およびシャッタ装置 311 のシャッタ動作を制御するものである。信号処理部 312 は、撮像装置 101 から出力された信号に対し、各種の信号処理を行うものである。信号処理後の映像信号 Dout は、メモリなどの記憶媒体に記憶されるか、あるいは、モニタ等に出力される。

#### 【0065】

以上、実施の形態および変形例を挙げて本開示を説明したが、本開示は上記実施の形態等に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。例えば、上記変形例 2 の光電変換素子 10B では、赤色光電変換部 20R の光電変換膜を結晶シリコン層とし、緑色光電変換部 20G の光電変換膜を有機半導体層とし、青色光電変換部 20B の光電変換膜を無機半導体のナノ粒子層とした。しかしながら、本技術はこれに限定されない。例えば、表 2 に示した光電変換素子 10C (第 3 の変形例) のように、赤色光電変換部 20R の光電変換膜を結晶シリコン層とし、緑色光電変換部 20G の光電変換膜を無機半導体のナノ粒子層とし、青色光電変換部 20B の光電変換膜を有機半導体層としてもよい。あるいは、表 2 に示した光電変換素子 10D (第 4 の変形例) のように、赤色光電変換部 20R および青色光電変換部 20B の各光電変換膜を無機半導体のナノ粒子層とし、緑色光電変換部 20G の光電変換膜を有機半導体層としてもよい。さらには、表 2 に示した光電変換素子 10E (第 5 の変形例) のように、赤色光電変換部 20R および緑色光電変換部 20G の各光電変換膜を有機半導体層とし、青色光電変換部 20B の光電変換膜を無機半導体のナノ粒子層としてもよい。

#### 【0066】

10

20

30

40

【表2】

	光電変換膜		
	赤色	緑色	青色
光電変換素子 10 (第1の実施の形態)	無機半導体 ナノ粒子	無機半導体 ナノ粒子	無機半導体 ナノ粒子
光電変換素子 10A (第1の変形例)	結晶 Si	無機半導体 ナノ粒子	無機半導体 ナノ粒子
光電変換素子 10B (第2の変形例)	結晶 Si	有機半導体	無機半導体 ナノ粒子
光電変換素子 10C (第3の変形例)	結晶 Si	無機半導体 ナノ粒子	有機半導体
光電変換素子 10D (第4の変形例)	無機半導体 ナノ粒子	有機半導体	無機半導体 ナノ粒子
光電変換素子 10E (第5の変形例)	有機半導体	有機半導体	無機半導体 ナノ粒子

10

20

30

40

50

## 【0067】

また、上記実施の形態等では、光電変換素子 10, 10A ~ 10E および 50 の構成を具体的に挙げて説明したが、それらは全ての構成要素を備える必要はなく、また、他の構成要素を更に備えていてもよい。例えば光電変換素子 10において、オンチップレンズ 33 を設けなくともよい。

## 【0068】

なお、本明細書中に記載された効果はあくまで例示であってその記載に限定されるものではなく、他の効果があってもよい。また、本技術は以下のような構成を取り得るものである。

## (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。

## (2)

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

## (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

上記(1)または(2)に記載の半導体ナノ粒子分散体。

## (4)

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3.9nm以上の半径を有する上記(1)から(3)のいずれか1つに記載の半導体ナノ粒子分散体。

## (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Ga, Clが $10^{17} \sim 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>の範囲でドーピングされたものである上記(4)記載の半導体ナノ粒子分散体。

## (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 $10^{17} \sim 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>の範囲でドーピングされたものである

上記(4)または(5)に記載の半導体ナノ粒子分散体。

(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5.4nm以上の半径を有する

上記(1)から(3)のいずれか1つに記載の半導体ナノ粒子分散体。

(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 $10^{17} \sim 10^{19}$ cm<sup>-3</sup>の範囲でドーピングされたものである

上記(7)記載の半導体ナノ粒子分散体。

(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 $10^{17} \sim 10^{19}$ cm<sup>-3</sup>の範囲でドーピングされたものである

上記(7)または(8)に記載の半導体ナノ粒子分散体。

(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。

(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

上記(10)記載の光電変換素子。

(12)

前記半導体ナノ粒子は、2元混晶からなる

上記(10)または(11)に記載の光電変換素子。

(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

上記(10)から(12)のいずれか1つに記載の光電変換素子。

(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3.9nm以上の半径を有する

上記(10)から(13)のいずれか1つに記載の光電変換素子。

(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 $10^{17} \sim 10^{19}$ cm<sup>-3</sup>の範囲でドーピングされたものである

上記(14)記載の光電変換素子。

(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 $10^{17} \sim 10^{19}$ cm<sup>-3</sup>の範囲でドーピングされたものである

上記(14)または(15)に記載の光電変換素子。

(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5.4nm以上の半径を有する

上記(10)から(13)のいずれか1つに記載の光電変換素子。

(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 $10^{17} \sim 10^{19}$ cm<sup>-3</sup>の範囲でドーピングされたものである

上記(17)記載の光電変換素子。

10

20

30

40

50

(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。

上記(17)または(18)に記載の光電変換素子。

(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。

【産業上の利用可能性】

【0069】

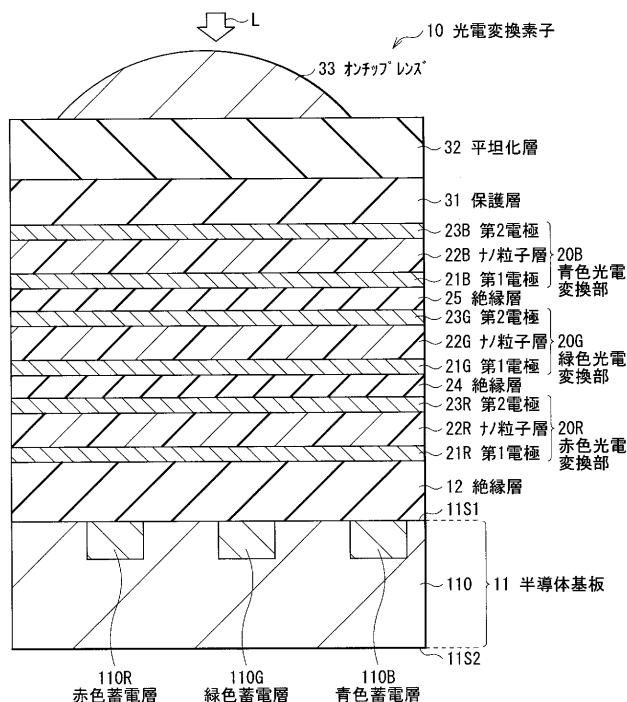
本開示の光電変換素子は、上記の撮像装置への適用に限定されるものではない。例えば、特定の波長域の光を吸収する性質を利用して、その特定波長域の光の有無を検出する光センサなどにも適用可能性を有する。

【符号の説明】

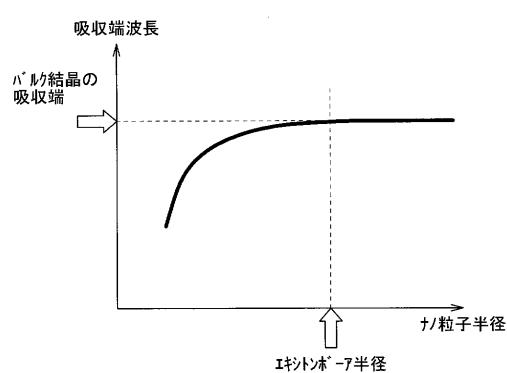
【0070】

10, 10A ~ 10E … 光電変換素子、11 … 半導体基板、12, 24, 25 … 絶縁層、20R … 赤色光電変換部、20G … 緑色光電変換部、20B … 青色光電変換部、21R, 21G, 21B … 第1電極、22R, 22G, 22B … ナノ粒子層、23R, 23G, 23B … 第2電極、26 … 結晶シリコン層、27 … 有機半導体層、31 … 保護層、32 … 平坦化層、33 … オンチップレンズ、110 … シリコン層、110R … 赤色蓄電層、110G … 緑色蓄電層、110B … 青色蓄電層。

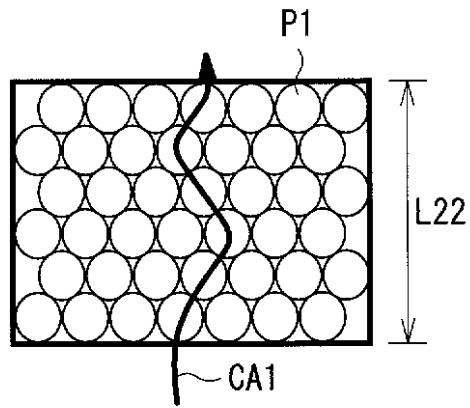
【図1】



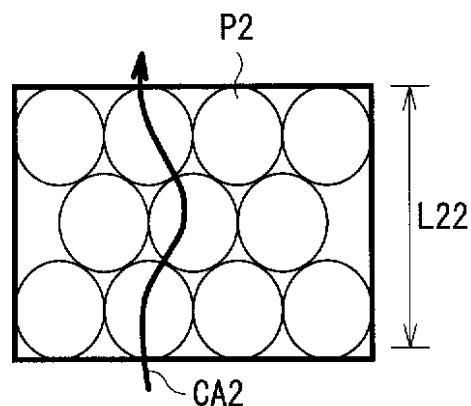
【図2】



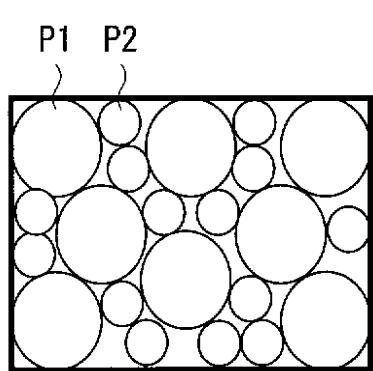
【図 3 A】



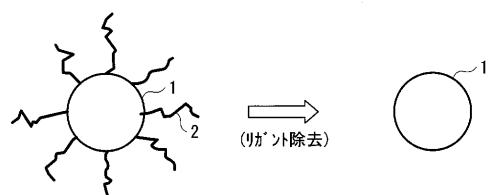
【図 3 B】



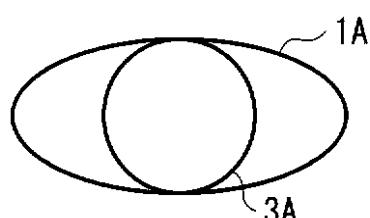
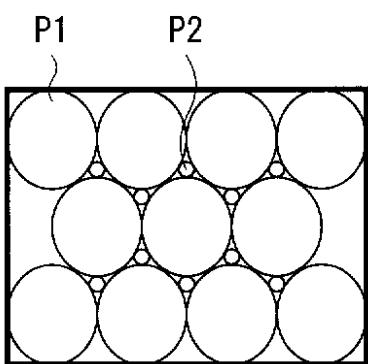
【図 3 C】



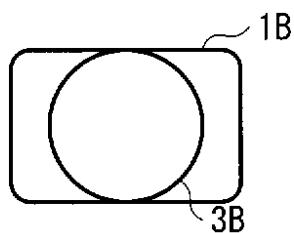
【図 4】



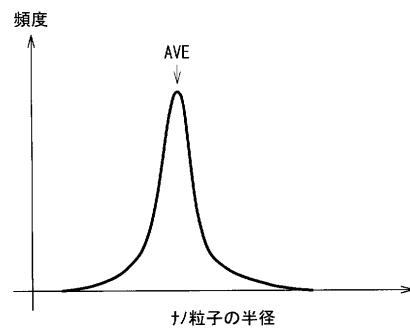
【図 3 D】



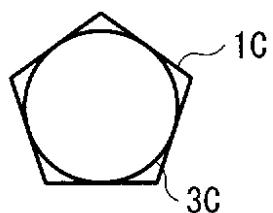
【図 5 B】



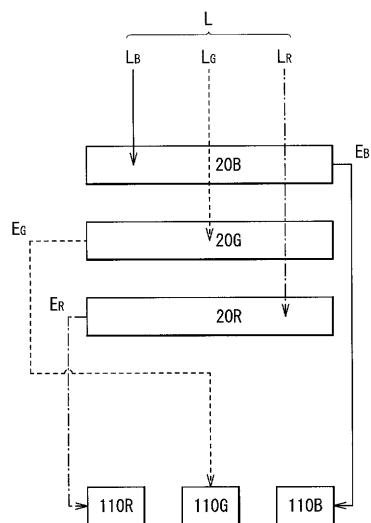
【図 6】



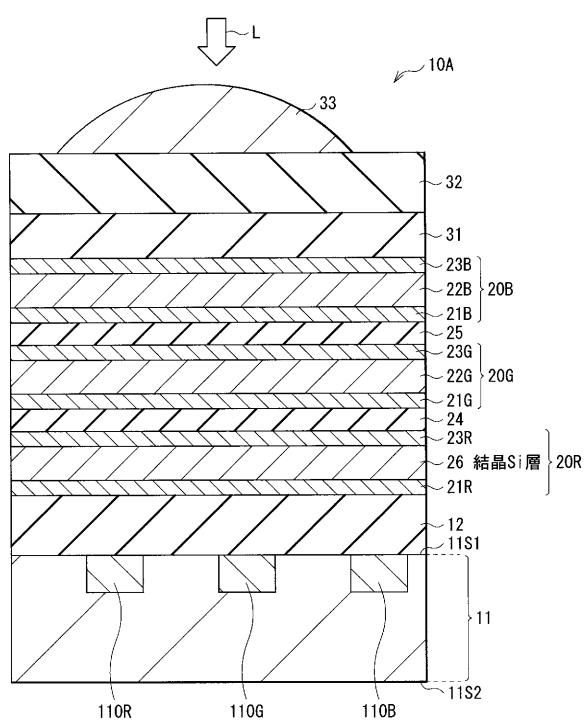
【図 5 C】



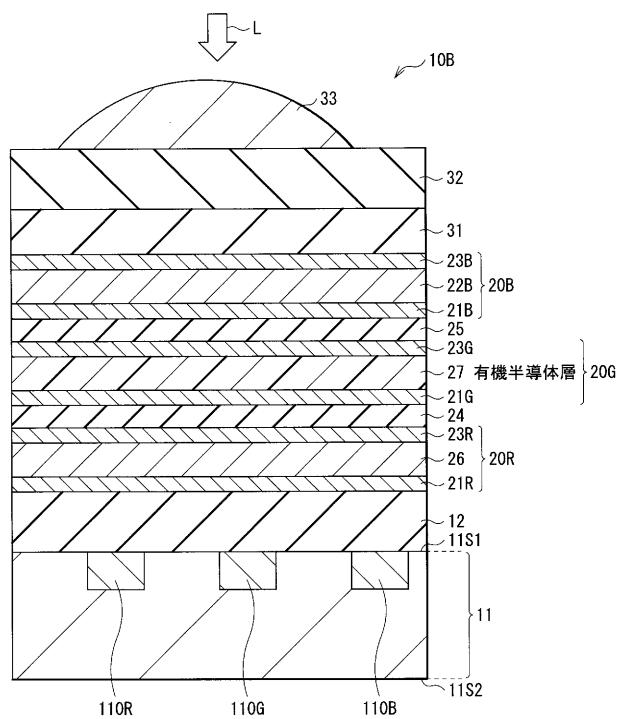
【図 7】



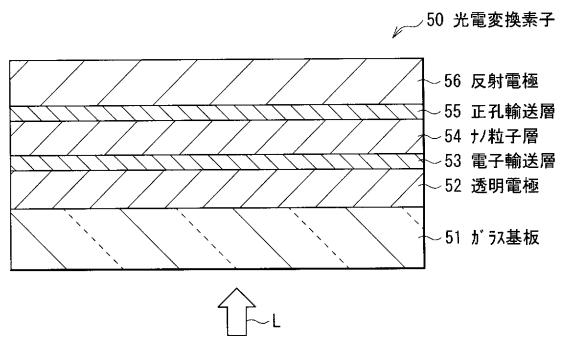
【図 8】



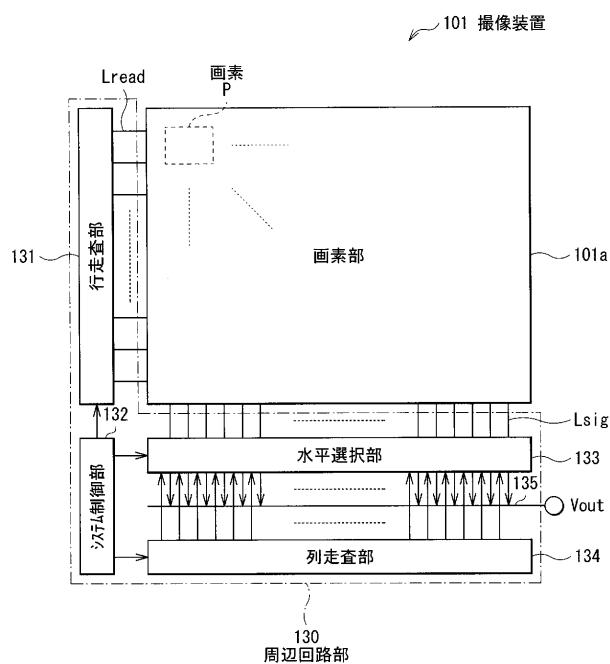
【図 9】



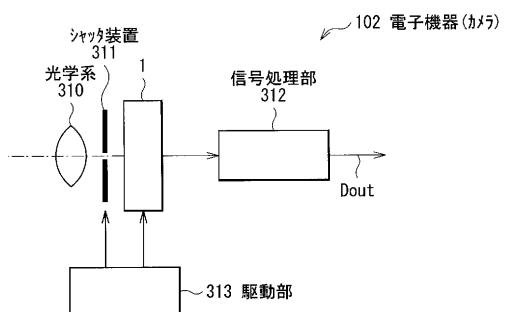
【図 10】



【図 11】



【図 12】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 5C065 AA01 AA03 BB30 BB42 CC01 DD02 DD15 DD17 EE06 EE11  
EE12 EE18  
5F088 AA02 AA11 AA12 AB03 AB07 AB09 AB11 AB17 BA20 BB03  
CB06 CB07 CB14 EA04 EA06 FA02 FA03 FA04 GA02 GA04  
HA20 LA03