

番 1 号 ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人つばさ国際特許事務所 (TSUBASA PATENT PROFESSIONAL CORPORATION); 〒1600022 東京都新宿区新宿 1 丁目 1 5 番 9 号 さわだビル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

layer and the oxide layer and including one or more materials. $E_i^{\text{HOMO}} \leq E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$ is satisfied where the HOMO energy of a material having the highest HOMO energy included in the photoelectric conversion layer is E_i^{HOMO} , and the HOMO energy of a material having the highest HOMO energy among the one or more materials included in the intermediate layer is $E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$.

(57) 要約: 本開示の一実施形態の第 1 の光検出装置は、第 1 の電極と、第 1 の電極と対向配置された第 3 の電極と、第 1 の電極と第 3 の電極との間に設けられた光電変換層と、第 1 の電極と光電変換層との間に設けられた酸化物半導体層と、光電変換層と酸化物半導体層との間に設けられた酸化物層と、光電変換層と酸化物層との間に設けられると共に 1 または複数の材料を含む中間層とを備え、光電変換層に含まれる最も HOMO のエネルギーの高い材料の HOMO のエネルギーを E_i^{HOMO} 、中間層に含まれる 1 または複数の材料のうち最も HOMO のエネルギーの高い材料の HOMO のエネルギーを $E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$ とした場合、 $E_i^{\text{HOMO}} \leq E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$ を満たす。

明 細 書

発明の名称：光検出装置

技術分野

[0001] 本開示は、例えば有機材料を用いた光電変換層を備えた光検出装置に関する。

背景技術

[0002] 例えば、特許文献1では、第1電極、光電変換層および第2電極が積層されてなる光電変換部において、第1電極と光電変換層との間に、光電変換層側から、酸化膜、酸化物半導体層が形成された撮像素子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2020/017330号

発明の概要

[0004] ところで、光検出装置では、高い電荷輸送特性が求められている。

[0005] 電子輸送特性を向上させることが可能な光検出装置を提供することが望ましい。

[0006] 本開示の一実施形態の第1の光検出装置は、第1の電極と、第1の電極と対向配置された第3の電極と、第1の電極と第3の電極との間に設けられた光電変換層と、第1の電極と光電変換層との間に設けられた酸化物半導体層と、光電変換層と酸化物半導体層との間に設けられた酸化物層と、光電変換層と酸化物層との間に設けられると共に1または複数の材料を含む中間層とを備えたものであり、光電変換層に含まれる最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを E_i^{HOMO} 、中間層に含まれる1または複数の材料のうち最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを $E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$ とした場合、 $E_i^{\text{HOMO}} \leq E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$ を満たす。

[0007] 本開示の一実施形態の第1の光検出装置では、光電変換層と酸化物層との間に中間層を設けるようにした。中間層は、光電変換層に含まれる最もH O

MOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを E_i^{HOMO} 、中間層に含まれる1または複数の材料のうち最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを $E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$ とした場合、 $E_i^{\text{HOMO}} \leq E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$ を満たす。これにより、光電変換層に対して積層方向にポテンシャル勾配を形成する。

[0008] 本開示の一実施形態の第2の光検出装置は、第1の電極と、第1の電極と対向配置された第3の電極と、第1の電極と第3の電極との間に設けられた光電変換層と、第1の電極と光電変換層との間に設けられた酸化物半導体層と、光電変換層と酸化物半導体層との間に設けられると共に $-1 \text{ E } 12 \text{ c m}^{-2} < N < 1 \text{ E } 12 \text{ c m}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有する中間層とを備えたものである。

[0009] 本開示の一実施形態の第2の光検出装置では、光電変換層と酸化物半導体層との間に $-1 \text{ E } 12 \text{ c m}^{-2} < N < 1 \text{ E } 12 \text{ c m}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有する電位制御層を設けるようにした。これにより、光電変換層に対して積層方向にポテンシャル勾配を形成する。

[0010] 本開示の一実施形態の第3の光検出装置は、第1の電極と、第1の電極と対向配置された第3の電極と、第1の電極と第3の電極との間に設けられた光電変換層と、第1の電極と光電変換層との間に設けられた酸化物半導体層と、光電変換層と酸化物半導体層との間に設けられた酸化物層と、光電変換層と酸化物層との間に設けられると共に電子供与性基を有する有機材料を含む中間層とを備えたものである。

[0011] 本開示の一実施形態の第4の光検出装置は、第1の電極と、第1の電極と対向配置された第3の電極と、第1の電極と第3の電極との間に設けられた光電変換層と、光電変換層と第1の電極との間に設けられ、光電変換層の電位を制御する中間層とを備えたものであり、中間層のHOMOのエネルギーを $E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$ 、第1の電極の仕事関数をWFとした場合、 $|E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}| \leq \text{WF}$ を満たす。

[0012] 本開示の一実施形態の第3の光検出装置では、光電変換層と酸化物層との間に電子供与性基を有する有機材料を含む中間層を形成するようにした。ま

た、本開示の一実施形態の第4の光検出装置では、光電変換層と第1の電極との間に中間層を設けるようにした。中間層のHOMOのエネルギーを E_{NB}^{HOMO} 、第1の電極の仕事関数をWFとした場合、 $|E_{NB}^{HOMO}| \leq WF$ を満たす。これにより、光電変換層に対して積層方向にポテンシャル勾配を形成する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本開示の第1の実施の形態に係る光検出素子の構成の一例を表す断面模式図である。

[図2]図2は、図1に示した光検出素子を有する光検出装置の画素構成の一例を表す平面模式図である。

[図3]図3は、図1に示した光電変換部の構成の一例を表す断面模式図である。

[図4A]図4Aは、図3に示した光電変換部の蓄積電極上における各層のエネルギー準位の一例を表す図である。

[図4B]図4Bは、図3に示した光電変換部の蓄積電極上における各層のエネルギー準位の他の例を表す図である。

[図5]図5は、図1に示した光検出素子の等価回路図である。

[図6]図6は、図1に示した光検出素子の下部電極および制御部を構成するトランジスタの配置を表わす模式図である。

[図7]図7は、図1に示した光検出素子の製造方法を説明するための断面図である。

[図8]図8は、図7に続く工程を表す断面図である。

[図9]図9は、図8に続く工程を表す断面図である。

[図10]図10は、図9に続く工程を表す断面図である。

[図11]図11は、図10に続く工程を表す断面図である。

[図12]図12は、図11に続く工程を表す断面図である。

[図13]図13は、図1に示した光検出素子の一動作例を表すタイミング図である。

[図14]図14は、本開示の変形例1に係る光電変換部の構成の一例を表す断面模式図である。

[図15A]図15Aは、図14に示した光電変換部の蓄積電極上における各層のエネルギー準位の一例を表す図である。

[図15B]図15Bは、図14に示した光電変換部の蓄積電極上における各層のエネルギー準位の他の例を表す図である。

[図16]図16は、本開示の第2の実施の形態に係る光検出素子の構成の一例を表す断面も時期である。

[図17]図17は、図16に示した光電変換部の構成の一例を表す断面模式図である。

[図18]図18は、図17に示した光電変換部の蓄積電極上における各層のエネルギー準位を表す図である。

[図19]図19は、本開示の変形例2に係る光電変換部の構成の一例を表す断面模式図である。

[図20]図20は、本開示の第3の実施の形態に係る光検出素子の構成の一例を表す断面も時期である。

[図21]図21は、図20に示した光電変換部の構成の一例を表す断面模式図である。

[図22]図22は、図21に示した光電変換部の蓄積電極上における各層のエネルギー準位を表す図である。

[図23]図23は、本開示の第4の実施の形態に係る光検出素子の構成の一例を表す断面も時期である。

[図24]図24は、図23に示した光電変換部の構成の一例を表す断面模式図である。

[図25]図25は、図24に示した光電変換部の蓄積電極上における各層のエネルギー準位を表す図である。

[図26A]図26Aは、本開示の変形例3に係る光検出素子の構成の一例を表す断面模式図である。

[図26B]図26Bは、図26Aに示した光検出素子を有する光検出装置の画素構成の一例を表す平面模式図である。

[図27A]図27Aは、本開示の変形例4に係る光検出素子の構成の一例を表す断面模式図である。

[図27B]図27Bは、図27Aに示した光検出素子を有する光検出装置の画素構成の一例を表す平面模式図である。

[図28]図28は、本開示の変形例5に係る光検出素子の構成の一例を表す断面模式図である。

[図29]図29は、本開示の変形例6に係る光検出素子の構成の一例を表す断面模式図である。

[図30A]図30Aは、本開示の変形例6に係る光検出素子の構成の他の例を表す断面模式図である。

[図30B]図30Bは、図30Aに示した光検出素子を有する光検出装置の画素構成の一例を表す平面模式図である。

[図31A]図31Aは、本開示の変形例6に係る光検出素子の構成の他の例を表す断面模式図である。

[図31B]図31Bは、図31Aに示した光検出素子を有する光検出装置の画素構成の一例を表す平面模式図である。

[図32]図32は、本開示の変形例6に係る光検出素子の構成の他の例を表す断面模式図である。

[図33]図33は、図1等にした光検出素子を画素として用いた光検出装置の構成を表すブロック図である。

[図34]図34は、図33にした光検出装置を用いた電子機器（カメラ）の一例を表す機能ブロック図である。

[図35A]図35Aは、図33にした光検出装置を用いた光検出システムの全体構成の一例を表す模式図である。

[図35B]図35Bは、図35Aにした光検出システムの回路構成の一例を表す図である。

[図36]図36は、内視鏡手術システムの概略的な構成の一例を示す図である。

[図37]図37は、カメラヘッド及びCCUの機能構成の一例を示すブロック図である。

[図38]図38は、車両制御システムの概略的な構成の一例を示すブロック図である。

[図39]図39は、車外情報検出部及び撮像部の設置位置の一例を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本開示における一実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。以下の説明は本開示の一具体例であって、本開示は以下の態様に限定されるものではない。また、本開示は、各図に示す各構成要素の配置や寸法、寸法比等についても、それらに限定されるものではない。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1. 第1の実施の形態（光電変換層と保護層との間に有機材料からなる電位制御層を有する光検出素子の例）

- 1-1. 光検出素子の構成
- 1-2. 光検出素子の製造方法
- 1-3. 光検出素子の信号取得動作
- 1-4. 作用・効果

2. 変形例1（光電変換部の構成の他の例）

3. 第2の実施の形態（光電変換層と酸化物半導体層との間に電位制御層を有する光検出素子の例）

- 3-1. 光検出素子の構成
- 3-2. 作用・効果

4. 変形例2（光電変換部の構成の他の例）

5. 第3の実施の形態（光電変換層と保護層との間に無機材料からなる電位制御層を有する光検出素子の例）

5－1．光検出素子の構成

5－2．作用・効果

6．第4の実施の形態（光電変換層と保護層との間に有機材料からなる電界発生層を有する光検出素子の例）

6－1．光検出素子の構成

6－2．作用・効果

7．変形例

7－1．変形例3（カラーフィルタを用いて分光する光検出素子の一例）

7－2．変形例4（カラーフィルタを用いて分光する光検出素子の他の例）

7－3．変形例5（複数の光電変換部が積層された光検出素子の例）

7－4．変形例6（光検出素子のその他の変形例）

8．適用例

9．応用例

[0015] <1．第1の実施の形態>

図1は、本開示の第1の実施の形態に係る光検出素子（光検出素子1）の断面構成を表したものである。光検出素子1は、例えば、デジタルスチルカメラ、ビデオカメラ等の電子機器に用いられるCMOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor）イメージセンサ等の光検出装置（例えば、光検出装置100、図33参照）の画素部100Aにおいてアレイ状に繰り返し配置される1つの画素（単位画素P）を構成するものである。図2は、図1に示した光検出素子1を有する光検出装置100の画素構成の一例を模式的に表したものであり、図1は、図2に示したI－I線における断面を表している。図3は、図1に示した光検出素子1の要部（光電変換部20）の断面構成の一例を拡大して模式的に表したものである。画素部100Aでは、図2に示したように、例えば2行×2列で配置された4つの単位画素Pからなる画素ユニット1aが繰り返し単位となり、行方向と列方向とからなるアレイ

状に繰り返し配置されている。

[0016] 本実施の形態の光検出素子 1 は、半導体基板 30 上に設けられた光電変換部 20 において、読み出し電極 21 A および蓄積電極 21 B からなる下部電極 21 と、絶縁層 22 と、酸化物半導体層 23 と、保護層 24 と、電位制御層 25 と、光電変換層 26 と、上部電極 27 とがこの順に積層されたものである。

[0017] ここで、読み出し電極 21 A が、本開示の第 1 の実施の形態における「第 1 の電極」の一具体例に相当し、蓄積電極 21 B が、本開示の第 1 の実施の形態における「第 2 の電極」の一具体例に相当する。保護層 24 が、本開示の第 1 の実施の形態における「酸化物層」の一具体例に相当するものである。電位制御層 25 が、本開示の第 1 の実施の形態における「中間層」の一具体例に相当するものである。光電変換層 26 が、本開示の第 1 の実施の形態における「光電変換層」の一具体例に相当するものである。上部電極 27 が、本開示の第 1 の実施の形態における「第 3 の電極」の一具体例に相当するものである。

[0018] (1-1. 光検出素子の構成)

光検出素子 1 は、例えば、1 つの光電変換部 20 と、2 つの光電変換領域 32 B, 32 R とが縦方向に積層された、いわゆる縦方向分光型のものである。光電変換部 20 は、半導体基板 30 の裏面（第 1 面 30 A）側に設けられている。光電変換領域 32 B, 32 R は、半導体基板 30 内に埋め込み形成されており、半導体基板 30 の厚み方向に積層されている。

[0019] 光電変換部 20 と、光電変換領域 32 B, 32 R とは、互いに異なる波長域の光を選択的に検出して光電変換を行うものである。例えば、光電変換部 20 では、緑（G）の色信号を取得する。光電変換領域 32 B, 32 R では、吸収係数の違いにより、それぞれ、青（B）および赤（R）の色信号を取得する。これにより、光検出素子 1 では、カラーフィルタを用いることなく一つの画素において複数種類の色信号を取得可能となっている。

[0020] なお、本実施の形態では、光電変換によって生じる電子と正孔との対（励

起子)のうち、電子を信号電荷として読み出す場合(n型半導体領域を光電変換層とする場合)について説明する。また、図中において、「p」「n」に付した「+ (プラス)」は、p型またはn型の不純物濃度が高いことを表している。

[0021] 半導体基板30の表面(第2面30B)には、例えば、フローティングディフュージョン(浮遊拡散層)FD1(半導体基板30内の領域36B), FD2(半導体基板30内の領域37C), FD3(半導体基板30内の領域38C)と、転送トランジスタTr2, Tr3と、アンプトランジスタ(変調素子)AMPと、リセットトランジスタRSTと、選択トランジスタSELとが設けられている。半導体基板30の第2面30Bには、さらに、ゲート絶縁層33を介して多層配線層40が設けられている。多層配線層40は、例えば、配線層41, 42, 43が絶縁層44内に積層された構成を有している。半導体基板30の周辺部、即ち、画素部100Aの周囲の周辺領域1Bには、後述する垂直駆動回路111、カラム信号処理回路112、水平駆動回路113、出力回路114、制御回路115および入出力端子116等が設けられている。

[0022] なお、図面では、半導体基板30の第1面30A側を光入射側S1、第2面30B側を配線層側S2と表している。

[0023] 光電変換部20は、対向配置された下部電極21と上部電極27との間に、酸化物半導体層23、無機材料を用いて形成された保護層24、有機材料を用いて形成された電位制御層25および有機材料を用いて形成された光電変換層26が、下部電極21側からこの順に積層されている。詳細は後述するが、電位制御層25は、光電変換層26の電位を制御するものであり、光電変換層26に含まれる最も高い最高被占軌道(HOMO)を有する材料のHOMOのエネルギー(E_i^{HOMO})以上のHOMOのエネルギー($E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$)を有する材料を用いて形成されたものである。光電変換層26は、p型半導体およびn型半導体を含んで構成され、層内にバルクヘテロ接合構造を有する。バルクヘテロ接合構造は、p型半導体およびn型半導体が混ざり合う

ことで形成された p/n 接合面である。

[0024] 光電変換部20は、さらに、下部電極21と酸化物半導体層23との間に絶縁層22を有している。絶縁層22は、例えば、画素部100A全面に亘って設けられると共に、下部電極21を構成する読み出し電極21A上に開口22Hを有している。読み出し電極21Aは、この開口22Hを介して酸化物半導体層23と電氣的に接続されている。

[0025] なお、図1では、酸化物半導体層23、保護層24、電位制御層25、光電変換層26および上部電極27が、光検出素子1毎に分離形成されている例を示したが、酸化物半導体層23、保護層24、電位制御層25、光電変換層26および上部電極27は、例えば、複数の光検出素子1に共通した連続層として設けられていてもよい。

[0026] 半導体基板30の第1面30Aと下部電極21との間には、例えば、絶縁層28と、層間絶縁層29とが積層されている。絶縁層28は、固定電荷を有する層（固定電荷層）28Aと、絶縁性を有する誘電体層28Bとが、半導体基板30側からこの順に積層されている。

[0027] 光電変換領域32B、32Rは、シリコン基板からなる半導体基板30において光の入射深さに応じて吸収される光の波長が異なることを利用して縦方向に光を分光することを可能としたものであり、それぞれ、半導体基板30の所定領域に p/n 接合を有している。

[0028] 半導体基板30の第1面30Aと第2面30Bの間には、貫通電極34が設けられている。貫通電極34は、読み出し電極21Aと電氣的に接続されており、光電変換部20は、貫通電極34を介して、アンプトランジスタAMPのゲートGampと、フローティングディフュージョンFD1を兼ねるリセットトランジスタRST（リセットトランジスタTr1rst）の一方のソース／ドレイン領域36Bに接続されている。これにより、光検出素子1では、半導体基板30の第1面30A側に設けられた光電変換部20で生じたキャリア（ここでは、電子）を、貫通電極34を介して半導体基板30の第2面30B側に良好に転送し、特性を高めることが可能となっている。

。

[0029] 貫通電極 3 4 の下端は、配線層 4 1 内の配線（接続部 4 1 A）に接続されており、接続部 4 1 A と、アンプトランジスタ AMP のゲート G a m p とは、下部第 1 コンタクト 4 5 を介して接続されている。接続部 4 1 A と、フローティングディフュージョン F D 1（領域 3 6 B）とは、例えば、下部第 2 コンタクト 4 6 を介して接続されている。貫通電極 3 4 の上端は、例えば、パッド部 3 9 A および上部第 1 コンタクト 3 9 C を介して読み出し電極 2 1 A に接続されている。

[0030] 光電変換部 2 0 の上方には、保護層 5 1 が設けられている。保護層 5 1 内には、例えば、画素部 1 0 0 A の周囲において上部電極 2 7 と周辺回路部 1 3 0 とを電氣的に接続する配線 5 2 や遮光膜 5 3 が設けられている。保護層 5 1 の上方には、さらに、平坦化層（図示せず）やオンチップレンズ 5 4 等の光学部材が配設されている。

[0031] 本実施の形態の光検出素子 1 では、光入射側 S 1 から光電変換部 2 0 に入射した光は、光電変換層 2 6 で吸収される。これによって生じた励起子は、光電変換層 2 6 を構成する電子供与体と電子受容体との界面に移動し、励起子分離、即ち、電子と正孔とに解離する。ここで発生したキャリア（電子および正孔）は、キャリアの濃度差による拡散や、陽極（例えば、上部電極 2 7）と陰極（例えば、下部電極 2 1）との仕事関数の差による内部電界によって、それぞれ異なる電極へ運ばれ、光電流として検出される。また、電子および正孔の輸送方向は、下部電極 2 1 と上部電極 2 7 との間に電位を印加することによっても制御することができる。

[0032] 以下、各部の構成や材料等について詳細に説明する。

[0033] 光電変換部 2 0 は、選択的な波長域（例えば、4 5 0 n m 以上 6 5 0 n m 以下）の一部または全部の波長域に対応する、例えば緑色光を吸収して、励起子を発生させる有機光電変換素子である。

[0034] 下部電極 2 1 は、例えば、層間絶縁層 2 9 上に並列配置された読み出し電極 2 1 A と蓄積電極 2 1 B とから構成されている。読み出し電極 2 1 A は、

光電変換層 26 内で発生したキャリアをフローティングディフュージョン F D 1 に転送するためのものであり、例えば 2 行×2 列で配置された 4 つの単位画素 P からなる画素ユニット 1 a 毎に 1 つずつ設けられている。

[0035] 読み出し電極 21 A は、例えば、上部第 1 コンタクト 39 C、パッド部 39 A、貫通電極 34、接続部 41 A および下部第 2 コンタクト 46 を介してフローティングディフュージョン F D 1 に接続されている。

[0036] 蓄積電極 21 B は、光電変換層 26 内で発生したキャリアのうち、信号電荷として、例えば電子を酸化物半導体層 23 内に蓄積するためのものであり、画素毎にそれぞれ設けられている。蓄積電極 21 B は、単位画素 P 毎に、半導体基板 30 内に形成された光電変換領域 32 B, 32 R の受光面と正対して、これらの受光面を覆う領域に設けられている。蓄積電極 21 B は、読み出し電極 21 A よりも大きいことが好ましく、これにより、多くのキャリアを蓄積することができる。蓄積電極 21 B には、図 6 に示したように、例えば上部第 1 コンタクト 39 C および上部第 2 コンタクト 39 D 等の配線を介して電圧印加部 56 が接続されている。

[0037] 下部電極 21 は、例えば、光透過性を有する導電膜により構成されている。下部電極 21 は、4.0 eV 以上 5.5 eV 以下の仕事関数を有することが好ましい。このような下部電極 21 の構成材料としては、例えば、ドーパントとしてスズ (Sn) を添加した In_2O_3 であるインジウム錫酸化物 (ITO) が挙げられる。その ITO 薄膜の結晶性は、結晶性が高くても、低く (アモルファスに近づく) てもよい。下部電極 21 の構成材料としては、上記以外にも、ドーパントを添加した酸化スズ (SnO_2) 系材料例えば、ドーパントとして Sb を添加した ATO、ドーパントとしてフッ素を添加した FTO が挙げられる。また、酸化亜鉛 (ZnO) あるいはドーパントを添加してなる酸化亜鉛系材料を用いてもよい。ZnO 系材料としては、例えば、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)、ガリウム (Ga) を添加したガリウム亜鉛酸化物 (GZO)、ホウ素 (B) を添加したホウ素亜鉛酸化物およびインジウム (In) を添加し

たインジウム亜鉛酸化物（ In_2O_3 ）が挙げられる。更に、ドーパントとしてインジウムとガリウムを添加した亜鉛酸化物（ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{ZnO}$ ）を用いてもよい。加えて、下部電極 21 の構成材料としては、 CuI 、 InSbO_4 、 ZnMgO 、 CuInO_2 、 MgIn_2O_4 、 CdO 、 ZnSnO_3 または TiO_2 等を用いてもよいし、スピネル形酸化物や YbFe_2O_4 構造を有する酸化物を用いてもよい。

[0038] また、下部電極 21 に光透過性が不要である場合（例えば、上部電極 27 側から光が入射する場合）には、小さい仕事関数（例えば、 $\phi = 3.5 \text{ eV} \sim 4.5 \text{ eV}$ ）を有する単金属または合金を用いることができる。具体的には、アルカリ金属（例えば、リチウム（ Li ）、ナトリウム（ Na ）およびカリウム（ K ）等）およびそのフッ化物または酸化物、アルカリ土類金属（例えば、マグネシウム（ Mg ）およびカルシウム（ Ca ）等）およびそのフッ化物または酸化物が挙げられる。この他、アルミニウム（ Al ）、 Al-Si-Cu 合金、亜鉛（ Zn ）、錫（ Sn ）、タリウム（ Tl ）、 Na-K 合金、 Al-Li 合金、 Mg-Ag 合金、 In およびイットリビウム（ Yb ）等の希土類金属、または、それらの合金が挙げられる。

[0039] 更に、下部電極 21 を構成する材料としては、白金（ Pt ）、金（ Au ）、パラジウム（ Pd ）、クロム（ Cr ）、ニッケル（ Ni ）、アルミニウム（ Al ）、銀（ Ag ）、タンタル（ Ta ）、タングステン（ W ）、銅（ Cu ）、チタン（ Ti ）、インジウム（ In ）、錫（ Sn ）、鉄（ Fe ）、コバルト（ Co ）およびモリブデン（ Mo ）等の金属、または、それらの金属元素を含む合金、あるいは、それらの金属からなる導電性粒子、それらの金属を含む合金の導電性粒子、不純物を含有したポリシリコン、炭素系材料、酸化物半導体、カーボン・ナノ・チューブ、グラフェン等の導電性物質が挙げられる。この他、下部電極 21 を構成する材料としては、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ン酸〔 PEDOT/PS 〕といった有機材料（導電性高分子）が挙げられる。また、上記材料をバインダー（高分子）に混合してペーストまたはインクとしたものを硬化させ

、電極として用いてもよい。

[0040] 下部電極 21 は、上記材料からなる単層膜あるいは積層膜として形成することができる。下部電極 21 の積層方向の膜厚（以下、単に厚みとする）は、例えば 20 nm 以上 200 nm 以下であり、好ましくは 30 nm 以上 150 nm 以下である。

[0041] 絶縁層 22 は、蓄積電極 21 B と酸化物半導体層 23 とを電氣的に分離するためのものである。絶縁層 22 は、下部電極 21 を覆うように、例えば層間絶縁層 29 上に設けられている。絶縁層 22 には、下部電極 21 のうち、読み出し電極 21 A 上に開口 22 H が設けられており、この開口 22 H を介して、読み出し電極 21 A と酸化物半導体層 23 とが電氣的に接続されている。絶縁層 22 は、例えば、酸化シリコン (SiO_x)、窒化シリコン (SiN_x) および酸窒化シリコン (SiON) 等のうちの 1 種よりなる単層膜あるいは 2 種以上よりなる積層膜により構成されている。絶縁層 22 の厚みは、例えば、20 nm ~ 500 nm である。

[0042] 酸化物半導体層 23 は、光電変換層 26 で発生したキャリアを蓄積するためのものである。酸化物半導体層 23 は、例えば、インジウム (In)、ガリウム (Ga)、シリコン (Si)、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al) およびスズ (Sn) のうちの少なくとも 1 種類の元素を含む酸化物半導体材料を用いて形成することができる。本実施の形態では、光電変換層 26 で発生したキャリアのうち電子を信号電荷として用いる。このため、酸化物半導体層 23 は、n 型の酸化物半導体材料を用いて形成することができる。具体的には、酸化物半導体層 23 の構成材料としては、 IGZO 、 Ga_2O_3 、 GZO 、 IZO 、 ITO 、 InGaAlO または InGaSiO 等が挙げられる。酸化物半導体層 23 の厚みは、例えば 10 nm ~ 300 nm である。

[0043] 保護層 24 は、酸化物半導体層 23 からの酸素の脱離を防ぐためのものである。保護層 24 は、例えば、タンタル (Ta)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、タングステン (W)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf)、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ラン

タン（ La ）、ガリウム（ Ga ）およびマグネシウム（ Mg ）のうちの少なくとも1種類の元素を含む金属酸化物を用いて形成することができる。具体的には、保護層24の構成材料は、例えば、酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化バナジウム（ V_2O_5 ）、酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）、酸化タンタル（ W_2O_3 ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化ハフニウム（ HfO_2 ）、酸化スカンジウム（ Sc_2O_3 ）、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）、酸化ランタン（ La_2O_3 ）、酸化ガリウム（ Ga_2O_3 ）および酸化マグネシウム（ MgO ）が挙げられる。

[0044] 電位制御層25は、上記のように光電変換層26の電位を制御するためのものである。具体的には、電位制御層25は、保護層24中の負の固定電荷による光電変換層26への影響を抑制するものであり、正孔を蓄積できるものである。図4Aは、図3にA-A線で示した、蓄積電極21Bの上方に積層された絶縁層22、酸化物半導体層23、保護層24、電位制御層25、光電変換層26および上部電極27のエネルギー準位の一例を表したものである。真空準位をゼロ基準として、真空準位に近いほどエネルギーが高い（浅い）と定義する。HOMOおよび最低空軌道（LUMO）の値は負の数であり、仕事関数および電子親和力は正の数である。図4Aでは、縦軸の上端が真空準位のゼロ基準で、下方に行くほど低く（深く）なる。後述する光電変換層26に含まれる最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを E_i^{HOMO} 、電位制御層に含まれる1または複数の材料のうち最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを $E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$ とした場合、電位制御層25は、 $E_i^{\text{HOMO}} \leq E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$ を満たすように形成される。ここで、上記不等号では、 $E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$ が E_i^{HOMO} と等しい、あるいは、 $E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$ の方が E_i^{HOMO} よりも真空準位により近い（高いまたは浅い）ことを意味する。以降の不等号についても同様である。これにより、光電変換層26には積層方向（Z軸方向）に電界が印加されるようになり、図4Aに示したようにポテンシャル勾配が形成される。なお、光電変換層26に含まれる最も高いHOMOを有する材料とは、例えば正孔輸送材料である。

- [0045] 電位制御層 25 は、有機材料を用いて形成されている。上記関係を満たす有機材料としては、例えば、ナフトロシアニン誘導体やジオキサアントレン系化合物等が挙げられる。なお、上記有機材料の中でも、光電変換層 26 の HOMO よりも 0.1 eV 以上浅い HOMO を有し、且つ、光電変換層 26 の LUMO よりも浅くても 0.4 eV 以下、望ましくは光電変換層 26 の LUMO よりも深い LUMO を有することが好ましい。但し、上記有機材料の多くは LUMO が光電変換層 26 の LUMO よりも浅い傾向がある。そのため、電位制御層 25 は、例えば 10 nm 以下の厚みとすることが好ましい。
- [0046] 電位制御層 25 は、さらに、例えば $-1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} < N < 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有している。ここで、有機材料を用いてなる電位制御層 25 における「固定電荷」とは、電位制御層 25 の HOMO が隣接する層の HOMO、あるいは、価電子帯よりも高いことから生じる熱平衡状態における空間的に存在する高密度正孔等を意味する。
- [0047] 電位制御層 25 は、1 または複数の材料を用いて形成することができる。1 種類の材料から電位制御層 25 を形成する場合には、例えば、上記関係を満たす有機材料から選択する。複数種類の材料を用いて電位制御層 25 を形成する場合には、少なくとも 1 種を上記関係を満たす有機材料から選択すればよい。図 4 B は、蓄積電極 21 B の上方に積層された絶縁層 22、酸化物半導体層 23、保護層 24、電位制御層 25、光電変換層 26 および上部電極 27 のエネルギー準位の他の例を表したものである。図 4 B に示したように、上記有機材料を少なくとも 1 種（図中の点パターン領域）含んでいれば、保護層 24 中の負の固定電荷による光電変換層 26 への影響を抑制することができ、光電変換層 26 にポテンシャル勾配を形成することができる。また、複数種類の材料を用いて電位制御層 25 を形成することにより、電子のチャネルを形成しやすいという利点を有する。
- [0048] なお、光電変換層 26 に印加される電界は以下のようにして測定することができる。まず、読み出し電極 21 A と上部電極 27 との間に流れる光電流

を測定し、その電圧依存性を取得する。電位制御層 25 がある場合には、読み出し電極 21A と上部電極 27 との間の電位差が小さくても光電流が流れる。一方、電位制御層 25 がない場合には、読み出し電極 21A と上部電極 27 との間の電位差が小さいと光電流が流れない。具体的には、電位差を 0.2 V のときの光電流の値を I_1 、電位差 1.0 V のときの光電流の値を I_2 としたとき、 I_1 / I_2 の値が 0.5 以上である。

[0049] 光電変換層 26 は、少なくとも可視光領域から近赤外領域に含まれる所定の波長を、例えば 60% 以上吸収して電荷分離するものである。光電変換層 26 は、例えば、400 nm 以上 1300 nm 未満の可視光領域および近赤外光領域の一部または全ての波長の光を吸収する。光電変換層 26 は、例えば、p 型半導体または n 型半導体として機能する有機材料を 2 種以上含んで構成されており、層内に、p 型半導体と n 型半導体との接合面 (p/n 接合面) を有している。この他、光電変換層 26 は、p 型半導体からなる層 (p 型半導体層) と n 型半導体からなる層 (n 型半導体層) との積層構造 (p 型半導体層/n 型半導体層) や、p 型半導体層と、p 型半導体と n 型半導体との混合層 (バルクヘテロ層) との積層構造 (p 型半導体層/バルクヘテロ層)、あるいは、n 型半導体層とバルクヘテロ層との積層構造 (n 型半導体層/バルクヘテロ層) としてもよい。また、p 型半導体と n 型半導体との混合層 (バルクヘテロ層) のみで形成してもよい。

[0050] p 型半導体は、相対的に電子供与体として機能する正孔輸送材料であり、n 型半導体は、相対的に電子受容体として機能する電子輸送材料である。光電変換層 26 は、光を吸収した際に生じる励起子 (電子正孔対) が電子と正孔とに分離する場を提供するものであり、具体的には、電子正孔対は、電子供与体と電子受容体との界面 (p/n 接合面) において電子と正孔とに分離する。

[0051] p 型半導体としては、例えば、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、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、キナクリドン誘導体、チオフェン誘導体、チエノチオ

フェン誘導体、ベンゾチオフェン誘導体、ベンゾチエノベンゾチオフェン（B T B T）誘導体、ジナフトチエノチオフェン（D N T T）誘導体、ジアントラセノチエノチオフェン（D A T T）誘導体、ベンゾビスベンゾチオフェン（B B B T）誘導体、チエノビスベンゾチオフェン（T B B T）誘導体、ジベンゾチエノビスベンゾチオフェン（D B T B T）誘導体、ジチエノベンゾジチオフェン（D T B D T）誘導体、ジベンゾチエノジチオフェン（D B T D T）誘導体、ベンゾジチオフェン（B D T）誘導体、ナフトジチオフェン（N D T）誘導体、アントラセノジチオフェン（A D T）誘導体、テトラセノジチオフェン（T D T）誘導体およびペンタセノジチオフェン（P D T）誘導体に代表されるチエノアセン系材料が挙げられる。この他、p型半導体としては、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、ピセン誘導体、クリセン誘導体、例えば、フルオランテン誘導体、フタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、サブポルフィラジン誘導体、複素環化合物を配位子とする金属錯体、ポリチオフェン誘導体、ポリベンゾチアジアゾール誘導体およびポリフルオレン誘導体等が挙げられる。

[0052] n型半導体としては、例えば、フラーレン C_{60} 、フラーレン C_{70} 、フラーレン C_{74} 等の高次フラーレンや内包フラーレン等に代表されるフラーレンおよびその誘導体が挙げられる。フラーレン誘導体に含まれる置換基としては、例えば、ハロゲン原子、直鎖または分岐もしくは環状のアルキル基またはフェニル基、直鎖または縮環した芳香族化合物を有する基、ハロゲン化物を有する基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、アリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルフィド基、アルキルスルフィド基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボニル基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、カルコゲン化物を有する基、ホスフィン基、ホスホン基およびこれらの誘導体

が挙げられる。具体的なフラーレン誘導体としては、例えば、フラーレンフッ化物やPCBMフラーレン化合物、フラーレン多量体等が挙げられる。この他、*n*型半導体としては、*p*型半導体よりもHOMO準位およびLUMO準位が低い（深い）有機半導体や光透過性を有する無機金属酸化物が挙げられる。

[0053] *n*型の有機半導体としては、例えば、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含有する複素環化合物が挙げられる。具体的には、例えば、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、イソキノリン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、フェナントロリン誘導体、テトラゾール誘導体、ピラゾール誘導体、イミダゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、サブポルフィラジン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリベンゾチアジアゾール誘導体、ポリフルオレン誘導体等を分子骨格の一部に有する有機分子、有機金属錯体やサブフタロシアニン誘導体、キナクリドン誘導体、シアニン誘導体およびメロシアニン誘導体が挙げられる。

[0054] 光電変換層26は、*p*型半導体および*n*型半導体の他に、さらに、所定の波長域の光を吸収する一方、他の波長域の光を透過させる有機材料、所謂色素材料を含んでいてもよい。光電変換層26を*p*型半導体、*n*型半導体および色素材料の3種類の有機材料を用いて形成する場合には、*p*型半導体および*n*型半導体は、可視光領域において光透過性を有する材料であることが好ましい。これにより、光電変換層26では、色素材料が吸収する波長域の光が選択的に光電変換させるようになる。

[0055] 光電変換層26は、例えば10nm以上500nm以下の厚みを有し、好ましくは、100nm以上400nm以下の厚みを有している。

[0056] 上部電極27は、下部電極11と同様に、例えば、光透過性を有する導電

膜により構成されている。上部電極 27 の構成材料としては、例えば、ドーパントとしてスズ (Sn) を添加した In_2O_3 であるインジウム錫酸化物 (ITO) が挙げられる。その ITO 薄膜の結晶性は、結晶性が高くても、低く (アモルファスに近づく) てもよい。下部電極 11 の構成材料としては、上記以外にも、ドーパントを添加した酸化スズ (SnO_2) 系材料例えば、ドーパントとして Sb を添加した ATO、ドーパントとしてフッ素を添加した FTO が挙げられる。また、酸化亜鉛 (ZnO) あるいはドーパントを添加してなる酸化亜鉛系材料を用いてもよい。ZnO 系材料としては、例えば、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)、ガリウム (Ga) を添加したガリウム亜鉛酸化物 (GZO)、ホウ素 (B) を添加したホウ素亜鉛酸化物およびインジウム (In) を添加したインジウム亜鉛酸化物 (IZO) が挙げられる。さらにドーパントとしてインジウムとガリウムを添加した亜鉛酸化物 (IGZO , In-Ga-ZnO_4) を用いてもよい。加えて、下部電極 11 の構成材料としては、CuI、 InSbO_4 、 ZnMgO 、 CuInO_2 、 MgIn_2O_4 、CdO、 ZnSnO_3 または TiO_2 等を用いてもよいし、スピネル形酸化物や YbFe_2O_4 構造を有する酸化物を用いてもよい。

[0057] また、上部電極 27 に光透過性が不要である場合には、大きい仕事関数 (例えば、 $\phi = 4.5 \text{ eV} \sim 5.5 \text{ eV}$) を有する単金属または合金を用いることができる。具体的には、例えば、Au、Ag、Cr、Ni、Pd、Pt、Fe、イリジウム (Ir)、ゲルマニウム (Ge)、オスミウム (Os)、レニウム (Re)、テルル (Te) およびそれらの合金が挙げられる。

[0058] 更に、上部電極 27 を構成する材料としては、Pt、Au、Pd、Cr、Ni、Al、Ag、Ta、W、Cu、Ti、In、Sn、Fe、Co および Mo 等の金属、または、それらの金属元素を含む合金、あるいは、それらの金属からなる導電性粒子、それらの金属を含む合金の導電性粒子、不純物を含むポリシリコン、炭素系材料、酸化物半導体、カーボン・ナノ・チューブ、グラフェン等の導電性物質が挙げられる。この他、上部電極 27 を構

成する材料としては、PEDOT/PSSといった有機材料（導電性高分子）が挙げられる。また、上記材料をバインダー（高分子）に混合してペーストまたはインクとしたものを硬化させ、電極として用いてもよい。

[0059] 上部電極27は、上記材料からなる単層膜あるいは積層膜として形成することができる。上部電極27の厚みは、例えば20nm以上200nm以下であり、好ましくは30nm以上150nm以下である。

[0060] なお、光電変換部20は、下部電極21と光電変換層26との間および光電変換層26と上部電極27との間に他の層が設けられていてもよい。例えば、光電変換部20は、光電変換層26と上部電極27との間に、正孔ブロッキング膜を兼ねるバッファ層や仕事関数調整層等を設けるようにしてもよい。また、光電変換層26は、例えば、p型ブロッキング層、p型半導体およびn型半導体を含む層（i層）およびn型ブロッキング層が積層されたp-i-nバルクヘテロ構造としてもよい。

[0061] 絶縁層28は、半導体基板30の第1面30Aを覆い、半導体基板30との界面準位を低減させると共に、半導体基板30との界面からの暗電流の発生を抑制するためのものである。また、絶縁層28は、半導体基板30の第1面30Aから半導体基板30を貫通する貫通電極34が形成される開口34H（図1参照）の側面に亘って延在している。絶縁層28は、例えば、固定電荷層28Aと誘電体層28Bとの積層構造を有している。

[0062] 固定電荷層28Aは、正の固定電荷を有する膜でもよいし、負の固定電荷を有する膜でもよい。固定電荷層28Aの構成材料としては、半導体基板30よりもバンドギャップの広い半導体材料または導電材料を用いて形成することが好ましい。これにより、半導体基板30の界面における暗電流の発生を抑えることができる。固定電荷層28Aの構成材料としては、例えば、酸化ハフニウム（ HfO_x ）、酸化アルミニウム（ AlO_x ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_x ）、酸化タンタル（ TaO_x ）、酸化チタン（ TiO_x ）、酸化ランタン（ LaO_x ）、酸化プラセオジム（ PrO_x ）、酸化セリウム（ CeO_x ）、酸化ネオジム（ NdO_x ）、酸化プロメチウム（ PmO_x ）、酸化サマリ

ウム (SmO_x)、酸化ユウロピウム (EuO_x)、酸化ガドリニウム (GdO_x)、酸化テルビウム (TbO_x)、酸化ジスプロシウム (DyO_x)、酸化ホルミウム (HoO_x)、酸化ツリウム (TmO_x)、酸化イッテルビウム (YbO_x)、酸化ルテチウム (LuO_x)、酸化イットリウム (YO_x)、窒化ハフニウム (HfN_x)、窒化アルミニウム (AlN_x)、酸窒化ハフニウム (HfO_xN_y) および酸窒化アルミニウム (AlO_xN_y) 等が挙げられる。

[0063] 誘電体層 28B は、半導体基板 30 と層間絶縁層 29 との間の屈折率差によって生じる光の反射を防止するためのものである。誘電体層 28B の構成材料としては、半導体基板 30 の屈折率と層間絶縁層 29 の屈折率との間の屈折率を有する材料であることが好ましい。誘電体層 28B の構成材料としては、例えば、酸化シリコン、TEOS、窒化シリコンおよび酸窒化シリコン (SiON) 等が挙げられる。

[0064] 層間絶縁層 29 は、例えば、酸化シリコン、窒化シリコンおよび酸窒化シリコン等のうちの 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。

[0065] 層間絶縁層 29 上には、読み出し電極 21A および蓄積電極 21B と共に、シールド電極 21C が設けられている。シールド電極 21C は、隣り合う画素ユニット 1a 間における容量結合を防ぐためのものであり、例えば、2 行×2 列で配置された 4 つの単位画素 P からなる画素ユニット 1a の周囲に設けられ、固定電位が印加されている。シールド電極 21C は、さらに、画素ユニット 1a 内において、行方向 (Y 軸方向) および列方向 (X 軸方向) に隣り合う画素間に延在している。

[0066] 半導体基板 30 は、例えば、n 型のシリコン (Si) 基板により構成され、所定の領域に p ウェル 31 を有している。

[0067] 光電変換領域 32B, 32R は、それぞれ、半導体基板 30 の所定の領域に pn 接合を有するフォトダイオード (PD) によって構成され、Si 基板において光の入射深さに応じて吸収される光の波長が異なることを利用して縦方向に光を分光することを可能としたものである。光電変換領域 32B は

、例えば青色光を選択的に検出して青色に対応する信号電荷を蓄積させるものであり、青色光を効率的に光電変換可能な深さに設置されている。光電変換領域32Rは、例えば赤色光を選択的に検出して赤色に対応する信号電荷を蓄積させるものであり、赤色光を効率的に光電変換可能な深さに設置されている。なお、青(B)は、例えば450nm～495nmの波長域、赤(R)は、例えば620nm～750nmの波長域にそれぞれ対応する色である。光電変換領域32B、32Rはそれぞれ、各波長域のうちの一部または全部の波長域の光を検出可能となっていればよい。

[0068] 光電変換領域32Bは、例えば正孔蓄積層となるp+領域と、電子蓄積層となるn領域とを含んで構成されている。光電変換領域32Rは、例えば正孔蓄積層となるp+領域と、電子蓄積層となるn領域とを有する(p-n-pの積層構造を有する)。光電変換領域32Bのn領域は、縦型の転送トランジスタTr2に接続されている。光電変換領域32Bのp+領域は、転送トランジスタTr2に沿って屈曲し、光電変換領域32Rのp+領域につながっている。

[0069] ゲート絶縁層33は、例えば、酸化シリコン、窒化シリコンおよび酸窒化シリコン等のうちの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。

[0070] 貫通電極34は、半導体基板30の第1面30Aと第2面30Bとの間に設けられ、光電変換部20とアンプトランジスタAMPのゲートGampおよびフローティングディフュージョンFD1とのコネクタとしての機能を有すると共に、光電変換部20において生じたキャリアの伝送経路となるものである。フローティングディフュージョンFD1(リセットトランジスタRSTの一方のソース/ドレイン領域36B)の隣にはリセットトランジスタRSTのリセットゲートGrstが配置されている。これにより、フローティングディフュージョンFD1に蓄積されたキャリアを、リセットトランジスタRSTによりリセットすることが可能となる。

[0071] パッド部39A、39B、上部第1コンタクト39C、上部第2コンタク

ト39D、下部第1コンタクト45、下部第2コンタクト46および配線52は、例えば、PDAS (Phosphorus Doped Amorphous Silicon) 等のドーパされたシリコン材料、または、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、チタン (Ti)、コバルト (Co)、ハフニウム (Hf) およびタンタル (Ta) 等の金属材料を用いて形成することができる。

[0072] 保護層51およびオンチップレンズ54は、光透過性を有する材料により構成され、例えば、酸化シリコン、窒化シリコンおよび酸窒化シリコン等のうちのいずれかよりなる単層膜、あるいはそれらのうちの2種以上よりなる積層膜により構成されている。この保護層51の厚みは、例えば、100nm〜30000nmである。

[0073] 遮光膜53は、例えば、配線52と共に保護層51内に、少なくとも蓄積電極21Bにはかからず、酸化物半導体層23と直接接している読み出し電極21Aの領域を覆うように設けられている。遮光膜53は、例えば、タングステン (W)、アルミニウム (Al) およびAlと銅 (Cu) との合金等を用いて形成することができる。

[0074] 図5は、図1に示した光検出素子1の等価回路図である。図6は、図1に示した光検出素子1の下部電極21および制御部を構成するトランジスタの配置を模式的に表したものである。

[0075] リセットトランジスタRST (リセットトランジスタTR1rst) は、光電変換部20からフローティングディフュージョンFD1に転送されたキャリアをリセットするためのものであり、例えばMOSトランジスタにより構成されている。具体的には、リセットトランジスタTR1rstは、リセットゲートGrstと、チャネル形成領域36Aと、ソース／ドレイン領域36B、36Cとから構成されている。リセットゲートGrstは、リセット線RST1に接続され、リセットトランジスタTR1rstの一方のソース／ドレイン領域36Bは、フローティングディフュージョンFD1を兼ねている。リセットトランジスタTR1rstを構成する他方のソース／ドレイン領域36Cは、電源線VDDに接続されている。

[0076] アンプトランジスタAMP（アンプトランジスタTR1amp）は、光電変換部20で生じた電荷量を電圧に変調する変調素子であり、例えばMOSトランジスタにより構成されている。具体的には、アンプトランジスタAMPは、ゲートGampと、チャネル形成領域35Aと、ソース／ドレイン領域35B、35Cとから構成されている。ゲートGampは、下部第1コンタクト45、接続部41A、下部第2コンタクト46および貫通電極34等を介して、読み出し電極21AおよびリセットトランジスタTR1rstの一方のソース／ドレイン領域36B（フローティングディフュージョンFD1）に接続されている。また、一方のソース／ドレイン領域35Bは、リセットトランジスタTR1rstを構成する他方のソース／ドレイン領域36Cと、領域を共有しており、電源線VDDに接続されている。

[0077] 選択トランジスタSEL（選択トランジスタTR1sel）は、ゲートGselと、チャネル形成領域34Aと、ソース／ドレイン領域34B、34Cとから構成されている。ゲートGselは、選択線SEL1に接続されている。一方のソース／ドレイン領域34Bは、アンプトランジスタAMPを構成する他方のソース／ドレイン領域35Cと、領域を共有しており、他方のソース／ドレイン領域34Cは、信号線（データ出力線）VSL1に接続されている。

[0078] 転送トランジスタTR2（転送トランジスタTR2trs）は、光電変換領域32Bにおいて発生し、蓄積された青色に対応する信号電荷をフローティングディフュージョンFD2に転送するためのものである。光電変換領域32Bは半導体基板30の第2面30Bから深い位置に形成されているので、光電変換領域32Bの転送トランジスタTR2trsは縦型のトランジスタにより構成されていることが好ましい。転送トランジスタTR2trsは、転送ゲート線TG2に接続されている。転送トランジスタTR2trsのゲートGtrs2の近傍の領域37Cには、フローティングディフュージョンFD2が設けられている。光電変換領域32Bに蓄積されたキャリアは、ゲートGtrs2に沿って形成される転送チャネルを介してフローティング

ディフュージョンFD2に読み出される。

[0079] 転送トランジスタTR3（転送トランジスタTR3 t r s）は、光電変換領域32Rにおいて発生し、蓄積された赤色に対応する信号電荷を、フローティングディフュージョンFD3に転送するためのものであり、例えばMOSトランジスタにより構成されている。転送トランジスタTR3 t r sは、転送ゲート線TG3に接続されている。転送トランジスタTR3 t r sのゲートG t r s 3の近傍の領域38Cには、フローティングディフュージョンFD3が設けられている。光電変換領域32Rに蓄積されたキャリアは、ゲートG t r s 3に沿って形成される転送チャネルを介してフローティングディフュージョンFD3に読み出される。

[0080] 半導体基板30の第2面30B側には、さらに、光電変換領域32Bの制御部を構成するリセットトランジスタTR2 r s tと、アンプトランジスタTR2 a m pと、選択トランジスタTR2 s e lが設けられている。更に、光電変換領域32Rの制御部を構成するリセットトランジスタTR3 r s tと、アンプトランジスタTR3 a m pおよび選択トランジスタTR3 s e lが設けられている。

[0081] リセットトランジスタTR2 r s tは、ゲート、チャネル形成領域およびソース／ドレイン領域から構成されている。リセットトランジスタTR2 r s tのゲートはリセット線RST2に接続され、リセットトランジスタTR2 r s tの一方のソース／ドレイン領域は電源線VDDに接続されている。リセットトランジスタTR2 r s tの他方のソース／ドレイン領域は、フローティングディフュージョンFD2を兼ねている。

[0082] アンプトランジスタTR2 a m pは、ゲート、チャネル形成領域およびソース／ドレイン領域から構成されている。ゲートは、リセットトランジスタTR2 r s tの他方のソース／ドレイン領域（フローティングディフュージョンFD2）に接続されている。アンプトランジスタTR2 a m pを構成する一方のソース／ドレイン領域は、リセットトランジスタTR2 r s tを構成する一方のソース／ドレイン領域と領域を共有しており、電源線VDDに

接続されている。

[0083] 選択トランジスタ $TR2sel$ は、ゲート、チャネル形成領域およびソース／ドレイン領域から構成されている。ゲートは、選択線 $SEL2$ に接続されている。選択トランジスタ $TR2sel$ を構成する一方のソース／ドレイン領域は、アンプトランジスタ $TR2amp$ を構成する他方のソース／ドレイン領域と領域を共有している。選択トランジスタ $TR2sel$ を構成する他方のソース／ドレイン領域は、信号線（データ出力線） $VSL2$ に接続されている。

[0084] リセットトランジスタ $TR3rst$ は、ゲート、チャネル形成領域およびソース／ドレイン領域から構成されている。リセットトランジスタ $TR3rst$ のゲートはリセット線 $RST3$ に接続され、リセットトランジスタ $TR3rst$ を構成する一方のソース／ドレイン領域は電源線 VDD に接続されている。リセットトランジスタ $TR3rst$ を構成する他方のソース／ドレイン領域は、フローティングディフュージョン $FD3$ を兼ねている。

[0085] アンプトランジスタ $TR3amp$ は、ゲート、チャネル形成領域およびソース／ドレイン領域から構成されている。ゲートは、リセットトランジスタ $TR3rst$ を構成する他方のソース／ドレイン領域（フローティングディフュージョン $FD3$ ）に接続されている。アンプトランジスタ $TR3amp$ を構成する一方のソース／ドレイン領域は、リセットトランジスタ $TR3rst$ を構成する一方のソース／ドレイン領域と、領域を共有しており、電源線 VDD に接続されている。

[0086] 選択トランジスタ $TR3sel$ は、ゲート、チャネル形成領域およびソース／ドレイン領域から構成されている。ゲートは、選択線 $SEL3$ に接続されている。選択トランジスタ $TR3sel$ を構成する一方のソース／ドレイン領域は、アンプトランジスタ $TR3amp$ を構成する他方のソース／ドレイン領域と、領域を共有している。選択トランジスタ $TR3sel$ を構成する他方のソース／ドレイン領域は、信号線（データ出力線） $VSL3$ に接続されている。

[0087] リセット線 RST1, RST2, RST3、選択線 SEL1, SEL2, SEL3、転送ゲート線 TG2, TG3は、それぞれ、駆動回路を構成する垂直駆動回路に接続されている。信号線（データ出力線）VSL1, VSL2, VSL3は、駆動回路を構成するカラム信号処理回路112に接続されている。

[0088] (1-2. 光検出素子の製造方法)

本実施の形態の光検出素子1は、例えば、次のようにして製造することができる。

[0089] 図7～図12は、光検出素子1の製造方法を工程順に表したものである。まず、図7に示したように、半導体基板30内に例えばpウェル31を形成し、このpウェル31内に例えばn型の光電変換領域32B, 32Rを形成する。半導体基板30の第1面30A近傍にはp+領域を形成する。

[0090] 半導体基板30の第2面30Bには、同じく図7に示したように、例えばフローティングディフュージョンFD1～FD3となるn+領域を形成したのち、ゲート絶縁層33と、転送トランジスタTr2、転送トランジスタTr3、選択トランジスタSEL、アンプトランジスタAMPおよびリセットトランジスタRSTの各ゲートを含むゲート配線層47とを形成する。これにより、転送トランジスタTr2、転送トランジスタTr3、選択トランジスタSEL、アンプトランジスタAMPおよびリセットトランジスタRSTが形成される。更に、半導体基板30の第2面30B上に、下部第1コンタクト45、下部第2コンタクト46および接続部41Aを含む配線層41～43および絶縁層44からなる多層配線層40を形成する。

[0091] 半導体基板30の基体としては、例えば、半導体基板30と、埋込み酸化膜（図示せず）と、保持基板（図示せず）とを積層したSOI（Silicon on Insulator）基板を用いる。埋込み酸化膜および保持基板は、図7には図示しないが、半導体基板30の第1面30Aに接合されている。イオン注入後、アニール処理を行う。

[0092] 次いで、半導体基板30の第2面30B側に設けられた多層配線層40上

に支持基板（図示せず）または他の半導体基体等を接合して、上下反転する。続いて、半導体基板 30 を S O I 基板の埋込み酸化膜および保持基板から分離し、半導体基板 30 の第 1 面 30 A を露出させる。以上の工程は、イオン注入および C V D（Chemical Vapor Deposition）法等、通常の C M O S プロセスで使用されている技術にて行うことが可能である。

[0093] 次いで、図 8 に示したように、例えばドライエッチングにより半導体基板 30 を第 1 面 30 A 側から加工し、例えば環状の開口 34 H を形成する。開口 34 H の深さは、図 8 に示したように、半導体基板 30 の第 1 面 30 A から第 2 面 30 B まで貫通すると共に、例えば、接続部 41 A まで達する。

[0094] 続いて、半導体基板 30 の第 1 面 30 A および開口 34 H の側面に、例えば固定電荷層 28 A および誘電体層 28 B を順に形成する。固定電荷層 28 A は、例えば、原子層堆積法（A L D 法）を用いて酸化ハフニウム膜や酸化アルミニウム膜を成膜することで形成することができる。誘電体層 28 B は、例えば、プラズマ C V D 法を用いて酸化シリコン膜を製膜することで形成することができる。次に、誘電体層 28 B 上の所定の位置に、例えば、チタンと窒化チタンとの積層膜（T i / T i N 膜）からなるバリアメタルとタングステン膜とが積層されたパッド部 39 A, 39 B を形成する。これにより、パッド部 39 A, 39 B を遮光膜として用いることができる。その後、誘電体層 28 B およびパッド部 39 A, 39 B 上に、層間絶縁層 29 を形成し、C M P（Chemical Mechanical Polishing）法を用いて層間絶縁層 29 の表面を平坦化する。

[0095] 続いて、図 9 に示したように、パッド部 39 A, 39 B 上に、それぞれ開口 29 H 1, 29 H 2 を形成した後、この開口 29 H 1, 29 H 2 に、例えば A l 等の導電材料を埋め込み、上部第 1 コンタクト 39 C および上部第 2 コンタクト 39 D を形成する。

[0096] 次に、図 10 に示したように、層間絶縁層 29 上に、例えば、スパッタリング法を用いて導電膜 21 x を成膜した後、フォトリソグラフィ技術を用いてパターニングを行う。具体的には、導電膜 21 x の所定の位置にフォト

レジストPRを形成した後、ドライエッチングまたはウェットエッチングを用いて導電膜21xを加工する。その後、フォトリジストPRを除去することで、図11に示したように、読み出し電極21Aおよび蓄積電極21Bが形成される。

[0097] 続いて、図12に示したように、絶縁層22、酸化物半導体層23、保護層24、電位制御層25、光電変換層26および上部電極27を形成する。絶縁層22は、例えば、ALD法を用いて酸化シリコン膜を製膜した後、CMP法を用いて絶縁層22の表面を平坦化する。その後、読み出し電極21A上に、例えば、ウェットエッチングを用いて開口22Hを形成する。酸化物半導体層23は、例えば、スパッタリング法を用いて形成することができる。保護層24は、例えば、ALD法を用いて形成することができる。電位制御層25および光電変換層26は、例えば、真空蒸着法を用いて形成する。上部電極27は、下部電極21と同様に、例えば、スパッタリング法を用いて形成する。最後に、上部電極27上に、配線52および遮光膜53を含む保護層51と、オンチップレンズ54とを配設する。以上により、図1に示した光検出素子1が完成する。

[0098] なお、上記のように、光電変換層26と上部電極27との間に正孔ブロッキング膜を兼ねるバッファ層あるいは仕事関数調整層等の有機材料を含む他の層を形成する場合には、各層を真空工程において連続的に（真空一貫プロセスで）形成することが望ましい。また、電位制御層25および光電変換層26の成膜方法としては、必ずしも真空蒸着法を用いた手法に限らず、例えば、スピコート技術やプリント技術等を用いてもよい。更に、透明電極（下部電極21および上部電極27）を形成する方法としては、スパッタリング法の他に、透明電極を構成する材料にもよるが、真空蒸着法や反応性蒸着法、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法といった物理的气相成長法（PVD法）、パイロゾル法、有機金属化合物を熱分解する方法、スプレー法、ディップ法、MOCVD法を含む各種のCVD法、無電解メッキ法および電解メッキ法を挙げることができる。

[0099] (1-3. 光検出素子の信号取得動作)

光検出素子1では、光電変換部20に、オンチップレンズ54を介して光が入射すると、その光は、光電変換部20、光電変換領域32B, 32Rの順に通過し、その通過過程において緑、青、赤の色光毎に光電変換される。以下、各色の信号取得動作について説明する。

[0100] (光電変換部20による緑色信号の取得)

光検出素子1へ入射した光のうち、まず、緑色光(G)が、光電変換部20において選択的に検出(吸収)され、光電変換される。

[0101] 光電変換部20は、貫通電極34を介して、アンプトランジスタAMPのゲートGampとフローティングディフュージョンFD1とに接続されている。よって、光電変換部20で発生した励起子のうちの電子が下部電極11側から取り出され、貫通電極34を介して半導体基板30の第2面30S2側へ転送され、フローティングディフュージョンFD1に蓄積される。これと同時に、アンプトランジスタAMPにより、光電変換部20で生じた電荷量が電圧に変調される。

[0102] また、フローティングディフュージョンFD1の隣には、リセットトランジスタRSTのリセットゲートGrstが配置されている。これにより、フローティングディフュージョンFD1に蓄積された電荷は、リセットトランジスタRSTによりリセットされる。

[0103] 光電変換部20は、貫通電極34を介して、アンプトランジスタAMPだけでなくフローティングディフュージョンFD1にも接続されているので、フローティングディフュージョンFD1に蓄積された電荷をリセットトランジスタRSTにより容易にリセットすることが可能となる。

[0104] これに対して、貫通電極34とフローティングディフュージョンFD1とが接続されていない場合には、フローティングディフュージョンFD1に蓄積された電荷をリセットすることが困難となり、大きな電圧をかけて上部電極27側へ引き抜くことになる。そのため、光電変換層26がダメージを受ける虞がある。また、短時間でのリセットを可能とする構造は暗時ノイズの

増大を招き、トレードオフとなるため、この構造は困難である。

[0105] 図13は、光検出素子1の一動作例を表したものである。(A)は、蓄積電極21Bにおける電位を示し、(B)は、フローティングディフュージョンFD1(読み出し電極21A)における電位を示し、(C)は、リセットトランジスタTR1rstのゲート(Gsel)における電位を示したものである。光検出素子1では、読み出し電極21Aおよび蓄積電極21Bは、それぞれ個別に電圧が印加されるようになっている。

[0106] 光検出素子1では、蓄積期間において、駆動回路から読み出し電極21Aに電位V1が印加され、蓄積電極21Bに電位V2が印加される。ここで、電位V1、V2は、 $V2 > V1$ とする。これにより、光電変換によって生じた電荷(信号電荷; 電子)は、蓄積電極21Bに引きつけられ、蓄積電極21Bと対向する半導体層18の領域に蓄積される(蓄積期間)。因みに、蓄積電極21Bと対向する半導体層18の領域の電位は、光電変換の時間経過に伴い、より負側の値となる。なお、正孔は、上部電極27から駆動回路へと送出される。

[0107] 光検出素子1では、蓄積期間の後期にリセット動作がなされる。具体的には、タイミングt1において、走査部は、リセット信号RSTの電圧を低レベルから高レベルに変化させる。これにより、単位画素Pでは、リセットトランジスタTR1rstがオン状態になり、その結果、フローティングディフュージョンFD1の電圧が電源電圧に設定され、フローティングディフュージョンFD1の電圧がリセットされる(リセット期間)。

[0108] リセット動作の完了後、電荷の読み出しが行われる。具体的には、タイミングt2において、駆動回路から読み出し電極21Aには電位V3が印加され、蓄積電極21Bには電位V4が印加される。ここで、電位V3、V4は、 $V3 > V4$ とする。これにより、蓄積電極21Bに対応する領域に蓄積されていた電荷は、読み出し電極21AからフローティングディフュージョンFD1へと読み出される。即ち、半導体層18に蓄積された電荷が制御部に読み出される(転送期間)。

[0109] 読み出し動作完了後、再び、駆動回路から読み出し電極 21 A に電位 V_1 が印加され、蓄積電極 21 B に電位 V_2 が印加される。これにより、光電変換によって生じた電荷は、蓄積電極 21 B に引きつけられ、蓄積電極 21 B と対向する光電変換層 26 の領域に蓄積される（蓄積期間）。

[0110] （光電変換領域 32 B、32 R による青色信号、赤色信号の取得）

続いて、光電変換部 20 を透過した光のうち、青色光（B）は光電変換領域 32 B、赤色光（R）は光電変換領域 32 R において、それぞれ順に吸収され、光電変換される。光電変換領域 32 B では、入射した青色光（B）に対応した電子が光電変換領域 32 B の n 領域に蓄積され、蓄積された電子は、転送トランジスタ T_r2 によりフローティングディフュージョン $FD2$ へと転送される。同様に、光電変換領域 32 R では、入射した赤色光（R）に対応した電子が光電変換領域 32 R の n 領域に蓄積され、蓄積された電子は、転送トランジスタ T_r3 によりフローティングディフュージョン $FD3$ へと転送される。

[0111] （1-4. 作用・効果）

本実施の形態の光検出素子 1 は、酸化物半導体層 23 上に形成される保護層 24 と光電変換層 26 との間に、光電変換層 26 の電位を制御する電位制御層 25 を設けるようにした。電位制御層 25 は、光電変換層 26 に含まれる最も HOMO のエネルギーの高い材料の HOMO のエネルギーを E_i^{HOMO} 、電位制御層に含まれる 1 または複数の材料のうち最も HOMO のエネルギーの高い材料の HOMO のエネルギーを E_{NB}^{HOMO} とした場合、電位制御層 25 は、 $E_i^{HOMO} \leq E_{NB}^{HOMO}$ を満たしている。これにより、光電変換層 26 に対して積層方向にポテンシャル勾配を形成する。以下、これについて説明する。

[0112] 近年、CCD イメージセンサや CMOS イメージセンサでは、画素サイズの縮小と共に単位画素に入射するフォトン数の減少のために感度が低下し、 S/N の低下が生じる。また、現在広く用いられているイメージセンサでは、赤色、緑色および青色の原色カラーフィルタがそれぞれ配置された赤色画

素、緑色画素および青色画素がベイヤ状に配列されているが、各色画素では、対応する色光以外の光（例えば、赤色画素では、緑色光および青色光）がカラーフィルタを透過せず光電変換に用いられないために、感度の面で損失している。また、画素間の補間処理を行い、色信号を作ることに伴う偽色という問題が生じる。

[0113] それらの問題を解決する方法として、光電変換層を縦方向に3層積層し、1画素で3色の光電変換信号を得るイメージセンサが知られている。そのような1画素で3色の光電変換層を積層する構造としては、例えば、緑色光を検出してこれに応じた信号電荷を発生する光電変換部をシリコン基板上方に設け、シリコン基板内に積層した2つのPDで青色光と赤色光を検出するというイメージセンサが提案されている。また、有機光電変換膜1層をシリコン基板上方に設け、シリコン基板中で2つの無機光電変換部を有する構造において、回路形成面が受光面とは反対側に形成された裏面照射型に構成された構造や、光電変換膜直下に電荷蓄積および転送する酸化物半導体膜と絶縁膜を設け、下部電極として複数の電極（電荷読み出し用電極および電荷蓄積用電極）を有する構造が提案されている。

[0114] 前者は、裏面照射型に有機光電変換層を形成する場合、無機光電変換部と有機光電変換部との間に回路、配線等が形成されないので、同一画素内の無機光電変換部と有機光電変換部の距離を近づけることができる。そのため、各色のF値依存を抑制することができ、各色間の感度の変動を抑制することができる。後者は、絶縁層を介して電荷蓄積用電極が光電変換層に対向配置されているので、光電変換によって発生した電荷を酸化物半導体膜に蓄えることができる。そのため、露光開始時に電荷蓄積部を完全空乏化し、電荷を消去することができる。その結果、kTCノイズの増大や、ランダムノイズの悪化、撮像画質の低下といった現象の発生を抑制することができる。

[0115] ところで、上記のように、複数の電極と光電変換層との間に絶縁膜および酸化物半導体膜が積層されたイメージセンサでは、酸化物半導体層からの酸素の脱離による欠陥の発生が問題となっており、前述したように、酸化物半

導体膜に酸化膜を積層することで、酸化物半導体層からの酸素の脱離を防ぐ構造が提案されている。しかしながら、酸化物半導体膜と光電変換層との間に酸化膜を形成した場合、酸化膜中の負の固定電荷が要因となり、光電変換層の特性が劣化するという課題がある。

[0116] これに対して本実施の形態では、保護層 24 と光電変換層 26 との間に、光電変換層 26 に含まれる最も高い HOMO を有する材料の HOMO のエネルギー (E_i^{HOMO}) よりも高い位置に HOMO のエネルギー ($E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$) を有する材料を含む電位制御層 25 を設けるようにした。電位制御層 25 は正孔を蓄積できるものであり、保護層 24 中の負の固定電荷による光電変換層 26 への影響を抑制する。これにより、光電変換層 26 に対して積層方向に電界を印加できるようになり、図 4A および図 4B に示したように、光電変換層 26 に対して積層方向にポテンシャル勾配が形成されるようになる。

[0117] 以上により、本実施の形態の光検出素子 1 では、信頼性と高い電子輸送特性との両立することが可能となる。

[0118] 次に、本開示の第 2 ～ 第 4 の実施の形態および変形例（変形例 1 ～ 6）について説明する。以下では、上記第 1 の実施の形態と同様の構成要素については同一の符号を付し、適宜その説明を省略する。

[0119] < 2. 変形例 1 >

図 14 は、本開示の変形例 1 に係る光検出素子の要部（光電変換部 20A）の断面構成の一例を模式的に表したものである。光電変換部 20A は、上記第 1 の実施の形態の光電変換部 20 と同様に、例えば、2 つの光電変換領域 32B, 32R と共に光検出素子 1 として、例えば、デジタルスチルカメラ、ビデオカメラ等の電子機器に用いられる CMOS イメージセンサ等の光検出装置（例えば、光検出装置 100）の画素部 100A においてアレイ状に繰り返し配置される 1 つの画素（単位画素 P）を構成するものである。

[0120] 上記第 1 の実施の形態では、保護層 24 と光電変換層 26 との間に 1 層からなる電位制御層 25 を設けた例を示したが、これに限定されるものではない。本変形例の光電変換部 20A は、保護層 24 と光電変換層 26 との間に

、複数の層（ここでは、第1層25Aおよび第2層25Bの2層）からなる電位制御層25を設けたものである。

[0121] 光電変換部20Aは、対向配置された下部電極21と上部電極27との間に、酸化物半導体層23、無機材料を用いて形成された保護層24、有機材料を用いて形成された電位制御層25および有機材料を用いて形成された光電変換層26が、下部電極21側からこの順に積層されている。電位制御層25は積層膜からなり、光電変換層26側から順に積層された第1層25Aおよび第2層25Bを有する。

[0122] 図15Aは、図14にA-A線で示した、蓄積電極21Bの上方に積層された絶縁層22、酸化物半導体層23、保護層24、電位制御層25、光電変換層26および上部電極27のエネルギー準位の一例を表したものである。電位制御層25は、上記のように、光電変換層26側から順に積層された第1層25Aおよび第2層25Bを有する。真空準位をゼロ基準として、真空準位に近いほどエネルギーが高い（浅い）と定義し、光電変換層26に含まれる最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを E_i^{HOMO} 、第1層25Aに含まれる最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを $E_{\text{NB1}}^{\text{HOMO}}$ 、第2層25Bに含まれる最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを $E_{\text{NB2}}^{\text{HOMO}}$ とした場合、第1層25Aおよび第2層25Bは、 $E_i^{\text{HOMO}} > E_{\text{NB1}}^{\text{HOMO}}$ 、且つ、 $E_{\text{NB1}}^{\text{HOMO}} < E_{\text{NB2}}^{\text{HOMO}}$ を満たすように形成されている。これにより、光電変換層26には積層方向（Z軸方向）に電界が印加されるようになり、図15Aに示したようにポテンシャル勾配が形成される。なお、光電変換層26に含まれる最も高いHOMOを有する材料とは、例えば正孔輸送材料である。

[0123] 第1層25Aは、例えば、一般的な正孔ブロック層として用いられる有機材料を用いて形成することができる。第2層25Bは、上記第1の実施の形態の電位制御層25の材料として挙げたナフトロシアニン誘導体やジオキサアントラントレン系化合物等を用いて形成することができる。なお、上記有機材料の中でも、光電変換層26のHOMOよりも0.1eV以上浅いHOM

Oを有し、且つ、光電変換層26のLUMOよりも浅くても0.4 eV以下、望ましくは光電変換層26のLUMOよりも深いLUMOを有することが好ましい。但し、上記有機材料の多くはLUMOが光電変換層26のLUMOよりも浅い傾向がある。そのため、第2層25Bは、例えば10 nm以下の厚みとすることが好ましい。第2層25Bは、さらに、例えば $-1 \text{ E } 12 \text{ cm}^{-2} < N < 1 \text{ E } 12 \text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有している。

[0124] 第1層25Aおよび第2層25Bは、それぞれ、1または複数の材料を用いて形成することができる。第2層25Bを形成する場合には、少なくとも1種を上記有機材料から選択すればよい。図15Bは、蓄積電極21Bの上方に積層された絶縁層22、酸化物半導体層23、保護層24、電位制御層25、光電変換層26および上部電極27のエネルギー準位の他の例を表したものである。図15Bに示したように、上記有機材料を少なくとも1種（図中の点パターン領域）含んでいれば、保護層24中の負の固定電荷による光電変換層26への影響を抑制することができ、光電変換層26にポテンシャル勾配を形成することができる。また、複数種類の材料を用いて第2層25Bを形成することにより、電子のチャネルを形成しやすいという利点を有する。

[0125] このように本変形例の光電変換部20Aでは、保護層24と光電変換層26との間に、光電変換層26側から順に積層された第1層25Aおよび第2層25Bを含む電位制御層25を設けるようにした。第1層25Aおよび第2層25Bは、光電変換層26に含まれる最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを E_i^{HOMO} 、第1層25Aに含まれる最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを E_{NB1}^{HOMO} 、第2層25Bに含まれる最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを E_{NB2}^{HOMO} とした場合、 $E_i^{\text{HOMO}} > E_{NB1}^{\text{HOMO}}$ 、且つ、 $E_{NB1}^{\text{HOMO}} < E_{NB2}^{\text{HOMO}}$ を満たす。このような構成においても、光電変換層26に対して積層方向に電界を印加できるようになり、図15Aおよび図15Bに示したように、光電変換層26に対して積層方向にポテンシャル勾配が形成されるよう

になる。よって、上記第 1 の実施の形態と同様の効果を得ることができる。

[0126] <3. 第 2 の実施の形態>

図 16 は、本開示の第 2 の実施の形態に係る光検出素子（光検出素子 2）の断面構成を表したものである。光検出素子 2 は、例えば、デジタルスチルカメラ、ビデオカメラ等の電子機器に用いられる CMOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor）イメージセンサ等の光検出装置（例えば、光検出装置 100）の画素部 100A においてアレイ状に繰り返し配置される 1 つの画素（単位画素 P）を構成するものである。図 17 は、図 16 に示した光検出素子 2 の要部（光電変換部 60）の断面構成の一例を拡大して模式的に表したものである。画素部 100A では、上記第 1 の実施の形態と同様に、例えば 2 行×2 列で配置された 4 つの単位画素 P からなる画素ユニットが繰り返し単位となり、行方向と列方向とからなるアレイ状に繰り返し配置されている。

[0127] 本実施の形態の光検出素子 2 は、半導体基板 30 上に設けられた光電変換部 60 において、読み出し電極 61A および蓄積電極 61B からなる下部電極 61 と、絶縁層 62 と、酸化物半導体層 63 と、電位制御層 64 と、光電変換層 65 と、上部電極 66 とがこの順に積層されたものである。

[0128] ここで、読み出し電極 61A が、本開示の第 2 の実施の形態における「第 1 の電極」の一具体例に相当し、蓄積電極 61B が、本開示の第 2 の実施の形態における「第 2 の電極」の一具体例に相当する。電位制御層 64 が、本開示の第 2 の実施の形態における「中間層」の一具体例に相当するものである。光電変換層 65 が、本開示の第 2 の実施の形態における「光電変換層」の一具体例に相当するものである。上部電極 66 が、本開示の第 2 の実施の形態における「第 3 の電極」の一具体例に相当するものである。

[0129] （3-1. 光検出素子の構成）

光検出素子 2 は、例えば、1 つの光電変換部 60 と、2 つの光電変換領域 32B、32R とが縦方向に積層された、いわゆる縦方向分光型のものである。光電変換部 60 は、半導体基板 30 の裏面（第 1 面 30A）側に設けら

れている。光電変換領域 32B, 32R は、半導体基板 30 内に埋め込み形成されており、半導体基板 30 の厚み方向に積層されている。

[0130] 光電変換部 60 と、光電変換領域 32B, 32R とは、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ものである。例えば、光電変換部 60 では、緑 (G) の色信号を取得する。光電変換領域 32B, 32R では、吸収係数の違いにより、それぞれ、青 (B) および赤 (R) の色信号を取得する。これにより、光検出素子 2 では、カラーフィルタを用いることなく一つの画素において複数種類の色信号を取得可能となっている。

[0131] なお、本実施の形態では、光電変換によって生じる電子と正孔との対 (励起子) のうち、電子を信号電荷として読み出す場合 (n 型半導体領域を光電変換層とする場合) について説明する。また、図中において、「p」「n」に付した「+ (プラス)」は、p 型または n 型の不純物濃度が高いことを表している。

[0132] 半導体基板 30 の表面 (第 2 面 30B) には、例えば、フローティングディフュージョン (浮遊拡散層) FD1 (半導体基板 30 内の領域 36B), FD2 (半導体基板 30 内の領域 37C), FD3 (半導体基板 30 内の領域 38C) と、転送トランジスタ Tr2, Tr3 と、アンプトランジスタ (変調素子) AMP と、リセットトランジスタ RST と、選択トランジスタ SEL とが設けられている。半導体基板 30 の第 2 面 30B には、さらに、ゲート絶縁層 33 を介して多層配線層 40 が設けられている。多層配線層 40 は、例えば、配線層 41, 42, 43 が絶縁層 44 内に積層された構成を有している。半導体基板 30 の周辺部、即ち、画素部 100A の周囲の周辺領域 1B には、後述する垂直駆動回路 111、カラム信号処理回路 112、水平駆動回路 113、出力回路 114、制御回路 115 および入出力端子 116 等が設けられている。

[0133] なお、図面では、半導体基板 30 の第 1 面 30A 側を光入射側 S1、第 2 面 30B 側を配線層側 S2 と表している。

[0134] 光電変換部 60 は、対向配置された下部電極 61 と上部電極 66 との間に

、酸化物半導体層 6 3、無機材料を用いて形成された電位制御層 6 4 および有機材料を用いて形成された光電変換層 6 5 が、下部電極 6 1 側からこの順に積層されている。詳細は後述するが、電位制御層 6 4 は、 $-1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} < N < 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有するものである。光電変換層 6 5 は、p 型半導体および n 型半導体を含んで構成され、層内にバルクヘテロ接合構造を有する。バルクヘテロ接合構造は、p 型半導体および n 型半導体が混ざり合うことで形成された p / n 接合面である。

[0135] 光電変換部 6 0 は、さらに、下部電極 6 1 と酸化物半導体層 6 3 との間に絶縁層 6 2 を有している。絶縁層 6 2 は、例えば、画素部 1 0 0 A 全面に亘って設けられると共に、下部電極 6 1 を構成する読み出し電極 6 1 A 上に開口 2 2 H を有している。読み出し電極 6 1 A は、この開口 2 2 H を介して酸化物半導体層 6 3 と電氣的に接続されている。

[0136] なお、図 1 6 では、酸化物半導体層 6 3、電位制御層 6 4、光電変換層 6 5 および上部電極 6 6 が、光検出素子 2 毎に分離形成されている例を示したが、酸化物半導体層 6 3、電位制御層 6 4、光電変換層 6 5 および上部電極 6 6 は、例えば、複数の光検出素子 2 に共通した連続層として設けられていてもよい。

[0137] 半導体基板 3 0 の第 1 面 3 0 A と下部電極 6 1 との間には、例えば、絶縁層 2 8 と、層間絶縁層 2 9 とが積層されている。絶縁層 2 8 は、固定電荷を有する層（固定電荷層）2 8 A と、絶縁性を有する誘電体層 2 8 B とが、半導体基板 3 0 側からこの順に積層されている。

[0138] 光電変換領域 3 2 B、3 2 R は、シリコン基板からなる半導体基板 3 0 において光の入射深さに応じて吸収される光の波長が異なることを利用して縦方向に光を分光することを可能としたものであり、それぞれ、半導体基板 3 0 の所定領域に p n 接合を有している。

[0139] 半導体基板 3 0 の第 1 面 3 0 A と第 2 面 3 0 B との間には、貫通電極 3 4 が設けられている。貫通電極 3 4 は、読み出し電極 6 1 A と電氣的に接続されており、光電変換部 6 0 は、貫通電極 3 4 を介して、アンプトランジスタ

AMPのゲートG a m pと、フローティングディフュージョンF D 1を兼ねるリセットトランジスタR S T（リセットトランジスタT r 1 r s t）の一方のソース／ドレイン領域3 6 Bに接続されている。これにより、光検出素子2では、半導体基板3 0の第1面3 0 A側に設けられた光電変換部6 0で生じたキャリア（ここでは、電子）を、貫通電極3 4を介して半導体基板3 0の第2面3 0 B側に良好に転送し、特性を高めることが可能となっている。

[0140] 貫通電極3 4の下端は、配線層4 1内の配線（接続部4 1 A）に接続されており、接続部4 1 Aと、アンプトランジスタAMPのゲートG a m pとは、下部第1コンタクト4 5を介して接続されている。接続部4 1 Aと、フローティングディフュージョンF D 1（領域3 6 B）とは、例えば、下部第2コンタクト4 6を介して接続されている。貫通電極3 4の上端は、例えば、パッド部3 9 Aおよび上部第1コンタクト3 9 Cを介して読み出し電極6 1 Aに接続されている。

[0141] 光電変換部6 0の上方には、保護層5 1が設けられている。保護層5 1内には、例えば、画素部1 0 0 Aの周囲において上部電極6 6と周辺回路部1 3 0とを電氣的に接続する配線5 2や遮光膜5 3が設けられている。保護層5 1の上方には、さらに、平坦化層（図示せず）やオンチップレンズ5 4等の光学部材が配設されている。

[0142] 本実施の形態の光検出素子2では、光入射側S 1から光電変換部6 0に入射した光は、光電変換層6 5で吸収される。これによって生じた励起子は、光電変換層6 5を構成する電子供与体と電子受容体との界面に移動し、励起子分離、即ち、電子と正孔とに解離する。ここで発生したキャリア（電子および正孔）は、キャリアの濃度差による拡散や、陽極（例えば、上部電極6 6）と陰極（例えば、下部電極6 1）との仕事関数の差による内部電界によって、それぞれ異なる電極へ運ばれ、光電流として検出される。また、電子および正孔の輸送方向は、下部電極6 1と上部電極6 6との間に電位を印加することによっても制御することができる。

- [0143] 以下、各部の構成や材料等について詳細に説明する。
- [0144] 光電変換部60は、選択的な波長域（例えば、450nm以上650nm以下）の一部または全部の波長域に対応する、例えば緑色光を吸収して、励起子を発生させる有機光電変換素子である。
- [0145] 下部電極61は、例えば、層間絶縁層29上に並列配置された読み出し電極61Aと蓄積電極61Bとから構成されている。読み出し電極61Aは、光電変換層65内で発生したキャリアをフローティングディフュージョンFD1に転送するためのものであり、例えば2行×2列で配置された4つの単位画素Pからなる画素ユニット1a毎に1つずつ設けられている。
- [0146] 読み出し電極61Aは、例えば、上部第1コンタクト39C、パッド部39A、貫通電極34、接続部41Aおよび下部第2コンタクト46を介してフローティングディフュージョンFD1に接続されている。
- [0147] 蓄積電極61Bは、光電変換層65内で発生したキャリアのうち、信号電荷として、例えば電子を酸化物半導体層63内に蓄積するためのものであり、画素毎にそれぞれ設けられている。蓄積電極61Bは、単位画素P毎に、半導体基板30内に形成された光電変換領域32B、32Rの受光面と正対して、これらの受光面を覆う領域に設けられている。蓄積電極61Bは、読み出し電極61Aよりも大きいことが好ましく、これにより、多くのキャリアを蓄積することができる。蓄積電極61Bには、図6に示したように、例えば上部第1コンタクト39Cおよび上部第2コンタクト39D等の配線を介して電圧印加部56が接続されている。
- [0148] 下部電極61は、例えば、光透過性を有する導電膜により構成されている。下部電極61は、4.0eV以上5.5eV以下の仕事関数を有することが好ましい。このような下部電極61の構成材料としては、例えば、ドーパントとしてスズ（Sn）を添加した In_2O_3 であるインジウム錫酸化物（ITO）が挙げられる。そのITO薄膜の結晶性は、結晶性が高くても、低く（アモルファスに近づく）てもよい。下部電極61の構成材料としては、上記以外にも、ドーパントを添加した酸化スズ（ SnO_2 ）系材料例えば、ドー

パントとしてSbを添加したATO、ドーパントとしてフッ素を添加したFTOが挙げられる。また、酸化亜鉛（ZnO）あるいはドーパントを添加してなる酸化亜鉛系材料を用いてもよい。ZnO系材料としては、例えば、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）、ガリウム（Ga）を添加したガリウム亜鉛酸化物（GZO）、ホウ素（B）を添加したホウ素亜鉛酸化物およびインジウム（In）を添加したインジウム亜鉛酸化物（IZO）が挙げられる。更に、ドーパントとしてインジウムとガリウムを添加した亜鉛酸化物（IGZO, In-Ga-ZnO_4 ）を用いてもよい。加えて、下部電極61の構成材料としては、CuI、 InSbO_4 、 ZnMgO 、 CuInO_2 、 MgIn_2O_4 、CdO、 ZnSnO_3 または TiO_2 等を用いてもよいし、スピネル形酸化物や YbFe_2O_4 構造を有する酸化物を用いてもよい。

[0149] また、下部電極61に光透過性が不要である場合（例えば、上部電極27側から光が入射する場合）には、小さい仕事関数（例えば、 $\phi = 3.5 \text{ eV} \sim 4.5 \text{ eV}$ ）を有する単金属または合金を用いることができる。具体的には、アルカリ金属（例えば、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）およびカリウム（K）等）およびそのフッ化物または酸化物、アルカリ土類金属（例えば、マグネシウム（Mg）およびカルシウム（Ca）等）およびそのフッ化物または酸化物が挙げられる。この他、アルミニウム（Al）、Al-Si-Cu合金、亜鉛（Zn）、錫（Sn）、タリウム（Tl）、Na-K合金、Al-Li合金、Mg-Ag合金、Inおよびイッテリビウム（Yb）等の希土類金属、または、それらの合金が挙げられる。

[0150] 更に、下部電極61を構成する材料としては、白金（Pt）、金（Au）、パラジウム（Pd）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、アルミニウム（Al）、銀（Ag）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、銅（Cu）、チタン（Ti）、インジウム（In）、錫（Sn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）およびモリブデン（Mo）等の金属、または、それらの金属元素を含む合金、あるいは、それらの金属からなる導電性粒子、それらの金属

を含む合金の導電性粒子、不純物を含有したポリシリコン、炭素系材料、酸化物半導体、カーボン・ナノ・チューブ、グラフェン等の導電性物質が挙げられる。この他、下部電極 6 1 を構成する材料としては、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ン酸〔PEDOT／PSS〕といった有機材料（導電性高分子）が挙げられる。また、上記材料をバインダー（高分子）に混合してペーストまたはインクとしたものを硬化させ、電極として用いてもよい。

[0151] 下部電極 6 1 は、上記材料からなる単層膜あるいは積層膜として形成することができる。下部電極 6 1 の積層方向の膜厚（以下、単に厚みとする）は、例えば 20 nm 以上 200 nm 以下であり、好ましくは 30 nm 以上 150 nm 以下である。

[0152] 絶縁層 6 2 は、蓄積電極 6 1 B と酸化物半導体層 6 3 とを電氣的に分離するためのものである。絶縁層 6 2 は、下部電極 6 1 を覆うように、例えば層間絶縁層 2 9 上に設けられている。絶縁層 6 2 には、下部電極 6 1 のうち、読み出し電極 6 1 A 上に開口 2 2 H が設けられており、この開口 2 2 H を介して、読み出し電極 6 1 A と酸化物半導体層 6 3 とが電氣的に接続されている。絶縁層 6 2 は、例えば、酸化シリコン（ SiO_x ）、窒化シリコン（ SiN_x ）および酸窒化シリコン（ SiON ）等のうちの 1 種よりなる単層膜あるいは 2 種以上よりなる積層膜により構成されている。絶縁層 6 2 の厚みは、例えば、20 nm～500 nm である。

[0153] 酸化物半導体層 6 3 は、光電変換層 6 5 で発生したキャリアを蓄積するためのものである。酸化物半導体層 6 3 は、例えば、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、シリコン（Si）、亜鉛（Zn）、アルミニウム（Al）およびスズ（Sn）のうちの少なくとも 1 種類の元素を含む酸化物半導体材料を用いて形成することができる。本実施の形態では、光電変換層 6 5 で発生したキャリアのうち電子を信号電荷として用いる。このため、酸化物半導体層 6 3 は、n 型の酸化物半導体材料を用いて形成することができる。具体的には、酸化物半導体層 6 3 の構成材料としては、 IGZO 、 Ga_2O_3 、 G

ZO, IZO, ITO, InGaAlOまたはInGaSiO等が挙げられる。酸化物半導体層63の厚みは、例えば10nm~300nmである。

[0154] 電位制御層64は、上記のように光電変換層65の電位を制御するためのものである。電位制御層64は、 $-1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} < N < 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有するものである。図18は、図17にA-A線で示した、蓄積電極61Bの上方に積層された絶縁層62、酸化物半導体層63、電位制御層64、光電変換層65および上部電極66のエネルギー準位の一例を表したものである。酸化物半導体層63と光電変換層65との間に $-1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} < N < 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有する電位制御層64を設けることにより、光電変換層65および電位制御層64に印加される電位（電荷量）を制御することができ、光電変換層65には図18に示したようなポテンシャル勾配が形成される。

[0155] 電位制御層64は、無機材料を用いて形成されている。具体的には、電位制御層64は、チタン（Ti）、タンタル（Ta）、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、タングステン（W）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、ガリウム（Ga）、マグネシウム（Mg）、シリコン（Si）およびアルミニウム（Al）のうちの少なくとも1種類の元素を含む金属酸化物を用いて形成されている。

[0156] 電位制御層64の厚みは、例えば、1原子以上10nm以下であることが好ましい。

[0157] なお、電位制御層64の固定電荷量は、容量-電圧法を用いて算出することができる。具体的には、電圧をV、容量をC、素電荷量をq、固定電荷量をNとして、下記数式（1）から算出する。測定方法は、絶縁膜側の電極（例えば下部電極61）と有機層側の電極（例えば上部電極66）を使用して、その間の容量を求める。電圧Vを掃引し、蓄積領域の容量Cの値から上記の式を用いて、固定電荷Nを算出する。後述する第3の実施の形態の電位制御層75の固定電荷量も同様に求めることができる。

$$(数1) N = C V / q \quad \cdots (1)$$

[0158] 光電変換層65は、少なくとも可視光領域から近赤外領域に含まれる所定の波長を、例えば60%以上吸収して電荷分離するものである。光電変換層65は、例えば、400nm以上1300nm未満の可視光領域および近赤外光領域の一部または全ての波長の光を吸収する。光電変換層65は、例えば、p型半導体またはn型半導体として機能する有機材料を2種以上含んで構成されており、層内に、p型半導体とn型半導体との接合面(p/n接合面)を有している。この他、光電変換層65は、p型半導体からなる層(p型半導体層)とn型半導体からなる層(n型半導体層)との積層構造(p型半導体層/n型半導体層)や、p型半導体層と、p型半導体とn型半導体との混合層(バルクヘテロ層)との積層構造(p型半導体層/バルクヘテロ層)、あるいは、n型半導体層とバルクヘテロ層との積層構造(n型半導体層/バルクヘテロ層)としてもよい。また、p型半導体とn型半導体との混合層(バルクヘテロ層)のみで形成してもよい。

[0159] p型半導体は、相対的に電子供与体として機能する正孔輸送材料であり、n型半導体は、相対的に電子受容体として機能する電子輸送材料である。光電変換層65は、光を吸収した際に生じる励起子(電子正孔対)が電子と正孔とに分離する場を提供するものであり、具体的には、電子正孔対は、電子供与体と電子受容体との界面(p/n接合面)において電子と正孔とに分離する。

[0160] p型半導体としては、例えば、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、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、キナクリドン誘導体、チオフェン誘導体、チエノチオフェン誘導体、ベンゾチオフェン誘導体、ベンゾチエノベンゾチオフェン(BTB T)誘導体、ジナフトチエノチオフェン(DNT T)誘導体、ジアントラセノチエノチオフェン(DAT T)誘導体、ベンゾビスベンゾチオフェ

ン（ＢＢＢＴ）誘導体、チエノビスベンゾチオフェン（ＴＢＢＴ）誘導体、ジベンゾチエノビスベンゾチオフェン（ＤＢＴＢＴ）誘導体、ジチエノベンゾジチオフェン（ＤＴＢＤＴ）誘導体、ジベンゾチエノジチオフェン（ＤＢＴＤＴ）誘導体、ベンゾジチオフェン（ＢＤＴ）誘導体、ナフトジチオフェン（ＮＤＴ）誘導体、アントラセノジチオフェン（ＡＤＴ）誘導体、テトラセノジチオフェン（ＴＤＴ）誘導体およびペンタセノジチオフェン（ＰＤＴ）誘導体に代表されるチエノアセン系材料が挙げられる。この他、*p*型半導体としては、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、ピセン誘導体、クリセン誘導体、例えば、フルオランテン誘導体、フタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、サブポルフィラジン誘導体、複素環化合物を配位子とする金属錯体、ポリチオフェン誘導体、ポリベンゾチアジアゾール誘導体およびポリフルオレン誘導体等が挙げられる。

[0161] *n*型半導体としては、例えば、フラーレン C_{60} 、フラーレン C_{70} 、フラーレン C_{74} 等の高次フラーレンや内包フラーレン等に代表されるフラーレンおよびその誘導体が挙げられる。フラーレン誘導体に含まれる置換基としては、例えば、ハロゲン原子、直鎖または分岐もしくは環状のアルキル基またはフェニル基、直鎖または縮環した芳香族化合物を有する基、ハロゲン化物を有する基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、アリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルフィド基、アルキルスルフィド基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボニル基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、カルコゲン化物を有する基、ホスフィン基、ホスホン基およびこれらの誘導体が挙げられる。具体的なフラーレン誘導体としては、例えば、フラーレンフッ化物やPCBMフラーレン化合物、フラーレン多量体等が挙げられる。この他、*n*型半導体としては、*p*型半導体よりもHOMO準位およびLUMO

準位が低い（深い）有機半導体や光透過性を有する無機金属酸化物が挙げられる。

[0162] n型の有機半導体としては、例えば、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含有する複素環化合物が挙げられる。具体的には、例えば、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、イソキノリン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、フェナントロリン誘導体、テトラゾール誘導体、ピラゾール誘導体、イミダゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、サブポルフィラジン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリベンゾチアジアゾール誘導体、ポリフルオレン誘導体等を分子骨格の一部に有する有機分子、有機金属錯体やサブフタロシアニン誘導体、キナクリドン誘導体、シアニン誘導体およびメロシアニン誘導体が挙げられる。

[0163] 光電変換層65は、p型半導体およびn型半導体の他に、さらに、所定の波長域の光を吸収する一方、他の波長域の光を透過させる有機材料、所謂色素材料を含んでいてもよい。光電変換層65をp型半導体、n型半導体および色素材料の3種類の有機材料を用いて形成する場合には、p型半導体およびn型半導体は、可視光領域において光透過性を有する材料であることが好ましい。これにより、光電変換層65では、色素材料が吸収する波長域の光が選択的に光電変換させるようになる。

[0164] 光電変換層65は、例えば10nm以上500nm以下の厚みを有し、好ましくは、100nm以上400nm以下の厚みを有している。

[0165] 上部電極66は、下部電極11と同様に、例えば、光透過性を有する導電膜により構成されている。上部電極66の構成材料としては、例えば、ドーパントとしてスズ(Sn)を添加した In_2O_3 であるインジウム錫酸化物(ITO)が挙げられる。そのITO薄膜の結晶性は、結晶性が高くても、低

く（アモルファスに近づく）てもよい。下部電極 11 の構成材料としては、上記以外にも、ドーパントを添加した酸化スズ（ SnO_2 ）系材料例えば、ドーパントとして Sb を添加した ATO、ドーパントとしてフッ素を添加した FTO が挙げられる。また、酸化亜鉛（ ZnO ）あるいはドーパントを添加してなる酸化亜鉛系材料を用いてもよい。ZnO 系材料としては、例えば、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）、ガリウム（Ga）を添加したガリウム亜鉛酸化物（GZO）、ホウ素（B）を添加したホウ素亜鉛酸化物およびインジウム（In）を添加したインジウム亜鉛酸化物（IZO）が挙げられる。さらにドーパントとしてインジウムとガリウムを添加した亜鉛酸化物（IGZO, In-Ga-ZnO_4 ）を用いてもよい。加えて、下部電極 11 の構成材料としては、CuI、 InSbO_4 、 ZnMgO 、 CuInO_2 、 MgIn_2O_4 、CdO、 ZnSnO_3 または TiO_2 等を用いてもよいし、スピネル形酸化物や YbFe_2O_4 構造を有する酸化物を用いてもよい。

[0166] また、上部電極 66 に光透過性が不要である場合には、大きい仕事関数（例えば、 $\phi = 4.5 \text{ eV} \sim 5.5 \text{ eV}$ ）を有する単金属または合金を用いることができる。具体的には、例えば、Au、Ag、Cr、Ni、Pd、Pt、Fe、イリジウム（Ir）、ゲルマニウム（Ge）、オスミウム（Os）、レニウム（Re）、テルル（Te）およびそれらの合金が挙げられる。

[0167] 更に、上部電極 66 を構成する材料としては、Pt、Au、Pd、Cr、Ni、Al、Ag、Ta、W、Cu、Ti、In、Sn、Fe、Co および Mo 等の金属、または、それらの金属元素を含む合金、あるいは、それらの金属からなる導電性粒子、それらの金属を含む合金の導電性粒子、不純物を含有したポリシリコン、炭素系材料、酸化物半導体、カーボン・ナノ・チューブ、グラフェン等の導電性物質が挙げられる。この他、上部電極 66 を構成する材料としては、PEDOT/PSS といった有機材料（導電性高分子）が挙げられる。また、上記材料をバインダー（高分子）に混合してペーストまたはインクとしたものを硬化させ、電極として用いてもよい。

[0168] 上部電極66は、上記材料からなる単層膜あるいは積層膜として形成することができる。上部電極66の厚みは、例えば20nm以上200nm以下であり、好ましくは30nm以上150nm以下である。

[0169] なお、光電変換部60は、下部電極61と光電変換層65との間および光電変換層65と上部電極66との間に他の層が設けられていてもよい。例えば、光電変換部60は、光電変換層65と上部電極66との間に、正孔ブロッキング膜を兼ねるバッファ層や仕事関数調整層等を設けるようにしてもよい。また、光電変換層65は、例えば、p型ブロッキング層、p型半導体およびn型半導体を含む層(i層)およびn型ブロッキング層が積層されたp-i-nバルクヘテロ構造としてもよい。

[0170] (3-2. 作用・効果)

本実施の形態の光検出素子2は、酸化物半導体層63と光電変換層65との間に、 $-1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} < N < 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有する電位制御層64を設けるようにした。光電変換層65および電位制御層64に印加される電位(電荷量)を制御することができ、例えば、電位制御層64の電位の符号を反転(負から正)させることができる。これにより、図18に示したように、光電変換層65に対して積層方向にポテンシャル勾配が形成されるようになる。

[0171] 以上により、本実施の形態の光検出素子2では、信頼性と高い電子輸送特性との両立することが可能となる。

[0172] <4. 変形例2>

図19は、本開示の変形例2に係る光検出素子の要部(光電変換部60A)の断面構成の一例を模式的に表したものである。光電変換部60Aは、上記第2の実施の形態の光電変換部60と同様に、例えば、2つの光電変換領域32B、32Rと共に光検出素子2として、例えば、デジタルスチルカメラ、ビデオカメラ等の電子機器に用いられるCMOSイメージセンサ等の光検出装置(例えば、光検出装置100)の画素部100Aにおいてアレイ状に繰り返し配置される1つの画素(単位画素P)を構成するものである。

[0173] 上記第2の実施の形態では、酸化物半導体層63と光電変換層65との間に1層からなる電位制御層64を設けた例を示したが、これに限定されるものではない。本変形例の光電変換部60Aは、酸化物半導体層63と光電変換層65との間に、複数の層（ここでは、第1層64Aおよび第2層64Bの2層）からなる電位制御層64を設けたものである。

[0174] 光電変換部60Aは、対向配置された下部電極61と上部電極66との間に、酸化物半導体層63、無機材料を用いて形成された電位制御層64および有機材料を用いて形成された光電変換層65が、下部電極61側からこの順に積層されている。電位制御層64は積層膜からなり、光電変換層65側から順に積層された、原子組成が互いに異なる第1層64Aおよび第2層64Bを有する。

[0175] 第1層64Aは、 $-1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} < N < 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有し、光電変換層65に印加される電位を制御するものである。第1層64Aは、上記第2の実施の形態の電位制御層64の材料として挙げたチタン（Ti）、タンタル（Ta）、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、タングステン（W）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、ガリウム（Ga）、マグネシウム（Mg）、シリコン（Si）およびアルミニウム（Al）のうちの少なくとも1種類の元素を含む金属酸化物を用いて形成されている。第1層64Aの厚みは、例えば、1原子以上10nm以下であることが好ましい。

[0176] 第2層64Bは、酸化物半導体層23の界面欠陥を終端させると共に、終端した元素（例えば酸素）の脱離を防ぐためのものである。第2層64Bは、例えば、酸化チタン（TiO₂）や酸化シリコン（SiO₂）を用いて形成することができる。なお、SiO₂を用いて第2層64Bを形成する場合には、その膜厚が1nm程度以下であればトンネル効果によって光電変換層65から酸化物半導体層63へ光電変換電流を流すことができる。TiO₂を用いて第2層64Bを形成する場合には特に規定はないが、10nm程度以下で

あればよい。

[0177] このように本変形例の光電変換部60Aでは、酸化物半導体層63と光電変換層65との間に、光電変換層65側から順に積層された第1層64Aおよび第2層64Bを含む電位制御層64を設けるようにした。第1層64Aは $-1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} < N < 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有し、光電変換層65および電位制御層64に印加される電位（電荷量）を制御するものである。第2層64Bは、酸化物半導体層23の界面欠陥を終端させると共に、終端した元素（例えば酸素）の脱離を防ぐためのものである。このように、電位制御層64を原子組成が互いに異なる第1層64Aと第2層64Bとの積層膜とすることにより、光電変換層65の電位の制御に加えて、酸化物半導体層63の表面のトラップ制御が容易になる。よって、上記第2の実施の形態の効果に加えて、電子輸送特性をさらに向上させることができる。

[0178] <5. 第3の実施の形態>

図20は、本開示の第3の実施の形態に係る光検出素子（光検出素子3）の断面構成を表したものである。光検出素子3は、例えば、デジタルスチルカメラ、ビデオカメラ等の電子機器に用いられるCMOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor）イメージセンサ等の光検出装置（例えば、光検出装置100）の画素部100Aにおいてアレイ状に繰り返し配置される1つの画素（単位画素P）を構成するものである。図21は、図20に示した光検出素子3の要部（光電変換部70）の断面構成の一例を拡大して模式的に表したものである。画素部100Aでは、上記第1の実施の形態と同様に、例えば2行×2列で配置された4つの単位画素Pからなる画素ユニットが繰り返し単位となり、行方向と列方向とからなるアレイ状に繰り返し配置されている。

[0179] 本実施の形態の光検出素子3は、半導体基板30上に設けられた光電変換部70において、読み出し電極71Aおよび蓄積電極71Bからなる下部電極71と、絶縁層72と、酸化物半導体層73と、保護層74と、電位制御

層 7 5 と、光電変換層 7 6 と、上部電極 7 7 とがこの順に積層されたものである。

[0180] ここで、読み出し電極 7 1 A が、本開示の第 3 の実施の形態における「第 1 の電極」の一具体例に相当し、蓄積電極 7 1 B が、本開示の第 3 の実施の形態における「第 2 の電極」の一具体例に相当する。保護層 7 4 が、本開示の第 3 の実施の形態における「酸化物層」の一具体例に相当するものである。電位制御層 7 5 が、本開示の第 3 の実施の形態における「中間層」の一具体例に相当するものである。光電変換層 7 6 が、本開示の第 3 の実施の形態における「光電変換層」の一具体例に相当するものである。上部電極 7 7 が、本開示の第 3 の実施の形態における「第 3 の電極」の一具体例に相当するものである。

[0181] (5 - 1. 光検出素子の構成)

光検出素子 3 は、例えば、1 つの光電変換部 7 0 と、2 つの光電変換領域 3 2 B, 3 2 R とが縦方向に積層された、いわゆる縦方向分光型のものである。光電変換部 7 0 は、半導体基板 3 0 の裏面 (第 1 面 3 0 A) 側に設けられている。光電変換領域 3 2 B, 3 2 R は、半導体基板 3 0 内に埋め込み形成されており、半導体基板 3 0 の厚み方向に積層されている。

[0182] 光電変換部 7 0 と、光電変換領域 3 2 B, 3 2 R とは、互いに異なる波長域の光を選択的に検出して光電変換を行うものである。例えば、光電変換部 7 0 では、緑 (G) の色信号を取得する。光電変換領域 3 2 B, 3 2 R では、吸収係数の違いにより、それぞれ、青 (B) および赤 (R) の色信号を取得する。これにより、光検出素子 3 では、カラーフィルタを用いることなく一つの画素において複数種類の色信号を取得可能となっている。

[0183] なお、本実施の形態では、光電変換によって生じる電子と正孔との対 (励起子) のうち、電子を信号電荷として読み出す場合 (n 型半導体領域を光電変換層とする場合) について説明する。また、図中において、「p」「n」に付した「+ (プラス)」は、p 型または n 型の不純物濃度が高いことを表している。

[0184] 半導体基板30の表面（第2面30B）には、例えば、フローティングディフュージョン（浮遊拡散層）FD1（半導体基板30内の領域36B）、FD2（半導体基板30内の領域37C）、FD3（半導体基板30内の領域38C）と、転送トランジスタTr2、Tr3と、アンプトランジスタ（変調素子）AMPと、リセットトランジスタRSTと、選択トランジスタSELとが設けられている。半導体基板30の第2面30Bには、さらに、ゲート絶縁層33を介して多層配線層40が設けられている。多層配線層40は、例えば、配線層41、42、43が絶縁層44内に積層された構成を有している。半導体基板30の周辺部、即ち、画素部100Aの周囲の周辺領域1Bには、後述する垂直駆動回路111、カラム信号処理回路112、水平駆動回路113、出力回路114、制御回路115および入出力端子116等が設けられている。

[0185] なお、図面では、半導体基板30の第1面30A側を光入射側S1、第2面30B側を配線層側S2と表している。

[0186] 光電変換部70は、対向配置された下部電極71と上部電極77との間に、酸化物半導体層73、無機材料を用いて形成された保護層74、無機材料を用いて形成された電位制御層75および有機材料を用いて形成された光電変換層76が、下部電極71側からこの順に積層されている。詳細は後述するが、電位制御層75は、 $-1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} < N < 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有するものである。光電変換層76は、p型半導体およびn型半導体を含んで構成され、層内にバルクヘテロ接合構造を有する。バルクヘテロ接合構造は、p型半導体およびn型半導体が混ざり合うことで形成されたp/n接合面である。

[0187] 光電変換部70は、さらに、下部電極71と酸化物半導体層73との間に絶縁層72を有している。絶縁層72は、例えば、画素部100A全面に亘って設けられると共に、下部電極71を構成する読み出し電極71A上に開口22Hを有している。読み出し電極71Aは、この開口22Hを介して酸化物半導体層73と電氣的に接続されている。

- [0188] なお、図20では、酸化物半導体層73、保護層74、電位制御層75、光電変換層76および上部電極77が、光検出素子3毎に分離形成されている例を示したが、酸化物半導体層73、保護層74、電位制御層75、光電変換層76および上部電極77は、例えば、複数の光検出素子3に共通した連続層として設けられていてもよい。
- [0189] 半導体基板30の第1面30Aと下部電極71との間には、例えば、絶縁層28と、層間絶縁層29とが積層されている。絶縁層28は、固定電荷を有する層（固定電荷層）28Aと、絶縁性を有する誘電体層28Bとが、半導体基板30側からこの順に積層されている。
- [0190] 光電変換領域32B、32Rは、シリコン基板からなる半導体基板30において光の入射深さに応じて吸収される光の波長が異なることを利用して縦方向に光を分光することを可能としたものであり、それぞれ、半導体基板30の所定領域にpn接合を有している。
- [0191] 半導体基板30の第1面30Aと第2面30Bとの間には、貫通電極34が設けられている。貫通電極34は、読み出し電極71Aと電氣的に接続されており、光電変換部70は、貫通電極34を介して、アンプトランジスタAMPのゲートGampと、フローティングディフュージョンFD1を兼ねるリセットトランジスタRST（リセットトランジスタTr1rst）の一方のソース／ドレイン領域36Bに接続されている。これにより、光検出素子3では、半導体基板30の第1面30A側に設けられた光電変換部70で生じたキャリア（ここでは、電子）を、貫通電極34を介して半導体基板30の第2面30B側に良好に転送し、特性を高めることが可能となっている。
- [0192] 貫通電極34の下端は、配線層41内の配線（接続部41A）に接続されており、接続部41Aと、アンプトランジスタAMPのゲートGampとは、下部第1コンタクト45を介して接続されている。接続部41Aと、フローティングディフュージョンFD1（領域36B）とは、例えば、下部第2コンタクト46を介して接続されている。貫通電極34の上端は、例えば、

パッド部 39 A および上部第 1 コンタクト 39 C を介して読み出し電極 7 1 A に接続されている。

[0193] 光電変換部 7 0 の上方には、保護層 5 1 が設けられている。保護層 5 1 内には、例えば、画素部 1 0 0 A の周囲において上部電極 7 7 と周辺回路部 1 3 0 とを電氣的に接続する配線 5 2 や遮光膜 5 3 が設けられている。保護層 5 1 の上方には、さらに、平坦化層（図示せず）やオンチップレンズ 5 4 等の光学部材が配設されている。

[0194] 本実施の形態の光検出素子 3 では、光入射側 S 1 から光電変換部 7 0 に入射した光は、光電変換層 7 6 で吸収される。これによって生じた励起子は、光電変換層 7 6 を構成する電子供与体と電子受容体との界面に移動し、励起子分離、即ち、電子と正孔とに解離する。ここで発生したキャリア（電子および正孔）は、キャリアの濃度差による拡散や、陽極（例えば、上部電極 7 7）と陰極（例えば、下部電極 7 1）との仕事関数の差による内部電界によって、それぞれ異なる電極へ運ばれ、光電流として検出される。また、電子および正孔の輸送方向は、下部電極 7 1 と上部電極 7 7 との間に電位を印加することによっても制御することができる。

[0195] 以下、各部の構成や材料等について詳細に説明する。

[0196] 光電変換部 7 0 は、選択的な波長域（例えば、450 nm 以上 650 nm 以下）の一部または全部の波長域に対応する、例えば緑色光を吸収して、励起子を発生させる有機光電変換素子である。

[0197] 下部電極 7 1 は、例えば、層間絶縁層 2 9 上に並列配置された読み出し電極 7 1 A と蓄積電極 7 1 B とから構成されている。読み出し電極 7 1 A は、光電変換層 7 6 内で発生したキャリアをフローティングディフュージョン F D 1 に転送するためのものであり、例えば 2 行×2 列で配置された 4 つの単位画素 P からなる画素ユニット 1 a 毎に 1 つずつ設けられている。

[0198] 読み出し電極 7 1 A は、例えば、上部第 1 コンタクト 39 C、パッド部 39 A、貫通電極 3 4、接続部 4 1 A および下部第 2 コンタクト 4 6 を介してフローティングディフュージョン F D 1 に接続されている。

[0199] 蓄積電極 7 1 B は、光電変換層 7 6 内で発生したキャリアのうち、信号電荷として、例えば電子を酸化物半導体層 7 3 内に蓄積するためのものであり、画素毎にそれぞれ設けられている。蓄積電極 7 1 B は、単位画素 P 毎に、半導体基板 3 0 内に形成された光電変換領域 3 2 B, 3 2 R の受光面と正対して、これらの受光面を覆う領域に設けられている。蓄積電極 7 1 B は、読み出し電極 7 1 A よりも大きいことが好ましく、これにより、多くのキャリアを蓄積することができる。蓄積電極 7 1 B には、図 6 に示したように、例えば上部第 1 コンタクト 3 9 C および上部第 2 コンタクト 3 9 D 等の配線を介して電圧印加部 5 6 が接続されている。

[0200] 下部電極 7 1 は、例えば、光透過性を有する導電膜により構成されている。下部電極 7 1 は、4. 0 e V 以上 5. 5 e V 以下の仕事関数を有することが好ましい。このような下部電極 7 1 の構成材料としては、例えば、ドーパントとしてスズ (S n) を添加した In_2O_3 であるインジウム錫酸化物 (ITO) が挙げられる。その ITO 薄膜の結晶性は、結晶性が高くても、低く (アモルファスに近づく) てもよい。下部電極 7 1 の構成材料としては、上記以外にも、ドーパントを添加した酸化スズ (SnO_2) 系材料例えば、ドーパントとして S b を添加した ATO、ドーパントとしてフッ素を添加した FTO が挙げられる。また、酸化亜鉛 (ZnO) あるいはドーパントを添加してなる酸化亜鉛系材料を用いてもよい。ZnO 系材料としては、例えば、ドーパントとしてアルミニウム (A l) を添加したアルミニウム亜鉛酸化物 (AZO)、ガリウム (G a) を添加したガリウム亜鉛酸化物 (GZO)、ホウ素 (B) を添加したホウ素亜鉛酸化物およびインジウム (I n) を添加したインジウム亜鉛酸化物 (IZO) が挙げられる。更に、ドーパントとしてインジウムとガリウムを添加した亜鉛酸化物 (IGZO, In-GaZnO_4) を用いてもよい。加えて、下部電極 7 1 の構成材料としては、CuI、 InSbO_4 、 ZnMgO 、 CuInO_2 、 MgIn_2O_4 、CdO、 ZnSnO_3 または TiO_2 等を用いてもよいし、スピネル形酸化物や YbFe_2O_4 構造を有する酸化物を用いてもよい。

[0201] また、下部電極 7 1 に光透過性が不要である場合（例えば、上部電極 2 7 側から光が入射する場合）には、小さい仕事関数（例えば、 $\phi = 3.5 \text{ eV} \sim 4.5 \text{ eV}$ ）を有する単金属または合金を用いることができる。具体的には、アルカリ金属（例えば、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）およびカリウム（K）等）およびそのフッ化物または酸化物、アルカリ土類金属（例えば、マグネシウム（Mg）およびカルシウム（Ca）等）およびそのフッ化物または酸化物が挙げられる。この他、アルミニウム（Al）、Al-Si-Cu 合金、亜鉛（Zn）、錫（Sn）、タリウム（Tl）、Na-K 合金、Al-Li 合金、Mg-Ag 合金、In およびイッテリビウム（Yb）等の希土類金属、または、それらの合金が挙げられる。

[0202] 更に、下部電極 7 1 を構成する材料としては、白金（Pt）、金（Au）、パラジウム（Pd）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、アルミニウム（Al）、銀（Ag）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、銅（Cu）、チタン（Ti）、インジウム（In）、錫（Sn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）およびモリブデン（Mo）等の金属、または、それらの金属元素を含む合金、あるいは、それらの金属からなる導電性粒子、それらの金属を含む合金の導電性粒子、不純物を含有したポリシリコン、炭素系材料、酸化物半導体、カーボン・ナノ・チューブ、グラフェン等の導電性物質が挙げられる。この他、下部電極 7 1 を構成する材料としては、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ン酸 [PEDOT/ PSS] といった有機材料（導電性高分子）が挙げられる。また、上記材料をバインダー（高分子）に混合してペーストまたはインクとしたものを硬化させ、電極として用いてもよい。

[0203] 下部電極 7 1 は、上記材料からなる単層膜あるいは積層膜として形成することができる。下部電極 7 1 の積層方向の膜厚（以下、単に厚みとする）は、例えば 20 nm 以上 200 nm 以下であり、好ましくは 30 nm 以上 150 nm 以下である。

[0204] 絶縁層 7 2 は、蓄積電極 7 1 B と酸化物半導体層 7 3 とを電氣的に分離す

るためのものである。絶縁層 7 2 は、下部電極 7 1 を覆うように、例えば層間絶縁層 2 9 上に設けられている。絶縁層 7 2 には、下部電極 7 1 のうち、読み出し電極 7 1 A 上に開口 2 2 H が設けられており、この開口 2 2 H を介して、読み出し電極 7 1 A と酸化物半導体層 7 3 とが電氣的に接続されている。絶縁層 7 2 は、例えば、酸化シリコン (SiO_x)、窒化シリコン (SiN_x) および酸窒化シリコン (SiON) 等のうちの 1 種よりなる単層膜あるいは 2 種以上よりなる積層膜により構成されている。絶縁層 7 2 の厚みは、例えば、 $20\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ である。

[0205] 酸化物半導体層 7 3 は、光電変換層 7 6 で発生したキャリアを蓄積するためのものである。酸化物半導体層 7 3 は、例えば、インジウム (In)、ガリウム (Ga)、シリコン (Si)、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al) およびスズ (Sn) のうちの少なくとも 1 種類の元素を含む酸化物半導体材料を用いて形成することができる。本実施の形態では、光電変換層 7 6 で発生したキャリアのうち電子を信号電荷として用いる。このため、酸化物半導体層 7 3 は、 n 型の酸化物半導体材料を用いて形成することができる。具体的には、酸化物半導体層 7 3 の構成材料としては、 IGZO 、 Ga_2O_3 、 GZO 、 IZO 、 ITO 、 InGaAlO または InGaSiO 等が挙げられる。酸化物半導体層 7 3 の厚みは、例えば $10\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ である。

[0206] 保護層 7 4 は、酸化物半導体層 6 3 からの酸素の脱離を防ぐためのものである。保護層 7 4 は、例えば、シリコン (Si)、アルミニウム (Al)、タンタル (Ta)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、タングステン (W)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf)、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、ガリウム (Ga) およびマグネシウム (Mg) のうちの少なくとも 1 種類の元素を含む金属酸化物を用いて形成することができる。具体的には、保護層 7 4 の構成材料は、例えば、酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化チタン (TiO_2)、酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化タンタル (W_2O_3)、酸化ジルコニウム (

ZrO_2)、酸化ハフニウム (HfO_2)、酸化スカンジウム (Sc_2O_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化ガリウム (Ga_2O_3) および酸化マグネシウム (MgO) が挙げられる。

[0207] 電位制御層 75 は、上記のように光電変換層 76 の電位を制御するためのものである。具体的には、電位制御層 75 は、保護層 74 中の負の固定電荷による光電変換層 76 への影響を抑制するものであり、正孔を蓄積できるものである。電位制御層 75 は、 $-1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} < N < 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有するものである。図 22 は、図 21 に A-A 線で示した、蓄積電極 71B の上方に積層された絶縁層 72、酸化物半導体層 73、保護層 74、電位制御層 75、光電変換層 76 および上部電極 77 のエネルギー準位の一例を表したものである。真空準位をゼロ基準として、真空準位に近いほどエネルギーが高い（浅い）と定義し、電位制御層 75 に含まれる無機材料の伝導帯エネルギーを E_{PC}^C 、光電変換層 76 に含まれる正孔輸送材料の LUMO のエネルギーを E_{iLUMO} 、保護層 74 の伝導帯エネルギーを E_{OX}^C とした場合、 $E_{PC}^C > E_{iLUMO}$ 、且つ、 $E_{PC}^C > E_{OX}^C$ を満たすことが好ましい。これにより、光電変換層 76 には積層方向（Z 軸方向）に電界が印加されるようになり、図 22 に示したようにポテンシャル勾配が形成される。

[0208] 電位制御層 75 は、例えば、窒化シリコン (Si_3N_4)、酸化シリコン (SiO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化ルテチウム (Lu_2O_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化ゲルマニウム (GeO_2)、酸化ストロンチウム (SrO) および酸化ニオブ (Nb_2O_5) を用いて形成することができる。表 1 は、上記酸化物のバンドギャップ、電子親和力および固定電荷量をまとめたものである。

[0209]

[表1]

材料	バンドギャップ [eV]	電子親和力 [eV]	固定電荷量 [cm ⁻²]
Si ₃ N ₄	5.3	2.0	1.3×10^{11}
SiO ₂	9.0	0.1	0.8×10^{11}
La ₂ O ₃	6.0	2.0	2.1×10^{11}
Lu ₂ O ₃	5.5	2.0	2.0×10^{11}
Y ₂ O ₃	6.0	2.0	1.0×10^{11}
GeO ₂	5.8	2.2	0.2×10^{11}
SrO	5.3	1.0	2.5×10^{11}
Nb ₂ O ₅	3.4	4.5	1.7×10^{11}

[0210] この他、例えば、酸化チタン (T i O₂) または酸化シリコン (S i O₂) を含む保護層 7 4 の表面を窒化した窒化物層を電位制御層 7 5 として用いることができる。

[0211] 電位制御層 7 5 の厚みは、例えば、2 n m 以下であることが好ましい。これにより、電位制御層 7 5 をトンネル酸化膜としてキャリアを取り出すことができる。

[0212] 光電変換層 7 6 は、少なくとも可視光領域から近赤外領域に含まれる所定の波長を、例えば 6 0 % 以上吸収して電荷分離するものである。光電変換層 7 6 は、例えば、4 0 0 n m 以上 1 3 0 0 n m 未満の可視光領域および近赤外光領域の一部または全ての波長の光を吸収する。光電変換層 7 6 は、例えば、p 型半導体または n 型半導体として機能する有機材料を 2 種以上含んで構成されており、層内に、p 型半導体と n 型半導体との接合面 (p / n 接合面) を有している。この他、光電変換層 7 6 は、p 型半導体からなる層 (p 型半導体層) と n 型半導体からなる層 (n 型半導体層) との積層構造 (p 型半導体層 / n 型半導体層) や、p 型半導体層と、p 型半導体と n 型半導体との混合層 (バルクヘテロ層) との積層構造 (p 型半導体層 / バルクヘテロ層

）、あるいは、 n 型半導体層とバルクヘテロ層との積層構造（ n 型半導体層／バルクヘテロ層）としてもよい。また、 p 型半導体と n 型半導体との混合層（バルクヘテロ層）のみで形成してもよい。

[0213] p 型半導体は、相対的に電子供与体として機能する正孔輸送材料であり、 n 型半導体は、相対的に電子受容体として機能する電子輸送材料である。光電変換層76は、光を吸収した際に生じる励起子（電子正孔対）が電子と正孔とに分離する場を提供するものであり、具体的には、電子正孔対は、電子供与体と電子受容体との界面（ p/n 接合面）において電子と正孔とに分離する。

[0214] p 型半導体としては、例えば、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、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、キナクリドン誘導体、チオフェン誘導体、チエノチオフェン誘導体、ベンゾチオフェン誘導体、ベンゾチエノベンゾチオフェン（BTBT）誘導体、ジナフトチエノチオフェン（DN TT）誘導体、ジアントラセノチエノチオフェン（DAT T）誘導体、ベンゾビスベンゾチオフェン（BBBT）誘導体、チエノビスベンゾチオフェン（TBBT）誘導体、ジベンゾチエノビスベンゾチオフェン（DBTBT）誘導体、ジチエノベンゾジチオフェン（DTBDT）誘導体、ジベンゾチエノジチオフェン（DBTDT）誘導体、ベンゾジチオフェン（BDT）誘導体、ナフトジチオフェン（NDT）誘導体、アントラセノジチオフェン（ADT）誘導体、テトラセノジチオフェン（TDT）誘導体およびペンタセノジチオフェン（PDT）誘導体に代表されるチエノアセン系材料が挙げられる。この他、 p 型半導体としては、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、ピセン誘導体、クリセン誘導体、例えば、フルオランテン誘導体、フタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、サブポルフィラジン誘導体、複素環化合物を配位子とする金属錯体、ポリチオフェン誘導体、ポリベンゾチアジアゾール誘導体およびポリフルオレン誘導体等が挙げられる。

[0215] n 型半導体としては、例えば、フラーレン C_{60} 、フラーレン C_{70} 、フラー

レンC₇₄等の高次フラレンや内包フラレン等に代表されるフラレンおよびその誘導体が挙げられる。フラレン誘導体に含まれる置換基としては、例えば、ハロゲン原子、直鎖または分岐もしくは環状のアルキル基またはフェニル基、直鎖または縮環した芳香族化合物を有する基、ハロゲン化物を有する基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、アリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルフィド基、アルキルスルフィド基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボニル基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、カルコゲン化物を有する基、ホスフィン基、ホスホン基およびこれらの誘導体が挙げられる。具体的なフラレン誘導体としては、例えば、フラレンフッ化物やPCBMフラレン化合物、フラレン多量体等が挙げられる。その他、*n*型半導体としては、*p*型半導体よりもHOMO準位およびLUMO準位が低い（深い）有機半導体や光透過性を有する無機金属酸化物が挙げられる。

[0216] *n*型の有機半導体としては、例えば、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含有する複素環化合物が挙げられる。具体的には、例えば、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、イソキノリン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、フェナントロリン誘導体、テトラゾール誘導体、ピラゾール誘導体、イミダゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、サブポリフィラジン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリベンゾチアジアゾール誘導体、ポリフルオレン誘導体等を分子骨格の一部に有する有機分子、有機金属錯体や

サブフタロシアニン誘導体、キナクリドン誘導体、シアニン誘導体およびメロシアニン誘導体が挙げられる。

[0217] 光電変換層 76 は、p 型半導体および n 型半導体の他に、さらに、所定の波長域の光を吸収する一方、他の波長域の光を透過させる有機材料、所謂色素材料を含んでいてもよい。光電変換層 76 を p 型半導体、n 型半導体および色素材料の 3 種類の有機材料を用いて形成する場合には、p 型半導体および n 型半導体は、可視光領域において光透過性を有する材料であることが好ましい。これにより、光電変換層 76 では、色素材料が吸収する波長域の光が選択的に光電変換させるようになる。

[0218] 光電変換層 76 は、例えば 10 nm 以上 500 nm 以下の厚みを有し、好ましくは、100 nm 以上 400 nm 以下の厚みを有している。

[0219] 上部電極 77 は、下部電極 11 と同様に、例えば、光透過性を有する導電膜により構成されている。上部電極 77 の構成材料としては、例えば、ドーパントとしてスズ (Sn) を添加した In_2O_3 であるインジウム錫酸化物 (ITO) が挙げられる。その ITO 薄膜の結晶性は、結晶性が高くても、低く (アモルファスに近づく) てもよい。下部電極 11 の構成材料としては、上記以外にも、ドーパントを添加した酸化スズ (SnO_2) 系材料例えば、ドーパントとして Sb を添加した ATO、ドーパントとしてフッ素を添加した FTO が挙げられる。また、酸化亜鉛 (ZnO) あるいはドーパントを添加してなる酸化亜鉛系材料を用いてもよい。ZnO 系材料としては、例えば、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)、ガリウム (Ga) を添加したガリウム亜鉛酸化物 (GZO)、ホウ素 (B) を添加したホウ素亜鉛酸化物およびインジウム (In) を添加したインジウム亜鉛酸化物 (IZO) が挙げられる。さらにドーパントとしてインジウムとガリウムを添加した亜鉛酸化物 (IGZO, In-Ga-Zn-O_4) を用いてもよい。加えて、下部電極 11 の構成材料としては、CuI、 InSbO_4 、 ZnMgO 、 CuInO_2 、 MgIn_2O_4 、CdO、 ZnSnO_3 または TiO_2 等を用いてもよいし、スピネル形酸化物や YbFe_2O_4 構

造を有する酸化物を用いてもよい。

[0220] また、上部電極 77 に光透過性が不要である場合には、大きい仕事関数（例えば、 $\phi = 4.5 \text{ eV} \sim 5.5 \text{ eV}$ ）を有する単金属または合金を用いることができる。具体的には、例えば、Au、Ag、Cr、Ni、Pd、Pt、Fe、イリジウム（Ir）、ゲルマニウム（Ge）、オスミウム（Os）、レニウム（Re）、テルル（Te）およびそれらの合金が挙げられる。

[0221] 更に、上部電極 77 を構成する材料としては、Pt、Au、Pd、Cr、Ni、Al、Ag、Ta、W、Cu、Ti、In、Sn、Fe、Co および Mo 等の金属、または、それらの金属元素を含む合金、あるいは、それらの金属からなる導電性粒子、それらの金属を含む合金の導電性粒子、不純物を含有したポリシリコン、炭素系材料、酸化物半導体、カーボン・ナノ・チューブ、グラフェン等の導電性物質が挙げられる。この他、上部電極 77 を構成する材料としては、PEDOT/PSS といった有機材料（導電性高分子）が挙げられる。また、上記材料をバインダー（高分子）に混合してペーストまたはインクとしたものを硬化させ、電極として用いてもよい。

[0222] 上部電極 77 は、上記材料からなる単層膜あるいは積層膜として形成することができる。上部電極 77 の厚みは、例えば 20 nm 以上 200 nm 以下であり、好ましくは 30 nm 以上 150 nm 以下である。

[0223] なお、光電変換部 70 は、下部電極 71 と光電変換層 76 との間および光電変換層 76 と上部電極 77 との間に他の層が設けられていてもよい。例えば、光電変換部 70 は、光電変換層 76 と上部電極 77 との間に、正孔ブロッキング膜を兼ねるバッファ層や仕事関数調整層等を設けるようにしてもよい。また、光電変換層 76 は、例えば、p 型ブロッキング層、p 型半導体および n 型半導体を含む層（i 層）および n 型ブロッキング層が積層された p-i-n バルクヘテロ構造としてもよい。

[0224] （5-2. 作用・効果）

本実施の形態の光検出素子 3 は、保護層 74 と光電変換層 76 との間に、 $-1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} < N < 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有する電位制

御層 7 5 を設けるようにした。電位制御層 7 5 は正孔を蓄積できるものであり、保護層 7 4 中の負の固定電荷による光電変換層 2 6 への影響を抑制する。これにより、光電変換層 7 6 に対して積層方向に電界を印加できるようになり、図 2 2 に示したように、光電変換層 7 6 に対して積層方向にポテンシャル勾配が形成されるようになる。

[0225] 以上により、本実施の形態の光検出素子 3 では、信頼性と高い電子輸送特性との両立することが可能となる。

[0226] < 6. 第 4 の実施の形態 >

図 2 3 は、本開示の第 4 の実施の形態に係る光検出素子（光検出素子 4）の断面構成を表したものである。光検出素子 4 は、例えば、デジタルスチルカメラ、ビデオカメラ等の電子機器に用いられる CMOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor）イメージセンサ等の光検出装置（例えば、光検出装置 1 0 0）の画素部 1 0 0 A においてアレイ状に繰り返し配置される 1 つの画素（単位画素 P）を構成するものである。図 2 4 は、図 2 3 に示した光検出素子 4 の要部（光電変換部 8 0）の断面構成の一例を拡大して模式的に表したものである。画素部 1 0 0 A では、上記第 1 の実施の形態と同様に、例えば 2 行×2 列で配置された 4 つの単位画素 P からなる画素ユニットが繰り返し単位となり、行方向と列方向とからなるアレイ状に繰り返し配置されている。

[0227] 本実施の形態の光検出素子 4 は、半導体基板 3 0 上に設けられた光電変換部 8 0 において、読み出し電極 8 1 A および蓄積電極 8 1 B からなる下部電極 8 1 と、絶縁層 8 2 と、酸化物半導体層 8 3 と、保護層 8 4 と、電界発生層 8 5 と、光電変換層 8 6 と、上部電極 8 7 とがこの順に積層されたものである。

[0228] ここで、読み出し電極 8 1 A が、本開示の第 4 の実施の形態における「第 1 の電極」の一具体例に相当し、蓄積電極 8 1 B が、本開示の第 4 の実施の形態における「第 2 の電極」の一具体例に相当する。電界発生層 8 5 が、本開示の第 4 の実施の形態における「中間層」の一具体例に相当するものであ

る。光電変換層 8 6 が、本開示の第 4 の実施の形態における「光電変換層」の一具体例に相当するものである。上部電極 8 7 が、本開示の第 4 の実施の形態における「第 3 の電極」の一具体例に相当するものである。

[0229] (6-1. 光検出素子の構成)

光検出素子 4 は、例えば、1つの光電変換部 8 0 と、2つの光電変換領域 3 2 B, 3 2 R とが縦方向に積層された、いわゆる縦方向分光型のものである。光電変換部 8 0 は、半導体基板 3 0 の裏面（第 1 面 3 0 A）側に設けられている。光電変換領域 3 2 B, 3 2 R は、半導体基板 3 0 内に埋め込み形成されており、半導体基板 3 0 の厚み方向に積層されている。

[0230] 光電変換部 8 0 と、光電変換領域 3 2 B, 3 2 R とは、互いに異なる波長域の光を選択的に検出して光電変換を行うものである。例えば、光電変換部 8 0 では、緑（G）の色信号を取得する。光電変換領域 3 2 B, 3 2 R では、吸収係数の違いにより、それぞれ、青（B）および赤（R）の色信号を取得する。これにより、光検出素子 4 では、カラーフィルタを用いることなく一つの画素において複数種類の色信号を取得可能となっている。

[0231] なお、本実施の形態では、光電変換によって生じる電子と正孔との対（励起子）のうち、電子を信号電荷として読み出す場合（n 型半導体領域を光電変換層とする場合）について説明する。また、図中において、「p」「n」に付した「+（プラス）」は、p 型または n 型の不純物濃度が高いことを表している。

[0232] 半導体基板 3 0 の表面（第 2 面 3 0 B）には、例えば、フローティングディフュージョン（浮遊拡散層）F D 1（半導体基板 3 0 内の領域 3 6 B），F D 2（半導体基板 3 0 内の領域 3 7 C），F D 3（半導体基板 3 0 内の領域 3 8 C）と、転送トランジスタ T r 2, T r 3 と、アンプトランジスタ（変調素子）A M P と、リセットトランジスタ R S T と、選択トランジスタ S E L とが設けられている。半導体基板 3 0 の第 2 面 3 0 B には、さらに、ゲート絶縁層 3 3 を介して多層配線層 4 0 が設けられている。多層配線層 4 0 は、例えば、配線層 4 1, 4 2, 4 3 が絶縁層 4 4 内に積層された構成を有

している。半導体基板 30 の周辺部、即ち、画素部 100A の周囲の周辺領域 1B には、後述する垂直駆動回路 111、カラム信号処理回路 112、水平駆動回路 113、出力回路 114、制御回路 115 および入出力端子 116 等が設けられている。

[0233] なお、図面では、半導体基板 30 の第 1 面 30A 側を光入射側 S1、第 2 面 30B 側を配線層側 S2 と表している。

[0234] 光電変換部 80 は、対向配置された下部電極 81 と上部電極 87 との間に、酸化物半導体層 83、無機材料を用いて形成された保護層 84、有機材料を用いて形成された電界発生層 85 および有機材料を用いて形成された光電変換層 86 が、下部電極 81 側からこの順に積層されている。詳細は後述するが、電界発生層 85 は、電子供与性基を有する有機材料を用いて形成されたものである。光電変換層 86 は、p 型半導体および n 型半導体を含んで構成され、層内にバルクヘテロ接合構造を有する。バルクヘテロ接合構造は、p 型半導体および n 型半導体が混ざり合うことで形成された p/n 接合面である。

[0235] 光電変換部 80 は、さらに、下部電極 81 と酸化物半導体層 83 との間に絶縁層 82 を有している。絶縁層 82 は、例えば、画素部 100A 全面に亘って設けられると共に、下部電極 81 を構成する読み出し電極 81A 上に開口 22H を有している。読み出し電極 81A は、この開口 22H を介して酸化物半導体層 83 と電氣的に接続されている。

[0236] なお、図 23 では、酸化物半導体層 83、保護層 84、電界発生層 85、光電変換層 86 および上部電極 87 が、光検出素子 4 毎に分離形成されている例を示したが、酸化物半導体層 83、保護層 84、電界発生層 85、光電変換層 86 および上部電極 87 は、例えば、複数の光検出素子 4 に共通した連続層として設けられていてもよい。

[0237] 半導体基板 30 の第 1 面 30A と下部電極 81 との間には、例えば、絶縁層 28 と、層間絶縁層 29 とが積層されている。絶縁層 28 は、固定電荷を有する層（固定電荷層）28A と、絶縁性を有する誘電体層 28B とが、半

導体基板 30 側からこの順に積層されている。

[0238] 光電変換領域 32B, 32R は、シリコン基板からなる半導体基板 30 において光の入射深さに応じて吸収される光の波長が異なることを利用して縦方向に光を分光することを可能としたものであり、それぞれ、半導体基板 30 の所定領域に p n 接合を有している。

[0239] 半導体基板 30 の第 1 面 30A と第 2 面 30B との間には、貫通電極 34 が設けられている。貫通電極 34 は、読み出し電極 81A と電氣的に接続されており、光電変換部 80 は、貫通電極 34 を介して、アンプトランジスタ AMP のゲート Gamp と、フローティングディフュージョン FD1 を兼ねるリセットトランジスタ RST (リセットトランジスタ Tr1rst) の一方のソース／ドレイン領域 36B に接続されている。これにより、光検出素子 4 では、半導体基板 30 の第 1 面 30A 側に設けられた光電変換部 80 で生じたキャリア（ここでは、電子）を、貫通電極 34 を介して半導体基板 30 の第 2 面 30B 側に良好に転送し、特性を高めることが可能となっている。

[0240] 貫通電極 34 の下端は、配線層 41 内の配線（接続部 41A）に接続されており、接続部 41A と、アンプトランジスタ AMP のゲート Gamp とは、下部第 1 コンタクト 45 を介して接続されている。接続部 41A と、フローティングディフュージョン FD1（領域 36B）とは、例えば、下部第 2 コンタクト 46 を介して接続されている。貫通電極 34 の上端は、例えば、パッド部 39A および上部第 1 コンタクト 39C を介して読み出し電極 81A に接続されている。

[0241] 光電変換部 80 の上方には、保護層 51 が設けられている。保護層 51 内には、例えば、画素部 100A の周囲において上部電極 87 と周辺回路部 130 とを電氣的に接続する配線 52 や遮光膜 53 が設けられている。保護層 51 の上方には、さらに、平坦化層（図示せず）やオンチップレンズ 54 等の光学部材が配設されている。

[0242] 本実施の形態の光検出素子 4 では、光入射側 S1 から光電変換部 80 に入

射した光は、光電変換層 8 6 で吸収される。これによって生じた励起子は、光電変換層 8 6 を構成する電子供与体と電子受容体との界面に移動し、励起子分離、即ち、電子と正孔とに解離する。ここで発生したキャリア（電子および正孔）は、キャリアの濃度差による拡散や、陽極（例えば、上部電極 8 7）と陰極（例えば、下部電極 8 1）との仕事関数の差による内部電界によって、それぞれ異なる電極へ運ばれ、光電流として検出される。また、電子および正孔の輸送方向は、下部電極 8 1 と上部電極 8 7 との間に電位を印加することによっても制御することができる。

[0243] 以下、各部の構成や材料等について詳細に説明する。

[0244] 光電変換部 8 0 は、選択的な波長域（例えば、450 nm 以上 650 nm 以下）の一部または全部の波長域に対応する、例えば緑色光を吸収して、励起子を発生させる有機光電変換素子である。

[0245] 下部電極 8 1 は、例えば、層間絶縁層 2 9 上に並列配置された読み出し電極 8 1 A と蓄積電極 8 1 B とから構成されている。読み出し電極 8 1 A は、光電変換層 8 6 内で発生したキャリアをフローティングディフュージョン F D 1 に転送するためのものであり、例えば 2 行×2 列で配置された 4 つの単位画素 P からなる画素ユニット 1 a 毎に 1 つずつ設けられている。

[0246] 読み出し電極 8 1 A は、例えば、上部第 1 コンタクト 3 9 C、パッド部 3 9 A、貫通電極 3 4、接続部 4 1 A および下部第 2 コンタクト 4 6 を介してフローティングディフュージョン F D 1 に接続されている。

[0247] 蓄積電極 8 1 B は、光電変換層 8 6 内で発生したキャリアのうち、信号電荷として、例えば電子を酸化物半導体層 8 3 内に蓄積するためのものであり、画素毎にそれぞれ設けられている。蓄積電極 8 1 B は、単位画素 P 毎に、半導体基板 3 0 内に形成された光電変換領域 3 2 B、3 2 R の受光面と正対して、これらの受光面を覆う領域に設けられている。蓄積電極 8 1 B は、読み出し電極 8 1 A よりも大きいことが好ましく、これにより、多くのキャリアを蓄積することができる。蓄積電極 8 1 B には、図 6 に示したように、例えば上部第 1 コンタクト 3 9 C および上部第 2 コンタクト 3 9 D 等の配線を

介して電圧印加部56が接続されている。

[0248] 下部電極81は、例えば、光透過性を有する導電膜により構成されている。下部電極81は、4.0 eV以上5.5 eV以下の仕事関数を有することが好ましい。このような下部電極81の構成材料としては、例えば、ドーパントとしてスズ(Sn)を添加した In_2O_3 であるインジウム錫酸化物(ITO)が挙げられる。そのITO薄膜の結晶性は、結晶性が高くても、低く(アモルファスに近づく)てもよい。下部電極81の構成材料としては、上記以外にも、ドーパントを添加した酸化スズ(SnO_2)系材料例えば、ドーパントとしてSbを添加したATO、ドーパントとしてフッ素を添加したFTOが挙げられる。また、酸化亜鉛(ZnO)あるいはドーパントを添加してなる酸化亜鉛系材料を用いてもよい。 ZnO 系材料としては、例えば、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)、ガリウム(Ga)を添加したガリウム亜鉛酸化物(GZO)、ホウ素(B)を添加したホウ素亜鉛酸化物およびインジウム(In)を添加したインジウム亜鉛酸化物(IZO)が挙げられる。更に、ドーパントとしてインジウムとガリウムを添加した亜鉛酸化物(IGZO, In-Ga-ZnO_4)を用いてもよい。加えて、下部電極81の構成材料としては、 CuI 、 InSbO_4 、 ZnMgO 、 CuInO_2 、 MgIn_2O_4 、 CdO 、 ZnSnO_3 または TiO_2 等を用いてもよいし、スピネル形酸化物や YbFe_2O_4 構造を有する酸化物を用いてもよい。

[0249] また、下部電極81に光透過性が不要である場合(例えば、上部電極27側から光が入射する場合)には、小さい仕事関数(例えば、 $\phi = 3.5 \text{ eV} \sim 4.5 \text{ eV}$)を有する単金属または合金を用いることができる。具体的には、アルカリ金属(例えば、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)およびカリウム(K)等)およびそのフッ化物または酸化物、アルカリ土類金属(例えば、マグネシウム(Mg)およびカルシウム(Ca)等)およびそのフッ化物または酸化物が挙げられる。この他、アルミニウム(Al)、Al-Si-Cu合金、亜鉛(Zn)、錫(Sn)、タリウム(Tl)、Na-K

合金、Al-Li合金、Mg-Ag合金、Inおよびイッテリビウム（Yb）等の希土類金属、または、それらの合金が挙げられる。

[0250] 更に、下部電極81を構成する材料としては、白金（Pt）、金（Au）、パラジウム（Pd）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、アルミニウム（Al）、銀（Ag）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、銅（Cu）、チタン（Ti）、インジウム（In）、錫（Sn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）およびモリブデン（Mo）等の金属、または、それらの金属元素を含む合金、あるいは、それらの金属からなる導電性粒子、それらの金属を含む合金の導電性粒子、不純物を含有したポリシリコン、炭素系材料、酸化物半導体、カーボン・ナノ・チューブ、グラフェン等の導電性物質が挙げられる。この他、下部電極81を構成する材料としては、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ン酸〔PEDOT／PSS〕といった有機材料（導電性高分子）が挙げられる。また、上記材料をバインダー（高分子）に混合してペーストまたはインクとしたものを硬化させ、電極として用いてもよい。

[0251] 下部電極81は、上記材料からなる単層膜あるいは積層膜として形成することができる。下部電極81の積層方向の膜厚（以下、単に厚みとする）は、例えば20nm以上200nm以下であり、好ましくは30nm以上150nm以下である。

[0252] 絶縁層82は、蓄積電極81Bと酸化物半導体層83とを電氣的に分離するためのものである。絶縁層82は、下部電極81を覆うように、例えば層間絶縁層29上に設けられている。絶縁層82には、下部電極81のうち、読み出し電極81A上に開口22Hが設けられており、この開口22Hを介して、読み出し電極81Aと酸化物半導体層83とが電氣的に接続されている。絶縁層82は、例えば、酸化シリコン（SiO_x）、窒化シリコン（SiN_x）および酸窒化シリコン（SiON）等のうちの1種よりなる単層膜あるいは2種以上よりなる積層膜により構成されている。絶縁層82の厚みは、例えば、20nm～500nmである。

- [0253] 酸化物半導体層 83 は、光電変換層 86 で発生したキャリアを蓄積するためのものである。酸化物半導体層 83 は、例えば、インジウム (In)、ガリウム (Ga)、シリコン (Si)、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al) およびスズ (Sn) のうちの少なくとも 1 種類の元素を含む酸化物半導体材料を用いて形成することができる。本実施の形態では、光電変換層 86 で発生したキャリアのうち電子を信号電荷として用いる。このため、酸化物半導体層 83 は、n 型の酸化物半導体材料を用いて形成することができる。具体的には、酸化物半導体層 83 の構成材料としては、 InGaZnO 、 Ga_2O_3 、 GaZnO 、 InZnO 、 InTO 、 InGaAlO または InGaSiO 等が挙げられる。酸化物半導体層 83 の厚みは、例えば $10\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ である。
- [0254] 保護層 84 は、酸化物半導体層 63 からの酸素の脱離を防ぐためのものである。保護層 84 は、例えば、タンタル (Ta)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、タングステン (W)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf)、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、ガリウム (Ga) およびマグネシウム (Mg) のうちの少なくとも 1 種類の元素を含む金属酸化物を用いて形成することができる。具体的には、保護層 84 の構成材料は、例えば、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化チタン (TiO_2)、酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化タンタル (W_2O_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ハフニウム (HfO_2)、酸化スカンジウム (Sc_2O_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化ガリウム (Ga_2O_3) および酸化マグネシウム (MgO) が挙げられる。
- [0255] 電界発生層 85 は、光電変換層 86 の電位を制御するためのものである。具体的には、電界発生層 85 は、保護層 84 中の負の固定電荷による光電変換層 86 への影響を抑制するものであり、正孔を蓄積できるものである。図 25 は、図 24 に A-A 線で示した、蓄積電極 81B の上方に積層された絶縁層 82、酸化物半導体層 83、保護層 84、電界発生層 85、光電変換層 86 および上部電極 87 のエネルギー準位の一例を表したものである。電界

発生層 85 は、電界発生層 85 に含まれる有機材料の HOMO のエネルギーを E_{NB}^{HOMO} 、下部電極 81 の仕事関数を WF とした場合に $|E_{NB}^{HOMO}| \leq WF$ を満たす有機材料を用いて形成されている。これにより、保護層 84 中の負の固定電荷による光電変換層 86 への影響を解消し、光電変換層 86 には積層方向（Z 軸方向）に電界が印加されるようになり、図 25 に示したようにポテンシャル勾配が形成される。更に、真空準位をシフトさせることにより光電変換層 86 の内部電界を増大することができる。

[0256] 更に、下部電極 81、酸化物半導体層 83、電界発生層 85 および光電変換層 86 のそれぞれの仕事関数、伝導帯、HOMO および LUMO は、以下の関係式（2）～（4）を満たすことが好ましい。

（数 2） $| \text{電界発生層の LUMO} | < | \text{光電変換層の LUMO} | < | \text{電界発生層の HOMO} | < | \text{光電変換層の HOMO} | \quad \dots (2)$

（数 3） $0 < | \text{電界発生層の HOMO} | - | \text{光電変換層の LUMO} | < 1 \quad \dots (3)$

（数 4） $| \text{電界発生層の HOMO} | < | \text{酸化物半導体の伝導帯} | \quad \dots (4)$

[0257] なお、本技術は後述する下部電極 81 が単位画素 P 毎に 1 つずつ設けられ、絶縁層 82、酸化物半導体層 83 および保護層 84 が省略された光検出素子 8A～8D にも適用することができる。その場合には、電界発生層 85 は、下記関係式（5）を満たすことが好ましい。

（数 5） $| \text{電界発生層の HOMO} | < | \text{下部電極の仕事関数} | \quad \dots (5)$

[0258] 上記関係を満たす有機材料としては、電子供与性基を有する有機材料が挙げられる。具体的な電子供与性基としては、例えば、ヒドロキシ基、メトキ

シ基、アミノ基、アセチルアミノ基、ジメチルアミノ基およびピリジル基が挙げられる。具体的な有機材料としては、例えば、上記電子供与性基を有するベンゾチアジアゾール、テトラキスジメチルアミン、ベンゾイミダゾール、有機ルテニウム錯体およびそれらの誘導体が挙げられる。電界発生層85の厚みは、例えば1 nm以上30 nm以下とすることが好ましい。

[0259] 光電変換層86は、少なくとも可視光領域から近赤外領域に含まれる所定の波長を、例えば60%以上吸収して電荷分離するものである。光電変換層86は、例えば、400 nm以上1300 nm未満の可視光領域および近赤外光領域の一部または全ての波長の光を吸収する。光電変換層86は、例えば、p型半導体またはn型半導体として機能する有機材料を2種以上含んで構成されており、層内に、p型半導体とn型半導体との接合面（p/n接合面）を有している。この他、光電変換層86は、p型半導体からなる層（p型半導体層）とn型半導体からなる層（n型半導体層）との積層構造（p型半導体層/n型半導体層）や、p型半導体層と、p型半導体とn型半導体との混合層（バルクヘテロ層）との積層構造（p型半導体層/バルクヘテロ層）、あるいは、n型半導体層とバルクヘテロ層との積層構造（n型半導体層/バルクヘテロ層）としてもよい。また、p型半導体とn型半導体との混合層（バルクヘテロ層）のみで形成してもよい。

[0260] p型半導体は、相対的に電子供与体として機能する正孔輸送材料であり、n型半導体は、相対的に電子受容体として機能する電子輸送材料である。光電変換層86は、光を吸収した際に生じる励起子（電子正孔対）が電子と正孔とに分離する場を提供するものであり、具体的には、電子正孔対は、電子供与体と電子受容体との界面（p/n接合面）において電子と正孔とに分離する。

[0261] p型半導体としては、例えば、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、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体、ペンタセン誘導体、キナクリドン誘導体、チオフェン誘導体、チエノチオフェン誘導体、ベンゾチオフェン誘導体、ベンゾチエノベンゾチオフェン（

B T B T) 誘導体、ジナフトチエノチオフェン (D N T T) 誘導体、ジアントラセノチエノチオフェン (D A T T) 誘導体、ベンゾビスベンゾチオフェン (B B B T) 誘導体、チエノビスベンゾチオフェン (T B B T) 誘導体、ジベンゾチエノビスベンゾチオフェン (D B T B T) 誘導体、ジチエノベンゾジチオフェン (D T B D T) 誘導体、ジベンゾチエノジチオフェン (D B T D T) 誘導体、ベンゾジチオフェン (B D T) 誘導体、ナフトジチオフェン (N D T) 誘導体、アントラセノジチオフェン (A D T) 誘導体、テトラセノジチオフェン (T D T) 誘導体およびペンタセノジチオフェン (P D T) 誘導体に代表されるチエノアセン系材料が挙げられる。この他、p 型半導体としては、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、ピセン誘導体、クリセン誘導体、例えば、フルオランテン誘導体、フタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、サブポルフィラジン誘導体、複素環化合物を配位子とする金属錯体、ポリチオフェン誘導体、ポリベンゾチアジアゾール誘導体およびポリフルオレン誘導体等が挙げられる。

[0262] n 型半導体としては、例えば、フラーレン C_{60} 、フラーレン C_{70} 、フラーレン C_{74} 等の高次フラーレンや内包フラーレン等に代表されるフラーレンおよびその誘導体が挙げられる。フラーレン誘導体に含まれる置換基としては、例えば、ハロゲン原子、直鎖または分岐もしくは環状のアルキル基またはフェニル基、直鎖または縮環した芳香族化合物を有する基、ハロゲン化物を有する基、パーシャルフルオロアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリルアルキル基、シリルアルコキシ基、アリールシリル基、アリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルフィド基、アルキルスルフィド基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、カルボニル基、カルボキシ基、カルボキソアミド基、カルボアルコキシ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、カルコゲン化物を有する基、ホスフィン基、ホスホン基およびこれらの誘導体が挙げられる。具体的なフラーレン誘導体としては、例えば、フラーレンフ

ッ化合物やPCBMフラーレン化合物、フラーレン多量体等が挙げられる。この他、*n*型半導体としては、*p*型半導体よりもHOMO準位およびLUMO準位が低い（深い）有機半導体や光透過性を有する無機金属酸化物が挙げられる。

[0263] *n*型の有機半導体としては、例えば、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含有する複素環化合物が挙げられる。具体的には、例えば、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、イソキノリン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、フェナントロリン誘導体、テトラゾール誘導体、ピラゾール誘導体、イミダゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、サブポルフィラジン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリベンゾチアジアゾール誘導体、ポリフルオレン誘導体等を分子骨格の一部に有する有機分子、有機金属錯体やサブフタロシアニン誘導体、キナクリドン誘導体、シアニン誘導体およびメロシアニン誘導体が挙げられる。

[0264] 光電変換層86は、*p*型半導体および*n*型半導体の他に、さらに、所定の波長域の光を吸収する一方、他の波長域の光を透過させる有機材料、所謂色素材料を含んでいてもよい。光電変換層86を*p*型半導体、*n*型半導体および色素材料の3種類の有機材料を用いて形成する場合には、*p*型半導体および*n*型半導体は、可視光領域において光透過性を有する材料であることが好ましい。これにより、光電変換層86では、色素材料が吸収する波長域の光が選択的に光電変換させるようになる。

[0265] 光電変換層86は、例えば10nm以上500nm以下の厚みを有し、好ましくは、100nm以上400nm以下の厚みを有している。

[0266] 上部電極87は、下部電極11と同様に、例えば、光透過性を有する導電膜により構成されている。上部電極87の構成材料としては、例えば、ドー

パントとしてスズ (Sn) を添加した In_2O_3 であるインジウム錫酸化物 (ITO) が挙げられる。その ITO 薄膜の結晶性は、結晶性が高くても、低く (アモルファスに近づく) てもよい。下部電極 11 の構成材料としては、上記以外にも、ドーパントを添加した酸化スズ (SnO_2) 系材料例えば、ドーパントとして Sb を添加した ATO 、ドーパントとしてフッ素を添加した FTO が挙げられる。また、酸化亜鉛 (ZnO) あるいはドーパントを添加してなる酸化亜鉛系材料を用いてもよい。 ZnO 系材料としては、例えば、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)、ガリウム (Ga) を添加したガリウム亜鉛酸化物 (GZO)、ホウ素 (B) を添加したホウ素亜鉛酸化物およびインジウム (In) を添加したインジウム亜鉛酸化物 (IZO) が挙げられる。さらにドーパントとしてインジウムとガリウムを添加した亜鉛酸化物 (IGZO , In-GaZnO_4) を用いてもよい。加えて、下部電極 11 の構成材料としては、 CuI 、 InSbO_4 、 ZnMgO 、 CuInO_2 、 MgIn_2O_4 、 CdO 、 ZnSnO_3 または TiO_2 等を用いてもよいし、スピネル形酸化物や YbFe_2O_4 構造を有する酸化物を用いてもよい。

[0267] また、上部電極 87 に光透過性が不要である場合には、大きい仕事関数 (例えば、 $\phi = 4.5 \text{ eV} \sim 5.5 \text{ eV}$) を有する単金属または合金を用いることができる。具体的には、例えば、 Au 、 Ag 、 Cr 、 Ni 、 Pd 、 Pt 、 Fe 、イリジウム (Ir)、ゲルマニウム (Ge)、オスミウム (Os)、レニウム (Re)、テルル (Te) およびそれらの合金が挙げられる。

[0268] 更に、上部電極 87 を構成する材料としては、 Pt 、 Au 、 Pd 、 Cr 、 Ni 、 Al 、 Ag 、 Ta 、 W 、 Cu 、 Ti 、 In 、 Sn 、 Fe 、 Co および Mo 等の金属、または、それらの金属元素を含む合金、あるいは、それらの金属からなる導電性粒子、それらの金属を含む合金の導電性粒子、不純物を含むポリシリコン、炭素系材料、酸化物半導体、カーボン・ナノ・チューブ、グラフェン等の導電性物質が挙げられる。この他、上部電極 87 を構成する材料としては、 PEDOT/PSS といった有機材料 (導電性高分子

）が挙げられる。また、上記材料をバインダー（高分子）に混合してペーストまたはインクとしたものを硬化させ、電極として用いてもよい。

[0269] 上部電極 87 は、上記材料からなる単層膜あるいは積層膜として形成することができる。上部電極 87 の厚みは、例えば 20 nm 以上 200 nm 以下であり、好ましくは 30 nm 以上 150 nm 以下である。

[0270] なお、光電変換部 80 は、下部電極 81 と光電変換層 86 との間および光電変換層 86 と上部電極 87 との間に他の層が設けられていてもよい。例えば、光電変換部 80 は、光電変換層 86 と上部電極 87 との間に、正孔ブロッキング膜を兼ねるバッファ層や仕事関数調整層等を設けるようにしてもよい。また、光電変換層 86 は、例えば、p 型ブロッキング層、p 型半導体および n 型半導体を含む層（i 層）および n 型ブロッキング層が積層された p-i-n バルクヘテロ構造としてもよい。

[0271] （6-2. 作用・効果）

前述したように、複数の電極と光電変換層との間に絶縁膜および酸化物半導体膜が積層されたイメージセンサでは、酸化物半導体層からの酸素の脱離による欠陥の発生が問題となっており、酸化物半導体膜に酸化膜を積層することで、酸化物半導体層からの酸素の脱離を防ぐ構造が提案されている。しかしながら、酸化物半導体膜と光電変換層との間に酸化膜を形成した場合、酸化膜中の負の固定電荷が要因となり、光電変換層の内部電界が悪化するという課題がある。

[0272] これに対して本実施の形態の光検出素子 4 では、保護層 84 と光電変換層 86 との間に電界発生層 85 を設けるようにした。この電界発生層 85 は、電子供与性基を有する有機材料を用いて形成されている。これにより、図 25 に示したように、光電変換層 86 に対して積層方向にポテンシャル勾配を形成することができる。

[0273] 以上により、本実施の形態の光検出素子 4 では、信頼性と高い電子輸送特性との両立することが可能となる。

[0274] ところで、電界発生層 85 に含まれる有機材料の HOMO のエネルギー（

E_{NB}^{HOMO}) と下部電極 81 の仕事関数 (WF) との関係が $|E_{NB}^{HOMO}| > WF$ だった場合、光電変換層 86 に対する電界発生層 85 のエネルギー障壁が大きくなり、光電変換層 86 から下部電極 81 へのキャリア (電子) の輸送特性が低下する。また、電子供与性基を含む有機材料を用いて電界発生層 85 を形成した場合には、正に帯電することで保護層 84 の固定電荷の影響を解消でき、光電変換層 86 において所望のポテンシャル勾配を形成することが出来る。

[0275] これに対して本実施の形態では、電界発生層 85 に含まれる有機材料の HOMO のエネルギーを E_{NB}^{HOMO} 、下部電極 81 の仕事関数を WF とした場合に $|E_{NB}^{HOMO}| \leq WF$ を満たす光電変換層 86 を形成するようにしたので、光電変換層 86 に対して積層方向に効率よく電界を印加できるようになる。

[0276] 更に、本実施の形態の光検出素子 4 では、真空準位をシフトさせることにより光電変換層 86 の内部電界を増大することができるため、暗電流を低減することができる。よって、外部量子効率 (EQE) および光応答性を向上させることが可能となる。

[0277] < 7. 変形例 >

(7-1. 変形例 3)

図 26A は、本開示の変形例 3 に係る光検出素子 5 の断面構成を模式的に表したものである。図 26B は、図 26A に示した光検出素子 5 の平面構成の一例を模式的に表したものであり、図 26A は、図 26B に示した I-I 線における断面を表している。光検出素子 5 は、例えば、光電変換領域 32 と、光電変換部 (例えば、上記第 1 の実施の形態の光電変換部 20) とが積層された積層型の光検出素子である。この光検出素子 5 を備えた光検出装置 (例えば、光検出装置 100) の画素部 100A では、例えば図 26B に示したように、例えば 2 行 × 2 列で配置された 4 つの単位画素 P からなる画素ユニット 1a が繰り返し単位となり、行方向と列方向とからなるアレイ状に繰り返し配置されている。

[0278] 本変形の光検出素子 5 では、光電変換部 20 の上方 (光入射側 S1) には

、赤色光（R）、緑色光（G）および青色光（B）を選択的に透過させるカラーフィルタ55が、それぞれ、単位画素P毎に設けられている。具体的には、2行×2列で配置された4つの単位画素Pからなる画素ユニット1aにおいて、緑色光（G）を選択的に透過させるカラーフィルタが対角線上に2つ配置され、赤色光（R）および青色光（B）を選択的に透過させるカラーフィルタが、直交する対角線上に1つずつ配置されている。各カラーフィルタが設けられた単位画素（ P_r 、 P_g 、 P_b ）では、例えば、光電変換部20において、それぞれ、対応する色光が検出されるようになっている。即ち、画素部100Aでは、それぞれ、赤色光（R）、緑色光（G）および青色光（B）を検出する単位画素（ P_r 、 P_g 、 P_b ）が、ベイヤ状に配置されている。

[0279] 光電変換部20は、例えば、400nm以上750nm未満の可視光領域の波長の一部または全部に対応する光を吸収して励起子（電子正孔対）を発生させるものであり、下部電極21、絶縁層（絶縁層22）、酸化物半導体層23、保護層24、電位制御層25、光電変換層26および上部電極27がこの順に積層されている。

[0280] 光電変換領域32は、例えば、750nm以上1300nm以下の赤外光領域を検出する。

[0281] 光検出素子5では、カラーフィルタ55を透過した光のうち、可視光領域の光（赤色光（R）、緑色光（G）および青色光（B））は、それぞれ、各カラーフィルタが設けられた単位画素（ P_r 、 P_g 、 P_b ）の光電変換部20で吸収され、それ以外の光、例えば、赤外光領域（例えば、750nm以上1000nm以下）の光（赤外光（IR））は、光電変換部20を透過する。この光電変換部20を透過した赤外光（IR）は、各単位画素 P_r 、 P_g 、 P_b の光電変換領域32において検出され、各単位画素 P_r 、 P_g 、 P_b では赤外光（IR）に対応する信号電荷が生成される。即ち、光検出素子5を備えた光検出装置100では、可視光画像および赤外光画像の両方を同時に生成可能となっている。

[0282] また、光検出素子 5 を備えた光検出装置 100 では、可視光画像および赤外光画像を XZ 面内方向において同じ位置で取得することができる。よって、XY 面内方向における高集積化を実現することが可能となる。

[0283] (7-2. 変形例 4)

図 27A は、本開示の変形例 4 に係る光検出素子 6 の断面構成を模式的に表したものである。図 27B は、図 27A に示した光検出素子 6 の平面構成の一例を模式的に表したものであり、図 27A は、図 27B に示した I-I'-I-I' 線における断面を表している。上記変形例 4 では、カラーフィルタ 55 が光電変換部 20 の上方（光入射側 S1）に設けられた例を示したが、カラーフィルタ 55 は、例えば、図 27A に示したように、光電変換領域 32 と光電変換部 20 との間に設けるようにしてもよい。

[0284] 光検出素子 6 では、例えば、カラーフィルタ 55 は、画素ユニット 1a 内において、少なくとも赤色光（R）を選択的に透過させるカラーフィルタ（カラーフィルタ 55R）および少なくとも青色光（B）を選択的に透過させるカラーフィルタ（カラーフィルタ 55B）が互いに対角線上に配置された構成を有している。光電変換部 20（光電変換層 26）は、例えば緑色光（G）に対応する波長を有する光を選択的に吸収するように構成されている。光電変換領域 32R では、赤色光（R）に対応する波長を有する光が、光電変換領域 32B では青色光（B）に対応する波長を有する光が、それぞれ選択的に吸収される。これにより、光電変換部 20 およびカラーフィルタ 55R、55B の下方にそれぞれ配置された光電変換領域 32（光電変換領域 32R、32B）において赤色光（R）、緑色光（G）または青色光（B）に対応する信号を取得することが可能となる。本変形例の光検出素子 6 では、一般的なベイア配列を有する光電変換素子よりも RGB それぞれの光電変換部の面積を拡大することができるため、S/N 比を向上させることが可能となる。

[0285] (7-3. 変形例 5)

図 28 は、本開示の変形例 5 に係る光検出素子 7 の断面構成を模式的に表

したものである。本変形例の光検出素子 7 は、2 つの光電変換部 20、90 と、1 つの光電変換領域 32 とが縦方向に積層されたものである。

[0286] 光電変換部 20、90 と、光電変換領域 32 とは、互いに異なる波長域の光を選択的に検出して光電変換を行うものである。例えば、光電変換部 20 では緑（G）の色信号を取得する。例えば、光電変換部 90 では青（B）の色信号を取得する。例えば、光電変換領域 32 では赤（R）の色信号を取得する。これにより、光検出素子 7 では、カラーフィルタを用いることなく一つの画素において複数種類の色信号を取得可能となっている。

[0287] 光電変換部 90 は、例えば光電変換部 20 の上方に積層され、光電変換部 20 と同様の構成を有している。具体的には、光電変換部 90 は、下部電極 91、絶縁層 92、酸化物半導体層 93、保護層 94、電位制御層 95 および光電変換層 96 および上部電極 97 がこの順に積層されている。下部電極 91 は、光電変換部 20 と同様に、複数の電極（例えば、読み出し電極 91A および蓄積電極 91B）からなり、絶縁層 92 によって電氣的に分離されている。光電変換部 90 と光電変換部 20 との間には、層間絶縁層 99 が設けられている。

[0288] 読み出し電極 91A には、層間絶縁層 99 および光電変換部 20 を貫通し、光電変換部 20 の読み出し電極 21A と電氣的に接続される貫通電極 98 が接続されている。更に、読み出し電極 91A は、貫通電極 34、98 を介して、半導体基板 30 に設けられたフローティングディフュージョン FD と電氣的に接続されており、光電変換層 96 において生成されたキャリアを一時的に蓄積することができる。更に、読み出し電極 91A は、貫通電極 34、98 を介して、半導体基板 30 に設けられたアンプトランジスタ AMP 等と電氣的に接続されている。

[0289] （7-4. 変形例 6）

図 29 は、本開示の変形例 6 に係る光検出素子の断面構成の一例（光検出素子 8A）を模式的に表したものである。図 30A は、本開示の変形例 6 に係る光検出素子の断面構成の他の例（光検出素子 8B）を表したものである。

。図30Bは、図30Aに示した光検出素子8Bの平面構成の一例を模式的に表したものである。図31Aは、本開示の変形例6に係る光検出素子の断面構成の他の例（光検出素子8C）を模式的に表したものである。図31Bは、図31Aに示した光検出素子8Cの平面構成の一例を模式的に表したものである。図32は、本開示の変形例6に係る光検出素子の断面構成の他の例（光検出素子8D）を模式的に表したものである。光検出素子8A～8Dは、上記第1の実施の形態の光検出素子1と同様に、例えば、デジタルスチルカメラ、ビデオカメラ等の電子機器に用いられるCMOSイメージセンサ等の撮像素子として用いられるものである。本変形例の光検出素子8A～8Dは、下部電極21が単位画素P毎に1つの電極からなる点が、上記実施の形態等とは異なる。

[0290] 光検出素子8Aは、上記光検出素子1と同様に、単位画素P毎に、1つの光電変換部20と、2つの光電変換領域32B、32Rとが縦方向に積層されたものである。光電変換部20は、半導体基板30の裏面（第1面30A）側に設けられている。光電変換領域32B、32Rは、半導体基板30内に埋め込み形成されており、半導体基板30の厚み方向に積層されている。

[0291] 本変形例の光検出素子8A～8Dは、上記のように、光電変換部20、90の下部電極21、91が1つの電極からなり、下部電極21、91と電位制御層25、95との間に絶縁層22、92、酸化物半導体層23、93および保護層24、94が設けられていないこと以外は、上記光検出素子1と同様の構成を有している。

[0292] このように、光電変換部20の構成は上記第1の実施の形態の光検出素子1に限定されず、本変形例の光検出素子8A～8Dの光電変換部20、90の構成としても、上記第1の実施の形態と同様の効果を得ることができる。

[0293] なお、上記変形例3～6の光検出素子5～7、8A～8Dでは、光電変換部として、上記第1の実施の形態の光電変換部20を有する例に示したが、これに限定されるものではない。光検出素子5～7、8A～8Dの各光電変換部には、上記第2、第3の実施の形態および変形例1、2において説明し

た光電変換部20A, 60, 60A, 70, 80を用いることができる。

[0294] <8. 適用例>

(適用例1)

図33は、図1等にした光検出素子（例えば、光検出素子1）を備えた光検出装置（光検出装置100）の全体構成の一例を表したものである。

[0295] 光検出装置100は、例えば、CMOSイメージセンサであり、光学レンズ系（図示せず）を介して被写体からの入射光（像光）を取り込んで、撮像面上に結像された入射光の光量を画素単位で電気信号に変換して画素信号として出力するものである。光検出装置100は、半導体基板30上に、撮像エリアとしての画素部100Aを有すると共に、この画素部100Aの周辺領域に、例えば、垂直駆動回路111、カラム信号処理回路112、水平駆動回路113、出力回路114、制御回路115および入出力端子116を有している。

[0296] 画素部100Aには、例えば、行列状に2次元配置された複数の単位画素P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、垂直駆動回路111の各行に対応した出力端に接続されている。

[0297] 垂直駆動回路111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100Aの各単位画素Pを、例えば、行単位で駆動する画素駆動部である。垂直駆動回路111によって選択走査された画素行の各単位画素Pから出力される信号は、垂直信号線Lsigの各々を通してカラム信号処理回路112に供給される。カラム信号処理回路112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。

[0298] 水平駆動回路113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、カラム信号処理回路 112 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。この水平駆動回路 113 による選択走査により、垂直信号線 *Line* 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 121 に出力され、当該水平信号線 121 を通して半導体基板 30 の外部へ伝送される。

[0299] 出力回路 114 は、カラム信号処理回路 112 の各々から水平信号線 121 を介して順次供給される信号に対して信号処理を行って出力するものである。出力回路 114 は、例えば、バッファリングのみを行う場合もあるし、黒レベル調整、列ばらつき補正および各種デジタル信号処理等が行われる場合もある。

[0300] 垂直駆動回路 111、カラム信号処理回路 112、水平駆動回路 113、水平信号線 121 および出力回路 114 からなる回路部分は、半導体基板 30 上に直に形成されていてもよいし、あるいは外部制御 IC に配設されたものであってもよい。また、それらの回路部分は、ケーブル等により接続された他の基板に形成されていてもよい。

[0301] 制御回路 115 は、半導体基板 30 の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等を受け取り、また、光検出装置 100 の内部情報等のデータを出力するものである。制御回路 115 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垂直駆動回路 111、カラム信号処理回路 112 および水平駆動回路 113 等の周辺回路の駆動制御を行う。

[0302] 入出力端子 116 は、外部との信号のやり取りを行うものである。

[0303] (適用例 2)

また、上述したような光検出装置 100 は、例えば、デジタルスチルカメラやデジタルビデオカメラなどの撮像システム、撮像機能を備えた携帯電話機、または、撮像機能を備えた他の機器といった各種の電子機器に適用することができる。

- [0304] 図34は、電子機器1000の構成の一例を表したブロック図である。
- [0305] 図34に示すように、電子機器1000は、光学系1001、光検出装置100、DSP (Digital Signal Processor) 1002を備えており、バス1008を介して、DSP 1002、メモリ1003、表示装置1004、記録装置1005、操作系1006および電源系1007が接続されて構成され、静止画像および動画像を撮像可能である。
- [0306] 光学系1001は、1枚または複数枚のレンズを有して構成され、被写体からの入射光（像光）を取り込んで光検出装置100の撮像面上に結像するものである。
- [0307] 光検出装置100は、光学系1001によって撮像面上に結像された入射光の光量を画素単位で電気信号に変換して画素信号としてDSP 1002に供給する。
- [0308] DSP 1002は、光検出装置100からの信号に対して各種の信号処理を施して画像を取得し、その画像のデータを、メモリ1003に一時的に記憶させる。メモリ1003に記憶された画像のデータは、記録装置1005に記録されたり、表示装置1004に供給されて画像が表示されたりする。また、操作系1006は、ユーザによる各種の操作を受け付けて電子機器1000の各ブロックに操作信号を供給し、電源系1007は、電子機器1000の各ブロックの駆動に必要な電力を供給する。
- [0309] （適用例3）

図35Aは、光検出装置100を備えた光検出システム2000の全体構成の一例を模式的に表したものである。図35Bは、光検出システム2000の回路構成の一例を表したものである。光検出システム2000は、赤外光L2を発する光源部としての発光装置2001と、光電変換素子を有する受光部としての光検出装置2002とを備えている。光検出装置2002としては、上述した光検出装置100を用いることができる。光検出システム2000は、さらに、システム制御部2003、光源駆動部2004、センサ制御部2005、光源側光学系2006およびカメラ側光学系2007を

備えていてもよい。

[0310] 光検出装置2002は光L1と光L2とを検出することができる。光L1は、外部からの環境光が被写体（測定対象物）2100（図35A）において反射された光である。光L2は発光装置2001において発光されたのち、被写体2100に反射された光である。光L1は例えば可視光であり、光L2は例えば赤外光である。光L1は、光検出装置2002における光電変換部において検出可能であり、光L2は、光検出装置2002における光電変換領域において検出可能である。光L1から被写体2100の画像情報を獲得し、光L2から被写体2100と光検出システム2000との間の距離情報を獲得することができる。光検出システム2000は、例えば、スマートフォン等の電子機器や車等の移動体に搭載することができる。発光装置2001は例えば、半導体レーザ、面発光半導体レーザ、垂直共振器型面発光レーザ（VCSEL）で構成することができる。発光装置2001から発光された光L2の光検出装置2002による検出方法としては、例えばiTOF方式を採用することができるが、これに限定されることはない。iTOF方式では、光電変換部は、例えば光飛行時間（Time-of-Flight；TOF）により被写体2100との距離を測定することができる。発光装置2001から発光された光L2の光検出装置2002による検出方法としては、例えば、ストラクチャード・ライト方式やステレオビジョン方式を採用することもできる。例えばストラクチャード・ライト方式では、あらかじめ定められたパターンの光を被写体2100に投影し、そのパターンのひずみ具合を解析することによって光検出システム2000と被写体2100との距離を測定することができる。また、ステレオビジョン方式においては、例えば2以上のカメラを用い、被写体2100を2以上の異なる視点から見た2以上の画像を取得することで光検出システム2000と被写体との距離を測定することができる。なお、発光装置2001と光検出装置2002とは、システム制御部2003によって同期制御することができる。

[0311] <9. 応用例>

(内視鏡手術システムへの応用例)

本開示に係る技術（本技術）は、様々な製品へ応用することができる。例えば、本開示に係る技術は、内視鏡手術システムに適用されてもよい。

[0312] 図36は、本開示に係る技術（本技術）が適用され得る内視鏡手術システムの概略的な構成の一例を示す図である。

[0313] 図36では、術者（医師）11131が、内視鏡手術システム11000を用いて、患者ベッド11133上の患者11132に手術を行っている様子が図示されている。図示するように、内視鏡手術システム11000は、内視鏡11100と、気腹チューブ11111やエネルギー処置具11112等の、その他の術具11110と、内視鏡11100を支持する支持アーム装置11120と、内視鏡下手術のための各種の装置が搭載されたカート11200と、から構成される。

[0314] 内視鏡11100は、先端から所定の長さの領域が患者11132の体腔内に挿入される鏡筒11101と、鏡筒11101の基端に接続されるカメラヘッド11102と、から構成される。図示する例では、硬性の鏡筒11101を有するいわゆる硬性鏡として構成される内視鏡11100を図示しているが、内視鏡11100は、軟性の鏡筒を有するいわゆる軟性鏡として構成されてもよい。

[0315] 鏡筒11101の先端には、対物レンズが嵌め込まれた開口部が設けられている。内視鏡11100には光源装置11203が接続されており、当該光源装置11203によって生成された光が、鏡筒11101の内部に延設されるライトガイドによって当該鏡筒の先端まで導光され、対物レンズを介して患者11132の体腔内の観察対象に向かって照射される。なお、内視鏡11100は、直視鏡であってもよいし、斜視鏡又は側視鏡であってもよい。

[0316] カメラヘッド11102の内部には光学系及び撮像素子が設けられており、観察対象からの反射光（観察光）は当該光学系によって当該撮像素子に集光される。当該撮像素子によって観察光が光電変換され、観察光に対応する

電気信号、すなわち観察像に対応する画像信号が生成される。当該画像信号は、RAWデータとしてカメラコントロールユニット（CCU: Camera Control Unit）11201に送信される。

[0317] CCU11201は、CPU（Central Processing Unit）やGPU（Graphics Processing Unit）等によって構成され、内視鏡11100及び表示装置11202の動作を統

括的に制御する。さらに、CCU11201は、カメラヘッド11102から画像信号を受け取り、その画像信号に対して、例えば現像処理（デモザイク処理）等の、当該画像信号に基づく画像を表示するための各種の画像処理を施す。

[0318] 表示装置11202は、CCU11201からの制御により、当該CCU11201によって画像処理が施された画像信号に基づく画像を表示する。

[0319] 光源装置11203は、例えばLED（light emitting diode）等の光源から構成され、術部等を撮影する際の照射光を内視鏡11100に供給する。

[0320] 入力装置11204は、内視鏡手術システム11000に対する入力インタフェースである。ユーザは、入力装置11204を介して、内視鏡手術システム11000に対して各種の情報の入力や指示入力を行うことができる。例えば、ユーザは、内視鏡11100による撮像条件（照射光の種類、倍率及び焦点距離等）を変更する旨の指示等を入力する。

[0321] 処置具制御装置11205は、組織の焼灼、切開又は血管の封止等のためのエネルギー処置具11112の駆動を制御する。気腹装置11206は、内視鏡11100による視野の確保及び術者の作業空間の確保の目的で、患者11132の体腔を膨らめるために、気腹チューブ11111を介して当該体腔内にガスを送り込む。レコーダ11207は、手術に関する各種の情報を記録可能な装置である。プリンタ11208は、手術に関する各種の情報を、テキスト、画像又はグラフ等各種の形式で印刷可能な装置である。

[0322] なお、内視鏡11100に術部を撮影する際の照射光を供給する光源装置

11203は、例えばLED、レーザ光源又はこれらの組み合わせによって構成される白色光源から構成することができる。RGBレーザ光源の組み合わせにより白色光源が構成される場合には、各色（各波長）の出力強度及び出力タイミングを高精度に制御することができるため、光源装置11203において撮像画像のホワイトバランスの調整を行うことができる。また、この場合には、RGBレーザ光源それぞれからのレーザ光を時分割で観察対象に照射し、その照射タイミングに同期してカメラヘッド11102の撮像素子の駆動を制御することにより、RGBそれぞれに対応した画像を時分割で撮像することも可能である。当該方法によれば、当該撮像素子にカラーフィルタを設けなくても、カラー画像を得ることができる。

[0323] また、光源装置11203は、出力する光の強度を所定の時間ごとに変更するようにその駆動が制御されてもよい。その光の強度の変更のタイミングに同期してカメラヘッド11102の撮像素子の駆動を制御して時分割で画像を取得し、その画像を合成することにより、いわゆる黒つぶれ及び白とびのない高ダイナミックレンジの画像を生成することができる。

[0324] また、光源装置11203は、特殊光観察に対応した所定の波長域の光を供給可能に構成されてもよい。特殊光観察では、例えば、体組織における光の吸収の波長依存性を利用して、通常の観察時における照射光（すなわち、白色光）に比べて狭帯域の光を照射することにより、粘膜表層の血管等の所定の組織を高コントラストで撮影する、いわゆる狭帯域光観察（Narrow Band Imaging）が行われる。あるいは、特殊光観察では、励起光を照射することにより発生する蛍光により画像を得る蛍光観察が行われてもよい。蛍光観察では、体組織に励起光を照射し当該体組織からの蛍光を観察すること（自家蛍光観察）、又はインドシアニンググリーン（ICG）等の試薬を体組織に局注するとともに当該体組織にその試薬の蛍光波長に対応した励起光を照射し蛍光像を得ること等を行うことができる。光源装置11203は、このような特殊光観察に対応した狭帯域光及び／又は励起光を供給可能に構成され得る。

[0325] 図37は、図36に示すカメラヘッド11102及びCCU11201の機能構成の一例を示すブロック図である。

[0326] カメラヘッド11102は、レンズユニット11401と、撮像部11402と、駆動部11403と、通信部11404と、カメラヘッド制御部11405と、を有する。CCU11201は、通信部11411と、画像処理部11412と、制御部11413と、を有する。カメラヘッド11102とCCU11201とは、伝送ケーブル11400によって互いに通信可能に接続されている。

[0327] レンズユニット11401は、鏡筒11101との接続部に設けられる光学系である。鏡筒11101の先端から取り込まれた観察光は、カメラヘッド11102まで導光され、当該レンズユニット11401に入射する。レンズユニット11401は、ズームレンズ及びフォーカスレンズを含む複数のレンズが組み合わされて構成される。

[0328] 撮像部11402を構成する撮像素子は、1つ（いわゆる単板式）であってもよいし、複数（いわゆる多板式）であってもよい。撮像部11402が多板式で構成される場合には、例えば各撮像素子によってRGBそれぞれに対応する画像信号が生成され、それらが合成されることによりカラー画像が得られてもよい。あるいは、撮像部11402は、3D（dimensional）表示に対応する右目用及び左目用の画像信号をそれぞれ取得するための1対の撮像素子を有するように構成されてもよい。3D表示が行われることにより、術者11131は術部における生体組織の奥行きをより正確に把握することが可能になる。なお、撮像部11402が多板式で構成される場合には、各撮像素子に対応して、レンズユニット11401も複数系統設けられ得る。

[0329] また、撮像部11402は、必ずしもカメラヘッド11102に設けられなくてもよい。例えば、撮像部11402は、鏡筒11101の内部に、対物レンズの直後に設けられてもよい。

[0330] 駆動部11403は、アクチュエータによって構成され、カメラヘッド制御部11405からの制御により、レンズユニット11401のズームレン

ズ及びフォーカスレンズを光軸に沿って所定の距離だけ移動させる。これにより、撮像部 11402 による撮像画像の倍率及び焦点が適宜調整され得る。

[0331] 通信部 11404 は、CCU 11201 との間で各種の情報を送受信するための通信装置によって構成される。通信部 11404 は、撮像部 11402 から得た画像信号を RAW データとして伝送ケーブル 11400 を介して CCU 11201 に送信する。

[0332] また、通信部 11404 は、CCU 11201 から、カメラヘッド 11102 の駆動を制御するための制御信号を受信し、カメラヘッド制御部 11405 に供給する。当該制御信号には、例えば、撮像画像のフレームレートを指定する旨の情報、撮像時の露出値を指定する旨の情報、並びに／又は撮像画像の倍率及び焦点を指定する旨の情報等、撮像条件に関する情報が含まれる。

[0333] なお、上記のフレームレートや露出値、倍率、焦点等の撮像条件は、ユーザによって適宜指定されてもよいし、取得された画像信号に基づいて CCU 11201 の制御部 11413 によって自動的に設定されてもよい。後者の場合には、いわゆる AE (Auto Exposure) 機能、AF (Auto Focus) 機能及び AWB (Auto White Balance) 機能が内視鏡 11100 に搭載されていることになる。

[0334] カメラヘッド制御部 11405 は、通信部 11404 を介して受信した CCU 11201 からの制御信号に基づいて、カメラヘッド 11102 の駆動を制御する。

[0335] 通信部 11411 は、カメラヘッド 11102 との間で各種の情報を送受信するための通信装置によって構成される。通信部 11411 は、カメラヘッド 11102 から、伝送ケーブル 11400 を介して送信される画像信号を受信する。

[0336] また、通信部 11411 は、カメラヘッド 11102 に対して、カメラヘッド 11102 の駆動を制御するための制御信号を送信する。画像信号や制

御信号は、電気通信や光通信等によって送信することができる。

[0337] 画像処理部 11412 は、カメラヘッド 11102 から送信された RAW データである画像信号に対して各種の画像処理を施す。

[0338] 制御部 11413 は、内視鏡 11100 による術部等の撮像、及び、術部等の撮像により得られる撮像画像の表示に関する各種の制御を行う。例えば、制御部 11413 は、カメラヘッド 11102 の駆動を制御するための制御信号を生成する。

[0339] また、制御部 11413 は、画像処理部 11412 によって画像処理が施された画像信号に基づいて、術部等が映った撮像画像を表示装置 11202 に表示させる。この際、制御部 11413 は、各種の画像認識技術を用いて撮像画像内における各種の物体を認識してもよい。例えば、制御部 11413 は、撮像画像に含まれる物体のエッジの形状や色等を検出することにより、鉗子等の術具、特定の生体部位、出血、エネルギー処置具 11112 の使用時のミスト等を認識することができる。制御部 11413 は、表示装置 11202 に撮像画像を表示させる際に、その認識結果を用いて、各種の手術支援情報を当該術部の画像に重畳表示させてもよい。手術支援情報が重畳表示され、術者 11131 に提示されることにより、術者 11131 の負担を軽減することや、術者 11131 が確実に手術を進めることが可能になる。

[0340] カメラヘッド 11102 及び CCU 11201 を接続する伝送ケーブル 11400 は、電気信号の通信に対応した電気信号ケーブル、光通信に対応した光ファイバ、又はこれらの複合ケーブルである。

[0341] ここで、図示する例では、伝送ケーブル 11400 を用いて有線で通信が行われていたが、カメラヘッド 11102 と CCU 11201 との間の通信は無線で行われてもよい。

[0342] 以上、本開示に係る技術が適用され得る内視鏡手術システムの一例について説明した。本開示に係る技術は、以上説明した構成のうち、撮像部 11402 に適用され得る。撮像部 11402 に本開示に係る技術を適用することにより、検出精度が向上する。

[0343] なお、ここでは、一例として内視鏡手術システムについて説明したが、本開示に係る技術は、その他、例えば、顕微鏡手術システム等に適用されてもよい。

[0344] (移動体への応用例)

本開示に係る技術は、様々な製品へ応用することができる。例えば、本開示に係る技術は、自動車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、自動二輪車、自転車、パーソナルモビリティ、飛行機、ドローン、船舶、ロボット、建設機械、農業機械（トラクター）などのいずれかの種類の移動体に搭載される装置として実現されてもよい。

[0345] 図38は、本開示に係る技術が適用され得る移動体制御システムの一例である車両制御システムの概略的な構成例を示すブロック図である。

[0346] 車両制御システム12000は、通信ネットワーク12001を介して接続された複数の電子制御ユニットを備える。図38に示した例では、車両制御システム12000は、駆動系制御ユニット12010、ボディ系制御ユニット12020、車外情報検出ユニット12030、車内情報検出ユニット12040、及び統合制御ユニット12050を備える。また、統合制御ユニット12050の機能構成として、マイクロコンピュータ12051、音声画像出力部12052、及び車載ネットワークI/F(interface)12053が図示されている。

[0347] 駆動系制御ユニット12010は、各種プログラムにしたがって車両の駆動系に関連する装置の動作を制御する。例えば、駆動系制御ユニット12010は、内燃機関又は駆動用モータ等の車両の駆動力を発生させるための駆動力発生装置、駆動力を車輪に伝達するための駆動力伝達機構、車両の舵角を調節するステアリング機構、及び、車両の制動力を発生させる制動装置等の制御装置として機能する。

[0348] ボディ系制御ユニット12020は、各種プログラムにしたがって車体に装備された各種装置の動作を制御する。例えば、ボディ系制御ユニット12020は、キーレスエントリシステム、スマートキーシステム、パワーウィ

ンドウ装置、あるいは、ヘッドランプ、バックランプ、ブレーキランプ、ウィンカー又はフォグランプ等の各種ランプの制御装置として機能する。この場合、ボディ系制御ユニット１２０２０には、鍵を代替する携帯機から発信される電波又は各種スイッチの信号が入力され得る。ボディ系制御ユニット１２０２０は、これらの電波又は信号の入力を受け付け、車両のドアロック装置、パワーウィンドウ装置、ランプ等を制御する。

[0349] 車外情報検出ユニット１２０３０は、車両制御システム１２０００を搭載した車両の外部の情報を検出する。例えば、車外情報検出ユニット１２０３０には、撮像部１２０３１が接続される。車外情報検出ユニット１２０３０は、撮像部１２０３１に車外の画像を撮像させるとともに、撮像された画像を受信する。車外情報検出ユニット１２０３０は、受信した画像に基づいて、人、車、障害物、標識又は路面上の文字等の物体検出処理又は距離検出処理を行ってもよい。

[0350] 撮像部１２０３１は、光を受光し、その光の受光量に応じた電気信号を出力する光センサである。撮像部１２０３１は、電気信号を画像として出力することもできるし、測距の情報として出力することもできる。また、撮像部１２０３１が受光する光は、可視光であっても良いし、赤外線等の非可視光であっても良い。

[0351] 車内情報検出ユニット１２０４０は、車内の情報を検出する。車内情報検出ユニット１２０４０には、例えば、運転者の状態を検出する運転者状態検出部１２０４１が接続される。運転者状態検出部１２０４１は、例えば運転者を撮像するカメラを含み、車内情報検出ユニット１２０４０は、運転者状態検出部１２０４１から入力される検出情報に基づいて、運転者の疲労度合い又は集中度合いを算出してもよいし、運転者が居眠りをしていないかを判別してもよい。

[0352] マイクロコンピュータ１２０５１は、車外情報検出ユニット１２０３０又は車内情報検出ユニット１２０４０で取得される車内外の情報に基づいて、駆動力発生装置、ステアリング機構又は制動装置の制御目標値を演算し、駆

動系制御ユニット 12010 に対して制御指令を出力することができる。例えば、マイクロコンピュータ 12051 は、車両の衝突回避あるいは衝撃緩和、車間距離に基づく追従走行、車速維持走行、車両の衝突警告、又は車両のレーン逸脱警告等を含む A D A S (Advanced Driver Assistance System) の機能実現を目的とした協調制御を行うことができる。

[0353] また、マイクロコンピュータ 12051 は、車外情報検出ユニット 12030 又は車内情報検出ユニット 12040 で取得される車両の周囲の情報に基づいて駆動力発生装置、ステアリング機構又は制動装置等を制御することにより、運転者の操作に拠らずに自律的に走行する自動運転等を目的とした協調制御を行うことができる。

[0354] また、マイクロコンピュータ 12051 は、車外情報検出ユニット 12030 で取得される車外の情報に基づいて、ボディ系制御ユニット 12020 に対して制御指令を出力することができる。例えば、マイクロコンピュータ 12051 は、車外情報検出ユニット 12030 で検知した先行車又は対向車の位置に応じてヘッドランプを制御し、ハイビームをロービームに切り替える等の防眩を図ることを目的とした協調制御を行うことができる。

[0355] 音声画像出力部 12052 は、車両の搭乗者又は車外に対して、視覚的又は聴覚的に情報を通知することが可能な出力装置へ音声及び画像のうちの少なくとも一方の出力信号を送信する。図 38 の例では、出力装置として、オーディオスピーカ 12061、表示部 12062 及びインストルメントパネル 12063 が例示されている。表示部 12062 は、例えば、オンボードディスプレイ及びヘッドアップディスプレイの少なくとも一つを含んでもよい。

[0356] 図 39 は、撮像部 12031 の設置位置の例を示す図である。

[0357] 図 39 では、撮像部 12031 として、撮像部 12101, 12102, 12103, 12104, 12105 を有する。

[0358] 撮像部 12101, 12102, 12103, 12104, 12105 は、例えば、車両 12100 のフロントノーズ、サイドミラー、リアバンパ、

バックドア及び車室内のフロントガラスの上部等の位置に設けられる。フロントノーズに備えられる撮像部 12101 及び車室内のフロントガラスの上部に備えられる撮像部 12105 は、主として車両 12100 の前方の画像を取得する。サイドミラーに備えられる撮像部 12102, 12103 は、主として車両 12100 の側方の画像を取得する。リアバンパ又はバックドアに備えられる撮像部 12104 は、主として車両 12100 の後方の画像を取得する。車室内のフロントガラスの上部に備えられる撮像部 12105 は、主として先行車両又は、歩行者、障害物、信号機、交通標識又は車線等の検出に用いられる。

[0359] なお、図 39 には、撮像部 12101 ないし 12104 の撮影範囲の一例が示されている。撮像範囲 12111 は、フロントノーズに設けられた撮像部 12101 の撮像範囲を示し、撮像範囲 12112, 12113 は、それぞれサイドミラーに設けられた撮像部 12102, 12103 の撮像範囲を示し、撮像範囲 12114 は、リアバンパ又はバックドアに設けられた撮像部 12104 の撮像範囲を示す。例えば、撮像部 12101 ないし 12104 で撮像された画像データが重ね合わせられることにより、車両 12100 を上方から見た俯瞰画像が得られる。

[0360] 撮像部 12101 ないし 12104 の少なくとも 1 つは、距離情報を取得する機能を有していてもよい。例えば、撮像部 12101 ないし 12104 の少なくとも 1 つは、複数の撮像素子からなるステレオカメラであってもよいし、位相差検出用の画素を有する撮像素子であってもよい。

[0361] 例えば、マイクロコンピュータ 12051 は、撮像部 12101 ないし 12104 から得られた距離情報を基に、撮像範囲 12111 ないし 12114 内における各立体物までの距離と、この距離の時間的变化（車両 12100 に対する相対速度）を求めることにより、特に車両 12100 の進行路上にある最も近い立体物で、車両 12100 と略同じ方向に所定の速度（例えば、0 km/h 以上）で走行する立体物を先行車として抽出することができる。さらに、マイクロコンピュータ 12051 は、先行車の手前に予め確保

すべき車間距離を設定し、自動ブレーキ制御（追従停止制御も含む）や自動加速制御（追従発進制御も含む）等を行うことができる。このように運転者の操作に拠らずに自律的に走行する自動運転等を目的とした協調制御を行うことができる。

[0362] 例えば、マイクロコンピュータ 12051 は、撮像部 12101 ないし 12104 から得られた距離情報を元に、立体物に関する立体物データを、2 輪車、普通車両、大型車両、歩行者、電柱等その他の立体物に分類して抽出し、障害物の自動回避に用いることができる。例えば、マイクロコンピュータ 12051 は、車両 12100 の周辺の障害物を、車両 12100 のドライバが視認可能な障害物と視認困難な障害物とに識別する。そして、マイクロコンピュータ 12051 は、各障害物との衝突の危険度を示す衝突リスクを判断し、衝突リスクが設定値以上で衝突可能性がある状況であるときには、オーディオスピーカ 12061 や表示部 12062 を介してドライバに警報を出力することや、駆動系制御ユニット 12010 を介して強制減速や回避操舵を行うことで、衝突回避のための運転支援を行うことができる。

[0363] 撮像部 12101 ないし 12104 の少なくとも 1 つは、赤外線を検出する赤外線カメラであってもよい。例えば、マイクロコンピュータ 12051 は、撮像部 12101 ないし 12104 の撮像画像中に歩行者が存在するかどうかを判定することで歩行者を認識することができる。かかる歩行者の認識は、例えば赤外線カメラとしての撮像部 12101 ないし 12104 の撮像画像における特徴点を抽出する手順と、物体の輪郭を示す一連の特徴点にパターンマッチング処理を行って歩行者か否かを判別する手順によって行われる。マイクロコンピュータ 12051 が、撮像部 12101 ないし 12104 の撮像画像中に歩行者が存在すると判定し、歩行者を認識すると、音声画像出力部 12052 は、当該認識された歩行者に強調のための方形輪郭線を重畳表示するように、表示部 12062 を制御する。また、音声画像出力部 12052 は、歩行者を示すアイコン等を所望の位置に表示するように表示部 12062 を制御してもよい。

[0364] 以上、本開示に係る技術が適用され得る移動体制御システムの一例について説明した。本開示に係る技術は、以上説明した構成のうち、撮像部 12031 に適用され得る。具体的には、上記第 1 ～ 第 4 の実施の形態およびその変形例 1 ～ 6 に係る光検出素子（例えば、光検出素子 1）は、撮像部 12031 に適用することができる。撮像部 12031 に本開示に係る技術を適用することにより、ノイズの少ない高精細な撮影画像を得ることができるので、移動体制御システムにおいて撮影画像を利用した高精度な制御を行うことができる。

[0365] 以上、第 1 ～ 第 4 の実施の形態および変形例 1 ～ 6 ならびに適用例および応用例を挙げて説明したが、本開示内容は上記実施の形態等に限定されるものではなく、種々変形が可能である。例えば、上記第 1 の実施の形態では、光検出素子として、緑色光を検出する光電変換部 20 と、青色光および赤色光をそれぞれ検出する光電変換領域 32B, 32R とを積層させた構成としたが、本開示内容はこのような構造に限定されるものではない。例えば、光電変換部において赤色光あるいは青色光を検出するようにしてもよいし、光電変換領域において緑色光を検出するようにしてもよい。

[0366] また、これらの光電変換部および光電変換領域の数やその比率も限定されるものではなく、2 以上の光電変換部を設けてもよいし、光電変換部だけで複数色の色信号が得られるようにしてもよい。

[0367] 更に、上記実施の形態等では、下部電極 21 を構成する複数の電極として、読み出し電極 21A および蓄積電極 21B の 2 つの電極を示したが、この他に、転送電極や排出電極等の 3 つ以上の電極を設けるようにしてもよい。

[0368] 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限定されるものではなく、また、他の効果があってもよい。

[0369] なお、本技術は以下のような構成を取ることも可能である。以下の構成の本技術によれば、電荷輸送特性を向上させることが可能となる。

(1)

第 1 の電極と、

前記第 1 の電極と対向配置された第 3 の電極と、
 前記第 1 の電極と前記第 3 の電極との間に設けられた光電変換層と、
 前記第 1 の電極と前記光電変換層との間に設けられた酸化物半導体層と、
 前記光電変換層と前記酸化物半導体層との間に設けられた酸化物層と、
 前記光電変換層と前記酸化物層との間に設けられると共に 1 または複数の材料を含む中間層とを備え、

前記光電変換層に含まれる最も HOMO のエネルギーの高い材料の HOMO のエネルギーを E_i^{HOMO} 、前記中間層に含まれる前記 1 または複数の材料のうち最も HOMO のエネルギーの高い材料の HOMO のエネルギーを E_{NB}^{HOMO} とした場合、 $E_i^{\text{HOMO}} \leq E_{NB}^{\text{HOMO}}$ を満たす

光検出装置。

(2)

前記 1 または複数の材料は有機材料である、前記 (1) に記載の光検出装置。

(3)

前記中間層の膜厚は 10 nm 以下である、前記 (1) または (2) に記載の光検出装置。

(4)

前記中間層は有機材料を含む複数の層が積層された積層膜である、前記 (1) 乃至 (3) のうちのいずれか 1 つに記載の光検出装置。

(5)

前記中間層は前記光電変換層側から順に積層された第 1 の層および第 2 の層を有し、

前記第 1 の層に含まれる最も HOMO のエネルギーの高い材料の HOMO のエネルギーを E_{NB1}^{HOMO} 、前記第 2 の層に含まれる最も HOMO のエネルギーの高い材料の HOMO のエネルギーを E_{NB2}^{HOMO} とした場合、 $E_i^{\text{HOMO}} > E_{NB1}^{\text{HOMO}}$ 、且つ、 $E_{NB1}^{\text{HOMO}} < E_{NB2}^{\text{HOMO}}$ を満たす、前記 (1) 乃至 (4) のうちのいずれか 1 つに記載の光検出装置。

(6)

前記第2の層の膜厚は10nm以下である、前記(5)に記載の光検出装置。

(7)

前記中間層は $-1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} < N < 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有する、前記(1)乃至(6)のうちのいずれか1つに記載の光検出装置。

(8)

前記第1の電極と並列配置された第2の電極と、

前記第1の電極および前記第2の電極と前記酸化物半導体層との間に設けられ、前記第1の電極の上方に開口を有する絶縁層とをさらに有し、

前記第1の電極と前記酸化物半導体層とは、前記開口を介して電氣的に接続されている、前記(1)乃至(7)のうちのいずれか1つに記載の光検出装置。

(9)

前記第1の電極および前記第2の電極は、それぞれ個別に電圧が印加される、前記(8)に記載の光検出装置。

(10)

第1の電極と、

前記第1の電極と対向配置された第3の電極と、

前記第1の電極と前記第3の電極との間に設けられた光電変換層と、

前記第1の電極と前記光電変換層との間に設けられた酸化物半導体層と、

前記光電変換層と前記酸化物半導体層との間に設けられると共に $-1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} < N < 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有する中間層とを備えた光検出装置。

(11)

前記中間層は無機材料からなる、前記(10)に記載の光検出装置。

(12)

前記中間層は、チタン、タンタル、バナジウム、ニオブ、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ルテニウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、ガリウム、マグネシウム、シリコンおよびアルミニウムのうちの少なくとも1種類の元素を含む金属酸化物または金属窒化物を含む、前記(10)または(11)に記載の光検出装置。

(13)

前記中間層は原子組成が互いに異なる積層膜からなる、前記(10)乃至(12)のうちのいずれか1つに記載の光検出装置。

(14)

前記中間層の膜厚は1原子以上10nm以下である、前記(10)乃至(13)のうちのいずれか1つに記載の光検出装置。

(15)

前記光電変換層と前記酸化物半導体層との間に酸化チタンまたは酸化シリコンを含む酸化物層をさらに有し、

前記中間層は、前記酸化物層の表面を窒化した窒化物層からなる、前記(11)乃至(14)のうちのいずれか1つに記載の光検出装置。

(16)

前記光電変換層は正孔輸送材料を含み、

前記無機材料の伝導帯エネルギーを E_{PC}^C 、前記正孔輸送材料のLUMOのエネルギーを E_i^{LUMO} 、前記酸化物層の伝導帯エネルギーを E_{ox}^C とした場合、 $E_{PC}^C > E_i^{LUMO}$ 、且つ、 $E_{PC}^C > E_{ox}^C$ を満たす、前記(15)に記載の光検出装置。

(17)

前記中間層の膜厚は2nm以下である、前記(16)に記載の光検出装置。

(18)

第1の電極と、

前記第1の電極と対向配置された第3の電極と、

前記第1の電極と前記第3の電極との間に設けられた光電変換層と、
前記第1の電極と前記光電変換層との間に設けられた酸化物半導体層と、
前記光電変換層と前記酸化物半導体層との間に設けられた酸化物層と、
前記光電変換層と前記酸化物層との間に設けられると共に電子供与性基を有する有機材料を含む中間層と
を備えた光検出装置。

(19)

前記有機材料のHOMOのエネルギーを E_{NB}^{HOMO} 、前記第1の電極の仕事関数をWFとした場合、 $|E_{NB}^{HOMO}| \leq WF$ を満たす、前記(18)に記載の光検出装置。

(20)

前記電子供与性基は、ヒドロキシ基、メトキシ基、アミノ基、アセチルアミノ基、ジメチルアミノ基およびピリジル基のうちのいずれかである、前記(18)または(19)に記載の光検出装置。

(21)

前記中間層のHOMOと前記酸化物半導体層の伝導帯とは $| \text{中間層のHOMO} | < | \text{酸化物半導体の伝導帯} |$ を満たす、前記(18)乃至(20)のうちのいずれか1つに記載の光検出装置。

(22)

前記第1の電極と並列配置される第2の電極と、
前記第1の電極および前記第2の電極と前記酸化物半導体層との間に設けられ、前記第1の電極の上方に開口を有する絶縁層とをさらに有し、
前記第1の電極と前記酸化物半導体層とは、前記開口を介して電氣的に接続されている、前記(18)乃至(21)のうちのいずれか1つに記載の光検出装置。

(23)

第1の電極と、
前記第1の電極と対向配置された第3の電極と、

前記第 1 の電極と前記第 3 の電極との間に設けられた光電変換層と、
前記光電変換層と前記第 1 の電極との間に設けられた中間層とを備え、
前記中間層の HOMO のエネルギーを E_{NB}^{HOMO} 、前記第 1 の電極の仕事関
数を WF とした場合、 $|E_{NB}^{HOMO}| \leq WF$ を満たす
光検出装置。

[0370] 本出願は、日本国特許庁において 2023 年 7 月 14 日に出願された日本
特許出願番号 2023-116234 号を基礎として優先権を主張するもの
であり、この出願の全ての内容を参照によって本出願に援用する。

[0371] 当業者であれば、設計上の要件や他の要因に応じて、種々の修正、コンビ
ネーション、サブコンビネーション、および変更を想到し得るが、それらは
添付の請求の範囲やその均等物の範囲に含まれるものであることが理解され
る。

請求の範囲

- [請求項1] 第1の電極と、
前記第1の電極と対向配置された第3の電極と、
前記第1の電極と前記第3の電極との間に設けられた光電変換層と、
、
前記第1の電極と前記光電変換層との間に設けられた酸化物半導体層と、
前記光電変換層と前記酸化物半導体層との間に設けられた酸化物層と、
前記光電変換層と前記酸化物層との間に設けられると共に1または複数の材料を含む中間層とを備え、
前記光電変換層に含まれる最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを E_i^{HOMO} 、前記中間層に含まれる前記1または複数の材料のうち最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを $E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$ とした場合、 $E_i^{\text{HOMO}} \leq E_{\text{NB}}^{\text{HOMO}}$ を満たす光検出装置。
- [請求項2] 前記1または複数の材料は有機材料である、請求項1に記載の光検出装置。
- [請求項3] 前記中間層の膜厚は10nm以下である、請求項1に記載の光検出装置。
- [請求項4] 前記中間層は有機材料を含む複数の層が積層された積層膜である、請求項1に記載の光検出装置。
- [請求項5] 前記中間層は前記光電変換層側から順に積層された第1の層および第2の層を有し、
前記第1の層に含まれる最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを $E_{\text{NB1}}^{\text{HOMO}}$ 、前記第2の層に含まれる最もHOMOのエネルギーの高い材料のHOMOのエネルギーを $E_{\text{NB2}}^{\text{HOMO}}$ とした場合、 $E_i^{\text{HOMO}} > E_{\text{NB1}}^{\text{HOMO}}$ 、且つ、 $E_{\text{NB1}}^{\text{HOMO}} < E_{\text{NB2}}^{\text{HOMO}}$

を満たす、請求項 1 に記載の光検出装置。

[請求項6] 前記第 2 の層の膜厚は 10 nm 以下である、請求項 5 に記載の光検出装置。

[請求項7] 前記中間層は $-1\text{ E }12\text{ cm}^{-2} < N < 1\text{ E }12\text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有する、請求項 1 に記載の光検出装置。

[請求項8] 前記第 1 の電極と並列配置された第 2 の電極と、
前記第 1 の電極および前記第 2 の電極と前記酸化物半導体層との間に設けられ、前記第 1 の電極の上方に開口を有する絶縁層とをさらに有し、

前記第 1 の電極と前記酸化物半導体層とは、前記開口を介して電氣的に接続されている、請求項 1 に記載の光検出装置。

[請求項9] 前記第 1 の電極および前記第 2 の電極は、それぞれ個別に電圧が印加される、請求項 8 に記載の光検出装置。

[請求項10] 第 1 の電極と、
前記第 1 の電極と対向配置された第 3 の電極と、
前記第 1 の電極と前記第 3 の電極との間に設けられた光電変換層と、
前記第 1 の電極と前記光電変換層との間に設けられた酸化物半導体層と、
前記光電変換層と前記酸化物半導体層との間に設けられると共に $-1\text{ E }12\text{ cm}^{-2} < N < 1\text{ E }12\text{ cm}^{-2}$ を満たす固定電荷量を有する中間層と
を備えた光検出装置。

[請求項11] 前記中間層は無機材料からなる、請求項 10 に記載の光検出装置。

[請求項12] 前記中間層は、チタン、タンタル、バナジウム、ニオブ、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ルテニウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、ガリウム、マグネシウム、シリコンおよびアルミニウムのうちの少なくとも 1 種類

の元素を含む金属酸化物または金属窒化物を含む、請求項 10 に記載の光検出装置。

[請求項13] 前記中間層は原子組成が互いに異なる積層膜からなる、請求項 10 に記載の光検出装置。

[請求項14] 前記中間層の膜厚は 1 原子以上 10 nm 以下である、請求項 10 に記載の光検出装置。

[請求項15] 前記光電変換層と前記酸化物半導体層との間に酸化チタンまたは酸化シリコンを含む酸化物層をさらに有し、

前記中間層は、前記酸化物層の表面を窒化した窒化物層からなる、請求項 11 に記載の光検出装置。

[請求項16] 前記光電変換層は正孔輸送材料を含み、

前記無機材料の伝導帯エネルギーを E_{PC}^C 、前記正孔輸送材料の LUMO のエネルギーを E_i^{LUMO} 、前記酸化物層の伝導帯エネルギーを E_{ox}^C とした場合、 $E_{PC}^C > E_i^{LUMO}$ 、且つ、 $E_{PC}^C > E_{ox}^C$ を満たす、請求項 15 に記載の光検出装置。

[請求項17] 前記中間層の膜厚は 2 nm 以下である、請求項 16 に記載の光検出装置。

[請求項18] 第 1 の電極と、

前記第 1 の電極と対向配置された第 3 の電極と、

前記第 1 の電極と前記第 3 の電極との間に設けられた光電変換層と

、

前記第 1 の電極と前記光電変換層との間に設けられた酸化物半導体層と、

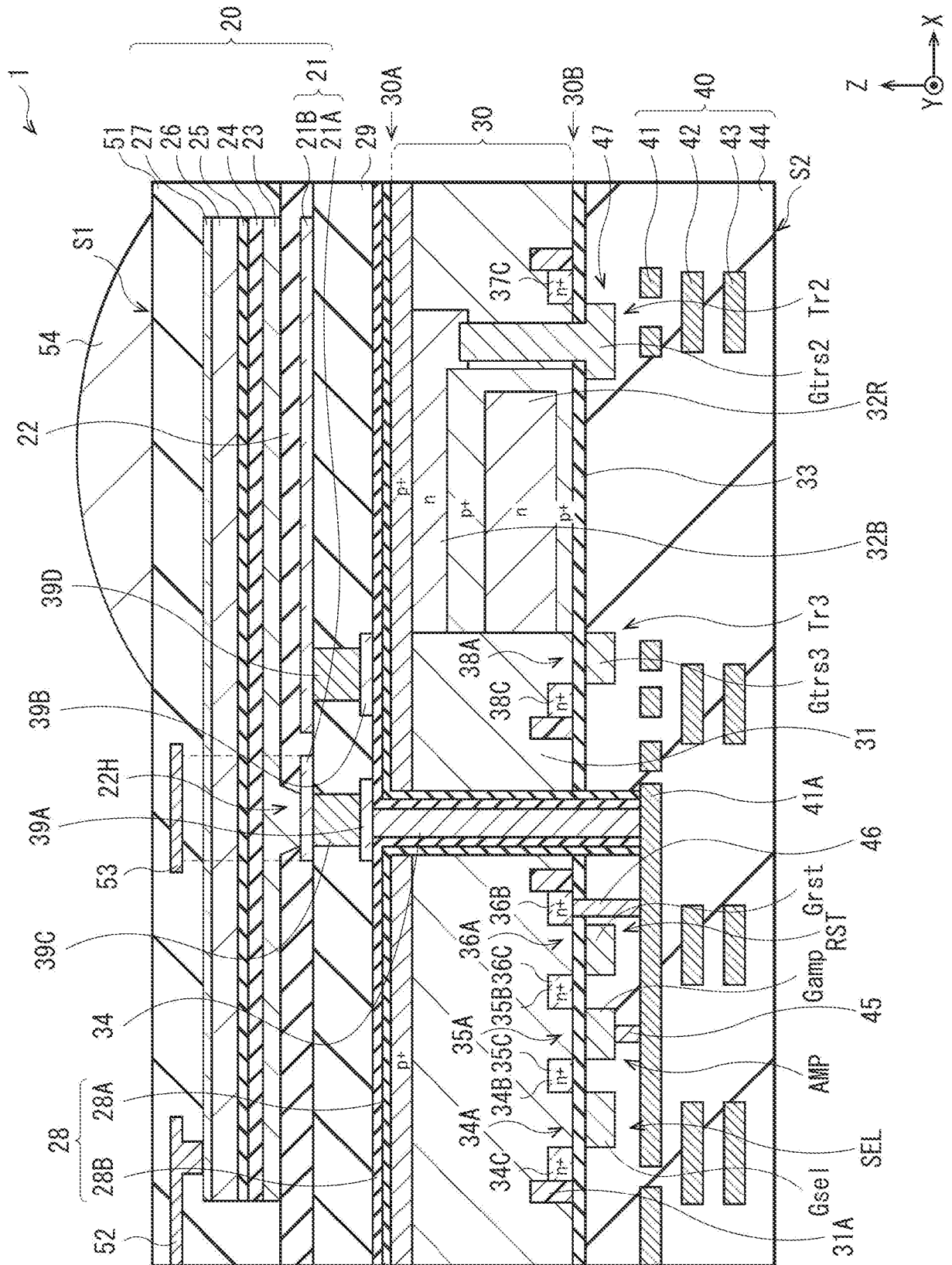
前記光電変換層と前記酸化物半導体層との間に設けられた酸化物層と、

前記光電変換層と前記酸化物層との間に設けられると共に電子供与性基を有する有機材料を含む中間層と

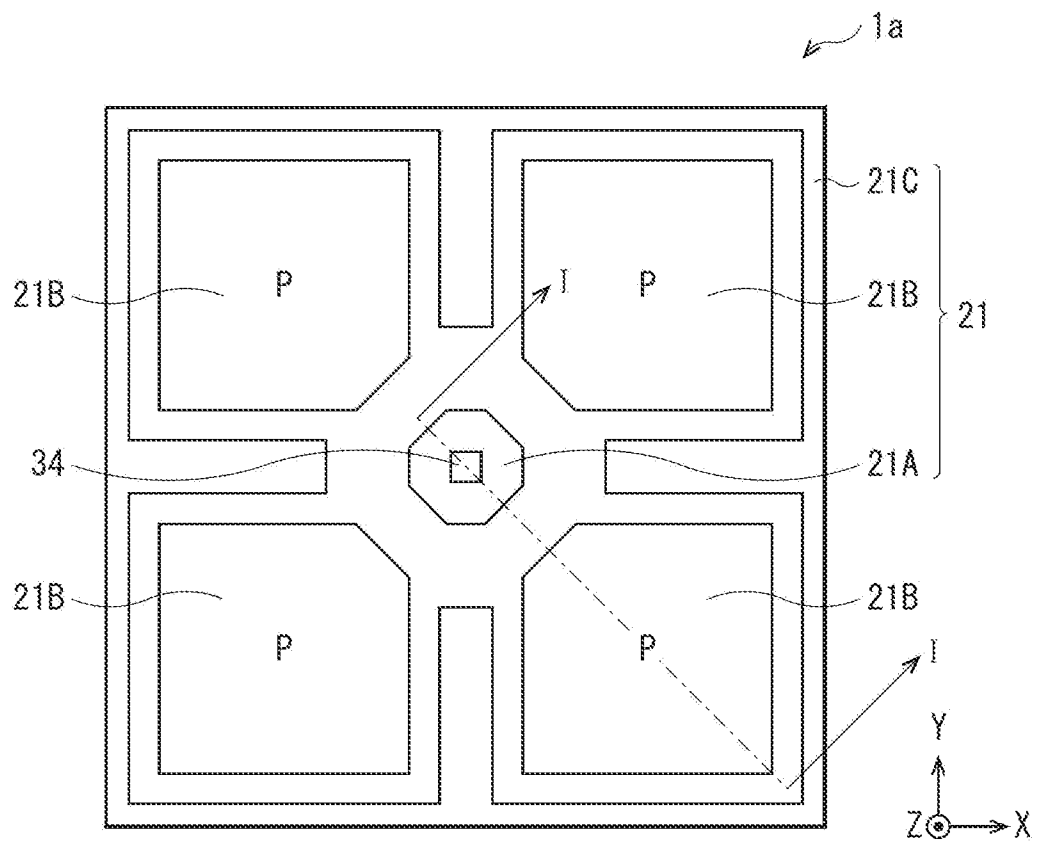
を備えた光検出装置。

- [請求項19] 前記有機材料のHOMOのエネルギーを E_{NB}^{HOMO} 、前記第1の電極の仕事関数を WF とした場合、 $|E_{NB}^{HOMO}| \leq WF$ を満たす、請求項18に記載の光検出装置。
- [請求項20] 前記電子供与性基は、ヒドロキシ基、メトキシ基、アミノ基、アセチルアミノ基、ジメチルアミノ基およびピリジル基のうちのいずれかである、請求項18に記載の光検出装置。
- [請求項21] 前記中間層のHOMOと前記酸化物半導体層の伝導帯とは $|中間層のHOMO| < |酸化物半導体の伝導帯|$ を満たす、請求項18に記載の光検出装置。
- [請求項22] 前記第1の電極と並列配置される第2の電極と、
前記第1の電極および前記第2の電極と前記酸化物半導体層との間に設けられ、前記第1の電極の上方に開口を有する絶縁層とをさらに有し、
前記第1の電極と前記酸化物半導体層とは、前記開口を介して電氣的に接続されている、請求項18に記載の光検出装置。
- [請求項23] 第1の電極と、
前記第1の電極と対向配置された第3の電極と、
前記第1の電極と前記第3の電極との間に設けられた光電変換層と、
前記光電変換層と前記第1の電極との間に設けられた中間層とを備え、
前記中間層のHOMOのエネルギーを E_{NB}^{HOMO} 、前記第1の電極の仕事関数を WF とした場合、 $|E_{NB}^{HOMO}| \leq WF$ を満たす光検出装置。

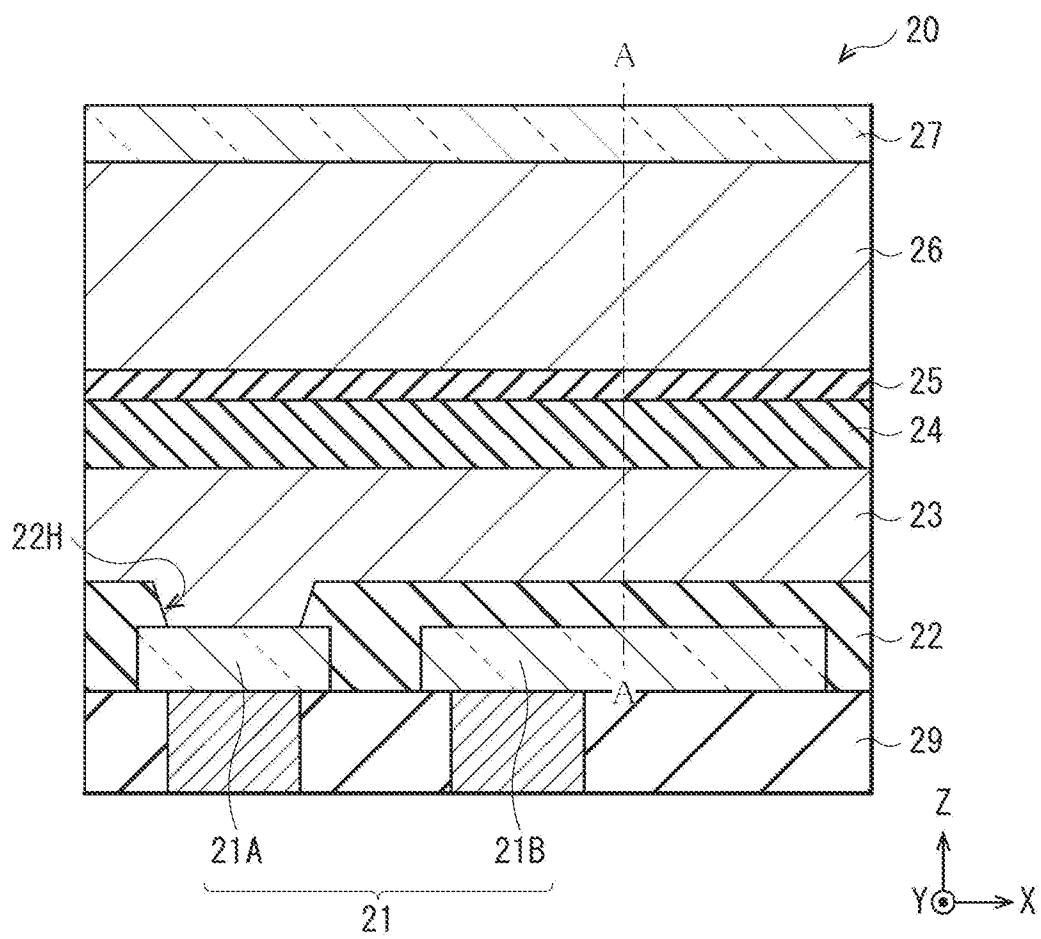
[図1]



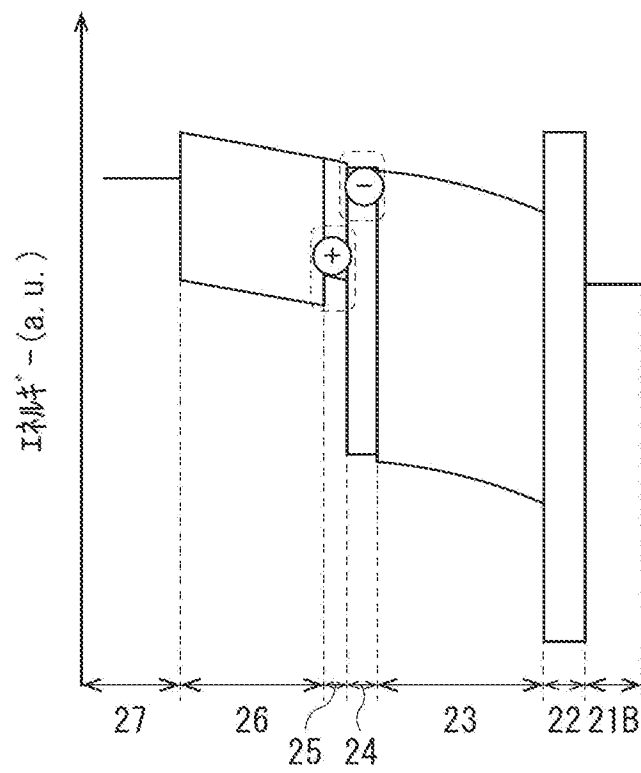
[図2]



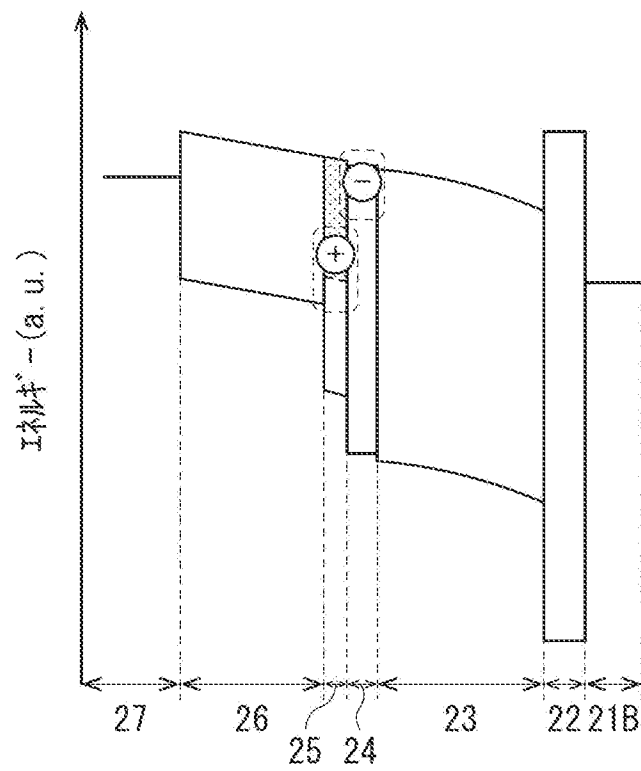
[図3]



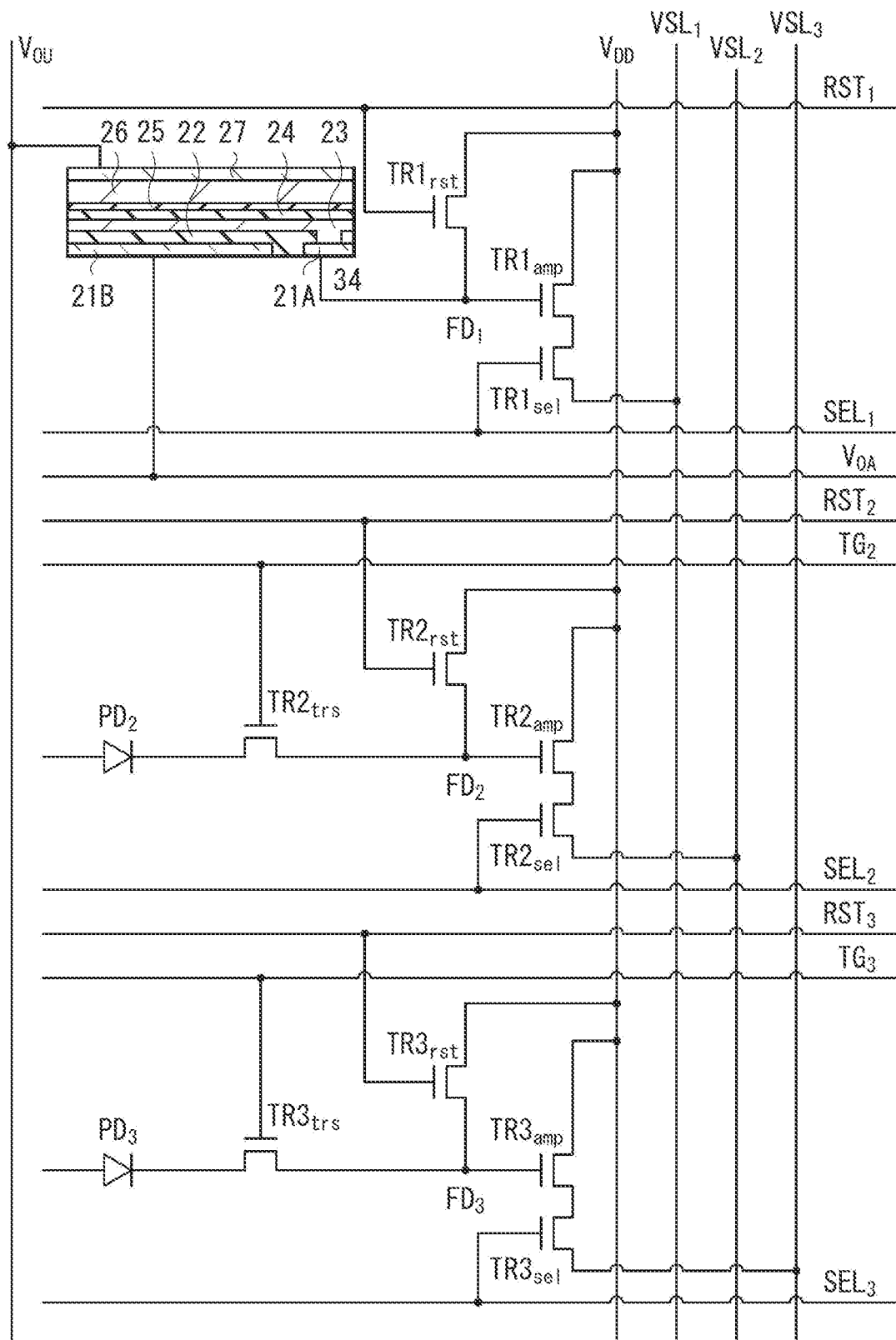
[図4A]



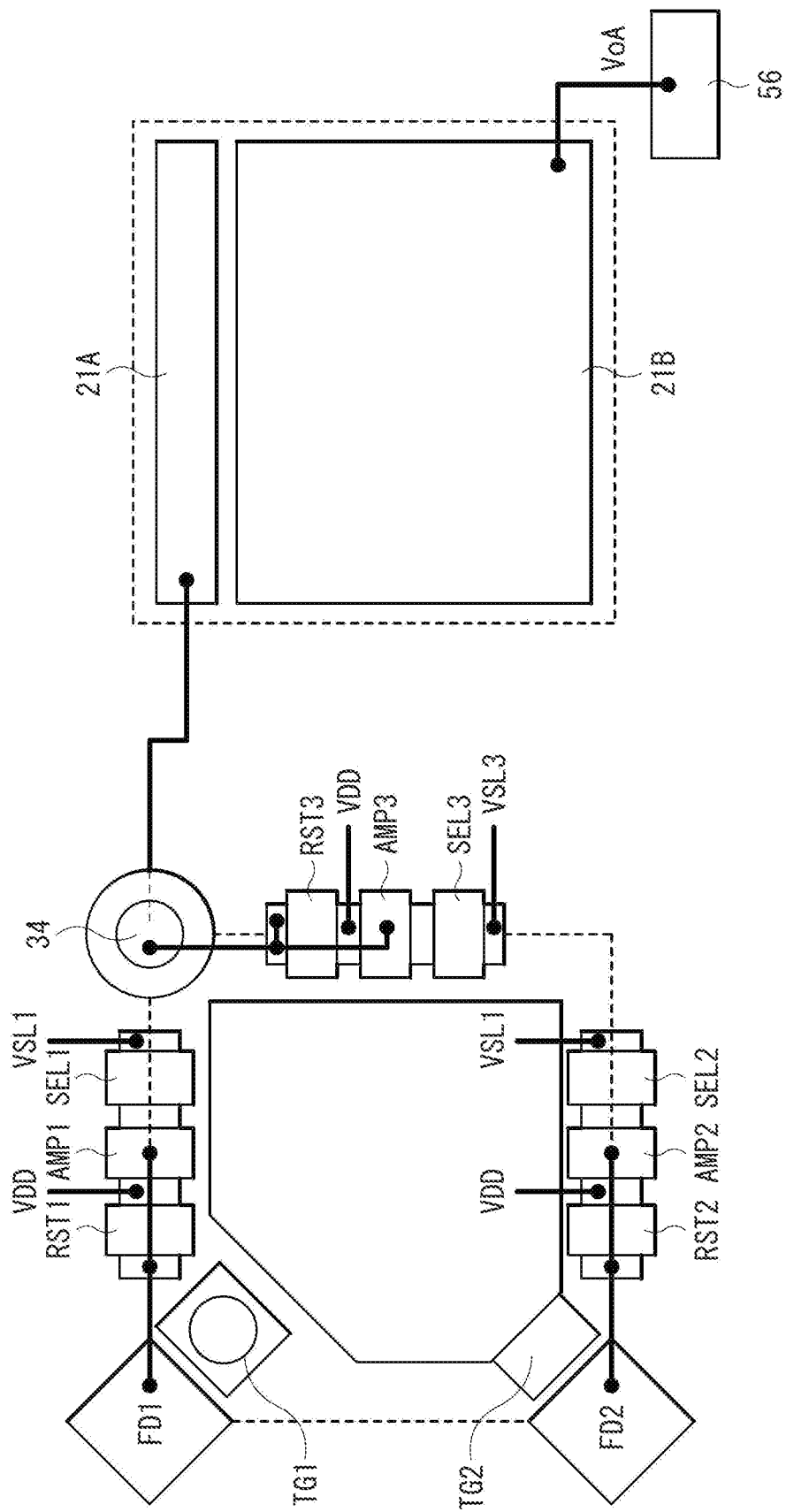
[図4B]



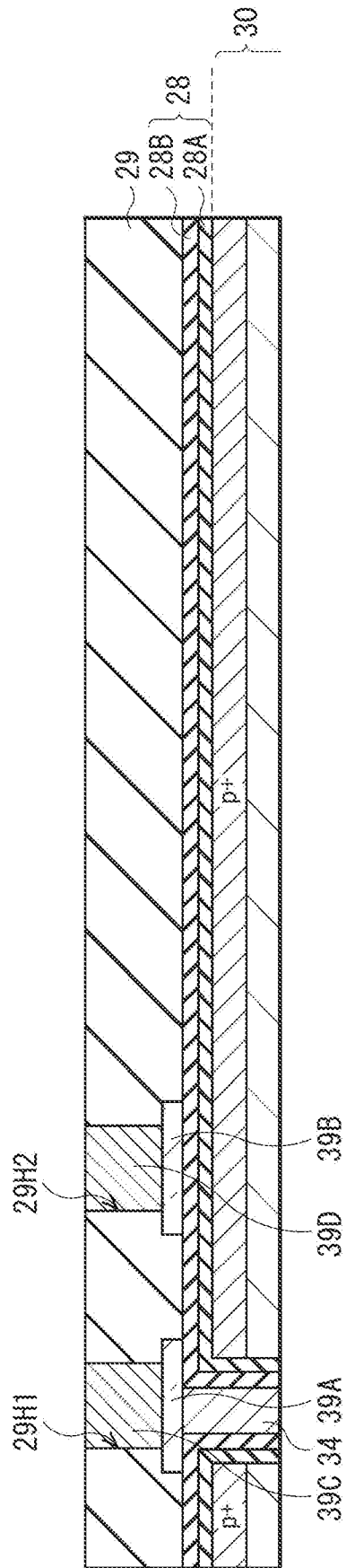
[図5]



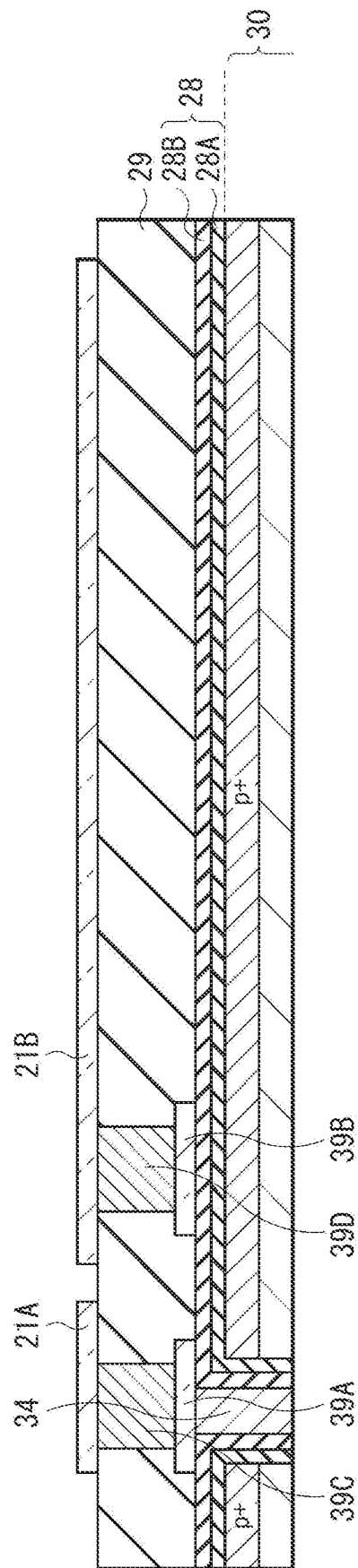
[図6]



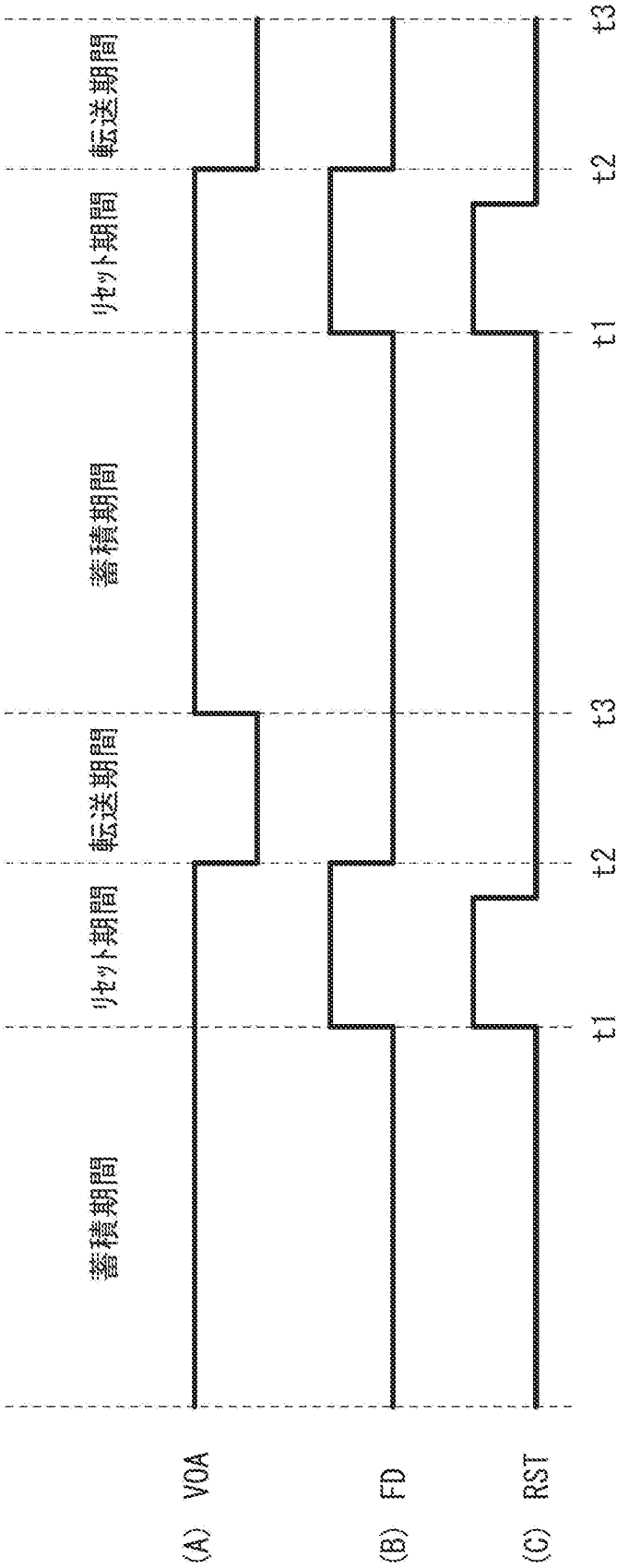
[図9]



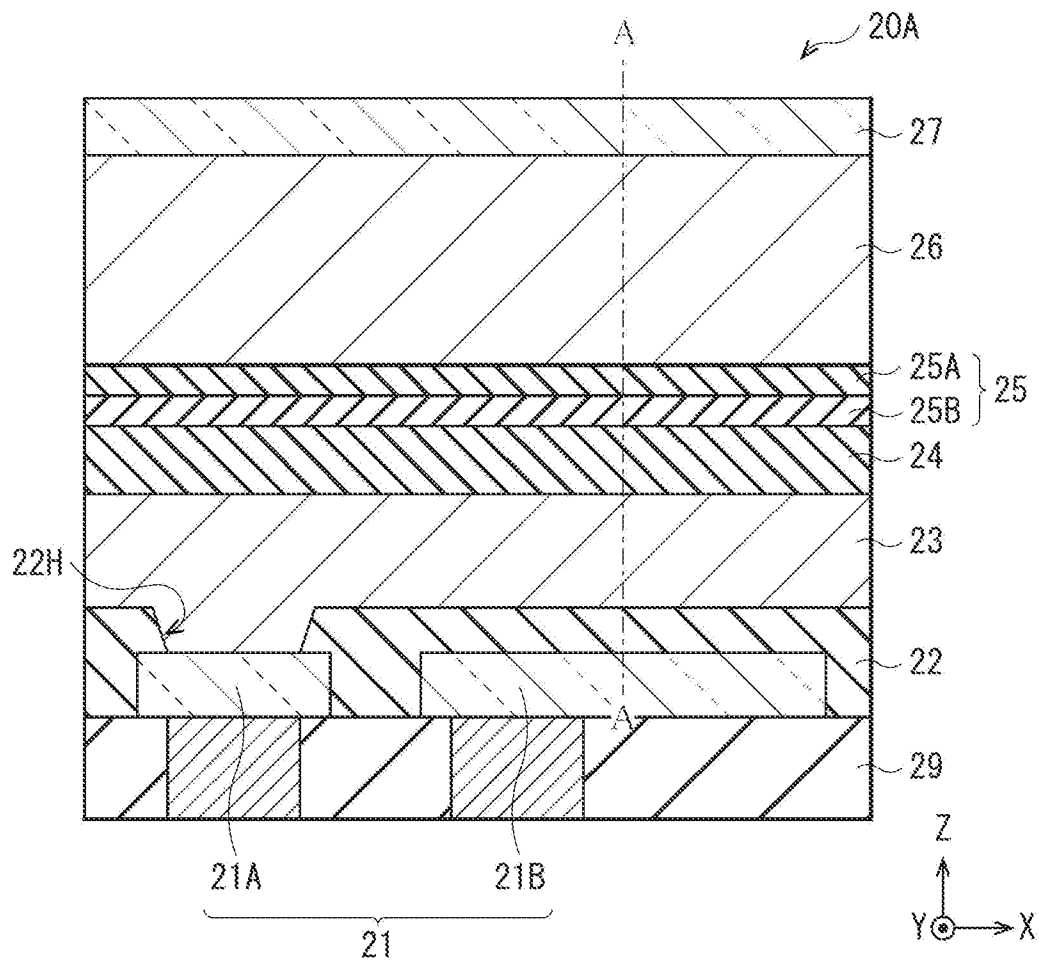
[図11]



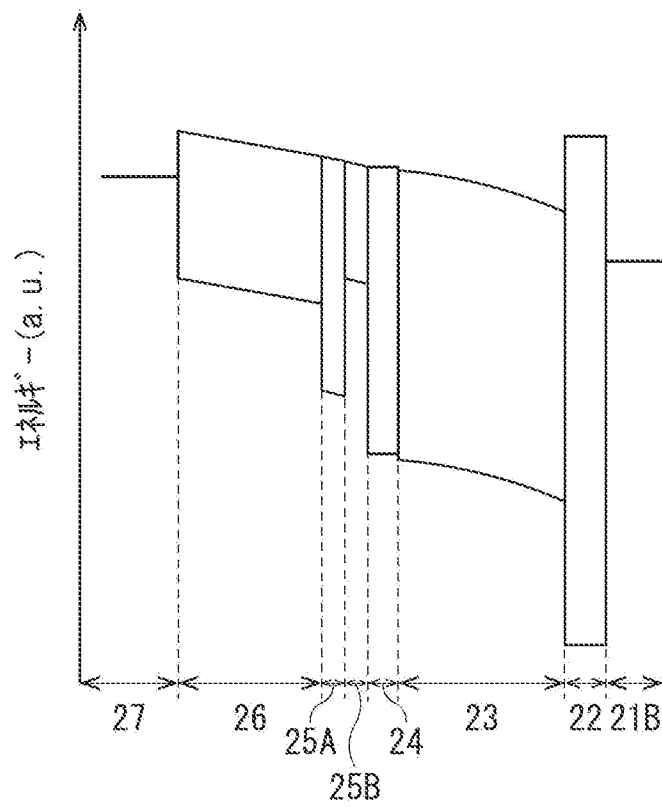
[図13]



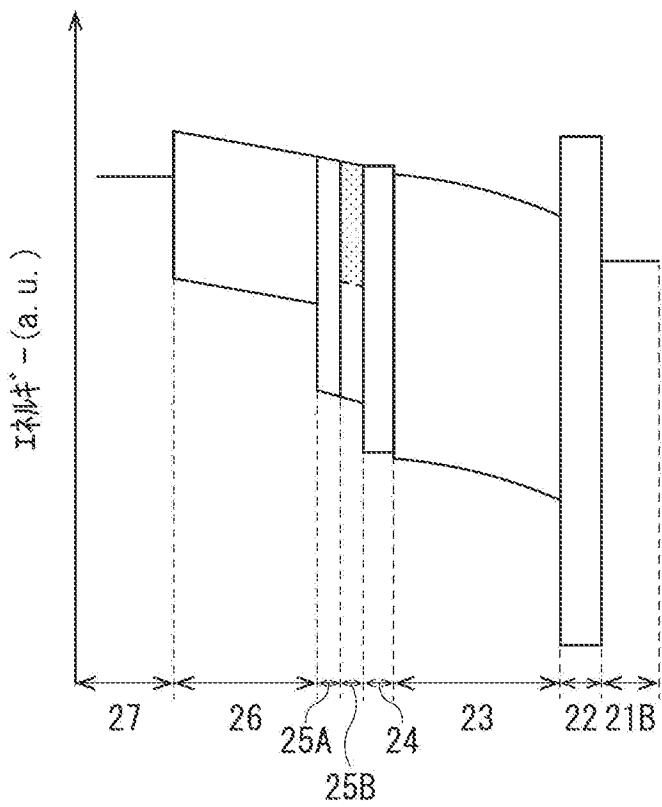
[図14]



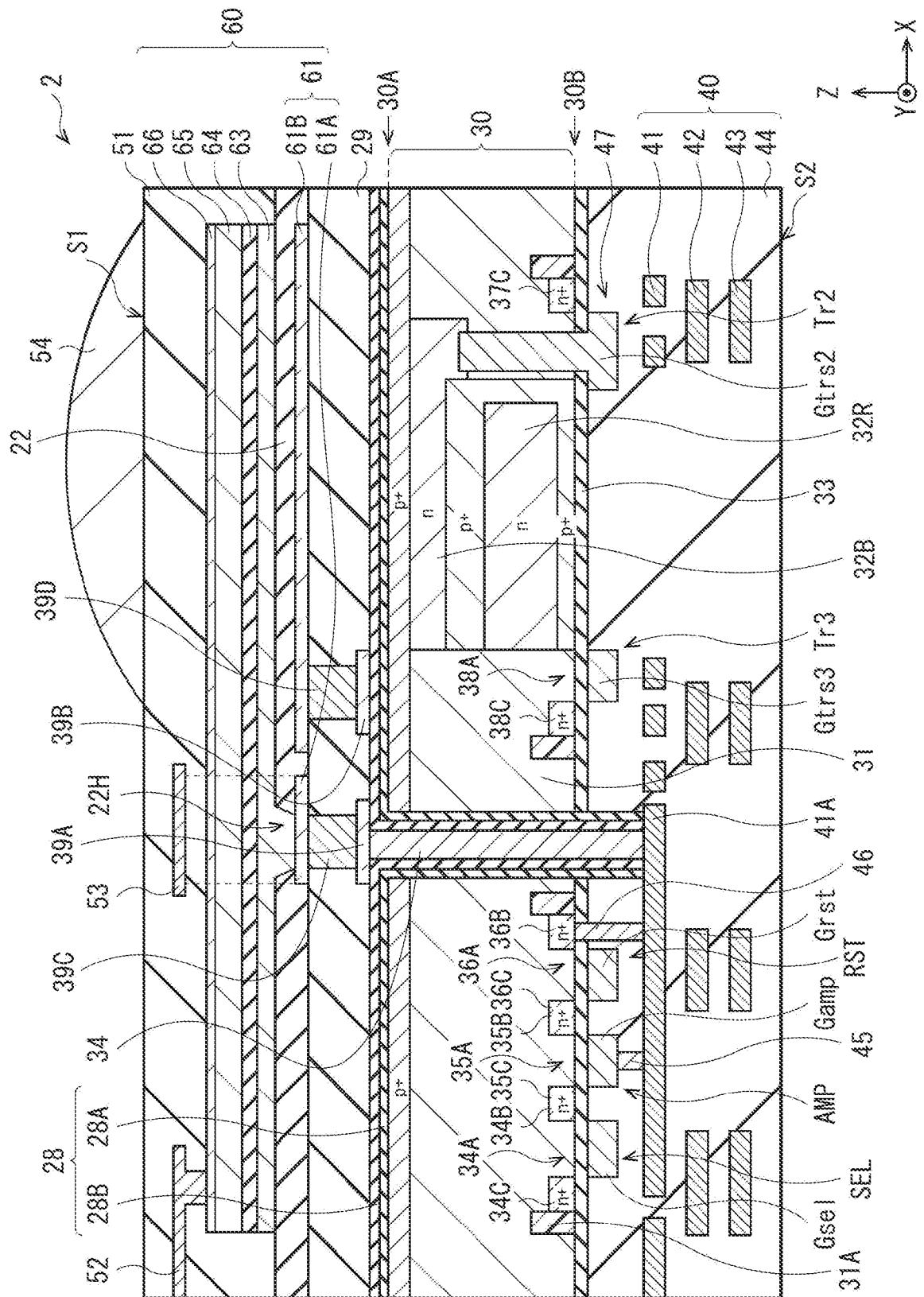
[図15A]



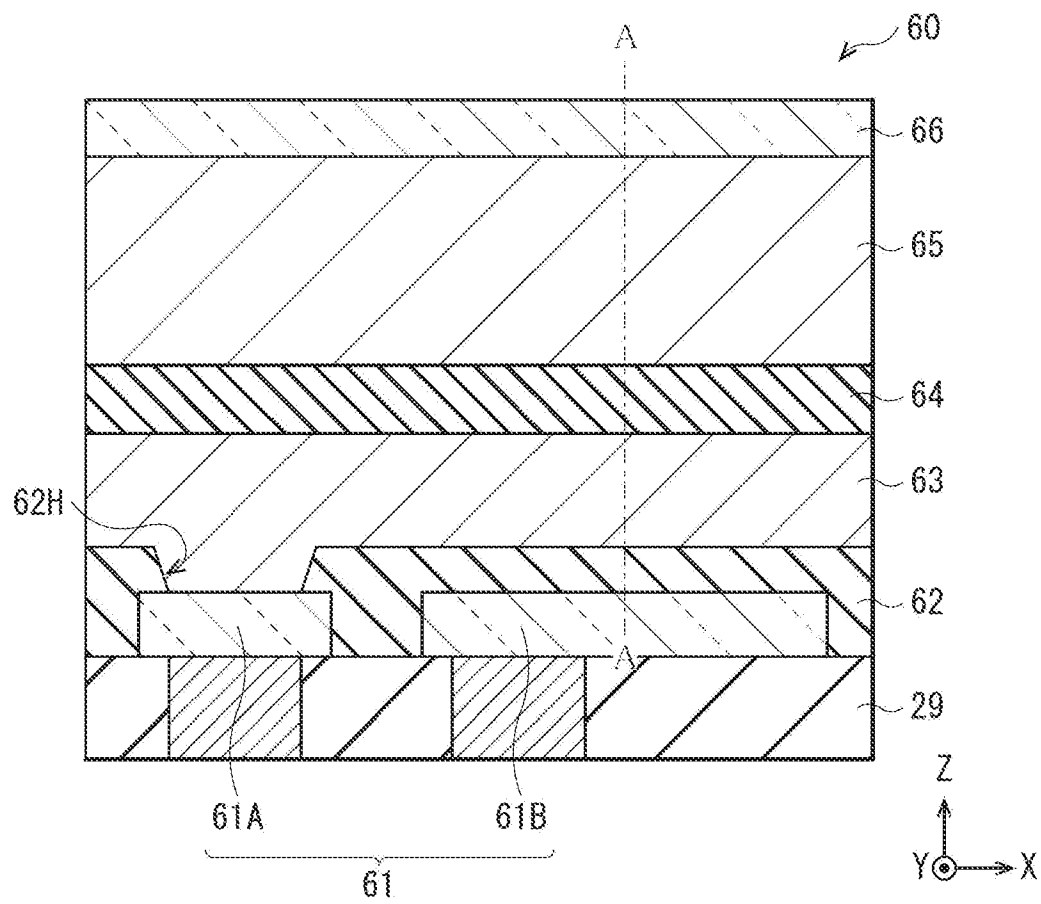
[図15B]



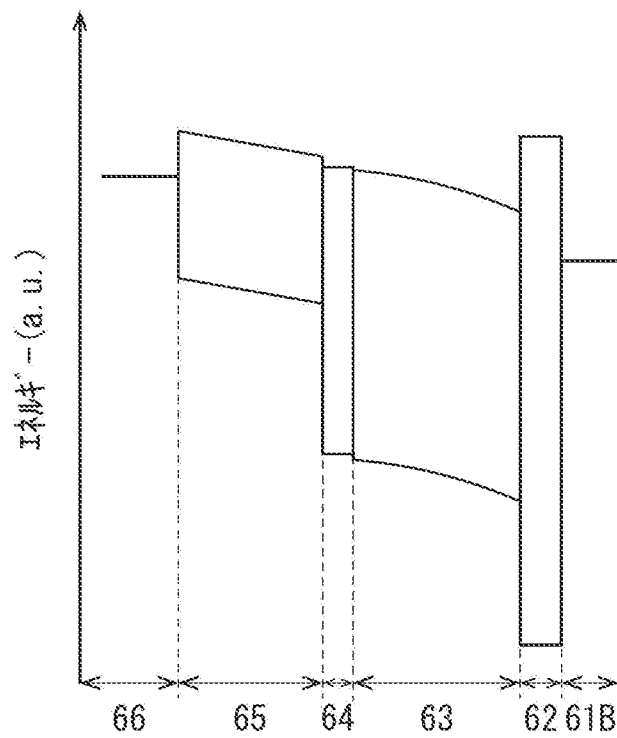
[図16]



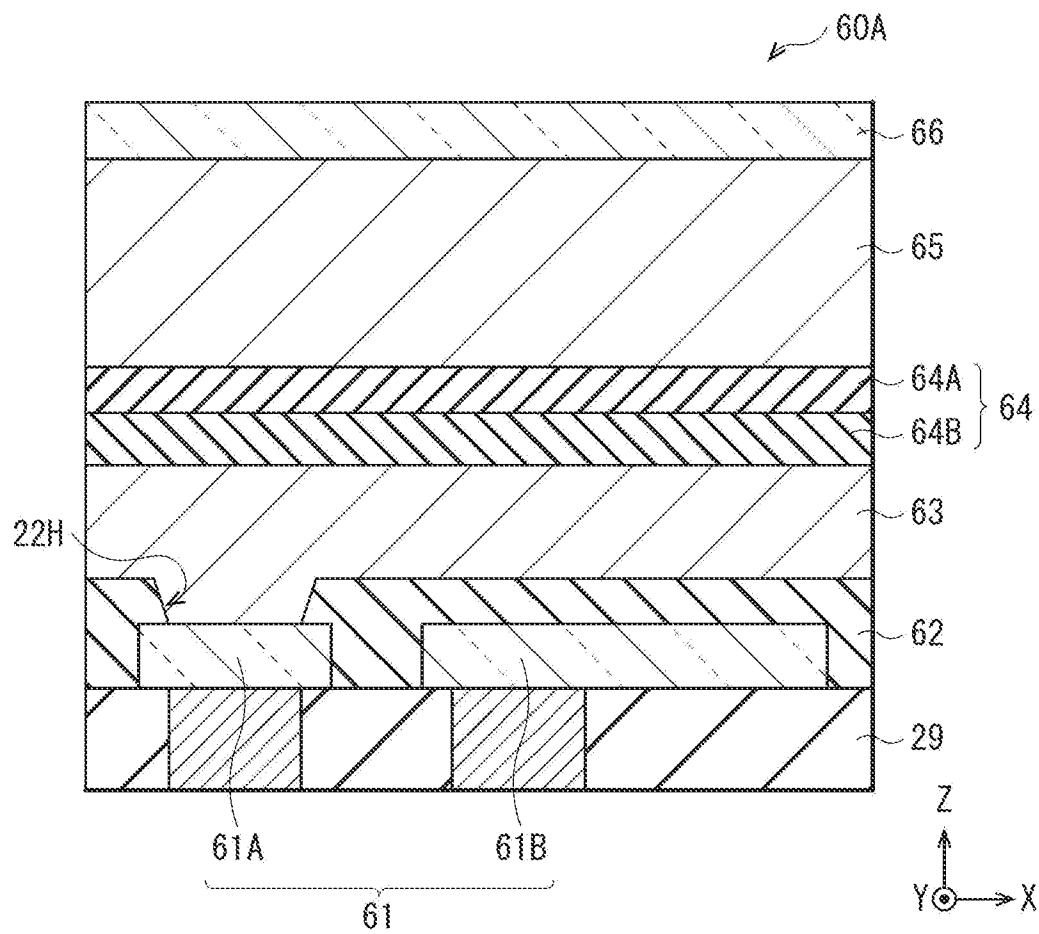
[図17]



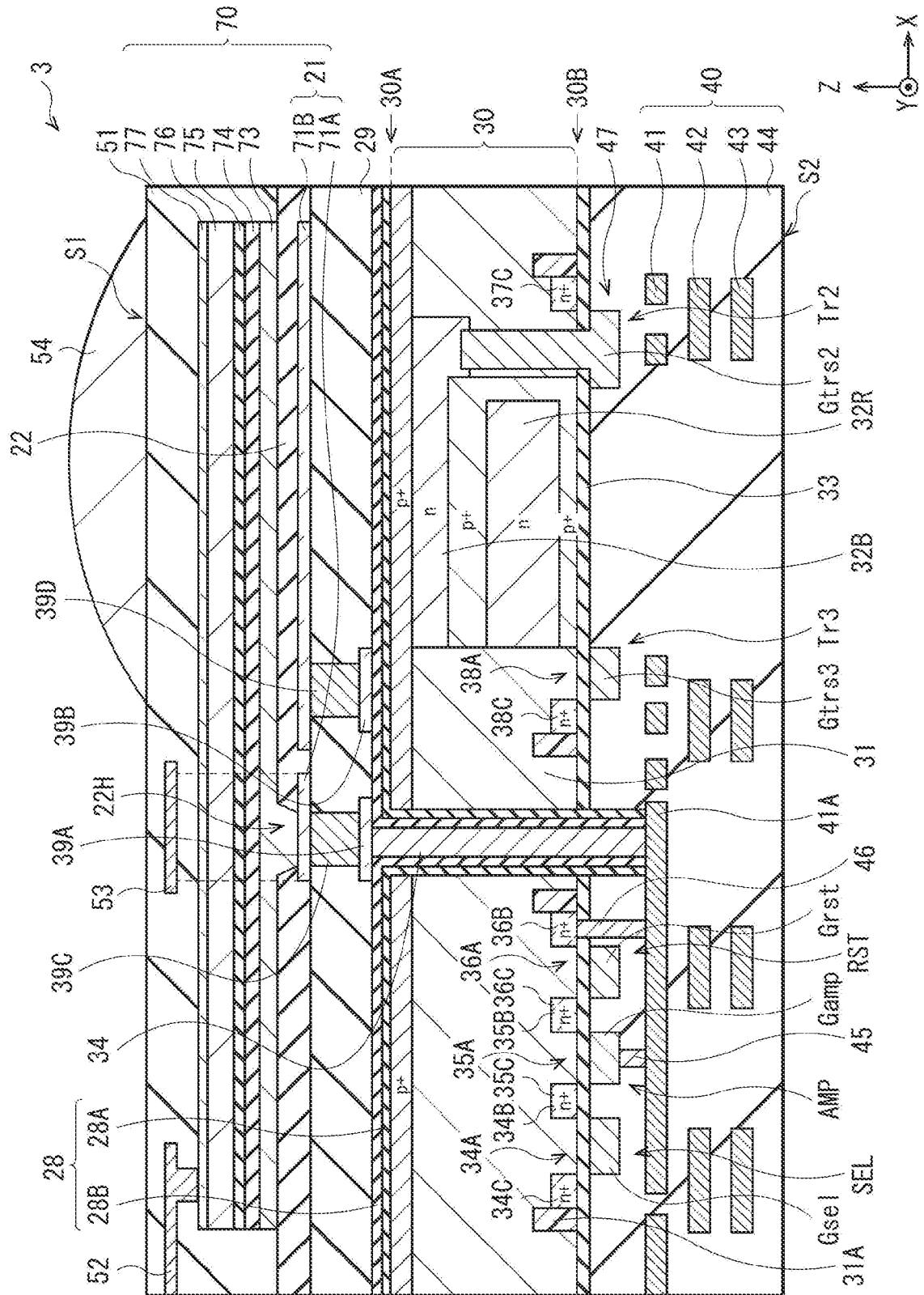
[図18]



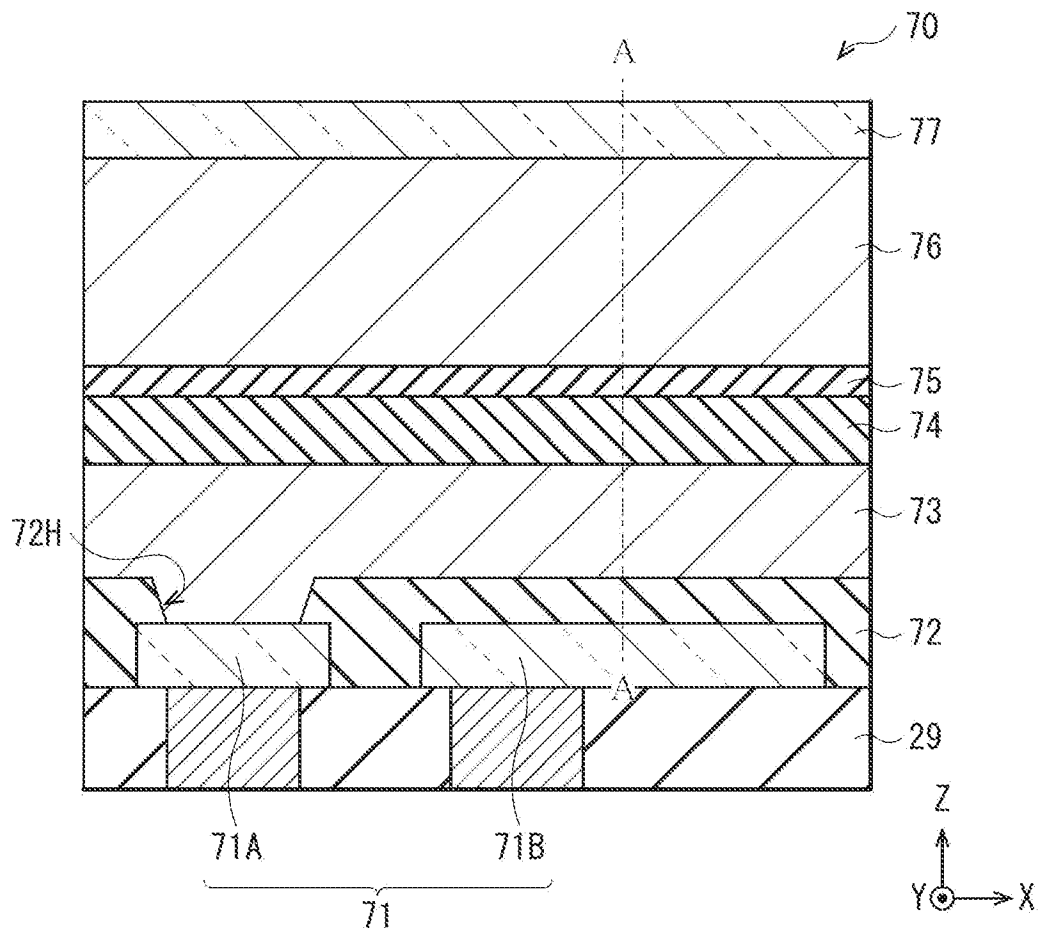
[図19]



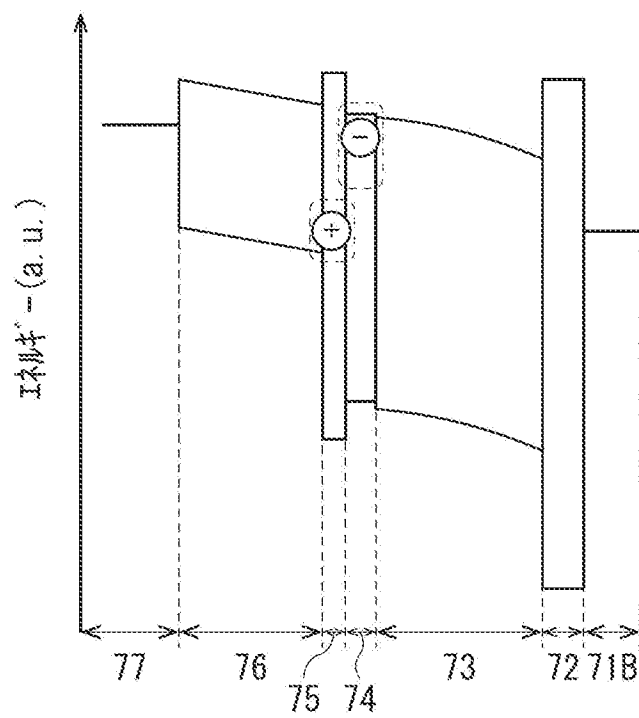
[図20]



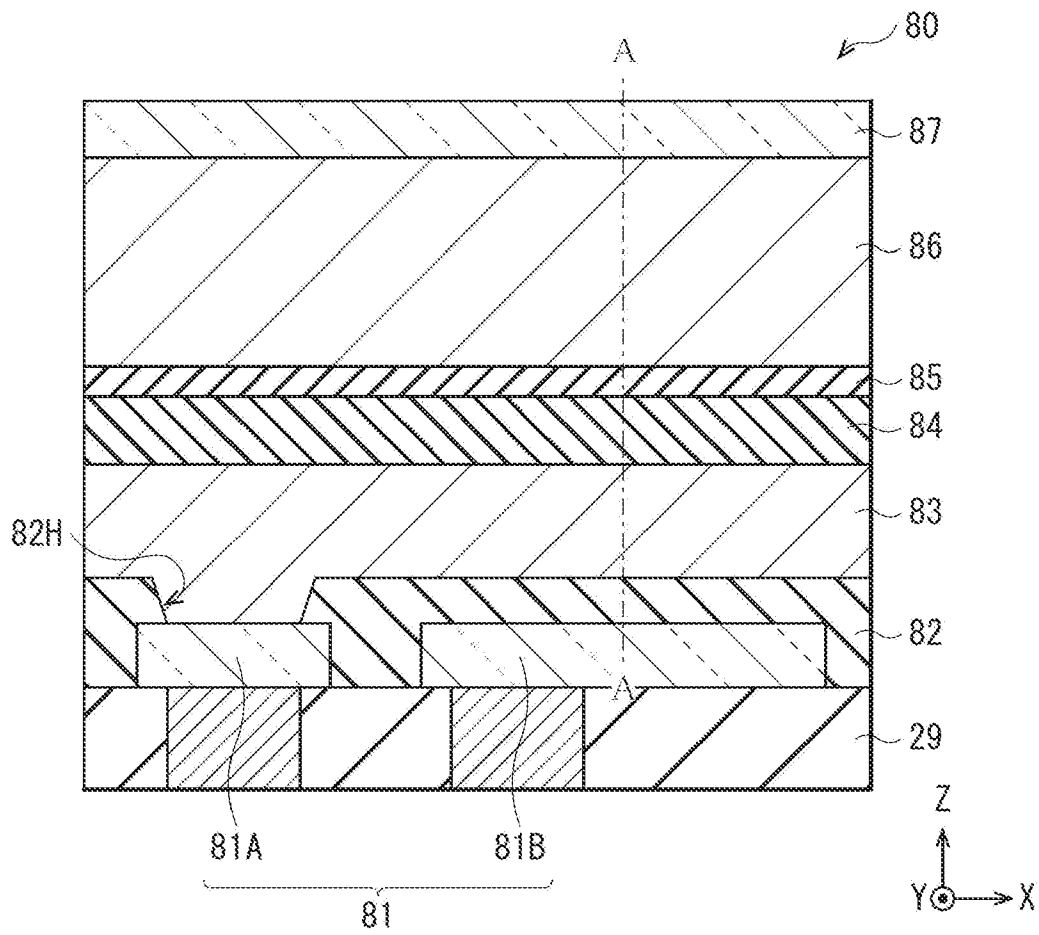
[図21]



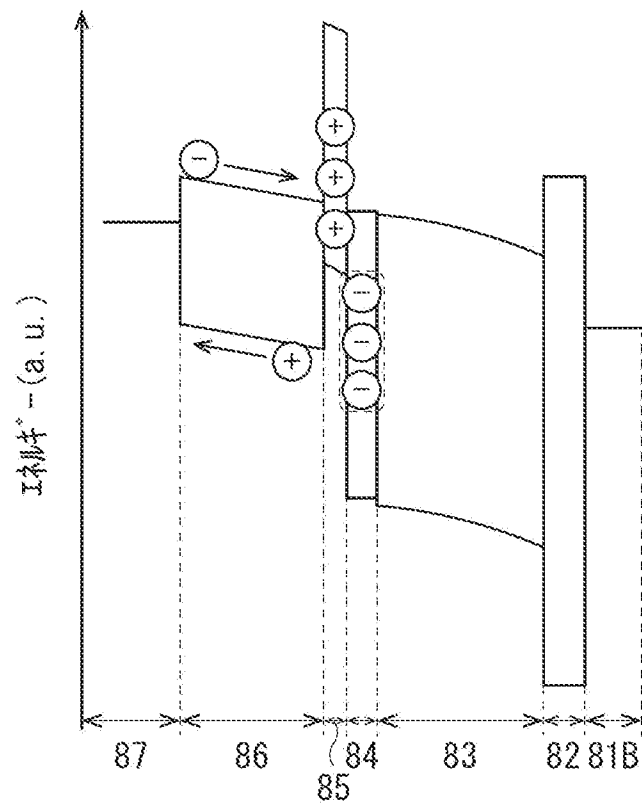
[図22]



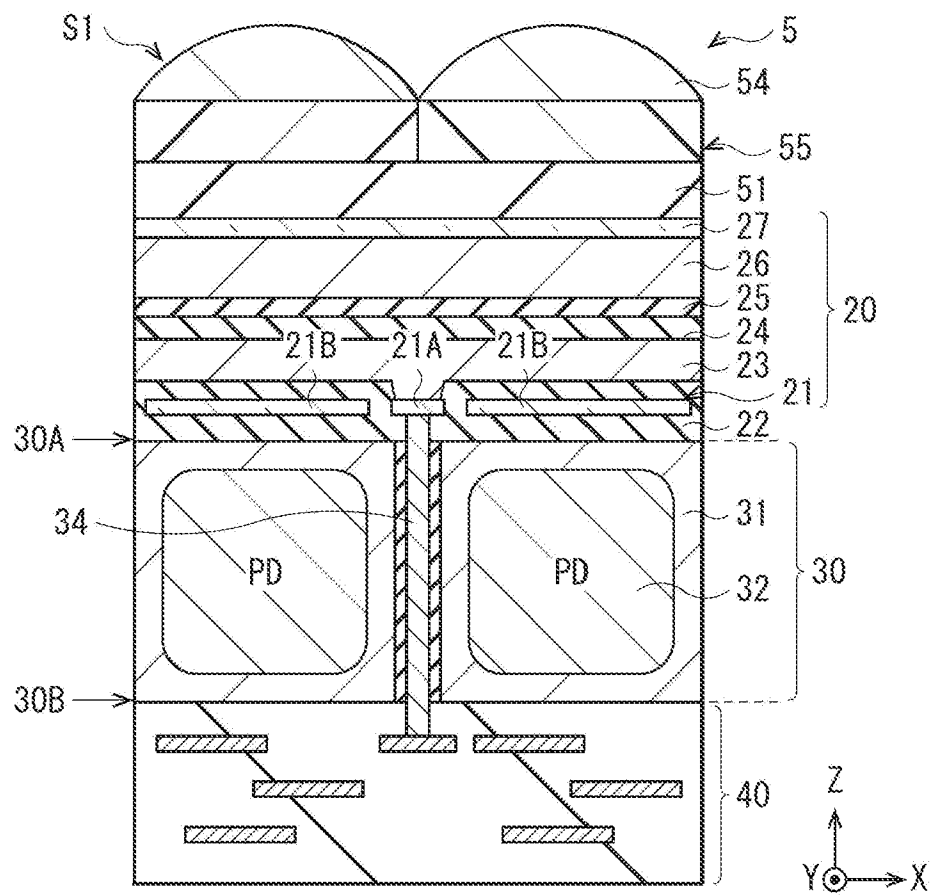
[図24]



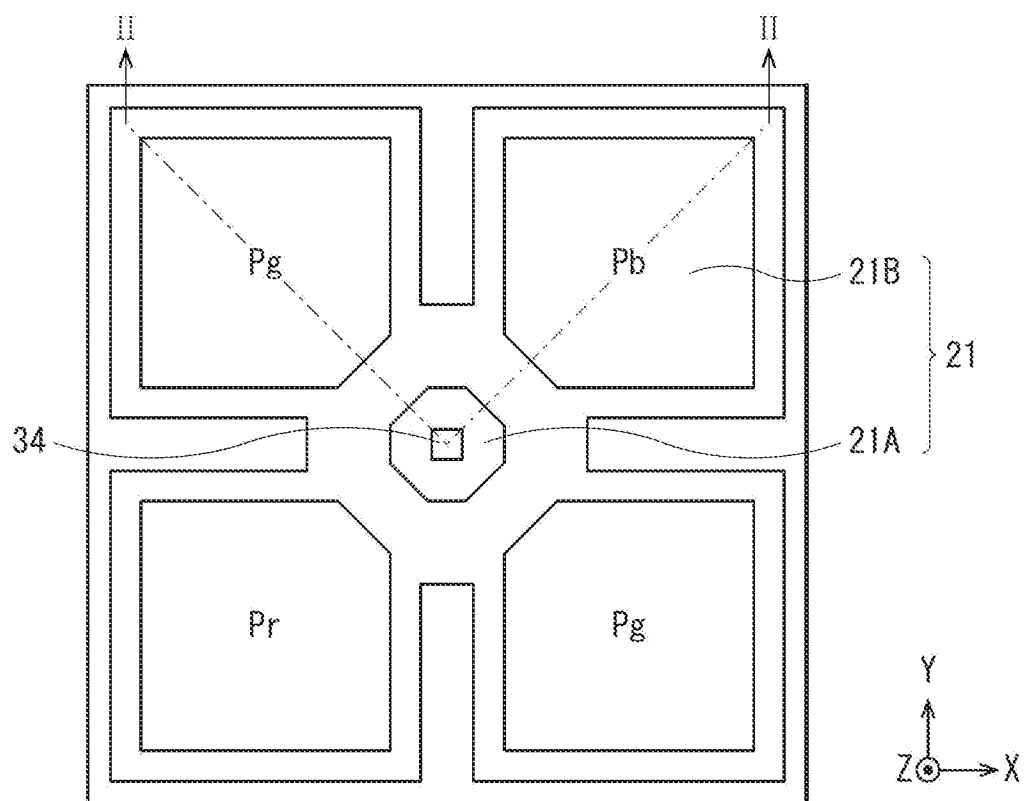
[図25]



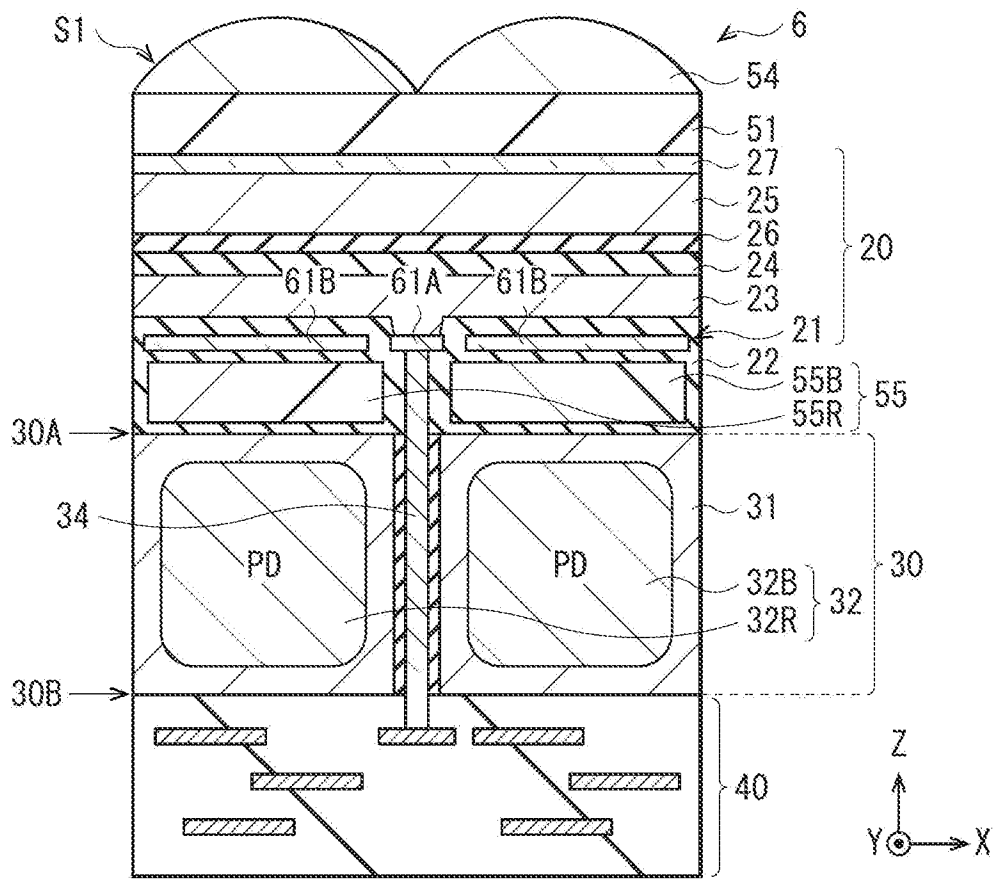
[図26A]



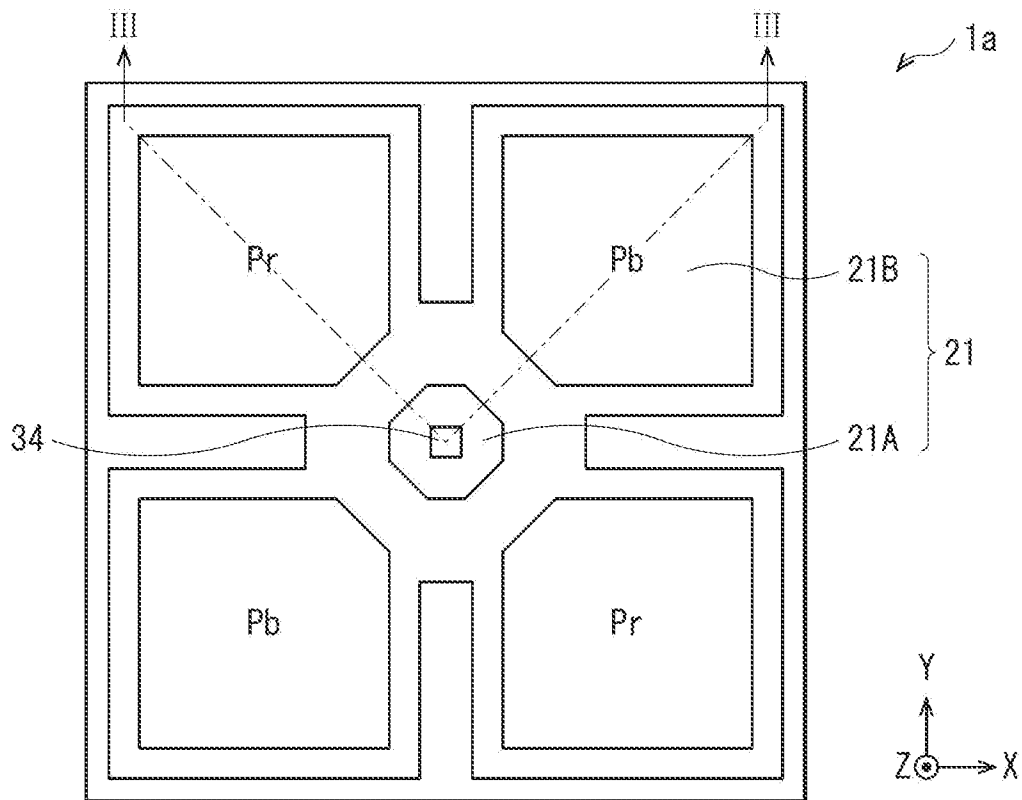
[図26B]



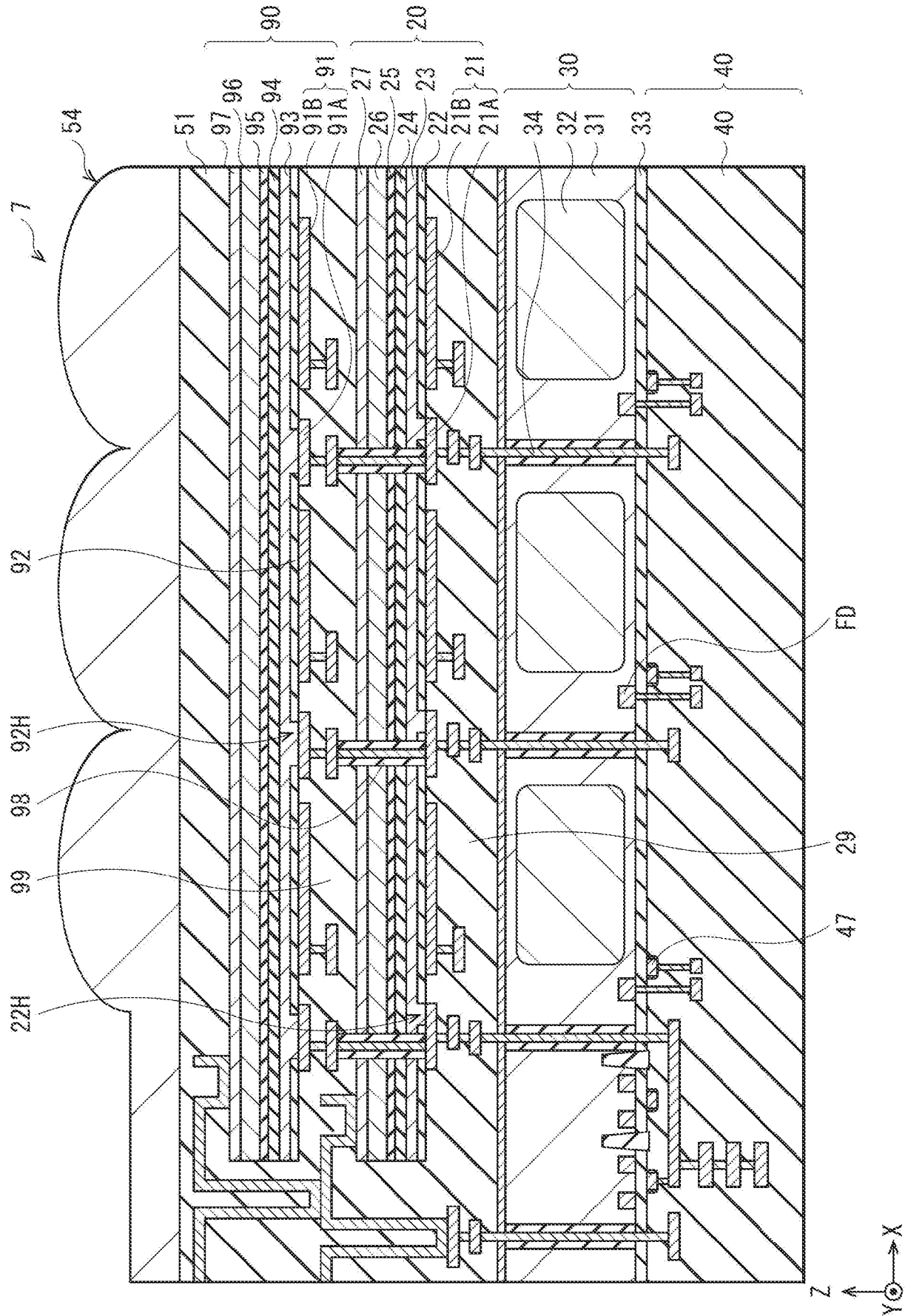
[図27A]



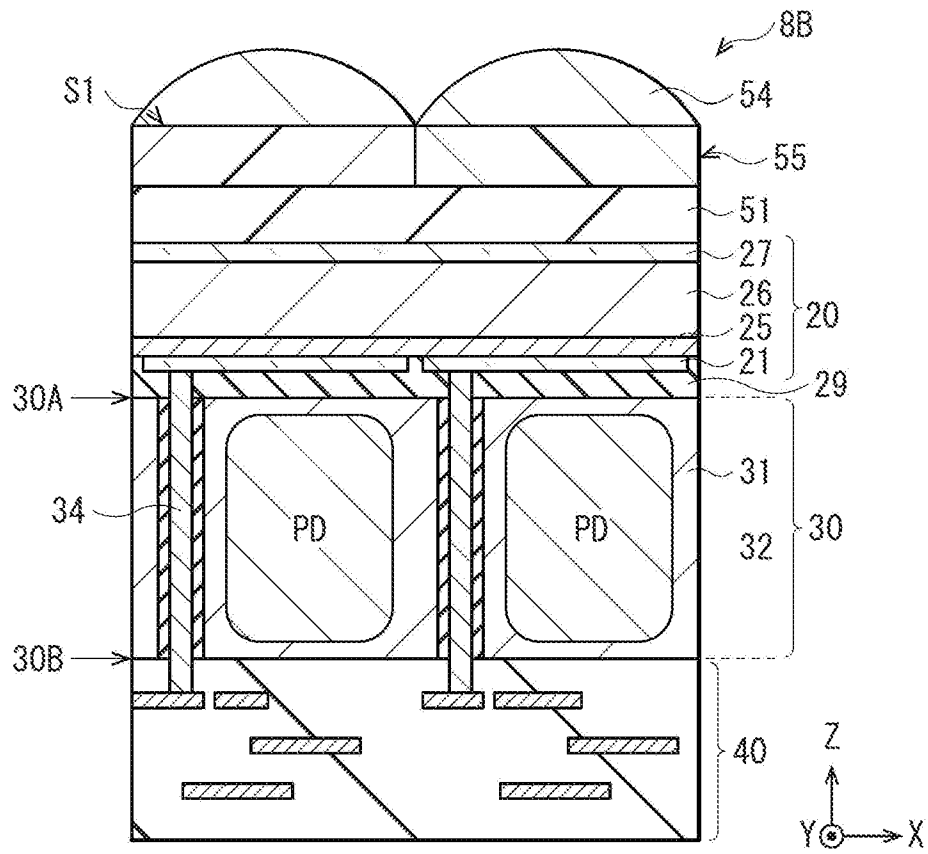
[図27B]



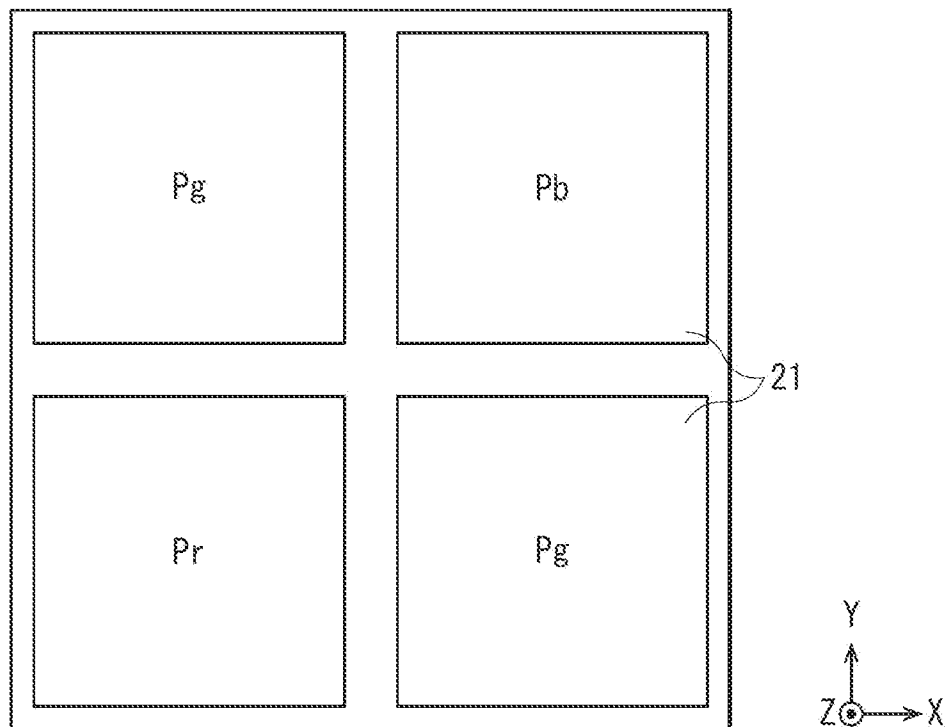
[図28]



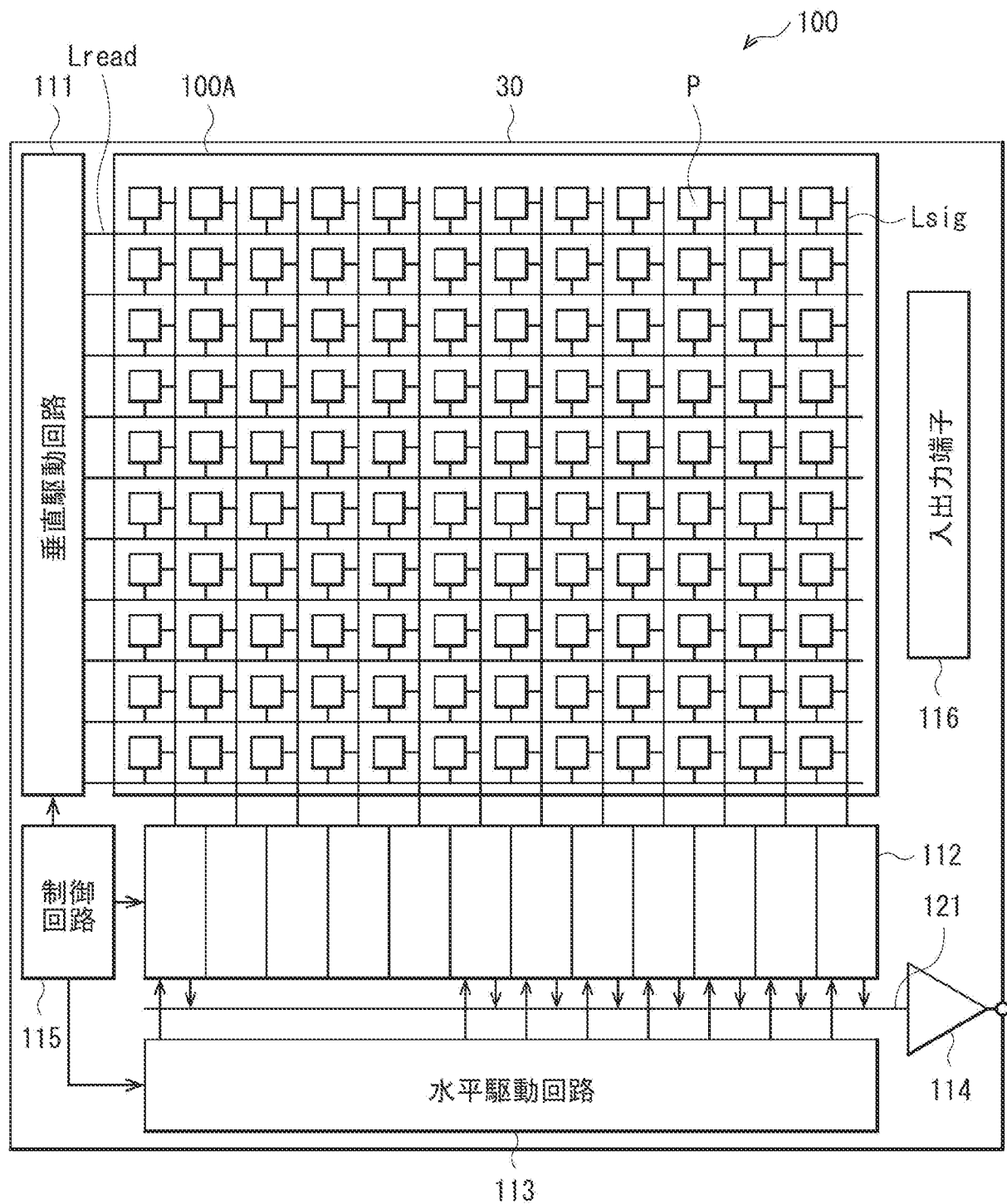
[図30A]



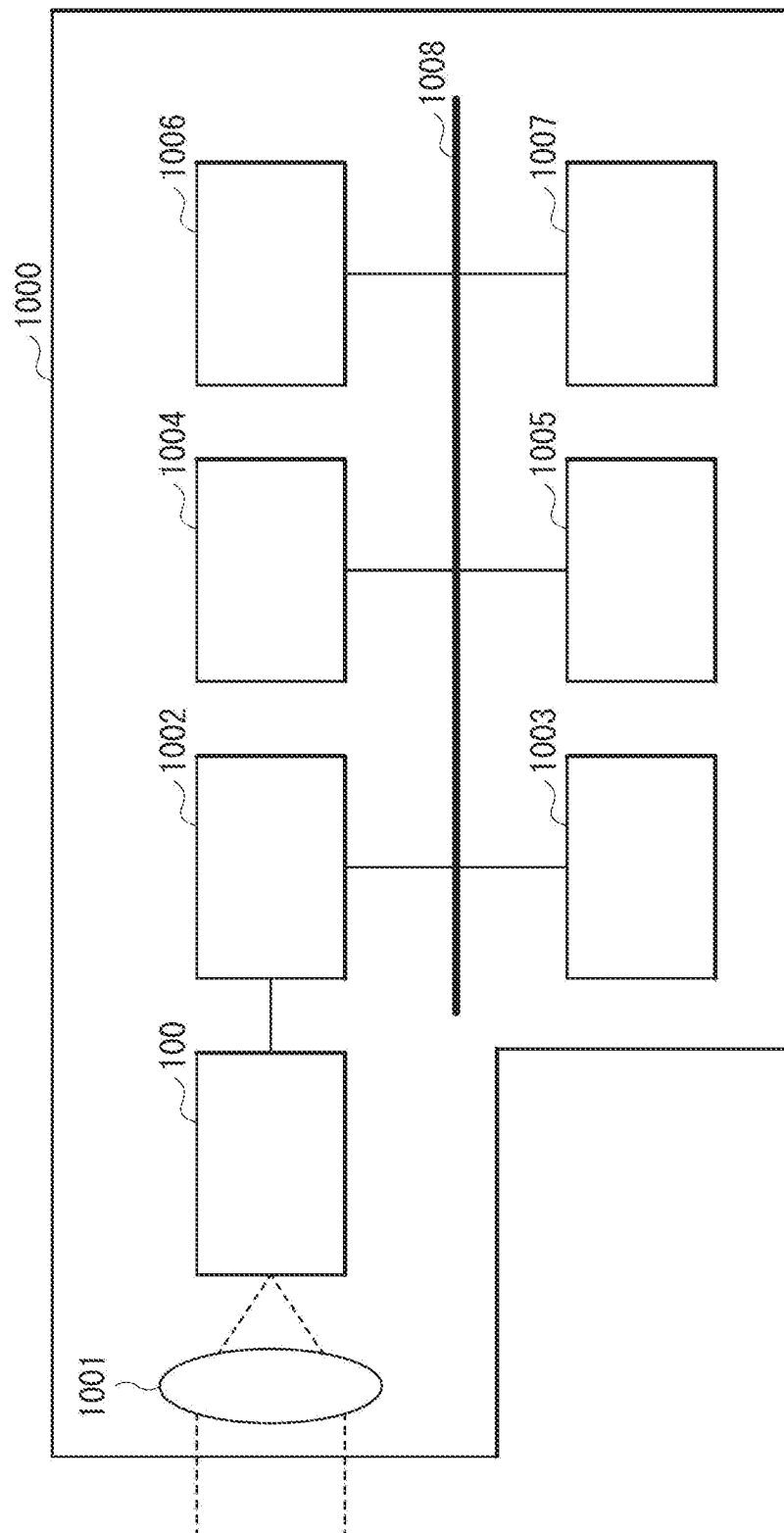
[図30B]



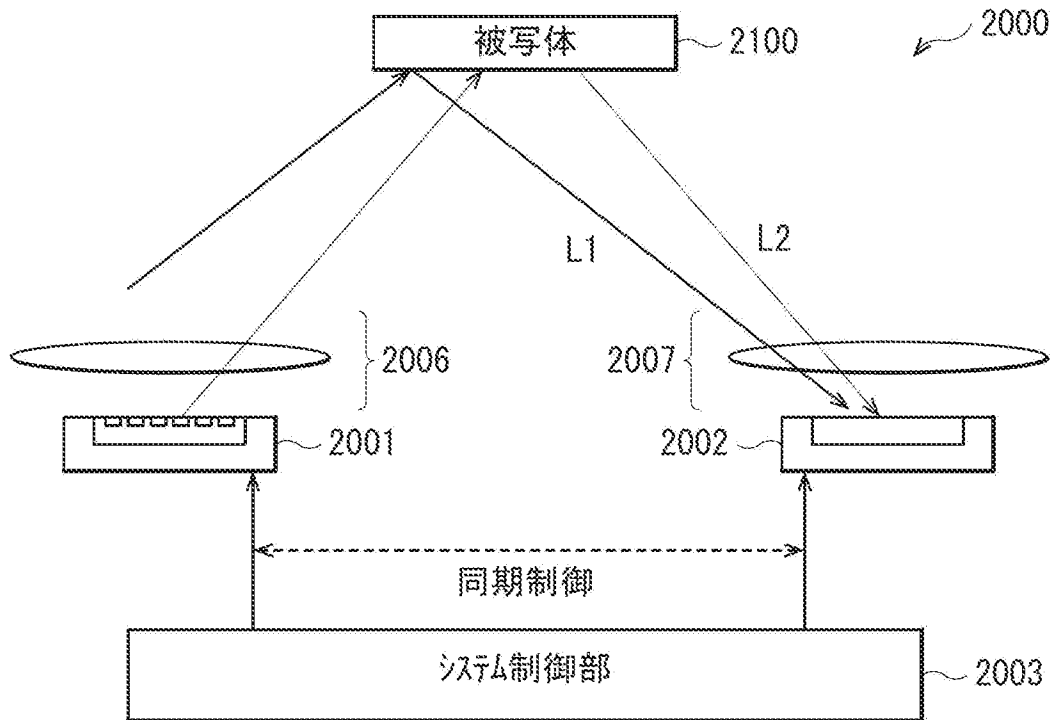
[図33]



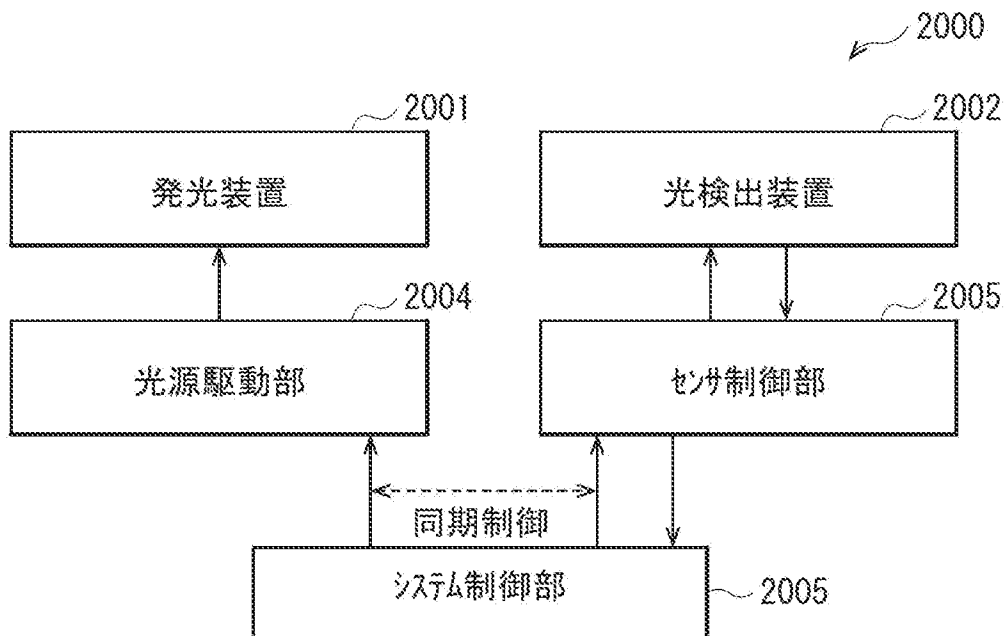
[図34]



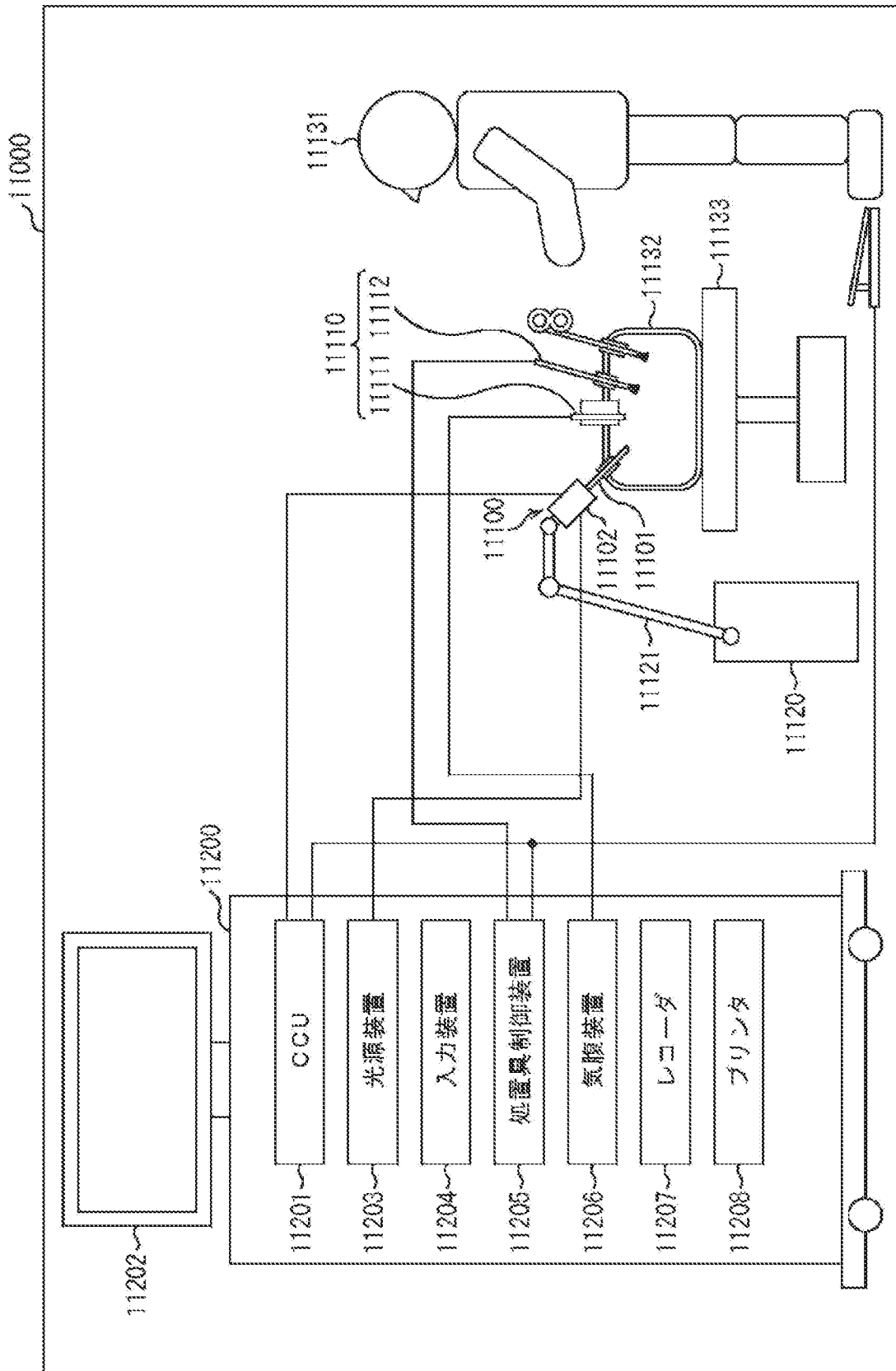
[図35A]



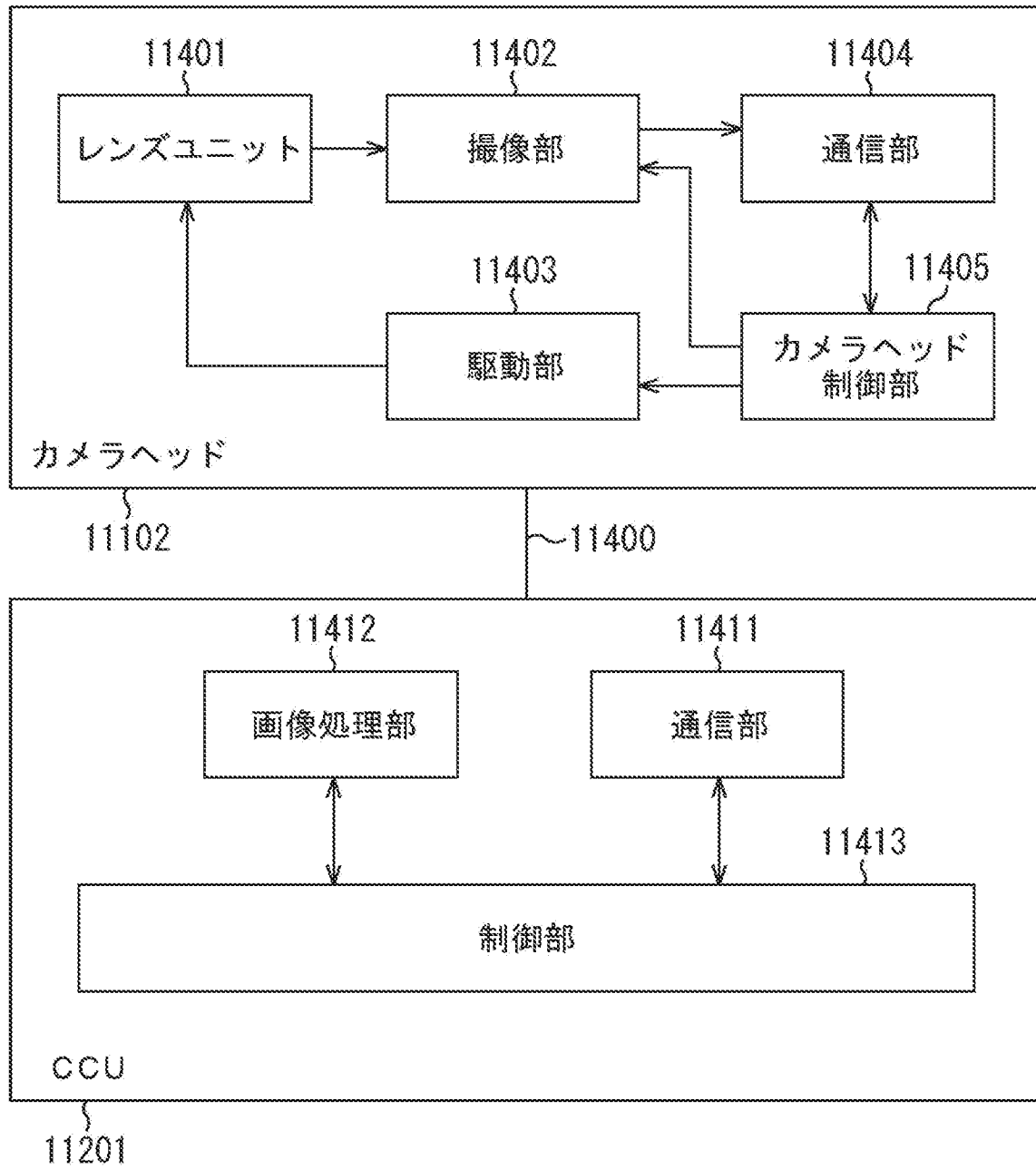
[図35B]



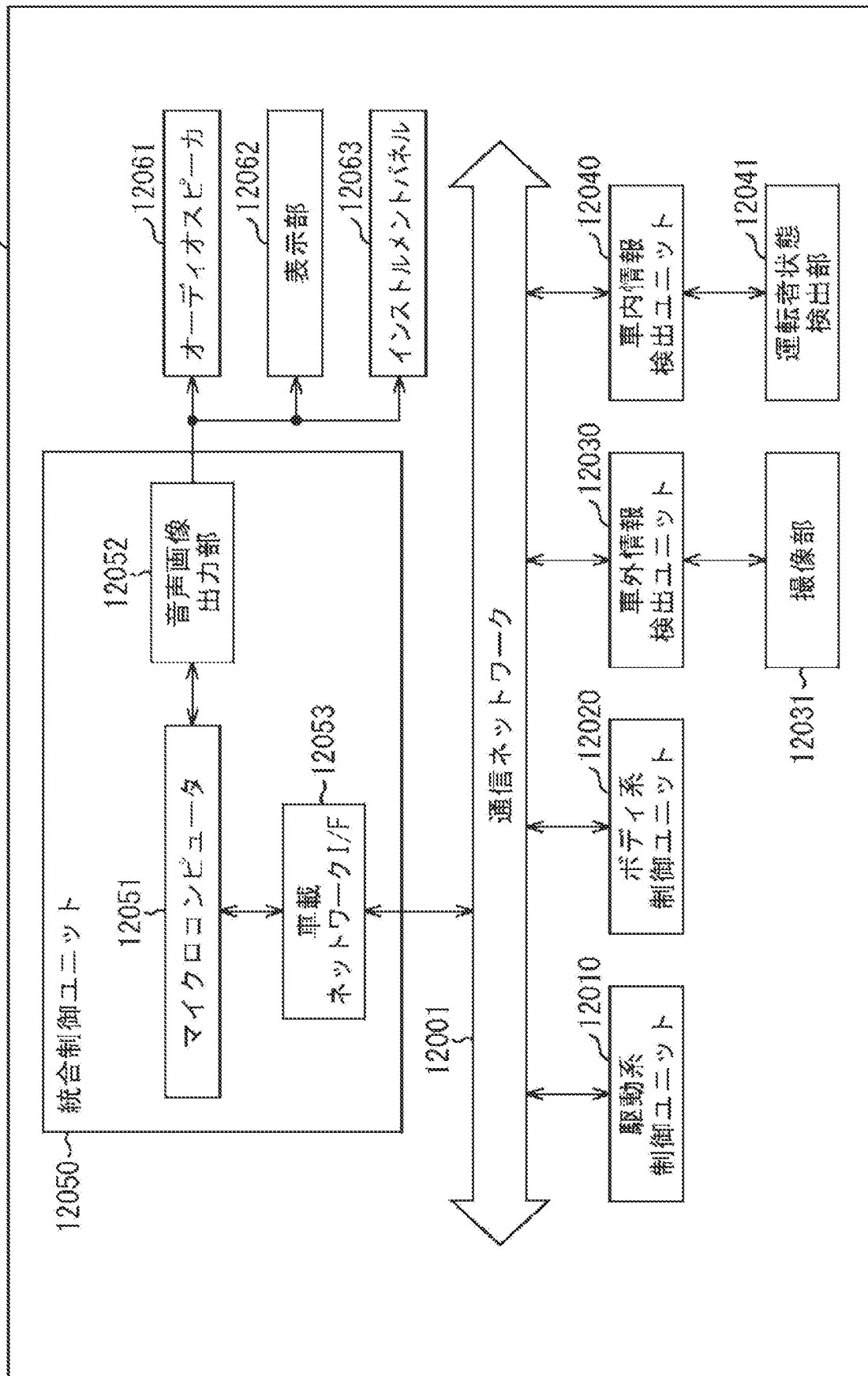
[図36]



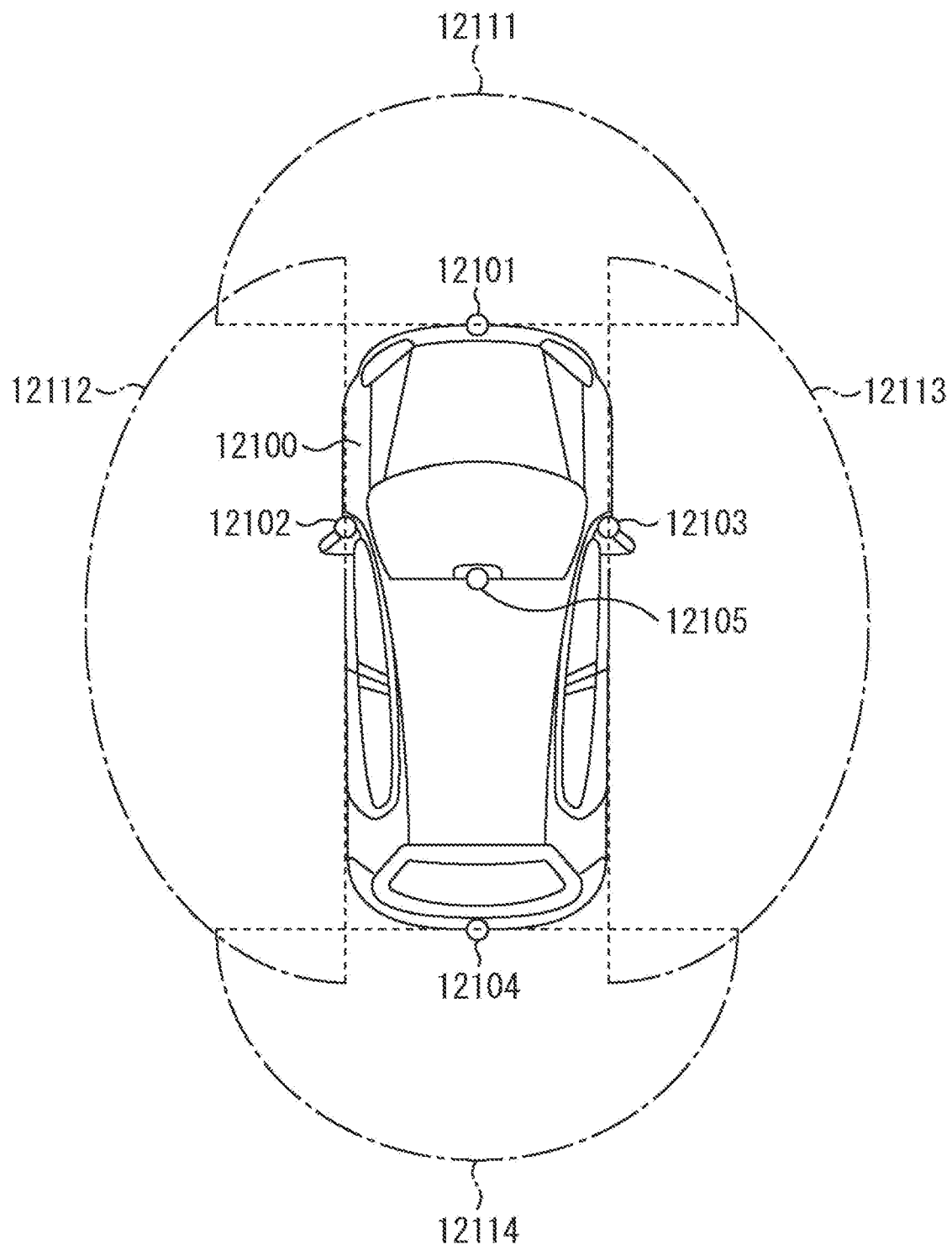
[図37]



[図38]



[図39]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/022291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L 27/146 (2006.01)i; H04N 25/70 (2023.01)i; H10K 30/30 (2023.01)i; H10K 30/60 (2023.01)i; H10K 39/32 (2023.01)i; H10K 85/00 (2023.01)i FI: H01L27/146 E; H10K39/32; H10K30/60; H04N25/70; H10K85/00; H10K30/30 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) H01L27/146; H04N25/70; H10K30/30; H10K30/60; H10K39/32; H10K85/00 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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.
A	WO 2021/002090 A1 (SONY CORPORATION) 07 January 2021 (2021-01-07)	1-23
A	WO 2020/017330 A1 (SONY SEMICONDUCTOR SOLUTIONS CORPORATION) 23 January 2020 (2020-01-23)	1-23
A	WO 2019/181456 A1 (SONY SEMICONDUCTOR SOLUTIONS CORPORATION) 26 September 2019 (2019-09-26)	1-23
A	WO 2021/200508 A1 (SONY GROUP CORPORATION) 07 October 2021 (2021-10-07)	1-23
A	WO 2022/249595 A1 (SONY SEMICONDUCTOR SOLUTIONS CORPORATION) 01 December 2022 (2022-12-01)	1-23
A	JP 2021-40133 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 11 March 2021 (2021-03-11)	1-23
A	JP 2008-72090 A (FUJIFILM CORPORATION) 27 March 2008 (2008-03-27)	1-23
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 08 August 2024		Date of mailing of the international search report 20 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/022291

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/073278 A1 (SONY CORPORATION) 15 May 2014 (2014-05-15)	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/022291

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/002090	A1	07 January 2021	US	2022/0367572	A1	
				EP	3996138	A1	
				CN	113924648	A	
				TW	202129935	A	
WO	2020/017330	A1	23 January 2020	US	2021/0288111	A1	
				CN	112385044	A	
				KR	10-2021-0031677	A	
				TW	202006960	A	
WO	2019/181456	A1	26 September 2019	US	2021/0020857	A1	
				CN	111656525	A	
				KR	10-2020-0132845	A	
WO	2021/200508	A1	07 October 2021	US	2023/0124165	A1	
				EP	4131380	A1	
				CN	115053347	A	
				KR	10-2022-0160559	A	
				TW	202145548	A	
WO	2022/249595	A1	01 December 2022	(Family: none)			
JP	2021-40133	A	11 March 2021	US	2021/0066628	A1	
				EP	3787051	A1	
				KR	10-2021-0027102	A	
				CN	112447909	A	
JP	2008-72090	A	27 March 2008	US	2008/0035965	A1	
WO	2014/073278	A1	15 May 2014	US	2015/0287765	A1	
				EP	2919278	A1	
				KR	10-2015-0082209	A	
				CN	103811517	A	
				TW	201424023	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01L 27/146(2006.01)i; H04N 25/70(2023.01)i; H10K 30/30(2023.01)i; H10K 30/60(2023.01)i;
H10K 39/32(2023.01)i; H10K 85/00(2023.01)i
FI: H01L27/146 E; H10K39/32; H10K30/60; H04N25/70; H10K85/00; H10K30/30

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））

H01L27/146; H04N25/70; H10K30/30; H10K30/60; H10K39/32; H10K85/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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
A	WO 2021/002090 A1（ソニー株式会社）07.01.2021（2021-01-07）	1-23
A	WO 2020/017330 A1（ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社）23.01.2020（2020-01-23）	1-23
A	WO 2019/181456 A1（ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社）26.09.2019（2019-09-26）	1-23
A	WO 2021/200508 A1（ソニーグループ株式会社）07.10.2021（2021-10-07）	1-23
A	WO 2022/249595 A1（ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社）01.12.2022（2022-12-01）	1-23
A	JP 2021-40133 A（三星電子株式会社）11.03.2021（2021-03-11）	1-23
A	JP 2008-72090 A（富士フイルム株式会社）27.03.2008（2008-03-27）	1-23
A	WO 2014/073278 A1（ソニー株式会社）15.05.2014（2014-05-15）	1-23

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
“I” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
08.08.2024

国際調査報告の発送日
20.08.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）
柴山 将隆 5F 3035
電話番号 03-3581-1101 内線 3514

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/022291

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/002090	A1	07.01.2021	US	2022/0367572	A1	
				EP	3996138	A1	
				CN	113924648	A	
				TW	202129935	A	
WO	2020/017330	A1	23.01.2020	US	2021/0288111	A1	
				CN	112385044	A	
				KR	10-2021-0031677	A	
				TW	202006960	A	
WO	2019/181456	A1	26.09.2019	US	2021/0020857	A1	
				CN	111656525	A	
				KR	10-2020-0132845	A	
WO	2021/200508	A1	07.10.2021	US	2023/0124165	A1	
				EP	4131380	A1	
				CN	115053347	A	
				KR	10-2022-0160559	A	
				TW	202145548	A	
WO	2022/249595	A1	01.12.2022	(ファミリーなし)			
JP	2021-40133	A	11.03.2021	US	2021/0066628	A1	
				EP	3787051	A1	
				KR	10-2021-0027102	A	
				CN	112447909	A	
JP	2008-72090	A	27.03.2008	US	2008/0035965	A1	
WO	2014/073278	A1	15.05.2014	US	2015/0287765	A1	
				EP	2919278	A1	
				KR	10-2015-0082209	A	
				CN	103811517	A	
				TW	201424023	A	