202312476

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202312476 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：111127664 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl.： *H01L27/146 (2006.01)* *H01L31/0368(2006.01)*

B82Y15/00 (2011.01)

(30)優先權：2021/07/29 日本 2021-124050

(71)申請人：日商富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：小野雅司 ONO, MASASHI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 46 頁

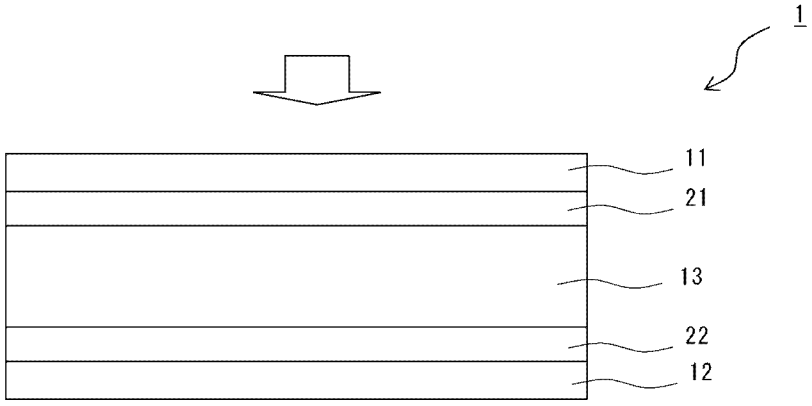
(54)名稱

光檢測元件及影像感測器

(57)摘要

一種光檢測元件及包括該光檢測元件之影像感測器，該光檢測元件（1）具有光電轉換層（13），該光電轉換層（13）包括包含 Ag 原子、Bi 原子及硫屬原子之半導體量子點的聚集體；及配位於半導體量子點之配位體，其中，該在半導體量子點中，Ag 原子的個數與硫屬原子的個數之比率為 0.85 以下。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1:光檢測元件

11:第 1 電極層

12:第 2 電極層

13:光電轉換層

21:電子傳輸層

22:電洞傳輸層

【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】光檢測元件及影像感測器

【中文】

一種光檢測元件及包括該光檢測元件之影像感測器，該光檢測元件（1）具有光電轉換層（13），該光電轉換層（13）包括包含Ag原子、Bi原子及硫屬原子之半導體量子點的聚集體；及配位於半導體量子點之配位體，其中，該在半導體量子點中，Ag原子的個數與硫屬原子的個數之比率為0.85以下。

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

1:光檢測元件

11:第 1 電極層

12:第 2 電極層

13:光電轉換層

21:電子傳輸層

22:電洞傳輸層

【發明說明書】

【中文發明名稱】光檢測元件及影像感測器

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種具有包含半導體量子點之光電轉換層之光檢測元件及影像感測器。

【先前技術】

【0002】 近年來，在智慧型手機和監視攝影機、行車記錄器等領域中，能夠檢測紅外區域的光之光檢測元件備受矚目。

【0003】 以往，在用於影像感測器等之光檢測元件中，使用將矽晶圓用作光電轉換層的原材料之矽光二極體。然而，矽光二極體在波長 900nm 以上的紅外區域中的靈敏度較低。

【0004】 又，習知為近紅外光的受光元件之 InGaAs 系半導體材料，為了實現高量子效率而需要磊晶生長、基板的貼合步驟等，需要成本非常高的製程為問題，因此尚未得到普及。

【0005】 另一方面，非專利文獻 1 中，對具有包含 $AgBiS_2$ 量子點之光電轉換膜之太陽能電池進行了記載。

【0006】 [非專利文獻 1]M.Bernechea 等著，“Solution-processed solar cells based on environmentally friendly AgBiS2 nanocrystals（基於環保型 AgBiS2 奈米晶之溶液處理太陽能電池）”，Nature Photonics（自然光子學）,10,521-525（2016）

【0007】 近年來，隨著對影像感測器等要求提高性能，對用於該等中之光檢測元件要求之各種特性亦要求進一步提高。例如，作為光檢測元件所需的特性，要求暗電流小，相對於利用光檢測元件檢測之目標波長的光具有高的外部量子效率，關於光檢測元件的外部量子效率的經時變動小及暗電流小等。

【0008】 藉由減少光檢測元件的暗電流，能夠在影像感測器中獲得更高的訊號雜訊比（SN 比）。暗電流係指未照射光時流過之電流。

並且，藉由提高光檢測元件的外部量子效率，且抑制關於外部量子效率的經時變動，能夠提高光檢測元件中的光的檢測精確度。

【0009】 本發明人等對包含 Ag 原子和 Bi 原子的半導體量子點用於光電轉換層的光檢測元件進行檢討的結果，發現關於該等特性有進一步改善的餘地。

【0010】 再者，非專利文獻 1 僅記載了有關太陽能電池的發明，並沒有有關光檢測元件的記載。

【發明內容】

【0011】 因此，本發明的目的在於提供一種外部量子效率高，關於外部量子效率的經時變動小，且減少暗電流之光檢測元件及影像感測器。

【0012】 本發明者對將包含 Ag 原子、Bi 原子及硫屬原子的半導體量子點用於光電轉換層的光檢測元件進行了深入研究的結果，發現藉由減少半導體量子點中 Ag 原子的個數與硫屬原子的個數之比率，能夠實現上述目的，從而完成本發明。因此，本發明提供以下內容。

<1>一種光檢測元件，其具有光電轉換層，該光電轉換層包括包含 Ag 原子、Bi 原子及硫屬原子之半導體量子點的聚集體、及配位於上述半導體量子點之配位體，光檢測元件中，

上述半導體量子點中，Ag 原子的個數與硫屬原子的個數之比率為 0.85 以下。

<2>如<1>所述之光檢測元件，其中，上述半導體量子點中，Ag 原子的個數與硫屬原子的個數之比率為 0.75 以下。

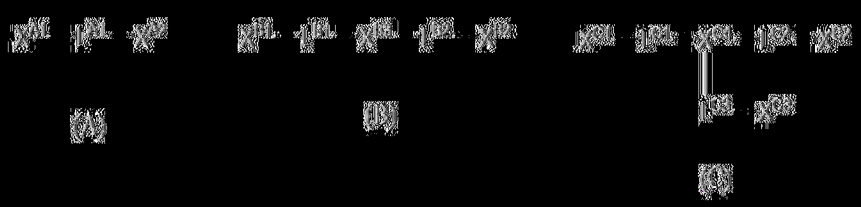
<3>如<1>或<2>所述之光檢測元件，其中，上述硫屬原子包含選自 S 原子及 Te 原子之至少一種。

<4>如<1>或<2>所述之光檢測元件，其中，上述硫屬原子包含 S 原子和 Te 原子。

<5>如<4>所述之光檢測元件，其中，上述半導體量子點中，Te 原子的個數與 S 原子和 Te 原子的合計個數之比率為 0.1～0.45。

<6>如<1>至<5>之任一個所述之光檢測元件，其中，上述配位體包含由式（A）～（C）之任一個表示之配位體，

[化學式 1]



式（A）中，X^{A1} 及 X^{A2} 分別獨立地表示硫醇基、胺基、羥基、羧基、磺酸基、磷酸基或膦酸基，

L^{A1} 表示烴基，

式（B）中，X^{B1} 及 X^{B2} 分別獨立地表示硫醇基、胺基、羥基、羧基、磺酸基、磷酸基或膦酸基，

X^{B3} 表示 S、O 或 NH，

L^{B1} 及 L^{B2} 分別獨立地表示烴基，

式（C）中，X^{C1}～X^{C3} 分別獨立地表示硫醇基、胺基、羥基、羧基、磺酸基、磷酸基或膦酸基，

X^{C4} 表示 N，

L^{C1}～L^{C3} 分別獨立地表示烴基。

＜7＞如＜1＞至＜6＞之任一個所述之光檢測元件，其中，上述半導體量子點的帶隙為 1.0eV 以下。

＜8＞一種影像感測器，其包括＜1＞至＜7＞之任一項所述之光檢測元件。

[發明效果]

【0013】 根據本發明，能夠提供一種外部量子效率高，關於外部量子效率的經時變動小，且減少暗電流的光檢測元件及影像感測器。

【圖式簡單說明】

【0014】 圖 1 係表示光檢測元件的一實施形態之圖。

【實施方式】

【0015】 以下，對本發明的內容進行詳細說明。

本說明書中，“～”係以將其前後所記載之數值作為下限值及上限值而包

括之含義來使用。

在本說明書中之基團（原子團）的標記中，未標有經取代及未經取代之標記包括不具有取代基之基團（原子團），亦包括具有取代基之基團（原子團）。例如，“烷基”不僅包括不具有取代基之烷基（未經取代之烷基），亦包括具有取代基之烷基（經取代之烷基）。

【0016】 ＜光檢測元件＞

本發明的光檢測元件，其具有光電轉換層，該光電轉換層包括包含 Ag 原子、Bi 原子及硫屬原子之半導體量子點的聚集體、及配位於上述半導體量子點之配位體，其特征為，

上述半導體量子點中，Ag 原子的個數與硫屬原子的個數之比率（=Ag 原子的個數/硫屬原子的個數）為 0.85 以下。

【0017】 本發明的光檢測元件能夠設為外部量子效率高，關於外部量子效率的經時變動小，且減少暗電流的光檢測元件。獲得這種效果之詳細理由不詳，但是可推測為如下。

【0018】 推測在包含 Ag 原子、Bi 原子及硫屬原子之半導體量子點中，尤其在其表面上容易引起硫屬原子的脫離或氧化（向氧元素的取代）。然而，推測在本發明的光檢測元件中，藉由將半導體量子點中 Ag 原子的個數與硫屬原子的個數之比率設為 0.85 以下，亦即，藉由提高半導體量子點中的硫屬原子的比率，能夠抑制硫屬位置的晶體缺陷或氧化，其結果，能夠設為外部量子效率高，關於外部量子效率的經時變動小，且減少暗電流之光檢測元件。

【0019】 在本說明書中，對於半導體量子點的 Ag 原子的個數與硫屬

原子的個數之比率的值能夠藉由能量分散型 X 射線光譜法測定半導體量子點的元素組成比來計算。例如，使用半導體量子點的分散液形成膜，對於該膜能夠藉由能量分散型 X 射線光譜法測定半導體量子點的元素組成比來計算。又，在半導體量子點配位有包含硫屬原子的配位體的情況下，例如藉由加熱或配位性溶劑中的清洗去除或取代半導體量子點表面的配位體之後，利用能量分散型 X 射線光譜法測定半導體量子點的元素組成比，藉此能夠測定對於半導體量子點的 Ag 原子的個數與硫屬原子的個數的比率的值。

【0020】 關於上述半導體量子點，例如，在包括包含 Ag 原子之化合物（以下，亦稱為 Ag 化合物）及包含 Bi 原子之化合物（以下，亦稱為 Bi 化合物）之前驅物溶液中，添加包括包含硫屬原子之化合物（以下為硫屬化合物）和溶劑之溶液（以下，亦稱為硫屬源）來使 Ag 化合物、Bi 化合物及硫屬化合物反應來製造。作為 Ag 化合物，只要為包含 Ag 原子之化合物，則並無特別限定，可以舉出乙酸銀、硝酸銀、氧化銀、其他羧酸銀鹽等。作為 Bi 化合物，只要為包含 Bi 原子之化合物，則並無特別限定，可以舉出乙酸乙酸鉍、硝酸鉍、氧化鉍、其他所屬安鉍鹽等。作為硫屬化合物，可以舉出六甲基二矽硫烷、三（三甲基甲矽烷基）碲化物、三辛基膦等在配位性溶解中溶解硫屬元素之溶液等。

【0021】 關於 Ag 化合物與 Bi 化合物之比率，相對於 Bi 化合物的 Bi 原子的莫耳量，Ag 化合物的 Ag 原子的莫耳量為 0.6～1.4 為較佳。下限為 0.65 以上為較佳，0.7 以上為更佳。上限為 1.35 以下為較佳，1.3 以下為更佳。

又，關於 Ag 化合物與硫屬化合物的比率，Ag 化合物的 Ag 原子的莫

耳量與硫屬化合物的硫屬原子的莫耳量（在包含 2 種以上硫屬化合物的情況下，為各硫屬化合物的硫屬原子的莫耳量合計）為 0.5～1.2 為較佳。下限為 0.55 以上為較佳，0.6 以上為更佳。上限為 1.1 以下為較佳，1.0 以下為更佳。

【0022】 前驅物溶液與硫屬源的反應溫度為 60～160℃為較佳，70～120℃為更佳。

【0023】 作為將關於半導體量子點的 Ag 原子的個數與硫屬原子的個數之比率的值設為 0.85 以下的方法，可以舉出：（1）調整包含用於半導體量子點的合成時的 Ag 原子之化合物與包含硫屬原子之化合物的比率的方法；（2）調整反應溫度的方法；（3）調整硫屬原料的投入速度的方法；及（4）添加另一種配位性溶劑等方法。

【0024】 再者，在半導體量子點中，粒子的最表面以陽離子原子或陰離子原子中的某一個為終端、因晶體缺陷或元素取代、晶體應變等引起，晶體結構或晶格常數與理想的單晶體發生偏離等，因此一般原子組成與結構式不一致。

【0025】 關於本發明的光檢測元件中的光電轉換層進行進一步詳細的說明。

【0026】 本發明的光檢測元件的光電轉換層具有包含 Ag 原子、Bi 原子及硫屬原子的半導體量子點的聚集體。再者，半導體量子點的聚集體係指多數（例如，每 1μm^2 為 100 個以上）的半導體量子點相互靠近配置之形態。又，本說明書中的“半導體”係指比電阻值為 10^{-2}Ωcm 以上且 10^{8}Ωcm 以下之物質。

【0027】 半導體量子點的 Ag 原子的個數與硫屬原子的個數之比率為 0.85 以下，0.80 以下為較佳，0.75 以下為更佳。下限為 0.2 以上為較佳，0.3 以上為更佳。

【0028】 構成半導體量子點之半導體量子點材料可以舉出包含 Ag 原子、Bi 原子及硫屬原子之化合物半導體。再者，化合物半導體係指由 2 種以上原子構成之半導體。因此，在本說明書中，“包含 Ag 原子、Bi 原子及硫屬原子之化合物半導體”係指作為構成化合物半導體之原子包含 Ag 原子、Bi 原子及硫屬原子之化合物半導體。

【0029】 作為硫屬原子，可以舉出 S（硫）原子及 Te（碲）原子。半導體量子點包含 S 原子為較佳，包含 S 原子和 Te 原子為更佳。

【0030】 半導體量子點為包含 Ag 原子、Bi 原子及 S 原子之半導體量子點（以下，亦稱為 Ag-Bi-S 系半導體量子點）、或者，包含 Ag 原子、Bi 原子、Te 原子及 S 原子之半導體量子點（以下，亦稱為 Ag-Bi-Te-S 系半導體量子點）為較佳。又，作為 Ag-Bi-Te-S 系半導體量子點，Te 原子的個數與 S 原子和 Te 原子的合計個數之比率（Te 原子的個數/（Te 原子的個數+S 原子的個數））為 0.05～0.5 為較佳，0.1～0.45 為更佳。下限為 0.15 以上為較佳，0.2 以上為更佳。上限為 0.40nm 以下為較佳。

【0031】 關於半導體量子點的結晶結構並無特別限定。能夠藉由構成半導體量子點之元素的種類或元素的組成比採取各種結晶結構，但從容易適當控制作為半導體的帶隙，且容易實現高結晶性之理由考慮，立方晶系或六方晶系的結晶結構為較佳。半導體量子點的結晶結構能夠藉由 X 射線衍射法或電子束衍射法進行測定。

【0032】 半導體量子點的帶隙為 1.2eV 以下為較佳，1.0eV 以下為更佳。半導體量子點的帶隙的下限值並無特別限定，0.3eV 以上為較佳，0.5eV 以上為更佳。

【0033】 半導體量子點的平均粒徑為 3～20nm 為較佳。半導體量子點的平均粒徑的下限值為 4nm 以上為較佳，5nm 以上為更佳。又，半導體量子點的平均粒徑的上限值為 15nm 以下為較佳，10nm 以下為更佳。若半導體量子點的平均粒徑在上述範圍內，則能夠成為相對於紅外區域的波長的光具有更高的外部量子效率之光檢測元件。再者，在本說明書中，半導體量子點的平均粒徑的值為任意選擇之半導體量子點 10 個的粒徑的平均值。測定半導體量子點的粒徑可使用穿透式電子顯微鏡。

【0034】 本發明的光檢測元件的光電轉換層包括配位於上述半導體量子點之配位體。作為上述配位體，可舉出包含鹵素原子之配位體、及包含 2 個以上配位部之多牙配位體。光電轉換層可以僅包含 1 種配位體，亦可以包含 2 種以上。其中，光電轉換層包括多牙配位體為較佳，包括包含鹵素原子之配位體及多牙配位體為更佳。依該態樣，能夠設為外部量子效率更高，關於外部量子效率的經時變動更小，且更減少暗電流之光檢測元件。獲得該種效果之理由，可以推測為如下。推測多牙配位體與半導體量子點螯合配位，可以推測能夠更有效地抑制配位體從半導體量子點的剝離等。又，可以推測藉由螯合配位，能夠抑制半導體量子點彼此的立體阻礙。因此，認為半導體量子點之間的立體阻礙變小，半導體量子點緊密排列，從而能夠加強半導體量子點之間的波動函數的重疊。然後，作為配位於半導體量子點之配位體，在進一步包括包含鹵素原子之配位體之情況下，可以推測在沒有配位多牙

配位體之間隙配位包含鹵素原子之配位體，從而可以推測能夠減少半導體量子點的表面缺陷。因此，推測能夠設為外部量子效率更高，關於外部量子效率的經時變動更小，且更減少暗電流之光檢測元件。在光電轉換層包括包含鹵素原子之配位體及多牙配位體之情況下，該等的莫耳比為 1:99～99:1 為較佳，10:90～90:10 為更佳，20:80～80:20 為進一步較佳。

【0035】 首先，對包含鹵素原子之配位體進行說明。作為配位體中含有之鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，從配位力的觀點考慮，為碘原子為較佳。

【0036】 包含鹵素原子之配位體可以為有機鹵化物，亦可以為無機鹵化物。其中，從容易配位於半導體量子點的陽離子位點及陰離子位點兩者之理由考慮，無機鹵化物為較佳。在使用無機鹵化物之情況下，能夠期待配位於半導體量子點的陽離子位點及陰離子位點兩者之效果。在使用無機鹵化物之情況下，為包含選自 Zn（鋅）原子、In（銦）原子及 Cd（鎘）原子之金屬元素之化合物為較佳，包含 Zn 原子之化合物為更佳。作為無機鹵化物，從容易離子化，並容易配位於半導體量子點之理由考慮，為金屬原子與鹵素原子的鹽為較佳。

【0037】 作為包含鹵素原子之配位體的具體例，可舉出碘化鋅、溴化鋅、氯化鋅、碘化銦、溴化銦、氯化銦、碘化鎘、溴化鎘、氯化鎘、碘化鎵、溴化鎵、氯化鎵、四丁基銨碘化物、四甲基銨碘化物等。

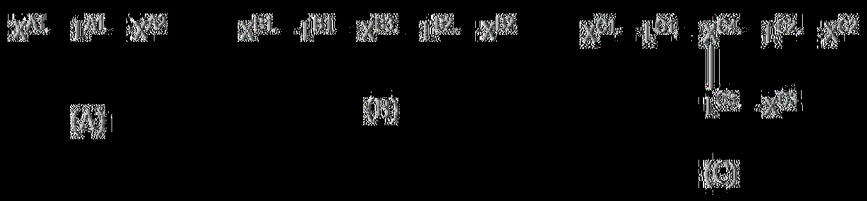
【0038】 再者，在包含鹵素原子之配位體中，亦有從前述配位體解離鹵素離子且鹵素離子配位於半導體量子點的表面之情況。又，關於除了前述配位體的鹵素原子以外的部位，亦有配位於半導體量子點的表面之情況。若

舉出具體例來進行說明，在碘化鈉的情況下，亦存碘化鈉配位於半導體量子點表面之情況，亦存碘離子或鈉離子配位於半導體量子點表面之情況。

[0039] 接下來，對多牙配位體進行說明。作為多牙配位體中包含之配位部，可舉出硫醇基、胺基、羥基、羧基、磺酸基、磷酸基、膦酸基。

[0040] 作為多牙配位體，可舉出由式（A）～（C）中之任一個表示之配位體。

[化學式 2]



[0041] 式（A）中，X^{A1} 及 X^{A2} 分別獨立地表示硫醇基、胺基、羥基、羧基、磺酸基、磷酸基或膦酸基，

L^{A1} 表示烴基。

[0042] 式（B）中，X^{B1} 及 X^{B2} 分別獨立地表示硫醇基、胺基、羥基、羧基、磺酸基、磷酸基或膦酸基，

X^{B3} 表示 S、O 或 NH，

L^{B1} 及 L^{B2} 分別獨立地表示烴基。

[0043] 式（C）中，X^{C1}～X^{C3} 分別獨立地表示硫醇基、胺基、羥基、羧基、磺酸基、磷酸基或膦酸基，

X^{C4} 表示 N，

L^{C1}～L^{C3} 分別獨立地表示烴基。

[0044] X^{A1}、X^{A2}、X^{B1}、X^{B2}、X^{C1}、X^{C2} 及 X^{C3} 所表示之胺基並不限

定於-NH_2，亦可以包括取代胺基及環狀胺基。作為取代胺基，可舉出單烷基胺基、二烷基胺基、單芳基胺基、二芳基胺基、烷基芳基胺基等。作為該等基團所表示之胺基，-NH_2、單烷基胺基、二烷基胺基為較佳，-NH_2 為更佳。

【0045】 作為 L^{A1}、L^{B1}、L^{B2}、L^{C1}、L^{C2} 及 L^{C3} 所表示之烴基，包含脂肪族烴基或芳香環之基團為較佳，脂肪族烴基為更佳。脂肪族烴基可以為飽和脂肪族烴基，亦可以為不飽和脂肪族烴基。烴基的碳數為 1～20 為較佳。碳數的上限為 10 以下為較佳，6 以下為更佳，3 以下為進一步較佳。作為烴基的具體例，可舉出伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸芳基。

【0046】 伸烷基可舉出直鏈伸烷基、支鏈伸烷基及環狀伸烷基，為直鏈伸烷基或支鏈伸烷基為較佳，直鏈伸烷基為更佳。伸烯基可舉出直鏈伸烯基、支鏈伸烯基及環狀伸烯基，為直鏈伸烯基或支鏈伸烯基為較佳，直鏈伸烯基為更佳。伸炔基可舉出直鏈伸炔基及支鏈伸炔基，為直鏈伸炔基為較佳。伸芳基可以為單環，亦可以為多還。單環的伸芳基為較佳。作為伸芳基的具體例，可以舉出伸苯基、伸萘基等，伸苯基為較佳。伸烷基、伸烯基、伸炔基及伸芳基可以進一步具有取代基。取代基為原子數 1 以上且 10 以下的基團為較佳。作為原子數 1 以上且 10 以下的基團的較佳之具體例，可舉出碳數 1～3 的烷基〔甲基、乙基、丙基及異丙基〕、碳數 2～3 的烯基〔乙烯基及丙烯基〕、碳數 2～4 的炔基〔乙炔基、丙炔基等〕、環丙基、碳數 1～2 的烷氧基〔甲氧基及乙氧基〕、碳數 2～3 的醯基〔乙醯基及丙醯基〕、碳數 2～3 的烷氧基羰基〔甲氧基羰基及乙氧基羰基〕、碳數 2 的醯氧基〔乙醯氧基〕、碳數 2 的醯胺基〔乙醯胺基〕、碳數 1～3 的羥烷基〔羥甲基、羥乙基、羥丙基〕、醛基、羥基、羧基、磺酸基、磷酸基、胺甲醯基、氰基、異氰酸

酯基、硫醇基、硝基、硝氧基、異硫氰酸酯基、氰酸酯基、硫氰酸酯基、乙醯氧基、乙醯胺基、甲醯基、甲醯氧基、甲醯胺基、磺酸胺基、亞磺酸基、胺磺醯基、膦醯基、乙醯基、鹵素原子、鹼金屬原子等。

【0047】 式（A）中，X^{A1} 與 X^{A2} 藉由 L^{A1} 相隔 1～10 個原子為較佳，相隔 1～6 個原子為更佳，相隔 1～4 個原子為進一步較佳，相隔 1～3 個原子為更進一步較佳，相隔 1 或 2 個原子為特佳。

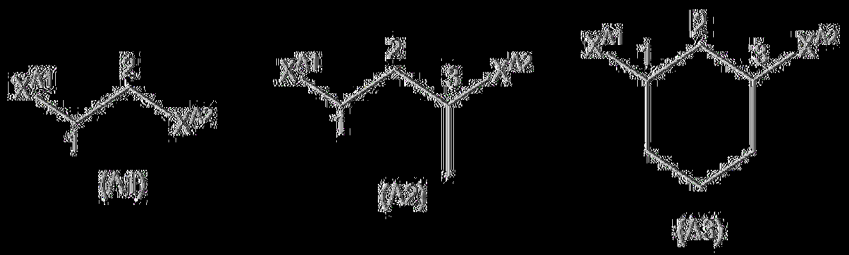
【0048】 式（B）中，X^{B1} 與 X^{B3} 藉由 L^{B1} 相隔 1～10 個原子為較佳，相隔 1～6 個原子為更佳，相隔 1～4 個原子為進一步較佳，相隔 1～3 個原子為更進一步較佳，相隔 1 或 2 個原子為特佳。又，X^{B2} 與 X^{B3} 藉由 L^{B2} 相隔 1～10 個原子為較佳，相隔 1～6 個原子為更佳，相隔 1～4 個原子為進一步較佳，相隔 1～3 個原子為更進一步較佳，相隔 1 或 2 個原子為特佳。

【0049】 式（C）中，X^{C1} 與 X^{C4} 藉由 L^{C1} 相隔 1～10 個原子為較佳，相隔 1～6 個原子為更佳，相隔 1～4 個原子為進一步較佳，相隔 1～3 個原子為更進一步較佳，相隔 1 或 2 個原子為特佳。又，X^{C2} 與 X^{C4} 藉由 L^{C2} 相隔 1～10 個原子為較佳，相隔 1～6 個原子為更佳，相隔 1～4 個原子為進一步較佳，相隔 1～3 個原子為更進一步較佳，相隔 1 或 2 個原子為特佳。又，X^{C3} 與 X^{C4} 藉由 L^{C3} 相隔 1～10 個原子為較佳，相隔 1～6 個原子為更佳，相隔 1～4 個原子為進一步較佳，相隔 1～3 個原子為更進一步較佳，相隔 1 或 2 個原子為特佳。

【0050】 再者，X^{A1} 與 X^{A2} 藉由 L^{A1} 相隔 1～10 個原子係指構成連接 X^{A1} 與 X^{A2} 之最短距離的分子鏈之原子數為 1～10 個。例如，下述式（A1）的情況為 X^{A1} 與 X^{A2} 相隔 2 個原子，下述式（A2）及式（A3）的情況為 X^{A1}

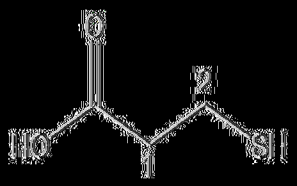
與 X^{A2} 相隔 3 個原子。標註於以下結構式之數字表示構成連接 X^{A1} 與 X^{A2} 之最短距離的分子鏈之原子的排列順序。

[化學式 3]



[0051] 若舉出具體化合物來進行說明，3-巰基丙酸為相當於 X^{A1} 之部位為羧基、相當於 X^{A2} 之部位為硫醇基、相當於 L^{A1} 之部位為伸乙基之結構的化合物（下述結構的化合物）。3-巰基丙酸中，X^{A1}（羧基）與 X^{A2}（硫醇基）藉由 L^{A1}（伸乙基）相隔 2 個原子。

[化學式 4]



[0052] 關於 X^{B1} 與 X^{B3} 藉由 L^{B1} 相隔 1～10 個原子、X^{B2} 與 X^{B3} 藉由 L^{B2} 相隔 1～10 個原子、X^{C1} 與 X^{C4} 藉由 L^{C1} 相隔 1～10 個原子、X^{C2} 與 X^{C4} 藉由 L^{C2} 相隔 1～10 個原子、X^{C3} 與 X^{C4} 藉由 L^{C3} 相隔 1～10 個原子的含義，亦與上述相同。

[0053] 作為多牙配位體的具體例，可舉出 1,2-乙烷二硫醇、3-巰基丙酸、硫乙醇酸、2-胺乙醇、2-胺基乙硫醇、2-巰基乙醇、乙醇酸、乙二醇、乙二胺、胺基磺酸、甘胺酸、胺甲基磷酸、胍、二伸乙三胺、N-（2-胺基乙基）胺、4-巰基丁酸、3-胺基丙醇、3-巰基丙醇、N-（3-胺基丙基）-1,3-丙

二胺、3-（雙（3-胺基丙基）胺基）丙-1-醇、1-硫甘油、二硫甘油、1-巰基-2-丁醇、1-巰基-2-戊醇、3-巰基-1-丙醇、2,3-二巰基-1-丙醇、二乙醇胺、2-（2-胺基乙基）胺乙醇、二亞甲基三胺、1,1-氧代雙甲胺、1,1-硫代雙甲胺、2-[（2-胺基乙基）胺基]乙硫醇、雙（2-巰基乙基）胺、2-胺乙烷-1-硫醇、1-胺基-2-丁醇、1-胺基-2-戊醇、L-半胱胺酸、D-半胱胺酸、3-胺基-1-丙醇、L-高絲胺酸、D-高絲胺酸、胺基羥基乙酸、L-乳酸、D-乳酸、L-蘋果酸、D-蘋果酸、甘油酸、2-羥基丁酸、L-酒石酸、D-酒石酸、羥丙二酸、1,2-苯二硫醇、1,3-苯二硫醇、1,4-苯二硫醇、2-巰基苯甲酸、3-巰基苯甲酸、4-巰基苯甲酸及該等的衍生物，從容易獲得外部量子效率更高，關於外部量子效率的經時變動更小，且更減少暗電流的光檢測元件之理由考慮，1,2-乙烷二硫醇、硫乙醇酸、2-胺乙醇、2-胺基乙硫醇、2-巰基乙醇、乙醇酸、二伸乙三胺、三（2-胺基乙基）胺、1-硫甘油、二硫甘油、乙二胺、乙二醇、胺基磺酸、甘胺酸、（胺甲基）膦酸、胍、二乙醇胺、2-（2-胺基乙基）胺乙醇、高絲胺酸、半胱胺酸、巰丁二酸、蘋果酸及酒石酸為較佳，1,2-乙烷二硫醇、硫乙醇、2-胺乙醇、2-巰基乙醇及 2-胺基乙硫醇為更佳，硫乙醇為進一步較佳。多牙配位體為沸點為 90℃以上的化合物為較佳。

【0054】 光電轉換層的厚度為 10～1000nm 為較佳。厚度的下限為 20nm 以上為較佳，30nm 以上為更佳。厚度的上限為 600nm 以下為較佳，550nm 以下為更佳，500nm 以下為進一步較佳，450nm 以下為特佳。

【0055】 光電轉換層相對於藉由光檢測元件檢測之目標波長的光之折射率能夠設為 1.5～5.0。

【0056】 光電轉換層能夠經由將包括包含 Ag 元素、Bi 元素及硫屬原

子半導體量子點、配位於半導體量子點之配位體、溶劑之分散液（以下，亦稱為量子點分散液）賦予到基板上，形成半導體量子點的聚集體的膜之步驟（半導體量子點聚集體形成步驟）而形成。

【0057】 將量子點分散液賦予到基板上之方法並無特別限定。可舉出旋塗法、浸漬法、噴墨法、噴灑法、網板印刷法、凸版印刷法、凹版印刷法、噴塗法等塗佈方法。

【0058】 藉由半導體量子點聚集體形成步驟形成之半導體量子點的聚集體的膜的膜厚為 3nm 以上為較佳，10nm 以上為更佳，20nm 以上為更佳。上限為 200nm 以下為較佳，150nm 以下為更佳，100nm 以下為進一步較佳。

【0059】 可以在形成半導體量子點的聚集體的膜之後，進一步進行配位體交換步驟，將配位於半導體量子點之配位體與其他配位體進行交換。在配位體交換步驟中，對藉由半導體量子點聚集體形成步驟形成之半導體量子點的聚集體的膜，賦予包含與上述分散液中包含之配位體不同的配位體（以下，亦稱為配位體 A）及溶劑之配位體溶液，將配位於半導體量子點之配位體與配位體溶液中包含之配位體 A 進行交換為較佳。又，亦可以反覆交替進行複數次半導體量子點聚集體形成步驟和配位體交換步驟。

【0060】 作為配位體 A，可舉出包含鹵素原子之配位體、及包含 2 個以上配位部之多牙配位體等。關於該等的詳細內容可舉出上述者，較佳範圍亦相同。

【0061】 在用於配位體交換步驟之配位體溶液中，可以僅包含 1 種配位體 A，亦可以包含 2 種以上。又，可以使用 2 種以上的配位體溶液。

【0062】 配位體溶液中包含之溶劑根據各配位體溶液中包含之配位體的種類適當選擇為較佳，易於溶解各配位體之溶劑為較佳。又，配位體溶液中包含之溶劑為介電常數高的有機溶劑為較佳。作為具體例，可舉出乙醇、丙酮、甲醇、乙腈、二甲基甲醯胺、二甲基亞碸、丁醇、丙醇等。又，配位體溶液中包含之溶劑為不易殘留於光電轉換層中的溶劑為較佳。從容易乾燥且容易藉由清洗去除的觀點考慮，低沸點的醇或酮、腈為較佳，甲醇、乙醇、丙酮或乙腈為更佳。配位體溶液中包含之溶劑為不與量子點分散液中包含之溶劑彼此混合者為較佳。作為較佳之溶劑的組合，量子點分散液中包含之溶劑為己烷、辛烷等烷烴或甲苯的情況下，配位體溶液中包含之溶劑使用甲醇、丙酮等極性溶劑為較佳。

【0063】 亦可以進行使配位體交換步驟之後的膜與沖洗液接觸而進行沖洗之步驟（沖洗步驟）。藉由進行沖洗步驟，能夠去除膜中包含之過量的配位體或從半導體量子點脫離之配位體。又，能夠去除所殘留的溶劑、其他雜質。作為沖洗液，從容易有效地去除膜中包含之過量的配位體、從半導體量子點脫離之配位體，藉由重新排列半導體量子點表面而容易將膜面狀保持均勻之理由考慮，非質子性溶劑為較佳。作為非質子性溶劑的具體例，可舉出乙腈、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮、二乙醚、四氫呋喃、環戊基甲醚、二噁烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、己烷、辛烷、環己烷、苯、甲苯、氯仿、四氯化碳、二甲基甲醯胺，乙腈、四氫呋喃為較佳，乙腈為更佳。

【0064】 又，沖洗步驟可以使用 2 種以上極性（相對介電常數）不同的沖洗液來進行複數次。例如，首先用相對介電常數高的沖洗液（亦稱為第

1 沖洗液）進行沖洗之後，用相對介電常數比第 1 沖洗液更低的沖洗液（亦稱為第 2 沖洗液）進行沖洗為較佳。藉由如此進行沖洗，先去除用於配位體交換之配位體 A 的殘留成分，之後去除在配位體交換過程中產生之脫離之配位體成分（原先配位於粒子之成分），藉此能夠更有效地去除殘留/或脫離之配位體成分兩者。

【0065】 第 1 沖洗液的相對介電常數為 15～50 為較佳，20～45 為更佳，25～40 為進一步較佳。第 2 沖洗液的相對介電常數為 1～15 為較佳，1～10 為更佳，1～5 為進一步較佳。

【0066】 在光電轉換層的製造中，可以進一步具有乾燥步驟。藉由進行乾燥步驟，能夠去除殘留於光電轉換層中之溶劑。乾燥時間為 1～100 小時為較佳，1～50 小時為更佳，5～30 小時為進一步較佳。乾燥溫度為 10～100℃為較佳，20～90℃為更佳，20～60℃為進一步較佳。

【0067】 作為光檢測元件的種類，可以舉出光電導體型光檢測元件、光二極體型光檢測元件。其中，從容易獲得高信噪比（SN 比）的理由考慮，為光二極體型光檢測元件為較佳。

【0068】 圖 1 表示光檢測元件的一實施形態。圖 1 係表示光二極體型光檢測元件的一實施形態之圖。再者，圖中的箭頭表示入射到光檢測元件之光。圖 1 所示之光檢測元件 1 包含：第 2 電極層 12；第 1 電極層 11，與第 2 電極層 12 對置而設置；光電轉換層 13，設置於第 2 電極層 12 與第 1 電極層 11 之間；電子傳輸層 21，設置於第 1 電極層 11 與光電轉換層 13 之間；及電洞傳輸層 22，設置於第 2 電極層 12 與光電轉換層 13 之間。圖 1 所示之光檢測元件 1 用於使光從第 1 電極層 11 的上方入射。再者，雖未圖

示，亦可以在第 1 電極層 11 的光入射側的表面配置有透明基板。作為透明基板的種類，可舉出玻璃基板、樹脂基板、陶瓷基板等。

【0069】 （第 1 電極層）

第 1 電極層 11 為由相對於藉由光檢測元件檢測之目標光的波長為實質上透明的導電材料形成之透明電極為較佳。再者，本說明書中，“實質上透明”係指透光率為 50%以上，60%以上為較佳，80%以上為特佳。作為第 1 電極層 11 的材料，可舉出導電性金屬氧化物等。作為具體例，可舉出氧化錫、氧化鋅、氧化銦、氧化銦鎢、氧化銦鋅（indium zinc oxide：IZO）、氧化銦錫（indium tin oxide：ITO）、氟摻雜氧化錫（fluorine-doped tin oxide：FTO）等。

【0070】 第 1 電極層 11 的膜厚並無特別限定，0.01～100μm 為較佳，0.01～10μm 為進一步較佳，0.01～1μm 為特佳。再者，本發明中，各層的膜厚能夠藉由使用掃描式電子顯微鏡（scanning electron microscope：SEM）等觀察光檢測元件 1 的截面來進行測定。

【0071】 （電子傳輸層）

電子傳輸層 21 為具有將在光電轉換層 13 產生之電子傳輸到電極層之作用之層。電子傳輸層亦稱為電洞阻擋層。電子傳輸層由能夠發揮該作用之電子傳輸材料形成。

【0072】 作為電子傳輸材料，可舉出[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯（$PC_{61}BM$）等富勒烯化合物、苝四羧二醯亞胺等苝化合物、四氰基對醌二甲烷、氧化鈦、氧化錫、氧化鋅、氧化銦、氧化銦鎢、氧化銦鋅、氧化銦錫、氟摻雜氧化錫等。電子傳輸材料亦可以為粒子

【0073】 又，電子傳輸層由包含摻雜了除 Zn 以外的金屬原子之氧化鋅者構成亦較佳。以下，將摻雜了除 Zn 以外的金屬原子之氧化鋅稱為摻雜氧化鋅。

【0074】 摻雜氧化鋅中的除上述 Zn 以外的金屬原子為 1～3 價的金屬原子為較佳，包含選自 Li、Mg、Al 及 Ga 之至少一種者為更佳，Li、Mg、Al 或 Ga 為更佳，Li 或 Mg 為特佳。

【0075】 摻雜氧化鋅中，除 Zn 以外的金屬原子相對於 Zn 和除 Zn 以外的金屬原子的合計之比例為 1 原子%以上為較佳，2 原子%以上為更佳，4 原子%以上為進一步較佳。從抑制結晶缺陷的增加的觀點考慮，上限為 20 原子%以下為較佳，15 原子%以下為更佳，12 原子%以下為進一步較佳。再者，摻雜氧化鋅的除上述 Zn 以外的金屬原子的比例能夠利用高頻感應耦合電漿（ICP）法測定。

【0076】 從有機殘留成分的降低及與光電轉換層的接觸面積增大的觀點考慮，摻雜氧化鋅為粒子（摻雜氧化鋅粒子）為較佳。又，摻雜氧化鋅粒子的平均粒徑為 2～30nm 為較佳。摻雜氧化鋅粒子的平均粒徑的下限值為 3nm 以上為較佳，5nm 以上為更佳。又，摻雜氧化鋅粒子的平均粒徑的上限值為 20nm 以下為較佳，15nm 以下為更佳。若摻雜氧化鋅粒子的平均粒徑在上述範圍內，則容易獲得與光電轉換層的接觸面積大且平坦性高的膜。再者，在本說明書中，摻雜氧化鋅粒子的平均粒徑的值為任意選擇之量子點 10 個的粒徑的平均值。測定摻雜氧化鋅粒子的粒徑可使用穿透式電子顯微鏡。

【0077】 電子傳輸層可以為單層膜，亦可以為 2 層以上的積層膜。電

子傳輸層的厚度為 10～1000nm 為較佳。上限為 800nm 以下為較佳。下限為 20nm 以上為較佳，50nm 以上為更佳。又，電子傳輸層的厚度為光電轉換層 13 的厚度的 0.05～10 倍為較佳，0.1～5 倍為更佳，0.2～2 倍為進一步較佳。

【0078】 可以對上述電子傳輸層進行紫外線臭氧處理。尤其，在電子傳輸層為由奈米構成之層的情況下，優選進行紫外線臭氧處理。藉由進行紫外線臭氧處理，能夠改善相對於電子傳輸層之量子點分散液的潤濕性、分解或去除電子傳輸層中的殘留有機物，從而獲得高元件性能。作為所照射之紫外線的波長，能夠在波長 100～400nm 之間選擇。尤其從容易獲得上述效果，並且能夠避免對膜造成過度損傷的理由考慮，在波長 200～300nm 之間具有峰強度為較佳，在波長 240～270nm 之間具有峰強度為更佳。作為紫外線的照射強度並無特別限制，從容易獲得上述效果，並且能夠避免對膜造成過度損傷的理由考慮，為 1～100mW/cm^2 為較佳，10～50mW/cm^2 為更佳。關於處理時間並無特別限定，但從同樣的理由考慮，為 1～60 分鐘為較佳，1～20 分鐘為更佳，3～15 分鐘為進一步較佳。

【0079】 （光電轉換層）

光電轉換層 13 為上述之光電轉換層。光電轉換層 13 包括：包含 Ag 原子、Bi 原子及硫屬原子之半導體量子點的聚集體；及配位於半導體量子點之配位體。該半導體量子點中，Ag 原子的個數與硫屬原子的個數之比率為 0.85 以下，0.75 以下為較佳。

【0080】 光電轉換層 13 的厚度為 10～1000nm 為較佳。厚度的下限為 20nm 以上為較佳，30nm 以上為更佳。厚度的上限為 600nm 以下為較佳，

550nm 以下為更佳，500nm 以下為進一步較佳，450nm 以下為特佳。光電轉換層 13 相對於藉由光檢測元件檢測之目標波長的光之折射率能夠設為 1.5～5.0。

【0081】 （電洞傳輸層）

電洞傳輸層 22 為具有將在光電轉換層 13 中產生之電洞傳輸到電極層之作用之層。電洞傳輸層亦稱為電子阻擋層。

【0082】 電洞傳輸層 22 由能夠發揮該作用之電洞傳輸材料形成。例如，作為電洞傳輸材料，可以舉出 PEDOT：PSS（聚（3,4-乙烯二氧噻吩）：聚（4-苯乙烯磺酸））、PTB7（聚｛4,8-雙[（2-乙基己基）過氧基]苯并[1,2-b:4,5-b’]二噻吩-2,6-二基-lt-alt-3-氟基-2-[（2-乙基己基）羰基]噻吩并[3,4-b]噻吩-4,6-二基｝）、

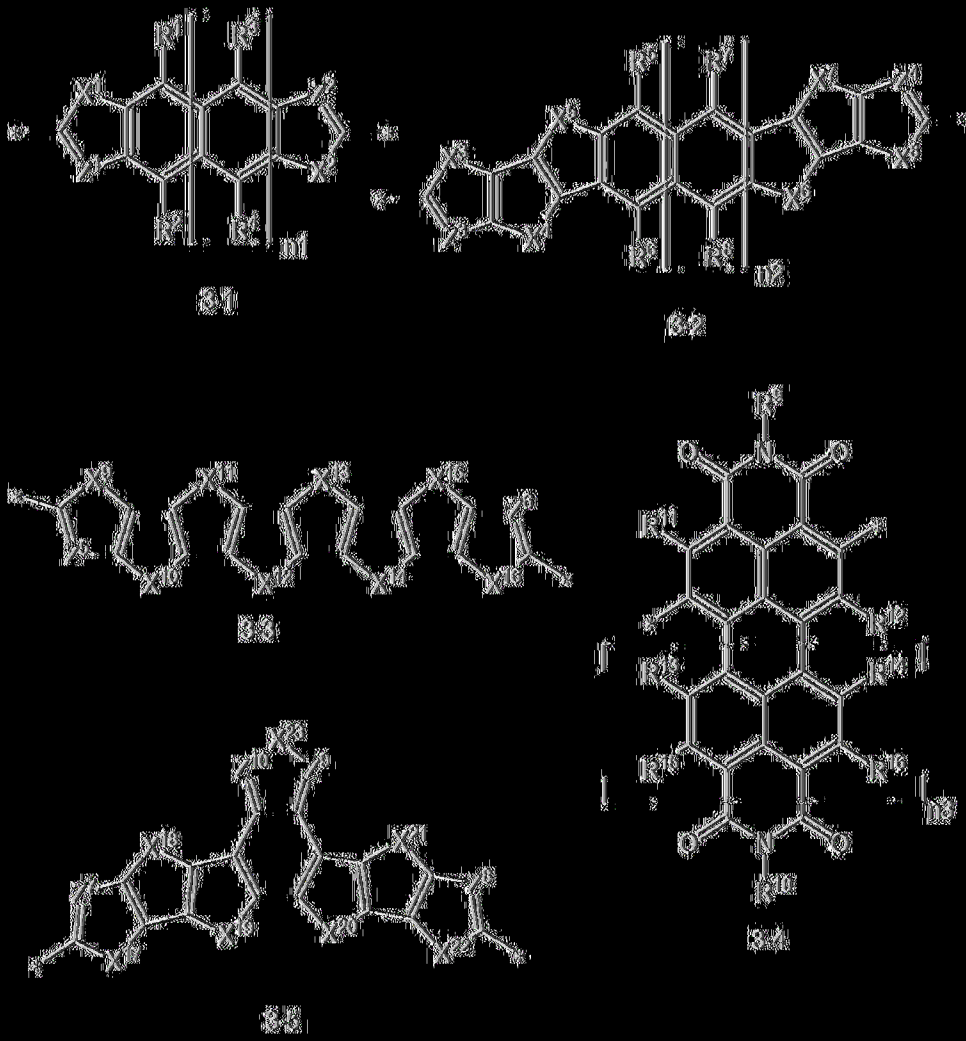
PTB7-Th：聚（[2,6’-4,8-二（5-乙基己基噻吩基）苯并[1,2-b;3,3-b]二噻吩]｛3-氟-2[（2-乙基己基1）羰基]噻吩并[3,4-b]噻吩二基｝）、PC71BM（[6,6]-苯基-C71-丁酸甲酯）、MoO_3 等。又，可以使用日本特開 2001-291534 號公報的 0209～0212 段中所記載的有機電洞傳輸材料等。又，電洞傳輸材料亦能夠使用半導體量子點。

作為構成半導體量子點之半導體量子點材料，可舉出通常的半導體結晶〔a）IV 族半導體、b）IV-IV 族、III-V 族或 II-VI 族的化合物半導體、c）由 II 族、III 族、IV 族、V 族及 VI 族元素中的 3 個以上的組合構成之化合物半導體〕的奈米粒子（0.5nm 以上且小於 100nm 的大小的粒子）。具體而言，可舉出 PbS、PbSe、PbSeS、InN、Ge、InAs、InGaAs、CuInS、CuInSe、CuInGaSe、InSb、HgTe、HgCdTe、Ag_2S、Ag_2Se、Ag_2Te、SnS、SnSe、SnTe、

Si、InP 等帶隙相對窄的半導體材料。配位體可以配位於半導體量子點表面。

[0083] 又，電洞傳輸材料亦能夠使用包含由式 3-1～式 3-5 之任一個表示之結構之有機半導體。

[化學式 5]



[0084] 式 3-1 中，X^1 及 X^2 分別獨立地表示 S、O、Se、NR^{X1} 或 $CR^{X2}R^{X3}$，R^{X1}～R^{X3} 分別獨立地表示氫原子或取代基，

Z^1 及 Z^2 分別獨立地表示 N 或 CR^{Z1}，R^{Z1} 表示氫原子或取代基，

R^1～R^4 分別獨立地表示氫原子或取代基，

n1 表示 0～2 的整數，

*表示鍵結鍵。

其中，R^1 及 R^2 中的至少一者表示鹵素原子、羥基、氰基、醯胺基、醯氧基、醯基、烷氧基羰基、芳氧羰基、甲矽烷基、烷基、烯基、炔基、芳基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、雜芳基、由式（R-100）表示之基團或包含分子內鹽結構之基團。

$-L^{100}-R^{100}$……（R-100）

（R-100）中，L^{100} 表示單鍵或 2 價的基團，R^{100} 表示酸基、鹼基、具有陰離子之基團或具有陽離子之基團。

【0085】 式 3-2 中，X^3～X^8 分別獨立地表示 S、O、Se、NR^{X4} 或 $CR^{X5}R^{X6}$，R^{X4}～R^{X6} 分別獨立地表示氫原子或取代基，

Z^3 及 Z^4 分別獨立地表示 N 或 CR^{Z2}，R^{Z2} 表示氫原子或取代基，

R^5～R^8 分別獨立地表示氫原子或取代基，

n2 表示 0～2 的整數，

*表示鍵結鍵。

【0086】 式 3-3 中，X^9～X^{16} 分別獨立地表示 S、O、Se、NR^{X7} 或 $CR^{X8}R^{X9}$，R^{X7}～R^{X9} 分別獨立地表示氫原子或取代基，

Z^5 及 Z^6 分別獨立地表示 N 或 CR^{Z3}，R^{Z3} 表示氫原子或取代基，

*表示鍵結鍵。

【0087】 式 3-4 中，R^9～R^{16} 分別獨立地表示氫原子或取代基，

n3 表示 0～2 的整數，

*表示鍵結鍵。

【0088】 式 3-5 中，X^{17}～X^{23} 分別獨立地表示 S、O、Se、NR^{X10} 或

$CR^{X11}R^{X12}$，R^{X10}～R^{X12} 分別獨立地表示氫原子或取代基，

Z^7～Z^{10} 分別獨立地表示 N 或 CR^{Z4}，R^{Z4} 表示氫原子或取代基，

*表示鍵結鍵。

【0089】 電洞傳輸層 22 的厚度為 5～100nm 為較佳。下限為 10nm 以上為較佳。上限為 50nm 以下為較佳，30nm 以下為進一步較佳。

【0090】 （第 2 電極層）

第 2 電極層 12 由包含選自 Au、Pt、Ir、Pd、Cu、Pb、Sn、Zn、Ti、W、Mo、Ta、Ge、Ni、Cr 及 In 之至少一種金屬原子之金屬材料構成為較佳。藉由第 2 電極層 12 由該種金屬材料構成，能夠成為外部量子效率高，且暗電流低的光檢測元件。

【0091】 第 2 電極層 12 由包含選自 Au、Cu、Mo、Ni、Pd、W、Ir、Pt 及 Ta 之至少一種金屬原子之金屬材料構成為更佳，從功函數大，且容易抑制遷移之理由考慮，由包含選自 Au、Pd、Ir 及 Pt 之至少一種金屬原子之金屬材料構成為進一步較佳。

【0092】 在第 2 電極層 12 中，Ag 原子的含量為 98 質量%以下為較佳，95 質量%以下為更佳，90 質量%以下為進一步較佳。又，第 2 電極層 12 實際上不包含 Ag 原子亦較佳。第 2 電極層 12 實際上不包含 Ag 原子之情況係指，第 2 電極層 12 中的 Ag 原子的含量為 1 質量%以下，0.1 質量%以下為較佳，不含有 Ag 原子為更佳。

【0093】 從提高基於電洞傳輸層之電子阻擋性，且容易聚集在元件中產生之電洞之理由考慮，第 2 電極層 12 的功函數為 4.6eV 以上為較佳，4.8～5.7eV 為更佳，4.9～5.3eV 為進一步較佳。

【0094】 第 2 電極層 12 的膜厚並無特別限定，0.01～100μm 為較佳，0.01～10μm 為進一步較佳，0.01～1μm 為特佳。

【0095】 （阻擋層）

雖未圖示，但本發明的光檢測元件可以在第 1 電極層 11 與電子傳輸層 21 之間具有阻擋層。阻擋層為具有防止反向電流之作用之層。阻擋層亦稱為防短路層。形成阻擋層之材料例如可舉出氧化矽、氧化鎂、氧化鋁、碳酸鈣、碳酸銫、聚乙烯醇、聚胺酯、氧化鈦、氧化錫、氧化鋅、氧化鈮、氧化鎢等。阻擋層可以為單層膜，亦可以為 2 層以上的積層膜。

【0096】 在本發明的光檢測元件中，藉由光檢測元件檢測之目標光的波長 λ 與從第 2 電極層 12 的光電轉換層 13 側的表面到光電轉換層 13 的第 1 電極層 11 側的表面為止的上述波長 λ 的光的光徑長度 Lλ 為滿足下述式（1-1）的關係為較佳，滿足下述式（1-2）的關係為更佳。在波長 λ 與光徑長度 Lλ 滿足此類關係之情況下，光電轉換層 13 中能夠使從第 1 電極層 11 側入射之光（入射光）與在第 2 電極層 12 的表面反射之光（反射光）的相位一致，其結果，光藉由光學干涉效應而互相增強，並且能夠獲得更高的外部量子效率。

【0097】 $0.05+m/2 \leq L\lambda/\lambda \leq 0.35+m/2$……（1-1）

$0.10+m/2 \leq L\lambda/\lambda \leq 0.30+m/2$……（1-2）

【0098】 上述式中，λ 為藉由光檢測元件檢測之目標光的波長，

Lλ 為從第 2 電極層 12 的光電轉換層 13 側的表面到光電轉換層 13 的第 1 電極層 11 側的表面為止的波長 λ 的光的光徑長度，

m 為 0 以上的整數。

【0099】 m 為 0～4 的整數為較佳，0～3 的整數為更佳，0～2 的整數為進一步較佳。依該態樣，電洞或電子等電荷的傳輸特性良好，且能夠進一步提高光檢測元件的外部量子效率。

【0100】 其中，光徑長度係指光透過之物質的物理厚度乘以折射率而得者。若以光電轉換層 13 為例進行說明，在將光電轉換層的厚度設為 d^1、將光電轉換層相對於波長 λ^1 之折射率設為 N^1 時，透過光電轉換層 13 之波長 λ^1 的光的光徑長度為 $N^1 \times d^1$。在光電轉換層 13 或電洞傳輸層 22 由 2 層以上的積層膜構成之情況、在電洞傳輸層 22 與第 2 電極層 12 之間存在中間層之情況下，各層的光徑長度的累積值為上述光徑長度 Lλ。

【0101】 本發明的光檢測元件對紅外區域的波長的光具有優異之靈敏度，因此能夠較佳地用作檢測紅外區域的波長的光者。亦即，本發明的光檢測元件為紅外光檢測元件為較佳。又，上述之“光檢測元件檢測之目標光”為紅外區域的波長的光為較佳。又，紅外區域的波長的光為大於波長 700nm 之波長的光為較佳，波長 800nm 以上的光為更佳，波長 900nm 以上的光為進一步較佳，波長 1000nm 以上的光為進一步更佳。又，紅外區域的波長的光為波長 2000nm 以下的光為較佳，波長 1800nm 以下的光為更佳，波長 1600nm 以下的光為進一步較佳。

【0102】 又，本發明的光檢測元件亦可以為同時檢測紅外區域的波長的光及可見區域的波長的光（較佳為波長 400～700nm 的範圍的光）者。

【0103】 ＜影像感測器＞

本發明的影像感測器包含上述本發明的光檢測元件。本發明的光檢測元件對紅外區域的波長的光具有優異之靈敏度，因此能夠特佳地用作紅外

線影像感測器。又，本發明的影像感測器能夠較佳地用於感測波長 900～2000nm 的光，能夠更佳地用於感測波長 900～1600nm 的光。

【0104】 作為影像感測器的結構，只要為具備本發明的光檢測元件並且作為影像感測器而發揮作用之結構，則並無特別限定。

【0105】 影像感測器可以包含紅外線透過濾光層。作為紅外線透過濾光層，可見區域的波長帶的光的透過性低為較佳，波長 400～650nm 的範圍的光的平均透過率為 10%以下為更佳，7.5%以下為進一步較佳，5%以下為特佳。

【0106】 作為紅外線透過濾光層，可舉出由包含色材之樹脂膜構成者等。作為色材，可舉出紅色色材、綠色色材、藍色色材、黃色色材、紫色色材、橙色色材等彩色色材、黑色色材。紅外線透過濾光層中包含之色材由 2 種以上的彩色色材的組合形成黑色或包含黑色色材為較佳。作為由 2 種以上的彩色色材的組合形成黑色時的彩色色材的組合，例如，可舉出以下（C1）～（C7）的態樣。

（C1）含有紅色色材及藍色色材之態樣。

（C2）含有紅色色材、藍色色材及黃色色材之態樣。

（C3）含有紅色色材、藍色色材、黃色色材及紫色色材之態樣。

（C4）含有紅色色材、藍色色材、黃色色材、紫色色材及綠色色材之態樣。

（C5）含有紅色色材、藍色色材、黃色色材及綠色色材之態樣。

（C6）含有紅色色材、藍色色材及綠色色材之態樣。

（C7）含有黃色色材及紫色色材之態樣。

【0107】 上述彩色色材可以為顏料，亦可以為染料。亦可以包含顏料及染料。黑色色材為有機黑色色材為較佳。例如，作為有機黑色色材，可舉出雙苯并呋喃酮化合物、次甲基偶氮化合物、苝化合物、偶氮化合物等。

【0108】 紅外線透過濾光層可以進一步含有紅外線吸收劑。藉由在紅外線透過濾光層含有紅外線吸收劑，能夠使所透過之光的波長位移到更長波長側。作為紅外線吸收劑，可舉出吡咯并吡咯化合物、花青化合物、方酸菁化合物、酞青化合物、萘酞青化合物、夸特銳烯（quaterrylene）化合物、部花青化合物、克酮鎓化合物、氧雜菁化合物、亞銨化合物、二硫醇化合物、三芳基甲烷化合物、吡咯亞甲基化合物、次甲基偶氮化合物、蒽醌化合物、二苯并呋喃酮化合物、二硫烯金屬錯合物、金屬氧化物、金屬硼化物等。

【0109】 關於紅外線透過濾光層的光譜特性，能夠根據影像感測器的用途適當選擇。例如可舉出滿足以下（1）～（5）中的任一個光譜特性之濾光層等。

（1）：膜的厚度方向上的透光率在波長 400～750nm 範圍內的最大值為 20%以下（較佳為 15%以下，更佳為 10%以下）且膜的厚度方向上的透光率在波長 900～1500nm 範圍內的最小值為 70%以上（較佳為 75%以上，更佳為 80%以上）之濾光層。

（2）：膜的厚度方向上的透光率在波長 400～830nm 範圍內的最大值為 20%以下（較佳為 15%以下，更佳為 10%以下）且膜的厚度方向上的透光率在波長 1000～1500nm 範圍內的最小值為 70%以上（較佳為 75%以上，更佳為 80%以上）之濾光層。

（3）：膜的厚度方向上的透光率在波長 400～950nm 範圍內的最大值為

20%以下（較佳為 15%以下，更佳為 10%以下）且膜的厚度方向上的透光率在波長 1100～1500nm 範圍內的最小值為 70%以上（較佳為 75%以上，更佳為 80%以上）之濾光層。

（4）：膜的厚度方向上的透光率在波長 400～1100nm 範圍內的最大值為 20%以下（較佳為 15%以下，更佳為 10%以下）且波長 1400～1500nm 範圍內的最小值為 70%以上（較佳為 75%以上，更佳為 80%以上）之濾光層。

（5）：膜的厚度方向上的透光率在波長 400～1300nm 範圍內的最大值為 20%以下（較佳為 15%以下，更佳為 10%以下）且波長 1600～2000nm 範圍內的最小值為 70%以上（較佳為 75%以上，更佳為 80%以上）之濾光層。

【0110】 又，紅外線透過濾波器能夠使用日本特開 2013-077009 號公報、日本特開 2014-130173 號公報、日本特開 2014-130338 號公報、國際公開第 2015/166779 號、國際公開第 2016/178346 號、國際公開第 2016/190162 號、國際公開第 2018/016232 號、日本特開 2016-177079 號公報、日本特開 2014-130332 號公報、國際公開第 2016/027798 號中記載之膜。又，紅外線透過濾波器可以組合 2 個以上的濾波器而使用，亦可以使用藉由 1 個濾波器透過特定的 2 個以上的波長區域之雙帶通濾波器。

【0111】 以提高雜訊減少等各種性能為目的，影像感測器可以包含紅外線屏蔽濾波器。作為紅外線屏蔽濾波器的具體例，例如可舉出國際公開第 2016/186050 號、國際公開第 2016/035695 號、日本專利第 6248945 號公報、國際公開第 2019/021767 號、日本特開 2017-067963 號公報、日本專利第 6506529 號公報中記載之濾波器等。

【0112】 影像感測器可以包含介電體多層膜。作為介電體多層膜，可

舉出將高折射率的介電體薄膜（高折射率材料層）與低折射率的介電體薄膜（低折射率材料層）交替積層複數層而成者。介電體多層膜中的介電體薄膜的積層數並無特別限定，2～100 層為較佳，4～60 層為更佳，6～40 層為進一步較佳。作為用於形成高折射率材料層之材料，折射率為 1.7～2.5 的材料為較佳。作為具體例，可舉出 Sb_2O_3、Sb_2S_3、Bi_2O_3、CeO_2、CeF_3、HfO_2、La_2O_3、Nd_2O_3、Pr_6O_{11}、Sc_2O_3、SiO、Ta_2O_5、TiO_2、TlCl、Y_2O_3、ZnSe、ZnS、ZrO_2 等。作為用於形成低折射率材料層之材料，折射率為 1.2～1.6 的材料為較佳。作為具體例，可舉出 Al_2O_3、BiF_3、CaF_2、LaF_3、$PbCl_2$、PbF_2、LiF、MgF_2、MgO、NdF_3、SiO_2、Si_2O_3、NaF、ThO_2、ThF_4、Na_3AlF_6 等。作為介電體多層膜的形成方法，並無特別限制，例如可舉出離子鍍、離子束等真空蒸鍍法、濺射等物理氣相沉積法（PVD 法）、化學氣相沉積法（CVD 法）等。欲阻斷之光的波長為 λ（nm）時，高折射率材料層及低折射率材料層的各層的厚度為 0.1λ～0.5λ 的厚度為較佳。作為介電體多層膜的具體例，例如可舉出日本特開 2014-130344 號公報、日本特開 2018-010296 號公報中記載之介電體多層膜。

【0113】 介電體多層膜在紅外區域（較佳為大於波長 700nm 之波長區域，更佳為大於波長 800nm 之波長區域，進一步較佳為大於波長 900nm 之波長區域）存在透過波長帶為較佳。透過波長帶中的最大透過率為 70%以上為較佳，80%以上為更佳，90%以上為進一步較佳。又，遮光波長帶中的最大透過率為 20%以下為較佳，10%以下為更佳，5%以下為進一步較佳。又，透過波長帶中的平均透過率為 60%以上為較佳，70%以上為更佳，80%以上為進一步較佳。又，將顯示最大透過率之波長設為中心波長 λ_{t1} 時，透

過波長帶的波長範圍為中心波長 λ_{t1}±100nm 為較佳，中心波長 λ_{t1}±75nm 為更佳，中心波長 λ_{t1}±50nm 為進一步較佳。

【0114】 介電體多層膜可以僅具有 1 種透過波長帶(較佳為最大透過率為 90%以上的透過波長帶)，亦可以具有複數個。

【0115】 影像感測器可以包含分色濾光層。作為分色濾光層，可舉出包含著色像素之濾光層。作為著色像素的種類，可舉出紅色像素、綠色像素、藍色像素、黃色像素、青色像素及品紅色像素等。分色濾光層可以包含 2 種顏色以上的著色像素，亦可以僅為 1 種顏色。能夠根據用途或目的適當選擇。作為分色濾光層，例如，能夠使用國際公開第 2019/039172 號中記載之濾波器。

【0116】 又，在分色層包含 2 種顏色以上的著色像素時，各種顏色的著色像素彼此可以相鄰，亦可以在各著色像素之間設置間隔壁。作為間隔壁的材質，並無特別限定。例如可舉出矽氧烷樹脂、氟樹脂等有機材料、二氧化矽粒子等無機粒子。又，間隔壁可以由鎢、鋁等金屬構成。

【0117】 影像感測器包含紅外線透過濾光層及分色層之情況為分色層設置於與紅外線透過濾光層不同的光徑上為較佳。又，二維配置紅外線透過濾光層及分色層亦較佳。再者，二維配置紅外線透過濾光層及分色層係指，兩者中的至少一部分存在於同一平面上。

【0118】 影像感測器亦可以包含平坦化層、基底層、密接層等中間層、防反射膜、透鏡。作為防反射膜，例如能夠使用由國際公開第 2019/017280 號中記載之組成物製作之膜。作為透鏡，例如能夠使用國際公開第 2018/092600 號中記載之結構體。

[實施例]

【0119】 以下舉出實施例來對本發明進一步進行具體說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理步驟等，只要不脫離本發明的主旨，則能夠適當變更。因此，本發明的範圍並不限定於以下所示之具體例。

【0120】 [量子點分散液的製造]

（量子點分散液 1）

在三口燒瓶中量取 0.8mmol 的乙酸銀、1mmol 的乙酸鉍及 30mL 的油酸後，以 100℃進行 3 小時脫氣，使乙酸銀及乙酸鉍溶解而獲得了前驅物溶液。在使所獲得之前驅物溶液的溫度維持 100℃的狀態下，將系統切換為通氮狀態，在上述混合溶液中添加混合了六甲基二矽硫烷 1.15mmol 之十八烯溶液 5mL，進行了核形成。之後，將燒瓶內的液溫冷卻至室溫。

在所獲得之量子點溶液中加入過量的丙酮之後進行離心分離，使作為目標例子的半導體量子點（$AgBiS_2$ 量子點）沉澱後，加入甲苯再次分散。再次加入過量的丙酮之後進行離心分離，使目標粒子沉澱後加入辛烷再次分散，獲得了 $AgBiS_2$ 量子點的濃度為約 30mg/mL 的量子點分散液 1。

【0121】 （量子點分散液 2）

在三口燒瓶中量取 0.8mmol 的乙酸銀、1mmol 的乙酸鉍及 30mL 的油酸後，以 100℃進行 3 小時脫氣，使乙酸銀及乙酸鉍溶解而獲得了前驅物溶液。在使所獲得之前驅物溶液的溫度維持 100℃的狀態下，將系統切換為通氮狀態，添加混合了六甲基二矽硫烷 1.20mmol 之十八烯溶液 5mL，進行了核形成。之後，將燒瓶內的液溫冷卻至室溫。

在所獲得之量子點溶液中加入過量的丙酮之後進行離心分離，使作為目標例子的半導體量子點（$AgBiS_2$ 量子點）沉澱後，加入甲苯再次分散。再次加入過量的丙酮之後進行離心分離，使目標粒子沉澱後加入辛烷再次分散，獲得了 $AgBiS_2$ 量子點的濃度為約 30mg/mL 的量子點分散液 2。

【0122】 （量子點分散液 3）

在三口燒瓶中量取 0.8mmol 的乙酸銀、1mmol 的乙酸鉍及 30mL 的油酸後，以 100℃進行 3 小時脫氣，使乙酸銀及乙酸鉍溶解而獲得了前驅物溶液。在使所獲得之前驅物溶液的溫度維持 100℃的狀態下，將系統切換為通氮狀態，添加混合了六甲基二矽硫烷 1.30mmol 之十八烯溶液 5mL，進行了核形成。之後，將燒瓶內的液溫冷卻至室溫。

在所獲得之量子點溶液中加入過量的丙酮之後進行離心分離，使作為目標例子的半導體量子點（$AgBiS_2$ 量子點）沉澱後，加入甲苯再次分散。再次加入過量的丙酮之後進行離心分離，使目標粒子沉澱後加入辛烷再次分散，獲得了 $AgBiS_2$ 量子點的濃度為約 30mg/mL 的量子點分散液 3。

【0123】 （量子點分散液 4）

在三口燒瓶中量取 0.8mmol 的乙酸銀、1mmol 的乙酸鉍、5.4mL 的油酸及 25mL 的十八烯後，以 100℃進行 3 小時脫氣，使乙酸銀和乙酸鉍溶解而獲得了前驅物溶液。在使所獲得之前驅物溶液的溫度降到 80℃的狀態下，將系統切換為通氮狀態，添加混合了六甲基二矽硫烷 0.92mmol 及三（三甲基甲矽烷基）碲化物 0.23mmol 之十八烯溶液 5mL，進行了核形成。之後，將燒瓶內的液溫冷卻至室溫。

在所獲得之量子點溶液中加入過量的丙酮之後進行離心分離，使作為

目標例子的半導體量子點（AgBiSTe 量子點）沉澱後，加入甲苯再次分散。再次加入過量的丙酮之後進行離心分離，使目標粒子沉澱後加入甲苯再次分散，獲得了 AgBiSTe 量子點的濃度為約 30mg/mL 的量子點分散液 4。

【0124】　（量子點分散液 5）

在三口燒瓶中量取 0.8mmol 的乙酸銀、1mmol 的乙酸鉍、5.4mL 的油酸及 25mL 的十八烯後，以 100℃進行 3 小時脫氣，使乙酸銀和乙酸鉍溶解而獲得了前驅物溶液。在使所獲得之前驅物溶液的溫度降到 80℃的狀態下，將系統切換為通氮狀態，添加混合了六甲基二矽硫烷 0.96mmol 及三（三甲基甲矽烷基）碲化物 0.24mmol 之十八烯溶液 5mL，進行了核形成。之後，將燒瓶內的液溫冷卻至室溫。

在所獲得之量子點溶液中加入過量的丙酮之後進行離心分離，使作為目標例子的半導體量子點（AgBiSTe 量子點）沉澱後，加入甲苯再次分散。再次加入過量的丙酮之後進行離心分離，使目標粒子沉澱後加入甲苯再次分散，獲得了 AgBiSTe 量子點的濃度為約 30mg/mL 的量子點分散液 5。

【0125】　（量子點分散液 C-1）

在三口燒瓶中量取 0.8mmol 的乙酸銀、1mmol 的乙酸鉍、15mL 的油酸及 15mL 的十八烯後，以 100℃進行 3 小時脫氣，使乙酸銀和乙酸鉍溶解而獲得了混合溶液。在使所獲得之混合溶液的溫度維持 100℃的狀態下，將系統切換為通氮狀態，添加混合了六甲基二矽硫烷 1.0mmol 之十八烯溶液 5mL，進行了核形成。之後，將燒瓶內的液溫冷卻至室溫。

在所獲得之量子點溶液中加入過量的丙酮之後進行離心分離，使作為目標例子的半導體量子點（$AgBiS_2$ 量子點）沉澱後，加入甲苯再次分散。

再次加入過量的丙酮之後進行離心分離，使目標粒子沉澱後加入辛烷再次分散，獲得了 $AgBiS_2$ 量子點的濃度為約 30mg/mL 的量子點分散液 C-1。

【0126】 [半導體量子點的帶隙的測定方法]

將上述各量子點分散液稀釋至約 0.5mg/mL 的濃度，使用光學單元並由分光光度計來測定了吸收光譜。由吸收測定製作了鍵結遷移半導體的 tauc plot。從 tauc plot 估計量子點分散液中包含之半導體量子點的帶隙。

【0127】 [關於半導體量子點的組成比的測定方法]

使用上述各量子點分散液製作了厚度約 500nm 的滴鑄膜。使用 Hitachi High-Tech Corporation.製造的台式電子顯微鏡 Miniscope TM-1000，在能量分散型 X 射線光譜模式下，測定所獲得之滴鑄膜的元素組成比，計算出 Ag 原子的個數與硫屬原子的個數之比率（Ag 比率）。

又，關於量子點分散液 3、4，亦計算出 Te 原子的個數與 S 原子和 Te 原子的合計個數之比率（Te 比率）。

再者，在相同滴鑄膜中的 3 個點進行元素組成比的測定，並將該等平均值作為滴鑄膜的元素組成比來計算。

【0128】 [表 1]

分散液	半導體量子點		Ag 比率	Te 比率	帶隙（eV）
	種類	硫屬原子的種類			
量子點分散液 1	$AgBiS_2$	S 原子	0.81	-	1.11
量子點分散液 2	$AgBiS_2$	S 原子	0.71	-	1.12
量子點分散液 3	$AgBiS_2$	S 原子	0.62	-	1.13
量子點分散液 4	AgBiSTe	S 原子、Te 原子	0.60	0.21	0.84
量子點分散液 5	AgBiSTe	S 原子、Te 原子	0.49	0.19	0.85
量子點分散液 C-1	$AgBiS_2$	S 原子	0.91	-	1.12

【0129】 [氧化鋅粒子分散液的製造]

（氧化鋅粒子分散液 1）

在燒瓶中稱取 1.5mmol 的乙酸鋅二水合物及 15ml 的二甲基亞碸

（DMSO），並攪拌而獲得了乙酸鋅溶液。

製作了將 4mmol 的氯化四甲基銨（TMACl）4ml 溶解於甲醇中之 TMACl 溶液、和將 4mmol 的氫氧化鉀（KOH）溶解於 4ml 的甲醇之 KOH 溶液。一邊劇烈攪拌 TMACl 溶液一邊緩慢添加 KOH 溶液，攪拌 30 分鐘後，通過孔徑 0.45μm 的過濾器來去除不溶成分，獲得了氫氧化四甲基銨（TMAH）溶液。

在放入燒瓶內之乙酸鋅溶液中，以 6ml/min 的滴加速度加入了 TMAH 溶液 6ml。保持 1 小時後，回收了反應液。在反應液中加入過量的丙酮，以 10000rpm 離心分離 10 分鐘後，去除上清液，並使沉澱物分散於甲醇後，利用丙酮再次沉澱並加入 5ml 的乙醇、80μl 的胺基乙醇，藉由超音波分散而獲得了非摻雜氧化鋅粒子的濃度約 30mg/mL 的氧化鋅粒子分散液 1。

【0130】 [光檢測元件的製造]

在石英玻璃上利用濺射法製作厚度約 100nm 的 ITO（Indium Tin Oxide：氧化銦錫）膜（第 1 電極層）。

【0131】 然後，在 ITO 膜上以 3000rpm 旋塗將 1g 的乙酸鋅二水合物和 284μl 的乙醇胺溶解於 10ml 的甲氧基乙醇之溶液。之後，在 200℃下加熱 30 分鐘製作了厚度約 40nm 的氧化鋅的溶膠-凝膠膜。

然後，在上述溶膠-凝膠膜上，滴加氧化鋅粒子分散液 1，以 2500rpm 旋轉塗佈，並以 70℃加熱 30 分鐘之步驟進行 2 次後，使用 Jelight Company 製造的 UVO-CLEANER MODEL144AX-100，在 30mW/cm^2（波長峰 254nm）的條件下，進行 5 分鐘紫外線臭氧處理，製作了厚度約 130nm 的氧化鋅的粒子膜，形成了電子傳輸層。

【0132】 然後，在上述製作之電子傳輸層上，滴加下述表中記載之量子點分散液後，以 2000rpm 進行旋塗，而獲得了量子點聚集體膜（步驟 1）。

然後，在量子點聚集體膜上，作為配位體溶液，滴加下述表中記載的配位體的甲醇溶液（濃度 0.02vol%）或乙腈溶液（濃度 0.02vol%）之後，靜置 20，並以 2000rpm 旋轉乾燥了 20 秒。再次滴加上述配位體溶液之後，靜置 20 秒，以 2000rpm 旋轉乾燥了 20 秒。然後，作為沖洗液，將甲醇或乙腈（根據上述配位體溶液的溶劑訊選擇）滴加至量子點聚集體膜上，以 2000rpm 旋轉乾燥了 20 秒。然後，將辛烷滴加至量子點聚集體膜上，以 2000rpm 旋轉乾燥了 20 秒（步驟 2）。

將步驟 1 和步驟 2 作為 1 個循環的操作重覆 4 個循環，且在半導體量子點以約 70nm 的厚度形成了配位有下述表中記載的配位體溶液的配位體之光電轉換層。

然後，將光電轉換層在氮氣氣氛下且在 100℃乾燥了 10 分鐘後，在氮氣氣氛且遮光條件下，並在室溫下乾燥了 10 小時。

【0133】 接著，藉由在光電轉換層上以 2000rpm 旋轉塗佈 60 秒 PTB7-Th（10mg/mL）和 PC71BM（10mg/mL）的氯苯溶液而形成了電洞傳輸層。

PC71BM：[6,6]-苯基-C71-丁酸甲酯

PTB7-Th：聚（[2,6'-4,8-二（5-乙基己基噻吩基）苯并[1,2-b;3,3-b]二噻吩]｛3-氟-2[（2-乙基己基 1）羰基]噻吩并[3,4-b]噻吩二基｝）

【0134】 然後，在上述電洞傳輸層上，藉由經由金屬遮罩之真空蒸鍍法，製作了厚度 15nm 的 MoO_3 膜後，製作厚度 100nm 的 Au 膜（第 2 電極層）來製造了光二極體型光檢測元件。

【0135】 [表 2]

	量子點分散液		配位體溶液	
	種類	半導體量子點的種類	配位體	溶劑
實施例 1	量子點分散液 1	$AgBiS_2$	EDT	ACN
實施例 2	量子點分散液 2	$AgBiS_2$	TMAI	MeOH
實施例 3	量子點分散液 2	$AgBiS_2$	EDT	ACN
實施例 4	量子點分散液 3	$AgBiS_2$	EDT	ACN
實施例 5	量子點分散液 4	AgBiSTe	EDT	ACN
實施例 6	量子點分散液 5	AgBiSTe	EDT	ACN
比較例 1	量子點分散液 C-1	$AgBiS_2$	TMAI	MeOH

【0136】 由上述表的縮寫記載之原料的詳細內容如下。

TMAI：四甲基銨碘化物

EDT：1,2-乙烷二硫醇

MeOH：甲醇

ACN：乙腈

【0137】 ＜實施例 1～4、比較例 1 的光檢測元件的評價＞

[暗電流及外部量子效率（EQE）的評價方法]

關於所製造之光檢測元件，利用半導體參數分析儀（C4156，Agilent Technologies,Inc.製），進行了暗電流及外部量子效率（EQE）的評價。

首先，不照射光的狀態下，一邊將電壓從 0V 掃描至-2V，一邊測定了電流-電壓特性（I-V 特性），進行了暗電流的評價。其中，將-0.5V 下的電流值作為暗電流的值。接著，在照射了 940nm 的單色光（50μW/cm^2）的狀態下，一邊將電壓從 0V 掃描至-2V，一邊測定了 I-V 特性。

在將從施加了-0.5V 之狀態下的電流值減去上述暗電流的值者作為光電流值，並由其值計算出外部量子效率（EQE）。

【0138】 [穩定性的評價]

以與上述相同的方法測量了製造後的光檢測元件的外部量子效率

（EQE1）。接著，將光檢測元件在室溫、大氣下、遮光狀態下保管 1 周，並再次以與上述相同的方法測定了外部量子效率（EQE2）。

計算出保管前後的光檢測元件的外部量子效率的變化率（ΔEQE）。ΔEQE 越小，穩定性越優異。

ΔEQE=（（EQE1-EQE2）/EQE1）×100

【0139】 將實施例 1～4、比較例 1 的評價結果記錄於以下表中。

[表 3]

	EQE（%）	暗電流（A/cm^2）	ΔEQE（%）
實施例 1	10.1	1.2×10^{-7}	5.1
實施例 2	4.1	6.7×10^{-7}	6.8
實施例 3	11.0	1.1×10^{-7}	4.6
實施例 4	9.6	1.3×10^{-7}	5.7
比較例 1	3.0	8.3×10^{-7}	10.6

【0140】 如上述表所示，實施例的光檢測元件為與比較例的光檢測元件相比外部量子效率（EQE）高，且暗電流低者。此外，ΔEQE 小，穩定性亦優異。

【0141】 ＜實施例 5、6 的評價＞

[暗電流及外部量子效率（EQE）的評價方法]

關於所製造之光檢測元件，利用半導體參數分析儀（C4156，Agilent Technologies,Inc.製），進行了暗電流及外部量子效率（EQE）的評價。

首先，不照射光的狀態下，一邊將電壓從 0V 掃描至-2V，一邊測定了電流-電壓特性（I-V 特性），進行了暗電流的評價。其中，將-0.5V 下的電流值作為暗電流的值。接著，在照射了 1100nm 的單色光（$50\mu W/cm^2$）的狀態下，一邊將電壓從 0V 掃描至-2V，一邊測定了 I-V 特性。

在將從施加了-0.5V 之狀態下的電流值減去上述暗電流的值者作為光

電流值，並由其值計算出外部量子效率（EQE）。

【0142】 [穩定性的評價]

以與上述相同的方法測量了製造後的光檢測元件的外部量子效率（EQE1）。接著，將光檢測元件在室溫、大氣下、遮光狀態下保管 1 周，並再次以與上述相同的方法測定了外部量子效率（EQE2）。

計算出保管前後的光檢測元件的外部量子效率的變化率（ΔEQE）。ΔEQE 越小，穩定性越優異。

ΔEQE=（（EQE1-EQE2）/EQE1）×100

【0143】 實施例 5 的光檢測元件的外部量子效率為 5.2%，表示高外部量子效率。又，實施例 5 的光檢測元件的暗電流表示與實施例 1 相同程度的低暗電流。又，實施例 5 的光檢測元件的 ΔEQE 為 7.1%，穩定性優異。

又，實施例 6 的光檢測元件的外部量子效率為 5.6%，表示高外部量子效率。又，實施例 6 的光檢測元件的暗電流表示與實施例 1 相同程度的低暗電流。又，實施例 6 的光檢測元件的 ΔEQE 為 6.7%，穩定性優異。

又，實施例 5、6 與實施例 1～4、比較例 1 相比，相對於波長 1100nnm 的光具有高的外部量子效率。實施例 5、6 的光檢測元件能夠較佳地用作超過波長 1100nm 之波長的光的檢測元件。

【0144】 使用在實施例 1～6 中獲得之光檢測元件，與按照國際公開第 2016/186050 號及國際公開第 2016/190162 號中記載之方法製作之濾光器一同藉由公知的方法製作影像感測器，並將其組裝於固體攝像元件，藉此能夠獲得具有良好的可見能力-紅外攝像性能之影像感測器。

【符號說明】

【0145】

1:光檢測元件

11:第 1 電極層

12:第 2 電極層

13:光電轉換層

21:電子傳輸層

22:電洞傳輸層

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種光檢測元件，其具有光電轉換層，該光電轉換層包括包含 Ag 原子、Bi 原子及硫屬原子之半導體量子點的聚集體、及配位於前述半導體量子點之配位體，該光檢測元件中，

前述半導體量子點中，Ag 原子的個數與硫屬原子的個數之比率為 0.85 以下。

【請求項 2】

如請求項 1 所述之光檢測元件，其中

前述半導體量子點中，Ag 原子的個數與硫屬原子的個數之比率為 0.75 以下。

【請求項 3】

如請求項 1 或請求項 2 所述之光檢測元件，其中

前述硫屬原子包含選自 S 原子及 Te 原子之至少一種。

【請求項 4】

如請求項 1 或請求項 2 所述之光檢測元件，其中

前述硫屬原子包含 S 原子和 Te 原子。

【請求項 5】

如請求項 4 所述之光檢測元件，其中

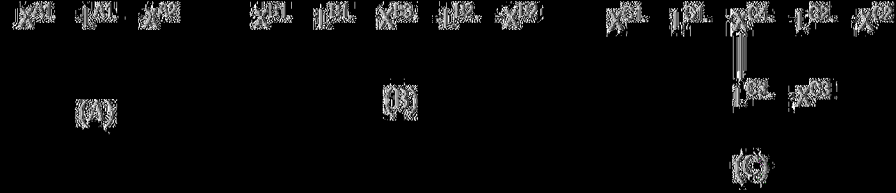
前述半導體量子點中，Te 原子的個數與 S 原子和 Te 原子的合計個數之比率為 0.1～0.45。

【請求項 6】

如請求項1或請求項2所述之光檢測元件，其中

前述配位體包含由式（A）～（C）之任一個表示之配位體，

[化學式1]



式（A）中，X^{A1}及X^{A2}分別獨立地表示硫醇基、胺基、羥基、羧基、磺酸基、磷酸基或膦酸基，

L^{A1}表示烴基，

式（B）中，X^{B1}及X^{B2}分別獨立地表示硫醇基、胺基、羥基、羧基、磺酸基、磷酸基或膦酸基，

X^{B3}表示S、O或NH，

L^{B1}及L^{B2}分別獨立地表示烴基，

式（C）中，X^{C1}～X^{C3}分別獨立地表示硫醇基、胺基、羥基、羧基、磺酸基、磷酸基或膦酸基，

X^{C4}表示N，

L^{C1}～L^{C3}分別獨立地表示烴基。

[請求項7]

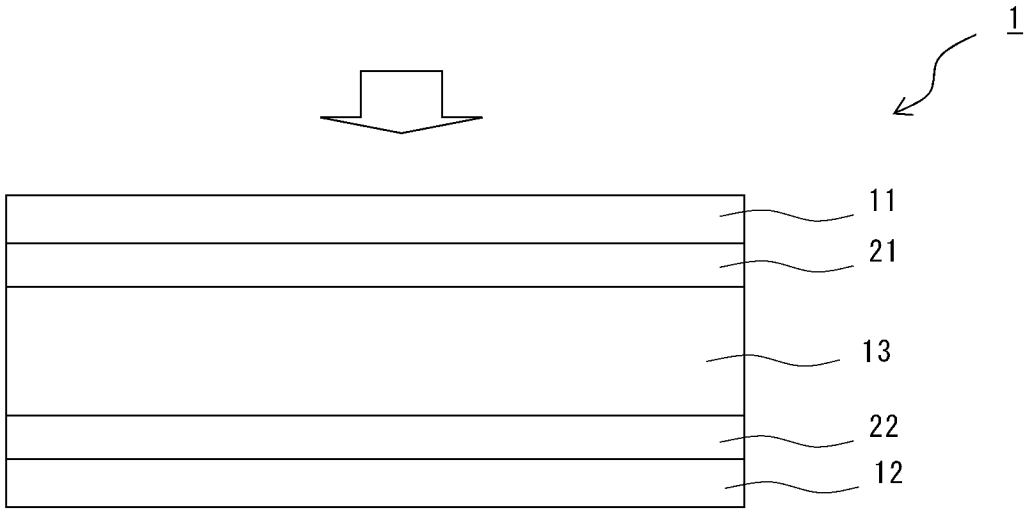
如請求項1或請求項2所述之光檢測元件，其中

前述半導體量子點的帶隙為1.0eV以下。

[請求項8]

一種影像感測器，其包括請求項1或請求項2所述之光檢測元件。

【發明圖式】



【圖1】