

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-517291

(P2010-517291A)

(43) 公表日 平成22年5月20日 (2010.5.20)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>H O 1 L 33/02 (2010.01)</b>		H O 1 L 33/00	1 O O	5 F O 4 1
<b>H O 1 L 29/06 (2006.01)</b>		H O 1 L 29/06	6 O 1 N	
<b>C O 1 B 19/04 (2006.01)</b>		C O 1 B 19/04	C	
<b>H O 1 L 29/221 (2006.01)</b>		H O 1 L 29/06	6 O 1 L	
		H O 1 L 29/221		
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)				

(21) 出願番号 特願2009-547224 (P2009-547224)  
 (86) (22) 出願日 平成19年12月13日 (2007.12.13)  
 (85) 翻訳文提出日 平成21年9月17日 (2009.9.17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/025518  
 (87) 国際公開番号 W02008/130396  
 (87) 国際公開日 平成20年10月30日 (2008.10.30)  
 (31) 優先権主張番号 11/668,041  
 (32) 優先日 平成19年1月29日 (2007.1.29)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000846  
 イーストマン コダック カンパニー  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ  
 スター ステート ストリート 343  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100128495  
 弁理士 出野 知  
 (74) 代理人 100093665  
 弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ドープされたナノ粒子半導体電荷輸送層

## (57) 【要約】

電子デバイスにおいて使用するためのドープされた半導体輸送層を製造する方法であって、コロイド溶液においてインサイチュでドープされた半導体ナノ粒子を成長させ;該インサイチュでドープされた半導体 ナノ粒子を表面に付着させ;および該インサイチュでドープされた半導体ナノ粒子の表面から有機配位子がボイルオフするように、該付着したインサイチュでドープされた半導体ナノ粒子をアニーリングすること、を含んでなる、方法が開示される。

【選択図】図2

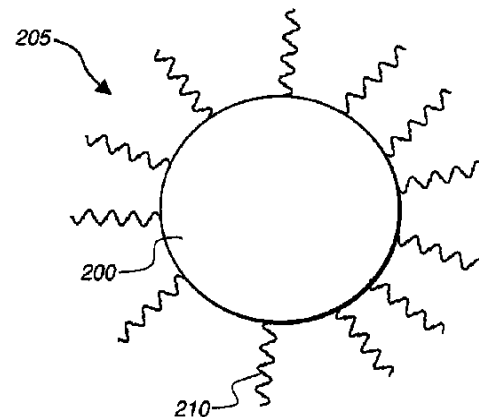


FIG. 2

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電子デバイスにおいて使用するためのドーブされた半導体輸送層を製造する方法であって、

- (a)コロイド溶液においてインサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子を成長させ;
- (b)該インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子を表面に付着させ;および
- (c)該インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子の表面から有機配位子がボイルオフするように、該付着したインサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子をアニーリングすること、

を含んでなる、方法。

10

## 【請求項 2】

連続的なドーブされた半導体輸送層を形成するように、該付着したインサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子が、アニーリングプロセスによって融合される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

該半導体が、I V、I I I - V、I I - V I、またはI V - V I型半導体材料から選択される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

該半導体がI I - V I型化合物であり、且つ該ドーバント原子が、I a、I b、I I I、V、またはV I I族材料である、請求項 3 に記載の方法。

20

## 【請求項 5】

該半導体がI I I - V型化合物であり、且つ該ドーバント原子がI I a、I I b、I V、またはV I族材料である、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 6】

該半導体がI V型材料であり、且つ該ドーバント原子がI I IまたはV族材料である、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 7】

該半導体がI V - V I型材料であり、且つ該ドーバント原子がI I I、V、またはV I I族材料である、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 8】

該インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子が、量子細線か、または量子閉じ込め効果を示す多数重なって繋げられたナノ粒子のいずれかである、請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 9】

該ドーブされた半導体輸送層が、220 未満の温度でアニーリングされる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

該ドーブされた半導体輸送層が、250 ~ 500 の間の温度でアニーリングされる、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 11】

該ドーブされた半導体輸送層が、環状炉または高速熱アニール装置のいずれかを用いてアニーリングされる、請求項 10 に記載の方法。

40

## 【請求項 12】

電子デバイスにおいて使用するためのドーブされた半導体輸送層を製造する方法であって、

- (a)コロイド溶液においてインサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子を成長させ;
- (b)配位子交換を行って、該インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子の表面を、沸点が200 未満である有機配位子でカバーし;
- (c)該配位子交換されたインサイチュでドーブされたナノ粒子および有機溶媒を含む分散体を製造し;
- (d)該分散体をコーティングして、インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子層を形成

50

し;および

(e) 該インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子の表面から該交換された有機配位子がボイルオフするように、該付着したインサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子層をアニーリングすること、  
を含んでなる、方法。

【請求項 1 3】

連続的なドーブされた半導体輸送層を形成するように、工程(e)の後に、該コーティングされたインサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子が、アニーリングプロセスによって融合される、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

該交換された配位子がピリジンである、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 5】

該溶媒が極性を有する、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 6】

該分散体が、スピンコーティング、ドロップキャスト、またはインクジェットのいずれかによってコーティングされる、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 7】

該ドーブされた半導体輸送層が、220 未満の温度でアニーリングされる、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 8】

該ドーブされた半導体輸送層が、250 ~ 500 の間の温度でアニーリングされる、請求項 1 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機ナノ粒子から構成される電荷輸送層を含む、無機半導体デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

n-型またはp-型半導体を含む電荷輸送層は、様々なデバイスの製造で使用可能であり、例えば電界効果トランジスタ、バイポーラトランジスタ、p-n ダイオード、発光ダイオード(LED)、レーザー、センサー、太陽電池およびその他である。今日使用されているほとんどの半導体デバイスは、無機および有機の両方とも、部分的にまたは完全に高価な真空付着プロセスを使って形成される。低コスト製造プロセスを見つけるための努力が続いているが、今まで、デバイス性能は市場のニーズに対しては不十分のままである。したがって、半導体デバイスにおいて使用するための高品質無機電荷輸送層を形成する低コスト技術に対する要求が存在する。

【0003】

一般に、n-型およびp-型の両材料は、電荷輸送材料と呼ばれることがあり、そのような材料を含むデバイスの層は電荷輸送層と呼ばれることがある。n-型材料は概して、余分な伝導帯電子を有し、それ自体は電子輸送材料と呼ばれることもある。また、n-型半導体は、そこでの電気伝導が主に電子の移動による半導体である。p-型材料は概して、余分な正孔を有し、それ自体は正孔輸送材料と呼ばれることもある。また、p-型半導体は、そこでの電気伝導が主に正の正孔の移動による半導体である。電荷輸送層のドーピングレベルは概して、その層が金属と接触しているときに最大となるように設定される(オーム接触を形成する際の助けとなるため)。アノードまたはカソードと接触している層のケースでは、電荷輸送層は概して接触層と呼ばれることもある。

【0004】

半導体ダイオードデバイスは1800年代後半以来使用されている。ほとんどの現代のダイオード技術は、半導体p-n接合、すなわちp-型およびn-型半導体間の接触に基づいて

10

20

30

40

50

いる。また一方、多くのタイプの電子機器は低コストの電荷輸送層から利益を得る。したがって、多数のタイプの接合が本発明の電荷輸送層を使って形成可能である。例えば、p/n接合に加えて、この接合は、p/p接合、n/n接合、p/i接合（ここで、iは本来備わっている半導体のことをいう）、n/i接合、i/i接合、またはそれに類するものであってもよい。接合は、半導体/半導体接合、半導体/金属接合（ショットキー接合）、または半導体/絶縁体接合であってもよい。この接合は、2つの異なる半導体材料の接合（ヘテロ接合）、ドーパされたまたはドーパされていない半導体に対するドーパされた半導体、または異なるドーパント濃度を有する領域間の接合であってもよい。この接合は、完全な単結晶に対する欠陥領域、結晶に対する非晶質領域、或る結晶に対する別の結晶、或る非晶質領域に対する別の非晶質領域、或る欠陥領域に対する別の欠陥領域、或る欠陥領域に対する非晶質領域、またはこれらに類するものであってもよい。

10

#### 【0005】

光起電デバイスの分野では、電流デバイスが半導体材料、例えば結晶シリコン、ガリウムヒ素、またはそれに類するもの、の薄い層を利用し、p-n接合を組み込んで、太陽エネルギーを直流に変換する。これらのデバイスは特定の用途において有用であるが、それらの効果はいくらか限定されており、もたらされる変換効率は、例えば太陽エネルギーから電力へは概して10~20%より少し良いくらいである。デバイス構造に対する膨大な金のかかる改良を通じて、これらのデバイスの効率も改良されてきているが、これらのデバイスの相対的な非効率性は、それらの相対的に高いコストと相まって、消費者市場において太陽電気が広く受け入れられることを妨げている。その代わりに、このようなシステムは、従来型発電による電気が入手不可能な場所で、または従来型発電による電気をそれを必要とするところに送電するためのコストが光起電システムのコストにほぼ匹敵する場所で、主に使用されている。

20

#### 【0006】

現在の光起電技術に関する問題にも関わらず、太陽電気の使用を拡張しようとする要求がなお存在する。特に、向上したエネルギー変換効率、低減された製造コスト、より大きな自由度および/または妥当な耐久性および/または長寿命のうちの一つ以上を有する、改善された光起電電池に対する要求が一般に存在する。実際には、米国特許7,087,832号に記載されるように、Scherrerらは、光起電デバイスで使用するためのポリマーバインダーにおいてコーティング可能なナノ粒子の使用について開示している。しかしながら、これらのデバイスの性能は報告されておらず、このような混合光活性層の導電性はポリマー性バインダーの高い抵抗性のために低くなると予想される。これらのハイブリッド吸収層を有するデバイスの性能の例は、AM1.5励起の下で、概ね1.5%の効率である（J. Liur, JACS 126, 6550 (2004)）。最近では、全ての無機溶液で処理された太陽電池を、CdSeおよびCdTe量子ロッドなどの粒子から形成したが、15分間400でそのフィルムを焼結させた後でも、その効率はやはり3%の非常に低い効率であった（I. Gur, Science 310, 462 (2005)）。低効率の主因は、間違いなく、フィルムが絶縁体であるためであり（焼結後であっても）、ドーピングが不足しているためである。CdTeおよびCuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2-y</sub>S（CIGSS）両太陽電池の場合、窓層は概してn-CdSである（N. G. Dhere, J. Vac. Sci. Technol. A23, 1208 (2005)）。ドーパされたおよびドーパされていない両形態のCdSが、このデバイス中で使用されており、好ましい付着技術は化学浴付着（CBD）である。溶液処理技術であるけれども、CBDはウェハ全体を浴（これは酸性でも塩基性でもよい）に数時間の間浸すことを含む。また、このプロセスは開始材料を使用する点で非効率的である。

30

40

#### 【0007】

図1は、電荷輸送層を組み込んでいる典型的な先行技術のLEDデバイス105の概略を示す。全てのデバイス層が、基板100上に付着している。基板100の上は、p-接触層110、p-輸送層120、本来的に備わっているエミッタ層130、n-輸送層140、およびn-接触層150である。アノード160は、p-接触層110を伴って、

50

オーミック接触を作り、一方カソード170は、n-接触層150を伴って、オーミック接触を作る。当該技術分野で周知のように、LED構造は概してドーピングされたn-およびp-型輸送層、およびさらに大量にドーピングされたn-およびp-型接触層を含む。それらはいくつかの異なる目的の役に立つ。これらの半導体がドーピングされると、半導体にオーミック接触を形成することが容易になる。このエミッタ層は概して本来的にドーピングされているかまたは軽くドーピングされているので、ドーピングされた輸送層にオーミック接触を作るとはかなり容易である。表面プラズモン効果の結果として(K. B. Kahen, Appl. Phys. Lett. 78, 1649 (2001))、エミッタ層に隣接する金属層を有すると、損失エミッタ効率をもたらす。その結果、このエミッタ層は十分に厚い(少なくとも150nm)輸送層によって金属接触から間隔を空けることが有利である。次に、このエミッタ層に容易に電荷を注入出来るだけでなく、そのキャリアが漏洩してこのエミッタ層から出て行くことを防ぐこともする輸送層を利用することが、有利である。結果として、この輸送層は、このデバイス層の最大バンドギャップを有することになる。当該技術分野で周知のように、自己補正効果の結果として、広いバンドギャップの半導体を高水準でドーピングすることは困難である。その結果、これらの層にオーミック接触を形成することは、困難であることが分かる。結果として、そのバンドギャップが輸送層のそれよりも低いデバイスには接触層を加えることが有利である。これらの利点の他に、この輸送層はまたオーミック加熱硬化を低減し(これはレーザーデバイスにとって非常に重要なことがある)、n-およびp-擬フェルミ準位をより大きく分離することにつながる(これもレーザー、pinダイオード、および光起電デバイスを支援する)。上記の議論は、ドーピングされた輸送層を作る能力を有することは、多くの半導体電子デバイスに関して多大な利益をもたらすことを説明している。

10

20

30

40

50

#### 【0008】

LEDデバイスは、1960年代初めから製造されており、現在も広範囲の消費者および商業的用途における使用のために製造されている。このLEDを含む層は慣習的に、それを成長させるために分子有機化学気相堆積(MOCVD)のような超高真空技術が必要とする結晶性半導体材料、に基づいている。また、その層は概して、欠陥のない層を形成するために、ほぼ格子整合した基板上で成長することが必要である。これらの結晶系無機LEDは、高輝度(高伝導性を有する層に起因する)、長寿命、良好な環境安定性、および良好な外部量子効率という利点を有する。この輸送層の高伝導性は、高い移動度(そのフィルムの結晶の性質に起因する)、およびドナーおよびアクセプターを伴って結晶層を容易にドーピングする能力に由来する。これらの利点の全てをもたらす結晶性半導体層を使用することは、多数の不利益にもつながる。主要なものは、高い製造コスト、同一チップから多色出力を組み合わせることが難しいこと、および高コストで硬質の基板を必要とすることである。

#### 【0009】

低コストLEDを形成する方法は、有機発光ダイオード(OLED)の導入を伴って、1980年代に始まった(Tangら, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987))。これらのデバイス用の輸送層は、結晶性LEDで使用されるものに比べて、抵抗が高い( $10^8$  オーム-cm)。これらの層をドーピングすることにおける最近の試みは、 $10^4 \sim 10^6$  オーム-cmの範囲の層抵抗をもたらした(J. Huangら, Appl. Phys. Lett. 80, 139 (2002))。しかしながら、これらのドーパントの多くは不安定であり、その抵抗は概ね0.1オーム-cmという結晶性LEDの値よりもはるかに高い。抵抗性の層を利用することの結果は、オーミック加熱に苦しむこと、オーミック接触を作ることが困難であること、およびデバイスの駆動電流が限定されるのでデバイスの全体的な輝度も限定されること、である。

#### 【0010】

上記の例は、より高性能の半導体デバイスが結晶性半導体材料から製造可能であるが、高製造コストという欠点を伴うことを説明している。有機材料を利用することにより製造コストを低減する試みは、低性能デバイスをもたらし、その仕様は市場の要求からかなり

不足していることがある（例えば、有機系光起電デバイス）。結晶性半導体材料のコストを低減させるための２つのアプローチは、非晶質または多結晶無機半導体材料のいずれかを利用することであるが、両アプローチとも周知の欠点を有する。非晶質Siから形成されたデバイスのケースをとると、薄いフィルムトランジスタおよび光起電（PV）デバイスの両方とも、低い移動度（およびPVに関するステープラー ロンスキ効果）のせいであり性能が下がる。

#### 【００１１】

多結晶系デバイスの性能は、スパッタリングおよびCBDのようなプロセスから形成されるデバイスを伴って、改善される。しかしながら、前述したとおり、スパッタリングは高コストの真空系付着プロセスであり、CBDは、化学浴であるが、付着時間が長く、それが開始材料を使用する点で非効率である。

10

#### 【００１２】

低コスト半導体デバイスを作るための最新の方法は、無機半導体ナノ粒子から層を形成することである。半導体輸送層において使用するためのこれらの結晶性粒子のすべての利点を得るために、そのナノ粒子はドーピングされ（その本来備わっているキャリアー濃度を増すため）且つその表面に有機配位子（これは電荷輸送を妨害する）を欠いていなければならない。発光および磁性特性を修正するためにナノ粒子をドーピングすることに関する多くのレポートがあるが（S. C. Erwinら, Nature 436, 91 (2005)）、ナノ粒子のキャリアー濃度を修正することをテーマとした非常に限定的な研究が存在している（D. Yuら, Science 300, 1277 (2003)）。Yuらの研究では（D. Yuら, Science 300, 1277 (2003)）、ナノ粒子フィルムをドーピングしているが、そのドーピングは高真空の、付着後、真空蒸発プロセスを通してカリウムを添加することによって行っている。概して、ドナーまたはアクセプター濃度を修正するための不純物原子を加えることなく、ナノ粒子はその絶縁性の有機配位子をアニーリングプロセスによってはぎ取られるとしても、その結果として得られるナノ粒子は限定された伝導性を有する（I. Gurら, Science 310, 462 (2005)）。

20

#### 【発明の概要】

#### 【００１３】

本発明は、適当なドーピングスキームによって、ナノ粒子のドナーまたはアクセプター濃度を修正する。結果として得られるナノ粒子は、半導体輸送層に組み込まれると、向上した電子または正孔伝導性を示す。このドーピングに対する能力を組み合わせると、ナノ粒子系電子工学が本来的に有する低コスト特性を伴うこのナノ粒子は、結果として低コスト無機半導体デバイスをもたらす、これはドーピングされた多結晶系デバイスを示す性能特性を有する。

30

#### 【００１４】

本発明の目的は、その電荷輸送層がドーピングされた無機ナノ粒子から形成された、無機半導体デバイスを提供することである。この目的は、以下を含む電子デバイスにおいて使用するためのドーピングされた半導体輸送層を製造する方法によって達成される：

- (a) コロイド溶液においてインサイチュでドーピングされた半導体ナノ粒子を成長させ；
- (b) 該インサイチュでドーピングされた半導体ナノ粒子を表面に付着させ；および
- (c) 該インサイチュでドーピングされた半導体ナノ粒子の表面から有機配位子がボイルオフするように、該付着したインサイチュでドーピングされた半導体ナノ粒子をアニーリングすること。

40

#### 【００１５】

本発明の一つの利点は、ドーピングされた半導体ナノ粒子を形成する単純な方法を可能にすることである。この半導体ナノ粒子は、コロイド状ナノ粒子の人工的成長のプロセスの間にドーパント材料を伴ってインサイチュでドーピングされる。無機ナノ粒子で構成された無機デバイス層は、概して高抵抗であり、このことはこれらデバイスが低コストであるにもかかわらずその有用性を制限する。インサイチュでドーピングされた無機ナノ粒子をデバイスの

50

輸送層に組み込むことによって、良好なデバイス性能を維持しつつ、低コストでデバイスを製造することが可能である。また、別々の熱アニール工程を使用して、電荷輸送層の抵抗率を下げる。n - 型および p - 型擬フェルミ準位の分離を高めることによってデバイス性能を支援し、オーム加熱を低減し、およびオーム接触の形成を助ける。インサイチュでドーブされた無機ナノ粒子から輸送層を形成することによって、デバイス層をスピンコーティング、ドロップキャスト、またはインクジェットのような、低コストプロセスによって、付着させることが可能である。結果として得られるナノ粒子系デバイスは一連の基板上にも形成することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0016】

10

【図1】先行技術の無機発光デバイスの概略側面を示す。

【図2】コロイド状無機ナノ粒子の概略を示す。

【図3】インサイチュでドーブされた量子細線 (quantum wire) ナノ粒子の概略を示す。

【図4】未精製および未ドーブの CdSe 量子細線分散体の UV - VIS 吸光スペクトルを示す。

【図5】ドーブされた 400 nm で励起した未精製および未ドーブの CdSe 量子細線分散体の発光スペクトルを示す。

【図6】0.1% In ドーピングをした CdSe 量子細線について、薄膜抵抗を二点プローブ測定したときの、IV 反応を示す。

【発明を実施するための形態】

20

【0017】

良好な性能を有するだけでなく、低コストでもあり、且つ任意の基板上に付着されることができるデバイスを形成することが、望ましい。半導体電子デバイス用の構築要素としてコロイド系ナノ粒子を使用すると、層が適当にドーブされている限り、これらの利点をもたらすデバイスが結果としてもたらされる。典型的なコロイド状無機ナノ粒子 205 が図2に示される。この図では、その無機ナノ粒子 205 が、半導体コア 200 から構成され、コアの表面には有機配位子 210 が結合している。有機配位子 210 は、結果として得られるコロイド状分散体 (無機ナノ粒子 205 および適当な溶媒) に安定性を与える。

図2に示される無機ナノ粒子 205 は球状の形状であるが、ナノ粒子は量子ロッドおよび細線から、テトラポッドおよび他の多数重なって繋がられたナノ粒子までに及ぶ形状に合成されることが可能であり、これは量子閉じ込め効果を示す。

30

【0018】

半導体フィルムは多数の方法でドーブされることができる。それらのいくつかは、外的プロセス、すなわち、層を含む材料が成長または合成された後にドーピングを行うものである。例えば、イオンインプランテーションによっておよび拡散プロセスによって、外的なドナーおよびアクセプターを層に導入可能である。(P. J. George ら, Appl. Phys. Lett., 66, 3624 (1995)) 拡散プロセスの場合、ドーパント材料のための源は、固体源 (層表面の上の金属)、液体源 (適当な金属イオンを含む)、および蒸気源 (例えば、昇華している金属源を含む閉管拡散物) であってもよい。半導体産業は、外的ドーピング手順を行うという長い歴史を有するが、それらは別のプロセス工程、例えば拡散プロセスが完了した後に固体拡散物を除去することを含む。ドナーおよびアクセプターを生成するための別の方法は、自然欠陥を作ることによる。化合物半導体では、それらは適当な過圧条件下で層をアニーリングすることによって生成可能である。概して、この方法は好ましくない。好ましいドーピングのやり方はインサイチュドーピングと呼ばれ、これは、材料合成の間にドナーまたはアクセプターが材料中に導入される場合に生じる。結晶性半導体の場合、インサイチュドーピングは非常にうまくいっており、特に超高真空プロセス、例えば MOVPE および分子ビームエピタキシー (MBE) を使用するときによくいっている。

40

【0019】

50

無機ナノ粒子 205 ヘインサイチュドーピングを適用することは、それに関する多数のやりがいある問題を有する。第一の問題は、ドーピングレベルが概して  $10^4 \sim 10^5$  の範囲に 1 部であり、一方 4 nm 球状ナノ粒子は約 1000 の原子を含むことである。(C. B. Murray ら, JACS 115, 8706 (1993)) 結果として、ナノ粒子の多くはドーパント原子 310 を含まない。この状況は問題を引き起こす、というのは、ナノ粒子の大部分がドーブされないと、それらのナノ粒子は抵抗が高く、そのことは高抵抗のデバイス層を結果的にもたらず。この問題を解決する唯一の方法は、個々のナノ粒子の特性が除去されるように、ナノ粒子と一緒に焼結することである。別の問題は、閃亜鉛鉱のような或る結晶構造の場合、ナノ粒子に不純物原子を組み込むことは困難であると示されていることである。(S. C. Erwin ら, Nature 436, 91 (2005))

10

#### 【0020】

我々のこれらの問題を処理するための戦略は、量子細線 300 をドーピングプラットフォームとして使用することであった(図3参照)。量子細線 300 は、1 ~ 10 nm の直径を有し、1 ~ 2  $\mu\text{m}$  の長さを伴う。3 nm の直径および 1  $\mu\text{m}$  の長さを有する量子細線 300 のケースをとると、それは概ね  $3 \times 10^5$  の原子を含む。上述したこの典型的なドーピングレベルの場合、各々の量子細線 300 は、多くの不純物原子を含み、それゆえに妥当な伝導特性を示すことがほのめかされる。結晶構造問題に関して、多くの化合物半導体の量子細線 300 は、対応する点(例えば CdSe)が閃亜鉛鉱型構造であるのにもかかわらず、ウルツ鉱型構造を示す(N. Pradhan ら, Nano Letters 6, 720 (2006))。

20

#### 【0021】

コロイド状量子細線 300 は、いくつかの異なるプロセスによって成長可能である。より大きな直径を有する量子細線 300 は、溶液 - 液体 - 固体法(H. Yu ら, JACS 125, 16168 (2003))、およびナノポーラステンプレート法(D. J. Pena ら, J. Phys. Chem. B 106, 7558 (2002))によって成長可能である。より小さな直径(これはより低い温度で融合可能であるゆえに好ましい)を有するコロイド状量子細線 300 は、配向接着アプローチ(oriented attachment approach)によって、成長可能である。このアプローチは、存在している球形ナノ粒子を所定の結晶方向に沿って接着することによって、量子細線 300 を生成するという現象によるものであるので、そのように名付けられている。この接着するナノ粒子は、別の反応であらかじめ成長することもでき(Z. Tang ら, Science 297, 237 (2002))、またこの配向接着プロセスの間に成長させることもできる(N. Pradhan ら, Nano Letters 6, 720 (2006))。

30

#### 【0022】

インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子 305 を形成するために、II - VI 化合物である半導体の例をとる。これを列 III 元素、例えば Al、Ga、および In でドーピングすると、結果として II - VI 半導体の n - 型ドーピングが得られる。n - 型ドーパント原子 310 のための適当な化学的前駆体を選択する際に、それがカチオン前駆体の反応性に合致していることが好ましい。例えば、このカチオンが Cd であり、その前駆体が酢酸カドミウムである場合、適当に合致したドーパント原子 310 前駆体は、酢酸インジウムである。今までの我々の実験では、このドーパント原子 310 前駆体は、カチオン前駆体と同時に添加した、しかしながら、当該技術分野で周知のように、ドーパント原子 310 前駆体は、量子細線 300 の成長の合間に加えてもよく、または連続的に滴下することもできる。異なる反応性を有するカチオンおよびドーパント原子 310 前駆体を選択することも、うまく実行可能であることに留意すべきである。置換型のドーパントに関する 3 つのケースは、カチオンを置換するアクセプター(例えば、II - VI 化合物に対する Li)、アニオンを置換するドナー(例えば、II - VI 化合物に対する Cl)およびアニオンを置換するアクセプター(例えば、II - VI 化合物に対する N)である。これらの

40

50

3つのケースのそれぞれにおいて、ドーパント前駆体の反応性およびカチオン/アニオン前駆体の反応性の間に、類似の考慮すべき事項が成り立つ。最終的に、無機ナノ粒子205は、量子細線300である上に、別の種であってもよい、ただしその別の種の原子サイズが、ナノ粒子あたりのドーパント種よりも多くのドーパント種を平均して含むようなサイズである場合に限る。あり得るナノ粒子の種は、分岐ナノ結晶および他の多数重なって繋げられたナノ粒子であり、これは量子閉じ込め効果を示す。

#### 【0023】

一般に、ドーブされた電荷輸送層を構成する材料は、II-VI、III-V、IV-VI、またはIV型半導体材料から選択することができる。特定のIV型半導体材料は、Si、Ge、およびSnである。特定のIII-V型半導体材料は、AlN、AlP、AlAs、およびAlSb；GaN、GaP、GaAs、およびGaSb；ならびにInN、InP、InAs、およびInSbである。特定のII-VI型半導体材料は、ZnS、ZnSe、およびZnTe；CdS、CdSe、およびCdTe；ならびにHgS、HgSe、およびHgTeである。特定のIV-VI型半導体材料は、PbS、PbSe、およびPbTeである。これらの様々な半導体材料は、以下の材料によってドーブされることができる。IV型半導体の場合、ドーパント原子310はIIIまたはV族材料から選択可能である。III-V型半導体の場合、ドーパント原子310はIIa、IIb、IV、またはVI族材料から選択可能である。II-VI型半導体の場合、ドーパント原子310はIIa、IIb、III、V、またはVII族材料から選択可能である。IV-VI型半導体の場合、ドーパント原子310はIII、V、またはVII族材料から選択可能である。

#### 【0024】

インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子305を成長させると、次にそれから構成されるドーブされた半導体輸送層を作ることが必要である。当該技術分野で周知のように、ナノ粒子フィルムを形成するための3つの低コスト技術は、スピンコーティング、ドロップキャストリング、またはインクジェットによって、インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子305のコロイド状分散体を付着することである。インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子305をドロップキャストリングするための一般的な溶媒は、ヘキサン：オクタンの9：1混合物である(C. B. Murrayら, Annu. Rev. Mater. Sci., 30, 545 (2000))。有機配位子210は、インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子305が非分極性溶媒で溶解するように、選択されなければならない。そのようなものとして、炭化水素系の尾部を有する有機配位子が良好な選択であり、例えば、アルカリアミンである。当該技術分野で周知の手順を使うと、成長手順に由来する配位子(例えば、トリオクチルホスフィン酸化物)を、最適の有機配位子と交換可能である(C. B. Murrayら, Annu. Rev. Mater. Sci., 30, 545 (2000))。インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子305のコロイド状分散体をスピンコーティングする場合、溶媒の要求は、スピニングプロセス中に、それらが付着表面上に容易に広がり、且つ溶媒がほとほと速度で蒸発することである。アルコール系極性溶媒が良好な選択であることが分かっており、例えば、エタノールのような低沸点アルコールを、ブタノール-ヘキサノール混合物または1-プロパノールのようなより高い沸点のアルコールと組み合わせると、良好なフィルム形成を結果として得られる。相応して、配位子交換を、有機配位子210を(インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子305に)接着するために利用可能であり、その有機配位子の尾部は極性溶媒に溶解する；ピリジンは好適な配位子の一例である。これらの3つの付着プロセスの結果として得られる、ドーブされた半導体輸送層は抵抗を有する、というのは非伝導性有機配位子210がインサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子305を分離するからである。ドーブされた半導体輸送層の伝導性を向上させるためには、ドーブされた半導体輸送層を不活性雰囲気中でアニーリングする結果として、インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子305に付着した有機配位子210が蒸発することが好ましい。低沸点(200未満)を有するように有機配位子210を選択することによって、それらはアニーリングプロセス中

10

20

30

40

50

にフィルムから蒸発させることが可能であり (C. B. Murray ら, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 545 (2000))、そこではアニーリング温度が 220 未満である。その結果、非分極性溶媒を伴うドロップキャストリングにより形成されたフィルムの場合、より短い鎖状 1 級アミン、例えばヘキシルアミン、が好ましい；極性溶媒を伴うスピンコーティングにより形成されたフィルムの場合、ピリジンが好ましい配位子である。

#### 【0025】

有機配位子 210 をボイルオフするためのアニーリング工程の後、ドーブされた半導体輸送層は抵抗性のままである、というのはインサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子 305 間の接続性は乏しく、電子と正孔はナノ粒子の表面状態によってトラップされ得るからである。この接続性が乏しいという問題は、ナノ粒子がそのバルク対応物に比べてずっと低い温度で溶融するという効果を利用することによって、低減される (A. N. Goldstein ら, *Science* 256, 1425 (1992))。その結果、焼結プロセスを促進するためにインサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子 305 が 5 nm 未満の直径を有することが望ましく、好ましくは 1 ~ 3 nm である。典型的なアニーリング温度は、250 ~ 500 である。このアニーリングは環状炉または高速熱アニール装置のいずれかで実行可能であり、そこでは様々なガス (例えば、窒素、アルゴン、酸素、水素、またはフォーミングガス) が所望する結果物に応じて使用可能である。当該技術分野で周知のように、ドーブされた半導体輸送層をアニーリングするために他の加熱装置も使用可能である。表面状態によるトラッピングも、焼結プロセスによって部分的に軽減されるが、典型的なアニーリング後も多くの表面状態はそのままである。

#### 【実施例】

#### 【0026】

以下の例は、本発明をさらに理解するためのものとして提示されるが、本発明を限定するものとして解釈されるべきではない。

#### 【0027】

##### 例 1

ドーブされたおよびドーブされていない半導体輸送層を、ガラス基板上に形成した。この試験組織は、CdSe であり、In ドーピング (カチオンサイト上で置き換えられる CdSe のためのドナー) を伴うものと伴わないものであった。ドーブされていない CdSe 量子細線 300 を、Pradhan らによるものと類似の手順により形成した (N. Pradhan ら, *Nano Letters* 6, 720 (2006))。我々のバージョンでは、カドミウム前駆体は酢酸カドミウムであり、Se 前駆体はセレン尿素であり、ここでは等モル量 ( $1.27 \times 10^{-4}$  モル) を合成において使用した。成長のための配位溶媒 (coordinating solvent) はオクチルアミン (OA) であり、それは使用前に 30 分間 30 で脱ガスした。乾燥箱内の小さなガラスビンにおいて、0.03 g の酢酸カドミウムを 4 ml OA に加えた。一定の回転をさせながら、緩やかにこの混合物を加熱した後、溶液を 5 ~ 10 分で透明にした。次に、この混合物を三口フラスコに配置し、シュレンクラインに配置した。室温で、これらの内容物に 3 サイクルの排気を行い、アルゴン再充填を続けた。この 3 回のサイクルの後、フラスコ内容物を 120 にした。Se 前駆体を調製するために、乾燥箱内の小さなガラスビンにおいて 0.016 g のセレン尿素を 550  $\mu$ l の OA に加えた。緩やかな加熱と連続的な攪拌の後、この溶液を概ね 25 ~ 30 分で透明にした。次に、この内容物をシリンジに移し、120 の前記三口フラスコに注入した。フラスコ中の内容物は、注入して数秒内に深い赤色になった。ゆっくりした攪拌下で、CdSe 量子細線 300 の成長を 4 ~ 6 時間 120 で続け、最後に 140 で 20 分間アニーリングをした。

#### 【0028】

サイズ選択沈殿を全く行わずに、TEM 分析で CdSe prewire aggregates in addition to the CdSe 量子細線 300 に加えて、CdSe 細線になる前の凝集体 (CdSe prewire aggregates) の形成を明らかにした。未精製の細線溶液

の吸収スペクトルが図4に示され、これは540 nmにコブがあり、446および416 nmに二つのより鋭いピークがあることを明らかにした。対応する光ルミネッセンス反応(400 nm励起)が図5に示され、これは二つのピークがあり、鋭いものが450 nmにあり(416 nmの吸光特徴に対応する)、ずっと幅広のピークの中央が530 nmにある(これはおそらく460 nmと540 nmの吸光特徴が集まったものである)ことを明らかにした。この細線の発光は室内光ではっきり見えたが、典型的なCdSe量子点よりは明るさが少ない。

#### 【0029】

インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子305を形成するために、酢酸インジウムを合成前駆体の一つとして加えた。小さなガラスビンにおいて酢酸インジウム水和物をOAに加えて、 $6.2 \times 10^{-4}$  M溶液を作った。連続的に攪拌しながら緩やかに加熱した後、この混合物を数分後に透明にした。適当なドーピング量を得るために、様々な量の溶液をこの混合物から抽出した。例えば、量子細線前駆体溶液において0.1% (モル量)のインジウム前駆体を得るために、前記カドミウム前駆体溶液とともに200  $\mu$ lの $6.2 \times 10^{-4}$  M溶液を三口フラスコに加えた。合成手順の残りは、ドーブされていない合成手順と同じである。0.1%ドーピング濃度レベルでは、未精製のドーブされた細線の吸光及び発光スペクトルの両方が、それぞれ図4および5のドーブされていない細線について報告されたものと類似していた。

#### 【0030】

ドーブされた粗溶液(0.01%、0.1%、および1%のドーピング濃度)およびドーブされていない粗溶液を形成した後、溶媒としてアルコールを伴って分散体を作った。より具体的には、概ね1~2 mlの粗溶液を、遠心分離管中の3 mlのヘキサンおよび10 mlのメタノールに加えた。数分間の遠心分離の後、その上澄みは透明になった。それをデカントし、3~4 mlのピリジンを加えた。プラグがピリジン中に直ぐに溶解して、透明な溶液を作った。OA有機配位子210をピリジン有機配位子210と交換するために、この溶液を24時間連続的に攪拌しながら80 で加熱した。次に、過剰なピリジンの一部が真空によって除去され、次に概ね15 mlのヘキサンをこのピリジン溶液に加えた。透明な分散体を得るために、次に、この溶液を遠心分離し、上澄みをデカントし、および、1-プロパノールとエタノールの混合物をそのプラグに加えた。清澄なホウケイ酸ガラス上にこの分散体をスピンコーティングして、鏡面ナノ粒子系フィルムを得た。このフィルムは空气中でスピンコーティングしたことに留意すべきである。次に、ピリジン配位子をボイルオフし、およびCdSe量子細線300を焼結するために、このフィルムを環状炉(アルゴンが流れている)において30分間160 でアニーリングし、続けて45分間300 にした。次に、2点および4点プローブ測定を可能にするために、オーム接触をナノ粒子フィルム上に接触マスクを介して付着させた。オーム金属(付着オーダーのもの)は、50 nmのIn、40 nmのCr、および350 nmのAuで構成される。インジウムは、CdSeに対して周知のオーム接触であり、一方Auはそのオーム接触をプローブ測定するときに役立つように付着させた。これらの金属は、概ね $10^{-6}$  Torrの真空レベル下での熱蒸発によって付着させた。金属蒸発の前に、このフィルムをアセトン、メタノール、および水で洗浄し、次に窒素を吹いて乾燥させた。この接触を、240 で20分間、アルゴンを流しながら、環状炉でアニーリングした。

#### 【0031】

このフィルム抵抗を測定するために、Keithley 6220精密電流源およびKeithley 6514電位計の組み合わせを使用した。2点および4点プローブ測定の両方を行った。これらの金属が、全てのドーピング濃度(0%を含む)について量子細線300フィルムを伴ってオーム接触を形成したことが、見いだされた。図6は、0.1%ドーブされたサンプルについてなされた2点プローブ測定のIV特性を示す。オーム接触形成に関する証拠は、IVの軌跡が、正及び負の電流に対する大きなダイナミックレンジに渡って実際に線形であることである。以下の表1は、Inドーピング濃度の関数としての、IVの軌跡(R)および対応するフィルム抵抗( )の勾配を示す。この表から見

10

20

30

40

50

ることができるように、このフィルム抵抗は、0.1%のドーピング濃度で最低となる。

【表1】

表1

ドーピング濃度	0%	0.01%	0.1%	1%
R (GΩ)	>210	>210	4	115
ρ (オーム-cm)	$>9.5 \times 10^6$	$>9.5 \times 10^6$	$1.8 \times 10^5$	$5.2 \times 10^6$

10

0および0.01%のドーピングレベルの場合、測定したフィルム抵抗は電位計の仕様(210 G)を超えていた。そのようなものとして、抵抗は>210 Gとして記録した。0.1%(1%)より大きいドーピングレベルの場合、抵抗は下がり続けられないことが仮説として取り上げられる、というのは高いインジウムレベルが散乱現象を通じて電子の移動度に大きな影響を与えるからである。0.1%のドーピングレベルも高いので、多数のIn原子は活性ドナーではないか、またはいくつかのタイプの自己補正が生じていることが推測可能である。例えば、Inドーパント原子が量子細線300の内側にはなく、代わりに量子細線300の表面に見られる場合、次に空気中でこれらのフィルムをスピンコーティングする結果として、これらのIn原子は酸化されることにより不活性となる。同様の理由により、この表面In原子での酸化の影響(それらを不活性にする)は、インサイチュドーピングがCdSe量子細線300に対してドナーIn原子を実際に作ったという仮説を、うまく支持する。300が最良の焼結温度であるかどうかを見極めるために、いくつかの試験も行った。この結果は、250、350および400に対して、それぞれ、>210 G、60 Gおよび>210 Gであった。より高い温度は、電子の移動度を改善するが、より大きな欠陥形成(例えばCd空孔)ももたらすことがあり、これは自己補正効果を生むことがある。0.1%ドーピングレベルでの結果は再現可能であったことも確認した。つまり、様々な繰り返しに対して、お互いの1.5倍以内の抵抗値を得た。全体的にみて、これらの結果は、インサイチュドーピングを介してCdSe量子細線300がInドナーを伴ってドーブされたこと、および好ましい焼結温度が300であることを示す。

20

30

【符号の説明】

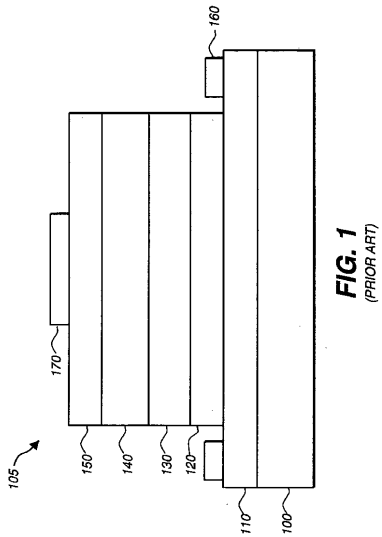
【0032】

部品リスト

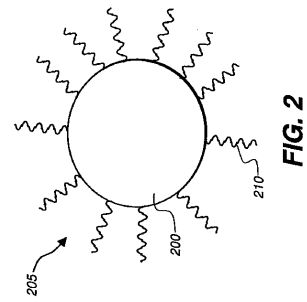
- 100 基板
- 105 発光ダイオードデバイス
- 110 p-接触層
- 120 p-輸送層
- 130 本来的に備わっているエミッタ層
- 140 n-輸送層
- 150 n-接触層
- 160 アノード
- 170 カソード
- 200 半導体コア
- 205 無機ナノ粒子
- 210 有機配位子
- 300 量子細線
- 305 インサイチュでドーブされた半導体ナノ粒子
- 310 ドーパント原子

40

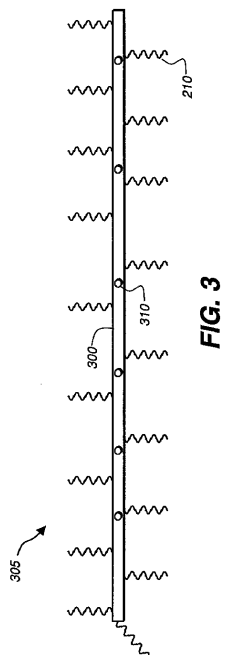
【図 1】



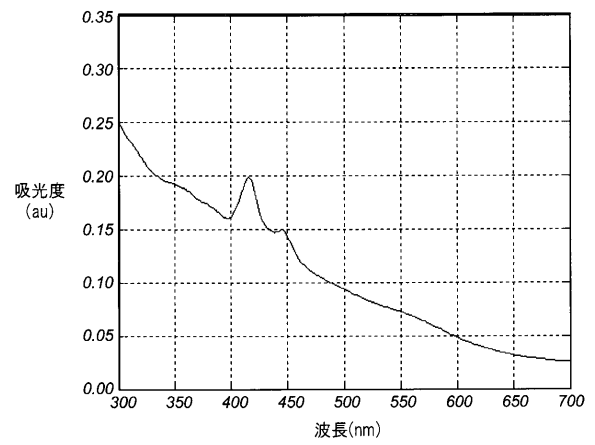
【図 2】



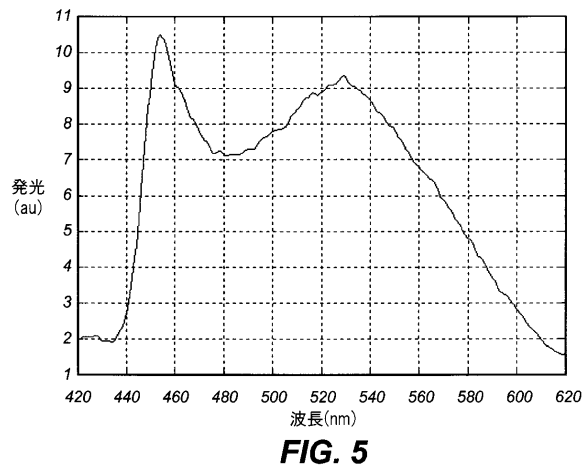
【図 3】



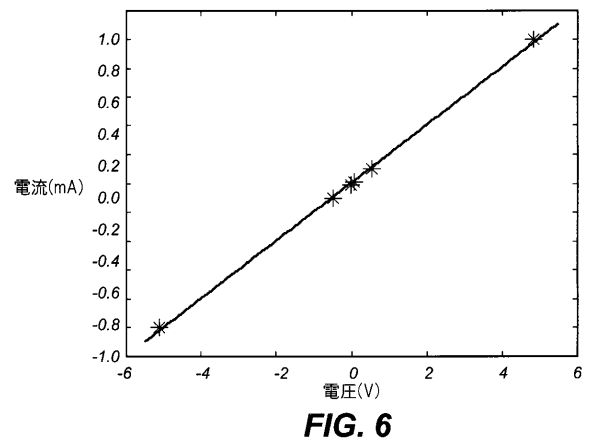
【図 4】

**FIG. 4**

【 図 5 】



【 図 6 】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2007/025518

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01L21/208 H01L21/368		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, INSPEC		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/237719 A1 (COLFER PAUL [IE] ET AL) 26 October 2006 (2006-10-26) paragraphs [0098] - [0108]; claims 1,2,22	1-18
X	US 2006/292777 A1 (DUNBAR TIMOTHY D [US]) 28 December 2006 (2006-12-28) paragraphs [0011], [0015] - [0027], [0036], [0055] - [0057], [0083], [0084], [0063]; examples 1,2	1-18
X	US 6 126 740 A (SCHULZ DOUGLAS L [US] ET AL) 3 October 2000 (2000-10-03) claims 35-40; example 1	1-18
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document 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		Date of mailing of the international search report
13 February 2009		04/03/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Wolff, Gerhard

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2007/025518

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2008/137811 A (KOVIO INC [US]; SCHER ERIK [US]; KAMATH ARMIND [US]; ROCKENBERGER JOER) 13 November 2008 (2008-11-13) paragraphs [0032] - [0034], [4151] - [0052], [0083]; claims 6,19 -----	1-3,6,9, 10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/025518

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006237719	A1	26-10-2006	AU 2003301702 A1	25-05-2004
			WO 2004040627 A2	13-05-2004
			EP 1563531 A2	17-08-2005
US 2006292777	A1	28-12-2006	CN 101213671 A	02-07-2008
			EP 1908120 A1	09-04-2008
			JP 2008547237 T	25-12-2008
			KR 20080027276 A	26-03-2008
			WO 2007044098 A1	19-04-2007
US 6126740	A	03-10-2000	AU 7369896 A	17-04-1997
			IN 189239 A1	11-01-2003
			WO 9712082 A1	03-04-1997
			US 5711803 A	27-01-1998
			ZA 9608080 A	21-04-1997
WO 2008137811	A	13-11-2008	NONE	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100144417

弁理士 堂垣 泰雄

(72)発明者 カーエン, キース ブライアン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 1 6, ロチェスター, レッド スプリース レーン 5 0  
7

Fターム(参考) 5F041 AA21 AA31 CA05 CA41 CA48 CA52 CA67