

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成 27 年 7 月 16 日 (2015.7.16)

【公開番号】特開 2014-127563 (P2014-127563A)

【公開日】平成 26 年 7 月 7 日 (2014.7.7)

【年通号数】公開・登録公報 2014-036

【出願番号】特願 2012-282429 (P2012-282429)

【国際特許分類】

H 0 1 L 51/42 (2006.01)

H 0 1 L 29/786 (2006.01)

H 0 1 L 51/05 (2006.01)

H 0 1 L 51/30 (2006.01)

H 0 1 L 29/06 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 31/04 D

H 0 1 L 29/78 6 1 8 B

H 0 1 L 29/28 1 0 0 A

H 0 1 L 29/28 2 5 0 F

H 0 1 L 29/06 6 0 1 D

H 0 1 L 29/28 2 2 0 A

【手続補正書】

【提出日】平成 27 年 5 月 28 日 (2015.5.28)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

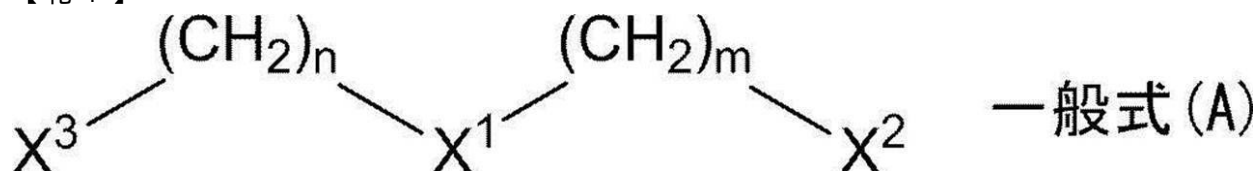
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属原子を含む半導体量子ドットの集合体と、
前記半導体量子ドットに配位し、下記一般式 (A) で表される配位子と、
を有する半導体膜。

【化 1】



〔前記一般式 (A) 中、 X^1 は、NH、S、または、O を表し、 X^2 および X^3 は、各々独立に、 NH_2 、SH、または、OH を表す。n および m は、各々独立に、1 以上 3 以下の整数を表す。〕

【請求項 2】

前記配位子は、前記 $(\text{CH}_2)_m$ 及び前記 $(\text{CH}_2)_n$ の少なくとも一方に、さらに原子数 10 以下の置換基を有する請求項 1 に記載の半導体膜。

【請求項 3】

前記置換基は、原子数が 7 以下である請求項 2 に記載の半導体膜。

【請求項 4】

前記一般式 (A) における前記 $(CH_2)_m$ および前記 $(CH_2)_n$ は、無置換である請求項 1 に記載の半導体膜。

【請求項 5】

前記 X^1 は、NH である請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の半導体膜。

【請求項 6】

前記配位子が、ジエタノールアミン、ジエチレントリアミン、2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタノール、ジエタノールアミン誘導体、ジエチレントリアミン誘導体、及び、2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタノール誘導体からなる群より選択される少なくとも 1 つである請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の半導体膜。

【請求項 7】

前記配位子は、前記半導体量子ドット中の金属原子に対して、3 座配位する請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の半導体膜。

【請求項 8】

前記配位子と前記半導体量子ドットの金属原子との間の錯安定度定数 \log_1 が 5 以上である請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の半導体膜。

【請求項 9】

前記半導体量子ドットは、PbS、PbSe、InN、InAs、InSb、及び InP から選択される少なくとも 1 つを含む請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の半導体膜。

【請求項 10】

前記半導体量子ドットは、平均粒径が 2 nm ~ 15 nm である請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項に記載の半導体膜。

【請求項 11】

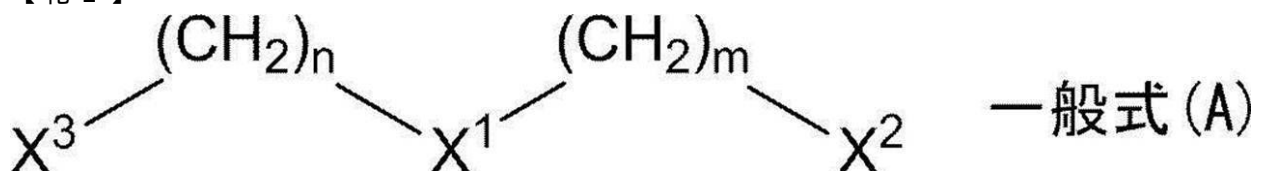
前記半導体量子ドットは、PbS を含む請求項 9 または請求項 10 に記載の半導体膜。

【請求項 12】

基板上に、金属原子を含む半導体量子ドット、前記半導体量子ドットに配位している第 1 の配位子、および第 1 の溶媒を含有する半導体量子ドット分散液を付与して半導体量子ドットの集合体を形成する半導体量子ドット集合体形成工程と、

前記集合体に、前記第 1 の配位子よりも分子鎖長が短く、かつ、下記一般式 (A) で表される第 2 の配位子および第 2 の溶媒を含有する配位子溶液を付与して、前記半導体量子ドットに配位している前記第 1 の配位子を前記第 2 の配位子に交換する配位子交換工程と、
を有する半導体膜の製造方法。

【化 2】



〔前記一般式 (A) 中、 X^1 は、NH、S、または、O を表し、 X^2 および X^3 は、各々独立に、 NH_2 、SH、または、OH を表す。 n および m は、各々独立に、1 以上 3 以下の整数を表す。〕

【請求項 13】

前記第 2 の配位子は、前記 $(CH_2)_m$ 及び前記 $(CH_2)_n$ の少なくとも一方に、さらに原子数 10 以下の置換基を有する請求項 12 に記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 14】

前記置換基は、原子数が 7 以下である請求項 13 に記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 15】

前記一般式(A)における前記(CH₂)_mおよび前記(CH₂)_nは、無置換である請求項12に記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 16】

前記半導体量子ドット集合体形成工程と、前記配位子交換工程と、を2回以上行う請求項12～請求項15のいずれか1項に記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 17】

前記X¹は、NHである請求項12～請求項16のいずれか1項に記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 18】

前記第2の配位子が、ジエタノールアミン、ジエチレントリアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン誘導体、ジエチレントリアミン誘導体、及び、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール誘導体からなる群より選択される少なくとも1つである請求項12～請求項17のいずれか1項に記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 19】

前記第2の配位子は、前記半導体量子ドット中の金属原子に対して、3座配位する請求項12～請求項18のいずれか1項に記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 20】

前記第2の配位子と前記半導体量子ドットの金属原子との間の錯安定度定数log₁が5以上である請求項12～請求項19のいずれか1項に記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 21】

前記半導体量子ドットは、PbS、PbSe、InN、InAs、InSb、及びInPから選択される少なくとも1つを含む請求項12～請求項20のいずれか1項に記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 22】

前記半導体量子ドットは、平均粒径が2nm～15nmである請求項12～請求項21のいずれか1項に記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 23】

前記半導体量子ドットは、PbSを含む請求項21または請求項22に記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 24】

請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の半導体膜を備える太陽電池。

【請求項 25】

請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の半導体膜を備える発光ダイオード。

【請求項 26】

請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の半導体膜を備える薄膜トランジスタ。

【請求項 27】

請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の半導体膜を備える電子デバイス。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

<6> 配位子が、ジエタノールアミン、ジエチレントリアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン誘導体、ジエチレントリアミン誘導体、及び、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール誘導体からなる群より選択される少なくとも1つである<1>～<5>のいずれか1つに記載の半導体膜である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 1 】

< 1 2 > 基板上に、金属原子を含む半導体量子ドット、半導体量子ドットに配位している第 1 の配位子、および第 1 の溶媒を含有する半導体量子ドット分散液を付与して半導体量子ドットの集合体を形成する半導体量子ドット集合体形成工程と、集合体に、第 1 の配位子よりも分子鎖長が短く、かつ、一般式 (A) で表される第 2 の配位子および第 2 の溶媒を含有する配位子溶液を付与して、半導体量子ドットに配位している第 1 の配位子を第 2 の配位子に交換する配位子交換工程と、を有する半導体膜の製造方法である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 4 】

< 1 3 > 第 2 の配位子は、 $(CH_2)_m$ 及び $(CH_2)_n$ の少なくとも一方に、さらに原子数 10 以下の置換基を有する < 1 2 > に記載の半導体膜の製造方法である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 9 】

< 1 8 > 第 2 の配位子が、ジエタノールアミン、ジエチレントリアミン、2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタノール、ジエタノールアミン誘導体、ジエチレントリアミン誘導体、及び、2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタノール誘導体からなる群より選択される少なくとも 1 つである < 1 2 > ~ < 1 7 > のいずれか 1 つに記載の半導体膜の製造方法である。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 0 】

< 1 9 > 第 2 の配位子は、半導体量子ドット中の金属原子に対して、3 座配位する < 1 2 > ~ < 1 8 > のいずれか 1 つに記載の半導体膜の製造方法である。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 5 8 】

一般式 (A) 表される化合物としては、具体的には、ジエタノールアミン、ジエチレントリアミン、2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタノール、N - (3 - アミノプロピル) - 1 , 3 - プロパンジアミン、ジメチレントリアミン、1 , 1 - オキシビスメチルアミン、1 , 1 - チオビスメチルアミン、2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エタンチオール、ビス (2 - メルカプトエチル) アミン等が挙げられる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 5 9 】

また、特定配位子は、ジエタノールアミン誘導体、ジエチレントリアミン誘導体、及び、2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタノール誘導体等の、一般式 (A) で表される化合物の誘導体であってもよい。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 6 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 6 0 】

特定配位子として、以上の化合物を用いることで、エタンジチオールを配位子とした場合と比較して、特に高い光電流値が得られる。中でも、特に、ジエタノールアミン、ジエチレントリアミン、2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタノール、2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エタンチオール、またはビス (2 - メルカプトエチル) アミンを配位子とした場合には、光電流値の増大の効果が大きい。

これは、次の2つの理由によるものと思われる。すなわち、半導体量子ドット中の金属原子のダングリングボンドと、一般式 (A) に示される - N H ₂ と、X¹ として示される S H (または O H) とが5員環キレートを形成する事で、高い錯安定度定数 (l o g) を得易くなる。それと共に、半導体量子ドット中の金属原子と特定配位子とがキレート配位することで、半導体量子ドット同士の立体障害を抑制し、結果的に高い電気伝導性を得易くなる。また、本発明の半導体は、2種以上の特定配位子を含んでいてもよい。

【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 7 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 7 1 】

< 半導体膜の製造方法 >

本発明の半導体膜の製造方法は、基板上に、金属原子を含む半導体量子ドット、半導体量子ドットに配位している第1の配位子、および第1の溶媒を含有する半導体量子ドット分散液を付与して半導体量子ドットの集合体を形成する半導体量子ドット集合体形成工程と、集合体に、第1の配位子よりも分子鎖長が短く、かつ、一般式 (A) で表される第2の配位子および第2の溶媒を含有する配位子溶液を付与して、半導体量子ドットに配位している第1の配位子を第2の配位子に交換する配位子交換工程と、を有する。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 2 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 2 7 】

3 . 錯安定度 (l o g ₁)

実施例2および実施例3の半導体膜が有する配位子の錯安定度定数 (l o g ₁) を、S c - D a t a b a s e v e r . 5 . 8 5 (A c a d e m i c S o f t w a r e) (2 0 1 0) から求めた。

実施例2の半導体膜 (特定配位子 = ジエチレントリアミン) については、l o g ₁ = 7 . 5 6、実施例3の半導体膜 (特定配位子 = 2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタノール) については、l o g ₁ = 5 . 5 8であった。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 8】

【表 1】



	配位子				一般式 (A)		平均粒径 種	電気伝導性		膜剥がれの有無
	種	化合物名	X ¹	X ²	X ³	n, m		光電流値 I _p A	暗電流値 I _d A	
実施例 1		ジエタノールアミン	NH	OH	OH	2	PbS	6.1×10 ⁻⁵	1.4×10 ⁻⁵	なし
実施例 2		ジエチレントリアミン	NH	NH ₂	NH ₂	2	PbS	2.8×10 ⁻⁴	5.1×10 ⁻⁵	なし
実施例 3		2-(2-アミノエチル)エタノール	NH	NH ₂	OH	2	PbS	9.6×10 ⁻⁵	2.1×10 ⁻⁵	なし
実施例 4		N-(3-アミノプロピル)-1,3-ブタジエン	NH	NH ₂	NH ₂	3	PbS	7.0×10 ⁻⁵	1.8×10 ⁻⁵	なし
実施例 5		ジメチレントリアミン	NH	NH ₂	NH ₂	1	PbS	1.5×10 ⁻⁴	2.2×10 ⁻⁵	なし
実施例 6		1,1-オキシビスメチルアミン	O	NH ₂	NH ₂	1	PbS	8.2×10 ⁻⁵	1.5×10 ⁻⁵	なし
実施例 7		1,1-チオビスメチルアミン	S	NH ₂	NH ₂	1	PbS	9.8×10 ⁻⁵	2.0×10 ⁻⁵	なし
実施例 8		2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノール	NH	NH ₂	SH	2	PbS	1.2×10 ⁻⁴	2.3×10 ⁻⁵	なし
実施例 9		ビス(2-アミノエチル)アミン	NH	SH	SH	2	PbS	1.1×10 ⁻⁴	1.9×10 ⁻⁵	なし
比較例 1		N-(4-アミノブチル)-1,4-ブタジエン	NH	NH ₂	NH ₂	4	PbS	2.1×10 ⁻⁵	3.6×10 ⁻⁶	なし
比較例 2		N-エチルメタレンジアミン	NH	CH ₃	NH ₂	1	PbS	2.8×10 ⁻⁷	8.5×10 ⁻⁸	なし
比較例 3		エタンジチオール	—	—	—	—	PbS	5.3×10 ⁻⁵	1.1×10 ⁻⁵	あり
比較例 4		エチレンジアミン	—	—	—	—	PbS	1.3×10 ⁻⁶	7.3×10 ⁻⁷	なし
比較例 5		セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB)	—	—	—	—	PbS	2.3×10 ⁻⁵	5.4×10 ⁻⁶	なし
実施例 10		ジエチレントリアミン	NH	NH ₂	NH ₂	2	InP	2.5 × 10 ⁻¹¹	7.83×10 ⁻¹¹	なし
比較例 6		エタンジチオール	—	—	—	—	InP	2.24×10 ⁻¹³	4.24×10 ⁻¹²	あり