

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月18日(18.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/012009 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 35/26 (2006.01) H01L 35/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/000041

(22) 国際出願日: 2017年1月4日(04.01.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-137453 2016年7月12日(12.07.2016) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人理化学研究所
(RIKEN) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広
沢2番1号 Saitama (JP).

(72) 発明者: 岩佐 義宏 (IWASA Yoshihiro);
〒3510198 埼玉県和光市広沢2番1号 国立研
究開発法人理化学研究所内 Saitama (JP). ビ
スリ サトリア ズルカルナエン (BISRI Satria
Zulkarnaen); 〒3510198 埼玉県和光市広沢2番
1号 国立研究開発法人理化学研究所内 Saitama
(JP). 清水 直 (SHIMIZU Sunao); 〒3510198 埼
玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発法
人理化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 堀田 実 (HOTTA Minoru); 〒1080014 東
京都港区芝五丁目14番16大正堂ビル3
階 アサ国際特許事務所 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, 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, 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).

規則4.17に規定する申立て:

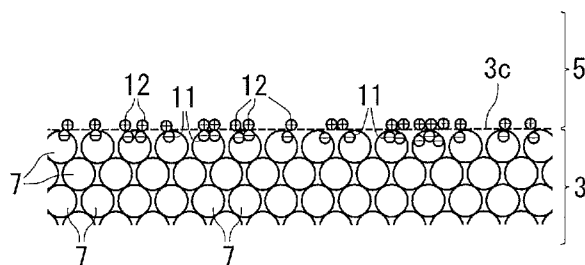
— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関
する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: THERMOELECTRIC ELEMENT MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 熱電素子材料とその製造方法



(57) Abstract: A thermoelectric element material 10 used in a thermoelectric element is provided with a quantum dot portion 3 comprising a number of quantum dots 7. In the quantum dot portion 3, carriers 11 for carrying electric current are present. Of the number of quantum dots 7, adjacent quantum dots 7 are separated from each other but are proximate to each other to such an extent that the carriers 11 can move between the quantum dots 7.

(57) 要約: 熱電素子に用いられる熱電素子材料10は、多数の量子ドット7から構成された量子ドット部3を備える。量子ドット部3には、電流の担い手となるキャリア11が存在している。多数の量子ドット7のうち隣接する量子ドット7同士は、互いに分離しているが、キャリア11が量子ドット7間で移動できる程度に近接している。

WO 2018/012009 A1

明 細 書

発明の名称：熱電素子材料とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多数の量子ドットから構成された量子ドット部を有する熱電素子材料とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 熱電素子は、その両端部に温度差があると電力を発生する。熱電素子の性能を示す指標として、パワーファクター $S^2 \sigma$ がある。

S は、温度差に対する電位差の比率を示すゼーベック係数 (V/K) である。すなわち、熱電素子の両端部の温度差 ΔT で、その両端部に電位差 ΔV が生じた場合、 S は $\Delta V / \Delta T$ である。

σ は熱電素子の導電率 ($1/m\Omega$) である。

[0003] 量子ドット（ナノ結晶）を用いた熱電素子材料は、例えば下記の非特許文献 1 に記載されている。非特許文献 1 によると、半導体ナノ結晶 PbS と金属ナノ結晶 Ag とを混合することによりナノ複合体を作製している。このナノ複合体のゼーベック係数 S の大きさは、最大で $400 (\mu V/K)$ 程度である。このナノ複合体のパワーファクターは、室温では最大で $2 (\mu W/cmK^2)$ 程度であり、 $850K$ では最大で $17 (\mu W/cmK^2)$ 程度である。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献 1: Maria Ibanez, Zhishan Luo, Aziz Genc, Laura Piveteau, Silvia Ortega, Doris Cadavid, Oleksandr Dobrozhan, Yu Liu, Maarten Nachtegaal, Mona Zebarjadi, Jordi Arbiol, Maksym V. Kovalenko, Andreu Cabot. "Highperformance thermoelectric nanocomposites from nanocrystal building blocks", Nature Communications, vol. 7, 10766 (2016)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 量子ドットを用いた熱電素子材料において、従来よりも高いパワーファクターが得られるようにする技術が望まれる。

[0006] そこで、本発明の目的は、量子ドットを用いた熱電素子材料であって高いパワーファクターを有する構造の熱電素子材料とその製作方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明による熱電素子材料は、多数の量子ドットから構成された量子ドット部を備える。量子ドット部には、電流の担い手となるキャリアが存在している。多数の量子ドットのうち隣接する量子ドット同士は、互いに分離しているが、キャリアが量子ドット間で移動できる程度に近接している。

[0008] 本発明による製造方法では、多数の量子ドットから構成された量子ドット部を備えており、量子ドット部に電流の担い手となるキャリアが存在している熱電素子材料を製造する。この方法は、多数の量子ドットのうち隣接する量子ドット同士を、互いに分離させつつキャリアが量子ドット間で移動できる程度に近接させる量子ドット部作製処理を有する。

発明の効果

[0009] 図1Aと図1Bは、本発明の原理を説明するための図である。図1Aは、量子ドット部における隣接する量子ドット同士の距離 d と、量子ドット部のゼーベック係数 S または導電率 σ との関係の模式的なグラフである。図1Aにおいて、横軸は、隣接する量子ドット間の距離 d を示し、縦軸は、量子ドット部のゼーベック係数 S または導電率 σ を示す。図1Bは、隣接する量子ドット同士の距離 d と、量子ドット部のパワーファクター $S^2\sigma$ との関係の模式的なグラフである。

[0010] 図1Aに示すように、 d が範囲 R よりも小さいと、隣接する量子ドット同士が融合し S が小さくなり過ぎる。一方、 d が範囲 R よりも大きいと、 σ が小さくなり過ぎる。

[0011] 本発明では、量子ドット部において、隣接する量子ドット同士は、互いに

分離している。これは、図1Aにおいて、 d が範囲 R の下限 d_{min} 以上であることを意味する。したがって、量子ドット部のゼーベック係数 S は、熱電素子材料として十分に大きな値になる。

また、本発明では、隣接する量子ドット同士は、キャリアが量子ドット間で移動できる程度に近接しているので、量子ドット部の導電率 σ は、熱電素子材料として十分に大きな値になる。例えば、図1Aにおいて、 d が範囲 R の上限 d_{max} 以下になっている。

[0012] このように、本発明によると、熱電素子材料の量子ドット部のゼーベック係数 S と導電率 σ が熱電素子材料として十分に大きな値になり、その結果、大きなパワーファクター $S^2\sigma$ が得られる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1A]量子ドット部のゼーベック係数 S と導電率 σ を、量子ドット間の距離 d に対して表した模式的なグラフである。

[図1B]量子ドット部のパワーファクター $S^2\sigma$ を、量子ドット間の距離 d に対して表した模式的なグラフである。

[図2A]本発明の第1実施形態による熱電素子材料の構成を示す。

[図2B]図2Aの部分拡大図である。

[図2C]図2Bの部分拡大図である。

[図3A]量子ドットにおける離散的エネルギー準位の説明図であり、イオン媒体が存在しない場合を示す。

[図3B]量子ドットにおける離散的エネルギー準位の説明図であり、量子ドット部にイオン媒体が近接している場合を示す。

[図4]熱電素子材料の製造方法の第1実施形態を示すフローチャートである。

[図5A]熱電素子材料の製造方法を説明するための図である。

[図5B]熱電素子材料の製造方法を説明するための別の図である。

[図5C]熱電素子材料の製造方法を説明するための別の図である。

[図5D]熱電素子材料の製造方法を説明するための別の図である。

[図6A]熱電素子材料の製造方法を説明するための別の図である。

[図6B]熱電素子材料の製造方法を説明するための別の図である。

[図7A]第1の配位子が結合した量子ドットの模式図である。

[図7B]第2の配位子が結合した量子ドットの模式図である。

[図8A]量子ドット部のゼーベック係数 S と導電率 σ を計測するための構成例を示す。

[図8B]量子ドット部のゼーベック係数 S と導電率 σ を計測するための構成例を示す別の図である。

[図9A]第1実施形態による熱電素子材料におけるゲート電圧 V_g とゼーベック係数 S との関係を示す。

[図9B]第1実施形態による熱電素子材料におけるゲート電圧 V_g と導電率 σ との関係を示す。

[図9C]第1実施形態による熱電素子材料におけるゲート電圧 V_g とパワーファクター $S^2\sigma$ との関係を示す。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の好ましい実施形態を図面に基づいて説明する。なお、各図において共通する部分には同一の符号を付し、重複した説明を省略する。

[0015] [第1実施形態]

(熱電素子材料の構成)

図2Aは、本発明の第1実施形態による熱電素子材料10の構成を示す。符号10は、図2Aの構成全体を示す。熱電素子材料10は、熱電素子に用いられるものである。例えば、熱電素子材料10の両端部3a、3bの温度差により両端部3a、3bの間に電位差が発生し、この電位差が外部の所望の箇所へ出力される。熱電素子材料10は、量子ドット部3とイオン媒体5とを有する。

[0016] 図2Bは、図2Aの部分拡大図であり、量子ドット部3とイオン媒体5との界面付近を示す。図2Bの破線は、量子ドット部3とイオン媒体5との界面を示す。図2Cは、図2Bの部分拡大図であり複数の量子ドット7を示す。

[0017] 量子ドット部3は、多数の量子ドット7から構成されている。量子ドット部3は固体である。量子ドット部3には、電流の担い手となるキャリア11が存在している。量子ドット部3において、隣接する量子ドット7同士は、互いに分離しており、かつ、キャリア11がこれらの量子ドット7間で移動できる程度に近接している。

[0018] 隣接する量子ドット7同士が互いに分離していることは、隣接する量子ドット7同士が非融合状態にあることを意味する。非融合状態とは、それぞれの量子ドット7が、量子ドットの性質を独立して維持していることを意味する。量子ドットの性質には、電子のエネルギー準位が離散的であるという性質がある。

[0019] 各量子ドット7は、数nm以上であって数十nm以下（例えば2nm以上であって20nm以下）の寸法を有してよい。量子ドット7の寸法とは、各方向における量子ドット7の寸法のうちの最大値である。

[0020] 量子ドット7同士の近接の好ましい度合いは、例えば次の通りである。隣接する量子ドット7同士の中心間の距離は、量子ドット7の寸法の1.5倍以下（より好ましくは1.2倍以下、さらに好ましくは1.1倍以下）の長さである。ただし、本発明によると、量子ドット7同士の近接の度合いは、上記の例に限定されず、隣接する量子ドット7間でキャリア11が移動できる度合いであればよい。

[0021] 量子ドット部3において、図2Cのように、隣接する量子ドット7同士は配位子（*l i g a n d*）9を介して結合されている。すなわち、配位子9の両端部は、それぞれ、隣接する量子ドット7に結合されている。この構成で、隣接する量子ドット7同士は互いに分離している。また、配位子9の長さは、隣接する量子ドット7間でキャリア11が移動できる程度に短い。

このような配位子9により、隣接する量子ドット7間の距離dが上述した図1Aと図1Bの範囲R内になっている。一例では、図1Aと図1Bにおいて距離dがd1になっている。

[0022] イオン媒体5は、量子ドット部3に近接（好ましくは接触）している。第

1 実施形態では、イオン媒体 5 は、固体であり、量子ドット部 3 の表面 3 c に接触して結合されている。

[0023] イオン媒体 5 は、図 2 B のように、量子ドット部 3 のキャリア 1 1 と電氣的に引き合っているイオン 1 2 を含む。このようなキャリア 1 1 とイオン 1 2 は、量子ドット部 3 とイオン媒体 5 との界面の近傍に存在している。イオン 1 2 の電荷極性は、量子ドット 7 のキャリア 1 1 の電荷極性と反対である。図 2 B の例では、量子ドット 7 のキャリア 1 1 は電子であり、イオン媒体 5 のイオン 1 2 は陽イオンである。このようなイオン媒体 5 は、後述する製造方法により作製することができる。

[0024] 図 3 A と図 3 B は、量子ドットにおける電子の離散的エネルギー準位の説明図である。図 3 A はイオン媒体 5 が存在しない場合を示し、図 3 B は上述のように量子ドット部 3 にイオン媒体 5 が近接している場合を示す。

[0025] 図 3 A と図 3 B において、伝導帯は、電子に占められていない空いたエネルギー準位が存在するエネルギー帯である。したがって、伝導帯内に電子が存在する場合、電子は、空いたエネルギー準位に移ることにより電流の担い手になることができる。

図 3 A と図 3 B において、価電子帯は、空いたエネルギー準位が存在しないエネルギー帯である。そのため、電子は、価電子帯内において、空いたエネルギー準位に移ることができず、電流の担い手になることができない。

[0026] イオン媒体 5 が存在しない図 3 A の例では、量子ドット 7 において、伝導帯内に電子 1 1 が存在しない。

[0027] これに対し、量子ドット部 3 にイオン媒体 5 が近接していることにより、図 3 B のように、量子ドット 7 において、伝導帯内に電子 1 1 が存在する。すなわち、図 3 B において、伝導帯のエネルギー準位 E_1 , E_2 , E_3 , E_4 には、多数の電子 1 1 が存在する。これは、次の理由による。

[0028] イオン媒体 5 において量子ドット部 3 との界面近傍にイオン 1 2 が存在する状態は、量子ドット部 3 の表面 3 c にゲート電圧 V_g (正電位) が印加されている状態に相当する。ゲート電圧 V_g によって、表面 3 c 近傍の量子ド

ット 7 の電子 1 1 の分布が図 3 A の状態から図 3 B の状態になる。すなわち、伝導帯内のエネルギー準位に収容される電子 1 1 の数が増える。

[0029] (熱電素子材料の製作方法)

図 4 は、熱電素子材料 1 0 の製造方法の第 1 実施形態を示すフローチャートである。図 5 A ～図 6 B は、この方法の説明図である。この方法は、量子ドット部作製処理 S 1 とイオン媒体作製処理 S 2 を含む。

[0030] 量子ドット部作製処理 S 1 では、量子ドット 7 間の距離が調整された量子ドット部 3 を作製する。すなわち、隣接する量子ドット 7 同士が、互いに分離しつつ、キャリア 1 1 が量子ドット 7 間で移動できる程度に近接している構成の量子ドット部 3 を作製する。

[0031] 量子ドット部作製処理 S 1 は、ステップ S 1 1 ～S 1 5 を有する。

[0032] ステップ S 1 1 において、多数の量子ドット 7 を含む液体である量子ドット液 1 5 を固化させた量子ドット固体 1 6 を形成する (図 5 A) 。

[0033] 図 7 A は、1 つの量子ドット 7 の模式図ある。量子ドット液 1 5 において、各量子ドット 7 には、図 7 A のように第 1 の配位子 1 3 が結合されている。図 7 A の第 1 の配位子 1 3 は、上述した図 2 C の配位子 9 よりも長い。なお、長い第 1 の配位子 1 3 を含む量子ドット液 1 5 を用いるのは、時間の経過により量子ドット 7 同士が互いに近づいて融合してしまうことを阻止するためである。

[0034] 実施例では、量子ドット 7 として球状の P b S (硫化鉛 (I I)) を用いる。この P b S とクロロホルムとを一緒にしたコロイド溶液を量子ドット液 1 5 として用意する。一例では、量子ドット 7 である P b S の直径は 3. 7 n m であり、コロイド溶液における P b S の濃度は、5 m g / m L である。P b S に結合されている第 1 の配位子 1 3 はオレイン酸である。

[0035] 実施例では、ステップ S 1 1 を次のようにスピンコートで行う。基板 1 8 を回転可能に設ける。この回転の中心軸は基板 1 8 の上面 1 8 a に垂直であるのがよい。上記中心軸まわりに基板 1 8 を例えば 4 0 0 0 r p m の速度で回転させる。この状態で、上面 1 8 a に、例えば 1 0 ～2 0 マイクロリット

ルの量子ドット液 15 を滴下する。その後、60 秒間、上記回転を継続させる。これにより、上面 18 a の量子ドット液 15 から溶媒を飛散させ、量子ドット液 15 を乾燥させる。その結果、量子ドット液 15 が乾燥した膜状の量子ドット固体 16 が上面 18 a に形成される。なお、基板 18 の上面 18 a には、後述のステップ S 22 で用いるゲート電極 19 a と電極 19 b を予め形成しておく。

[0036] ステップ S 12 において、第 1 の配位子 13 よりも短い第 2 の配位子 9 を含む液体である配位子液 17 を量子ドット固体 16 に滴下する（図 5 B）。実施例では、第 2 の配位子 9 はヨウ素である。この場合、例えば、ヨウ素を溶かしたメタノールが配位子液 17 であってよく、例えば 200 マイクロリットルの配位子液 17 を量子ドット固体 16 に滴下する。

[0037] ステップ S 13 において、量子ドット固体 16 に配位子液 17 を滴下したものを所定時間（例えば 10 分程度）放置する。その結果、各量子ドット 7 に結合する配位子が第 1 の配位子 13 から第 2 の配位子 9 に入れ替わるとともに、隣接する量子ドット 7 が互いに近づいて第 2 の配位子 9 を介して結合する。

[0038] ステップ S 14 において、量子ドット固体 16 から、残留している第 1 の配位子 13 を除去する。

[0039] 実施例では、ステップ S 14 において、第 1 の配位子 13 が溶けた溶媒（例えば配位子液 17 の溶媒）を量子ドット固体 16 から飛散させるように基板 18 を回転させる。例えば、4000 rpm の速度で、60 秒間、基板 18 をステップ S 11 と同様に回転させる。これにより、量子ドット固体 16 から、第 1 の配位子 13 を溶媒とともに飛散させて除去する。実施例では、第 1 の配位子 13 はオレイン酸であり、これを溶かす溶媒はメタノールである。

[0040] なお、ステップ S 14 を行う時に、例えば第 1 の配位子 13 を溶かす上記溶媒が不足している場合には、ステップ S 13 の後であってステップ S 14 の前に、量子ドット固体 16 に、第 1 の配位子 13 を溶かす上記溶媒を滴下

する。

[0041] 上述のステップS 1 1～S 1 4により、量子ドット固体1 6から第1の配位子1 3を除去したもの（以下で量子ドット部準備体という）を得る。

実施例では、ステップS 1 1～S 1 4を繰り返す。この場合、再度のステップS 1 1では、直前のステップS 1 4で形成した量子ドット部準備体に量子ドット液1 5を滴下し、他の点は、上述と同じである。ステップS 1 1～S 1 4の繰り返しにより、図5 Cのように量子ドット部準備体の積層体2 1を得る。

[0042] 上述のように、ステップS 1 1～S 1 4又はその繰り返しにより、量子ドット部準備体または積層体2 1を得たら、ステップS 1 5に移行する。

[0043] ステップS 1 5において、量子ドット部準備体または積層体2 1を乾燥させる。例えば、量子ドット部準備体または積層体2 1を1 0 5℃程度の温度環境下に置くことにより、量子ドット部準備体に残留している溶媒を除去する。実施例では、ステップS 1 5において、積層体2 1が形成された基板1 8を、1 0 5℃程度のホットプレートに、約2 0分、載せておく。その結果、積層体2 1を乾燥させたものを量子ドット部3として得る。

[0044] 実施例では、量子ドット部作製処理S 1は、窒素が充填された密閉容器（グローブボックス）内で行う。

[0045] イオン媒体作製処理S 2では、イオン媒体5を作製する。イオン媒体作製処理S 2は、ステップS 2 1～S 2 3を有する。

[0046] ステップS 2 1において、量子ドット部作製処理S 1で得た量子ドット部3の表面3 cに液体イオン媒体2 3を接触させた接触状態にする。例えば、表面3 cに液体イオン媒体2 3を滴下することにより、図5 Dのように表面3 cに液体イオン媒体2 3の膜を形成する。図5 Dの例では、液体イオン媒体2 3はゲート電極1 9 aにも接触している。

[0047] 液体イオン媒体2 3は、イオンが存在する液体であればよい。例えば、液体イオン媒体2 3は、イオンから構成されている液状の塩（すなわちイオン液体）であってもよいし、イオンジェルまたは電解質溶液であってもよい。

ステップS 2 1 と後述のステップS 2 2 は、液体イオン媒体 2 3 の融点以上の環境で行われる。液体イオン媒体 2 3 の融点は、室温（2 5℃）以下であってもよいし、室温よりも高くてもよい。この融点は、例えば2 5℃より高く1 2 0℃以下であってもよい。

[0048] 気圧が1 a t mで温度が2 5℃で固体となっているイオン液体 2 3 としては、例えば、以下の（1）～（5）がある。

（1）[N-T r i m e t h y l -N-h e x y l a m m o n i u m] [b i s (t r i f l u o r o m e t h a n e s u l f o n y l) i m i d e]

（2）[1-e t h y l -3-m e t h y l i m i d a z o l i u m] [c h l o r i d e]

（3）[T e t r a b u t y l a m m o n i u m] [T r i f l u o r o m e t h a n e s u l f o n a t e]

（4）[1-B u t y l p y r i d i n i u m] [H e x a f l u o r o p h o s p h a t e]

（5）[1-E t h y l -3-m e t h y l i m i d a z o l i u m] [H e x a f l u o r o p h o s p h a t e]

[0049] 融点は、（1）では2 7℃、（2）では8 4℃、（3）では1 1 3℃、（4）では7 5℃、（5）では6 1℃である。

[0050] 気圧が1 a t mで温度が2 5℃で液体となっているイオン液体 2 3 としては、例えば、以下の（6）～（10）がある。

（6）[D E M E] [T F S I]、すなわち、[N, N-D i e t h y l -N-M e t h y l -N- (2-m e t h o x y e t h y l) A m m o n i u m] [b i s (T r i f l u o r o m e t h a n e s u l f o n y l) I m i d e]

（7）[M P P y r r] [T F S I]、すなわち、[1-M e t h y l -1-p r o p y l p y r r o l i d i n i u m] [b i s (t r i f l u o r o m e t h a n e s u l f o n y l) i m i d e]

（8）[B M I M] [T F S I]、すなわち、[1-B u t y l -3-m e

thylimidazolium] [bis(trifluoromethylsulfonyl)imide]

(9) [HMIM] [TFSI]、すなわち、[1-hexyl-3-methylimidazolium] [bis(trifluoromethylsulfonyl)imide]

(10) [DMMA] [BF₄]、すなわち、[N,N-Diethyl-N-methyl-(2-methoxyethyl) ammonium] [tetrafluoroborate]

[0051] イオンジェル23としては、例えば、以下の(11)～(13)がある。

(11) PS-PMMA-PSブロック共重合体(block copolymer)に[EMIM] [TFSI]を加えたもの。

PS-PMMA-PSは、polystyrene-poly(methylmethacrylate)-polystyreneの略である。

(12) PVDF-HFPブロック共重合体に[HMIM] [TFSI]を加えたもの。

PVDF-HFPは、poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)の略である。

(13) マイクロセルロース繊維(microcellulose fibers (例えばArbocel (登録商標) MF40-7))に[EMIM] [TFSI]と[Me(EG)₁] [(Me)PO₃]との混合イオン液体を加えたもの。

[Me(EG)₁] [(Me)PO₃]は、2-(2-methoxyethoxy)ethyl methylphosphonateの略である。

[0052] 他のイオン媒体23 (高分子電解質溶液または高分子イオン液体)としては、例えば、以下の(14)～(16)がある。

(14) PEO (Polyethylene Oxide) にLiClO₄を加えたもの。

(15) P(VPA-AA)、すなわち、poly(vinyl phosphonic acid-acrylic acid)

(16) PS-PIL-PSトリブロック共重合体(triblock copolymer)

PSは、polystyreneの略であり、PILは、1-[(2-acryloyloxy)ethyl]-3-butylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imideの略である。

[0053] 液体イオン媒体23は、実施例では、[DEME][TFSI]である。

[0054] ステップS22において、上記の接触状態で、液体イオン媒体23における電圧印加位置(図6Aではゲート電極19a)と、量子ドット部3(図6Aでは電極19b)との間にゲート電圧 V_g を印加する。この印加は電源24により行われる。その結果、量子ドット部3と液体イオン媒体23との界面(表面3c)近傍において、液体イオン媒体23のイオン12に引き寄せられたキャリア11が生じる。なお、上記電圧印加位置は、液体イオン媒体23と量子ドット部3との界面から隔てた位置であればよい。

[0055] 図6Bは、図6Aの部分拡大図であり、量子ドット部3の表面3cの近傍を示す。図6Bのように、ステップS22により、表面3cの近傍において、電子11とイオン12とが電氣的に互いに引き寄せられた状態になる。

[0056] 実施例では、ステップS22はステップS221~S223を有する。

[0057] ステップS221において、上述のようにゲート電極19aと電極19bとの間にゲート電圧 V_g を印加する。

[0058] この状態で、ステップS222で、量子ドット部3のゼーベック係数 S と導電率 σ を計測する。ステップS222の実施方法は後述する。

[0059] ステップS223において、ステップS222で計測したゼーベック係数 S と導電率 σ 、または、これらの値から求めたパワーファクター $S^2\sigma$ が、所望の範囲内の値であるかを判断する。

[0060] ステップS223の判断の結果が肯定の場合には、ステップS23へ進み

、そうでない場合には、ゲート電圧 V_g の値を変えてステップS 2 2 1とステップS 2 2 2を再び行う。

[0061] ステップS 2 3において、上述の接触状態でゲート電極1 9 aと電極1 9 bとの間にゲート電圧 V_g を印加した状態で、液体イオン媒体2 3を凝固させて固体イオン媒体5にする。このゲート電圧 V_g は、ステップS 2 2 3の判断の結果が肯定となった値である。

[0062] なお、上述のステップS 2 2 2とS 2 2 3を省略してもよい。この場合には、予め求めたゲート電圧 V_g をゲート電極1 9 aと電極1 9 bとの間に印加した状態で、ステップS 2 3において液体イオン媒体2 3を凝固させる。予め求めたゲート電圧 V_g は、ステップS 2 2 3の判断の結果を肯定にする値である。

[0063] ステップS 2 3により、量子ドット部3の表面3 cに固体イオン媒体5が接触し且つ結合した熱電素子材料1 0を得る。また、ステップS 2 3により、量子ドット部3に存在するキャリア1 1の数が固定される。

[0064] ステップS 2 3で、液体イオン媒体2 3を凝固させて固体イオン媒体5にしたら、ゲート電圧 V_g を切る。この後も、量子ドット部3の表面3 cの近傍において固体イオン媒体5のイオン1 2と量子ドット7のキャリア1 1とが電氣的に互いに引き寄せられた状態が維持される。液体イオン媒体2 3は凝固して固体イオン媒体5になっているからである。

このように製造された第1実施形態の熱電素子材料1 0は、液体イオン媒体2 3が固体の状態で熱電素子として使用される。すなわち、熱電素子材料1 0は、液体イオン媒体2 3の融点よりも低い温度の環境で使用される。

[0065] (熱電特性の計測)

図8 Aと図8 Bに基づいて、上述のステップS 2 2 2で熱電特性を計測するための方法の一例を説明する。図8 Aと図8 Bは、上述した基板1 8の上面図である。

[0066] まず、量子ドット部作製処理S 1の前に、図8 Aのように、基板1 8の上面1 8 aに、ゲート電極1 9 aと電極1 9 bだけでなく、抵抗温度計2 7、

28とプローブ29～31とヒータ33も形成しておく。

[0067] 次に、基板18の上面18aに、上述の量子ドット部作製処理S1に従って量子ドット部3を形成する(図8B)。量子ドット部3の下面は、電極19bと抵抗温度計27、28とプローブ29～31とに接している。

[0068] その後、イオン媒体作製処理S2を行う。イオン媒体作製処理S2におけるステップS222は、ヒータ33により量子ドット部3に温度差を生じさせた状態で次に行う。抵抗温度計27によりプローブ29での温度 T_1 を計測し、抵抗温度計28により電極19bでの温度 T_2 を計測する。プローブ29と電極19b間の電位差 ΔV_1 を計測する。次いで、プローブ29と電極19bを用いて量子ドット部3においてプローブ29と電極19bとの間で電流 I を流し、プローブ30、31を用い、プローブ30、31間の電位差 ΔV_2 を計測する。

計測した温度 T_1 、 T_2 と電位差 ΔV_1 からゼーベック係数 $S = \Delta V_1 / (T_1 - T_2)$ を求める。

流した電流 I と、計測した電位差 ΔV_2 と、プローブ30、31間の距離と、量子ドット部3の断面積とから、量子ドット部3の導電率 σ を求める。

また、求めた S と σ からパワーファクター $S^2 \sigma$ を求める。

[0069] 図9A～図9Cは、上述した第1実施形態による熱電素子材料10の S と σ と $S^2 \sigma$ を計測結果を示す。図9A～図9Cは、図8Aと図8Bの方法で実際に求めた値を示す。図9Aは、上述したゲート電圧 V_g とゼーベック係数 S との関係を示す。図9Bは、ゲート電圧 V_g と導電率 σ との関係を示す。図9Cは、ゲート電圧 V_g とパワーファクター $S^2 \sigma$ との関係を示す。

[0070] 図9Aから分かるように、第1実施形態の熱電素子材料10では、従来(例えば非特許文献1のゼーベック係数 $S = 400 \mu V/K$)よりも大幅に大きいゼーベック係数 S (約 $12.5 mV/K = 12500 \mu V/K$)が得られる。

また、図9Cから分かるように、第1実施形態の熱電素子材料10では、従来(例えば非特許文献1の $17 \mu W/cmK^2$)よりも大幅に高いパワーファ

クター $S^2\sigma$ (約 $800 \mu W/cmK^2$) が得られる。

[0071] [第2実施形態]

本発明の第2実施形態による熱電素子材料10を説明する。第2実施形態において、以下で述べない点は、上述の第1実施形態と同じである。

第2実施形態による熱電素子材料10は、量子ドット部3を有しているが、イオン媒体5を有していない。この場合、量子ドット7に不純物が添加されていることにより、量子ドット部3において上記キャリアの密度が増加されている。

[0072] 第2実施形態では、上述の熱電素子材料10の製造方法において、イオン媒体作製処理S2が省略され、代わりに、上記不純物が予め添加されている各量子ドット7をステップS1 (S11) で用いる。例えば、不純物が添加されている各量子ドット7は、量子ドット7としてのPbSに不純物としてのAgを添加したものであってよい。ただし、製造された熱電素子材料10の量子ドット部3において、隣接する量子ドット7間で移動できる上記キャリアが存在していれば、どのような方法で、量子ドット7へ上記不純物を添加してもよい。

第2実施形態において、上述の量子ドット部作製処理S1の他の点は第1実施形態の場合と同じであってよい。

[0073] 本発明は上述した実施の形態に限定されず、本発明の技術的思想の範囲内で種々変更を加え得ることは勿論である。例えば、以下の変更例1～5のいずれかを単独で採用してもよいし、変更例1～5の2つ以上を任意に組み合わせて採用してもよい。この場合、以下で述べない点は、上述と同じである。ただし、変更例1, 2, 4, 5は、第1実施形態または第2実施形態について採用してよく、変更例3は、第1実施形態について採用してよい。

[0074] (変更例1)

上述した量子ドット7は、PbSに限定されない。例えば、量子ドット7は、金属カルコゲナイド (例えば、PbTe, PbSe, SnTe, SnSe, SnS, CdS, CdTe, ZnTe, ZnSe, FeSe, FeTe

, FeS_2 , AgTe , AgSe , AgS , HgTe , GeTe , Bi_2S_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 など)、酸化物 (例えば、 SnO_2 , In_2O_3 , 不純物が加えられた TiO_2 など)、他の二元化合物 (例えば、 InAs , $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ など)、三元化合物もしくは四元化合物 (例えば、 CuInSe_2 , CuZnS_4 など)、ペロブスカイト (例えば CsPbX_3 (X は Cl , Br または I である))、単一化合物 (例えば、 Si , C , Ge など)、金属ナノ結晶 (例えば、 Au , Ag , Ga , Sb など)、これらのコア・シェル型量子ドット、または、これらの組み合わせであってもよい。

量子ドット 7 は、球状でなくてもよい。例えば、量子ドット 7 は、立方体状、平板状、棒状、星形などでであってもよい。

[0075] (変更例 2)

上述した第 2 の配位子 9 は、ヨウ素に限定されず、隣接する量子ドット 7 同士を上述のように近接させる程度に短いものであれば、どのような有機配位子または無機配位子であってもよい。第 2 の配位子 9 は、単一原子の配位子であってもよい。

[0076] (変更例 3)

熱電素子材料 10 のイオン媒体は、凝固していない液体イオン媒体 23 でであってもよい。この場合、イオン媒体 23 が液体の状態で、かつ、上記の電圧印加位置と量子ドット部 3 との間にゲート電圧 V_g が印加された状態で、熱電素子材料 10 が熱電素子として用いられる。この場合、上述のステップ S23 は省略される。

[0077] (変更例 4)

上述のステップ S11, S12 は、上述に限定されず、例えば次のようにディップコーティングにより行ってもよい。

ステップ S11 では、基板 18 を、容器内に入れた量子ドット液 15 に浸して、この容器から基板 18 を取り出す。これにより、基板 18 の上面 18a に量子ドット液 15 の膜を形成する。さらに、この膜を乾燥させて固化することにより、膜状の量子ドット固体 16 を得る。

次いで、ステップS 1 2において、基板 1 8を、容器内に入れた配位子液 1 7に浸して、この容器から基板 1 8を取り出すことにより、量子ドット固体 1 6に配位子液 1 7を与えた状態にする。

[0078] (変更例 5)

上述のステップS 1は、次のように行ってもよい。

まず、容器内に、量子ドット液 1 5と配位子液 1 7を入れて両者の混合液（以下で単に混合液という）を生成する。

混合液を所定時間（例えば 1 0分程度）放置する。その結果、上述と同様に、各量子ドット 7に結合する配位子が第 1の配位子 1 3から第 2の配位子 9に入れ替わるとともに、隣接する量子ドット 7が互いに近づいて第 2の配位子 9を介して結合する。

その後、混合液において第 1の配位子 1 3を沈殿させる。この時、必要に応じて、第 1の配位子 1 3を沈殿させるための物質を、混合液に加える。

次いで、混合液の上澄み液を抽出することにより、または遠心分離により、混合液から第 1の配位子 1 3を除去した液体を得る。

この液体を乾燥させたものを量子ドット部 3として得る。この乾燥は、上述のステップS 1 5のように行ってよい。例えば、上記液体の膜を基板上に形成し、この基板の温度を 1 0 5℃程度にし、この膜が固体の量子ドット部 3になるまで待つ。

符号の説明

[0079] 3 量子ドット部、3 a 一端部、3 b 他端部、3 c 表面、5 イオン媒体（固体イオン媒体）、7 量子ドット、9 配位子（第 2の配位子）、1 0 熱電素子材料、1 1 キャリア（電子）、1 2 イオン（陽イオン）、1 3 第 1の配位子、1 5 量子ドット液、1 6 量子ドット固体、1 7 配位子液、1 8 基板、1 8 a 上面、1 9 a ゲート電極、1 9 b 電極、2 1 積層体、2 3 イオン媒体（液体イオン媒体）、2 4 電源、2 7, 2 8 抵抗温度計、2 9, 3 0, 3 1 プローブ、3 3 ヒータ

請求の範囲

- [請求項1] 熱電素子に用いられる熱電素子材料であって、
多数の量子ドットから構成された量子ドット部を備え、
前記量子ドット部には、電流の担い手となるキャリアが存在しており、
前記多数の量子ドットのうち隣接する量子ドット同士は、互いに分離しているが、前記キャリアが前記量子ドット間で移動できる程度に近接している、熱電素子材料。
- [請求項2] 前記量子ドット部において、隣接する量子ドット同士は配位子を介して結合されており、
前記配位子の長さは、前記隣接する量子ドット間で前記キャリアが移動できる程度に短い、請求項1に記載の熱電素子材料。
- [請求項3] 前記量子ドットには、前記キャリアの密度を増加させる不純物が添加されている、請求項1または2に記載の熱電素子材料。
- [請求項4] 前記量子ドット部の前記キャリアと電氣的に引き合っているイオンを含むイオン媒体を有し、
前記イオン媒体は前記量子ドット部に近接している、請求項1または2に記載の熱電素子材料。
- [請求項5] 多数の量子ドットから構成された量子ドット部を備えており、前記量子ドット部に、電流の担い手となるキャリアが存在している熱電素子材料の製造方法であって、
前記多数の量子ドットのうち隣接する量子ドット同士を、互いに分離させつつ前記キャリアが前記量子ドット間で移動できる程度に近接させる量子ドット部作製処理を有する、熱電素子材料の製造方法。
- [請求項6] 前記量子ドット部作製処理では、
(A) 第1の配位子が結合した前記多数の量子ドットを含む液体である量子ドット液を固化させることにより、量子ドット固体を形成し、
(B) 前記第1の配位子よりも短い第2の配位子を含む液体である配

位子液を前記量子ドット固体に滴下することにより、前記量子ドット固体において、各前記量子ドットに結合する配位子を、前記第 1 の配位子から前記第 2 の配位子に置き換え、

(C) 前記量子ドット固体から前記第 1 の配位子を除去して前記量子ドット部を得る、請求項 5 に記載の熱電素子材料の製造方法。

[請求項7] 前記 (A) において、回転可能に設けた基板の上面において、前記量子ドット固体を形成し、

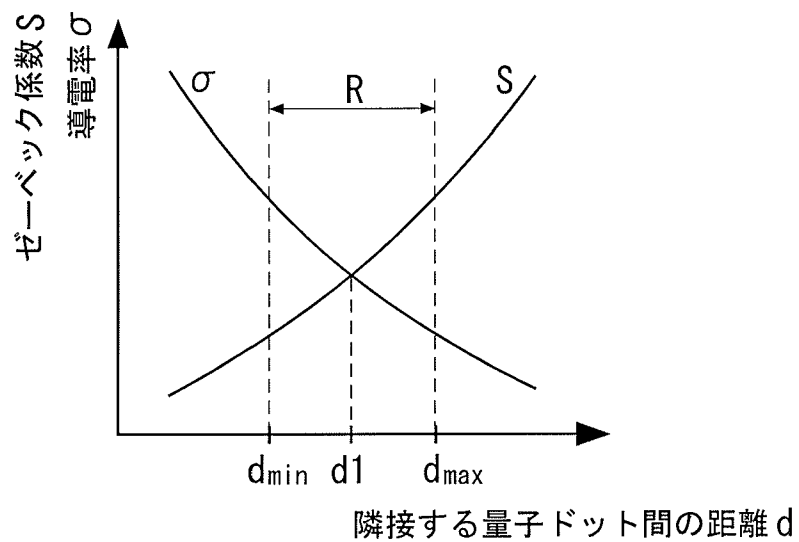
前記配位子液は前記第 1 の配位子を溶かす溶媒を含んでおり、または、前記 (C) を行う前に、前記第 1 の配位子を溶かす溶媒を前記量子ドット固体に滴下し、

前記 (C) において、前記第 1 の配位子が溶けた前記溶媒を前記量子ドット固体から飛散させるように前記基板を回転させる、請求項 6 に記載の熱電素子材料の製造方法。

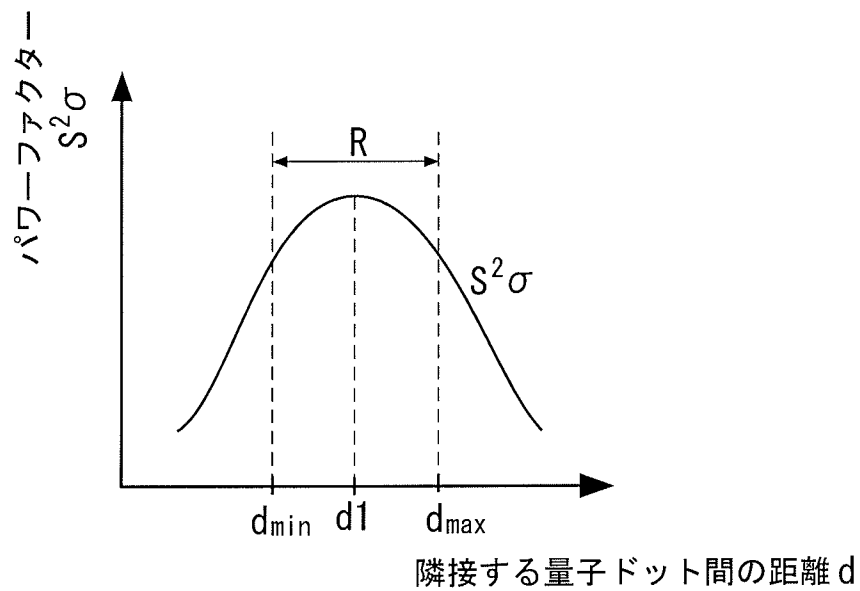
[請求項8] 前記量子ドットには、前記キャリアの密度を増加させる不純物が添加されている、請求項 5 ～ 7 のいずれか一項に記載の熱電素子材料の製造方法。

[請求項9] 前記量子ドット部作製処理で前記量子ドット部を得た後、
(D) 前記量子ドット部の表面に液体イオン媒体を接触させ、
(E) この状態で、前記液体イオン媒体における電圧印加位置と前記量子ドット部との間に電圧を印加し、
(F) この状態で、前記液体イオン媒体を凝固させる、請求項 5 ～ 7 のいずれか一項に記載の熱電素子材料の製造方法。

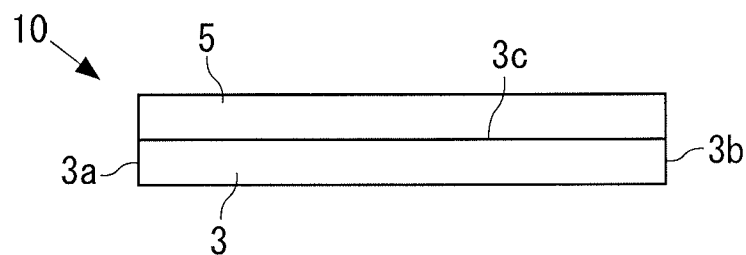
[図1A]



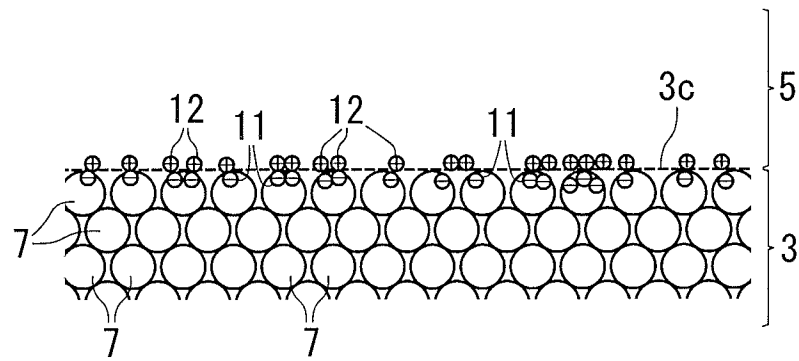
[図1B]



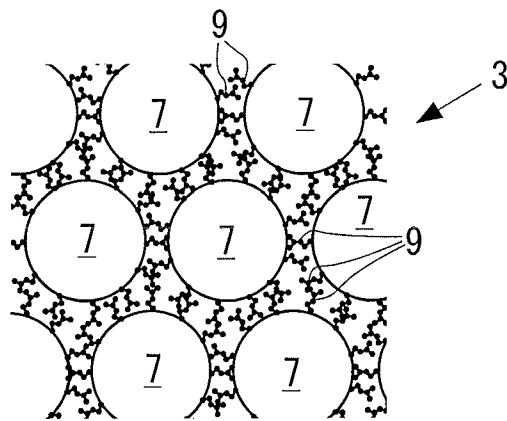
[図2A]



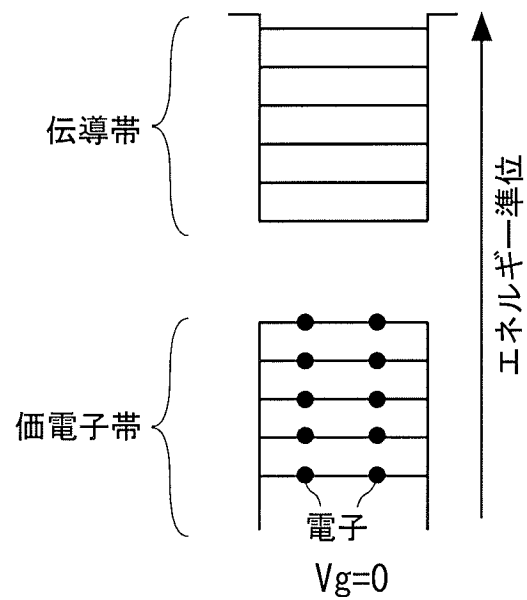
[図2B]



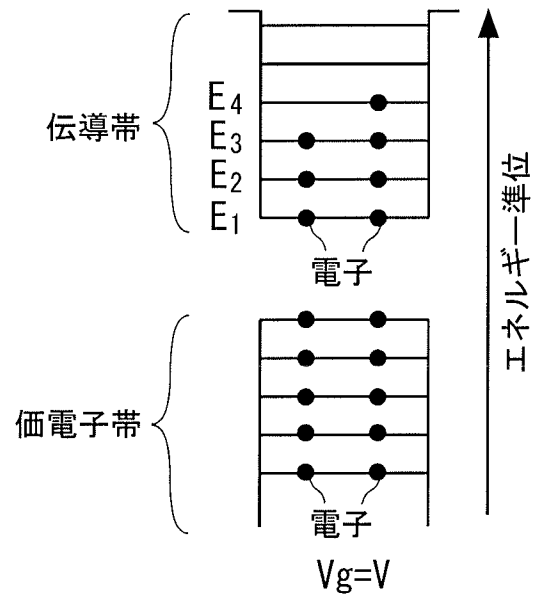
[図2C]



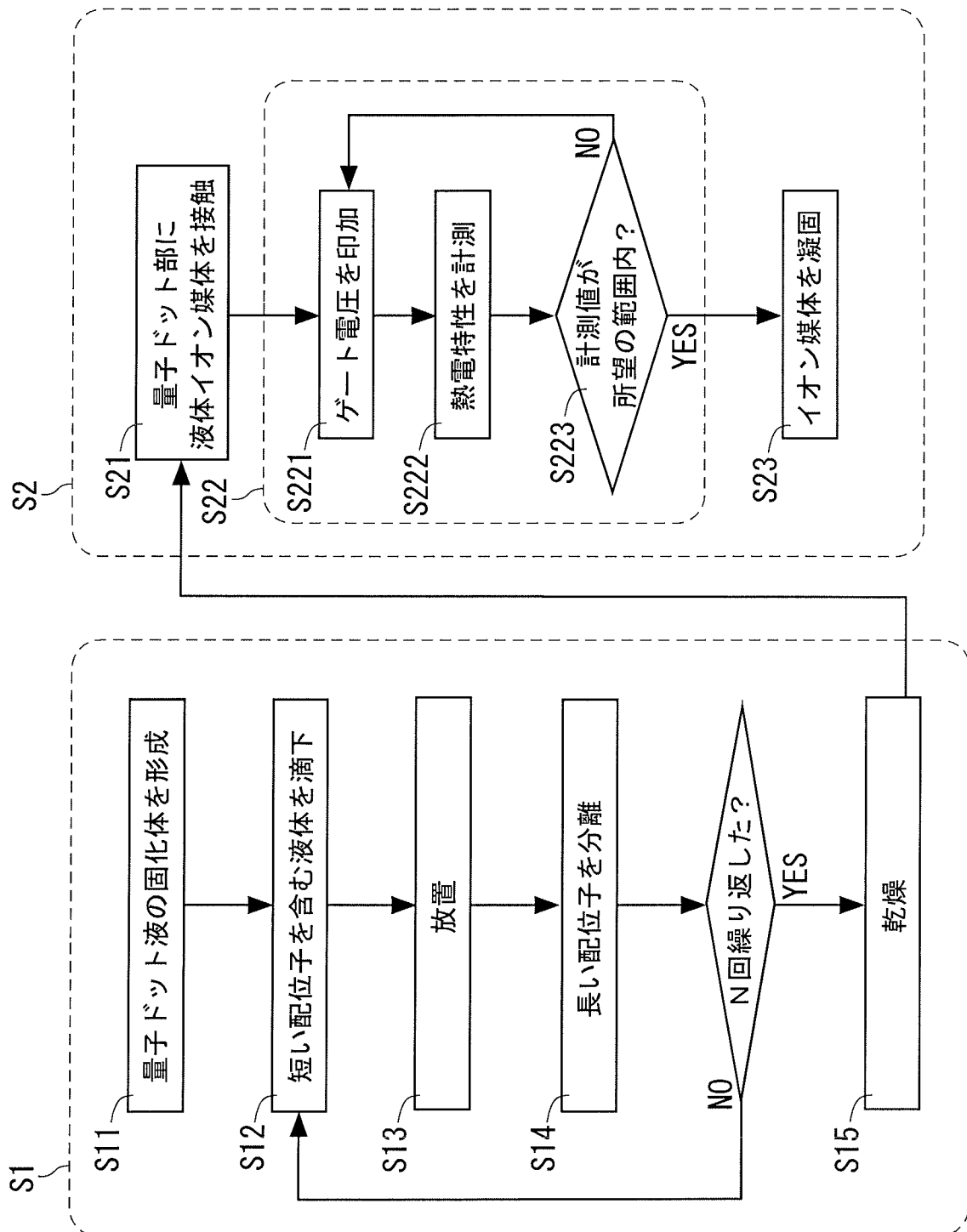
[図3A]



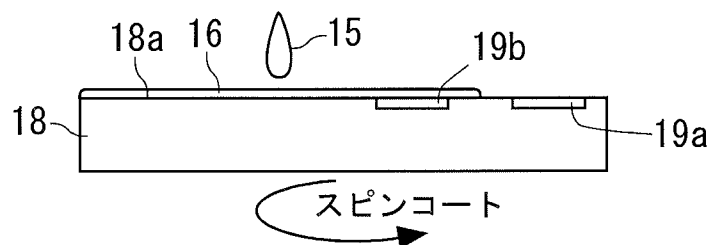
[図3B]



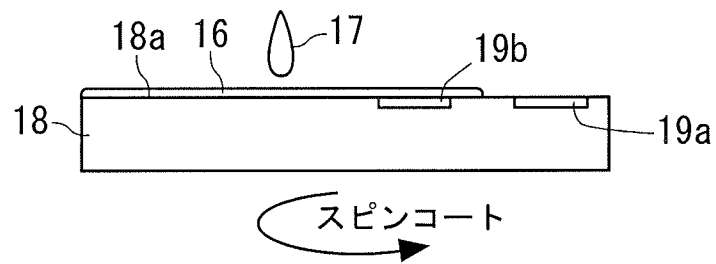
[図4]



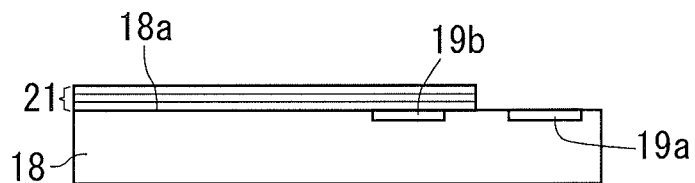
[図5A]



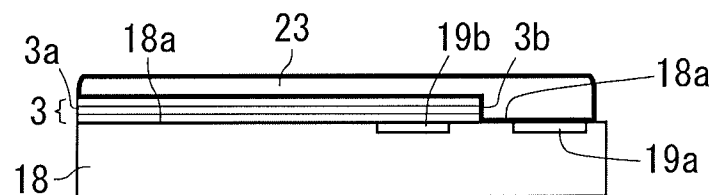
[図5B]



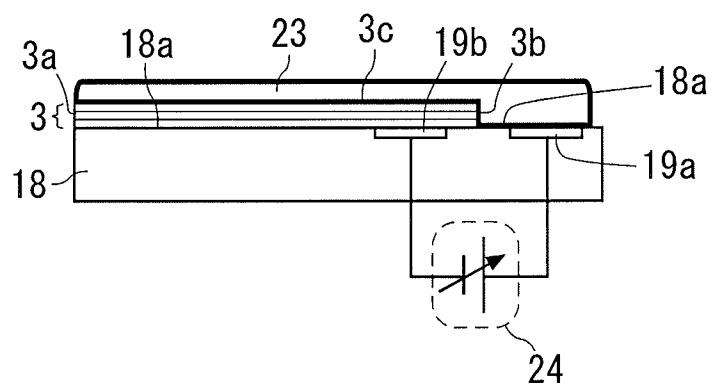
[図5C]



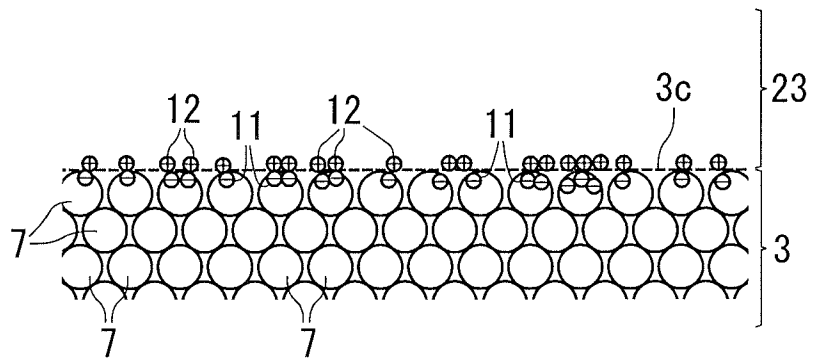
[図5D]



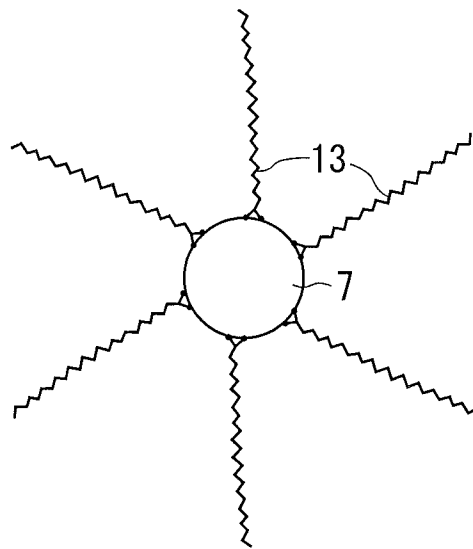
[図6A]



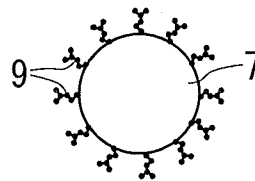
[図6B]



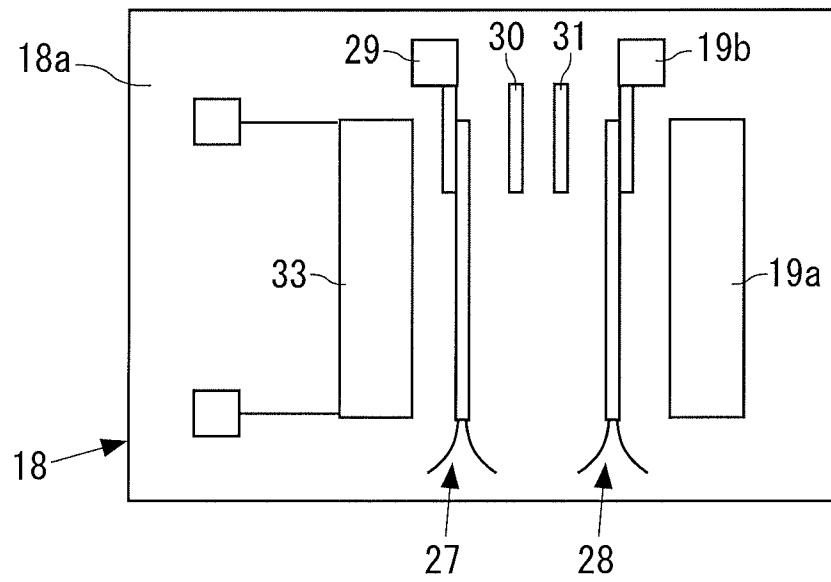
[図7A]



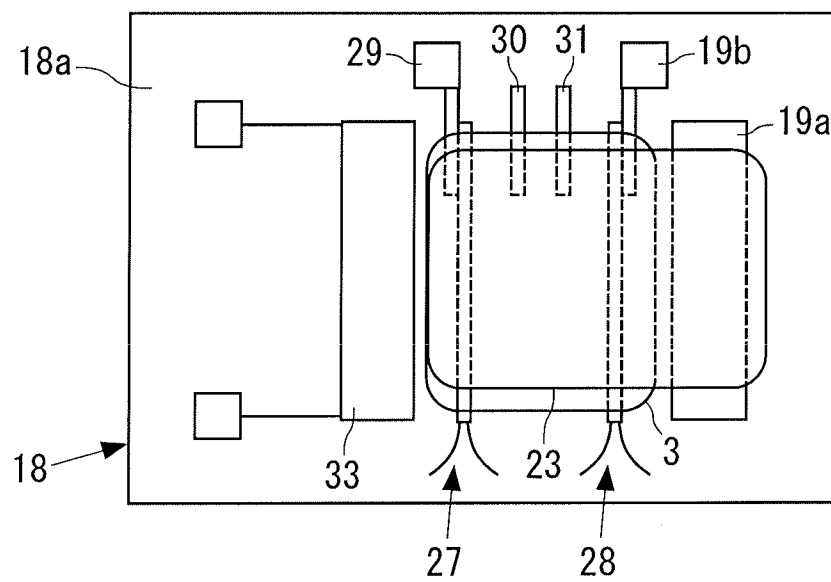
[図7B]



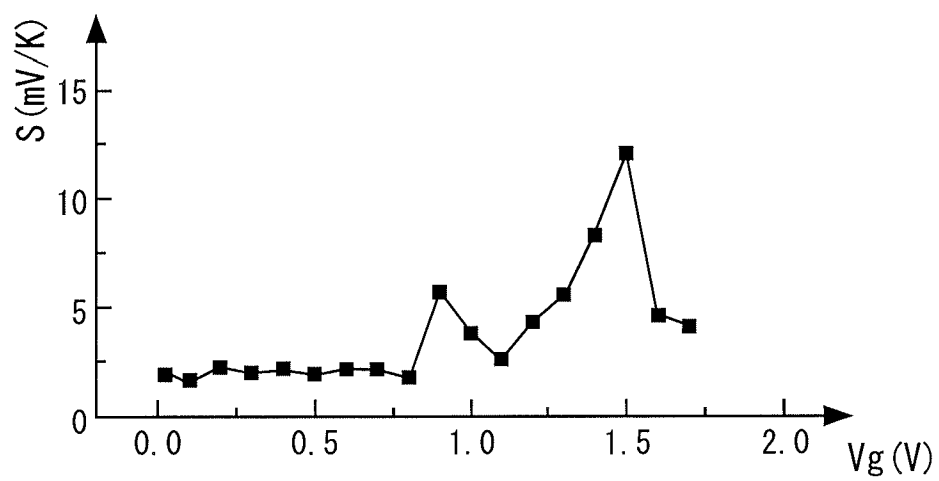
[図8A]



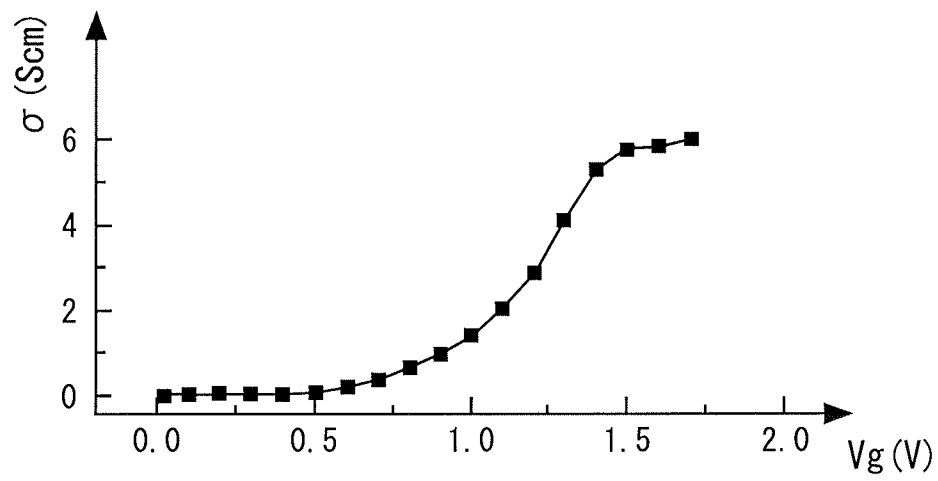
[図8B]



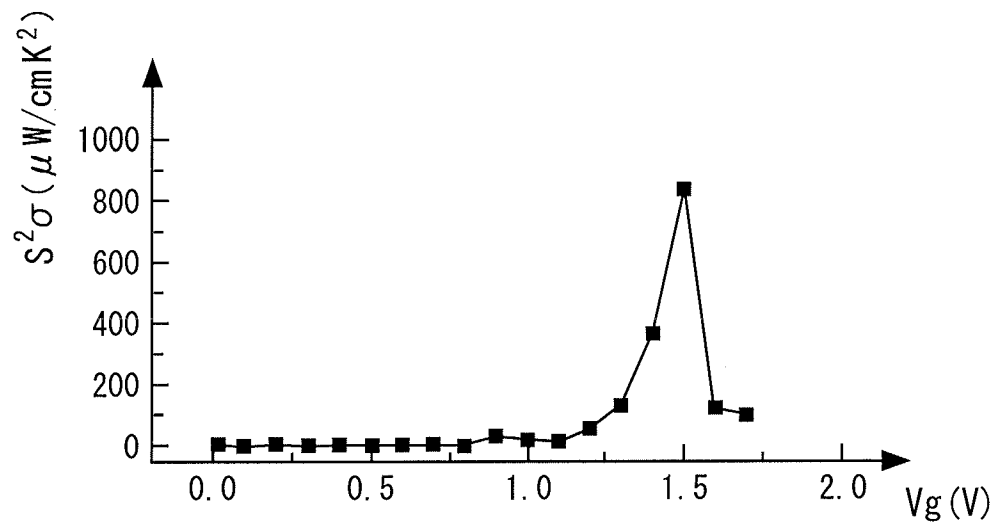
[図9A]



[図9B]



[図9C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/000041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/26(2006.01) i, H01L35/16(2006.01) i

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)

H01L35/00-35/34, H01L29/06, B82Y20/00-40/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X Y	JP 2015-56491 A (Toyota Motor Corp.), 23 March 2015 (23.03.2015), paragraphs [0015] to [0035]; fig. 1 to 5 & US 2015/0069284 A1 paragraphs [0030] to [0050]	1-2, 5 2-4, 6-9
X Y	WO 2008/106732 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION), 12 September 2008 (12.09.2008), column 5, 3rd line from the bottom to column 8, line 28; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-3, 5, 8 2-4, 6-9
Y	BROWN, Patrick R. et al., Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange, ACS NANO, 2014. 06.24, Vol.8, No.6, pp.5863-5872	2-4, 6-9

☒ 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

"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
24 March 2017 (24.03.17)

Date of mailing of the international search report
04 April 2017 (04.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/000041

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BISRI, Satria Zulkarnaen et al., Low Driving Voltage and High Mobility Ambipolar Field-Effect Transistors with PbS Colloidal Nanocrystals, ADVANCED MATERIALS, 2013.08.21, Vol.25, No31, pp.4309-4314	2-4, 6-9
Y	JP 2015-70204 A (Fujifilm Corp.), 13 April 2015 (13.04.2015), paragraphs [0038] to [0101], [0131] to [0161] & WO 2015/045634 A1 & US 2016/0190452 A1 paragraphs [0060] to [0190], [0250] to [0314]	2-4, 6-9
X Y	BISRI Satria Zulkarnaen et al., Thermoelectric Properties of Colloidal Quantum Dot Solids, Dai 63 Kai JSAP Spring Meeting Koen Yokoshu [CD-ROM], ISBN 978-4-86348-555-6, 2016.03.03, p. 100000000-039 (thesis No.20P-W323-9)	1-2, 4 3, 5-9
Y	BISRI Satria Zulkarnaen et al., Very High Seebeck Coefficient in Ultra-Thin-Film of Colloidal Quantum Dot Solids, The 9th International Conference on Quantum Dots [online], [retrieval date 2017.03.24], 2016.05.26, p.281, Internet: <URL: http://www.qd2016.org/download/QD2016Proceedings_compressed.pdf >	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L35/26(2006.01)i, H01L35/16(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01L35/00-35/34, H01L29/06, B82Y20/00-40/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X Y	JP 2015-56491 A（トヨタ自動車株式会社）2015.03.23, 段落[0015]－[0035]及び図1－5 & US 2015/0069284 A1, 段落[0030]－[0050]	1-2, 5 2-4, 6-9
X Y	WO 2008/106732 A1（COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION）2008.09.12, 第5欄下から3行－第8欄28行及びFigs. 1－4 （ファミリーなし）	1-3, 5, 8 2-4, 6-9

☒ 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、一般的技術水準を示すもの	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「L」 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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

24.03.2017

国際調査報告の発送日

04.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安田 雅彦

5 F

9447

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

C (続き) . 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
Y	BROWN, Patrick R. et al., Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange, ACS NANO, 2014.06.24, Vol.8, No.6, pp.5863-5872	2-4, 6-9
Y	BISRI, Satria Zulkarnaen et al., Low Driving Voltage and High Mobility Ambipolar Field-Effect Transistors with PbS Colloidal Nanocrystals, ADVANCED MATERIALS, 2013.08.21, Vol.25, No31, pp.4309-4314	2-4, 6-9
Y	JP 2015-70204 A (富士フイルム株式会社) 2015.04.13, 段落[0038]－[0101], [0131]－[0161] & WO 2015/045634 A1 & US 2016/0190452 A1, 段落[0060]－[0190], [0250]－[0314]	2-4, 6-9
X Y	BISRI Satria Zulkarnaen et al., Thermoelectric Properties of Colloidal Quantum Dot Solids, 第63回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集[CD-ROM], ISBN 978-4-86348-555-6, 2016.03.03, p.100000000-039 (論文 No. 20P-W323-9)	1-2, 4 3, 5-9
Y	BISRI Satria Zulkarnaen et al., Very High Seebeck Coefficient in Ultra-Thin-Film of Colloidal Quantum Dot Solids, The 9th International Conference on Quantum Dots [online], [検索日 2017.03.24], 2016.05.26, p.281, インターネット: <URL: http://www.qd2016.org/download/QD2016Proceedings_compressed.pdf >	1-9