

(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
2017年1月5日(05.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/002935 A1

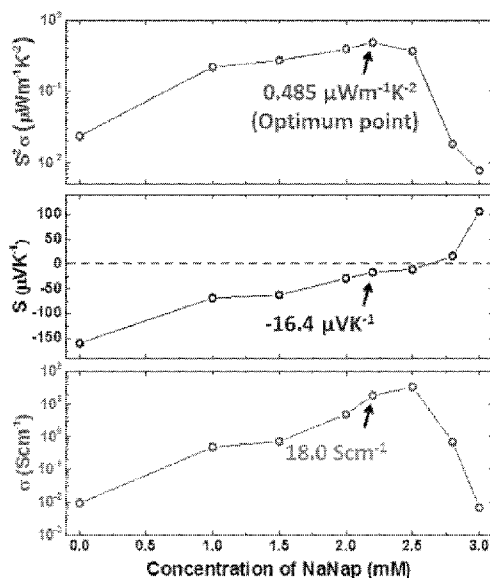
- (51) 国際特許分類:
H01L 35/24 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H01L 35/34 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069495
- (22) 国際出願日: 2016年6月30日(30.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-132427 2015年7月1日(01.07.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: ファン ソンビン(HWANG Sunbin); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 安達千波矢(ADACHI Chihaya); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, KN, KP, KR, 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), ユーロッパ (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).

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR MATERIAL, COMBINATION OF n-TYPE SEMICONDUCTOR MATERIAL AND p-TYPE SEMICONDUCTOR MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING COMPOSITE SEMICONDUCTOR MATERIAL, COMPOSITE SEMICONDUCTOR MATERIAL, AND DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体材料、半導体材料の製造方法、n型半導体材料とp型半導体材料の組み合わせ、複合型半導体材料の製造方法、複合型半導体材料および素子

[図2]



(57) Abstract: The present invention is a semiconductor material containing an electroconductive polymer and a dopant. A semiconductor material causing the type of the semiconductor to be converted according to the concentration of a dopant has a high utility value and is capable of offering new uses.

(57) 要約: 導電性ポリマーとドーパントを含む半導体材料であって、ドーパントの濃度によって半導体の型が転換する半導体材料は、利用価値が高く、新たな利用形態を提供できる。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

半導体材料、半導体材料の製造方法、n型半導体材料とp型半導体材料の組み合わせ、複合型半導体材料の製造方法、複合型半導体材料および素子

技術分野

[0001] 本発明は、半導体材料、半導体材料の製造方法、n型半導体材料とp型半導体材料の組み合わせ、複合型半導体材料の製造方法、複合型半導体材料および素子に関する。

背景技術

[0002] 熱電変換素子は、半導体の両端部に温度勾配を与えると熱起電力が発生されるゼーベック効果を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに変換するエネルギーハーベスティング技術の一つである。こうした熱電変換素子は、各種産業分野で発生する廃熱エネルギーを利用価値の高い電力エネルギーに変換しうるものとして期待が高まっており、その材料の研究が活発に行われている。

一定の熱源から、より大きい熱起電力及び出力を得るためには、多数のp及びn型熱電変換材料を直列に繋ぎモジュール化する必要がある。そしてモジュールを構成するp及びn型材料の熱電変換効率を上昇させるためにはそれぞれに適したキャリアドーピングが必要である。p及びn型材料の熱電特性を向上させるためにはp型材料には電子受容性ドーパント（acceptor、酸化剤）を、n型材料には電子供与性ドーパント（donor、還元剤）を用いてキャリアドーピングする必要がある。このように異なる材料を利用するため、作製プロセスが複雑になる。

従来、熱電変換素子に用いる半導体は無機材料が主流であったが、無機材料は重くて硬いために加工しにくくて応用性に欠けるうえ、高い熱伝導率を有するため一定熱源から大きな温度勾配を得られないという問題がある。そこで、有機材料、なかでも導電性ポリマーを利用することが検討され始めて

いる。しかし、現在報告されている n 型有機熱電変換材料は非常に少なく、p 型材料に比較してその熱電特性及び大気に対する安定性が非常に悪い。例えば、導電性ポリマーについては、非特許文献 1 に、ポリ（ピリジニウムフェニレン）類が n 型半導体の機能を示すことが報告されている。非特許文献 2 には、n 型の導電性ポリマーを用いた有機熱電変換素子について記載されているが、この文献以外には n 型の導電性ポリマーを用いた有機熱電変換素子に関する論文は見当たらない。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 17724-17725

非特許文献2：Ruth A. S. et al., Adv. Mater. 26, 2825, (2014)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、導電性ポリマーの検討が行われているとはいえ、これまでの検討は導電性ポリマーそれ自体の分子構造に主眼が置かれている。このため、特に、導電性ポリマーとドーパントとの間の相互作用やドーパント濃度が及ぼす影響についてはあまり解明されておらず、実用化はほとんど進んでいないのが実情である。

また、キャリア密度制御に使われる既存の方法も、実用面では問題を抱えている。例えば、浸漬時間制御は繊細なキャリア密度制御が難しく、電気化学法は有機材料を金属電極基板に付着させ電圧を印加するが必要があり、その後、熱電材料として利用するには必ず有機材料を金属電極基板から剥がさなければならないという短所がある。さらに、従来のモジュールは、異なる材料及びドーパントからなる p 及び n 型材料を用いているため、モジュール駆動時に p 及び n 型材料の熱膨張率の差からひずみが生じ、接触界面で物理的な亀裂が生じる危険性がある。

[0005] このような状況下において本発明者らは、導電性ポリマーの利用価値を高

めて、新たな利用形態を提供できるようにすることを目的として鋭意検討を重ねた。

課題を解決するための手段

[0006] 鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、導電性ポリマーにドーパントを加えてドーパント濃度を上昇させていくと、ある特定の濃度で、半導体の型がn型かp型の一方から他方へ転換するという、驚くべき知見を得るに至った。そして、こうした特性を利用することにより、利用価値が極めて高く、新たな利用形態を提供できる半導体材料が実現することを見出した。本発明者らは、これらの知見に基づいて、上記の課題を解決する手段として、以下の本発明を提供するに至った。

[0007] [1] 導電性ポリマーとドーパントを含む半導体材料であって、前記ドーパントの濃度によって半導体の型が転換することを特徴とする半導体材料。

[2] 前記ドーパントの濃度をゼロから上昇させて行ったときに、半導体材料の型がp型かn型の一方から他方へ転換する転換点が観測される、[1]に記載の半導体材料。

[3] 転換点よりもドーパント濃度が低い領域においてn型を示し、転換点よりもドーパント濃度が高い領域においてp型を示す、[2]に記載の半導体材料。

[4] 転換点よりもドーパント濃度が低い領域においてp型を示し、転換点よりもドーパント濃度が高い領域においてn型を示す、[2]に記載の半導体材料。

[5] 転換点におけるドーパント濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを0.01mM～10000mMのいずれかの濃度のドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当する、[2]～[4]のいずれか1項に記載の半導体材料。

[0008] [6] 導電性ポリマーにドーパントをドーピングしてn型半導体材料とp型半導体材料を製造する半導体材料の製造方法であって、前記n型半導体材料と前記p型半導体材料で、同じ導電性ポリマーおよび同じドーパントを用い、

前記導電性ポリマーに対する前記ドーパントの濃度を変えることにより、半導体材料の型をn型またはp型に調整することを特徴とする半導体材料の製造方法。

〔7〕 ドーパントの濃度をゼロから上昇させて行ったときに、半導体材料の型がn型からp型へ転換する転換点が観測され、前記n型半導体材料はドーパントの濃度を転換点におけるドーパントの濃度未満にして製造し、前記p型半導体材料はドーパントの濃度を転換点におけるドーパントの濃度超にして製造する、〔6〕に記載の半導体材料の製造方法。

〔8〕 転換点におけるドーパント濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを0.01mM～10000mMのいずれかの濃度のドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当するとき、前記p型半導体材料のドーパントの濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを前記ドーパント溶液の濃度より0.01mM～100mM高い濃度を有するドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当する、〔7〕に記載の半導体材料の製造方法。

〔9〕 ドーパントの濃度をゼロから上昇させて行ったときに、半導体材料の型がp型からn型へ転換する転換点が観測され、前記p型半導体材料はドーパントの濃度を転換点におけるドーパントの濃度未満にして製造し、前記n型半導体材料はドーパントの濃度を転換点におけるドーパントの濃度超にして製造する、〔6〕に記載の半導体材料の製造方法。

〔10〕 転換点におけるドーパント濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを0.01mM～10000mMのいずれかの濃度のドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当するとき、前記n型半導体材料のドーパントの濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを前記ドーパント溶液の濃度より0.01mM～100mMの高い濃度を有するドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当する、〔9〕に記載の半導体材料の

製造方法。

[11] 前記 n 型半導体材料のドーパント濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを特定の濃度のドーパント溶液に 5 分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当するとき、前記 p 型半導体材料のドーパントの濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを前記ドーパント溶液の前記特定の濃度より 0.01 mM ~ 100 mM 高い濃度か 0.01 mM ~ 100 mM 低い濃度を有するドーパント溶液に 5 分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当する、[6] ~ [10] のいずれか 1 項に記載の半導体材料の製造方法。

[12] n 型半導体材料と p 型半導体材料が一体化している [6] ~ [11] のいずれか 1 項に記載の半導体材料の製造方法。

[13] [6] ~ [12] のいずれか 1 項に記載の製造方法で製造した半導体材料。

[0009] [14] n 型半導体材料と p 型半導体材料の組み合わせであって、前記 n 型半導体材料と前記 p 型半導体材料は、いずれも同じ導電性ポリマーと同じドーパントを混合した混合物であり、前記 n 型半導体材料と前記 p 型半導体材料ではドーパントの濃度が異なることを特徴とする、n 型半導体材料と p 型半導体材料の組み合わせ。

[15] 前記 n 型半導体材料と前記 p 型半導体材料が、[6] ~ [12] のいずれか 1 項に記載の方法により製造された n 型半導体材料と p 型半導体材料である [14] に記載の組み合わせ。

[0010] [16] n 型半導体領域と p 型半導体領域を有する複合型半導体材料の製造方法であって、導電性ポリマーを含むポリマー材料にドーパントを接触させて、ポリマー材料中のドーパント濃度を不均一にすることにより、前記 n 型半導体領域と前記 p 型半導体領域を形成することを特徴とする、複合型半導体材料の製造方法。

[17] 前記ポリマー材料の表面の一部をドーパントと接触させる [16] に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔１８〕 前記ポリマー材料の表面の一部に接触させるドーパントの濃度と、前記ポリマー材料の表面の他の部分に接触させるドーパントの濃度を異なる濃度とする〔１６〕に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔１９〕 前記ポリマー材料の表面の一部におけるドーパントとの接触時間と、前記ポリマー材料の表面の他の部分におけるドーパントとの接触時間を異なる長さとする〔１６〕～〔１８〕のいずれか１項に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔２０〕 前記ポリマー材料の全表面をドーパントと接触させて、中心部のドーパント濃度を表面のドーパント濃度よりも低くする〔１６〕に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔２１〕 ドーパントと接触後に、ポリマー材料の中心部を通る１つの軸を切断面が横切らないように前記ポリマー材料を切断して、 n 型半導体領域／ p 型半導体領域／ n 型半導体領域が順に現れる複合型半導体材料か、 p 型半導体領域／ n 型半導体領域／ p 型半導体領域が順に現れる複合型半導体材料を得る〔２０〕に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔２２〕 ドーパントとの接触を、ドーパントを溶解した溶液と前記ポリマー材料を接触させることにより行う〔１６〕～〔２１〕のいずれか１項に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔２３〕 ドーパントとの接触を、ドーパントを溶解した溶液中に前記ポリマー材料を浸漬することにより行う〔１６〕～〔２２〕のいずれか１項に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔２４〕 ドーパントとの接触を、ドーパントを溶解した溶液を前記ポリマー材料に噴霧することにより行う〔１６〕～〔２３〕のいずれか１項に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔２５〕 n 型半導体領域と p 型半導体領域を有する複合型半導体材料の製造方法であって、ドーパントと導電性ポリマーを含むポリマー材料にドーパントを溶解する溶剤を接触させて、前記ポリマー材料中のドーパント濃度を不均一にすることにより、前記 n 型半導体領域と前記 p 型半導体領域を形成

することを特徴とする、複合型半導体材料の製造方法。

〔26〕 前記ポリマー材料の表面の一部を溶剤と接触させる〔25〕に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔27〕 前記ポリマー材料の表面の一部における溶剤との接触時間と、前記ポリマー材料の表面の他の部分における溶剤との接触時間を異なる長さとする〔25〕または〔26〕に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔28〕 前記ポリマー材料の全表面を溶剤と接触させて、中心部のドーパント濃度を表面のドーパント濃度よりも高くする〔25〕に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔29〕 溶剤と接触後に、ポリマー材料の中心部を通る1つの軸を切断面が横切らないように前記ポリマー材料を切断して、n型半導体領域／p型半導体領域／n型半導体領域が順に現れる複合型半導体材料か、p型半導体領域／n型半導体領域／p型半導体領域が順に現れる複合型半導体材料を得る〔28〕に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔30〕 溶剤との接触を、溶剤中に前記ポリマー材料を浸漬することにより行う〔25〕～〔29〕のいずれか1項に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔31〕 溶剤との接触を、溶剤を前記ポリマー材料に噴霧することにより行う〔25〕～〔30〕のいずれか1項に記載の複合型半導体材料の製造方法。

[0011] 〔32〕 ドーパント濃度が低い領域をn型半導体領域とし、ドーパント濃度が高い領域をp型半導体領域とする〔16〕～〔31〕のいずれか1項に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔33〕 ドーパント濃度が低い領域をp型半導体領域とし、ドーパント濃度が高い領域をn型半導体領域とする〔16〕～〔31〕のいずれか1項に記載の複合型半導体材料の製造方法。

〔34〕 〔16〕～〔31〕のいずれか1項に記載の製造方法で製造した複合型半導体材料。

〔35〕 n型半導体領域とp型半導体領域を有する複合型半導体材料であって、前記n型半導体領域と前記p型半導体領域は、いずれも同じ導電性ポリマーと同じドーパントを混合した混合物であり、n型半導体領域とp型半導体領域ではドーパントの濃度が異なる、複合型半導体材料。

〔36〕 ドーパント濃度が低い領域がn型半導体領域であり、ドーパント濃度が高い領域がp型半導体領域である〔35〕に記載の複合型半導体材料。

〔37〕 ドーパント濃度が低い領域がp型半導体領域であり、ドーパント濃度が高い領域がn型半導体領域である〔35〕に記載の複合型半導体材料。

〔38〕 n型半導体領域とp型半導体領域の境界領域において、ドーパント濃度が連続的に変化している〔35〕～〔37〕のいずれか1項に記載の複合型半導体材料。

〔39〕 複合型半導体材料が、一端と、その一端と接していない他端とを含む形状を有する〔35〕～〔38〕のいずれか1項に記載の複合型半導体材料。

〔40〕 前記一端から前記他端に向けてドーパント濃度が連続的に変化している〔39〕に記載の複合型半導体材料。

〔41〕 前記一端から前記他端に向けてドーパント濃度が減少している〔39〕または〔40〕に記載の複合型半導体材料。

〔42〕 前記一端がn型半導体領域に含まれ、前記他端がp型半導体領域に含まれる〔39〕～〔41〕のいずれか1項に記載の複合型半導体材料。

〔43〕 前記一端から前記他端に向けてドーパント濃度が低下した後に上昇している〔39〕または〔41〕に記載の複合型半導体材料。

〔44〕 前記一端から前記他端に向けてドーパント濃度が上昇した後に低下している〔39〕または〔40〕に記載の複合型半導体材料。

〔45〕 前記一端が第1のn型半導体領域に含まれ、前記他端が第2のn型半導体領域に含まれ、前記第1のn型半導体領域と前記第2のn型半導体

領域の間に p 型半導体領域が存在する [39]、[40]、[43] および [44] のいずれか 1 項に記載の複合型半導体材料。

[46] 前記一端が第 1 の p 型半導体領域に含まれ、前記他端が第 2 の p 型半導体領域に含まれ、前記第 1 の p 型半導体領域と前記第 2 の p 型半導体領域の間に n 型半導体領域が存在する [39]、[40]、[43] および [44] のいずれか 1 項に記載の複合型半導体材料。

[47] 複合型半導体材料がフィルム状であって、前記複合型半導体材料の一端がフィルムの一方の表面であり、前記複合型半導体材料の他端がフィルムのもう一方の表面である、[39]～[46] のいずれか 1 項に記載の複合型半導体材料。

[0012] [48] n 型半導体材料と p 型半導体材料を含む素子であって、前記 n 型半導体材料と前記 p 型半導体材料は、いずれも同じ導電性ポリマーと同じドーパントを混合した混合物であり、前記 n 型半導体材料と前記 p 型半導体材料ではドーパントの濃度が異なることを特徴とする素子。

[49] 前記 n 型半導体材料と前記 p 型半導体材料が、[10]～[16] のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造された n 型半導体材料と p 型半導体材料である [48] に記載の素子。

[50] 前記 n 型半導体材料と前記 p 型半導体材料が一体化している [48] または [49] に記載の素子。

[51] 前記 n 型半導体材料と前記 p 型半導体材料が、[16]～[33] のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造された複合型半導体材料である [48]～[50] に記載の素子。

[52] 前記 n 型半導体材料と前記 p 型半導体材料が、[35]～[47] のいずれか 1 項に記載の複合型半導体材料である [48]～[50] に記載の素子。

[53] 前記 n 型半導体材料と前記 p 型半導体材料の少なくとも一方がフィルム状である [48]～[52] のいずれか 1 項に記載の素子。

[54] 熱電変換素子である [48]～[53] のいずれか 1 項に記載の

素子。

[0013] [55] 導電性ポリマーとドーパントを含む半導体材料のドーパント濃度を増加または減少させることにより、n型またはp型の半導体材料の少なくとも一部をp型またはn型へ転換することを含む、半導体材料の製造方法。

[56] 前記半導体材料の少なくとも一部のドーパント濃度を増加させる[55]に記載の半導体材料の製造方法。

[57] ドーパントを溶解させた溶液と前記半導体材料を接触させる[56]に記載の半導体材料の製造方法。

[58] 前記接触が、ドーパントを溶解させた溶液中に前記半導体材料を浸漬するものである[57]に記載の半導体材料の製造方法。

[59] 前記接触が、ドーパントを溶解させた溶液を前記半導体材料の表面に噴霧するものである[57]に記載の半導体材料の製造方法。

[60] 前記半導体材料の少なくとも一部のドーパント濃度を減少させる[55]に記載の半導体材料の製造方法。

[61] ドーパントを溶解する溶剤と前記半導体材料を接触させる[60]に記載の半導体材料の製造方法。

[62] 前記接触が、ドーパントを溶解する溶剤中に前記半導体材料を浸漬するものである[61]に記載の半導体材料の製造方法。

[63] 前記半導体材料がn型半導体材料であり、その少なくとも一部をp型へ転換する[55]～[62]のいずれか1項に記載の半導体材料の製造方法。

[64] 前記半導体材料がn型半導体材料であり、その全体をp型へ転換する[63]に記載の半導体材料の製造方法。

[65] 前記半導体材料がp型半導体材料であり、その少なくとも一部をn型へ転換する[55]～[62]のいずれか1項に記載の半導体材料の製造方法。

[66] 前記半導体材料がp型半導体材料であり、その全体をn型へ転換する[55]に記載の半導体材料の製造方法。

[67] [55] ~ [66] のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造された半導体材料。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、n 型半導体および p 型半導体の両方に用いることや、ドーパント濃度を変えるだけで n 型半導体領域と p 型半導体領域を形成することができ、利用価値が高く、新たな利用形態を提供できる半導体材料を実現しうる。また、本発明の半導体材料の製造方法によれば、このような半導体材料を簡単な工程で効率よく製造することができる。さらに、本発明によれば、軽くて可撓性があり、所望の形状に容易に加工することが可能な素子を、広い分野で実用的に用いることができ、また、新規な電子部品や新規な装置の開発にも貢献できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の素子を適用した熱電変換素子の一例を示す概略断面図である。
[図2]実施例 1 の素子について出力因子 $S^2\sigma$ 、ゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ の N a N a p 濃度依存性を示すグラフである。
[図3]実施例 1 の素子について出力因子 $S^2\sigma$ 、ゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ の温度依存性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限值および上限値として含む範囲を意味する。また、本発明に用いられる化合物の分子内に存在する水素原子の同位体種は特に限定されず、例えば分子内の水素原子がすべて ^1H であってもよいし、一部または全部が ^2H （デューテリウム D）であってもよい。

また、本明細書において「半導体材料」という場合は、その形状は特に制限されず、同じ組成を有するものは形状を問わずにすべて包含される。

本明細書において「フィルム」という場合は、平面上に広げたときに覆う平面の長手方向の長さがフィルムの厚みの10倍以上であるものを意味する。フィルム厚は制限されないが、例えば0.5 nm～5 mmとしたり、0.5 nm～500 nmとしたりすることができる。

[0017] <半導体材料>

本発明の半導体材料は、導電性ポリマーとドーパントを含む半導体材料であって、ドーパントの濃度によって半導体の型が転換することを特徴とするものである。

本発明において「半導体の型」とは、「n型」または「p型」であり、ゼーベック係数Sの符号により判定することができる。本発明では、「正」のゼーベック係数Sを示すものは「p型」とであると判定し、「負」のゼーベック係数Sを示すものは「n型」とであると判定することとする。

ゼーベック係数Sは、ゼーベック電圧を測定して電極温度差で除することにより得ることができる。

本発明の半導体材料は、ドーパントの濃度をゼロから上昇させて行ったときに、半導体材料の型が転換する転換点が観測されるものである。「半導体の型の転換」は、ドーパントの濃度の上昇にともなってn型からp型に転換するものであってもよいし、ドーパントの濃度の上昇にともなってp型からn型の転換するものであってもよい。すなわち、本発明の半導体材料は、転換点よりもドーパント濃度が低い領域においてn型を示し、転換点よりもドーパント濃度が高い領域においてp型を示すものであってもよいし、転換点よりもドーパント濃度が低い領域においてp型を示し、転換点よりもドーパント濃度が高い領域においてn型を示すものであってもよい。以下の説明では、転換点よりもドーパント濃度が低い領域においてn型を示し、転換点よりもドーパント濃度が高い領域においてp型を示す半導体材料、または、そのような導電性ポリマーとドーパントの組み合わせを、「n-p型半導体材料」または「n-p型の組み合わせ」といい、転換点よりもドーパント濃度が低い領域においてp型を示し、転換点よりもドーパント濃度が高い領域に

においてn型を示す半導体材料、またはそのような導電性ポリマーとドーパントの組み合わせを、「p-n型半導体材料」または「p-n型の組み合わせ」ということがある。

[0018] 転換点のドーパント濃度は、特に制限されない。転換点のドーパント濃度は、導電性ポリマーやドーパントの種類に依存し、これらの選択により制御することができる。例えば、ナトリウムナフタレニドのようにキャリアの生成効率が高いドーパントを用いた場合には、転換点は低濃度側になり、キャリアの生成効率が低いドーパントを用いた場合には、転換点は高濃度側になる。逆に言えば、転換点のドーパント濃度が比較的低いものは、ゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ および出力因子 $S^2\sigma$ のドーパント濃度に依存した変化が大きく、転換点のドーパント濃度が比較的高いものは、これらの特性のドーパント濃度に依存した変化が小さい傾向を示す。

転換点におけるドーパント濃度は、ドーパントを含まない導電性ポリマーを0.01mM~10000mMのいずれかの濃度のドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当することが好ましい。本明細書でいうドーパント溶液は、ドーパントを溶解することができる溶媒に溶解した溶液を意味しており、その溶媒は導電性ポリマーを溶解しないものであることが好ましい。浸漬の手順については、後掲の実施例を参照することができる。転換点のドーパント濃度が上記の範囲内であるものは、ドーパントを適度な濃度で用いつつ半導体材料の電気伝導率や出力因子等を精度よく制御することが可能である。また、転換点のドーパント濃度は、上記の範囲で、さらに、その半導体材料に要求される性能に応じた好適な値になるように設計することが好ましい。例えば、上記のように、転換点のドーパント濃度が比較的低いものは、ドーパント濃度が比較的低い領域で電気伝導率や出力因子を効率よく制御することができるため、ドーパントの添加量（不純物濃度）を小さくする必要がある用途に好適に用いることができる。一方、転換点のドーパント濃度が比較的高いものは、ドーパント濃度に依存した電気伝導率や出力因子の変化が小さいため、電気伝導率や出

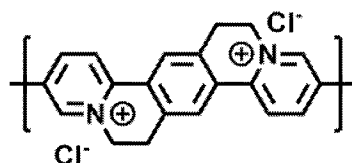
力因子等を精密に制御したり、製品の歩留まりを上げたりすることを重視する場合に有利である。

[0019] 以下において、本発明の半導体材料で用いる導電性ポリマーおよびドーパントについて説明する。ただし、本発明において用いることができる導電性ポリマーおよびドーパントはこれらによって限定的に解釈されるべきものではない。

[0020] [導電性ポリマー]

導電性ポリマーとしては、ポリ（ピリジニウムフェニレン）を好ましく用いることができる。ポリ（ピリジニウムフェニレン）は、下記の構造単位を有するポリマーであり、D. Izuhara, et al., J. Am. Chem. Soc. 131, 1772 4, (2009)に記載される合成法により合成することができる。ポリ（ピリジニウムフェニレン）は、水、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノールなどの極性溶媒に溶解する。

[化1]



また、導電性ポリマーとして、分子鎖の中に共役系を有する共役高分子も用いることができる。共役高分子としては、共役系を有し、環構造が3環以上縮合した縮合多環構造からなる繰り返し単位（I）と、単環の芳香族炭化水素環、単環の芳香族ヘテロ環、またはこれらの環構造を含む縮合環構造からなる繰り返し単位（II）を有するものを好ましく用いることができる。

[0021] （繰り返し単位（I））

繰り返し単位（I）の縮合多環構造は、共役系を有し、環構造が3環以上縮合した縮合多環構造からなる。縮合多環構造は、炭化水素環が3環以上縮合したもの、ヘテロ環が3環以上縮合したもの、炭化水素環とヘテロ環を組

み合わせて3環以上縮合したもののいずれであってもよい。

縮合多環構造を構成する炭化水素環は、芳香族炭化水素環であってもよいし、芳香族以外の炭化水素環であってもよい。炭化水素環の具体例として、ベンゼン環、ベンゾキノン環、シクロペンタジエニルアニオン等の芳香族炭化水素環、シクロペンタジエン環、シクロペンタン環等の脂肪族炭化水素環を挙げることができる。

[0022] 縮合多環構造を構成するヘテロ環は、芳香族ヘテロ環であってもよいし、芳香族以外のヘテロ環であってもよい。ヘテロ環は、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、セレン原子、テルル原子等のヘテロ原子を1種または2種以上含むことが好ましい。ヘテロ環の具体例として、ピロール環、チオフェン環、フラン環、セレノフェン環、テルロフェン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、ピリジン環、ピリドン-2-オン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、セレノピラン環、テルロピラン環等の芳香族ヘテロ環、ピロリジン環、シロール環、パーヒドロシロール環、ピペリジン環、ピベラジン環、モルホリン環等を挙げることができる。繰り返し単位(1)は、これらのヘテロ環を少なくとも1つ有することが好ましい。

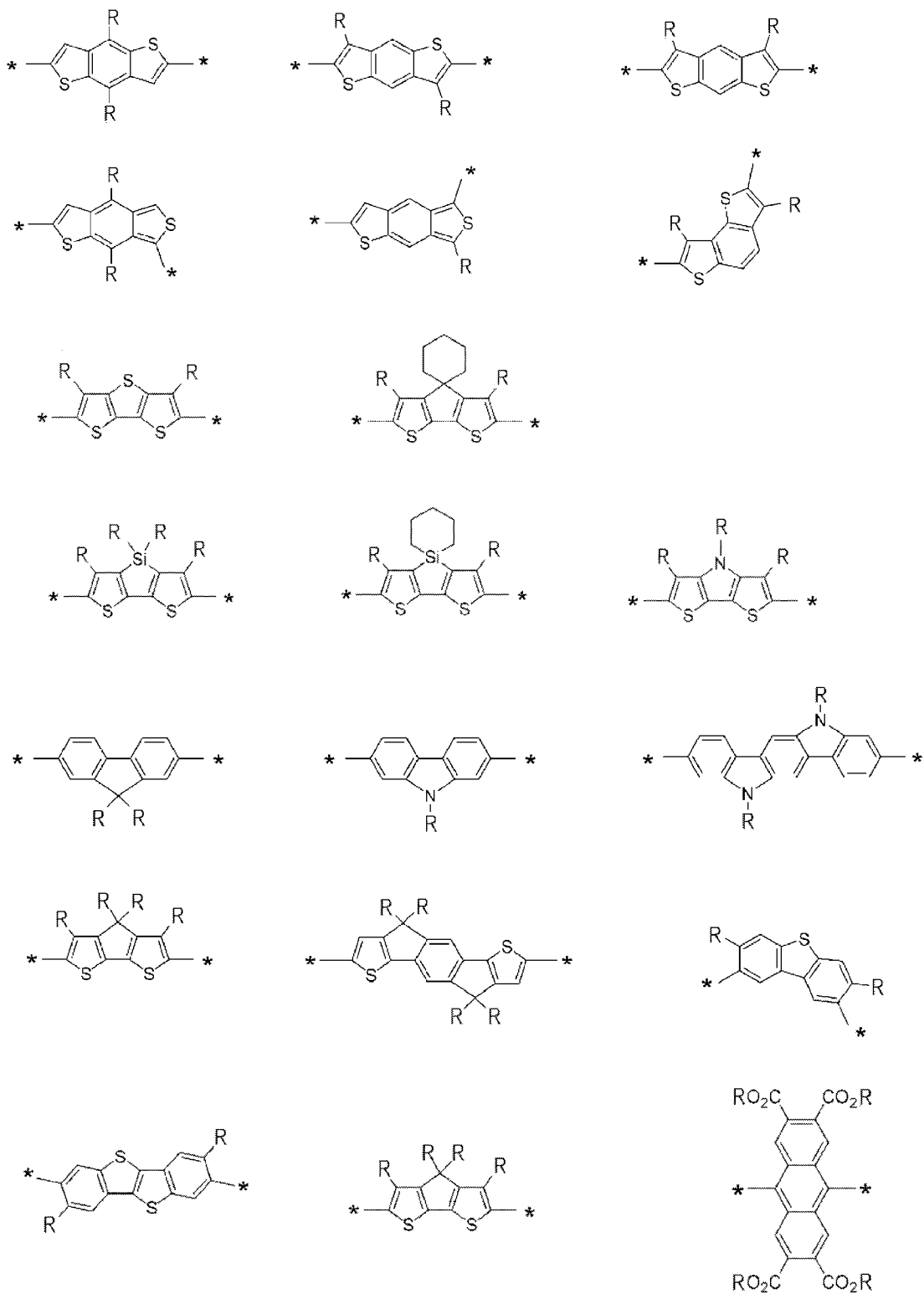
[0023] 繰り返し単位(1)を構成する各環は、中性状態であってもよく、またオニウム塩などのカチオン状態であっても良い。また、繰り返し単位(1)を構成する各環は、置換基で置換されていてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アルコキシアルキレンオキシ基、アルコキシアルキレンオキシアルキル基、クラウンエーテル基、アリール基、フルオロアルキル基、ジアルキルアミノ基等を挙げることができる。これらの置換基がアルキル基を有する場合、その炭素数は、1~14が好ましく、4~10がより好ましい。これらの置換基は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。また、各縮合環構造の末端や置換基に、カルボン酸基、スルホン酸基、水酸基、リン酸基等の親水性基

が導入されていてもよい。を有していてもよい。

[0024] 縮合環構造は、これらの環のうち1種類から構成されていてもよいし、2種類以上が組み合わされて構成されていてもよい。また、共役高分子を構成する繰り返し単位(1)は、全て同じ構造であってもよいし、異なる構造であってもよい。

[0025] 以下において、繰り返し単位(1)の具体例を例示する。下記式において、*は隣接する他の繰り返し単位との連結部位を表し、Rは各々独立に水素原子、炭素数1～15のアルキル基または炭素数1～15のアルコキシ基を表す。

[化2]



(繰返し単位 (I I))

繰返し単位 (I I) は、単環の芳香族炭化水素環、単環の芳香族ヘテロ

環、またはこれらの環構造を含む縮合環構造から構成される。

単環の芳香族炭化水素環の具体例としては、ベンゼン環、シクロペンタジエニルアニオン等を挙げることができる。

単環の芳香族ヘテロ環としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、セレン原子、テルル原子等のヘテロ原子を1種または2種以上含むことが好ましい。芳香族ヘテロ環の具体例として、チオフエン環、ピロール環、フラン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、シロール環、セレノフェン環、テルロフェン環、ピリジン環、ピリドン-2-オン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、セレノピラン環、テルロピラン環等を挙げることができる。

繰り返し単位(B)が縮合環構造からなる場合、縮合環構造は、芳香族炭化水素環が2環以上縮合したもの、芳香族ヘテロ環が2環以上縮合したもの、芳香族炭化水素環と芳香族ヘテロ環が2環以上縮合したもの、さらに、これらの縮合環構造に芳香族以外の炭化水素環および芳香族以外のヘテロ環の少なくとも一方が1環以上縮合したもののいずれであってもよい。縮合環構造を形成しうる環構造として、ベンゼン環、シクロペンタジエン環、チオフエン環、ピロール環、フラン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、シロール環、セレノフェン環、テルロフェン環、ベンゾキノン環、ピリジン環、ピリドン-2-オン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、セレノピラン環、テルロピラン環、ピロリジン-2,5-ジオン環、チアジアゾール環等を挙げることができる。縮合環構造は、これらの環のうち1種類から構成されていてもよいし、2種類以上が組み合わされて構成されていてもよい。

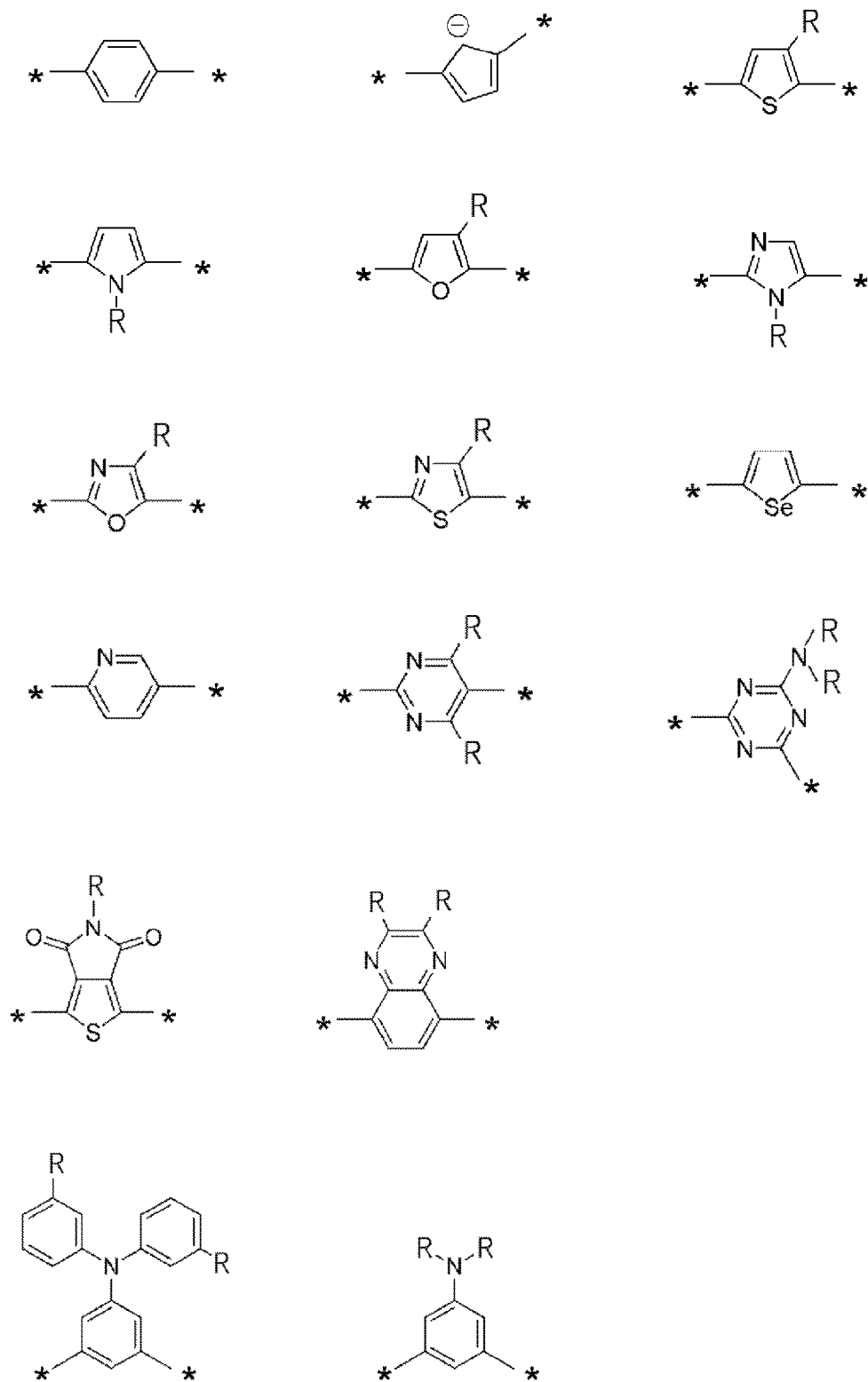
これらのうち、繰り返し単位(11)は、チオフエン環、チオフエン環を含む2環の縮合環構造、ベンゼン環、ベンゼン環を含む2環の縮合環構造であることが好ましい。

繰り返し単位 (I I) を構成する各環は、中性状態であってもよく、またオニウム塩などのカチオン状態であってもよい。また、繰り返し単位 (I I) を構成する各環は置換基で置換されていてもよい。繰り返し単位 (I I) を構成する各環に置換しうる置換基の具体例および好ましい範囲については、繰り返し単位 (I) を構成する各環に置換しうる置換基の具体例および好ましい範囲を参照することができる。

また、共役高分子を構成する繰り返し単位 (I I) は、全て同じ構造であってもよいし、異なる構造であってもよい。

[0026] 以下において、繰り返し単位 (I I) の具体例を例示する。下記式において、*は隣接する他の繰り返し単位との連結部位を表し、Rは各々独立に水素原子、炭素数1～15のアルキル基または炭素数1～15のアルコキシ基を表す。

[化3]

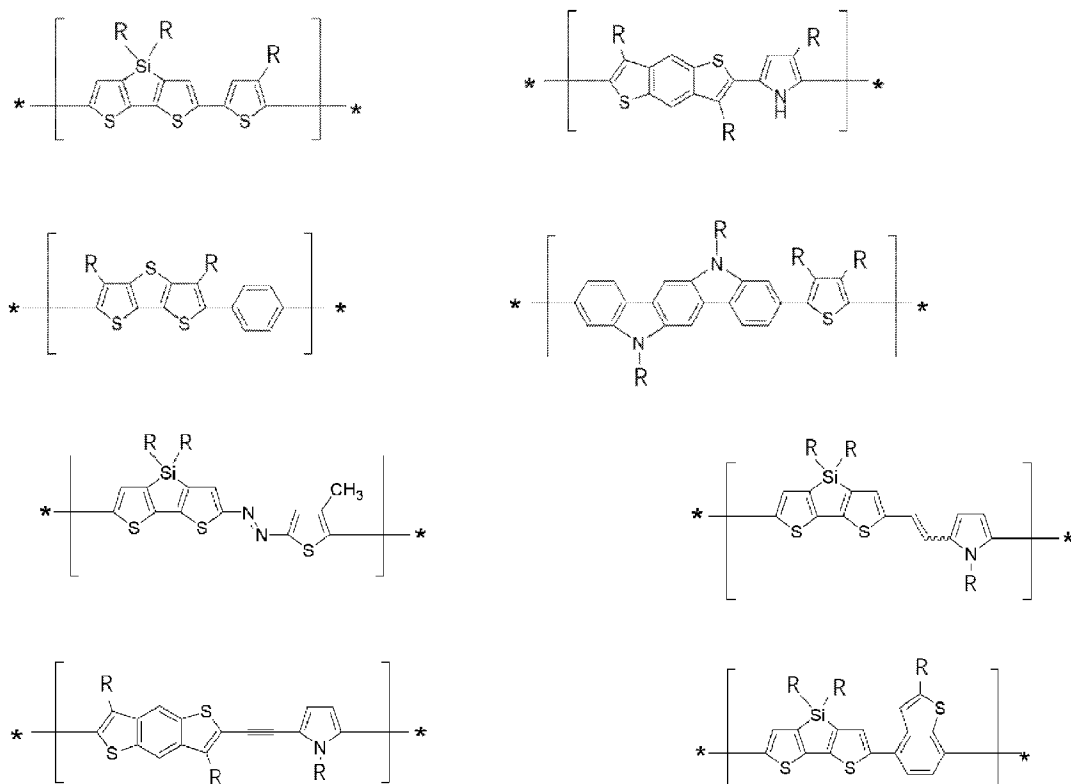


[0027] 導電性ポリマーとして用いる共役高分子は、繰返し単位 (I)、(II) 以外に、他の構造を含んでいてもよい。他の構造は、共役系の構造である

ことが好ましく、例えば、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ （二重結合）、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ （三重結合）、 $-\text{N}=\text{N}-$ （アゾ結合）や、チオフエン系化合物、ピロール系化合物、アニリン系化合物、アセチレン系化合物、フェニレン系化合物、フェニレンビニレン系化合物等の共役系を有する化合物を合成系に追加することで導入される構造が挙げられる。これらの他の構造は、繰り返し単位として導入されていてもよい。

[0028] 以下において、共役高分子の繰り返し単位の具体例を例示する。下記式において、*は隣接する他の繰り返し単位との連結部位を表し、Rは各々独立に水素原子、炭素数1～15のアルキル基または炭素数1～15のアルコキシ基を表す。

[化4]



[0029] 共役高分子の配列形態は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。また、共役高分子における繰り返し単位（I）と繰り返し単位（II）のモル比は、1：1程度であることが好ましい。

共役高分子の分子量は、重量平均分子量で5000以上であることが好ましく、7000～300000であることがより好ましく、8000～100000であることがさらに好ましい。共役高分子の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定することができる。

導電性ポリマーは、上記の共役高分子のみから構成されていてもよいが、共役系の分子構造を有しない非共役高分子を含んでいてもよい。非共役高分子として、ビニル化合物、（メタ）アクリレート化合物、カーボネート化合物、エステル化合物、アミド化合物、イミド化合物、およびシロキサン化合物から選択される少なくとも1種をモノマーとして重合した高分子化合物を用いることができる。非共役高分子は、疎水性であることが好ましく、スルホン酸や水酸基などの親水性基を分子内に有しないことがより好ましい。また、非共役高分子は、溶解度パラメータ（SP値）が11以下であることが好ましい。

[0030] [ドーパント]

ドーパントは、導電性ポリマーに加えたときにキャリアを生成しうるものである。ドーパントとして、ナトリウムナフタレニド（sodium naphthalenide : NaNap）を好ましく用いることができる。

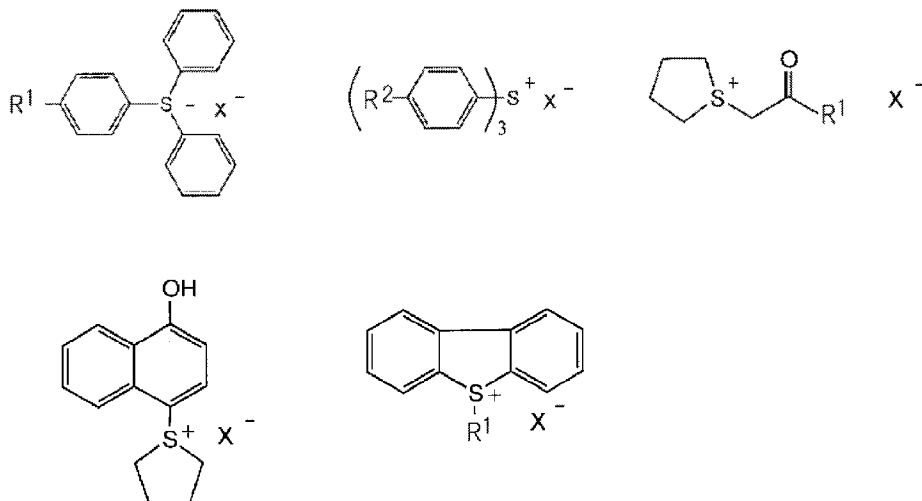
また、この他のドーパントとして、オニウム塩化合物、酸化剤、酸性化合物、電子受容体化合物等を挙げることができる。

ドーパントとして用いるオニウム塩化合物は、活性エネルギー線（放射線、電磁波等）の照射、熱の付与等のエネルギー付与によって酸を発生する化合物（酸発生剤、酸前駆体）であることが好ましい。このようなオニウム塩化合物として、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、カルボニウム塩、ホスホニウム塩等を挙げることができ、なかでも、スルホニウム塩、ヨドニウム塩、アンモニウム塩、カルボニウム塩を好ましく用いることができる。

[0031] 以下において、オニウム塩の具体例を例示する。下記式において、R¹は各々独立に水素原子、炭素数1～15のアルキル基、炭素数1～15のフッ化

アルキル基または炭素数6～18のアリール基を表し、 R^2 は各々独立に水素原子またはハロゲン原子を表し、 X^- は PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_6H_5SO_3^-$ 等の強酸のアニオンを表す。

[化5]



[0032] ドーパントとして用いる酸化剤としては、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 、 IF 等のハロゲン、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 SO_3 等のルイス酸、 $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 MoF_5 、 $MoCl_5$ 、 WF_6 、 WCl_6 、 UF_6 、 $LnCl_3$ ($Ln=La$ 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm などのランタノイド)等の遷移金属化合物を挙げることができ、その他に O_2 、 O_3 、 $XeOF_4$ 、 $(NO_2^+)(SbF_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(BF_4^-)$ 、 FSO_2OOSO_2F 、 $AgClO_4$ 、 H_2IrCl_6 、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 等も用いることができる。

[0033] 酸性化合物としては、ポリリン酸、ヒドロキシ化合物、カルボキシ化合物、又はスルホン酸化合物、プロトン酸等を挙げることができる。プロトン酸には、 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 FSO_3H 、 $ClSO_3H$ 、 CF_3SO_3H 、各種有機酸、アミノ酸等などがある。

電子受容体化合物としては、 $TICNQ$ (テトラシアノキノジメタン)、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、ハロゲン化テトラシアノキノジメタン、1,1-ジシアノビニレン、1,1,2-トリシアノビニレン、ベ

ンゾキノン、ペンタフルオロフェノール、ジシアノフルオレノン、シアノーフルオロアルキルスルホニルフルオレノン、ピリジン、ピラジン、トリアジン、テトラジン、ピリドピラジン、ベンゾチアジアゾール、ヘテロサイクリックチアジアゾール、ポルフィリン、フタロシアニン、ボロンキノレート系化合物、ボロンジケトネート系化合物、ボロンジイソインドメテン系化合物、カルボラン系化合物、その他ホウ素原子含有化合物等を挙げることができる。

[0034] 本発明で用いる導電性ポリマーとドーパントの組合せは、ドーパント濃度を上げることによって転換点が現れるような組み合わせであればよく、特に制限されない。

また、本発明の半導体材料は、導電性ポリマーとドーパントのみから構成されていてもよいし、導電性を有しないポリマーや低分子有機化合物等の、その他の成分を必要に応じて含んでいてもよい。半導体材料がその他の成分を含む場合、半導体材料の全質量に対する導電性ポリマーの割合は、90質量%以上であることが好ましく、99質量%以上であることがより好ましく、99.9質量%以上であることがさらに好ましい。

[0035] <半導体材料の製造方法>

本発明の半導体材料の製造方法は、導電性ポリマーにドーパントをドーピングしてn型半導体材料とp型半導体材料を製造する半導体材料の製造方法であって、n型半導体材料とp型半導体材料とで、同じ導電性ポリマーおよび同じドーパントを用い、且つ、導電性ポリマーに対するドーパントの濃度を変えることにより半導体の型をn型またはp型に調整することを特徴とする。

本発明の半導体材料の製造方法で用いる導電性ポリマー、ドーパント、および必要に応じて添加されるその他の成分の説明と好ましい範囲については、上記の半導体材料における導電性ポリマー、ドーパント、およびその他の成分の説明と好ましい範囲を参照することができる。

本発明の半導体材料の製造方法において、導電性ポリマーにドーパントをドーピングする方法は、マトリックスである導電性ポリマーにドーパントが分散

された状態になる方法であればよく、特に制限されない。具体的には、原料である導電性ポリマーにドーパントを予め混ぜ合わせておく方法や、成形された導電性ポリマーにドーパントを接触させる方法等を挙げることができる。成形された導電性ポリマーにドーパントを接触させる方法の具体的な説明については、下記の複合型半導体材料の製造方法における対応する記載を参照することができる。ただし、この半導体材料の製造方法では、ドーパントに接触させた後の導電性ポリマー中のドーパント濃度は、均一であってもよいし、不均一であってもよいが、均一であることが好ましい。

[0036] 半導体の型の調整は、下記のようにして行うことができる。

まず、予備試験として、その導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが「 $n-p$ 型の組み合わせ」であるか「 $p-n$ 型の組み合わせ」であるかを判定するとともに、半導体の型が転換する転換点を観測する。

具体的には、導電性ポリマーにドーパントを加えて、導電性ポリマーに対するドーパントの濃度をゼロから上昇させていき、それと同時に半導体の型を判定する。半導体の型は、上記のようにゼーベック係数 S の符号により判定することができる。よって、この予備試験では、例えば導電性ポリマーに対するドーパント濃度をゼロから上昇させていくと同時に、その導電性ポリマーにドーパントを加えた組成物のゼーベック係数 S を測定し、ドーパント濃度に依存したゼーベック係数 S の変化を観測する。ここで、ドーパント濃度の上昇に伴ってゼーベック係数 S が大きくなるものは $n-p$ 型の組み合わせであり、ゼーベック係数 S の符号が「負」から「正」へ転換するときのドーパント濃度を転換点と判定する。一方、ドーパント濃度の上昇に伴ってゼーベック係数 S が小さくなるものは、 $p-n$ 型の組み合わせであり、ゼーベック係数 S の符号が「正」から「負」へ転換するときのドーパント濃度を転換点と判定する。

[0037] そして、上記の予備試験で得られた判定結果に基づいた濃度で、導電性ポリマーにドーパントをドーピングすることにより n 型半導体材料と p 型半導体材料を製造する。例えば、 $n-p$ 型の組み合わせであると判定された場合には

、ドーパントの濃度を転換点におけるドーパント濃度未満に設定して導電性ポリマーにドーピングすることにより n 型半導体材料を製造し、ドーパントの濃度を転換点におけるドーパント濃度超に設定して導電性ポリマーにドーピングすることにより p 型半導体材料を製造する。また、p-n 型の組み合わせであると判定された場合には、ドーパントの濃度を転換点におけるドーパント濃度未満に設定して導電性ポリマーにドーピングすることにより p 型半導体材料を製造し、ドーパントの濃度を転換点におけるドーパント濃度超に設定して導電性ポリマーにドーピングすることにより n 型半導体材料を製造する。

[0038] ドーパント濃度は、転換点を指標にして、転換点におけるドーパント濃度未満またはドーパント濃度超というように広い範囲から選択することが可能であるが、転換点におけるドーパント濃度超の範囲からドーパント濃度を選択するに当たっては、より転換点に近いドーパント濃度を選択することが好ましい。これにより、性能が高い n 型半導体材料および p 型半導体材料を得ることができる。具体的には、導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが n-p 型の組み合わせである場合には、p 型半導体材料のドーパントの濃度を、転換点におけるドーパント濃度より 0.01%~10% 高い濃度にすることが好ましく、0.01%~5% 高い濃度にすることがより好ましく、0.1%~1% 高い濃度にすることがさらに好ましい。また、導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが p-n 型の組み合わせである場合には、n 型半導体材料のドーパントの濃度を、転換点におけるドーパントの濃度より 0.01%~10% 高い濃度にすることが好ましく、0.01%~5% 高い濃度にすることがより好ましく、0.1%~1% 高い濃度にすることがさらに好ましい。さらに、n 型半導体材料のドーパント濃度と、p 型半導体材料のドーパント濃度の差は、ドーパント濃度が高い方を基準として 0.01%~99.99% であることが好ましい。

[0039] 転換点におけるドーパント濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを 0.01 mM~10000 mM のいずれかの濃度のドーパント溶液に 5 分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当すると

き、 $n-p$ 型の組み合わせにおける p 型半導体材料のドーパントの濃度は、ドーパントを含まない導電性ポリマーを前記ドーパント溶液の濃度より好ましくは $0.01\text{ mM} \sim 100\text{ mM}$ 高い濃度、より好ましくは $0.01 \sim 10\text{ mM}$ 高い濃度、さらにより好ましくは $0.01\text{ mM} \sim 3.0\text{ mM}$ 高い濃度、さらになお好ましくは $0.01\text{ mM} \sim 1.0\text{ mM}$ 高い濃度を有するドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当することが好ましい。また、 $n-p$ 型の組み合わせにおける n 型半導体材料のドーパント濃度は、ドーパントを含まない導電性ポリマーを特定の濃度 M のドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当するとき、前記 p 型半導体材料のドーパントの濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを前記ドーパント溶液の前記特定の濃度 M より $0.01\text{ mM} \sim 100\text{ mM}$ 高い濃度 $[(M+0.01) \sim (M+100)\text{ mM}]$ を有するドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当することが好ましい。

転換点におけるドーパント濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを $0.01\text{ mM} \sim 10000\text{ mM}$ のいずれかの濃度のドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当するとき、 $p-n$ 型の組み合わせにおける n 型半導体材料のドーパントの濃度は、ドーパントを含まない導電性ポリマーを前記ドーパント溶液の濃度より好ましくは $0.01\text{ mM} \sim 100\text{ mM}$ 高い濃度、より好ましくは $0.01 \sim 10\text{ mM}$ 高い濃度、さらにより好ましくは $0.01\text{ mM} \sim 3.0\text{ mM}$ 高い濃度、さらになお好ましくは $0.01\text{ mM} \sim 1.0\text{ mM}$ 高い濃度を有するドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当することが好ましい。また、 $p-n$ 型の組み合わせにおける p 型半導体材料のドーパント濃度は、ドーパントを含まない導電性ポリマーを特定の濃度 M のドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当するとき、前記 n 型半導体材料のドーパントの濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを前記ドーパント溶液の前記特定

の濃度Mより0.01 mM～100 mM高い濃度 $[(M+0.01) \sim (M+100) \text{ mM}]$ を有するドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当することが好ましい。

なお、上記の説明では、濃度の好ましい範囲を技術的に意義があるように特定するために、浸漬時間を5分に固定して説明を行っているが、実際に採用できる浸漬時間は5分に限定されるものではない。浸漬時間は例えば30秒～2時間の範囲内で選択したり、1分～1時間の範囲内で選択したり、3分～30分の範囲内で選択したりすることも可能である。ドーパント濃度が高いドーパント溶液を用いる場合は、浸漬時間を比較的短くすることが可能であり、逆にドーパント濃度が低いドーパント溶液を用いる場合は、浸漬時間を比較的長くする調整を行うことができる。

また、浸漬を行う際のドーパント溶液の温度も、上記の説明では室温（25℃）を前提にしているが、実際に採用できる温度は室温に限定されるものではない。例えば、1～200℃の範囲内で選択したり、5～150℃の範囲内で選択したり、10～100℃の範囲内で選択したり、15～80℃の範囲内で選択したりすることも可能である。浸漬温度を高くした場合は、ドーパント濃度が比較的低いドーパント溶液を用いたり、浸漬時間を比較的短くしたりする調整を行うことが可能である。逆に浸漬温度を低くした場合は、ドーパント濃度が比較的高いドーパント溶液を用いたり、浸漬時間を比較的長くしたりする調整を行うことが可能である。ドーパント溶液の濃度と温度、浸漬時間については、調整したい半導体材料の種類や性能に応じて適宜総合的に勘案して決定することができる。

[0040] 本発明の半導体材料の製造方法で得られる半導体材料は、n型半導体材料とp型半導体材料が分離して別部材になっているものであってもよいし、n型半導体材料とp型半導体材料が一体化したものであってもよい。n型半導体材料とp型半導体材料が一体化した形態は、n型半導体材料とp型半導体材料を別々に作製し、作製した各半導体材料を接合して一体化することにより形成してもよいし、上記のn型半導体材料とp型半導体材料を製造する工

程で、1つの導電性ポリマーのなかで、その一部がn型半導体材料になり、残りがp型半導体材料になるように、ドーパント濃度に分布を生じさせることで製造してもよい。

[0041] <n型半導体材料とp型半導体材料の組み合わせ>

本発明のn型半導体材料とp型半導体材料の組み合わせは、n型半導体材料とp型半導体材料が、いずれも同じ導電性ポリマーと同じドーパントを混合した混合物であり、且つ、n型半導体材料とp型半導体材料でドーパントの濃度が異なることを特徴とする。

本発明のn型半導体材料とp型半導体材料の組み合わせで用いる導電性ポリマー、ドーパント、および必要に応じて添加されるその他の成分の説明と好ましい範囲については、上記の半導体材料における導電性ポリマー、ドーパント、およびその他の成分の説明と好ましい範囲を参照することができる。n型半導体材料とp型半導体材料のドーパント濃度の好ましい範囲については、上記の半導体材料の製造方法におけるn型半導体材料とp型半導体材料のドーパント濃度の好ましい範囲を参照することができる。

本発明のn型半導体材料とp型半導体材料の組み合わせにおいて、n型半導体材料とp型半導体材料は分離した別々の部材であってもよいし、一体化した1つのものであってもよい。また、n型半導体材料とp型半導体材料の組み合わせは、別々の部材であるn型半導体材料とp型半導体材料の組み合わせであってもよいし、一体化したn型半導体材料とp型半導体材料であってもよいし、一体化したn型半導体材料とp型半導体材料を複数の組み合わせたものであってもよいし、別々の部材であるn型半導体材料およびp型半導体材料の少なくとも一方と、一体化したn型半導体材料とp型半導体材料の1つまたはその複数を組み合わせたものであってもよい。

こうしたn型半導体材料とp型半導体材料の組み合わせを構成する各半導体材料は、例えば上記の半導体材料の製造方法を用いて簡単に製造することができる。

[0042] <複合型半導体材料の製造方法>

本発明で製造する複合型半導体材料は、*n*型半導体領域と*p*型半導体領域を有するものである。以下において、この複合半導体材料を製造する方法として、第1の複合型半導体材料の製造方法および第2の複合型半導体材料の製造方法について説明する。

[0043] [第1の複合型半導体材料の製造方法]

本発明に係る第1の複合型半導体材料の製造方法は、*n*型半導体領域と*p*型半導体領域を有する複合型半導体材料の製造方法であって、導電性ポリマーを含むポリマー材料にドーパントを接触させて、ポリマー材料中のドーパント濃度を不均一にすることにより、*n*型半導体領域と*p*型半導体領域を形成することを特徴とする。

導電性ポリマーを含むポリマー材料にドーパントを接触させると、接触させたドーパントがポリマー材料中に浸透して拡散し、ポリマー材料がドーパントを含んだ状態になる。本発明の複合型半導体材料の製造方法では、こうしたポリマー材料へのドーパントの接触を、ポリマー材料中でドーパント濃度が不均一になるように行う。これにより、ポリマー材料中に、上記の転換点におけるドーパント濃度未満である低濃度領域と、転換点におけるドーパント濃度超である高濃度領域が形成され、各領域により、*n*型半導体領域または*p*型半導体領域を構成することができる。

本発明の複合型半導体材料の製造方法において、ポリマー材料は、導電性ポリマーのみから構成されていてもよいし、必要に応じて、その他の成分を含んでいてもよい。ポリマー材料がその他の成分を含む場合、ポリマー材料の全質量に対する導電性ポリマーの割合は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、99質量%以上であることがさらに好ましい。

ポリマー材料に含まれる導電性ポリマー、必要に応じて添加されるその他の成分、ドーパントの説明と好ましい範囲については、上記の半導体材料における導電性ポリマー、必要に応じて添加されるその他の成分、およびドーパントの説明と好ましい範囲を参照することができる。*n*型半導体領域と*p*

型半導体領域のドーパント濃度の好ましい範囲については、上記の半導体材料の製造方法における n 型半導体材料と p 型半導体材料のドーパント濃度の好ましい範囲を参照することができる。

[0044] ポリマー材料にドーパントを接触させる方法は、ポリマー材料中のドーパント濃度が最終的に不均一になるものであればよい。例えば、ポリマー材料の表面の一部をドーパントと接触させるとともに、これと条件を変えて、ポリマー材料の表面の他の部分をドーパントと接触させる方法を用いることができる。その具体例として、ポリマー材料の表面の一部に接触させるドーパントの濃度と、ポリマー材料の表面の他の部分に接触させるドーパントの濃度を異なる濃度とする方法や、ポリマー材料の表面の一部におけるドーパントとの接触時間と、ポリマー材料の表面の他の部分におけるドーパントとの接触時間を異なる長さとする方法が挙げられる。

接触させるドーパントの濃度を異なる濃度にする方法では、低い濃度でドーパントを接触させた領域付近が低濃度領域になり、高い濃度でドーパントを接触させた領域付近が高濃度領域になる。よって、導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが n - p 型の組み合わせである場合には、低い濃度でドーパントを接触させた領域付近が n 型半導体領域になり、高い濃度でドーパントを接触させた領域付近が p 型半導体領域になる。導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが p - n 型の組み合わせである場合には、これとは逆に、低い濃度でドーパントを接触させた領域付近が p 型半導体領域になり、高い濃度でドーパントを接触させた領域付近が n 型半導体領域になる。

また、ドーパントとの接触時間を異なる長さとする方法では、短い時間でドーパントと接触させた領域付近が低濃度領域になり、長い時間でドーパントと接触させた領域付近が高濃度領域になる。よって、導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが n - p 型の組み合わせである場合には、短い時間でドーパントと接触させた領域付近が n 型半導体領域になり、長い時間でドーパントと接触させた領域付近が p 型半導体領域になる。導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが p - n 型の組み合わせである場合には、これとは逆

に、短い時間でドーパントと接触させた領域付近が p 型半導体領域になり、長い時間でドーパントと接触させた領域付近が n 型半導体領域になる。

[0045] また、ポリマー材料にドーパントを接触させる方法として、ポリマー材料の全表面をドーパントと接触させて、中心部のドーパント濃度を表面のドーパント濃度よりも低くする方法を用いてもよい。この方法では、導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが n - p 型の組み合わせである場合には、ポリマー材料の中心部側の領域が n 型半導体領域になり、表面側の領域が p 型半導体領域になる。導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが p - n 型の組み合わせである場合には、ポリマー材料の中心部側の領域が p 型半導体領域になり、表面側の領域が n 型半導体領域になる。n 型半導体領域と p 型半導体領域の比率は、ポリマー材料に接触させるドーパントの濃度と接触時間により制御することができる。この方法によれば、ドーパントとの接触工程を 1 回行うだけで、n 型半導体領域と p 型半導体領域の両方を形成できるというメリットがある。

こうして表面側と中心部側に n 型または p 型半導体領域が形成されたポリマー材料を、その中心部を通る 1 つの軸を切断面が横切らないように切断すると、n 型半導体領域 / p 型半導体領域 / n 型半導体領域が順に現れるか、p 型半導体領域 / n 型半導体領域 / p 型半導体領域が順に現れ、複合型半導体材料として取扱い性よく用いることができる。ポリマー材料の切断は、例えば平面視で四角形状のフィルムの場合、4 辺の端から特定の長さ分（耳部）だけ切り落とすようにして行うことができる。

[0046] ポリマー材料とドーパントとの接触は、ドーパントをポリマー材料表面に直接供給することで行ってもよいが、ドーパントを溶解した溶液をポリマー材料と接触させることにより行うことが好ましい。これにより、溶液におけるドーパント濃度を変化させることにより、得られる複合型半導体材料の n 型半導体領域および p 型半導体領域のドーパント濃度や占有比を容易に制御することができる。ドーパントを溶解した溶液をポリマー材料と接触させる方法としては、ドーパントを溶解した溶液中にポリマー材料を浸漬する方法

や、ドーパントを溶解した溶液をポリマー材料に噴霧する方法等を挙げることができる。ここで、「浸漬」とは、静置された溶液中にポリマー材料を置くことの他、流れている溶液中や攪拌されている溶液中にポリマー材料を置くことも含む。以下においても、溶液中にポリマー材料や半導体材料を浸漬するといった場合の「浸漬」は、この「浸漬」と同じ意味であることとする。なお、これらの方法を、ポリマー材料の表面の一部をドーパントと接触させる方法に用いる場合には、ポリマー材料の表面の他の部分を覆うマスクを用いることにより、その表面の一部のみを選択的に溶液と接触させることができる。

[0047] [第2の複合型半導体材料の製造方法]

本発明に係る第2の複合型半導体材料の製造方法は、n型半導体領域とp型半導体領域を有する複合型半導体材料の製造方法であって、ドーパントと導電性ポリマーを含むポリマー材料にドーパントを溶解する溶剤を接触させて、ポリマー材料中のドーパント濃度を不均一にすることにより、n型半導体領域とp型半導体領域を形成することを特徴とする。

ドーパントと導電性ポリマーを含むポリマー材料にドーパントを溶解する溶剤を接触させると、ポリマー材料に含まれるドーパントの一部が溶剤中に溶出し、ポリマー材料中のドーパント濃度が不均一になる。これにより、上記の転換点におけるドーパント濃度未満である低濃度領域と、転換点におけるドーパント濃度超である高濃度領域が形成され、各領域により、n型半導体領域またはp型半導体領域を構成することができる。

[0048] 本発明の複合型半導体材料の製造方法において、ポリマー材料は、導電性ポリマーとドーパントのみから構成されていてもよいし、必要に応じて、その他の成分を含んでいてもよい。

ポリマー材料に含まれる導電性ポリマー、ドーパント、および必要に応じて添加されるその他の成分の説明と好ましい範囲については、上記の半導体材料における導電性ポリマー、ドーパント、および必要に応じて添加されるその他の成分の説明と好ましい範囲を参照することができる。n型半導体領

域と p 型半導体領域のドーパント濃度の好ましい範囲については、上記の半導体材料の製造方法における n 型半導体材料と p 型半導体材料のドーパント濃度の好ましい範囲を参照することができる。

[0049] ポリマー材料に溶剤を接触させる方法は、ポリマー材料中のドーパント濃度が最終的に不均一になるものであればよい。例えば、ポリマー材料の表面の一部を溶剤と接触させる方法や、ポリマー材料の表面の一部を溶剤と接触させるとともに、これと条件を変えて、ポリマー材料の表面の他の部分を溶剤と接触させる方法を用いることができる。後者の具体例として、ポリマー材料の表面の一部における溶剤との接触時間と、ポリマー材料の表面の他の部分における溶剤との接触時間を異なる長さとする方法が挙げられる。

ポリマー材料の表面の一部を溶剤と接触させる方法では、溶剤と接触させた領域付近が低濃度領域になり、溶剤と接触させていない領域付近が高濃度領域になる。よって、導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが n - p 型の組み合わせである場合、溶剤と接触させた領域付近が n 型半導体領域になり、溶剤と接触させていない領域付近が p 型半導体領域になる。導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが p - n 型の組み合わせである場合には、これとは逆に、溶剤と接触させた領域付近が p 型半導体領域になり、溶剤と接触させていない領域付近が n 型半導体領域になる。

また、ドーパントとの接触時間を異なる長さとする方法では、長い時間で溶剤と接触させた領域付近が低濃度領域になり、短い時間で溶剤と接触させた領域付近が高濃度領域になる。よって、導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが n - p 型の組み合わせである場合には、長い時間で溶剤と接触させた領域付近が n 型半導体領域になり、短い時間で溶剤と接触させた領域付近が p 型半導体領域になる。導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが p - n 型の組み合わせである場合には、これとは逆に、長い時間で溶剤と接触させた領域付近が p 型半導体領域になり、短い時間で溶剤と接触させた領域付近が n 型半導体領域になる。

[0050] また、ポリマー材料にドーパントを接触させる方法として、ポリマー材料

の全表面を溶剤と接触させて、中心部のドーパント濃度を表面のドーパント濃度よりも高くする方法を用いてもよい。この方法では、導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが $n-p$ 型の組み合わせである場合には、ポリマー材料の表面側の領域が n 型半導体領域になり、中心部側の領域が p 型半導体領域になる。導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが $p-n$ 型の組み合わせである場合には、ポリマー材料の表面側の領域が p 型半導体領域になり、中心部側の領域が n 型半導体領域になる。 n 型半導体領域と p 型半導体領域の比率は、ポリマー材料に接触させる溶剤の種類や接触時間により制御することができる。

こうして表面側と中心部側に n 型または p 型半導体領域が形成されたポリマー材料を、その中心部を通る 1 つの軸を切断面が横切らないように切断すると、 n 型半導体領域/ p 型半導体領域/ n 型半導体領域が順に現れるか、 p 型半導体領域/ n 型半導体領域/ p 型半導体領域が順に現れ、複合型半導体材料として取扱い性よく用いることができる。ポリマー材料の切断は、例えば平面視で四角形状のフィルムの場合、4 辺の端から特定の長さ分（耳部）だけ切り落とすようにして行うことができる。

[0051] ポリマー材料と溶剤との接触は、溶剤中にポリマー材料を浸漬する方法や、溶剤をポリマー材料に噴霧する方法等により行うことができる。ここで、「浸漬」とは、静置された溶剤中にポリマー材料を置くことの他、流れている溶剤中や攪拌されている溶剤中にポリマー材料を置くことも含む。

以下においても、溶剤中にポリマー材料や半導体材料を浸漬するといった場合の「浸漬」は、この「浸漬」と同じ意味であることとする。なお、これらの方法を、ポリマー材料の表面の一部を溶剤と接触させる方法に用いる場合には、ポリマー材料の表面の他の部分を覆うマスクを用いることにより、その表面の一部のみを選択的に溶剤と接触させることができる。

[0052] <複合型半導体材料>

本発明の複合型半導体材料は、 n 型半導体領域と p 型半導体領域を有する複合型半導体材料であって、 n 型半導体領域と p 型半導体領域は、いずれも

同じ導電性ポリマーと同じドーパントを混合した混合物であり、 n 型半導体領域と p 型半導体領域ではドーパントの濃度が異なるものである。

本発明の複合型半導体材料は、 n 型半導体領域と p 型半導体領域で、同じ導電性ポリマーと同じドーパントを用いつつ、ドーパントの濃度は異なっている。言い換えれば、本発明の複合半導体材料は、ドーパント濃度が低い領域とドーパント濃度が高い領域を有しており、それぞれが n 型半導体領域または p 型半導体領域を構成している。ここで、各濃度の領域と各半導体領域との関係は、特に制限されず、ドーパント濃度が低い領域が n 型半導体領域であり、ドーパント濃度が高い領域が p 型半導体領域であってもよいし、ドーパント濃度が低い領域が p 型半導体領域であり、ドーパント濃度が高い領域が n 型半導体領域であってもよい。ここでいうドーパント濃度が低い領域および高い領域は、それぞれ、上記の転換点が観測される導電性ポリマーとドーパントの組み合わせである場合には、転換点におけるドーパント濃度未満の領域（低濃度領域）、転換点におけるドーパント濃度超の領域（高濃度領域）と同義として扱うことができる。そして、導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが $n-p$ 型の組み合わせである場合には、低濃度領域が n 型半導体領域を構成し、高濃度領域が p 型半導体領域を構成する。導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが $p-n$ 型の組み合わせである場合には、低濃度領域が p 型半導体領域を構成し、高濃度領域が n 型半導体領域を構成する。

導電性ポリマー、ドーパント、必要に応じて添加されるその他の成分の説明と好ましい範囲については、上記の半導体材料における導電性ポリマー、ドーパント、必要に応じて添加されるその他の成分の説明と好ましい範囲を参照することができる。 n 型半導体領域と p 型半導体領域のドーパント濃度の好ましい範囲については、上記の半導体材料の製造方法における n 型半導体材料と p 型半導体材料のドーパント濃度の好ましい範囲を参照することができる。

[0053] 本発明の複合型半導体材料は、 n 型半導体領域と p 型半導体領域の境界領

域において、ドーパント濃度が連続的に変化していることが好ましい。こうした複合型半導体材料は、上記の複合型半導体材料の製造方法を用いて容易に製造することができる。

[0054] 複合型半導体材料の形状は、特に制限されず、いかなる形状であってもよいが、一端と、その一端と接していない他端とを含む形状であることが好ましく、フィルム状であって、複合型半導体材料の一端がフィルム的一方の表面であり、複合型半導体材料の他端がフィルムのもう一方の表面であるような形状であることが好ましい。

[0055] また、本発明の複合型半導体材料は、一端と、その一端と接していない他端とを含む形状である場合、一端と他端の間でドーパント濃度が変化していることが好ましく、そのドーパント濃度の変化が連続的であることがより好ましく、さらに、一端と他端の間に、低濃度領域と高濃度領域が交互に存在していることが好ましい。一端と他端の間の好ましいドーパント濃度の変化パターンとして、（１）一端から他端に向けてドーパント濃度が低下しているパターン、（２）一端から他端に向けてドーパント濃度が低下した後に上昇しているパターン、（３）一端から他端に向けてドーパント濃度が上昇した後に低下しているパターンを挙げることができる。（１）のパターンでは、一端側の領域を高濃度領域、他端側の領域を低濃度領域とすることができ、この場合、一端がn型半導体領域に含まれ、他端がp型半導体領域に含まれる形態、もしくは、一端がp型半導体領域に含まれ、他端がn型半導体領域に含まれる形態を得ることができる。（２）のパターンでは、一端側の領域および他端側の領域を高濃度領域とし、中央付近の領域を低濃度領域とすることができる。（３）のパターンでは、一端側の領域および他端側の領域を低濃度領域とし、中央付近の領域を高濃度領域とすることができる。（２）および（３）のパターンでは、一端が第１のn型半導体領域に含まれ、他端が第２のn型半導体領域に含まれ、第１のn型半導体領域と第２のn型半導体領域の間にp型半導体領域が存在する形態、もしくは、一端が第１のp型半導体領域に含まれ、他端が第２のp型半導体領域に含まれ、第１のp型半導

体領域と第2のp型半導体領域の間にn型半導体領域が存在する形態を得ることができる。

[0056] <半導体材料の他の製造方法>

本発明の半導体材料の製造方法は、導電性ポリマーとドーパントを含む半導体材料のドーパント濃度を増加または減少させることにより、n型またはp型の半導体材料の少なくとも一部をp型またはn型へ転換することを特徴とする。

本発明の半導体材料の製造方法では、導電性ポリマーとドーパントを含む半導体材料のドーパント濃度を増加または減少させる。ドーパント濃度を増加または減少させる前の半導体材料は、n型半導体材料であってもよいし、p型半導体材料であってもよいが、ドーパント濃度を増加または減少させることにより半導体の型が転換するものを使用する。具体的には、導電性ポリマーとドーパントの組み合わせが、上記のn-p型またはp-n型の組み合わせである半導体材料を好ましく用いることができる。

ドーパント濃度を増加または減少させる前の半導体材料が、n型半導体材料である場合、その一部をp型に転換してもよいし、全体をp型へ転換してもよい。n型半導体材料がn-p型の組み合わせである場合には、初期のドーパント濃度は転換点におけるドーパント濃度未満になっており、その濃度から転換点におけるドーパント濃度超に濃度を増加させることにより、その少なくとも一部をp型に転換することができる。また、n型半導体材料がp-n型の組み合わせである場合には、初期のドーパント濃度は転換点におけるドーパント濃度超になっており、その濃度から転換点におけるドーパント濃度未満に濃度を減少させることにより、その少なくとも一部をp型に転換することができる。

ドーパント濃度を増加または減少させる前の半導体材料が、p型半導体材料である場合、その一部をn型に転換してもよいし、全体をn型へ転換してもよい。p型半導体材料がn-p型の組み合わせである場合には、初期のドーパント濃度は転換点におけるドーパント濃度超になっており、その濃度か

ら転換点におけるドーパント濃度未満に濃度を減少させることにより、その少なくとも一部をn型に転換することができる。また、p型半導体材料がp-n型の組み合わせである場合には、初期のドーパント濃度は転換点におけるドーパント濃度未満になっており、その濃度から転換点におけるドーパント濃度超に濃度を増加させることにより、その少なくとも一部をn型に転換することができる。

半導体材料のドーパント濃度を増加させる方法としては、ドーパントを溶解させた溶液と半導体材料を接触させる方法を用いることが好ましい。ドーパントを溶解させた溶液を半導体材料と接触させる方法としては、ドーパントを溶解させた溶液中に半導体材料を浸漬する方法や、ドーパントを溶解させた溶液を半導体材料に噴霧する方法等を挙げることができる。

半導体材料のドーパント濃度を減少させる方法としては、ドーパントを溶解する溶剤と半導体材料を接触させる方法を用いることが好ましい。ドーパントを溶解する溶剤を半導体材料と接触させる方法としては、ドーパントを溶解する溶剤中に半導体材料を浸漬する方法や、ドーパントを溶解する溶剤を半導体材料に噴霧する方法等を挙げることができる。

ここで「浸漬」についての説明は、上記の複合体型半導体材料の製造方法における対応する説明を参照することができる。

[0057] <素子>

本発明の素子は、n型半導体材料とp型半導体材料を含む素子であって、n型半導体材料とp型半導体材料は、いずれも同じ導電性ポリマーと同じドーパントを混合した混合物であり、n型半導体材料とp型半導体材料ではドーパントの濃度が異なることを特徴とするものである。

導電性ポリマー、ドーパント、必要に応じて添加されるその他の成分の説明と好ましい範囲については、上記の半導体材料における導電性ポリマー、ドーパント、必要に応じて添加されるその他の成分の説明と好ましい範囲を参照することができる。n型半導体領域とp型半導体領域のドーパント濃度の好ましい範囲については、上記の半導体材料の製造方法におけるn型半導

体材料と p 型半導体材料のドーパント濃度の好ましい範囲を参照することができる。

本発明の素子は、n 型半導体材料と p 型半導体材料が、本発明の半導体材料の製造方法または半導体材料の他の製造方法により製造された n 型半導体材料と p 型半導体材料であることが好ましい。

また、本発明の素子は、n 型半導体材料と p 型半導体材料が一体化していることが好ましく、一体化した n 型半導体材料と p 型半導体材料が、本発明の複合型半導体材料であるか、本発明の複合型半導体材料の製造方法により製造された複合型半導体材料であることがより好ましい。

さらに、本発明の素子は、n 型半導体材料と p 型半導体材料の少なくとも一方がフィルム状であることが好ましい。

本発明の素子は、熱電変換素子として好適に用いることができる。本発明の素子は、n 型半導体材料と p 型半導体材料が導電性ポリマーとドーパントを混合した混合物であるため、軽くて可撓性があり、所望の形状に容易に加工することができる。また、本発明の素子は、n 型半導体材料および p 型半導体材料で同じ導電性ポリマーおよび同じドーパントを用い、各半導体材料で異なるのはドーパント濃度だけであるため、上記のように極めて簡単な工程で製造することができる。このため、本発明の素子を熱電変換素子に適用することにより、多様な分野に利用でき、利用価値の高い熱電変換素子を提供することができる。

図 1 に、本発明を適用した熱電変換素子の一例を示す。

図 1 に示す熱電変換素子は、一对の電極 1、2 と、一对の電極 1、2 の間に設けられた熱電変換層 3 と、これら各部 1、2、3 を支持する基板 4 を有している。熱電変換層 3 は、n 型半導体領域と p 型半導体領域を有しており、n 型半導体領域と p 型半導体領域の各端部が各電極と接するように配設されている。そして、この熱電変換素子では、熱電変換層 3 が、本発明の複合型半導体材料で構成されている。

図 1 は、温度勾配を基板に対して鉛直方向に与える縦型素子の具体例であ

るが、温度勾配を基板に対して水平方向に与える横型素子を採用することもできる。

こうした熱電変換素子において、各半導体領域の両端部間（図中矢印方向）で温度差を生じさせると n 型半導体領域では電子が高温側から低温側に拡散し、p 型半導体領域では正孔が高温側から低温側に拡散して起電力が発生する。これを電極 1、2 を通じて外部に取り出すことにより、電力エネルギーとして利用することができる。

[0058] <熱電材料>

本発明は、水、酸素に対する安定な n 型熱電材料の開発の可能性を大きく広げるものである。

熱電材料はキャリアドーピング(キャリア密度上昇)に従い、電気伝導率(electrical conductivity, σ)の上昇及びゼーベック係数(Seebeck coefficient, S)の減衰(Trade-off)が生じるため、熱電変換素子には最適の変換効率を示すキャリア密度領域がある。従って、従来の研究ではこの最適キャリア密度より p 型において酸化しすぎないように、また、n 型において還元しすぎないようにキャリア密度を制御し、熱電変換材料を作製してきた。

本発明では、キャリア密度の制御(酸化若しくは還元)をドーパントの濃度制御により行うことができるため、従来の方法と比較してキャリア密度の制御をより簡単に行うことができる。さらに本発明により、最適キャリア密度以上にキャリアドーピング(過還元処理)を行い、それに従う n 型有機熱電変換材料の p 型への極性変化現象を見出し、その原理を一般化することで、p 型ポリマー材料も過酸化させることで n 型材料に極性変更可能になる。

大気中で安定な n 型熱電変換材料を作製するには、空気中の酸素及び水と反応し劣化してしまわないように、ドーピングされた n 型材料のフェルミ準位が中性条件で真空準位に対して 5.0 eV 以上、酸性条件で真空準位に対して 5.6 eV 以上深い準位であることが必要とされる。しかしながら、通常、p 型有機材料を酸化させると、フェルミ準位は真空準位に対して深い準位シフトするが、n 型有機材料を還元させるとフェルミ準位は真空準位に対

して浅い準位にシフトする。そのため、ドーピングされた n 型材料の大気安定性は非常に悪く、有機熱電変換材料開発の最も大きな障害となっている。しかしながら本発明で導入された概念を用いれば、p 型ポリマー材料を過酸化させることで n 型材料へ極性を転換し、それに従いフェルミ準位をより深い領域にシフトできるため、従来報告されている p 型ポリマー材料を用いて大気中で安定な n 型有機熱電変換材料の作製が可能となる。

実施例

[0059] 以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

なお、以下の説明において、THF はテトラヒドロフランを表す。濃度単位である M は mol/L を表す。rpm は 1 分間の回転数を表す。

[0060] (実施例 1)

ポリ(ピリジニウムフェニレン) (12.0 mg) を $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (4 mL) に溶解した溶液をガラス基板 (25 mm × 25 mm) 上にスピncórt (1000 rpm、60 秒) することにより、250 ~ 350 nm 厚のフィルムを製膜した。その後、フィルムを 150 °C で 30 分間アニーリングして脱水・乾燥させた。得られたフィルムを、ドナー材料であるナトリウムナフタレニドの脱水 THF 溶液 (ドーパント溶液) に 5 分間浸し、ドーピングを行った。

ここで用いたドーパント溶液は、まず攪拌中のナフタレンと THF の混合物にナトリウムを添加して 1 日攪拌することにより 200 mM 濃度の母液を得て、これを THF で所定の倍率に希釈することにより調製した。ドーパント溶液は、0 mM、1.0 mM、1.5 mM、2.0 mM、2.2 mM、2.5 mM、2.8 mM、3.0 mM の各濃度のものを調製して用いた。

ドーピングが終わったサンプルのフィルム上に、真空蒸着法で 100 nm 厚の Ag 電極を形成することにより、熱電変換素子を完成させた。

得られた各熱電変換素子について、単一素子としての熱電特性評価を行った。

熱電変換素子の性能指数 ZT は下記式により表される。よって、ここではゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ 、出力因子 $S^2 \sigma$ を測定することにより、熱電特性評価を行った。

[0061] [数1]

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

(上式において、 S はゼーベック係数 (V/K)、 σ は電気伝導率 (S/m)、 κ は熱伝導率 (W/mK)、 T は (高温電極温度 + 低温電極温度) / 2 で計算される電極平均温度 (K) を表す。

$S^2 \sigma$ は出力因子 (power factor) と呼ばれる。)

[0062] 具体的には、2つのK-typeの熱電対を用いることで、温度勾配を与えたときの温度、熱起電力を測定し、4本のクロメル線を用いることで4端子電気伝導率測定を行った。すなわち、横型素子における4つの電極中の2つの間に温度勾配を与えて、ゼーベック係数を測定した。

現在有機材料の熱電特性に関する研究・特許などの様々な報告があるが、その熱電特性に関しては信頼性が非常に低い。特に熱起電力を測るための電圧計のInput impedanceに対してサンプルの電極間抵抗 (Output impedance) が大きすぎる場合、熱起電力がoff-set浮遊起電力覆われ、正確なゼーベック係数を見積もることが難しい。そのため、本発明で利用した熱電特性測定系では、電圧計のInput impedanceとサンプルのOutput impedanceの関係及び温度勾配を与えられるサンプルの電極間距離を十分考慮した上、さらに、ゼーベック係数の既知の材料 (クロメル、アルメル、ニッケル、金、銀) などの参照材料のゼーベック係数を測定することで測定系の信頼性を確認した。

以上の全ての作業は窒素環境のグローブボックス内にて大気暴露せずに行った。

[0063] 図2は、各熱電変換素子の調製時に用いたドーパント溶液のドーパント濃

度と、熱電変換素子の 25°C における電気伝導率 σ 、ゼーベック係数 S 、出力因子 $S^2\sigma$ の関係を示すグラフである。図 1 から明らかなように、ドーパント濃度が大きくなるにしたがって電気伝導率 σ は上昇し、ドーパント濃度が 2.5 mM のときに電気伝導率 σ は最大値を計測した。その後、ドーパント濃度が 2.8 mM 、 3.0 mM と大きくなるにしたがって、電気伝導率 σ は下降した。ゼーベック係数 S については、ドーパント濃度が 2.5 mM までは負で n 型を示したが、ドーパント濃度が 2.8 mM 、 3.0 mM のときは正で p 型を示した。これにより、ドーパント溶液のドーパント濃度を大きくすることにより、 n 型から p 型へ変化することが確認された。出力因子 $S^2\sigma$ については、ドーパント濃度が $1.0\sim 2.5\text{ mM}$ にて高い値を計測し、なかでも $2.0\sim 2.5\text{ mM}$ では特に高い値を示した。

図 3 は、ドーパント濃度が 1.0 mM 、 2.0 mM 、 2.5 mM 、 2.8 mM の各ドーパント溶液を用いて調製した熱電変換素子の温度による特性変化を示すグラフである。それぞれ、温度と電気伝導率 σ 、ゼーベック係数 S 、出力因子 $S^2\sigma$ の関係を調べた。いずれの熱電変換素子も、温度上昇に伴って電気伝導率 σ が大きくなったことから、ホッピング伝導由来の特性を示すことが確認された。 2.8 mM のドーパント溶液を用いて調製した熱電変換素子は、温度を上昇してもゼーベック係数 S が正で、 p 型を示した。また、 1.0 mM 、 2.0 mM 、 2.5 mM のドーパント溶液を用いて調製した熱電変換素子は、温度を上昇してもゼーベック係数 S は負で、 n 型を示した。いずれの濃度のドーパント溶液を用いて調製した熱電変換素子も温度上昇に伴ってゼーベック係数 S の絶対値は大きくなった。また、いずれの熱電変換素子も、温度上昇に伴って出力因子 $S^2\sigma$ が大きくなった。特に 2.5 mM のドーパント溶液を用いて調製した熱電変換素子の 100°C における出力因子 $S^2\sigma$ は $0.8\text{ }\mu\text{W}/\text{mK}^2$ であり、 n 型の可溶性導電ポリマーとしては過去に例のない高出力因子を示した。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明の半導体材料は、導電性ポリマーを用いる半導体材料であって、利

用価値が高く、新たな利用形態を提供することができるため、熱電変換素子等の様々な素子において主要な半導体材料として効果的に用いられる。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

符号の説明

- [0065] 1、2 電極
 3 熱電変換層
 4 基板

請求の範囲

- [請求項1] 導電性ポリマーとドーパントを含む半導体材料であって、前記ドーパントの濃度によって半導体の型が転換することを特徴とする半導体材料。
- [請求項2] 前記ドーパントの濃度をゼロから上昇させて行ったときに、半導体材料の型がp型かn型の一方から他方へ転換する転換点が観測される、請求項1に記載の半導体材料。
- [請求項3] 転換点よりもドーパント濃度が低い領域においてn型を示し、転換点よりもドーパント濃度が高い領域においてp型を示す、請求項2に記載の半導体材料。
- [請求項4] 転換点よりもドーパント濃度が低い領域においてp型を示し、転換点よりもドーパント濃度が高い領域においてn型を示す、請求項2に記載の半導体材料。
- [請求項5] 転換点におけるドーパント濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを0.01mM～10000mMのいずれかの濃度のドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当する、請求項2～4のいずれか1項に記載の半導体材料。
- [請求項6] 導電性ポリマーにドーパントをドーブしてn型半導体材料とp型半導体材料を製造する半導体材料の製造方法であって、前記n型半導体材料と前記p型半導体材料で、同じ導電性ポリマーおよび同じドーパントを用い、前記導電性ポリマーに対する前記ドーパントの濃度を変えることにより、半導体材料の型をn型またはp型に調整することを特徴とする半導体材料の製造方法。
- [請求項7] ドーパントの濃度をゼロから上昇させて行ったときに、半導体材料の型がn型からp型へ転換する転換点が観測され、前記n型半導体材料はドーパントの濃度を転換点におけるドーパントの濃度未満にして製造し、前記p型半導体材料はドーパントの濃度を転換点におけるド

ドーパントの濃度超にして製造する、請求項6に記載の半導体材料の製造方法。

[請求項8] 転換点におけるドーパント濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを0.01mM～10000mMのいずれかの濃度のドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当するとき、前記p型半導体材料のドーパントの濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを前記ドーパント溶液の濃度より0.01mM～100mM高い濃度を有するドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当する、請求項7に記載の半導体材料の製造方法。

[請求項9] ドーパントの濃度をゼロから上昇させて行ったときに、半導体材料の型がp型からn型へ転換する転換点が観測され、前記p型半導体材料はドーパントの濃度を転換点におけるドーパントの濃度未満にして製造し、前記n型半導体材料はドーパントの濃度を転換点におけるドーパントの濃度超にして製造する、請求項6に記載の半導体材料の製造方法。

[請求項10] 転換点におけるドーパント濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを0.01mM～10000mMのいずれかの濃度のドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当するとき、前記n型半導体材料のドーパントの濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを前記ドーパント溶液の濃度より0.01mM～100mM高い濃度を有するドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当する、請求項9に記載の半導体材料の製造方法。

[請求項11] 前記n型半導体材料のドーパント濃度が、ドーパントを含まない導電性ポリマーを特定の濃度のドーパント溶液に5分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当するとき、前記p型半導体材料のドーパントの濃度が、ドーパントを含まない導電性ポ

リマーを前記ドーパント溶液の前記特定の濃度より 0.01 mM～100 mM 高い濃度か 0.01 mM～100 mM 低い濃度を有するドーパント溶液に 5 分間浸漬したときの導電性ポリマー表面におけるドーパント濃度に相当する、請求項 6～10 のいずれか 1 項に記載の半導体材料の製造方法。

[請求項12] n 型半導体材料と p 型半導体材料が一体化している請求項 6～11 のいずれか 1 項に記載の半導体材料の製造方法。

[請求項13] 請求項 6～12 のいずれか 1 項に記載の製造方法で製造した半導体材料。

[請求項14] n 型半導体材料と p 型半導体材料の組み合わせであって、前記 n 型半導体材料と前記 p 型半導体材料は、いずれも同じ導電性ポリマーと同じドーパントを混合した混合物であり、前記 n 型半導体材料と前記 p 型半導体材料ではドーパントの濃度が異なることを特徴とする、n 型半導体材料と p 型半導体材料の組み合わせ。

[請求項15] 前記 n 型半導体材料と前記 p 型半導体材料が、請求項 6～12 のいずれか 1 項に記載の方法により製造された n 型半導体材料と p 型半導体材料である請求項 14 に記載の組み合わせ。

[請求項16] n 型半導体領域と p 型半導体領域を有する複合型半導体材料の製造方法であって、導電性ポリマーを含むポリマー材料にドーパントを接触させて、ポリマー材料中のドーパント濃度を不均一にすることにより、前記 n 型半導体領域と前記 p 型半導体領域を形成することを特徴とする、複合型半導体材料の製造方法。

[請求項17] 前記ポリマー材料の表面の一部をドーパントと接触させる請求項 16 に記載の複合型半導体材料の製造方法。

[請求項18] 前記ポリマー材料の表面の一部に接触させるドーパントの濃度と、前記ポリマー材料の表面の他の部分に接触させるドーパントの濃度を異なる濃度とする請求項 16 に記載の複合型半導体材料の製造方法。

[請求項19] 前記ポリマー材料の表面の一部におけるドーパントとの接触時間と

、前記ポリマー材料の表面の他の部分におけるドーパントとの接触時間を異なる長さとする請求項 16～18 のいずれか 1 項に記載の複合型半導体材料の製造方法。

[請求項20] 前記ポリマー材料の全表面をドーパントと接触させて、中心部のドーパント濃度を表面のドーパント濃度よりも低くする請求項 16 に記載の複合型半導体材料の製造方法。

[請求項21] ドーパントと接触後に、ポリマー材料の中心部を通る 1 つの軸を切断面が横切らないように前記ポリマー材料を切断して、n 型半導体領域／p 型半導体領域／n 型半導体領域が順に現れる複合型半導体材料か、p 型半導体領域／n 型半導体領域／p 型半導体領域が順に現れる複合型半導体材料を得る請求項 20 に記載の複合型半導体材料の製造方法。

[請求項22] ドーパントとの接触を、ドーパントを溶解した溶液と前記ポリマー材料を接触させることにより行う請求項 16～21 のいずれか 1 項に記載の複合型半導体材料の製造方法。

[請求項23] ドーパントとの接触を、ドーパントを溶解した溶液中に前記ポリマー材料を浸漬することにより行う請求項 16～22 のいずれか 1 項に記載の複合型半導体材料の製造方法。

[請求項24] ドーパントとの接触を、ドーパントを溶解した溶液を前記ポリマー材料に噴霧することにより行う請求項 16～23 のいずれか 1 項に記載の複合型半導体材料の製造方法。

[請求項25] n 型半導体領域と p 型半導体領域を有する複合型半導体材料の製造方法であって、ドーパントと導電性ポリマーを含むポリマー材料にドーパントを溶解する溶剤を接触させて、前記ポリマー材料中のドーパント濃度を不均一にすることにより、前記 n 型半導体領域と前記 p 型半導体領域を形成することを特徴とする、複合型半導体材料の製造方法。

[請求項26] 前記ポリマー材料の表面の一部を溶剤と接触させる請求項 25 に記

載の複合型半導体材料の製造方法。

- [請求項27] 前記ポリマー材料の表面の一部における溶剤との接触時間と、前記ポリマー材料の表面の他の部分における溶剤との接触時間を異なる長さとする請求項25または26に記載の複合型半導体材料の製造方法。
- [請求項28] 前記ポリマー材料の全表面を溶剤と接触させて、中心部のドーパント濃度を表面のドーパント濃度よりも高くする請求項25に記載の複合型半導体材料の製造方法。
- [請求項29] 溶剤と接触後に、ポリマー材料の中心部を通る1つの軸を切断面が横切らないように前記ポリマー材料を切断して、n型半導体領域／p型半導体領域／n型半導体領域が順に現れる複合型半導体材料か、p型半導体領域／n型半導体領域／p型半導体領域が順に現れる複合型半導体材料を得る請求項28に記載の複合型半導体材料の製造方法。
- [請求項30] 溶剤との接触を、溶剤中に前記ポリマー材料を浸漬することにより行う請求項25～29のいずれか1項に記載の複合型半導体材料の製造方法。
- [請求項31] 溶剤との接触を、溶剤を前記ポリマー材料に噴霧することにより行う請求項25～30のいずれか1項に記載の複合型半導体材料の製造方法。
- [請求項32] ドーパント濃度が低い領域をn型半導体領域とし、ドーパント濃度が高い領域をp型半導体領域とする請求項16～31のいずれか1項に記載の複合型半導体材料の製造方法。
- [請求項33] ドーパント濃度が低い領域をp型半導体領域とし、ドーパント濃度が高い領域をn型半導体領域とする請求項16～31のいずれか1項に記載の複合型半導体材料の製造方法。
- [請求項34] 請求項16～31のいずれか1項に記載の製造方法で製造した複合型半導体材料。
- [請求項35] n型半導体領域とp型半導体領域を有する複合型半導体材料であっ

て、前記 n 型半導体領域と前記 p 型半導体領域は、いずれも同じ導電性ポリマーと同じドーパントを混合した混合物であり、n 型半導体領域と p 型半導体領域ではドーパントの濃度が異なる、複合型半導体材料。

[請求項36] ドーパント濃度が低い領域が n 型半導体領域であり、ドーパント濃度が高い領域が p 型半導体領域である請求項 35 に記載の複合型半導体材料。

[請求項37] ドーパント濃度が低い領域が p 型半導体領域であり、ドーパント濃度が高い領域が n 型半導体領域である請求項 35 に記載の複合型半導体材料。

[請求項38] n 型半導体領域と p 型半導体領域の境界領域において、ドーパント濃度が連続的に変化している請求項 35～37 のいずれか 1 項に記載の複合型半導体材料。

[請求項39] 複合型半導体材料が、一端と、その一端と接していない他端とを含む形状を有する請求項 35～38 のいずれか 1 項に記載の複合型半導体材料。

[請求項40] 前記一端から前記他端に向けてドーパント濃度が連続的に変化している請求項 39 に記載の複合型半導体材料。

[請求項41] 前記一端から前記他端に向けてドーパント濃度が減少している請求項 39 または 40 に記載の複合型半導体材料。

[請求項42] 前記一端が n 型半導体領域に含まれ、前記他端が p 型半導体領域に含まれる請求項 39～41 のいずれか 1 項に記載の複合型半導体材料。

[請求項43] 前記一端から前記他端に向けてドーパント濃度が低下した後に上昇している請求項 39 または 41 に記載の複合型半導体材料。

[請求項44] 前記一端から前記他端に向けてドーパント濃度が上昇した後に低下している請求項 39 または 40 に記載の複合型半導体材料。

[請求項45] 前記一端が第 1 の n 型半導体領域に含まれ、前記他端が第 2 の n 型

半導体領域に含まれ、前記第1のn型半導体領域と前記第2のn型半導体領域の間にp型半導体領域が存在する請求項39、40、43および44のいずれか1項に記載の複合型半導体材料。

[請求項46] 前記一端が第1のp型半導体領域に含まれ、前記他端が第2のp型半導体領域に含まれ、前記第1のp型半導体領域と前記第2のp型半導体領域の間にn型半導体領域が存在する請求項39、40、43および44のいずれか1項に記載の複合型半導体材料。

[請求項47] 複合型半導体材料がフィルム状であって、前記複合型半導体材料の一端がフィルムの一方の表面であり、前記複合型半導体材料の他端がフィルムのもう一方の表面である、請求項39～46のいずれか1項に記載の複合型半導体材料。

[請求項48] n型半導体材料とp型半導体材料を含む素子であって、前記n型半導体材料と前記p型半導体材料は、いずれも同じ導電性ポリマーと同じドーパントを混合した混合物であり、前記n型半導体材料と前記p型半導体材料ではドーパントの濃度が異なることを特徴とする素子。

[請求項49] 前記n型半導体材料と前記p型半導体材料が、請求項10～16のいずれか1項に記載の製造方法により製造されたn型半導体材料とp型半導体材料である請求項48に記載の素子。

[請求項50] 前記n型半導体材料と前記p型半導体材料が一体化している請求項48または49に記載の素子。

[請求項51] 前記n型半導体材料と前記p型半導体材料が、請求項16～33のいずれか1項に記載の製造方法により製造された複合型半導体材料である請求項48～50のいずれか1項に記載の素子。

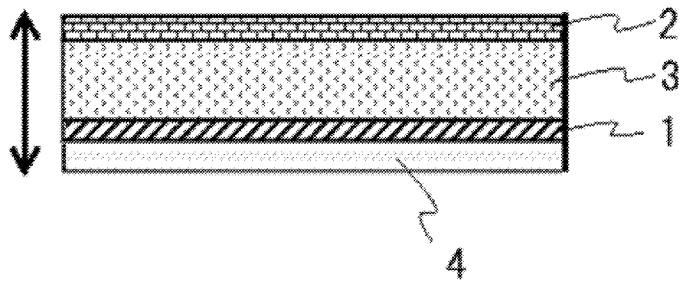
[請求項52] 前記n型半導体材料と前記p型半導体材料が、請求項35～47のいずれか1項に記載の複合型半導体材料である請求項48～50のいずれか1項に記載の素子。

[請求項53] 前記n型半導体材料と前記p型半導体材料の少なくとも一方がフィルム状である請求項48～52のいずれか1項に記載の素子。

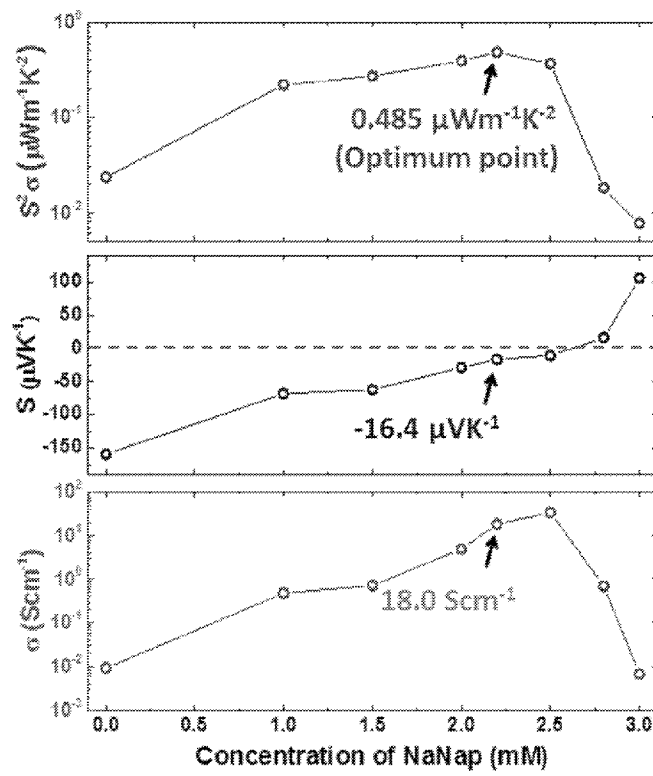
- [請求項54] 熱電変換素子である請求項48～53のいずれか1項に記載の素子。
。
- [請求項55] 導電性ポリマーとドーパントを含む半導体材料のドーパント濃度を増加または減少させることにより、n型またはp型の半導体材料の少なくとも一部をp型またはn型へ転換することを含む、半導体材料の製造方法。
- [請求項56] 前記半導体材料の少なくとも一部のドーパント濃度を増加させる請求項55に記載の半導体材料の製造方法。
- [請求項57] ドーパントを溶解させた溶液と前記半導体材料を接触させる請求項56に記載の半導体材料の製造方法。
- [請求項58] 前記接触が、ドーパントを溶解させた溶液中に前記半導体材料を浸漬するものである請求項57に記載の半導体材料の製造方法。
- [請求項59] 前記接触が、ドーパントを溶解させた溶液を前記半導体材料の表面に噴霧するものである請求項57に記載の半導体材料の製造方法。
- [請求項60] 前記半導体材料の少なくとも一部のドーパント濃度を減少させる請求項55に記載の半導体材料の製造方法。
- [請求項61] ドーパントを溶解する溶剤と前記半導体材料を接触させる請求項60に記載の半導体材料の製造方法。
- [請求項62] 前記接触が、ドーパントを溶解する溶剤中に前記半導体材料を浸漬するものである請求項61に記載の半導体材料の製造方法。
- [請求項63] 前記半導体材料がn型半導体材料であり、その少なくとも一部をp型へ転換する請求項55～62のいずれか1項に記載の半導体材料の製造方法。
- [請求項64] 前記半導体材料がn型半導体材料であり、その全体をp型へ転換する請求項63に記載の半導体材料の製造方法。
- [請求項65] 前記半導体材料がp型半導体材料であり、その少なくとも一部をn型へ転換する請求項55～62のいずれか1項に記載の半導体材料の製造方法。

- [請求項66] 前記半導体材料が p 型半導体材料であり、その全体を n 型へ転換する請求項 55 に記載の半導体材料の製造方法。
- [請求項67] 請求項 55 ～ 66 のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造された半導体材料。

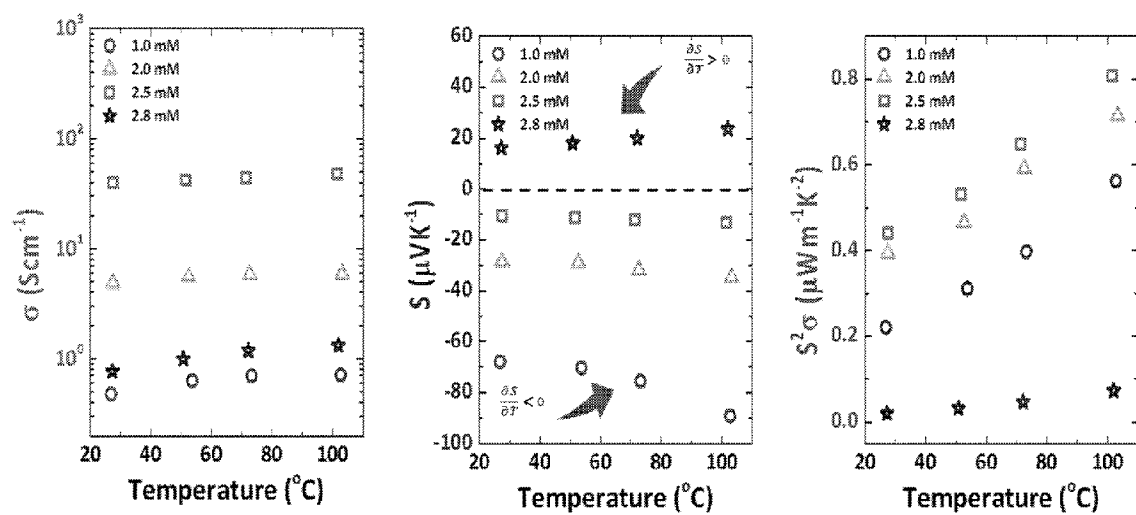
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/24(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i, H01L51/00(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(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)

H01L35/24, C08G61/12, H01L35/34, H01L51/00, H01L51/30, H01L51/40

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/133029 A1 (Nara Institute of Science and Technology), 04 September 2014 (04.09.2014), entire text (Family: none)	1-67
A	JP 53-143180 A (Energy Conversion Devices, Inc.), 13 December 1978 (13.12.1978), page 14, lower left column, line 18 to page 21, upper right column, line 4 & US 4177473 A column 16, line 28 to column 20, line 32	1-67

☐ 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
04 August 2016 (04.08.16)

Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L35/24(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i, H01L51/00(2006.01)i,
H01L51/30(2006.01)i, H01L51/40(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 (IPC))

Int.Cl. H01L35/24, C08G61/12, H01L35/34, H01L51/00, H01L51/30, H01L51/40

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/133029 A1 (国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学) 2014.09.04, 全文 (ファミリーなし)	1-67
A	JP 53-143180 A (エネルギー・コンバージョン・デバイス・インコーポレーテッド) 1978.12.13, 第14頁左下欄第18行-第21頁右上欄第4行 & US 4177473 A, 第16欄第28行-第20欄第32行	1-67

☐ 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

04.08.2016

国際調査報告の発送日

16.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

羽鳥 友哉

5 F

4065

電話番号 03-3581-1101 内線 3516