

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

of L^{A1} , X^{B1} and X^{B3} , and X^{B2} and X^{B3} are respectively separated from each other by one atom or two atoms by means of L^{B1} or L^{B2} ; and X^{C1} and X^{C4} , X^{C2} and X^{C4} , and X^{C3} and X^{C4} are respectively separated from each other by one atom or two atoms by means of L^{C1} , L^{C2} or L^{C3} .

(57) 要約: 電気伝導度、光電流値および外部量子効率が高く、かつ、外部量子効率の面内均一性に優れた半導体膜、光電変換素子、イメージセンサおよび半導体膜の製造方法を提供する。半導体膜は、金属原子を含む半導体量子ドットの集合体と、半導体量子ドットに配位する配位子と、を含み、配位子は、無機ハロゲン化物である第1の配位子と、式(A)～(C)のいずれかで表される第2の配位子と、を含む。 X^{A1} と X^{A2} は L^{A1} によって1原子または2原子隔てられており、 X^{B1} と X^{B3} および X^{B2} と X^{B3} は、それぞれ L^{B1} または L^{B2} によって1原子または2原子隔てられており、 X^{C1} と X^{C4} 、 X^{C2} と X^{C4} および X^{C3} と X^{C4} は、それぞれ、 L^{C1} 、 L^{C2} または L^{C3} によって1原子または2原子隔てられている。

明 細 書

発明の名称：

半導体膜、光電変換素子、イメージセンサおよび半導体膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属原子を含む半導体量子ドットを含む半導体膜、光電変換素子、イメージセンサおよび半導体膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、スマートフォンや監視カメラ、車載カメラ等の領域において、赤外領域の光を検出可能な光検出素子に注目が集まっている。

[0003] 従来より、イメージセンサなどに用いられる光検出素子には、光電変換層の素材としてシリコンウエハを用いたシリコンフォトダイオードが使用されている。しかしながら、シリコンフォトダイオードでは、波長900nm以上の赤外領域では感度が低い。

[0004] また、近赤外光の受光素子として知られるInGaAs系の半導体材料は、高い量子効率を実現するためにはエピタキシャル成長が必要であるなど、非常に高コストなプロセスを必要としていることが課題であり、普及が進んでいない。

[0005] また、近年では、半導体量子ドットについての研究が進められている。非特許文献1には、ZnI₂と3-メルカプトプロピオン酸とで処理されたPbS量子ドットを含む半導体膜を光電変換層として有する太陽電池デバイスについて記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1: Santanu Pradhan, Alexandros Stavrinadis, Shuchi Gupta, Yu Bi, Francesco Di Stasio, and Gerasimos Konstantatos, 「Trap-State Suppressio

n and Improved Charge Transport in
PbS Quantum Dot Solar Cells with
Synergistic Mixed-Ligand Treatment
s」、Small 13, 1700598 (2017)。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者が非特許文献 1 に記載された半導体膜について検討したところ、この半導体膜は、外部量子効率の面内でのばらつきが多いことが分かった。また、電気伝導度、光電流値および外部量子効率についてもさらなる改善の余地があることが分かった。

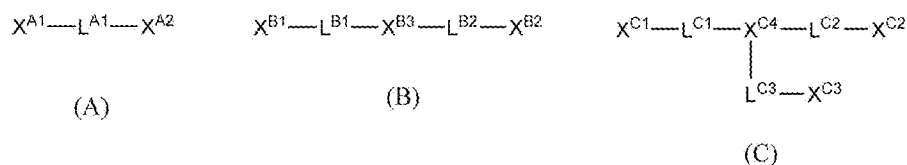
[0008] よって、本発明の目的は、電気伝導度、光電流値および外部量子効率が高く、かつ、外部量子効率の面内均一性に優れた半導体膜、光電変換素子、イメージセンサおよび半導体膜の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者の検討によれば、以下の構成とすることにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。よって、本発明は以下を提供する。

< 1 > 金属原子を含む半導体量子ドットの集合体と、
上記半導体量子ドットに配位する配位子と、を含み、
上記配位子は、無機ハロゲン化物である第 1 の配位子と、式 (A) ~ (C)
) のいずれかで表される第 2 の配位子と、を含む、
半導体膜；

[化1]



式 (A) 中、 $\text{X}^{\text{A}1}$ および $\text{X}^{\text{A}2}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基

、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

L^{A1} は炭化水素基を表し、 X^{A1} と X^{A2} は L^{A1} によって、1原子または2原子隔てられており、

X^{A1} および X^{A2} の一方がチオール基で他方がカルボキシ基の場合は、 X^{A1} と X^{A2} は L^{A1} によって1原子隔てられている；

式(B)中、 X^{B1} および X^{B2} はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

X^{B3} は、S、OまたはNHを表し、

L^{B1} および L^{B2} は、それぞれ独立して炭化水素基を表し、

X^{B1} と X^{B3} は L^{B1} によって、1原子または2原子隔てられており、

X^{B2} と X^{B3} は L^{B2} によって、1原子または2原子隔てられている；

式(C)中、 $X^{C1} \sim X^{C3}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

X^{C4} は、Nを表し、

$L^{C1} \sim L^{C3}$ は、それぞれ独立して炭化水素基を表し、

X^{C1} と X^{C4} は L^{C1} によって、1原子または2原子隔てられており、

X^{C2} と X^{C4} は L^{C2} によって、1原子または2原子隔てられており、

X^{C3} と X^{C4} は L^{C3} によって、1原子または2原子隔てられている。

<2> 上記半導体量子ドットはPb原子を含む、<1>に記載の半導体膜。

<3> 上記第1の配位子は第12族元素および第13族元素から選ばれる少なくとも1種を含む、<1>または<2>に記載の半導体膜。

<4> 上記第1の配位子はZn原子を含む、<1>~<3>のいずれか1つに記載の半導体膜。

<5> 上記第1の配位子はヨウ素原子を含む、<1>~<4>のいずれか

1つに記載の半導体膜。

<6> 上記第2の配位子は、チオグリコール酸、2-アミノエタノール、2-アミノエタンチオール、2-メルカプトエタノール、ジエチレントリアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、(アミノメチル)ホスホン酸およびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種である、<1>~<5>のいずれか1つに記載の半導体膜。

<7> 上記第1の配位子を2種以上含む、<1>~<6>のいずれか1つに記載の半導体膜。

<8> 上記第2の配位子を2種以上含む、<1>~<7>のいずれか1つに記載の半導体膜。

<9> 更に、上記第1の配位子および上記第2の配位子以外の配位子を含む、<1>~<8>のいずれか1つに記載の半導体膜。

<10> <1>~<9>のいずれか1つに記載の半導体膜を含む光電変換素子。

<11> フォトダイオード型の光検出素子である、<10>に記載の光電変換素子。

<12> <10>または<11>に記載の光電変換素子を含むイメージセンサ。

<13> 波長900nm~1600nmの光をセンシングする、<12>に記載のイメージセンサ。

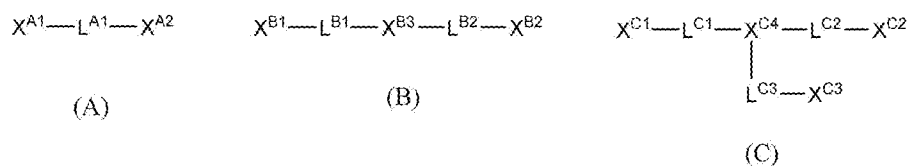
<14> 金属原子を含む半導体量子ドット、上記半導体量子ドットに配位する配位子であって無機ハロゲン化物である第1の配位子および式(A)~(C)のいずれかで表される第2の配位子とは異なる第3の配位子、および、溶剤を含有する半導体量子ドット分散液を基板上に付与して半導体量子ドットの集合体の膜を形成する半導体量子ドット集合体形成工程と、

上記半導体量子ドット集合体形成工程によって形成された上記半導体量子ドットの集合体の膜に対して、無機ハロゲン化物である第1の配位子および溶剤を含む配位子溶液1と、式(A)~(C)のいずれかで表される第2の

配位子および溶剤を含む配位子溶液 2 とを付与するか、または、無機ハロゲン化物である第 1 の配位子、式 (A) ~ (C) のいずれかで表される第 2 の配位子および溶剤を含む配位子溶液 3 を付与して、上記半導体量子ドットに配位する上記第 3 の配位子を上記第 1 の配位子および上記第 2 の配位子に交換する配位子交換工程と、

を含む、半導体膜の製造方法；

[化2]



式 (A) 中、 $\text{X}^{\text{A}1}$ および $\text{X}^{\text{A}2}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

$\text{L}^{\text{A}1}$ は炭化水素基を表し、 $\text{X}^{\text{A}1}$ と $\text{X}^{\text{A}2}$ は $\text{L}^{\text{A}1}$ によって、1 原子または 2 原子隔てられており、

$\text{X}^{\text{A}1}$ および $\text{X}^{\text{A}2}$ の一方がチオール基で他方がカルボキシ基の場合は、 $\text{X}^{\text{A}1}$ と $\text{X}^{\text{A}2}$ は $\text{L}^{\text{A}1}$ によって 1 原子隔てられている；

式 (B) 中、 $\text{X}^{\text{B}1}$ および $\text{X}^{\text{B}2}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

$\text{X}^{\text{B}3}$ は、S、O または NH を表し、

$\text{L}^{\text{B}1}$ および $\text{L}^{\text{B}2}$ は、それぞれ独立して炭化水素基を表し、

$\text{X}^{\text{B}1}$ と $\text{X}^{\text{B}3}$ は $\text{L}^{\text{B}1}$ によって、1 原子または 2 原子隔てられており、

$\text{X}^{\text{B}2}$ と $\text{X}^{\text{B}3}$ は $\text{L}^{\text{B}2}$ によって、1 原子または 2 原子隔てられている；

式 (C) 中、 $\text{X}^{\text{C}1} \sim \text{X}^{\text{C}3}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

、

X^{C4} は、Nを表し、

$L^{C1} \sim L^{C3}$ は、それぞれ独立して炭化水素基を表し、

X^{C1} と X^{C4} は L^{C1} によって、1原子または2原子隔てられており、

X^{C2} と X^{C4} は L^{C2} によって、1原子または2原子隔てられており、

X^{C3} と X^{C4} は L^{C3} によって、1原子または2原子隔てられている。

<15> 更に、上記半導体量子ドットの集合体の膜に非プロトン性溶剤を接触させてリンスするリンス工程を含む、<14>に記載の半導体膜の製造方法。

<16> 上記非プロトン性溶剤が、非プロトン性極性溶剤である、<15>に記載の半導体膜の製造方法。

<17> 上記非プロトン性溶剤が、アセトニトリルおよびアセトンから選ばれる少なくとも1種である、<15>に記載の半導体膜の製造方法。

<18> 上記半導体量子ドット集合体形成工程では、厚さ30nm以上の半導体量子ドットの集合体の膜を形成し、

上記半導体量子ドットに含まれる金属原子に対する上記第2の配位子の錯安定定数 K_1 が6以上である、<14>~<17>のいずれか1つに記載の半導体膜の製造方法。

<19> 上記半導体量子ドットに含まれる金属原子に対する上記第2の配位子の錯安定定数 K_1 が8以上である、<18>に記載の半導体膜の製造方法。

<20> 上記半導体量子ドットはPb原子を含み、

Pb原子に対する上記第2の配位子の錯安定定数 K_1 が6以上である、<18>に記載の半導体膜の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、電気伝導度、光電流値および外部量子効率が高く、かつ、外部量子効率の面内均一性に優れた半導体膜、光電変換素子、イメージセンサおよび半導体膜の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]光検出素子の一実施形態を示す図である。

[図2]試験体1の製造に用いた基板（くし型白金電極を有する基板）を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

本明細書において、「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。

[0013] <半導体膜>

本発明の半導体膜は、

金属原子を含む半導体量子ドットの集合体と、

半導体量子ドットに配位する配位子と、を含み、

配位子は、無機ハロゲン化物である第1の配位子と、式（A）～（C）のいずれかで表される第2の配位子と、を含むことを特徴とする。

[0014] 本発明の半導体膜は、電気伝導度、光電流値および外部量子効率が高く、かつ、外部量子効率の面内均一性に優れている。このような効果が得られる詳細な理由は不明であるが、以下によるものであると推測される。第2の配位子のうち、式（A）で表される配位子（以下、配位子（A）ともいう）においては、 X^{A1} および X^{A2} の部位で半導体量子ドットの金属原子に配位すると推測される。また、式（B）で表される配位子（以下、配位子（B）ともいう）においては、 $X^{B1} \sim X^{B3}$ の部位で半導体量子ドットの金属原子に配位すると推測される。また、式（C）で表される配位子（以下、配位子（C）ともいう）においては、 $X^{C1} \sim X^{C4}$ の部位で半導体量子ドットの金属原子に配位すると推測される。このように、配位子（A）、配位子（B）および配

位子（C）は、いずれも一分子中に半導体量子ドットの金属原子に配位する部位を複数有しているので、半導体量子ドットの金属原子に対してキレート配位すると推測される。このため、半導体量子ドット間の立体障害が小さくなり、半導体量子ドットが緻密に並んで半導体量子ドット間の波動関数の重なりを強めることができると考えられる。そして、本発明においては、半導体量子ドットに配位する配位子として、更に、無機ハロゲン化物である第1の配位子を含むので、第2の配位子が配位していない隙間に第1の配位子が配位すると推測され、半導体量子ドットの表面欠陥を低減することができる。このため、電気伝導度、光電流値、外部量子効率および、外部量子効率の面内均一性を向上させることができたと推測される。

[0015] 以下、本発明の半導体膜についての詳細を説明する。

[0016] （金属原子を含む半導体量子ドットの集合体）

半導体膜は、金属原子を含む半導体量子ドットの集合体を有する。なお、半導体量子ドットの集合体とは、多数（例えば、 $1\mu\text{m}^2$ あたり100個以上）の半導体量子ドットが互いに近接して配置された形態をいう。また、本発明における「半導体」とは、比抵抗値が $10^{-2}\Omega\text{cm}$ 以上 $10^8\Omega\text{cm}$ 以下である物質を意味する。

[0017] 半導体量子ドットは、金属原子を有する半導体粒子である。なお、本発明において、金属原子には、Si原子に代表される半金属原子も含む。半導体量子ドットを構成する半導体量子ドット材料としては、例えば一般的な半導体結晶〔a）ⅢⅤ族半導体、b）ⅢⅤ-ⅢⅤ族、ⅢⅢⅢ-Ⅴ族、またはⅢⅢ-ⅤⅢ族の化合物半導体、c）ⅢⅢ族、ⅢⅢⅢ族、ⅢⅤ族、Ⅴ族、および、ⅤⅢ族元素の内3つ以上の組み合わせからなる化合物半導体〕のナノ粒子（0.5nm以上100nm未満の粒子）が挙げられる。

[0018] 半導体量子ドットは、Pb原子、In原子、Ge原子、Si原子、Cd原子、Zn原子、Hg原子、Al原子、Sn原子およびGa原子から選ばれる少なくとも1種の金属原子を含むものであることが好ましく、Pb原子、In原子、Ge原子およびSi原子から選ばれる少なくとも1種の金属原子を

含むものであることがより好ましく、本発明の効果がより顕著に得られやすいという理由からPb原子を含むものであることが更に好ましい。

[0019] 半導体量子ドットを構成する半導体量子ドット材料の具体例としては、PbS、PbSe、PbSeS、InN、InAs、Ge、InAs、InGaAs、CuInS、CuInSe、CuInGaSe、InSb、HgTe、HgCdTe、Ag₂S、Ag₂Se、Ag₂Te、SnS、SnSe、SnTe、Si、InP等の比較的バンドギャップの狭い半導体材料が挙げられる。なかでも、赤外域の光の吸収係数が大きい、光電流のライフタイムが長い、キャリア移動度が大きい等の理由から、半導体量子ドットはPbSまたはPbSeを含むものであることが好ましく、PbSを含むものであることがより好ましい。

[0020] 半導体量子ドットは、半導体量子ドット材料を核（コア）とし、半導体量子ドット材料を被覆化合物で覆ったコアシェル構造の素材であってもよい。被覆化合物としては、ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnCdS、CdS、GaP等が挙げられる。

[0021] 半導体量子ドットのバンドギャップは、0.5 eV～2.0 eVであることが好ましい。本発明の半導体膜を光検出素子用途、より具体的には光検出素子の光電変換層に適用した場合においては、用途に応じて様々な波長の光検出が可能な光検出素子とすることができる。例えば、赤外域の光を検出可能な光検出素子とすることができる。半導体量子ドットのバンドギャップの上限は1.9 eV以下であることが好ましく、1.8 eV以下であることがより好ましく、1.5 eV以下であることが更に好ましい。半導体量子ドットのバンドギャップの下限は0.6 eV以上であることが好ましく、0.7 eV以上であることがより好ましい。

[0022] 半導体量子ドットの平均粒径は、2 nm～15 nmであることが好ましい。なお、半導体量子ドットの平均粒径は、半導体量子ドット10個の平均粒径をいう。半導体量子ドットの粒径の測定には、透過型電子顕微鏡を用いればよい。

[0023] 一般的に半導体量子ドットは、数 nm～数十 nm までの様々な大きさの粒子を含む。半導体量子ドットでは内在する電子のボーア半径以下の大きさまで半導体量子ドットの平均粒径を小さくすると、量子サイズ効果により半導体量子ドットのバンドギャップが変化する現象が生じる。半導体量子ドットの平均粒径が、15 nm 以下であれば、量子サイズ効果によるバンドギャップの制御を行いやすい。

[0024] 半導体膜の厚みは、特に制限されないが、高い電気伝導性を得る観点から、10 nm～600 nm であることが好ましく、50 nm～600 nm であることがより好ましく、100 nm～600 nm であることが更に好ましく、150 nm～600 nm であることがより一層好ましい。厚みの上限は、550 nm 以下が好ましく、500 nm 以下がより好ましく、450 nm 以下が更に好ましい。

[0025] (配位子)

半導体膜は、半導体量子ドットに配位する配位子を含む。上記配位子は、無機ハロゲン化物である第1の配位子と、式(A)～(C)のいずれかで表される第2の配位子とを含むものである。半導体膜は、第1の配位子を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。また、半導体膜は、第2の配位子を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

[0026] [第1の配位子]

まず、第1の配位子について説明する。第1の配位子は、無機ハロゲン化物である。第1の配位子、すなわち、無機ハロゲン化物に含まれるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられ、高い配位力が得られやすいという理由からヨウ素原子であることが好ましい。

[0027] 第1の配位子、すなわち、無機ハロゲン化物は、第12族元素および第13族元素から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。なかでも、第1の配位子は、Zn原子、In原子およびCd原子から選ばれる金属原子を含む化合物であることが好ましく、Zn原子を含む化合物であることがより

好ましい。無機ハロゲン化物は、容易にイオン化して、半導体量子ドットに配位しやすいという理由から金属原子とハロゲン原子との塩であることが好ましい。

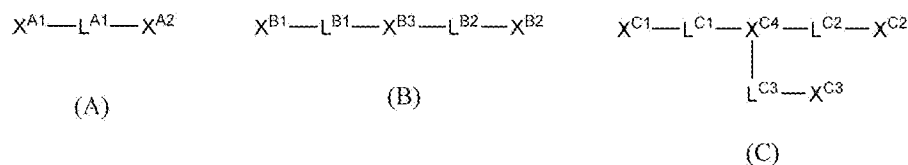
[0028] 第1の配位子の具体例としては、ヨウ化亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、ヨウ化インジウム、臭化インジウム、塩化インジウム、ヨウ化カドミウム、臭化カドミウム、塩化カドミウム、ヨウ化ガリウム、臭化ガリウム、塩化ガリウムなどが挙げられ、ヨウ化亜鉛が特に好ましい。

[0029] なお、第1の配位子については、膜中において、無機ハロゲン化物が半導体量子ドットの表面に配位していることもあれば、ハロゲンイオンと無機イオンとに解離してそれぞれが半導体量子ドットの表面に配位していることもある。具体例を挙げて説明すると、ヨウ化亜鉛の場合は、ヨウ化亜鉛が半導体量子ドットの表面に配位していることもあれば、ヨウ化亜鉛がヨウ素イオンと亜鉛イオンとに解離してそれぞれが半導体量子ドットの表面に配位していることもある。

[0030] [第2の配位子]

次に、第2の配位子について説明する。第2の配位子は、式(A)～(C)のいずれかで表される配位子である。半導体膜の電気伝導度、光電流値および外部量子効率をより高めやすいという理由から、第2の配位子は、式(A)で表される配位子であることが好ましい。式(A)で表される配位子は比較的低分子量の化合物であり、両末端に半導体量子ドットの金属原子に配位する部位を有しているので、半導体量子ドットの金属原子に対してキレート配位しやすく、さらには、半導体量子ドット間の立体障害をより小さくできると推測される。

[化3]



式(A)中、 $\text{X}^{\text{A}1}$ および $\text{X}^{\text{A}2}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基

、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

L^{A1} は炭化水素基を表し、 X^{A1} と X^{A2} は L^{A1} によって、1原子または2原子隔てられており、

X^{A1} および X^{A2} の一方がチオール基で他方がカルボキシ基の場合は、 X^{A1} と X^{A2} は L^{A1} によって1原子隔てられている；

式(B)中、 X^{B1} および X^{B2} はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

X^{B3} は、S、OまたはNHを表し、

L^{B1} および L^{B2} は、それぞれ独立して炭化水素基を表し、

X^{B1} と X^{B3} は L^{B1} によって、1原子または2原子隔てられており、

X^{B2} と X^{B3} は L^{B2} によって、1原子または2原子隔てられている；

式(C)中、 $X^{C1} \sim X^{C3}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

X^{C4} は、Nを表し、

$L^{C1} \sim L^{C3}$ は、それぞれ独立して炭化水素基を表し、

X^{C1} と X^{C4} は L^{C1} によって、1原子または2原子隔てられており、

X^{C2} と X^{C4} は L^{C2} によって、1原子または2原子隔てられており、

X^{C3} と X^{C4} は L^{C3} によって、1原子または2原子隔てられている。

[0031] X^{A1} 、 X^{A2} 、 X^{B1} 、 X^{B2} 、 X^{C1} 、 X^{C2} および X^{C3} が表すアミノ基には、 $-NH_2$ に限定されず、置換アミノ基および環状アミノ基も含まれる。置換アミノ基としては、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアリーールアミノ基、ジアリーールアミノ基、アルキルアリーールアミノ基などが挙げられる。これらの基が表すアミノ基としては、 $-NH_2$ 、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基が好ましく、 $-NH_2$ であることがより好ましい。

[0032] 式(A)において、 X^{A1} および X^{A2} の少なくとも一方は、チオール基、ア

ミノ基、ヒドロキシ基またはカルボキシ基であることが好ましく、チオール基であることがより好ましい。 X^{A1} と X^{A2} の好ましい組み合わせとしては、 X^{A1} および X^{A2} の一方がチオール基で、他方がチオール基、アミノ基、ヒドロキシ基またはカルボキシ基である組み合わせ、 X^{A1} および X^{A2} の一方がアミノ基で、他方がヒドロキシ基またはカルボキシ基である組み合わせなどが挙げられる。なかでも、量子ドット表面への配位力が高く、表面欠陥を低減しやすいという理由から、 X^{A1} および X^{A2} の一方がチオール基であることが望ましく、他方がチオール基、アミノ基、ヒドロキシ基またはカルボキシ基である組み合わせが好ましい。

[0033] 式(A)において、 X^{A1} は、 X^{A2} とは異なる基であることも好ましい。この態様によれば半導体量子ドットに対してより強固に配位しやすくなり、電気伝導度、光電流値、外部量子効率および、外部量子効率の面内均一性をより向上させることができる。さらには膜剥がれなどの発生も抑制しやすい。

[0034] 式(B)において、 X^{B1} および X^{B2} の少なくとも一方は、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基であることが好ましく、アミノ基であることがより好ましい。 X^{B3} は、S、OまたはNHを表し、OまたはNHであることが好ましく、NHであることがより好ましい。

[0035] 式(C)において、 $X^{C1} \sim X^{C3}$ の少なくとも一つは、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基であることが好ましく、アミノ基であることがより好ましい。

[0036] L^{A1} 、 L^{B1} 、 L^{B2} 、 L^{C1} 、 L^{C2} および L^{C3} が表す炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基であることが好ましい。脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってもよく、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよい。炭化水素基の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより一層好ましく、1または2が特に好ましい。炭化水素基の具体例としては、アルキレン基、アルケニレン基、エチニレン基が挙げられる。

[0037] アルキレン基は、直鎖アルキレン基、分岐アルキレン基および環状アルキレン基が挙げられ、直鎖アルキレン基または分岐アルキレン基であることが

好ましく、直鎖アルキレン基であることがより好ましい。アルケニレン基は、直鎖アルケニレン基、分岐アルケニレン基および環状アルケニレン基が挙げられ、直鎖アルケニレン基または分岐アルケニレン基であることが好ましく、直鎖アルケニレン基であることがより好ましい。アルキレン基およびアルケニレン基はさらに置換基を有していてもよい。置換基は、原子数1以上10以下の基であることが好ましい。原子数1以上10以下の基の好ましい具体例としては、炭素数1～3のアルキル基〔メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基〕、炭素数2～3のアルケニル基〔エテニル基およびプロペニル基〕、炭素数2～4のアルキニル基〔エチニル基、プロピニル基等〕、シクロプロピル基、炭素数1～2のアルコキシ基〔メトキシ基およびエトキシ基〕、炭素数2～3のアシル基〔アセチル基およびプロピオニル基〕、炭素数2～3のアルコキシカルボニル基〔メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基〕、炭素数2のアシルオキシ基〔アセチルオキシ基〕、炭素数2のアシルアミノ基〔アセチルアミノ基〕、炭素数1～3のヒドロキシアルキル基〔ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基〕、アルデヒド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、カルバモイル基、シアノ基、イソシアネート基、チオール基、ニトロ基、ニトロキシ基、イソチオシアネート基、シアネート基、チオシアネート基、アセトキシ基、アセトアミド基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、ホルムアミド基、スルファミノ基、スルフィノ基、スルファモイル基、ホスホノ基、アセチル基、ハロゲン原子、アルカリ金属原子等が挙げられる。

[0038] 式(A)において、 X^{A1} と X^{A2} は L^{A1} によって、1原子または2原子隔てられており、 X^{A1} および X^{A2} の一方がチオール基で他方がカルボキシ基の場合は、 X^{A1} と X^{A2} は L^{A1} によって1原子隔てられている。

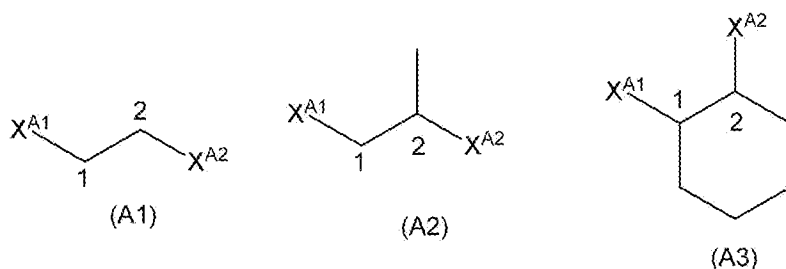
[0039] 式(B)において、 X^{B1} と X^{B3} は L^{B1} によって、1原子または2原子隔てられており、 X^{B2} と X^{B3} は L^{B2} によって、1原子または2原子隔てられている。

[0040] 式(C)において、 X^{C1} と X^{C4} は L^{C1} によって、1原子または2原子隔て

られており、 X^{C2} と X^{C4} は L^{C2} によって、1原子または2原子隔てられており、 X^{C3} と X^{C4} は L^{C3} によって、1原子または2原子隔てられている。

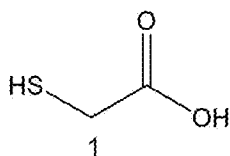
[0041] なお、 X^{A1} と X^{A2} は L^{A1} によって、1原子または2原子隔てられているとは、 X^{A1} と X^{A2} とをつなぐ最短距離の分子鎖を構成する原子の数が1または2個であることを意味する。例えば、下記式(A1)～(A3)のいずれにおいても、 X^{A1} と X^{A2} とが2原子隔てられている。以下の構造式に付記した数字は、 X^{A1} と X^{A2} とをつなぐ最短距離の分子鎖を構成する原子の配列の順番を表している。

[化4]



[0042] 具体的化合物を挙げて説明すると、チオグリコール酸は、 X^{A1} に相当する部位がチオール基で、 X^{A2} に相当する部位がカルボキシ基で、 L^{A1} に相当する部位がメチレン基である構造の化合物である（下記構造の化合物）。チオグリコール酸においては、 X^{A1} （チオール基）と X^{A2} （カルボキシ基）とが L^{A1} （メチレン基）によって1原子隔てられている。

[化5]



[0043] X^{B1} と X^{B3} は L^{B1} によって、1原子または2原子隔てられていること、 X^{B2} と X^{B3} は L^{B2} によって、1原子または2原子隔てられていること、 X^{C1} と X^{C4} は L^{C1} によって、1原子または2原子隔てられていること、 X^{C2} と X^{C4} は L^{C2} によって、1原子または2原子隔てられていること、 X^{C3} と X^{C4} は L

^{c3}によって、1原子または2原子隔てられていることの意味についても上記と同様である。

[0044] 第2の配位子の具体例としては、チオグリコール酸、2-アミノエタノール、2-アミノエタンチオール、2-メルカプトエタノール、グリコール酸、ジエチレントリアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、1-チオグリセロール、ジメルカプロール、エチレンジアミン、エチレングリコール、アミノスルホン酸、グリシン、(アミノメチル)ホスホン酸、グアニジン、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエチル)アミノエタノール、ホモセリン、システイン、チオリンゴ酸、リンゴ酸、酒石酸およびこれらの誘導体が挙げられる。なかでも、本発明の効果がより顕著に得られやすいという理由からチオグリコール酸、2-アミノエタノール、2-メルカプトエタノールおよび2-アミノエタンチオールが好ましく、チオグリコール酸がより好ましい。

[0045] 半導体量子ドットに含まれる金属原子に対する第2の配位子の錯安定定数 K_1 は6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましく、9以上であることが更に好ましい。上記錯安定定数 K_1 が6以上であれば、半導体量子ドットと第2の配位子との結合の強さを高めることができる。このため、半導体量子ドットからの第2の配位子の剥離などを抑制でき、その結果、電気伝導度、光電流値、外部量子効率、外部量子効率の面内均一性などをより向上させることができる。

[0046] 錯安定定数 K_1 とは、配位子と配位結合の対象となる金属原子との関係で定まる定数であり、下記式(b)により表される。

[0047] 錯安定定数 $K_1 = [ML] / ([M] \cdot [L]) \quad \dots (b)$

式(b)において、 $[ML]$ は、金属原子と配位子が結合した錯体のモル濃度を表し、 $[M]$ は配位結合に寄与する金属原子のモル濃度を表し、 $[L]$ は配位子のモル濃度を表す。

[0048] 実際には一つの金属原子に複数の配位子が配位する場合もあるが、本発明では、一つの金属原子に一つの配位子分子が配位する場合の式(b)で表さ

れる錯安定定数 K_1 を、配位結合の強さの指標として規定する。

[0049] 配位子と金属原子との間の錯安定定数 K_1 の求め方としては、分光法、磁気共鳴分光法、ポテンシオメトリー、溶解度測定、クロマトグラフィー、カロリメトリー、凝固点測定、蒸気圧測定、緩和測定、粘度測定、表面張力測定等がある。本発明では様々な手法や研究機関からの結果がまとめられた、`Sc-Databese ver. 5.85 (Academic Software)` (2010)を使用することで、錯安定定数 K_1 を定めた。錯安定定数 K_1 が`Sc-Databese ver. 5.85`に無い場合には、`A. E. Martell`と`R. M. Smith`著、`Critical Stability Constants`に記載の値を用いる。`Critical Stability Constants`にも錯安定定数 K_1 が記載されていない場合は、既述の測定方法を用いるか、錯安定定数 K_1 を計算するプログラムPKAS法 (`A. E. Martell`ら著、`The Determination and Use of Stability Constants`, `VCH (1988)`)を用いて、錯安定定数 K_1 を算出する。

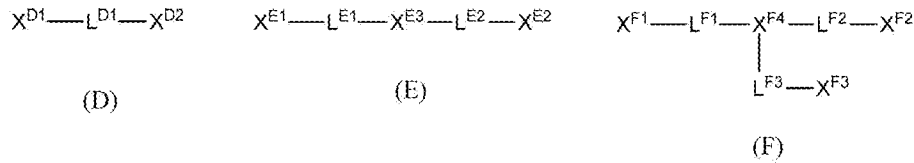
[0050] 本発明においては、半導体量子ドットとしてPb原子を含むものを用い（より好ましくはPbSを用い）、Pb原子に対する第2の配位子の錯安定定数 K_1 は6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましく、9以上であることが更に好ましい。Pb原子に対する錯安定定数 K_1 が6以上である化合物としては、チオグリコール酸（Pbに対する錯安定定数 $K_1 = 8.5$ ）、2-メルカプトエタノール（Pbに対する錯安定定数 $K_1 = 6.7$ ）、アミノエタノール（Pbに対する錯安定定数 $K_1 = 8.4$ ）、2-アミノエタンチオール（Pbに対する錯安定定数 $K_1 = 10.1$ ）などが挙げられる。

[0051] [他の配位子]

半導体膜は、半導体量子ドットに配位する配位子として、上記第1の配位子および第2配位子以外の配位子（以下、他の配位子ともいう）をさらに含んでいてもよい。他の配位子としては、例えば、下記式(D)～(F)のい

ずれかで表される配位子、3-メルカプトプロピオン酸などが挙げられる。

[化6]



式(D)中、 $\text{X}^{\text{D}1}$ および $\text{X}^{\text{D}2}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

$\text{L}^{\text{D}1}$ は炭化水素基を表し、 $\text{X}^{\text{D}1}$ と $\text{X}^{\text{D}2}$ は $\text{L}^{\text{D}1}$ によって、3～10原子隔てられている；

式(E)中、 $\text{X}^{\text{E}1}$ および $\text{X}^{\text{E}2}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

$\text{X}^{\text{E}3}$ は、S、OまたはNHを表し、

$\text{L}^{\text{E}1}$ および $\text{L}^{\text{E}2}$ は、それぞれ独立して炭化水素基を表し、

$\text{X}^{\text{E}1}$ と $\text{X}^{\text{E}3}$ は $\text{L}^{\text{E}1}$ によって、3～10原子隔てられており、

$\text{X}^{\text{E}2}$ と $\text{X}^{\text{E}3}$ は $\text{L}^{\text{E}2}$ によって、1～10原子隔てられている；

式(F)中、 $\text{X}^{\text{F}1} \sim \text{X}^{\text{F}3}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

$\text{X}^{\text{F}4}$ は、Nを表し、

$\text{L}^{\text{F}1} \sim \text{L}^{\text{F}3}$ は、それぞれ独立して炭化水素基を表し、

$\text{X}^{\text{F}1}$ と $\text{X}^{\text{F}4}$ は $\text{L}^{\text{F}1}$ によって、3～10原子隔てられており、

$\text{X}^{\text{F}2}$ と $\text{X}^{\text{F}4}$ は $\text{L}^{\text{F}2}$ によって、1～10原子隔てられており、

$\text{X}^{\text{F}3}$ と $\text{X}^{\text{F}4}$ は $\text{L}^{\text{F}3}$ によって、1～10原子隔てられている。

[0052] 半導体膜は、半導体量子ドットに配位する配位子として、他の配位子を含む場合、第2の配位子と他の配位子の全質量に対し、第2の配位子は50質

量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが更に好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。また、上記式(D)で表される配位子、上記式(E)で表される配位子および上記式(F)で表される配位子のいずれも含まないものであってもよい。

[0053] <半導体膜の製造方法>

本発明の半導体膜の製造方法は、

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する配位子であって無機ハロゲン化物である第1の配位子および式(A)～(C)のいずれかで表される第2の配位子とは異なる第3の配位子、および、溶剤を含有する半導体量子ドット分散液を基板上に付与して半導体量子ドットの集合体の膜を形成する半導体量子ドット集合体形成工程と、

半導体量子ドット集合体形成工程によって形成された半導体量子ドットの集合体の膜に対して、無機ハロゲン化物である第1の配位子および溶剤を含む配位子溶液1と、式(A)～(C)のいずれかで表される第2の配位子および溶剤を含む配位子溶液2とを付与するか、または、無機ハロゲン化物である第1の配位子、式(A)～(C)のいずれかで表される第2の配位子および溶剤を含む配位子溶液3を付与して、半導体量子ドットに配位している第3の配位子を第1の配位子および第2の配位子に交換する配位子交換工程と、

を含む。

[0054] 本発明の半導体膜の製造方法では、半導体量子ドット集合体形成工程および配位子交換工程を交互に複数回繰り返し行ってもよい。また、半導体量子ドットの集合体の膜にリンス液を接触させてリンスするリンス工程をさらに含んでもよい。

[0055] 本発明の半導体膜の製造方法では、半導体量子ドット集合体形成工程において、半導体量子ドット分散液を基板上に付与することにより、基板上に半導体量子ドットの集合体の膜を形成する。このとき、半導体量子ドットは、

第3の配位子により溶剤中に分散されているため、半導体量子ドットは、凝集したバルク状となりにくい。従って、半導体量子ドット分散液が基板上に付与されることで、半導体量子ドットの集合体は、半導体量子ドット1つ1つが配列した構成とすることができる。

[0056] 次いで、配位子交換工程により、半導体量子ドットの集合体の膜に第1の配位子および溶剤を含む配位子溶液1と、第2の配位子および溶剤を含む配位子溶液2とを付与するか、または、第1の配位子、第2の配位子および溶剤を含む配位子溶液3を付与することで、半導体量子ドットに配位している第3の配位子と、第1の配位子および第2の配位子との間で配位子交換がなされる。このため、半導体量子ドット同士を近接させ易いと考えられる。半導体量子ドットが近接することにより、半導体量子ドットの集合体の電気伝導性が高まり、高い光電流値や高い外部量子効率を有する半導体膜とすることができる。

[0057] 以下各工程についてさらに詳しく説明する。

[0058] (半導体量子ドット集合体形成工程)

半導体量子ドット集合体形成工程では、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する第3の配位子、および、溶剤を含有する半導体量子ドット分散液を基板上に付与して半導体量子ドットの集合体の膜を形成する。

半導体量子ドット分散液は、基板表面に塗布してもよいし、基板上に設けられた他の層に塗布してもよい。基板上に設けられた他の層としては、基板と半導体量子ドットの集合体との密着を向上させるための接着層、透明導電層等が挙げられる。

[0059] 半導体量子ドット分散液は、金属原子を有する半導体量子ドット、第3の配位子、溶剤を含有する。半導体量子ドット分散液は、本発明の効果を損なわない限度において、更に他の成分を含有していてもよい。

[0060] 半導体量子ドット分散液が含有する金属原子を含む半導体量子ドットの詳細は上述のとおりであり、好ましい態様も同様である。半導体量子ドット分

散液中の半導体量子ドットの含有量は、 $1\text{ mg/mL} \sim 500\text{ mg/mL}$ であることが好ましく、 $10\text{ mg/mL} \sim 200\text{ mg/mL}$ であることがより好ましく、 $20\text{ mg/mL} \sim 100\text{ mg/mL}$ であることが更に好ましい。半導体量子ドット分散液中の半導体量子ドットの含有量が、 1 mg/mL 以上であることで、基板上の半導体量子ドットの密度が高くなり、良好な膜が得られ易い。一方、半導体量子ドットの含有量が 500 mg/mL 以下であれば、半導体量子ドット分散液を一回の付与したときに得られる膜の膜厚が大きくなりにくくなる。そのため、次工程の配位子交換工程において、膜中に存在する半導体量子ドットに配位する第3の配位子の配位子交換を十分に行うことができる。

[0061] 半導体量子ドット分散液が含有する第3の配位子は、半導体量子ドットに配位する配位子として働くと共に、立体障害となり易い分子構造を有しており、溶剤中に半導体量子ドットを分散させる分散剤としての役割も果たすものが好ましい。

[0062] 第3の配位子は、半導体量子ドットの分散性を向上する観点から、主鎖の炭素数が少なくとも6以上の配位子であることが好ましく、主鎖の炭素数が10以上の配位子であることがより好ましい。第3の配位子は、飽和化合物でも、不飽和化合物のいずれでもよい。第3の配位子の具体例としては、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エルカ酸、オレイルアミン、ドデシルアミン、ドデカンチオール、1, 2-ヘキサデカンチオール、トリオクチルホスフィンオキシド、臭化セトリモニウム等が挙げられる。第3の配位子は、半導体膜形成後に、膜中に残存し難いものが好ましい。具体的には、分子量が小さいことが好ましい。第3の配位子は、半導体量子ドットに分散安定性を持たせつつ、半導体膜に残存し難い観点から、オレイン酸およびオレイルアミンが好ましい。

[0063] 半導体量子ドット分散液中の第3の配位子の含有量は、半導体量子ドット分散液の全体積に対し、 $0.1\text{ mmol/L} \sim 500\text{ mmol/L}$ であるこ

とが好ましく、 $0.5\text{ mmol/L} \sim 100\text{ mmol/L}$ であることがより好ましい。

[0064] 半導体量子ドット分散液に含まれる溶剤は、特に制限されないが、半導体量子ドットを溶解し難く、第3の配位子を溶解し易い溶剤であることが好ましい。溶剤としては、有機溶剤が好ましい。具体例としては、アルカン〔*n*-ヘキサン、*n*-オクタン等〕、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。半導体量子ドット分散液に含まれる溶剤は、1種のみであってもよいし、2種以上を混合した混合溶剤であってもよい。

[0065] 半導体量子ドット分散液に含まれる溶剤は、形成される半導体膜中に残存し難い溶剤が好ましい。比較的沸点が低い溶剤であれば、最終的に半導体膜を得たときに、残留有機物の含有量を抑えることができる。また、溶剤としては、基板への濡れ性が良いものが好ましい。たとえば、ガラス基板上に半導体量子ドット分散液を塗布する場合には、溶剤はヘキサン、オクタン等のアルカンが好ましい。

[0066] 半導体量子ドット分散液中の溶剤の含有量は、半導体量子ドット分散液全質量に対し、50質量%～99質量%であることが好ましく、70質量%～99質量%であることがより好ましく、90質量%～98質量%であることが更に好ましい。

[0067] 半導体量子ドット分散液は、基板上に付与される。基板の形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。基板の構造は単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。基板としては、例えば、ガラス、YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia; イットリウム安定化ジルコニウム) 等の無機材料、樹脂、樹脂複合材料等で構成された基板を用いることができる。また基板上には、電極、絶縁膜等が形成されていてもよい。その場合には基板上の電極や絶縁膜上に半導体量子ドット分散液が付与される。

[0068] 半導体量子ドット分散液を基板上に付与する手法は、特に限定はない。スピンコート法、ディップ法、インクジェット法、ディスペンサー法、スクリ

ーン印刷法、凸版印刷法、凹版印刷法、スプレーコート法等の塗布方法が挙げられる。

[0069] 半導体量子ドット集合体形成工程によって形成される半導体量子ドットの集合体の膜の膜厚は、3 nm以上であることが好ましく、10 nm以上であることがより好ましく、30 nm以上であることがより好ましい。上限は、200 nm以下であることが好ましく、150 nm以下であることがより好ましく、100 nm以下であることが更に好ましい。

[0070] (配位子交換工程)

配位子交換工程では、半導体量子ドット集合体形成工程によって形成された半導体量子ドットの集合体の膜に対して、第1の配位子および溶剤を含む配位子溶液1と、第2の配位子および溶剤を含む配位子溶液2とを付与するか、または、第1の配位子、第2の配位子および溶剤を含む配位子溶液3を付与して、半導体量子ドットに配位している第3の配位子を第1の配位子および第2の配位子に交換する。

[0071] 配位子溶液1および配位子溶液3に含まれる第1の配位子、ならびに、配位子溶液2および配位子溶液3に含まれる第2の配位子の詳細は上述のとおりであり、好ましい態様も同様である。

[0072] また、半導体量子ドットに含まれる金属原子に対する第2の配位子の錯安定定数 K_1 が6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましく、9以上であることが更に好ましい。上記錯安定定数 K_1 が6以上であれば、第3の配位子と第2の配位子との配位子交換を速やかに行うことができ、半導体量子ドット集合体形成工程によって形成された半導体量子ドットの集合体の膜の膜厚が大きくても、膜の底部側まで十分に配位子交換を行うことができる。このため、通常は、半導体量子ドット集合体形成工程と配位子交換工程とを交互に複数回繰り返して所望の膜厚の半導体膜を形成するが、1サイクルあたりに形成される膜厚が大きくても、膜の底部まで十分に配位子交換を行うことができるので、所望の膜厚の半導体膜を製造する際におけるタクトタイムを短くすることができる。また、上記錯安定定数 K_1 が6以

上であれば、半導体量子ドットに第2の配位子を強固に配位させることができ、半導体膜の電気伝導度、光電流値、外部量子効率、外部量子効率の面内均一性などをより向上させることができる。

[0073] 半導体量子ドット集合体形成工程において、厚さ30nm以上の半導体量子ドットの集合体の膜を形成した場合においては、第2の配位子は、半導体量子ドットに含まれる金属原子に対する錯安定定数 K_1 が6以上であるものが好ましく、8以上であるものがより好ましく、9以上であるものが更に好ましい。また、半導体量子ドットとしてPb原子を含むものを用いた場合（より好ましくはPbSを用いた場合）には、第2の配位子は、Pb原子に対する錯安定定数 K_1 が6以上であるものが好ましく、8以上であるものがより好ましく、9以上であるものが更に好ましい。

[0074] 配位子溶液1および配位子溶液3に含まれる第1の配位子含有量は、1mmol/L～500mmol/Lであることが好ましく、5mmol/L～100mmol/Lであることがより好ましく、10mmol/L～50mmol/Lであることが更に好ましい。

[0075] 配位子溶液2および配位子溶液3に含まれる第2の配位子含有量は、0.001v/v%～5v/v%であることが好ましく、0.002v/v%～1v/v%であることがより好ましく、0.005v/v%～0.1v/v%であることが更に好ましい。

[0076] 配位子溶液1、配位子溶液2および配位子溶液3に含まれる溶剤は、各配位子溶液に含まれる配位子の種類に応じて適宜選択することが好ましく、各配位子を溶解しやすい溶剤であることが好ましい。また、配位子溶液に含まれる溶剤は、誘電率が高い有機溶剤が好ましい。具体例としては、エタノール、アセトン、メタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ブタノール、プロパノール等が挙げられる。

また、配位子溶液に含まれる溶剤は、形成される半導体膜中に残存し難い溶剤が好ましい。乾燥し易く、洗浄により除去し易いとの観点から、低沸点のアルコール、または、ケトン、ニトリルが好ましく、メタノール、エタノール

ール、アセトン、またはアセトニトリルがより好ましい。配位子溶液に含まれる溶剤は半導体量子ドット分散液に含まれる溶剤とは交じり合わないものが好ましい。好ましい溶剤の組み合わせとしては、半導体量子ドット分散液に含まれる溶剤が、ヘキサン、オクタン等のアルカンの場合は、配位子溶液に含まれる溶剤は、メタノール、アセトン等の極性溶剤を用いることが好ましい。

[0077] 配位子溶液中の溶剤の含有量は、配位子溶液全質量から配位子の含有量を差し引いた残部である。

[0078] 配位子溶液を、半導体量子ドットの集合体に付与する方法は、半導体量子ドット分散液を基板上に付与する手法と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0079] (リンス工程)

本発明の半導体膜の製造方法は、半導体量子ドット集合体の膜にリンス液を接触させてリンスするリンス工程を有していてもよい。リンス工程を有することで、膜中に含まれる過剰な配位子や半導体量子ドットから脱離した配位子を除去することができる。また、残存した溶剤、その他不純物を除去することができる。リンス液には、半導体量子ドット分散液に含まれる溶剤や、配位子溶液を用いることもできるが、膜中に含まれる過剰な配位子や半導体量子ドットから脱離した配位子をより効果的に除去しやすく、量子ドット表面を再配列させる事で膜面状を均一に保ちやすいという理由から非プロトン性溶剤であることが好ましく、非プロトン性極性溶剤であることがより好ましい。リンス液の沸点は、膜形成後容易に除去しやすいという理由から120℃以下であることが好ましく、100℃以下であることがより好ましく、90℃以下であることが更に好ましい。リンス液の沸点は、操作中の不要の濃縮を回避できるという理由から30℃以上であることが好ましく、40℃以上であることがより好ましく、50℃以上であることが更に好ましい。以上より、リンス液の沸点は50～90℃であることが好ましい。非プロトン性溶剤の具体例としては、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムア

ミド、ジメチルスルホキシドが挙げられ、沸点が低く膜中に残存しにくいという理由から、アセトニトリルおよびアセトンが好ましい。

[0080] リンス工程は、半導体量子ドットの集合体の膜上に、リンス液を注いだり、半導体量子ドットの集合体の膜を、リンス液に浸漬すればよい。また、リンス工程は、半導体量子ドット集合体形成工程の後に行ってもよいし、配位子交換工程の後に行ってもよい。また、半導体量子ドット集合体形成工程と配位子交換工程とのセットの繰り返しの後に行ってもよい。

[0081] 半導体量子ドット集合体形成工程、配位子交換工程、リンス工程で使用する溶剤の金属不純物は少ないほうが好ましく、金属含有量は、例えば10質量ppb (parts per billion) 以下である。必要に応じて質量ppt (parts per trillion) レベルの溶剤を用いてもよく、そのような溶剤は例えば東洋合成社が提供している（化学工業日報、2015年11月13日）。溶剤から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、蒸留（分子蒸留や薄膜蒸留等）やフィルタを用いたろ過を挙げることができる。ろ過に用いるフィルタのフィルタ孔径としては、10 μm 以下が好ましく、5 μm 以下がより好ましく、3 μm 以下が更に好ましい。フィルタの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンまたはナイロンが好ましい。また、溶剤は異性体（原子数が同じであるが構造が異なる化合物）を含んでいてもよく、異性体は1種のみが含まれていてもよいし、複数種含まれていてもよい。

[0082] （乾燥工程）

本発明の半導体膜の製造方法は、乾燥工程を有していてもよい。乾燥工程は、半導体量子ドット集合体形成工程の後に、半導体量子ドットの集合体の膜に残存する溶剤を乾燥して除去する分散液乾燥工程であってもよいし、配位子交換工程の後に、配位子溶液を乾燥する溶液乾燥工程であってもよい。また、半導体量子ドット集合体形成工程と配位子交換工程とのセットの繰り返しの後に行う総合的な工程であってもよい。

[0083] 以上説明した各工程を経ることによって、基板上に半導体膜が形成される

。得られた半導体膜は、電気伝導度、光電流値および外部量子効率が高く、かつ、外部量子効率の面内均一性に優れている。

[0084] <光電変換素子>

本発明の光電変換素子は、上述した本発明の半導体膜を含む。より好ましくは、光電変換層として本発明の半導体膜を含む。

[0085] 光電変換素子における本発明の半導体膜の厚みは10nm～600nmであることが好ましく、50nm～600nmであることがより好ましく、100nm～600nmであることが更に好ましく、150nm～600nmであることがより一層好ましい。厚みの上限は、550nm以下が好ましく、500nm以下がより好ましく、450nm以下が更に好ましい。

[0086] 光電変換素子の種類としては、センサなどの光検出素子、太陽電池などの光起電力素子などが挙げられる。本発明の半導体膜は、外部量子効率の面内均一性に優れているので、光検出素子として用いた場合においては特に効果的である。すなわち、光検出素子においては、面内で外部量子効率にばらつきが多いと、ノイズの原因となって、例えばイメージセンサの場合においては取得画像の質劣化を引き起こすことがあり、センサとしての機能が低下しやすい。このため、光検出素子においては特に外部量子効率の面内均一性が高いことが求められているためである。光検出素子の種類としては、フォトコンダクタ型の光検出素子、フォトダイオード型の光検出素子が挙げられる。なかでも、高い信号ノイズ比（SN比）が得られやすいという理由からフォトダイオード型の光検出素子であることが好ましい。

[0087] また、本発明の半導体膜は、赤外域の波長の光に対しても優れた感度を有しているので、本発明の光電変換素子は、赤外域の波長の光を検出する光検出素子として好ましく用いられる。すなわち、本発明の光電変換素子は、赤外光検出素子として好ましく用いられる。

[0088] 上記赤外域の波長の光は、波長700nmを超える波長の光であることが好ましく、波長800nm以上の光であることがより好ましく、波長900nm以上の光であることが更に好ましい。また、赤外域の波長の光は、波長

2000nm以下の光であることが好ましく、波長1600nm以下の光であることがより好ましい。

[0089] 光電変換素子は、赤外域の波長の光と、可視域の波長の光（好ましくは波長400～700nmの範囲の光）とを同時に検出する光検出素子であってもよい。

[0090] 図1に、フォトダイオード型の光検出素子の一実施形態を示す。なお、図中の矢印は光検出素子への入射光を表す。図1に示す光検出素子1は、下部電極12と、下部電極12に対向する上部電極11と、下部電極12と上部電極11との間に設けられた光電変換層13とを含んでいる。図1に示す光検出素子1は、上部電極11の上方から光を入射して用いられる。

[0091] 光電変換層13は上述した本発明の半導体膜で構成されている。

[0092] 光検出素子で検出する目的の波長の光に対する光電変換層13の屈折率は2.0～3.0であることが好ましく、2.1～2.8であることがより好ましく、2.2～2.7であることが更に好ましい。この態様によれば、光検出素子をフォトダイオードの構成とした際において、高い光吸収率、すなわち高い外部量子効率を実現しやすくなる。

[0093] 光電変換層13の厚みは10nm～600nmであることが好ましく、50nm～600nmであることがより好ましく、100nm～600nmであることが更に好ましく、150nm～600nmであることがより一層好ましい。厚みの上限は、550nm以下が好ましく、500nm以下がより好ましく、450nm以下が更に好ましい。

[0094] 光検出素子で検出する目的の光の波長 λ と、下部電極12の光電変換層13側の表面12aから、光電変換層13の上部電極側の表面13aまでの上記波長 λ の光の光路長 L^λ とが下記式（1-1）の関係を満たしていることが好ましく、下記式（1-2）の関係を満たしていることがより好ましい。波長 λ と光路長 L^λ とがこのような関係を満たしている場合には、光電変換層13において、上部電極11側から入射された光（入射光）と、下部電極12の表面で反射された光（反射光）との位相を揃えることができ、その結果、光学

干渉効果によって光が強め合い、より高い外部量子効率を得ることができる。

[0095] $0.05 + m/2 \leq L^\lambda / \lambda \leq 0.35 + m/2 \quad \dots (1-1)$

$0.10 + m/2 \leq L^\lambda / \lambda \leq 0.30 + m/2 \quad \dots (1-2)$

[0096] 上記式中、 λ は、光検出素子で検出する目的の光の波長であり、

L^λ は、下部電極12の光電変換層13側の表面12aから、光電変換層13の上部電極側の表面13aまでの波長 λ の光の光路長であり、

m は0以上の整数である。

[0097] m は0～4の整数であることが好ましく、0～3の整数であることがより好ましく、0～2の整数であることが更に好ましく、0または1であることが特に好ましい。

[0098] ここで、光路長とは、光が透過する物質の物理的な厚みと屈折率を乗じたものを意味する。光電変換層13を例に挙げて説明すると、光電変換層の厚さを d^1 、光電変換層の波長 λ^1 に対する屈折率を N^1 としたとき、光電変換層13を透過する波長 λ^1 の光の光路長は $N^1 \times d^1$ である。光電変換層13が2層以上の積層膜で構成されている場合や、光電変換層13と下部電極12との間に後述する中間層が存在する場合には、各層の光路長の積算値が上記光路長 L^λ である。

[0099] 上部電極11は、光検出素子で検出する目的の光の波長に対して実質的に透明な導電材料で形成された透明電極であることが好ましい。なお、本発明において、「実質的に透明である」とは、光の透過率が50%以上であることを意味し、60%以上が好ましく、80%以上が特に好ましい。上部電極11の材料としては、導電性金属酸化物などが挙げられる。具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムタングステン、酸化インジウム亜鉛(indium zinc oxide: IZO)、酸化インジウム錫(indium tin oxide: ITO)、フッ素をドーピングした酸化錫(fluorine-doped tin oxide: FTO)等が挙げられる。

- [0100] 上部電極 11 の膜厚は、特に限定されず、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。なお、本発明において、各層の膜厚は、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM) 等を用いて光検出素子 1 の断面を観察することにより、測定できる。
- [0101] 下部電極 12 を形成する材料としては、例えば、白金、金、ニッケル、銅、銀、インジウム、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスニウム、アルミニウム等の金属、上述の導電性金属酸化物、炭素材料および導電性高分子等が挙げられる。炭素材料としては、導電性を有する材料であればよく、例えば、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラファイト、グラフェン等が挙げられる。
- [0102] 下部電極 12 としては、金属もしくは導電性金属酸化物の薄膜（蒸着してなる薄膜を含む）、または、この薄膜を有するガラス基板もしくはプラスチック基板が好ましい。ガラス基板もしくはプラスチック基板としては、金もしくは白金の薄膜を有するガラス、または、白金を蒸着したガラスが好ましい。下部電極 12 の膜厚は、特に限定されず、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。
- [0103] なお、図示しないが、上部電極 11 の光入射側の表面（光電変換層 13 側とは反対の表面）には透明基板が配置されていてもよい。透明基板の種類としては、ガラス基板、樹脂基板、セラミック基板等が挙げられる。
- [0104] また、図示しないが、光電変換層 13 と下部電極 12 との間、および／または、光電変換層 13 と上部電極 11 との間には中間層が設けられていてもよい。中間層としては、ブロッキング層、電子輸送層、正孔輸送層などが挙げられる。好ましい形態としては、光電変換層 13 と下部電極 12 との間、および、光電変換層 13 と上部電極 11 との間のいずれか一方に正孔輸送層を有する態様が挙げられる。光電変換層 13 と下部電極 12 との間、および、光電変換層 13 と上部電極 11 との間のいずれか一方には電子輸送層を有

し、他方には正孔輸送層を有することがより好ましい。正孔輸送層および電子輸送層は単層膜であってもよく、2層以上の積層膜であってもよい。

[0105] ブロッキング層は逆電流を防止する機能を有する層である。ブロッキング層は短絡防止層ともいう。ブロッキング層を形成する材料は、例えば、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸セシウム、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化タングステン等が挙げられる。ブロッキング層は単層膜であってもよく、2層以上の積層膜であってもよい。

[0106] 電子輸送層は、光電変換層13で発生した電子を上部電極11または下部電極12へと輸送する機能を有する層である。電子輸送層は正孔ブロック層ともいわれている。電子輸送層は、この機能を発揮することができる電子輸送材料で形成される。電子輸送材料としては、[6, 6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester (PC₆₁BM)等のフラーレン化合物、ペリレンテトラカルボキシジイミド等のペリレン化合物、テトラシアノキノジメタン、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムタングステン、酸化インジウム亜鉛、酸化インジウム錫、フッ素をドーピングした酸化錫等が挙げられる。電子輸送層は単層膜であってもよく、2層以上の積層膜であってもよい。

[0107] 正孔輸送層は、光電変換層13で発生した正孔を上部電極11または下部電極12へと輸送する機能を有する層である。正孔輸送層は電子ブロック層ともいわれている。正孔輸送層は、この機能を発揮することができる正孔輸送材料で形成されている。例えば、PEDOT:PSS（ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）：ポリ（4-スチレンスルホン酸））、MoO₃などが挙げられる。また、特開2001-291534号公報の段落番号0209～0212に記載の有機正孔輸送材料等を用いることもできる。また、正孔輸送材料には半導体量子ドットを用いることもできる。半導体量子ドットを構成する半導体量子ドット材料としては、例えば一般的な半導体結晶〔a）ⅢⅤ族半導体、b）ⅢⅤ-ⅢⅤ族、ⅢⅢⅢ-Ⅴ族、またはⅢⅢ-ⅤⅢ

族の化合物半導体、c) I I 族、I I I 族、I V 族、V 族、および、V I 族元素の内3つ以上の組み合わせからなる化合物半導体]

のナノ粒子(0.5nm以上100nm未満大の粒子)が挙げられる。具体的には、PbS、PbSe、PbSeS、InN、InAs、Ge、InAs、InGaAs、CuInS、CuInSe、CuInGaSe、InSb、HgTe、HgCdTe、Ag₂S、Ag₂Se、Ag₂Te、SnS、SnSe、SnTe、Si、InP等の比較的バンドギャップの狭い半導体材料が挙げられる。半導体量子ドットの表面には配位子が配位していてもよい。

[0108] <イメージセンサ>

本発明の光電変換装置は、上述した本発明の光電変換素子を含む。本発明の光電変換素子は、赤外域の波長の光に対しても優れた感度を有しているので、赤外線イメージセンサとして特に好ましく用いることができる。

[0109] イメージセンサの構成としては、本発明の光電変換素子を備え、イメージセンサとして機能する構成であれば特に限定はない。

[0110] イメージセンサは、赤外線透過フィルタ層を含んでいてもよい。赤外線透過フィルタ層としては、可視域の波長帯域の光の透過性が低いものであることが好ましく、波長400nm~650nmの範囲の光の平均透過率が10%以下であることがより好ましく、7.5%以下であることが更に好ましく、5%以下であることが特に好ましい。

[0111] 赤外線透過フィルタ層としては、色材を含む樹脂膜で構成されたものなどが挙げられる。色材としては、赤色色材、緑色色材、青色色材、黄色色材、紫色色材、オレンジ色色材などの有彩色色材、黒色色材が挙げられる。赤外線透過フィルタ層に含まれる色材は、2種以上の有彩色色材の組み合わせで黒色を形成しているか、黒色色材を含むものであることが好ましい。2種以上の有彩色色材の組み合わせで黒色を形成する場合の、有彩色色材の組み合わせとしては、例えば以下の(C1)~(C7)の態様が挙げられる。

(C1) 赤色色材と青色色材とを含有する態様。

(C 2) 赤色色材と青色色材と黄色色材とを含有する態様。

(C 3) 赤色色材と青色色材と黄色色材と紫色色材とを含有する態様。

(C 4) 赤色色材と青色色材と黄色色材と紫色色材と緑色色材とを含有する態様。

(C 5) 赤色色材と青色色材と黄色色材と緑色色材とを含有する態様。

(C 6) 赤色色材と青色色材と緑色色材とを含有する態様。

(C 7) 黄色色材と紫色色材とを含有する態様。

[0112] 上記有彩色色材は、顔料であってもよく、染料であってもよい。顔料と染料とを含んでいてもよい。黒色色材は、有機黒色色材であることが好ましい。例えば、有機黒色色材としては、ビスベンゾフラノン化合物、アゾメチン化合物、ペリレン化合物、アゾ化合物などが挙げられる。

[0113] 赤外線透過フィルタ層はさらに赤外線吸収剤を含有していてもよい。赤外線透過フィルタ層に赤外線吸収剤を含有させることで透過させる光の波長をより長波長側にシフトさせることができる。赤外線吸収剤としては、ピロロピロール化合物、シアニン化合物、スクアリリウム化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、クアテリレン化合物、メロシアニン化合物、クロコニウム化合物、オキシノール化合物、イミニウム化合物、ジチオール化合物、トリアリールメタン化合物、ピロメテン化合物、アゾメチン化合物、アントラキノン化合物、ジベンゾフラノン化合物、ジチオレン金属錯体、金属酸化物、金属ホウ化物等が挙げられる。

[0114] 赤外線透過フィルタ層の分光特性については、イメージセンサの用途に応じて適宜選択することができる。例えば、以下の(1)～(5)のいずれかの分光特性を満たしているフィルタ層などが挙げられる。

(1)：膜の厚み方向における光の透過率の、波長400nm～750nmの範囲における最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）で、膜の厚み方向における光の透過率の、波長900nm～1500nmの範囲における最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ層。

(2) : 膜の厚み方向における光の透過率の、波長400nm～830nmの範囲における最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）で、膜の厚み方向における光の透過率の、波長1000nm～1500nmの範囲における最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ層。

(3) : 膜の厚み方向における光の透過率の、波長400nm～950nmの範囲における最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）で、膜の厚み方向における光の透過率の、波長1100nm～1500nmの範囲における最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ層。

(4) : 膜の厚み方向における光の透過率の、波長400nm～1100nmの範囲における最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）で、波長1400nm～1500nmの範囲における最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ層。

(5) : 膜の厚み方向における光の透過率の、波長400nm～1300nmの範囲における最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）で、波長1600nm～2000nmの範囲における最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ層。

また、赤外線透過フィルタとして、特開2013-077009号公報、特開2014-130173号公報、特開2014-130338号公報、国際公開第2015/166779号、国際公開第2016/178346号、国際公開第2016/190162号、国際公開第2018/016232号、特開2016-177079号公報、特開2014-130332号公報、国際公開第2016/027798号に記載の膜を用いることができる。赤外線透過フィルタは2つ以上のフィルタを組み合わせ用いてもよく、1つのフィルタで特定の2つ以上の波長領域を透過するデュアルバンド

パスフィルタを用いてもよい。

[0115] 本発明のイメージセンサは、ノイズ低減などの各種性能を向上させる目的で赤外線遮蔽フィルタを含んでいてもよい。赤外線遮蔽フィルタの具体例としては、例えば、国際公開第2016/186050号、国際公開第2016/035695号、特許第6248945号公報、国際公開第2019/021767号、特開2017-067963号公報、特許第6506529号公報に記載されたフィルタなどが挙げられる。

[0116] 本発明のイメージセンサは誘電体多層膜を含んでいてもよい。誘電体多層膜としては、高屈折率の誘電体薄膜（高屈折率材料層）と低屈折率の誘電体薄膜（低屈折率材料層）とを交互に複数層積層したものが挙げられる。誘電体多層膜における誘電体薄膜の積層数は、特に限定はないが、2～100層が好ましく、4～60層がより好ましく、6～40層が更に好ましい。高屈折率材料層の形成に用いられる材料としては、屈折率が1.7～2.5の材料が好ましい。具体例としては、 Sb_2O_3 、 Sb_2S_3 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、 CeF_3 、 HfO_2 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 Sc_2O_3 、 SiO 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 TlCl 、 Y_2O_3 、 ZnSe 、 ZnS 、 ZrO_2 などが挙げられる。低屈折率材料層の形成に用いられる材料としては、屈折率が1.2～1.6の材料が好ましい。具体例としては、 Al_2O_3 、 BiF_3 、 CaF_2 、 LaF_3 、 PbCl_2 、 PbF_2 、 LiF 、 MgF_2 、 MgO 、 NdF_3 、 SiO_2 、 Si_2O_3 、 NaF 、 ThO_2 、 ThF_4 、 Na_3AlF_6 などが挙げられる。誘電体多層膜の形成方法としては、特に制限はないが、例えば、イオンプレーティング、イオンビーム等の真空蒸着法、スパッタリング等の物理的气相成長法（PVD法）、化学的气相成長法（CVD法）などが挙げられる。高屈折率材料層および低屈折率材料層の各層の厚みは、遮断しようとする光の波長が λ （nm）であるとき、 $0.1\lambda \sim 0.5\lambda$ の厚みであることが好ましい。誘電体多層膜の具体例としては、例えば、特開2014-130344号公報、特開2018-010296号公報に記載の膜を用いることができる。

- [0117] 誘電体多層膜は、赤外域（好ましくは波長700nmを超える波長領域、より好ましくは波長800nmを超える波長領域、さらに好ましくは波長900nmを超える波長領域）に透過波長帯域が存在することが好ましい。透過波長帯域における最大透過率は70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更に好ましい。また、遮光波長帯域における最大透過率は20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましく、5%以下であることが更に好ましい。また、透過波長帯域における平均透過率は60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、80%以上であることが更に好ましい。また、透過波長帯域の波長範囲は、最大透過率を示す波長を中心波長 λ_{t1} とした場合、中心波長 $\lambda_{t1} \pm 100\text{nm}$ であることが好ましく、中心波長 $\lambda_{t1} \pm 75\text{nm}$ であることがより好ましく、中心波長 $\lambda_{t1} \pm 50\text{nm}$ であることが更に好ましい。
- [0118] 誘電体多層膜は、透過波長帯域（好ましくは、最大透過率が90%以上の透過波長帯域）を1つのみ有していてもよく、複数有していてもよい。
- [0119] 本発明のイメージセンサは、色分離フィルタ層を含んでいてもよい。色分離フィルタ層としては着色画素を含むフィルタ層が挙げられる。着色画素の種類としては、赤色画素、緑色画素、青色画素、黄色画素、シアン色画素およびマゼンタ色画素などが挙げられる。色分離フィルタ層は2色以上の着色画素を含んでいてもよく、1色のみであってもよい。用途や目的に応じて適宜選択することができる。例えば、国際公開第2019/039172号に記載のフィルタを用いることができる。
- [0120] また、色分離層が2色以上の着色画素を含む場合、各色の着色画素同士は隣接していてもよく、各着色画素間に隔壁が設けられていてもよい。隔壁の材質としては、特に限定はない。例えば、シロキサン樹脂、フッ素樹脂などの有機材料や、シリカ粒子などの無機粒子が挙げられる。また、隔壁は、タングステン、アルミニウムなどの金属で構成されていてもよい。
- [0121] なお、本発明のイメージセンサが赤外線透過フィルタ層と色分離層とを含

む場合は、色分離層は赤外線透過フィルタ層とは別の光路上に設けられていることが好ましい。また、赤外線透過フィルタ層と色分離層は二次元配置されていることも好ましい。なお、赤外線透過フィルタ層と色分離層とが二次元配置されているとは、両者の少なくとも一部が同一平面上に存在していることを意味する。

[0122] 本発明のイメージセンサは、平坦化層、下地層、密着層などの中間層、反射防止膜、レンズを含んでいてもよい。反射防止膜としては、例えば、国際公開第2019/017280号に記載の組成物から作製した膜を用いることができる。レンズとしては、例えば、国際公開第2018/092600号に記載の構造体を用いることができる。

[0123] 本発明のイメージセンサは、赤外線イメージセンサとして好ましく用いることができる。また、本発明のイメージセンサは、波長900nm～2000nmの光をセンシングするものとして好ましく用いることができ、波長900nm～1600nmの光をセンシングするものとしてより好ましく用いることができる。

実施例

[0124] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、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。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0125] <実施例1～13、比較例1>

フラスコ中に22.5mLのオレイン酸と、2mmolの酸化鉛と、19mLのオクタデセンを測りとり、真空下110℃で90分加熱することで、前駆体溶液を得た。その後、溶液の温度を95℃に調整し、系を窒素フロー状態にした。次いで、1mmolのヘキサメチルジシラチアンを5mLのオクタデセンと共に注入した。注入後すぐにフラスコを自然冷却し、30℃になった段階でヘキサン12mLを加え、溶液を回収した。溶液に過剰量のエタノールを加え、10000rpmで10分間遠心分離を行い、沈殿物をオ

クタンに分散させ、PbS量子ドットの表面にオレイン酸が配位子として配位したPbS量子ドットの分散液（濃度40mg/mL）を得た。得られたPbS量子ドットの分散液の吸収測定から見積もったPbS量子ドットのバンドギャップはおよそ0.80eVであった。得られたPbS量子ドットの分散液を用いて以下の手法で、試験体1及び試験体2を作製した。

[0126] （試験体1の作製）

基板として、石英ガラス上に、図2に示す65対のくし型白金電極を有する基板を準備した。くし型白金電極は、BAS社製のくし型電極（型番012126、電極間隔5μm）を用いた。

[0127] PbS量子ドットの分散液を上記基板に滴下し、2500rpmでスピコートして、PbS量子ドット集合体膜を形成した（工程1）。次いで、このPbS量子ドット集合体膜上に、下記表に記載の特定配位子1のメタノール溶液（濃度25mmol/L）である第1の配位子溶液と、下記表に記載の特定配位子2のメタノール溶液（濃度0.01v/v%）である第2の配位子溶液とを滴下した後、10秒間静置し、2500rpmで10秒間スピンドライした。次いで、リンス液としてメタノールをPbS量子ドット集合体膜上に滴下し、2500rpmで20秒間スピンドライを行うことで、PbS量子ドットに配位している配位子を、オレイン酸から特定配位子1および特定配位子2に配位子交換した（工程2）。工程1と工程2とを1サイクルとする操作を10サイクル繰り返し、配位子がオレイン酸から特定配位子1および特定配位子2に配位子交換されたPbS量子ドット集合体膜である半導体膜を180nmの厚さで形成し、試験体1を作製した。1サイクルあたりに形成されるPbS量子ドット集合体膜の厚さは約18nmであった。

[0128] （試験体2の作製）

1インチ（25.4mm）のフッ素ドープ酸化錫膜付き石英ガラス基板上に酸化チタン膜を50nmスパッタリングで成膜した。次に、PbS量子ドットの分散液を上記基板に成膜した酸化チタン膜上に滴下し、2500rpmでスピコートして、PbS量子ドット集合体膜を形成した（工程1）

。次いで、このPbS量子ドット集合体膜上に、下記表に記載の特定配位子1のメタノール溶液（濃度25mmol/L）である第1の配位子溶液と、下記表に記載の特定配位子2のメタノール溶液（濃度0.01v/v%）である第2の配位子溶液と、を滴下した後、10秒間静置し、2500rpmで10秒間スピンドライした。次いで、リンス液としてメタノールをPbS量子ドット集合体膜上に滴下し、2500rpmで20秒間スピンドライを行うことで、PbS量子ドットに配位している配位子を、オレイン酸から特定配位子1および特定配位子2に配位子交換した（工程2）。工程1と工程2とを1サイクルとする操作を10サイクル繰り返し、配位子がオレイン酸から特定配位子1および特定配位子2に配位子交換されたPbS量子ドット集合体膜である光電変換層を180nmの厚さで形成した。1サイクルあたりに形成されるPbS量子ドット集合体膜の厚さは約18nmであった。

次に、光電変換層上に、面積0.16cm²の開口のパターンが3つ形成されているメタルマスクを介して酸化モリブデンを50nm、金を100nm蒸着にて連続蒸着して3つの素子部を形成し、フォトダイオード型の光検出素子である試験体2を作製した。

[0129]（電気伝導度および光電流値）

上記作製した試験体1について、半導体パラメータアナライザー（C4156、Agilent社製）を用いて、半導体膜の電気伝導度および光電流値を測定した。

すなわち、電気伝導度については、試験体1に光を照射しない状態で電極へ+5V印加し、電流値を取得する事で半導体膜の電気伝導度を測定した。光電流値については、試験体1に波長1550nmのモノクロ光（照射強度40μW/cm²）を照射した状態での光電流値を測定して評価した。光照射には、モノクロ光源システムMLS-1510（朝日分光（株）製）を用いた。

[0130]（外部量子効率および面内均一性）

上記作製した試験体2を用いて外部量子効率およびその面内均一性を評価

した。

すなわち、試験体 2 に 2 V の逆方向電圧を印加した状態で波長 1 5 5 0 n m のモノクロ光（照射強度 $40 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）を照射した際の外部量子効率（EQE）を測定した。外部量子効率（EQE）については、光を照射した状態での電流値から光を照射しない状態での電流値を差し引いて、光照射によって発生した電子数を算出した。光照射によって発生した電子数を照射した光のフォトン数で割ることによって、外部量子効率（EQE）の値を得た。表の外部量子効率（EQE）の値は試験体 2 の 3 つの素子部の平均値とした。

また、面内均一性については、試験体 2 の 3 つの素子部の外部量子効率をそれぞれ測定し、外部量子効率の最も高いものの値と低いものの値の差を ΔEQE （＝外部量子効率の最も高いものの値－外部量子効率の最も低いものの値）として算出し、面内均一性（外部量子効率の面内均一性）を評価した。 ΔEQE の値が小さいほど面内均一性に優れることを意味する。

[0131] [表1]

	特定配位子 1	特定配位子 2	電気伝導度 (S/m)	光電流値 (A)	外部量子効率 (EQE(%))	面内均一性 ($\Delta\text{EQE}(\%)$)
実施例 1	InCl ₃	チオグリコール酸	1.1×10^{-2}	2.5×10^{-5}	42.1	2.2
実施例 2	InBr ₃	チオグリコール酸	1.0×10^{-2}	2.7×10^{-5}	43.2	2.3
実施例 3	ZnI ₂	チオグリコール酸	1.1×10^{-2}	3.5×10^{-5}	47.8	2.5
実施例 4	ZnBr ₂	チオグリコール酸	1.2×10^{-2}	3.3×10^{-5}	46.5	2.4
実施例 5	ZnCl ₂	チオグリコール酸	1.3×10^{-2}	3.2×10^{-5}	45.2	2.1
実施例 6	CdCl ₂	チオグリコール酸	1.2×10^{-2}	3.0×10^{-5}	46.3	2.3
実施例 7	ZnI ₂	2-アミノエタノール	7.5×10^{-3}	2.0×10^{-5}	41.2	2.5
実施例 8	ZnI ₂	2-アミノエタノール	1.1×10^{-2}	2.2×10^{-5}	43.5	2.8
実施例 9	ZnI ₂	2-メルカプトエタノール	8.5×10^{-3}	1.9×10^{-5}	44.8	2.2
実施例 10	ZnI ₂	グリコール酸	6.6×10^{-3}	1.4×10^{-5}	42.5	2.6
実施例 11	ZnI ₂	ジエチレントリアミン	6.0×10^{-3}	1.2×10^{-5}	41.6	2.7
実施例 12	ZnI ₂	トリス(2-アミノエチル)アミン	5.0×10^{-3}	1.1×10^{-5}	40.8	2.6
実施例 13	ZnI ₂	(アミノメチル)ホスホン酸	6.3×10^{-3}	1.5×10^{-5}	41.2	2.4
実施例 14	ZnI ₂ +CdCl ₂	チオグリコール酸	1.1×10^{-2}	3.1×10^{-5}	46.5	2.5
実施例 15	ZnI ₂	チオグリコール酸 + 2-アミノエタノール	8.5×10^{-3}	2.1×10^{-5}	43.8	2.4
実施例 16	ZnI ₂	チオグリコール酸 + 3-メルカプトプロピオン酸	7.6×10^{-3}	2.3×10^{-5}	40.4	3.1
比較例 1	ZnI ₂	3-メルカプトプロピオン酸	3.3×10^{-3}	7.2×10^{-6}	37.9	5.1
比較例 2	ZnI ₂	—	1.6×10^{-3}	4.8×10^{-6}	25.6	2.6
比較例 3	—	チオグリコール酸	6.6×10^{-3}	1.6×10^{-5}	21.1	2.5

[0132] 上記表の特定配位子 1 の欄に記載の配位子は、本発明における第 1 の配位子に該当するものである。また、上記表の特定配位子 2 の欄に記載の配位子のうち、チオグリコール酸、2-アミノエタノール、2-アミノエタノール、2-メルカプトエタノール、ジエチレントリアミン、トリス（2-アミノエチル）アミンおよび（アミノメチル）ホスホン酸は、本発明における第 2 の配位子に該当するものである。

[0133] また、実施例 14 では、第 1 の配位子溶液として、 $ZnCl_2$ を 12.5 mmol/L と、 $CdCl_2$ を 12.5 mmol/L の濃度で混合したメタノール溶液を用いた。また、実施例 15 では、第 2 の配位子溶液として、チオグリコール酸を $0.005\text{ v/v}\%$ と 2-アミノエタノールを $0.005\text{ v/v}\%$ の濃度で混合したメタノール溶液を用いた。また、実施例 16 では、チオグリコール酸を $0.008\text{ v/v}\%$ と 3-メルカプトプロピオン酸を $0.002\text{ v/v}\%$ の濃度で混合した第 2 の配位子溶液を用いた。また、比較例 2 は第 1 の配位子溶液のみを使用して配位子交換を行った。また、比較例 3 は第 2 の配位子溶液のみを使用して配位子交換を行った。

[0134] 上記表に示すように、実施例は、電気伝導度、光電流値、外部量子効率が高く、面内均一性に優れていた。

一方、比較例 1 は、第 2 の配位子の代わりに、3-メルカプトプロピオン酸を使用した例であるが、面内均一性が劣っていた。また、比較例 2 は、配位子として、本発明における第 1 の配位子のみを含むものであるが、半導体量子ドット間距離の近接化が不十分であると推測され、光電流値及び外部量子効率が低かった。また、比較例 3 は、配位子として、本発明における第 1 の配位子のみを含むものであるが、外部量子効率が低かった。これは、半導体ドットの表面欠陥が多いためであると推測される。

[0135] <実施例 17>

試験体 1 及び試験体 2 の作製において、工程 2 で使用したリンス液の種類をメタノールからアセトニトリルに変更した以外は、実施例 3 と同様にして試験体 1 および試験体 2 を作製した。得られた試験体 1、2 を用いて電気伝

導度、光電流値、外部量子効率およびその面内均一性を上記と同様の方法で評価したところ、電気伝導度は $1.4 \times 10^{-2} \text{ S/m}$ で、光電流値は $4.8 \times 10^{-5} \text{ A}$ で、外部量子効率 (EQE) は 49.5% で、面内均一性 (ΔEQE) は 1.4% であった。電気伝導度、光電流値、外部量子効率およびその面内均一性のいずれも実施例 3 よりも向上していた。

[0136] <実施例 18、19>

PbS 量子ドットの分散液として濃度が 80 mg/mL であるものを用い、第 1 の配位子溶液として、下記表に示す特定配位子 1 (ZnI_2) のメタノール溶液 (濃度 25 mmol/L) を用い、第 2 の配位子溶液として、下記表に示す特定配位子 2 (2-メルカプトエタノール (実施例 18) またはチオグリコール酸 (実施例 19)) のメタノール溶液 (濃度 $0.01 \text{ v/v\%}$) を用い、上記と同様に上記工程 1 と工程 2 とを 1 サイクルとする操作を 5 サイクル繰り返し、配位子がオレイン酸から特定配位子 1 および特定配位子 2 に配位子交換された PbS 量子ドット集合体膜である半導体膜を約 180 nm の厚さで形成し、試験体 1 および試験体 2 を作製した。1 サイクルあたりに形成される PbS 量子ドット集合体膜の厚さは約 37 nm であった。得られた試験体 1、2 を用いて電気伝導度、光電流値、外部量子効率およびその面内均一性を上記と同様の方法で評価した。

[0137] なお、Pb 原子に対するチオグリコール酸の錯安定定数 K_1 は 8.5 で、Pb 原子に対する 2-メルカプトエタノールの錯安定定数 K_1 は 6.7 であった。これらの錯安定定数 K_1 の値は、Sc-Database ver. 5.85 (Academic Software) (2010) を用いて得た。

[0138] [表2]

	特定配位子1	特定配位子2	電気伝導度 (S/m)	光電流値 (A)	外部量子効率 (EQE(%))	面内均一性 ($\Delta \text{EQE}(\%)$)
実施例18	ZnI_2	2-メルカプトエタノール	7.5×10^{-3}	1.6×10^{-5}	41.8	2.6
実施例19	ZnI_2	チオグリコール酸	1.0×10^{-2}	3.3×10^{-5}	45.8	3.1

[0139] 1 サイクルあたりに形成される PbS 量子ドット集合体膜の厚みを増やしても、優れた電気伝導度、光電流値、外部量子効率および面内均一性を有していた。また、上記表に示されているように、チオグリコール酸（Pb に対する錯安定定数 K_1 が 8.5）を用いた実施例 19 は、2-メルカプトエタノール（Pb に対する錯安定定数 K_1 が 6.7）を用いた実施例 18 よりも、優れた電気伝導度、光電流値、外部量子効率および面内均一性を有していた。

[0140] <実施例 20>

工程 2 において、PbS 量子ドット集合体膜上に、配位子溶液として、チオグリコール酸を 0.01 v/v%、 ZnI_2 を 25 mmol/L 含むメタノール溶液を滴下した以外は、実施例 1 と同様にして試験体 1、2 を作製した。得られた試験体 1、2 を用いて電気伝導度、光電流値、外部量子効率および面内均一性を評価したところ、実施例 1 と同様の性能であった。

[0141] 上記実施例で得られた光検出素子を用い、国際公開第 2016/186050 号および国際公開第 2016/190162 号に記載の方法に従い作製した光学フィルタと共に公知の方法にてイメージセンサを作製し、固体撮像素子に組み込むことで、良好な可視、赤外撮像性能を有するイメージセンサを得ることができる。

[0142] 各実施例において、光電変換層の半導体量子ドットを PbSe 量子ドットに変更しても同様の効果が得られる。

符号の説明

[0143] 1 : 光検出素子

11 : 上部電極

12 : 下部電極

13 : 光電変換層

14 : 65 対のくし型電極

15 : 参照電極

16 : カウンター電極

17 : 作用電極

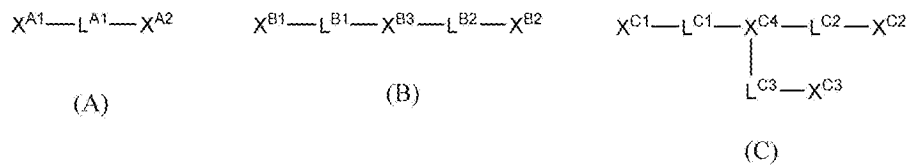
18 : 石英ガラス

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する配位子と、を含み、
 前記配位子は、無機ハロゲン化物である第1の配位子と、式(A)
 ～(C)のいずれかで表される第2の配位子と、を含む、
 半導体膜；

[化1]



式(A)中、 $\text{X}^{\text{A}1}$ および $\text{X}^{\text{A}2}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

$\text{L}^{\text{A}1}$ は炭化水素基を表し、 $\text{X}^{\text{A}1}$ と $\text{X}^{\text{A}2}$ は $\text{L}^{\text{A}1}$ によって、1原子または2原子隔てられており、

$\text{X}^{\text{A}1}$ および $\text{X}^{\text{A}2}$ の一方がチオール基で他方がカルボキシ基の場合は、 $\text{X}^{\text{A}1}$ と $\text{X}^{\text{A}2}$ は $\text{L}^{\text{A}1}$ によって1原子隔てられている；

式(B)中、 $\text{X}^{\text{B}1}$ および $\text{X}^{\text{B}2}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

$\text{X}^{\text{B}3}$ は、S、OまたはNHを表し、

$\text{L}^{\text{B}1}$ および $\text{L}^{\text{B}2}$ は、それぞれ独立して炭化水素基を表し、

$\text{X}^{\text{B}1}$ と $\text{X}^{\text{B}3}$ は $\text{L}^{\text{B}1}$ によって、1原子または2原子隔てられており、

、

$\text{X}^{\text{B}2}$ と $\text{X}^{\text{B}3}$ は $\text{L}^{\text{B}2}$ によって、1原子または2原子隔てられている

；

式(C)中、 $\text{X}^{\text{C}1} \sim \text{X}^{\text{C}3}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミ

ノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

X^{C4} は、Nを表し、

$L^{C1} \sim L^{C3}$ は、それぞれ独立して炭化水素基を表し、

X^{C1} と X^{C4} は L^{C1} によって、1原子または2原子隔てられており

、

X^{C2} と X^{C4} は L^{C2} によって、1原子または2原子隔てられており

、

X^{C3} と X^{C4} は L^{C3} によって、1原子または2原子隔てられている

。

[請求項2] 前記半導体量子ドットはP b原子を含む、請求項1に記載の半導体膜。

[請求項3] 前記第1の配位子は第12族元素および第13族元素から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1または2に記載の半導体膜。

[請求項4] 前記第1の配位子はZ n原子を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の半導体膜。

[請求項5] 前記第1の配位子はヨウ素原子を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の半導体膜。

[請求項6] 前記第2の配位子は、チオグリコール酸、2-アミノエタノール、2-アミノエタンチオール、2-メルカプトエタノール、ジエチレントリアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、(アミノメチル)ホスホン酸およびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の半導体膜。

[請求項7] 前記第1の配位子を2種以上含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の半導体膜。

[請求項8] 前記第2の配位子を2種以上含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の半導体膜。

[請求項9] 更に、前記第1の配位子および前記第2の配位子以外の配位子を含

む、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の半導体膜。

[請求項10] 請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の半導体膜を含む光電変換素子。
。

[請求項11] フォトダイオード型の光検出素子である、請求項 1 0 に記載の光電変換素子。

[請求項12] 請求項 1 0 または 1 1 に記載の光電変換素子を含むイメージセンサ。
。

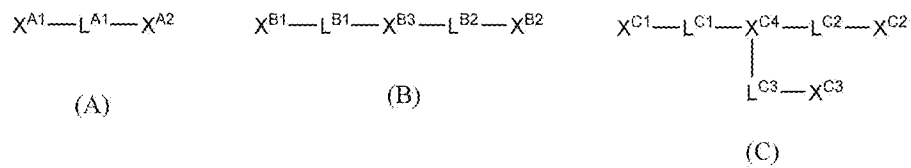
[請求項13] 波長 9 0 0 n m ～ 1 6 0 0 n m の光をセンシングする、請求項 1 2 に記載のイメージセンサ。

[請求項14] 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する配位子であって無機ハロゲン化物である第 1 の配位子および式 (A) ～ (C) のいずれかで表される第 2 の配位子とは異なる第 3 の配位子、および、溶剤を含有する半導体量子ドット分散液を基板上に付与して半導体量子ドットの集合体の膜を形成する半導体量子ドット集合体形成工程と、

前記半導体量子ドット集合体形成工程によって形成された前記半導体量子ドットの集合体の膜に対して、無機ハロゲン化物である第 1 の配位子および溶剤を含む配位子溶液 1 と、式 (A) ～ (C) のいずれかで表される第 2 の配位子および溶剤を含む配位子溶液 2 とを付与するか、または、無機ハロゲン化物である第 1 の配位子、式 (A) ～ (C) のいずれかで表される第 2 の配位子および溶剤を含む配位子溶液 3 を付与して、前記半導体量子ドットに配位する前記第 3 の配位子を前記第 1 の配位子および前記第 2 の配位子に交換する配位子交換工程と、

を含む、半導体膜の製造方法；

[化2]



式（A）中、 $\text{X}^{\text{A}1}$ および $\text{X}^{\text{A}2}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

$\text{L}^{\text{A}1}$ は炭化水素基を表し、 $\text{X}^{\text{A}1}$ と $\text{X}^{\text{A}2}$ は $\text{L}^{\text{A}1}$ によって、1原子または2原子隔てられており、

$\text{X}^{\text{A}1}$ および $\text{X}^{\text{A}2}$ の一方がチオール基で他方がカルボキシ基の場合は、 $\text{X}^{\text{A}1}$ と $\text{X}^{\text{A}2}$ は $\text{L}^{\text{A}1}$ によって1原子隔てられている；

式（B）中、 $\text{X}^{\text{B}1}$ および $\text{X}^{\text{B}2}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

$\text{X}^{\text{B}3}$ は、S、OまたはNHを表し、

$\text{L}^{\text{B}1}$ および $\text{L}^{\text{B}2}$ は、それぞれ独立して炭化水素基を表し、

$\text{X}^{\text{B}1}$ と $\text{X}^{\text{B}3}$ は $\text{L}^{\text{B}1}$ によって、1原子または2原子隔てられており、

、

$\text{X}^{\text{B}2}$ と $\text{X}^{\text{B}3}$ は $\text{L}^{\text{B}2}$ によって、1原子または2原子隔てられている；

；

式（C）中、 $\text{X}^{\text{C}1} \sim \text{X}^{\text{C}3}$ はそれぞれ独立して、チオール基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基またはホスホン酸基を表し、

$\text{X}^{\text{C}4}$ は、Nを表し、

$\text{L}^{\text{C}1} \sim \text{L}^{\text{C}3}$ は、それぞれ独立して炭化水素基を表し、

$\text{X}^{\text{C}1}$ と $\text{X}^{\text{C}4}$ は $\text{L}^{\text{C}1}$ によって、1原子または2原子隔てられており、

、

X^{C2} と X^{C4} は L^{C2} によって、1原子または2原子隔てられており、
 X^{C3} と X^{C4} は L^{C3} によって、1原子または2原子隔てられている。
。

[請求項15] 更に、前記半導体量子ドットの集合体の膜に非プロトン性溶剤を接触させてリンスするリンス工程を含む、請求項14に記載の半導体膜の製造方法。

[請求項16] 前記非プロトン性溶剤が、非プロトン性極性溶剤である、請求項15に記載の半導体膜の製造方法。

[請求項17] 前記非プロトン性溶剤が、アセトニトリルおよびアセトンから選ばれる少なくとも1種である、請求項15に記載の半導体膜の製造方法。
。

[請求項18] 前記半導体量子ドット集合体形成工程では、厚さ30nm以上の半導体量子ドットの集合体の膜を形成し、

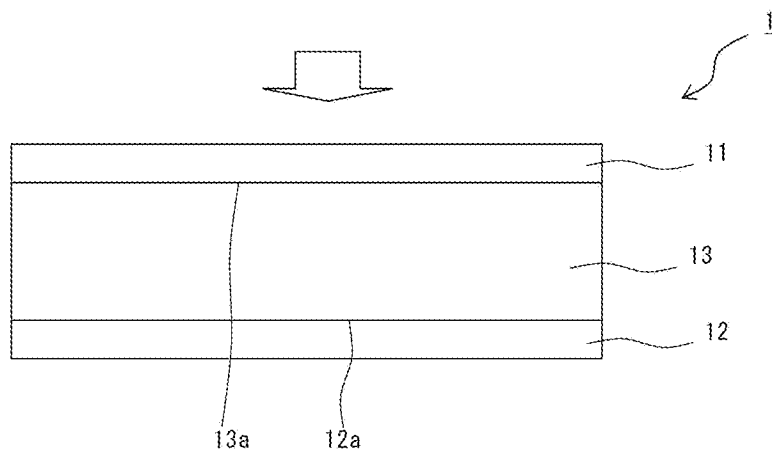
前記半導体量子ドットに含まれる金属原子に対する前記第2の配位子の錯安定定数 K_1 が6以上である、請求項14～17のいずれか1項に記載の半導体膜の製造方法。

[請求項19] 前記半導体量子ドットに含まれる金属原子に対する前記第2の配位子の錯安定定数 K_1 が8以上である、請求項18に記載の半導体膜の製造方法。

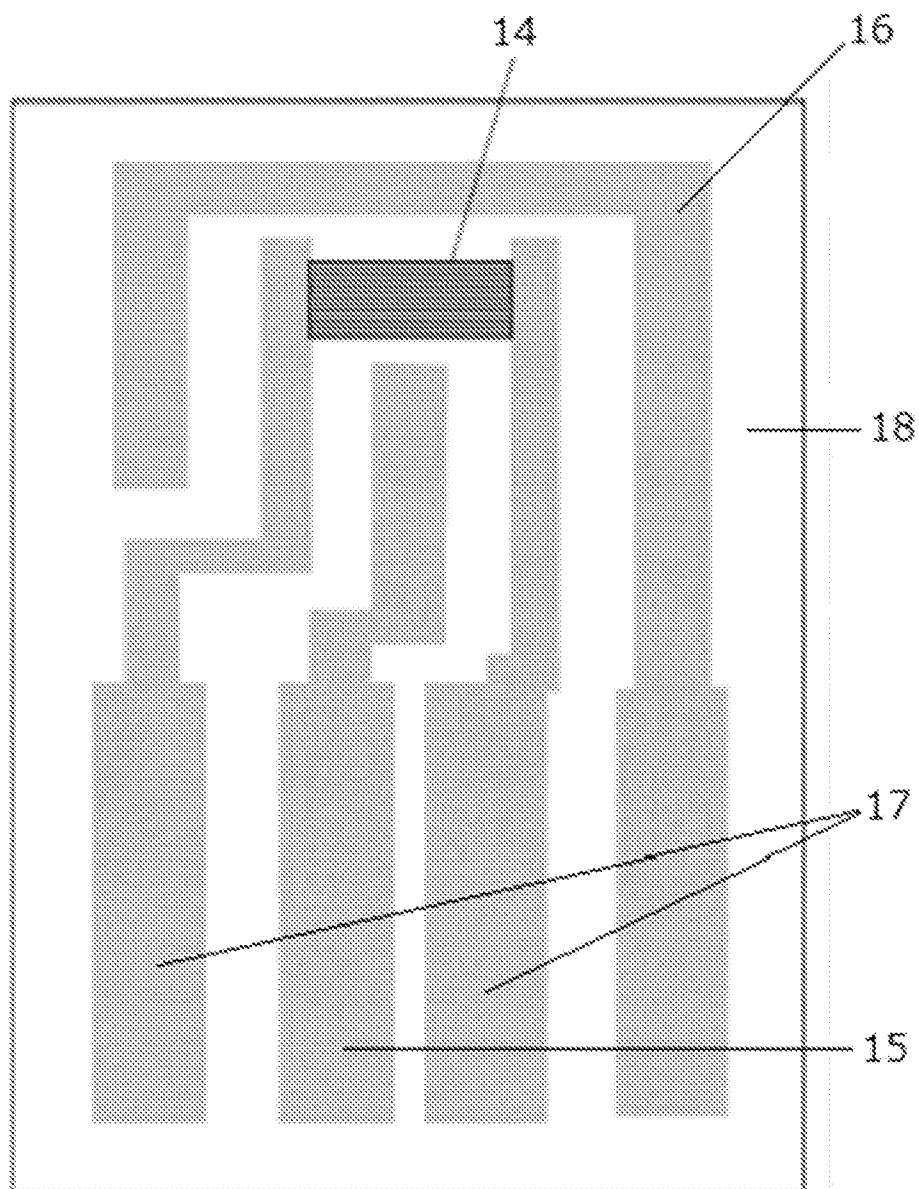
[請求項20] 前記半導体量子ドットはPb原子を含み、

Pb原子に対する前記第2の配位子の錯安定定数 K_1 が6以上である、請求項18に記載の半導体膜の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/021607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01L31/0248(2006.01)i, H01L51/00(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i
FI: H01L31/08 K, H01L29/28 250F, H01L29/28 100Z

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)

Int. Cl. H01L31/00-31/20, H01L51/42-48, H01L51/00, H01L51/30

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

GApplus/REGISTRY (STN), Google Scholar

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PRADHAN, Santanu et al., "Trap-State Suppression and Improved Charge Transport in PbS Quantum Dot Solar Cells with Synergistic Mixed-Ligand Treatments", Small, 2017, vol. 13, pages 1700598-1 to 1700598-9, in particular, page 1700598-2, left column, line 44 to right column, line 46, Fig. 1, Experimental Section	1-20
Y	JP 2014-93327 A (FUJIFILM CORP.) 19 May 2014, paragraphs [0006], [0127]	1-20
Y	US 2018/0145204 A1 (NOKIA TECHNOLOGIES OY) 24 May 2018, paragraphs [0068], [0069]	15-20

☒ 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
08.07.2020

Date of mailing of the international search report
21.07.2020

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/JP2020/021607

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2015/0183943 A1 (NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY) 02 July 2015, paragraph [0107]	15-20
A	KR 10-2013-0114436 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 18 October 2013, entire document	1-20
A	BOHM, Marcus L, et al., "Size and Energy Level Tuning of Quantum Dot Solids via a Hybrid Ligand Complex", The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, vol. 6, pages 3510-3514, the whole document	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/021607

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2014-93327 A	19.05.2014	(Family: none)	
US 2018/0145204 A1	24.05.2018	WO 2016/193531 A1 EP 3101695 A1	
US 2015/0183943 A1	02.07.2015	WO 2013/191655 A1 KR 10-2015-0036127 A	
KR 10-2013- 0114436 A	18.10.2013	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 31/0248(2006.01)i; H01L 51/00(2006.01)i; H01L 51/30(2006.01)i FI: H01L31/08 K; H01L29/28 250F; H01L29/28 100Z		
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）） H01L31/00-31/20, H01L51/42-48, H01L51/00, H01L51/30		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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） CAplus/REGISTRY (STN), Google Scholar		
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
Y	PRADHAN, Santanu et al., "Trap-State Suppression and Improved Charge Transport in PbS Quantum Dot Solar Cells with Synergistic Mixed-Ligand Treatments", Small, 2017, Vol.13, pp.1700598-1 - 1700598-9 特に第1700598-2頁左欄44行-右欄46行、Figure 1、Experimental Section	1-20
Y	JP 2014-93327 A (富士フイルム株式会社) 19.05.2014 (2014-05-19) 段落[0006], [0127]	1-20
Y	US 2018/0145204 A1 (NOKIA TECHNOLOGIES OY) 24.05.2018 (2018-05-24) 段落[0068]-[0069]	15-20
Y	US 2015/0183943 A1 (NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY) 02.07.2015 (2015-07-02) 段落[0107]	15-20
A	KR 10-2013-0114436 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD) 18.10.2013 (2013-10-18) the whole document	1-20
☒ 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 "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 "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） "O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 "P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 "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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの "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 "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 "&" 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08.07.2020		国際調査報告の発送日 21.07.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小林 幹 2K 1132 電話番号 03-3581-1101 内線 3255

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	BOHM, Marcus L. et al., "Size and Energy Level Tuning of Quantum Dot Solids via a Hybrid Ligand Complex", The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, Vol.6, pp.3510-3514 the whole document	1-20

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/021607

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-93327	A	19.05.2014	(ファミリーなし)	
US	2018/0145204	A1	24.05.2018	WO 2016/193531	A1
				EP 3101695	A1
US	2015/0183943	A1	02.07.2015	WO 2013/191655	A1
				KR 10-2015-0036127	A
KR	10-2013-0114436	A	18.10.2013	(ファミリーなし)	