

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6729931号
(P6729931)

(45) 発行日 令和2年7月29日 (2020.7.29)

(24) 登録日 令和2年7月6日 (2020.7.6)

(51) Int.Cl. F I
 H O 1 L 35/26 (2006.01) H O 1 L 35/26
 H O 1 L 35/16 (2006.01) H O 1 L 35/16

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2016-137453 (P2016-137453)
 (22) 出願日 平成28年7月12日 (2016.7.12)
 (65) 公開番号 特開2018-10917 (P2018-10917A)
 (43) 公開日 平成30年1月18日 (2018.1.18)
 審査請求日 令和1年6月13日 (2019.6.13)

特許法第30条第2項適用 研究集会名 超分子化学と
 機能性材料に関する国際シンポジウム2016 発表日
 平成28年1月14日, 研究集会名 第63回応用
 物理学会春季学術講演会 発表日 平成28年3月20
 日, 研究集会名 NaNaX7 発表日 平成28年
 4月4日, 研究集会名 The 9th Int
 ernational Conference on
 Quantum Dots 発表日 平成28年5月2
 6日

(73) 特許権者 503359821
 国立研究開発法人理化学研究所
 埼玉県和光市広沢2番1号
 (74) 代理人 100097515
 弁理士 堀田 実
 (74) 代理人 100136700
 弁理士 野村 俊博
 (72) 発明者 岩佐 義宏
 埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発
 法人理化学研究所内
 (72) 発明者 ビスリ サトリア ズルカルナエン
 埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発
 法人理化学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電素子材料とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱電素子に用いられる熱電素子材料であって、
 多数の量子ドットから構成された量子ドット部を備え、
 前記量子ドット部には、電流の担い手となるキャリアが存在しており、
 前記多数の量子ドットのうち隣接する量子ドット同士は、互いに分離しているが、前記
 キャリアが前記量子ドット間で移動できる程度に近接しており、
 前記量子ドット部の前記キャリアと電氣的に引き合っているイオンを含むイオン媒体を
 備え、電氣的に引き合っている前記キャリアと前記イオンは、前記量子ドット部の表面の
 近傍に存在しており、

前記量子ドットにおいて伝導帯内に電子が存在する程度に前記イオン媒体は前記量子ド
 ット部に近接している、熱電素子材料。

【請求項2】

前記量子ドット部において、隣接する量子ドット同士は配位子を介して結合されており、

前記配位子の長さは、前記隣接する量子ドット間で前記キャリアが移動できる程度に短
 い、請求項1に記載の熱電素子材料。

【請求項3】

前記イオン媒体は、前記量子ドット部に接触している、請求項1又は2に記載の熱電素
 子材料。

【請求項 4】

多数の量子ドットから構成された量子ドット部を備えており、前記量子ドット部に、電流の担い手となるキャリアが存在している熱電素子材料の製造方法であって、

前記多数の量子ドットのうち隣接する量子ドット同士を、互いに分離させつつ前記キャリアが前記量子ドット間で移動できる程度に近接させる量子ドット部作製処理を有し、

前記量子ドット部作製処理の後、

前記量子ドットの前記キャリアと電荷極性が反対のイオンを含む液体イオン媒体を、前記量子ドット部の表面に接触させ、

この状態で、前記液体イオン媒体における電圧印加位置と前記量子ドット部との間に電圧を印加し、

この状態で、前記液体イオン媒体を凝固させる、熱電素子材料の製造方法。

10

【請求項 5】

前記量子ドット部作製処理では、

(A) 第 1 の配位子が結合した前記多数の量子ドットを含む液体である量子ドット液を固化させることにより、量子ドット固体を形成し、

(B) 前記第 1 の配位子よりも短い第 2 の配位子を含む液体である配位子液を前記量子ドット固体に滴下することにより、前記量子ドット固体において、各前記量子ドットに結合する配位子を、前記第 1 の配位子から前記第 2 の配位子に置き換え、

(C) 前記量子ドット固体から前記第 1 の配位子を除去して前記量子ドット部を得る、請求項 4 に記載の熱電素子材料の製造方法。

20

【請求項 6】

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

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

前記 (C) において、前記第 1 の配位子が溶けた前記溶媒を前記量子ドット固体から飛散させるように前記基板を回転させる、請求項 5 に記載の熱電素子材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

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

【背景技術】

【0002】

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

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

は熱電素子の導電率 ($1/m$) である。

40

【0003】

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

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

50

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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

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

10

【0006】

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

【課題を解決するための手段】

【0007】

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

【0008】

20

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

【発明の効果】

【0009】

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

30

【0010】

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

【0011】

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

40

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

【0012】

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

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】量子ドット部のゼーベック係数 S と導電率とパワーファクター S^2 を、量子

50

ドット間の距離 d に対して表した模式的なグラフである。

【図 2】本発明の第 1 実施形態による熱電素子材料の構成を示す。

【図 3】量子ドットにおける離散的エネルギー準位の説明図である。

【図 4】熱電素子材料の製造方法の第 1 実施形態を示すフローチャートである。

【図 5】熱電素子材料の製造方法を説明するための図である。

【図 6】熱電素子材料の製造方法を説明するための別の図である。

【図 7】配位子が結合した量子ドットの模式図である。

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

【図 9】量子ドット部のゼーベック係数 S と導電率 σ とパワーファクター $S^2 \sigma$ の計測結果を、印加電圧 V_g に対して表したグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

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

【0015】

[第 1 実施形態]

(熱電素子材料の構成)

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

20

【0016】

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

【0017】

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

30

【0018】

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

【0019】

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

40

【0020】

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

【0021】

量子ドット部 3 において、図 2 (C) のように、隣接する量子ドット 7 同士は配位子 (ligand) 9 を介して結合されている。すなわち、配位子 9 の両端部は、それぞれ、隣接する量子ドット 7 に結合されている。この構成で、隣接する量子ドット 7 同士は互い

50

に分離している。また、配位子 9 の長さは、隣接する量子ドット 7 間でキャリア 1 1 が移動できる程度に短い。

このような配位子 9 により、隣接する量子ドット 7 間の距離 d が上述した図 1 (A) (B) の範囲 R 内になっている。一例では、図 1 (A) (B) において距離 d が d_1 になっている。

【0022】

イオン媒体 5 は、量子ドット部 3 に近接（好ましくは接触）している。第 1 実施形態では、イオン媒体 5 は、固体であり、量子ドット部 3 の表面 3 c に接触して結合されている。

【0023】

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

【0024】

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

【0025】

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

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

【0026】

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

【0027】

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

【0028】

イオン媒体 5 において量子ドット部 3 との界面近傍にイオン 1 2 が存在する状態は、量子ドット部 3 の表面 3 c にゲート電圧 V_g (正電位) が印加されている状態に相当する。ゲート電圧 V_g によって、表面 3 c 近傍の量子ドット 7 の電子 1 1 の分布が図 3 (A) の状態から図 3 (B) の状態になる。すなわち、伝導帯内のエネルギー準位に収容される電子 1 1 の数が増える。

【0029】

(熱電素子材料の製作方法)

図 4 は、熱電素子材料 10 の製造方法の第 1 実施形態を示すフローチャートである。図 5 と図 6 は、この方法の説明図である。この方法は、量子ドット部作製処理 S1 とイオン媒体作製処理 S2 を含む。

【0030】

量子ドット部作製処理 S1 では、量子ドット 7 間の距離が調整された量子ドット部 3 を作製する。すなわち、隣接する量子ドット 7 同士が、互いに分離しつつ、キャリア 1 1 が量子ドット 7 間で移動できる程度に近接している構成の量子ドット部 3 を作製する。

10

20

30

40

50

【0031】

量子ドット部作製処理S1は、ステップS11～S15を有する。

【0032】

ステップS11において、多数の量子ドット7を含む液体である量子ドット液15を固化させた量子ドット固体16を形成する(図5(A))。

【0033】

図7(A)は、1つの量子ドット7の模式図ある。量子ドット液15において、各量子ドット7には、図7(A)のように第1の配位子13が結合されている。図7(A)の第1の配位子13は、上述した図2(C)の配位子9よりも長い。なお、長い第1の配位子13を含む量子ドット液15を用いるのは、時間の経過により量子ドット7同士が互いに近づいて融合してしまうことを阻止するためである。

10

【0034】

実施例では、量子ドット7として球状のPbS(硫化鉛(II))を用いる。このPbSとクロロホルムとを一緒にしたコロイド溶液を量子ドット液15として用意する。一例では、量子ドット7であるPbSの直径は3.7nmであり、コロイド溶液におけるPbSの濃度は、5mg/mLである。PbSに結合されている第1の配位子13はオレイン酸である。

【0035】

実施例では、ステップS11を次のようにスピンコートで行う。基板18を回転可能に設ける。この回転の中心軸は基板18の上面18aに垂直であるのがよい。上記中心軸まわりに基板18を例えば4000rpmの速度で回転させる。この状態で、上面18aに、例えば10～20マイクロリットルの量子ドット液15を滴下する。その後、60秒間、上記回転を継続させる。これにより、上面18aの量子ドット液15から溶媒を飛散させ、量子ドット液15を乾燥させる。その結果、量子ドット液15が乾燥した膜状の量子ドット固体16が上面18aに形成される。なお、基板18の上面18aには、後述のステップS22で用いるゲート電極19aと電極19bを予め形成しておく。

20

【0036】

ステップS12において、第1の配位子13よりも短い第2の配位子9を含む液体である配位子液17を量子ドット固体16に滴下する(図5(B))。実施例では、第2の配位子9はヨウ素である。この場合、例えば、ヨウ素を溶かしたメタノールが配位子液17であってよく、例えば200マイクロリットルの配位子液17を量子ドット固体16に滴下する。

30

【0037】

ステップS13において、量子ドット固体16に配位子液17を滴下したものを所定時間(例えば10分程度)放置する。その結果、各量子ドット7に結合する配位子が第1の配位子13から第2の配位子9に入れ替わるとともに、隣接する量子ドット7が互いに近づいて第2の配位子9を介して結合する。

【0038】

ステップS14において、量子ドット固体16から、残留している第1の配位子13を除去する。

40

【0039】

実施例では、ステップS14において、第1の配位子13が溶けた溶媒(例えば配位子液17の溶媒)を量子ドット固体16から飛散させるように基板18を回転させる。例えば、4000rpmの速度で、60秒間、基板18をステップS11と同様に回転させる。これにより、量子ドット固体16から、第1の配位子13を溶媒とともに飛散させて除去する。実施例では、第1の配位子13はオレイン酸であり、これを溶かす溶媒はメタノールである。

【0040】

なお、ステップS14を行う時に、例えば第1の配位子13を溶かす上記溶媒が不足している場合には、ステップS13の後であってステップS14の前に、量子ドット固体1

50

6 に、第 1 の配位子 1 3 を溶かす上記溶媒を滴下する。

【 0 0 4 1 】

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

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

【 0 0 4 2 】

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

【 0 0 4 3 】

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

【 0 0 4 4 】

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

【 0 0 4 5 】

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

【 0 0 4 6 】

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

【 0 0 4 7 】

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

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

【 0 0 4 8 】

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

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

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

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

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

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

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

融点は、(1)では27、(2)では84、(3)では113、(4)では75、(5)では61である。

【0050】

気圧が1atmで温度が25で液体となっているイオン液体23としては、例えば、以下の(6)～(10)がある。

(6) [DEME][TFSI]、すなわち、[N,N-Diethyl-N-Methyl-N-(2-methoxyethyl)Ammonium][bis(trifluoromethanesulfonyl)Imide]

(7) [MPPyr][TFSI]、すなわち、[1-Methyl-1-propylpyrrolidinium][bis(trifluoromethanesulfonyl)imide]

(8) [BMIM][TFSI]、すなわち、[1-Butyl-3-methylimidazolium][bis(trifluoromethylsulfonyl)imide]

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

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

【0051】

イオンジェル23としては、例えば、以下の(11)～(13)がある。

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

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

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

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

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

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

【0052】

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

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

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

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

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

【0053】

液体イオン媒体23は、実施例では、[DEME][TFSI]である。

【0054】

ステップS22において、上記の接触状態で、液体イオン媒体23における電圧印加位

10

20

30

40

50

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

【0055】

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

【0056】

実施例では、ステップS22はステップS221~S223を有する。

【0057】

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

【0058】

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

【0059】

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

【0060】

ステップS223の判断の結果が肯定の場合には、ステップS23へ進み、そうでない場合には、ゲート電圧 V_g の値を変えてステップS221とステップS222を再び行う。

【0061】

ステップS23において、上述の接触状態でゲート電極19aと電極19bとの間にゲート電圧 V_g を印加した状態で、液体イオン媒体23を凝固させて固体イオン媒体5にする。このゲート電圧 V_g は、ステップS223の判断の結果が肯定となった値である。

【0062】

なお、上述のステップS222とS223を省略してもよい。この場合には、予め求めたゲート電圧 V_g をゲート電極19aと電極19bとの間に印加した状態で、ステップS23において液体イオン媒体23を凝固させる。予め求めたゲート電圧 V_g は、ステップS223の判断の結果を肯定にする値である。

【0063】

ステップS23により、量子ドット部3の表面3cに固体イオン媒体5が接触し且つ結合した熱電素子材料10を得る。また、ステップS23により、量子ドット部3に存在するキャリア11の数が固定される。

【0064】

ステップS23で、液体イオン媒体23を凝固させて固体イオン媒体5にしたら、ゲート電圧 V_g を切る。この後も、量子ドット部3の表面3cの近傍において固体イオン媒体5のイオン12と量子ドット7のキャリア11とが電氣的に互いに引き寄せられた状態が維持される。液体イオン媒体23は凝固して固体イオン媒体5になっているからである。

このように製造された第1実施形態の熱電素子材料10は、液体イオン媒体23が固体の状態である熱電素子として使用される。すなわち、熱電素子材料10は、液体イオン媒体23の融点よりも低い温度の環境で使用される。

【0065】

(熱電特性の計測)

図8に基づいて、上述のステップS222で熱電特性を計測するための方法の一例を説明する。図8(A)(B)は、上述した基板18の上面図である。

【0066】

まず、量子ドット部作製処理 S 1 の前に、図 8 (A) のように、基板 1 8 の上面 1 8 a に、ゲート電極 1 9 a と電極 1 9 b だけでなく、抵抗温度計 2 7 , 2 8 とプローブ 2 9 ~ 3 1 とヒータ 3 3 も形成しておく。

【0067】

次に、基板 1 8 の上面 1 8 a に、上述の量子ドット部作製処理 S 1 に従って量子ドット部 3 を形成する (図 8 (B)) 。量子ドット部 3 の下面は、電極 1 9 b と抵抗温度計 2 7 , 2 8 とプローブ 2 9 ~ 3 1 とに接している。

【0068】

その後、イオン媒体作製処理 S 2 を行う。イオン媒体作製処理 S 2 におけるステップ S 2 2 2 は、ヒータ 3 3 により量子ドット部 3 に温度差を生じさせた状態で次に行う。抵抗温度計 2 7 によりプローブ 2 9 での温度 T_1 を計測し、抵抗温度計 2 8 により電極 1 9 b での温度 T_2 を計測する。プローブ 2 9 と電極 1 9 b 間の電位差 V_1 を計測する。次いで、プローブ 2 9 と電極 1 9 b を用いて量子ドット部 3 においてプローブ 2 9 と電極 1 9 b との間で電流 I を流し、プローブ 3 0 , 3 1 を用い、プローブ 3 0 , 3 1 間の電位差 V_2 を計測する。

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

流した電流 I と、計測した電位差 V_2 と、プローブ 3 0 , 3 1 間の距離と、量子ドット部 3 の断面積とから、量子ドット部 3 の導電率 を求める。

また、求めた S と からパワーファクター S^2 を求める。

【0069】

図 9 は、上述した第 1 実施形態による熱電素子材料 1 0 の S と S^2 を計測結果を示す。図 9 は、図 8 の方法で実際に求めた値を示す。図 9 (A) は、上述したゲート電圧 V_g とゼーベック係数 S との関係を示す。図 9 (B) は、ゲート電圧 V_g と導電率 との関係を示す。図 9 (C) は、ゲート電圧 V_g とパワーファクター S^2 との関係を示す。

【0070】

図 9 (A) から分かるように、第 1 実施形態の熱電素子材料 1 0 では、従来 (例えば非特許文献 1 のゼーベック係数 $S = 400 \mu V / K$) よりも大幅に大きいゼーベック係数 S (約 $12.5 mV / K = 12500 \mu V / K$) が得られる。

また、図 9 (C) から分かるように、第 1 実施形態の熱電素子材料 1 0 では、従来 (例えば非特許文献 1 の $17 \mu W / cm K^2$) よりも大幅に高いパワーファクター S^2 (約 $800 \mu W / cm K^2$) が得られる。

【0071】

[第 2 実施形態]

本発明の第 2 実施形態による熱電素子材料 1 0 を説明する。第 2 実施形態において、以下で述べない点は、上述の第 1 実施形態と同じである。

第 2 実施形態による熱電素子材料 1 0 は、量子ドット部 3 を有しているが、イオン媒体 5 を有していない。この場合、量子ドット 7 に不純物が添加されていることにより、量子ドット部 3 において上記キャリアの密度が増加されている。

【0072】

第 2 実施形態では、上述の熱電素子材料 1 0 の製造方法において、イオン媒体作製処理 S 2 が省略され、代わりに、上記不純物が予め添加されている各量子ドット 7 をステップ S 1 (S 1 1) で用いる。例えば、不純物が添加されている各量子ドット 7 は、量子ドット 7 としての P b S に不純物としての A g を添加したものであってよい。ただし、製造された熱電素子材料 1 0 の量子ドット部 3 において、隣接する量子ドット 7 間で移動できる上記キャリアが存在していれば、どのような方法で、量子ドット 7 へ上記不純物を添加してもよい。

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

【0073】

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

【0074】

(変更例1)

上述した量子ドット7は、PbSに限定されない。例えば、量子ドット7は、金属カルコゲナイド（例えば、PbTe, PbSe, SnTe, SnSe, SnS, CdS, CdTe, ZnTe, ZnSe, FeSe, FeTe, FeS₂, AgTe, AgSe, AgS, HgTe, GeTe, Bi₂S₃, Bi₂Te₃, Bi₂Se₃など）、酸化物（例えば、SnO₂, In₂O₃, 不純物が加えられたTiO₂など）、他の二元化合物（例えば、InAs, Bi_{1-x}Sb_xなど）、三元化合物もしくは四元化合物（例えば、CuInSe₂, CuZnS₄など）、ペロブスカイト（例えばCsPbX₃（XはCl, BrまたはIである））、単一化合物（例えば、Si, C, Geなど）、金属ナノ結晶（例えば、Au, Ag, Ga, Sbなど）、これらのコア・シェル型量子ドット、または、これらの組み合わせであってもよい。

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

【0075】

(変更例2)

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

【0076】

(変更例3)

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

【0077】

(変更例4)

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

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

次いで、ステップS12において、基板18を、容器内に入れた配位子液17に浸して、この容器から基板18を取り出すことにより、量子ドット固体16に配位子液17を与えた状態にする。

【0078】

(変更例5)

上述のステップS1は、次のように行ってもよい。

まず、容器内に、量子ドット液15と配位子液17を入れて両者の混合液（以下で単に混合液という）を生成する。

混合液を所定時間（例えば10分程度）放置する。その結果、上述と同様に、各量子ドット7に結合する配位子が第1の配位子13から第2の配位子9に入れ替わるとともに、

隣接する量子ドット 7 が互いに近づいて第 2 の配位子 9 を介して結合する。

その後、混合液において第 1 の配位子 13 を沈殿させる。この時、必要に応じて、第 1 の配位子 13 を沈殿させるための物質を、混合液に加える。

次いで、混合液の上澄み液を抽出することにより、または遠心分離により、混合液から第 1 の配位子 13 を除去した液体を得る。

この液体を乾燥させたものを量子ドット部 3 として得る。この乾燥は、上述のステップ S15 のように行ってよい。例えば、上記液体の膜を基板上に形成し、この基板の温度を 105 程度にし、この膜が固体の量子ドット部 3 になるまで待つ。

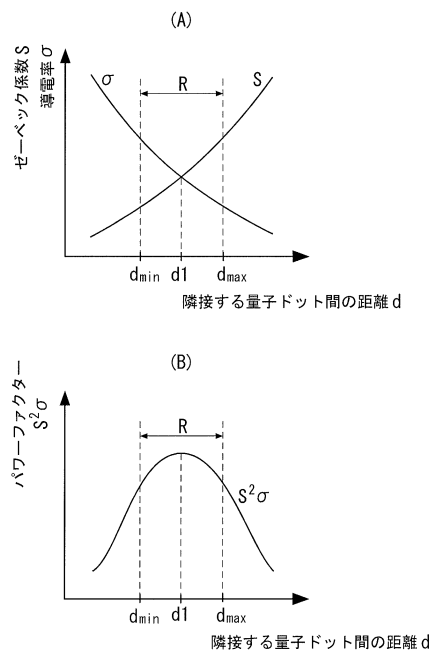
【符号の説明】

【0079】

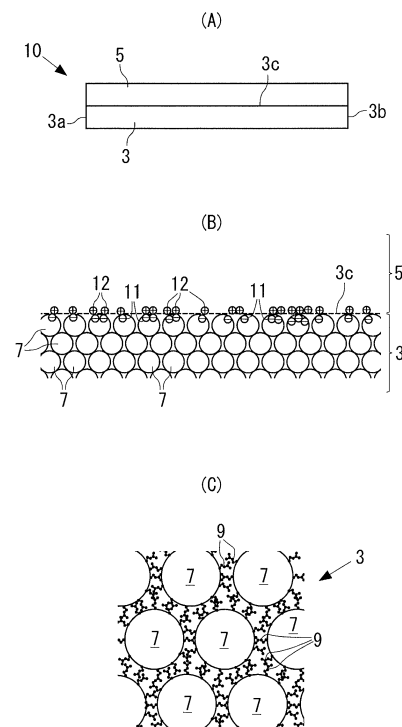
3 量子ドット部、3a 一端部、3b 他端部、3c 表面、5 イオン媒体（固体イオン媒体）、7 量子ドット、9 配位子（第 2 の配位子）、10 熱電素子材料、11 キャリア（電子）、12 イオン（陽イオン）、13 第 1 の配位子、15 量子ドット液、16 量子ドット固体、17 配位子液、18 基板、18a 上面、19a ゲート電極、19b 電極、21 積層体、23 イオン媒体（液体イオン媒体）、24 電源、27、28 抵抗温度計、29、30、31 プローブ、33 ヒータ

10

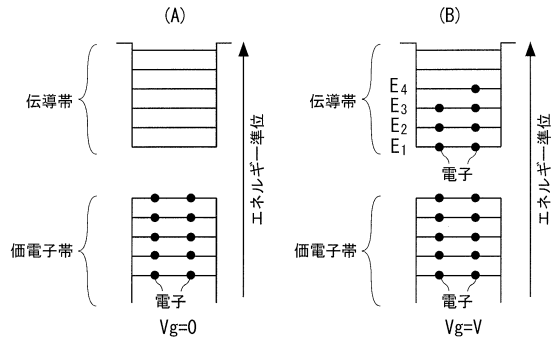
【図 1】



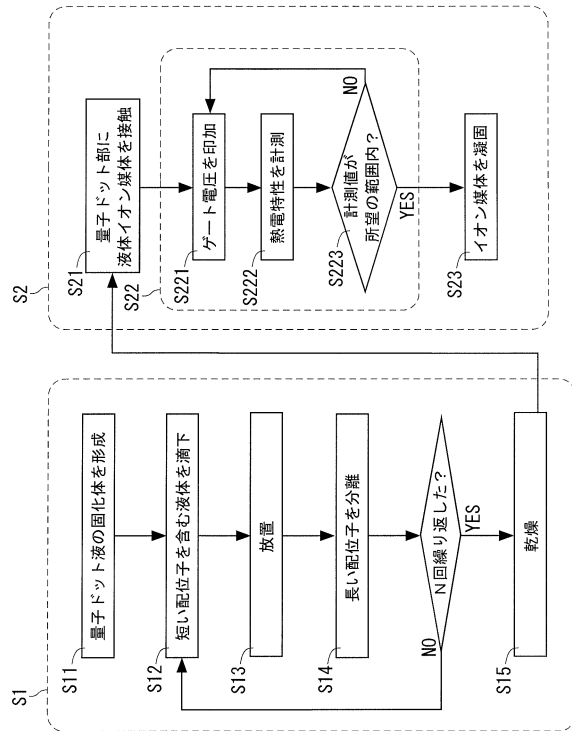
【図 2】



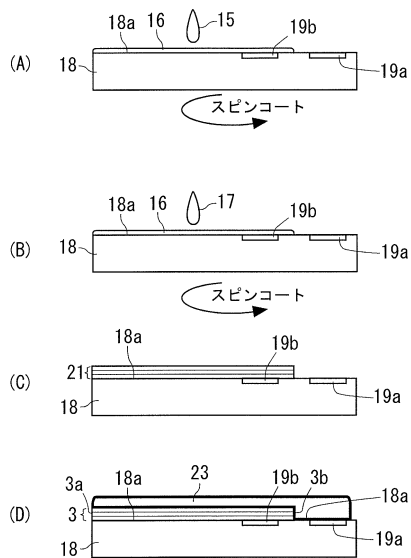
【図 3】



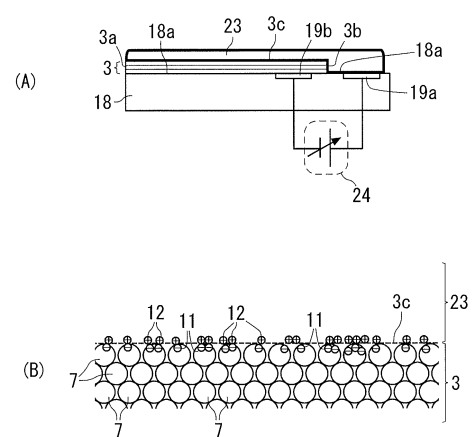
【図 4】



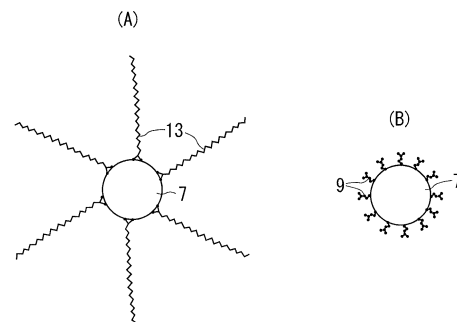
【図 5】



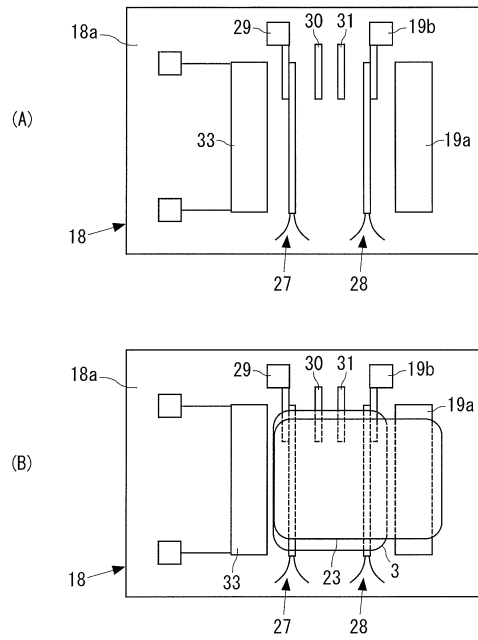
【図 6】



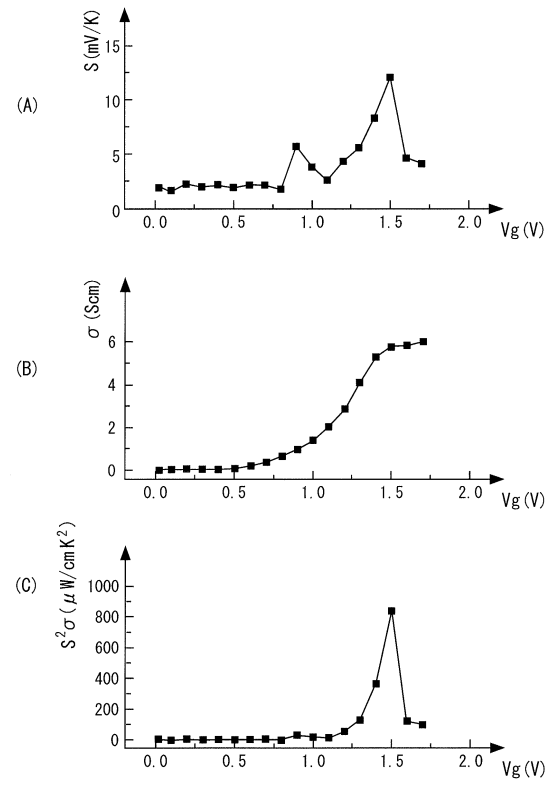
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 清水 直

埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人理化学研究所内

審査官 安田 雅彦

(56)参考文献 特開2015-056491(JP,A)

国際公開第2008/106732(WO,A1)

特開2015-070204(JP,A)

BROWN, Patrick R. et al., Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange, ACS NANO, 2014年 6月24日, Vol.8, No.6, pp.5863-5872

BISRI, Satria Zulkarnaen et al., Low Driving Voltage and High Mobility Ambipolar Field-Effect Transistors with PbS Colloidal Nanocrystals, ADVANCED MATERIALS, 2013年 8月21日, Vol.25, No.31, pp.4309-4314

BISRI Satria Zulkarnaen et al., Thermoelectric Properties of Colloidal Quantum Dot Solids, 第63回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集[CD-ROM], 2016年 3月 3日, ISBN 978-4-86348-555-6, p.100000000-039 (論文No.20P-W323-9)

BISRI Satria Zulkarnaen et al., Very High Seebeck Coefficient in Ultra-Thin-Film of Colloidal Quantum Dot Solids, The 9th International Conference on Quantum Dots [online], 2016年 5月26日, [検索日 2017.03.24], p.281, インターネット: <URL: http://www.qd2016.org/download/QD2016Proceedings_compressed.pdf>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 35/00 - 35/34

H01L 29/06

B82Y 20/00 - 40/00