

(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
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/103536 A1

- (51) 国際特許分類:
B82B 1/00 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01) H01L 31/06 (2012.01)
B82Y 30/00 (2011.01) H01L 33/06 (2010.01)
H01L 29/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080407
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 11 日(11.11.2013)
- (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 2012-283030 2012 年 12 月 26 日(26.12.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野 雅司(ONO, Masashi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 菊池 信(KIKUCHI, Makoto); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 田中 淳(TANAKA, Atsushi); 〒

2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 鈴木 真之(SUZUKI, Masayuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 金光 義彦(KANEMITSU, Yoshihiko); 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

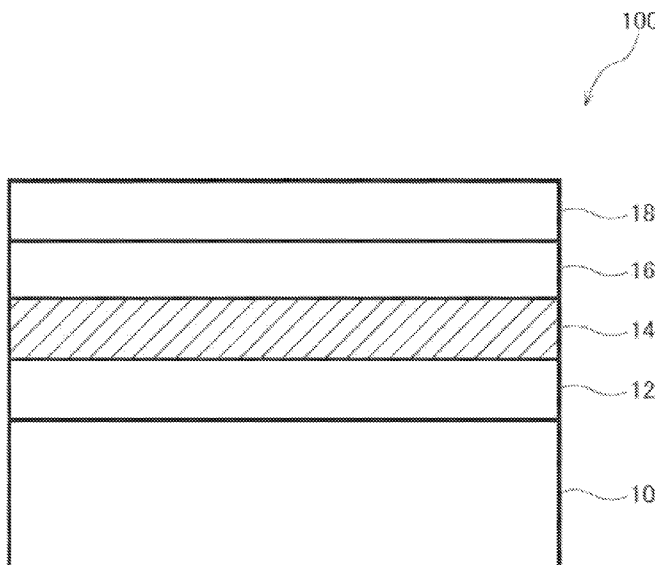
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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.

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR FILM, SOLAR CELL, LIGHT-EMITTING DIODE, THIN FILM TRANSISTOR, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体膜、太陽電池、発光ダイオード、薄膜トランジスタ、および、電子デバイス

[図1]



(57) Abstract: Provided are: a semiconductor film that comprises an aggregate of semiconductor quantum dots containing a metal atom and a ligand that is coordinated to the semiconductor quantum dots, with the average shortest distance between the semiconductor quantum dots being less than 0.45 nm; and a solar cell, light-emitting diode, thin film transistor, and electronic device that are provided with the semiconductor film.

(57) 要約: 金属原子を有する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、半導体量子ドットのドット間平均最短距離が 0.45 nm 未満である半導体膜、ならびに前記半導体膜を備える太陽電池、発光ダイオード、薄膜トランジスタ、および電子デバイス。

WO 2014/103536 A1



(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, 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))

明 細 書

発明の名称：

半導体膜、太陽電池、発光ダイオード、薄膜トランジスタ、および、電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、半導体膜、太陽電池、発光ダイオード、薄膜トランジスタ、および、電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、第三世代太陽電池と呼ばれる高効率太陽電池の研究が盛んである。その中でもコロイド量子ドットを用いた太陽電池は、例えば、マルチエキシトン生成効果により量子効率を高められる事が報告されており、注目を集めている。しかし、コロイド量子ドットを用いた太陽電池（量子ドット太陽電池とも称される）では、変換効率が最大でも7%程度であり、更なる変換効率の向上が求められている。

[0003] このような量子ドット太陽電池では、量子ドットの集合体からなる半導体膜が光電変換層を担っていることから、量子ドットの集合体からなる半導体膜自体の研究も盛んに行われている。

例えば、炭化水素基数が6以上の比較的長い配位子を用いた半導体ナノ粒子が開示されている（例えば、特許第4425470号参照）。

[0004] 量子ドットの集合体からなる半導体膜の特性を改善する手法としては、量子ドット（例えば2nm～10nm程度）に結合している配位子分子をより短い配位子分子に置換する事で、電気伝導性が向上することが報告されている（例えば、S. Geyerら著、「Charge transport in mixed CdSe and CdTe colloidal nanocrystal films」、Physical Review B（2010）参照）。J. M. Lutherら著、「Structural, Optical, and Electrical Prope

rties of Self-Assembled Films of PbSe Nanocrystals Treated with 1, 2-Ethanedithiol」、ACS Nano (2008)では、PbSeの量子ドットの周囲のオレイン酸(分子鎖長2 nm~3 nm程度)をエタンジチオール(分子鎖長1 nm以下)に置換する事によって量子ドット同士が近接化し、電気伝導性が向上することが報告されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかし、特許第4425470号に記載される半導体膜は、配位子が大きく、半導体量子ドット同士の近接化が不十分であるため、光電変換特性に優れない。また、S. Geyerら著、「Charge transport in mixed CdSe and CdTe colloidal nanocrystal films」、Physical Review B (2010)で用いられているブチルアミン、または、J. M. Lutherら著。「Structural, Optical, and Electrical Properties of Self-Assembled Films of PbSe Nanocrystals Treated with 1, 2-Ethanedithiol」、ACS Nano (2008)で用いられているエタンジチオールを配位子として用いた場合でも、例えば、S. Geyerら著、「Charge transport in mixed CdSe and CdTe colloidal nanocrystal films」、Physical Review B (2010)によれば、最大でも数百nA程度の光電流値しか得ることができていない。また、配位子としてエタンジチオールを用いると、半導体膜の膜剥がれが生じ易い。

- [0006] 本発明は、高い光電流値が得られ、かつ、膜剥がれが抑制される半導体膜を提供することを課題とし、かかる課題を解決することを目的とする。

また、高い光電流値が得られ、かつ膜剥がれが抑制される太陽電池、発光

ダイオード、薄膜トランジスタ、および、電子デバイスを提供することを課題とし、かかる課題を解決することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するため、以下の発明が提供される。

<1> 金属原子を有する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、半導体量子ドットのドット間平均最短距離が0.45nm未満である半導体膜。

<2> 半導体量子ドットのドット間平均最短距離が0.30nm未満である<1>に記載の半導体膜。

<3> 半導体量子ドットのドット間平均最短距離が0.20nm未満である<1>に記載の半導体膜。

[0008] <4> 半導体量子ドットは、PbS、PbSe、InN、InAs、InSb、及びInPからなる群から選択される少なくとも1つである<1>～<3>のいずれかに記載の半導体膜。

<5> 半導体量子ドットは、平均粒径が2nm～15nmである<1>～<4>のいずれかに記載の半導体膜。

<6> 半導体量子ドットは、PbSである<4>または<5>に記載の半導体膜。

<7> <1>～<6>のいずれかに記載の半導体膜を備える太陽電池。

<8> <1>～<6>のいずれかに記載の半導体膜を備える発光ダイオード。

<9> <1>～<6>のいずれかに記載の半導体膜を備える薄膜トランジスタ。

<10> <1>～<6>のいずれかに記載の半導体膜を備える電子デバイス。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高い光電流値が得られ、かつ膜剥がれが抑制される半導体膜が提供される。

また、本発明によれば、高い光電流値が得られ、かつ膜剥がれが抑制される太陽電池、発光ダイオード、薄膜トランジスタ、および、電子デバイスが提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の半導体膜を適用した p n 接合型太陽電池の構成の一例を示す概略図である。

[図2]実施例および比較例で作製した半導体膜について行った微小角入射 X 線小角散乱測定における散乱光の面内角度依存性を示す図である。

[図3]実施例で用いたくし型電極基板を示す概略図である。

[図4]実施例で作製した半導体膜にモノクロ光を照射する方法を示す概略図である。

[図5]実施例で測定した半導体量子ドット粒子間距離と電気伝導度との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の半導体膜及びその製造方法について、詳細に説明する。

[0012] <半導体膜>

本発明に係る半導体膜は、金属原子を有する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、半導体量子ドットのドット間平均最短距離が 0.45 nm 未満となっている。

半導体量子ドットは、金属原子を含んで構成される半導体粒子であり、粒径が数 nm ～数十 nm となるナノサイズの粒子である。半導体量子ドットの集合体とは、多数（例えば、 $1 \mu\text{m}^2$ 四方当たり 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。

なお、本発明における「半導体」とは、比抵抗値が $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である物質を意味する。

[0013] 本発明において、半導体量子ドットを構成する金属原子には、Si 原子に代表される半金属原子も含まれる。

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) IV族半導体、b) IV－IV族、III－V族、またはII－VI族の化合物半導体、c) II族、III族、IV族、V族、および、VI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(0.5 nm以上100 nm未満のサイズの粒子)がその例として挙げられる。具体的には、PbS、PbSe、InN、InAs、Ge、InAs、InGaAs、CuInS、CuInSe、CuInGaSe、InSb、Si、InP等の比較的バンドギャップの狭い半導体材料がその例として挙げられる。

半導体量子ドットは、半導体量子ドット材料を少なくとも1種類含んでいればよい。

[0014] また、半導体量子ドット材料は、バルクとしてのバンドギャップが1.5 eV以下であることが望ましい。このような比較的バンドギャップの狭い半導体材料を用いることによって、本発明の半導体膜を、例えば、太陽電池の光電変換層に用いた場合には、高い変換効率を実現することが可能である。

[0015] 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であってもよい。被覆化合物としては、ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnCdS等がその例として挙げられる。

[0016] 半導体量子ドット材料は、以上の中でも、半導体量子ドットの合成のし易さから、PbS、またはPbSeであることが望ましい。環境負荷が小さいという観点からは、InNを用いることも望ましい。

[0017] さらに、本発明の半導体膜を太陽電池用途に適用する場合は、半導体量子ドットは、マルチエキシトン生成効果と呼ばれる多励起子生成効果による光電変換効率の増強を見据えて、更にバンドギャップが狭いことが好ましい。具体的には、1.0 eV以下であることが望ましい。

バンドギャップをより狭くし、マルチエキシトン生成効果を増強する観点から、半導体量子ドット材料は、PbS、PbSe、またはInSbであることが好ましい。

[0018] 半導体量子ドットの平均粒径は、2 nm～15 nmであることが望ましい

。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。なお、本明細書でいう半導体量子ドットの「平均粒径」とは、特に断りの無い限り数平均粒径を指す。つまり、半導体量子ドットの数平均粒径が、2 nm～15 nmであることが望ましい。

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。例えばII-VI族半導体では、比較的ボーア半径が大きく、PbSではボーア半径は18 nm程度であると言われている。またIII-V族半導体であるInPでは、ボーア半径は10 nm～14 nm程度であると言われている。

従って、例えば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が可能となる。

[0019] 特に、本発明の半導体膜を太陽電池に応用する場合は、半導体量子ドット材料にかかわらず、量子サイズ効果によってバンドギャップを最適な値へ調整することが重要となる。一般的に、半導体量子ドットの平均粒径が小さくなればなるほどバンドギャップが増大するため、半導体量子ドットの平均粒径は10 nm以下であれば、より大きなバンドギャップの変化が期待できる。そのため半導体量子ドットがナローギャップ半導体であっても、太陽光のスペクトルに最適なバンドギャップに調整することが容易となることから、量子ドットのサイズ（数平均粒径）は10 nm以下であることがより望ましい。また、半導体量子ドットの平均粒径が小さく、量子閉じ込めが顕著な場合は、マルチエキシトン生成効果の増強が期待できるというメリットもある。

一方、半導体量子ドットの平均粒径（数平均粒径）は、2 nm以上であることが好ましい。半導体量子ドットの平均粒径を2 nm以上とすることで、量子閉じ込めの効果が強くなりすぎず、バンドギャップを最適値とし易い。また、半導体量子ドットの平均粒径を2 nm以上とすることで、半導体量子

ドットの合成において、半導体量子ドットの結晶成長を制御し易くすることができる。

[0020] 半導体量子ドットの集合体を含んで構成される膜は、半導体量子ドットのドット間距離（間隔）が大きいと、電気伝導性が低下し、絶縁体となる。半導体量子ドットのドット間距離をより短くすることで、電気伝導性を向上し、光電流値の高い半導体膜が得られる。

半導体膜が、金属原子を有する半導体量子ドットの集合体と、半導体量子ドットに配位した特定の配位子と、を有する構成であることで、ドット間の平均最短距離を0.45 nm未満とすることができる。

[0021] ここで、半導体量子ドットのドット間平均最短距離とは、ある半導体量子ドットAの表面と、半導体量子ドットAに隣接する他の半導体量子ドットBの表面との最短距離の平均値をいう。詳細には、次のようにして算出される。

半導体量子ドットのドット間平均最短距離は、半導体量子ドットを有する量子ドット膜を、微小角入射X線小角散乱法（GISAXS；grazing incidence small angle X-ray scattering）によって構造評価することにより得ることができる。かかる測定により、隣接する半導体量子ドット同士の間隔距離dが得られ、得られた中心間距離dから、半導体量子ドットの粒子径を差し引くことで、ドット間最短距離が算出される。

GISAXSの測定装置において、半導体膜の構造評価を行うと、X線が照射された全ての領域に存在する半導体量子ドットについての散乱X線の平均が、測定対象の散乱X線として検出される。検出された散乱X線に基づき、算出されるドット間最短距離が、各ドット間最短距離の平均値である「ドット間平均最短距離」である。

[0022] 半導体量子ドットのドット間平均最短距離は、小さいほど半導体膜の光電流値を向上し得ると考えられる。ただし、ドット間平均最短距離が0 nm、すなわち、半導体量子ドット同士が接し合い、凝集した形態は、バルクの半導体と変わらず、ナノサイズである半導体量子ドットの特質が得られないた

め、半導体量子ドットのドット間平均最短距離は、0 nmを超える大きさであることが好ましい。

本発明において、半導体量子ドットのドット間平均最短距離は、0.30 nm未満であることがより好ましく、0.20 nm未満であることがさらに好ましい。

[0023] 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以上であることが好ましく、50 nm以上であることがより好ましい。また、キャリア濃度が過剰になる恐れがある事、製造し易さの観点からは、半導体膜の厚みは、300 nm以下であることが好ましい。

[0024] <半導体膜の製造方法>

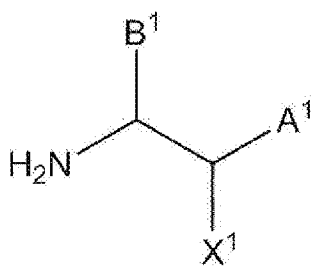
本発明の半導体膜を製造する方法は特に限定されないが、半導体量子ドット同士の間隔をより短くし、半導体量子ドットを緻密に配置する観点から、分子鎖が比較的長い第1の配位子が配位した半導体量子ドットを含む半導体量子ドット分散液により半導体量子ドットの集合体を形成した後、第1の配位子よりも分子鎖長が短い特定配位子（第2の配位子）に配位子交換することにより半導体量子ドットの間隔を短くする方法が好ましい。

以下、本発明の半導体膜の製造方法について以下具体的に説明する。

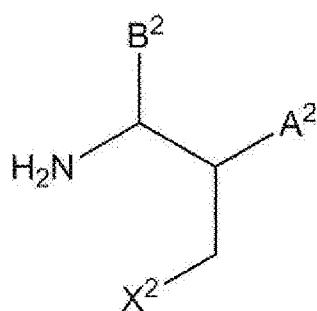
[0025] (1) 第1実施形態

第1実施形態に係る半導体膜の製造方法は、金属原子を有する半導体量子ドット、半導体量子ドットに配位した第1の配位子、及び第1の溶媒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、半導体量子ドットの集合体に、第1の配位子よりも分子鎖長が短く、かつ、一般式(A)で表される配位子、一般式(B)で表される配位子、および一般式(C)で表される配位子からなる群から選択される少なくとも1種である第2の配位子（以下、「アミン系特定配位子」と称する場合がある）及び第2の溶媒を含有する溶液を付与して半導体量子ドットに配位している第1の配位子を第2の配位子に交換する配位子交換工程と、を有する。

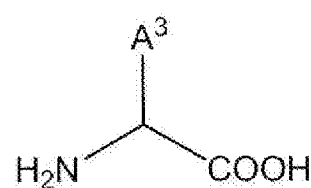
[0026] [化1]



一般式 (A)



一般式 (B)



一般式 (C)

[0027] 一般式 (A) 中、 X^1 は、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、または、 $-OH$ を表し、 A^1 及び B^1 は、各々独立に、水素原子または原子数 1 以上 10 以下の置換基を表す。但し、 A^1 及び B^1 が共に水素原子のときは、 X^1 は $-SH$ 、または、 $-OH$ を表す。

一般式 (B) 中、 X^2 は、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、または、 $-OH$ を表し、 A^2 及び B^2 は、各々独立に、水素原子または原子数 1 以上 10 以下の置換基を表す。

一般式 (C) 中、 A^3 は、水素原子または原子数 1 以上 10 以下の置換基を表す。

[0028] 本実施形態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を形成する。このとき、半導体量子ドットは、第 2 の配位子よりも分子鎖長が長い第 1 の配位子により第 1 の溶媒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

[0029] 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にアミン系特定配位子の溶液を付与することで、半導体量子ドットに配位している第 2 の配位子よりも分子鎖長が長い第 1 の配位子と、第 2 の配位子（アミン系特定

配位子)との配位子交換がなされる。アミン系特定配位子は、一般式(A)～(C)に示されるように分子内にアミノ基を有している。アミノ基は、錯安定度定数が高く、一般式(A)および(B)においては、半導体量子ドットの金属原子と、 X^1 (または X^2)で表される $-SH$ 、 $-NH_2$ または $-OH$ との錯体形成を促進すると考えられる。また、一般式(C)においては、アミノ基は、半導体量子ドットの金属原子と、カルボキシ基の OH との錯体形成を促進すると考えられる。従って、第2の配位子(アミン系特定配位子)は、第2の配位子よりも分子鎖長が長い第1の配位子に置き換わって配位し、半導体量子ドットと配位結合を形成するため、半導体量子ドット同士を近接化し易いと考えられる。半導体量子ドットが近接化することにより、半導体量子ドットの集合体の電気伝導性が高まり、高光電流値を有する半導体膜とすることができると考えられる。

さらに、特定配位子がキレート配位することで立体障害の影響が小さくなり、半導体量子ドット同士が極めて近接化することによって、半導体量子ドットの集合体が強固な半導体膜となり、基板上から剥がれ難くなると考えられる。

以下、各工程について具体的に説明する。

[0030] [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、半導体量子ドット、半導体量子ドットに配位した第1の配位子、及び第1の溶媒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、透明導電層等がその例として挙げられる。

[0031] ー半導体量子ドット分散液ー

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1の

配位子、および第1の溶媒を含有する。

半導体量子ドット分散液は、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。

[0032] (半導体量子ドット)

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既述のとおりであり、好ましい態様も同様である。

なお、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、 $1\text{ mg/ml} \sim 100\text{ mg/ml}$ であることが好ましく、 $5\text{ mg/ml} \sim 40\text{ mg/ml}$ であることがより好ましい。

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、 100 mg/ml 以下であることで、半導体量子ドット分散液を一回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、膜中の半導体量子ドットに配位する第1の配位子の配位子交換を十分に行うことができる。

[0033] (第1の配位子)

半導体量子ドット分散液が含有する第1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、第1の溶媒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。

第1の配位子は、後述する第2の配位子よりも分子鎖長が長い。分子鎖長の長短は、分子中に枝分かれ構造がある場合は、主鎖の長さで判断する。第2の配位子である一般式(A)で表される配位子、一般式(B)で表される配位子、および一般式(C)で表される配位子は、そもそも有機溶媒系への分散が困難であり、第1の配位子には該当しない。ここで分散とは、粒子の沈降や濁りがない状態であることを言う。

[0034] 第1の配位子は、半導体量子ドットの分散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望ましく、主鎖の炭素数が1

0以上の配位子であることがより望ましい。

第1の配位子は、具体的には、飽和化合物でも、不飽和化合物のいずれでもよく、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その例として挙げられる。

第1の配位子は、半導体膜形成時に、膜中に残存し難いものが好ましい。

第1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、以上の中でも、オレイン酸およびオレイルアミンの少なくとも一方が好ましい。

[0035] 半導体量子ドット分散液中の第1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、10 mmol/l ~ 200 mmol/l であることが望ましい。

[0036] (第1の溶媒)

半導体量子ドット分散液が含有する第1の溶媒は、特に制限されないが、半導体量子ドットを溶解し難く、第1の配位子を溶解し易い溶媒であることが好ましい。第1の溶媒は、有機溶剤が好ましく、具体的には、アルカン〔n-ヘキサン、n-オクタン等〕、ベンゼン、トルエン等がその例として挙げられる。

第1の溶媒は、1種のみであってもよいし、2種以上を混合した混合溶媒であってもよい。

[0037] 第1の溶媒は、以上の中でも、形成される半導体膜中に残存し難い溶媒が好ましい。比較的沸点が低い溶媒であれば、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。

さらに、基板への濡れ性が良いものが当然好ましい。たとえば、ガラス基板上へ塗布する場合には、ヘキサン、オクタン等のアルカンがより好ましい。

[0038] 半導体量子ドット分散液中の第1の溶媒の含有量は、半導体量子ドット分

散液全質量に対し、90質量%～98質量%であることが好ましい。

[0039] ー基板ー

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、樹脂複合材料等からなる基板を用いることができる。中でも軽量である点、可撓性を有する点から、樹脂または樹脂複合材料からなる基板が好ましい。

[0040] 樹脂としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンズアゾール、ポリフェニレンサルファイド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂、液晶ポリマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アイオノマー樹脂、シアネート樹脂、架橋フマル酸ジエステル、環状ポリオレフィン、芳香族エーテル、マレイミドオレフィン、セルロース、エピスルフィド化合物等の合成樹脂がその例として挙げられる。

[0041] 無機材料および樹脂の複合材料としては、樹脂と、次の無機材料との複合プラスチック材料がその例として挙げられる。すなわち、樹脂と酸化珪素粒子との複合プラスチック材料、樹脂と金属ナノ粒子との複合プラスチック材料、樹脂と無機酸化物ナノ粒子との複合プラスチック材料、樹脂と無機窒化物ナノ粒子との複合プラスチック材料、樹脂とカーボン繊維との複合プラスチック材料、樹脂とカーボンナノチューブとの複合プラスチック材料、樹脂とガラスフレークとの複合プラスチック材料、樹脂とガラスファイバーとの複合プラスチック材料、樹脂とガラスビーズとの複合プラスチック材料、樹

脂と粘土鉱物との複合プラスチック材料、樹脂と雲母派生結晶構造を有する粒子との複合プラスチック材料、樹脂と薄いガラスとの間に少なくとも1つの接合界面を有する積層プラスチック材料、無機層と有機層を交互に積層することで、少なくとも1つ以上の接合界面を有するバリア性能を有する複合材料等がその例として挙げられる。

[0042] ステンレス基板またはステンレスと異種金属とを積層した金属多層基板、アルミニウム基板または表面に酸化処理（例えば陽極酸化処理）を施すことで表面の絶縁性を向上させた酸化皮膜付きのアルミニウム基板等を用いてもよい。

[0043] なお、樹脂または樹脂複合材料からなる基板（樹脂基板または樹脂複合材料基板）は、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、加工性、低通気性、および低吸湿性等に優れていることが好ましい。樹脂基板および樹脂複合材料基板は、水分、酸素等の透過を防止するためのガスバリア層や、樹脂基板の平坦性や下部電極との密着性を向上するためのアンダーコート層等を備えていてもよい。

また基板上に、下部電極、絶縁膜等を備えていてもよく、その場合には基板上の下部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。

[0044] 基板の厚みに特に制限はないが、 $50\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ が好ましく、 $50\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ であることがより好ましい。基板の厚みが $50\mu\text{m}$ 以上であると、基板自体の平坦性が向上し、基板の厚みが $1000\mu\text{m}$ 以下であると、基板自体の可撓性が向上し、半導体膜をフレキシブル半導体デバイスとして使用することがより容易となる。

[0045] 半導体量子ドット分散液を基板上に付与する手法は、特に限定はなく、半導体量子ドット分散液を基板上に塗布する方法、基板を半導体量子ドット分散液に浸漬する方法等がその例として挙げられる。

半導体量子ドット分散液を基板上に塗布する方法としては、より具体的には、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液相法

を用いることができる。

特に、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、及び、凹版印刷法は、基板上の任意の位置に塗布膜を形成することができ、且つ、成膜後のパターンニング工程が不要なことから、プロセスコストを低減することができる。

[0046] 〔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基板上に形成された半導体量子ドットの集合体に、第1の配位子よりも分子鎖長が短く、かつ、一般式(A)で表される配位子、一般式(B)で表される配位子、および一般式(C)で表される配位子からなる群から選択される少なくとも1種である第2の配位子(アミン系特定配位子)及び第2の溶媒を含有する溶液を付与して、半導体量子ドットに配位する第1の配位子を、配位子溶液に含有される第2の配位子に交換する。

[0047] ー配位子溶液ー

配位子溶液は、第2の配位子(アミン系特定配位子)と、第2の溶媒とを、少なくとも含有する。

配位子溶液は、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。

[0048] (第2の配位子)

第2の配位子は、既述のアミン系特定配位子、すなわち、第1の配位子よりも分子鎖長が短く、かつ、一般式(A)で表される配位子、一般式(B)で表される配位子、および一般式(C)で表される配位子からなる群から選択される少なくとも1種の配位子である。

なお、配位子の分子鎖長の長短の判断手法は、第1の配位子の説明において記載したとおりである。

[0049] 一般式(A)における A^1 及び B^1 、一般式(B)における A^2 及び B^2 、ならびに、一般式(C)における A^3 が原子数1以上10以下の置換基を表すとき、原子数1以上10以下の置換基としては、炭素数1～3のアルキル基〔

メチル基、エチル基、プロピル基、及びイソプロピル基〕、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、及びプロピオニル基〕、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〔 $-\text{COH}$ 〕、ヒドロキシ基〔 $-\text{OH}$ 〕、カルボキシ基〔 $-\text{COOH}$ 〕、スルホ基〔 $-\text{SO}_3\text{H}$ 〕、ホスホ基〔 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ 〕、アミノ基〔 $-\text{NH}_2$ 〕、カルバモイル基〔 $-\text{CONH}_2$ 〕、シアノ基〔 $-\text{CN}$ 〕、イソシアネート基〔 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 〕、チオール基〔 $-\text{SH}$ 〕、ニトロ基〔 $-\text{NO}_2$ 〕、ニトロキシ基〔 $-\text{ONO}_2$ 〕、イソチオシアネート基〔 $-\text{NCS}$ 〕、シアネート基〔 $-\text{OCN}$ 〕、チオシアネート基〔 $-\text{SCN}$ 〕、アセトキシ基〔 OCOCH_3 〕、アセトアミド基〔 NHCOCH_3 〕、ホルミル基〔 $-\text{CHO}$ 〕、ホルミルオキシ基〔 $-\text{OCHO}$ 〕、ホルムアミド基〔 $-\text{NHCHO}$ 〕、スルファミノ基〔 $-\text{NHSO}_3\text{H}$ 〕、スルフィノ基〔 $-\text{SO}_2\text{H}$ 〕、スルファモイル基〔 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 〕、ホスホノ基〔 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 〕、アセチル基〔 $-\text{COCH}_3$ 〕、ハロゲン原子〔フッ素原子、塩素原子、臭素原子等〕、アルカリ金属原子〔リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子等〕等がその例として挙げられる。

[0050] 置換基は、総原子数が10以下であれば、さらに置換基を有していてもよい。

置換基の原子数が10以下であることで、配位子による立体障害を抑制し、半導体量子ドットを近接化することができるため、半導体膜の電気伝導性を高くすることができる。

置換基は、半導体量子ドット間をより短くする観点から、原子数7以下であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0051] 一般式 (A) における X^1 、及び、一般式 (B) における X^2 は、アミン系特定配位子をアルコール溶液とする際の溶解性の観点から、 $-OH$ (ヒドロキシ基) であることが好ましい。

[0052] 一般式 (A) で表される化合物としては、具体的には、2-アミノエタノール、2-アミノエタノール-1-チオール、1-アミノ-2-ブタノール、1-アミノ-2-ペンタノール、L-システイン、D-システイン等がその例として挙げられ、一般式 (B) で表される化合物としては、具体的には、3-アミノ-1-プロパノール、L-ホモセリン、D-ホモセリン等がその例として挙げられる。一般式 (C) で表される化合物としては、具体的には、アミノヒドロキシ酢酸等がその例として挙げられる。

[0053] また、アミン系特定配位子は、2-アミノエタノール誘導体、2-アミノエタノール誘導体、3-アミノ-1-プロパノール誘導体等の、一般式 (A) で表される化合物の誘導体、一般式 (B) で表される化合物の誘導体、または、一般式 (C) で表される化合物の誘導体であってもよい。

[0054] アミン系特定配位子として、以上の化合物を用いることで、ドット間距離を 0.45 nm 未満とすることができ、エタンジチオールを配位子とした場合と比較して、高い光電流値が得られる。中でも、特に、一般式 (A) で表される2-アミノエタノールまたは2-アミノエタノール-1-チオールを配位子とした場合には、光電流値の増大の効果が大きい。

これは、次の2つの理由によるものと思われる。すなわち、半導体量子ドット中の金属原子のダングリングボンド (dangling bond; 原子における未結合手) と、一般式 (A) に示される $-NH_2$ と、 X^1 として示される SH (または OH) とが5員環キレートを形成する事で、高い錯安定度定数 ($\log \beta$) を得易くなる。それと共に、半導体量子ドット中の金属原子にアミン系特定配位子がキレート配位することで、半導体量子ドット同士の立体障害を抑制し、結果的に高い電気伝導性を得易くなる。このような配位のメカニズムは、仮に2-アミノエタノールまたは2-アミノエタノール-1-チオールの誘導体であっても同様である。そのため、2-アミノエタノールまたは2-アミノ

エタノール誘導体を用いても、高い光電流値が得られ、高い電気伝導性が得られる。

[0055] なお、配位子溶液が含有する第2の溶媒として、アルコールを用いる場合は、アミン系特定配位子は分子中にヒドロキシ基（OH）を有することが好ましい。アミン系特定配位子が分子構造内にヒドロキシ基を有することで、アルコールとの混和性を高めることができ、配位子交換を効率的に行うことができる。

[0056] 配位子溶液中のアミン系特定配位子の含有量は、配位子溶液全体積に対し、 $5\text{ mmol/l} \sim 200\text{ mmol/l}$ であることが好ましく、 $10\text{ mmol/l} \sim 100\text{ mmol/l}$ であることがより好ましい。

[0057] （第2の溶媒）

配位子溶液が含有する第2の溶媒は、特に制限されないが、アミン系特定配位子を溶解し易い溶媒であることが好ましい。

このような溶媒としては、誘電率が高い有機溶媒が好ましく、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、プロパノール等がその例として挙げられる。

第2の溶媒は、1種のみであってもよいし、2種以上を混合した混合溶媒であってもよい。

[0058] 第2の溶媒は、以上の中でも、形成される半導体膜中に残存し難い溶媒が好ましい。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、アルカンが好ましく、メタノール、エタノール、*n*-ヘキサン、または*n*-オクタンがより好ましい。

また、第2の溶媒は、第1の溶媒とは交じり合わないことが好ましく、例えば、第1の溶媒として、ヘキサン、オクタン等のアルカンを用いた場合は、第2の溶媒は、メタノール、アセトン等の極性溶媒を用いることが好ましい。

なお、配位子溶液中の第2の溶媒の含有量は、配位子溶液全質量からアミン系特定配位子の含有量を差し引いた残部である。

[0059] 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。

[0060] 半導体量子ドット集合体形成工程と、配位子交換工程は、繰り返し行ってもよい。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繰り返し行うことで、アミン系特定配位子が配位した半導体量子ドットの集合体を有する半導体膜の電気伝導度を高め、半導体膜の厚みを厚くすることができる。

半導体量子ドット集合体形成工程、および、配位子交換工程の繰り返しは、それぞれの工程を別途独立に繰り返してもよいが、半導体量子ドット集合体形成工程を行ってから配位子交換工程を行うサイクルを繰り返すことが好ましい。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で繰り返すことで、配位子交換のムラを抑制し易くなる。

なお、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繰り返して行う場合は、1サイクルごとに十分に膜乾燥を行うことが好ましい。

[0061] 半導体量子ドット集合体の配位子交換におけるアミン系特定配位子への交換率が高いほど、半導体膜の光電流値が大きくなることが期待される。

なお、半導体量子ドットの、第1の配位子と第2の配位子（アミン系特定配位子）との配位子交換は、半導体量子ドット集合体の少なくとも一部において行われていれば足り、100%（個数）がアミン系特定配位子に取って代わっていなくてもよい。

[0062] 本実施形態の半導体膜の製造方法では、さらに、半導体量子ドット分散液を乾燥する分散液乾燥工程、配位子溶液を乾燥する溶液乾燥工程、基板上の半導体量子ドット集合体を洗浄する洗浄工程等を有していてもよい。

[0063] [洗浄工程]

さらに、本発明の半導体膜の製造方法は、基板上の半導体量子ドット集合体を洗浄する洗浄工程を有していてもよい。

洗浄工程を有することで、過剰な配位子および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、残存した溶媒、その他不純物を除去することができる。半導体量子ドット集合体の洗浄は、半導体量子ドットの集合体上に、第1の溶媒および第2の溶媒の少なくとも一方を注いだり、半導体量子ドット集合体または半導体膜が形成された基板を、第1の溶媒および第2の溶媒の少なくとも一方に浸漬すればよい。

洗浄工程による洗浄は、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。

[0064] [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、半導体量子ドット集合体に残存する溶媒を乾燥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。

[0065] 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製造される。

得られた半導体膜は、半導体量子ドット同士が従来よりも短いアミン系特定配位子で結ばれ、ドット間距離が0.45 nm未満となり、電気伝導性が高く、高い光電流値が得られる。また、アミン系特定配位子は、錯安定度定数が高いため半導体量子ドットとアミン系特定配位子とによって構成される本発明の半導体膜は配位結合が安定しており、膜強度にも優れ、膜剥がれも抑制される。

[0066] 本実施形態により製造される半導体膜は、半導体量子ドットが、一般式（A）、（B）または（C）で表される原子数の少ないアミン系特定配位子と配位結合を形成しているため、半導体量子ドットの間隔が短くなっていると考えられる。そのため、半導体量子ドットが緻密に並び、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。その結果、電気

伝導性が高まり、光電流値を高めることができると考えられる。

また、アミン系特定配位子は、分子内に少なくとも1つのアミノ基 (NH_2) と、 X^1 (または X^2) で表される $-\text{SH}$ 、 $-\text{NH}_2$ もしくは $-\text{OH}$ 、またはカルボキシ基の OH とを有している。アミノ基は、錯安定度定数が高く、半導体量子ドットの金属原子と、 X^1 (または X^2) で表される $-\text{SH}$ 、 $-\text{NH}_2$ もしくは $-\text{OH}$ 、またはカルボキシ基の OH との錯体形成を促進するものと考えられる。その結果、半導体量子ドットとアミン系特定配位子との結びつきを強固なものとするため、半導体量子ドットとアミン系特定配位子とを含んで構成される半導体膜の剥がれを抑制するものと考えられる。

従って、本発明の半導体膜は、高い光電流値が得られ、かつ膜剥がれを抑制することができると考えられる。

[0067] 本実施形態の半導体膜は、アミン系特定配位子と半導体量子ドットの金属原子との間の錯安定度定数 $\log \beta_1$ が8以上であることが好ましい。

ここで、錯安定度定数は、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。

[0068] [数1]

$$\log \beta_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \quad \text{式 (b)}$$

[0069] 式 (b) において、 $[\text{ML}]$ は、金属原子と配位子が結合した錯体のモル濃度を表し、 $[\text{M}]$ は配位結合に寄与することができる金属原子のモル濃度を表し、 $[\text{L}]$ は配位子のモル濃度を表す。

[0070] 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、本実施形態では、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) で表される錯安定度定数 $\log \beta_1$ を、配位結合の強さの指標として規定する。

アミン系特定配位子と半導体量子ドットの金属原子との間の錯安定度定数

$\log \beta_1$ は、8以上であることで錯体が形成され易くなる。

錯安定度定数 $\log \beta_1$ は、半導体量子ドットと配位子との組み合わせにおいて、より高い方が望ましい。また、配位子がキレートのように多座配位するものであればより結合の強さを高めることが出来る。一般的に、配位結合の強さが高いほうが、従来の長分子鎖配位子が効率的に置換され、より高い電気伝導性を得易くなる。また、アミン系特定配位子の錯安定度定数 $\log \beta_1$ の値は、半導体量子ドットを構成する半導体量子ドット材料が変わることで変動するが、アミン系特定配位子は、分子鎖長が短く且つ配位し易いため、種々の半導体量子ドット材料に適用可能である。

$\log \beta_1$ は、8以上であることがより好ましく、10以上であることがさらに好ましい。

[0071] 本実施形態の半導体膜におけるアミン系特定配位子と半導体量子ドットの金属原子との間の錯安定度定数 $\log \beta_1$ の求め方としては、分光法、磁気共鳴分光法、ポテンショメトリー、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。

本実施形態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-Database ver. 5.85 (Academic Software) (2010)`を使用することで、錯安定度定数を定めた。 $\log \beta_1$ が`Sc-Database 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、 $\log \beta_1$ が記載されていない場合は、既述の測定方法を用いるか、錯安定度定数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、 $\log \beta_1$ を算出する。

[0072] (2) 第2実施形態

本発明の半導体膜は、半導体量子ドットの集合体に、例えば、少なくともチオシアン基と金属イオンとを含む配位子剤（チオシアン系特定配位子剤ともいう）を添加することにより得ることもできる。配位子剤は、配位子を有する化合物であり、チオシアン系特定配位子剤は少なくともチオシアン基が配位子として半導体量子ドットに配位する。金属イオンも半導体量子ドットに配位していてもよい。

一般的な有機配位子（エタンジチオール等）では、配位基（SH、NH₂、OH等）は量子ドット表面の陽イオン部分のみに配位すると考えられており、またチオシアン基と比較すれば分子鎖長が長くなってしまうことから、チオシアン基を含む特定配位子剤を用いた場合と比較してダングリングボンド量が大きくなってしまふ事が推定される。

一方、チオシアン系特定配位子剤は、少なくとも、チオシアン基と金属原子とを有する。

チオシアン基を有する一般的な配位子としては、例えば、テトラブチルアンモニウムチオシアナート（TBAT；Tetrabutylammonium thiocyanate）があるが、TBATを配位子剤とした場合には十分な電気伝導性が得られない。これは、TBATの分子鎖が長く、且つ、分子量の大きいテトラブチルアンモニウムイオンの部分が半導体膜中に残存してしまい、半導体量子ドットを介した電気伝導を阻害しているためと考えられる。

[0073] このように、チオシアン基は分子鎖長が短く、且つ半導体量子ドットと配位結合を結び易いS原子およびN原子を有しているため、チオシアン基が半導体量子ドットに強固に配位し、粒子間距離が近接化することによって半導体膜の強度が高くなり、膜剥がれが抑制されることが考えられる。

[0074] 〔チオシアン基と金属イオン（チオシアン系特定配位子剤）〕

本実施形態の半導体膜は、チオシアン基と、金属イオンとを有する。

本実施形態の半導体を構成するチオシアン基と金属イオンの由来は特に制限されない。金属イオンは、1価の金属イオンでも、2価以上の金属イオンでもよい。また、アルカリ金属イオンでも、アルカリ土類金属イオンでも、

遷移金属イオンでもよい。以上の中でも、金属イオンは、アルカリ金属イオンが好ましく、カリウムイオンまたはリチウムイオンが好ましい。

本実施形態の半導体膜は、金属イオンを1種のみ含有していてもよいし、2種以上を混合して含有していてもよい。

[0075] 本実施形態の半導体膜は、半導体量子ドットの集合体に、例えば、少なくともチオシアン基と金属イオンとを含む配位子剤（チオシアン系特定配位子剤）を添加することにより得ることができる。

少なくともチオシアン基と金属イオンとを含む配位子剤（チオシアン系特定配位子剤）としては、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸バリウム、ビスチオシアナト水銀、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸カドミウム、チオシアン酸銅、チオシアン酸リチウム、チオシアン酸銀、チオシアン酸コバルト、ビスチオシアン酸鉛、チオシアン酸ニッケル、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸亜鉛、チオシアン酸タリウム、チオシアン酸ストロンチウム、トリス（チオシアン酸）ナトリウム、ビス（チオシアン酸）鉄、トリス（チオシアン酸）鉄、ビスチオシアン酸マンガン、ビス（チオシアン酸）オキソジルコニウム、ビス（チオシアン酸）オキソハフニウム等がその例として挙げられる。

[0076] 本実施形態の半導体膜は、金属原子を含む半導体量子ドットの集合体と、チオシアン基と、金属イオンとを少なくとも含んでおり、少なくとも、チオシアン基が半導体量子ドットに配位している。半導体膜が、かかる構成であることで、高い光電流値が得られ、かつ膜剥がれが抑制される。

[0077] 半導体量子ドットに配位するチオシアン基を構成するS原子およびN原子は、半導体量子ドットの陽イオン部分と配位結合し易く、同時に、金属原子が、半導体量子ドットの陰イオン部分と配位結合し易いものと考えられる。結果として、陽イオン部分および陰イオン部分の両方のダングリングボンド（dangling bond）を低減し、欠陥の減少により、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。その結果、高い電気伝導性が得られると考えられる。

[0078] チオシアン系特定配位子剤を用いる本実施形態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第1の配位子、および第1の溶媒を含有する半導体量子ドット分散液を付与して半導体量子ドットの集合体を形成する半導体量子ドット集合体形成工程と、集合体に、第1の配位子よりも短く、チオシアン基と金属イオンとを有する第2の配位子剤（チオシアン系配位子剤）および第2の溶媒を含有する配位子剤溶液を付与して、半導体量子ドットに配位する第1の配位子を第2の配位子剤に交換する配位子交換工程と、を有する。

[0079] [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については、第1実施形態と同様であり、説明を省略する。

なお、第2の配位子剤（チオシアン系特定配位子剤）は、既述のように、チオシアン基と金属イオンとを有する化合物であり、半導体量子ドットに配位した場合、有機溶媒系に分散することが困難である。

[0080] [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、基板上に形成された半導体量子ドットの集合体に、第1の配位子よりも分子鎖長が短く、かつ、チオシアン基と金属イオンとを有する第2の配位子剤（チオシアン系特定配位子剤）および第2の溶媒を含有する配位子剤溶液を付与して、半導体量子ドットに配位する第1の配位子を、配位子剤溶液に含有される第2の配位子剤に交換する。

[0081] ー配位子剤溶液ー

配位子剤溶液は、第2の配位子剤（チオシアン系特定配位子剤）と、第2の溶媒とを、少なくとも含有する。

配位子剤溶液は、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。

[0082] （第2の配位子剤）

第2の配位子剤は、既述のチオシアン系特定配位子剤であり、第1の配位

子よりも分子鎖長が短い。配位子の分子鎖長の長短の判断手法は、アミン系特定配位子を用いる第1実施形態における第1の配位子の説明において記載したとおりである。

また、チオシアン系特定配位子剤の詳細も、既述のとおりである。

[0083] 配位子剤溶液中のチオシアン系特定配位子剤の含有量は、配位子剤溶液全体積に対し、 $5\text{ mmol/l} \sim 200\text{ mmol/l}$ であることが好ましく、 $10\text{ mmol/l} \sim 100\text{ mmol/l}$ であることがより好ましい。

[0084] (第2の溶媒)

配位子剤溶液が含有する第2の溶媒は、特に制限されないが、チオシアン系特定配位子剤を溶解し易い溶媒であることが好ましい。

このような溶媒としては、誘電率が高い有機溶媒が好ましく、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、プロパノール等がその例として挙げられる。

第2の溶媒は、1種のみであってもよいし、2種以上を混合した混合溶媒であってもよい。

[0085] 第2の溶媒は、以上の中でも、形成される半導体膜中に残存し難い溶媒が好ましい。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、アルカンが好ましく、メタノール、エタノール、*n*-ヘキサン、または*n*-オクタンがより好ましい。

また、第2の溶媒は、第1の溶媒とは交じり合わないことが好ましく、例えば、第1の溶媒として、ヘキサン、オクタン等のアルカンを用いた場合は、第2の溶媒は、メタノール、アセトン等の極性溶媒を用いることが好ましい。

なお、配位子剤溶液中の第2の溶媒の含有量は、配位子剤溶液全質量からチオシアン系特定配位子剤の含有量を差し引いた残部である。

[0086] 配位子剤溶液を、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。

[0087] 第1の配位子が、第2の配位子剤（チオシアン系特定配位子剤）に交換されると、チオシアン系特定配位子剤の構成要素のうち、少なくともチオシアン基が、半導体量子ドットが有する金属原子に配位する。3原子からなるチオシアン基が有するS原子およびN原子の少なくとも一方により、半導体量子ドットが有する金属原子に配位する。配位子の大きさが3原子と小さいため、分子鎖の長い配位子が配位する場合に比べ、半導体膜中への拡散性が高く、配位子交換を効率的に行う事が出来ると考えられる。なお、金属イオンは、半導体量子ドットが有する金属原子に配位していてもよいし、配位しないで、チオシアン基の対イオンとして散在していてもよいし、遊離イオンとして存在していてもよい。

[0088] 配位子交換工程により、半導体量子ドットの集合体にチオシアン系特定配位子剤の溶液を付与することで、半導体量子ドットに配位している第2の配位子剤よりも分子鎖長が長い第1の配位子と、第2の配位子剤との配位子交換がなされる。ここで、第2の配位子剤は少なくともチオシアン基と金属イオンとを含む配位子剤であり、既述のチオシアン系特定配位子剤である。

配位子交換により、チオシアン系特定配位子剤を構成するチオシアン基が少なくとも半導体量子ドットが有する金属原子に配位する。

[0089] 配位子交換工程により、半導体量子ドットには、第1の配位子に代わって、第1の配位子よりも分子鎖長が短い第2の配位子剤（チオシアン系特定配位子剤）を構成するチオシアン基が配位し、半導体量子ドットと配位結合を形成するため、半導体量子ドット同士を近接化し易いと考えられる。半導体量子ドットが近接化することにより、ドット間距離が0.45 nm未満となり、半導体量子ドットの集合体の電気伝導性が高まり、高光電流値を有する半導体膜とすることができると考えられる。

[0090] 本実施形態においても、半導体量子ドット集合体形成工程と、配位子交換工程は、繰り返し行ってもよい。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繰り返し行うことで、チオシアン系特定配位子剤が配位した半導体量子ドットの集合体を有する半導体膜の電気伝導度を高め、半導体膜

の厚みを厚くすることができる。

半導体量子ドット集合体形成工程、および、配位子交換工程の繰り返しは、それぞれの工程を別途独立に繰り返してもよいが、半導体量子ドット集合体形成工程を行ってから配位子交換工程を行うサイクルを繰り返すことが好ましい。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で繰り返すことで、配位子交換のムラを抑制し易くなる。

なお、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繰り返して行う場合は、１サイクルごとに十分に膜乾燥を行うことが好ましい。

[0091] 半導体量子ドット集合体の配位子交換におけるチオシアン系特定配位子剤への交換率が高いほど、半導体膜の光電流値が大きくなることが期待される。

なお、半導体量子ドットの、第１の配位子と第２の配位子剤（チオシアン系特定配位子剤）との配位子交換は、半導体量子ドット集合体の少なくとも一部において行われていれば足り、１００％（個数）がチオシアン系特定配位子剤に取って代わっていなくてもよい。

[0092] ＜電子デバイス＞

本発明の半導体膜の用途は限定されないが、本発明の半導体膜は光電変換特性を有し、剥離が生じ難いため、半導体膜又は光電変換膜を有する各種電子デバイスに好適に適用することができる。

具体的には、本発明の半導体膜は、太陽電池の光電変換膜、発光ダイオード（ＬＥＤ）、薄膜トランジスタの半導体層（活性層）、間接型放射線撮像装置の光電変換膜、可視～赤外領域の光検出器等に好適に適用することができる。

[0093] ＜太陽電池＞

本発明の半導体膜、または、本発明の半導体膜の製造方法により製造された半導体膜を備えた電子デバイスの一例として、太陽電池について説明する。

例えば、本発明の半導体膜を含むｐ型半導体層と、ｎ型半導体層とを備え

る p n 接合を有する半導体膜デバイスを用いて、p n 接合型太陽電池とすることができる。

p n 接合型太陽電池のより具体的な実施形態としては、例えば、透明基板上に形成された透明導電膜上に p 型半導体層および n 型半導体層が隣接して設けられ、p 型半導体層および n 型半導体層の上に金属電極を形成する形態がその例として挙げられる。

[0094] p n 接合型太陽電池の一例を、図 1 を用いて説明する。

図 1 に、本発明の実施形態に係る p n 接合型太陽電池 100 の模式断面図を示す。p n 接合型太陽電池 100 は、透明基板 10 と、透明基板 10 上に設けられた透明導電膜 12 と、透明導電膜 12 上に本発明の半導体膜で構成された p 型半導体層 14 と、p 型半導体層 14 上に、n 型半導体層 16 と、n 型半導体層 16 上に設けられた金属電極 18 とが積層されて構成される。

p 型半導体層 14 と n 型半導体層 16 とが隣接して積層されることで、p n 接合型の太陽電池とすることができる。

[0095] 透明基板 10 としては、透明であれば、本発明の半導体膜の製造方法で用いる基板と同じ材料を用いることができる。具体的には、ガラス基板、樹脂基板等がその例として挙げられる。

透明導電膜 12 としては、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 CdSnO_4 等により構成される膜がその例として挙げられる。

[0096] p 型半導体層 14 は、既述のように、本発明の半導体膜を用いる。

n 型半導体層 16 としては金属酸化物が好ましい。具体的には、Ti、Zn、Sn、In の少なくとも一つを含む金属の酸化物がその例として挙げられ、より具体的には、 TiO_2 、ZnO、 SnO_2 、IGZO 等がその例として挙げられる。n 型半導体層は、製造コストの観点から、p 型半導体層と同様に、湿式法（液相法ともいう）で形成されることが好ましい。

金属電極 18 としては、Pt、Al、Cu、Ti、Ni 等を使用することができる。

実施例

[0097] 以下に実施例を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

[0098] 〔半導体量子ドット分散液 1 の調製〕

まず、PbS粒子をトルエンに分散したPbS粒子分散液を用意した。PbS粒子分散液は、Evident technology社製のPbSコアエヴィドット（公称粒径3.3nm、20mg/ml、溶媒トルエン）を用いた。

次いで、遠沈管に、PbS粒子分散液2mlを取り、38μlのオレイン酸を添加した後、さらに20mlのトルエンを加えて分散液の濃度を薄めた。その後、PbS粒子分散液について超音波分散を行い、PbS粒子分散液をよく攪拌させた。次に、PbS粒子分散液にエタノール40mlを加えて、更に超音波分散を行い、10000rpm、10分、3℃の条件で遠心分離を行った。遠沈管中の上澄みを廃棄した後、遠沈管にオクタンを20ml加えて超音波分散を行い、沈殿した量子ドットをオクタン溶媒によく分散させた。得られた分散物について、ロータリーエバポレーター（35hpa、40℃）を用いて、溶液の濃縮を行い、結果としておよそ10mg/ml濃度の半導体量子ドット分散液1（オクタン溶媒）を4ml程度得た。

半導体量子ドット分散液1に含まれるPbS粒子の粒径をSTEM（Scanning Transmission Electron Microscope；走査透過型電子顕微鏡）で測定し、画像確認ソフトで解析したところ、半導体量子ドット分散液1に含まれるPbS粒子の平均粒径は3.2nmであった。

[0099] 〔半導体量子ドット分散液 2 の調製〕

三口フラスコ中に、1-オクタデセン30ml、酸化鉛（II）6.32mmol、および、オレイン酸21.2mmolを、それぞれ計量して混合した。混合物は、アルミブロックホットプレートスターラーを用いて、300rpmにてマグネット攪拌子で攪拌した。混合物の攪拌中、120℃で1時間、真空引きしながら脱気と脱水を行った。次に、冷却ファンを用いて、三

口フラスコを室温まで冷却し、窒素ガスによる通気を行ってから、ヘキサメチルジシラチアン 2.57 mmol と 1-オクタデセン 5 ml を含む溶液をシリンジで三口フラスコ内に注入した（セプタムキャップをシリンジ針で刺して注入）。その後、40 分間かけて 120℃まで三口フラスコを加熱し、1 分間保持した後に、三口フラスコを冷却ファンで室温まで冷却した。遠心分離機を用いて、得られた生成物から不要物を除去し、PbS 粒子のみを抽出し、オクタンに分散した。なお、生成物から不要物を除去する際には、良溶媒にトルエンを用い、貧溶媒に脱水エタノールを用いた。

STEM による観察の結果、得られた PbS の平均粒径は 5 nm であることがわかった。

更にこの PbS 量子ドットのオクタン分散液をヘキサン溶媒で希釈することで、およそ 10 mg/ml 濃度の半導体量子ドット分散液 2 [オクタン：ヘキサン = 1：9（体積比）の混合溶媒] を得た。

[0100] [配位子溶液の調製]

表 1 の「配位子」欄に示す配位子を 1 mmol 取り分け、10 ml のメタノールに溶かし、0.1 mol/l 濃度の配位子溶液を調製した。配位子溶液中の配位子の溶解を促進するため、超音波照射し、可能な限り配位子の溶け残りがないようにした。

[0101] <半導体膜中の半導体量子ドットのドット間平均最短距離の測定>

まず、次のようにして、実施例 1～3 及び比較例 1、2 の各量子ドット膜（試料）を作製した。

[0102] [半導体膜の製造]

まず、石英ガラス上にヘキサメチルジシラザン溶液をスピンコートし、表面の疎水化を行った。その上で以下の様な手順で半導体量子ドットの集合体を有する半導体膜を用意した。

(1) 半導体量子ドット集合体形成工程

調製した半導体量子ドット分散液 2 を基板にドロップキャストし、半導体量子ドット集合体膜を得た。

[0103] (II) 配位子交換工程

さらに、半導体量子ドット集合体膜を、表 1 に示す配位子のメタノール溶液中に 3 分間浸漬し、第 1 の配位子であるオレイン酸から、表 1 に示す配位子への交換処理を実行した。このようにして、実施例および比較例の量子ドット膜を得た。

[0104] (III) 洗浄工程 i

次いで、各量子ドット膜を、メタノール溶媒中に浸漬した。

[0105] (IV) 洗浄工程 ii

さらに、洗浄工程 i による洗浄後の量子ドット膜を、オクタン溶媒中に浸漬した。

[0106] (I) ~ (IV) の一連の工程を 2 サイクル繰り返すことで、PbS 量子ドットの集合体からなり、配位子交換が施された厚み 20 nm の半導体膜を得た。

なお、比較例 2 については、(I) 半導体量子ドット集合体形成工程が完了した時点での半導体量子ドット集合体膜を用いた。

[0107] 得られた実施例 1 ~ 3 及び比較例 1、2 の量子ドット膜（試料）について、微小角入射 X 線小角散乱法（GISAXS）によって構造評価を行った。入射光は Cu の K α 線とし、全反射角よりもわずかに大きい入射角（およそ 0.4° 程度）で、量子ドット膜に X 線を照射し、検出器を面内方向にスキャンすることで散乱光の検出を行った。

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 の半導体膜について、それぞれの配位子種に対する散乱光のバックグラウンド構造を差し引いた散乱光の面内角度依存性を図 2 に示す。

[0108] 実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 の試料については図 2 に示すように、また、比較例 2 については図示しないが、いずれの試料においても面内の周期構造を反映した散乱ピークが得られた。ここで得られた散乱ピーク位置を θ_{MAX} とすると、試料における半導体量子ドット間の中心間距離 d は以下の式 (D) で算出される。

$$d = \lambda / 2 \sin \theta_{\text{MAX}} \cdots (D)$$

[0109] 式 (D) 中、 λ は入射光の波長である。

上記散乱ピークから算出した隣接する量子ドット間の距離（測定された量子ドット間の中心間距離 d から、量子ドットの粒子径を差し引いたもの）のうち、最短のものを表 1 に示した。なお、検出された散乱光は、測定装置において X 線が照射された全ての領域に存在する試料についての散乱 X 線の平均である。

[0110] [表1]

	配位子	量子ドット間距離
実施例 1	2-アミノエタン-1-チオール	0. 14 nm
実施例 2	2-アミノエタノール	0. 29 nm
実施例 3	チオシアン酸カリウム	0. 42 nm
比較例 1	エタンジチオール	0. 45 nm
比較例 2	オレイン酸（未処理）	1. 31 nm

[0111] 表 1 より、初期配位子（第 1 の配位子）であるオレイン酸に対して、配位子交換処理を行った膜では、いずれも量子ドット間隔（量子ドット間距離）が減少していることが分かる。特に、2-アミノエタン-1-チオール、2-アミノエタノール、又はチオシアン酸カリウムで配位子交換を行った膜では、ドット間距離が 0. 45 nm 未満となり、半導体量子ドット間の近接度が、従来のエタンジチオール配位膜と比較して、さらに高いことが確認された。

[0112] <電気伝導特性及び光電流値の評価>

[半導体膜の製造]

半導体ドット粒子の集合体からなる半導体膜を形成する基板として、石英ガラス上に、図 3 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 $5\mu\text{m}$ ）を用いた。その上に、以下の操作により半導体膜を形成した。

[0113] (1) 半導体量子ドット集合体形成工程

調製した半導体量子ドット分散液1を基板に滴下後、 2500rpm でスピコートし、半導体量子ドット集合体膜を得た。

[0114] (2) 配位子交換工程

さらに、半導体量子ドット集合体膜の上に、表2に示す配位子のメタノール溶液（配位子溶液）を滴下した後、 2500rpm でスピコートし、半導体膜を得た。

[0115] (3) 洗浄工程1

次いで、配位子溶液の溶媒であるメタノールだけを半導体膜上に滴下し、スピコートした。

[0116] (4) 洗浄工程2

さらに、洗浄工程1による洗浄後の半導体膜に、オクタン溶媒だけを滴下し、スピコートした。

[0117] (1)～(4)の一連の工程を15サイクル繰り返すことで、PbS量子ドットの集合体からなり、配位子交換が施された厚み 100nm の半導体膜を得た。

以上のようにして、基板上に半導体膜を有する半導体膜デバイスを作製した。

[0118] 得られた半導体膜デバイスの半導体膜について、以下の評価を行った。

[0119] 1. 電気伝導性

作製した半導体膜デバイスについて半導体パラメータアナライザーを用いることで、半導体膜の電気伝導性の評価を行った。

まず、半導体膜デバイスに光を照射しない状態で電極への印加電圧を $-5\sim 5\text{V}$ の間で掃引し、暗状態での $I-V$ 特性を取得した。 $+5\text{V}$ のバイアスを印加した状態での電流値を暗電流の値 I_d として採用した。

次に、半導体膜デバイスにモノクロ光（照射強度 10^{13} フォトン）を照射

した状態での光電流値を評価した。なお、半導体膜デバイスへのモノクロ光の照射は、図4に示す装置を用いて行った。モノクロ光の波長は280nm～700nmの間で系統的に変化させた。280nmの波長の光を照射した場合の暗電流値からの電流の増加分を光電流値 I_p とした。

評価結果を、表2に示す。

[0120] 2. 基板からの膜剥がれ

実施例および比較例の半導体膜デバイスについて、目視により、半導体膜の膜剥がれを評価した。膜剥がれの有無を表2に示す。

[0121]

[表2]

	交換用配位子	光電流値 I _p (A)	暗電流値 I _d (A)	膜剥がれの有無
実施例 4	2-アミノエタノール	7.28×10^{-5}	2.01×10^{-3}	なし
実施例 5	2-アミノエタノール	2.99×10^{-5}	1.47×10^{-4}	なし
実施例 6	チオシアン酸カリウム	5.29×10^{-5}	3.10×10^{-4}	なし
比較例 3	エタンジチオール	1.13×10^{-5}	5.31×10^{-5}	あり
比較例 4	オレイン酸(未処理)	測定できず	1.42×10^{-12}	なし

[0122] 表2に示すように、ドット間距離を近接化させる事によってエタンジチオール修飾の半導体膜（比較例3）に対して高い光電流値・暗電流値が得られる事が分かった。また、エタンジチオール修飾の半導体膜については肉眼で顕著な膜剥がれが生じているのに対し、実施例の配位子の場合には膜剥がれが認められず高いラフネスが実現された。

[0123] 上記実施例及び比較例の結果に基づき、図5に半導体量子ドット粒子間距離と電気伝導度との関係を示した。なお、半導体量子ドットのドット間距離は、半導体量子ドットの粒径に依らず、半導体量子ドットに配位している配位子に依存するため、ドット間距離は実施例1～3及び比較例1、2において測定した値に基づいている。

[0124] チオシアン酸カリウムで配位子交換した場合（平均ドット間距離：0.42 nm）に2-アミノエタノールで配位子交換した場合（平均ドット間距離：0.29 nm）よりも電気伝導性が向上する理由は定かでないが、チオシアン酸カリウムの場合は平均ドット間距離は比較的大きいものの、局所的にドット間距離が小さい領域があり、その部位が主伝導パスとなる事によって平均ドット間距離から考えられる値よりも若干高い電気伝導特性が得られたと考えられる。

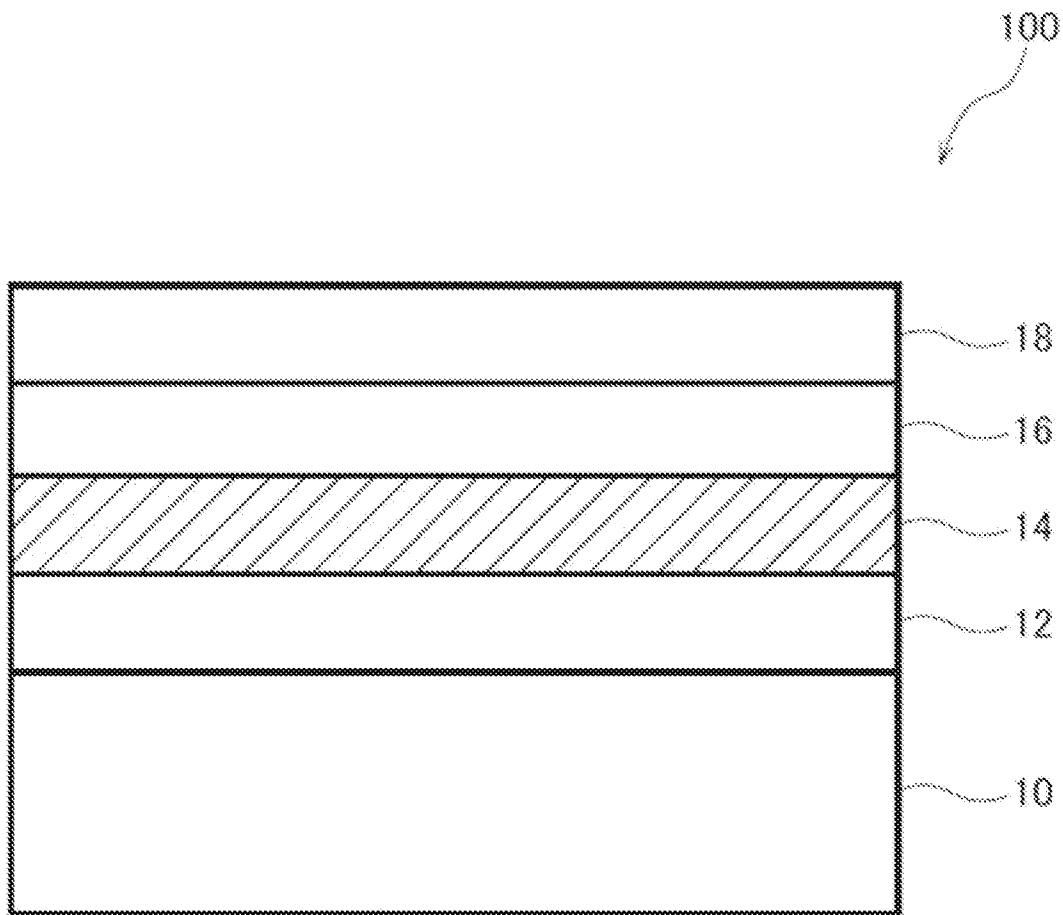
しかしながら上記に示す結果から基本的には平均ドット間距離が小さい量子ドット半導体膜の方が高い電気伝導性が実現可能であり、配位子の配位形態に依らず確実に高い電気伝導性を得るためには平均ドット間距離は0.3 nm未満であることが望ましく、更に望ましくは2-アミノエタンチオール配位の場合のようにドット間距離が0.2 nm未満である事が望ましい事が分かった。

[0125] 2012年12月26日に出願された日本国特許出願2012-283030号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

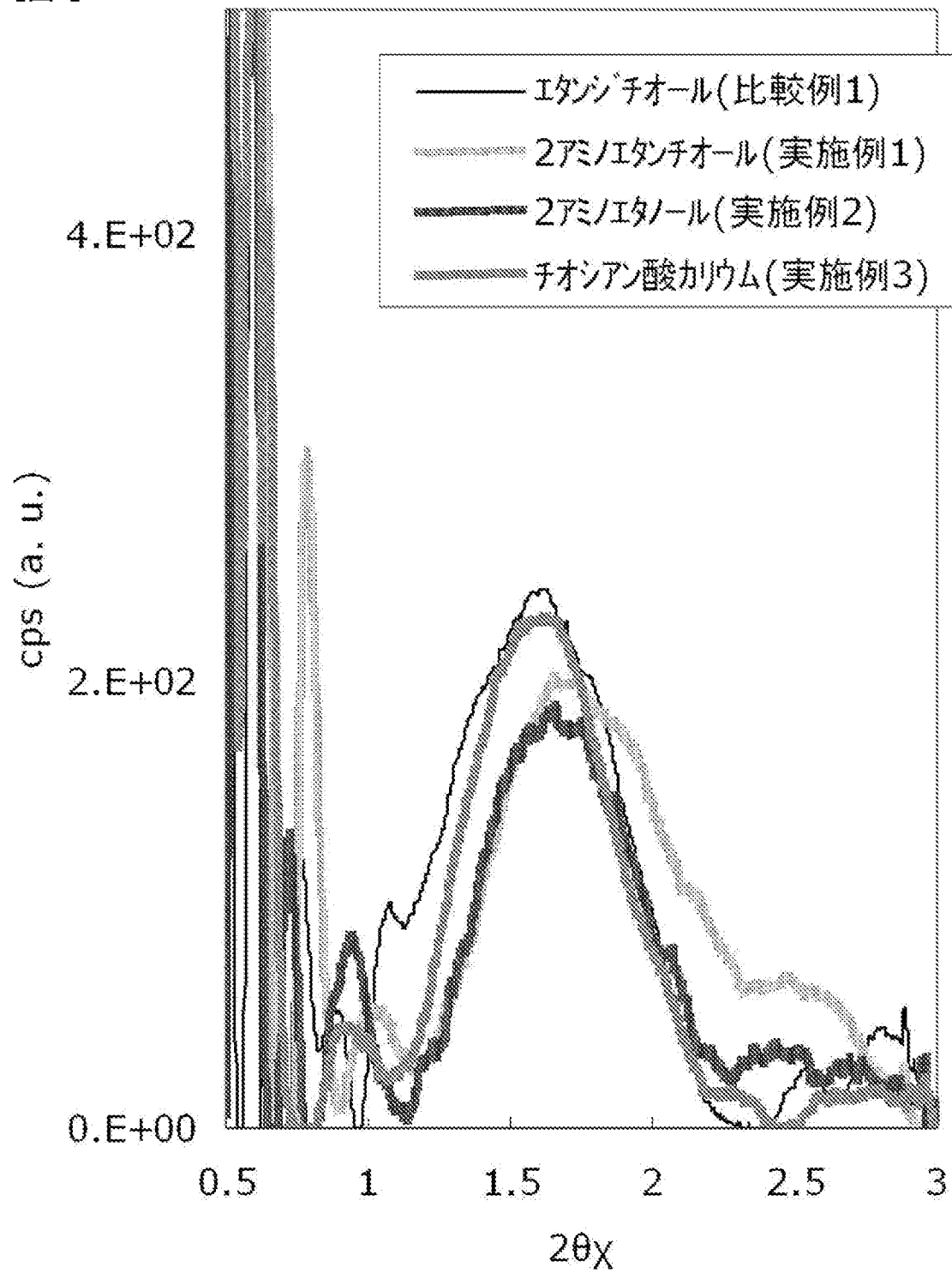
請求の範囲

- [請求項1] 金属原子を有する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、該半導体量子ドットのドット間平均最短距離が0.45 nm未満である半導体膜。
- [請求項2] 前記半導体量子ドットのドット間平均最短距離が0.30 nm未満である請求項1に記載の半導体膜。
- [請求項3] 前記半導体量子ドットのドット間平均最短距離が0.20 nm未満である請求項1に記載の半導体膜。
- [請求項4] 前記半導体量子ドットは、PbS、PbSe、InN、InAs、InSb、及びInPからなる群から選択される少なくとも1つである請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の半導体膜。
- [請求項5] 前記半導体量子ドットは、平均粒径が2 nm～15 nmである請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の半導体膜。
- [請求項6] 前記半導体量子ドットは、PbSである請求項4または請求項5に記載の半導体膜。
- [請求項7] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の半導体膜を備える太陽電池。
- [請求項8] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の半導体膜を備える発光ダイオード。
- [請求項9] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の半導体膜を備える薄膜トランジスタ。
- [請求項10] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の半導体膜を備える電子デバイス。

[図1]

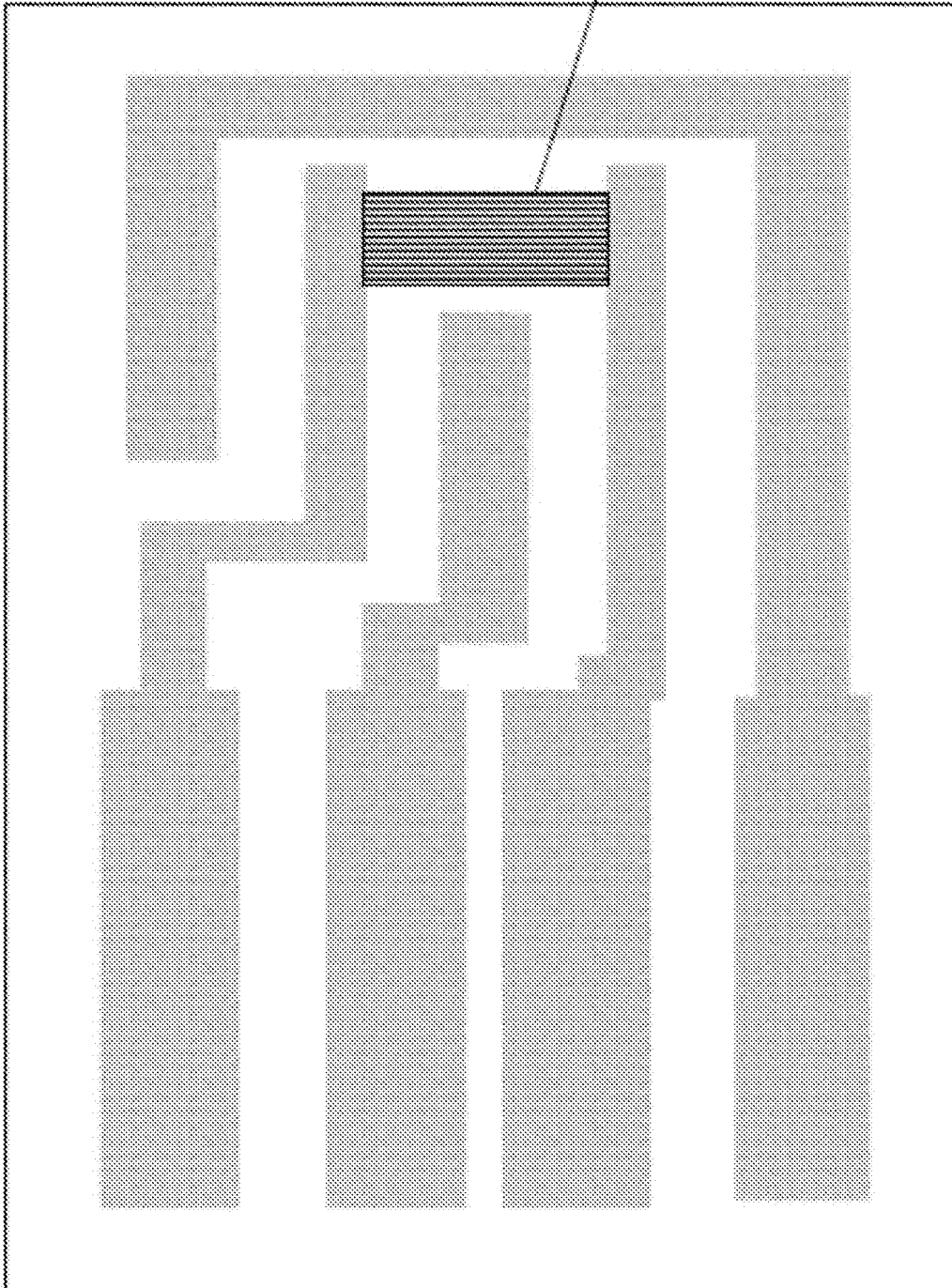


[図2]

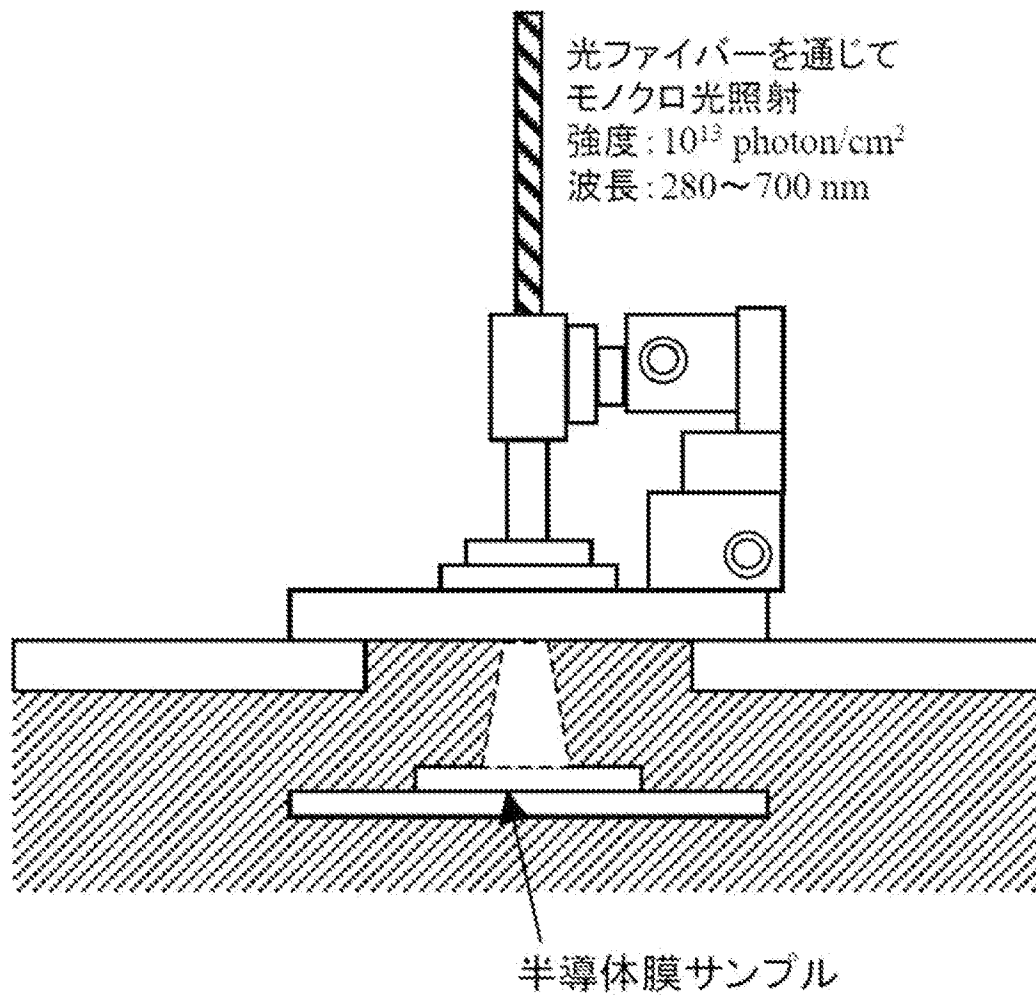


[図3]

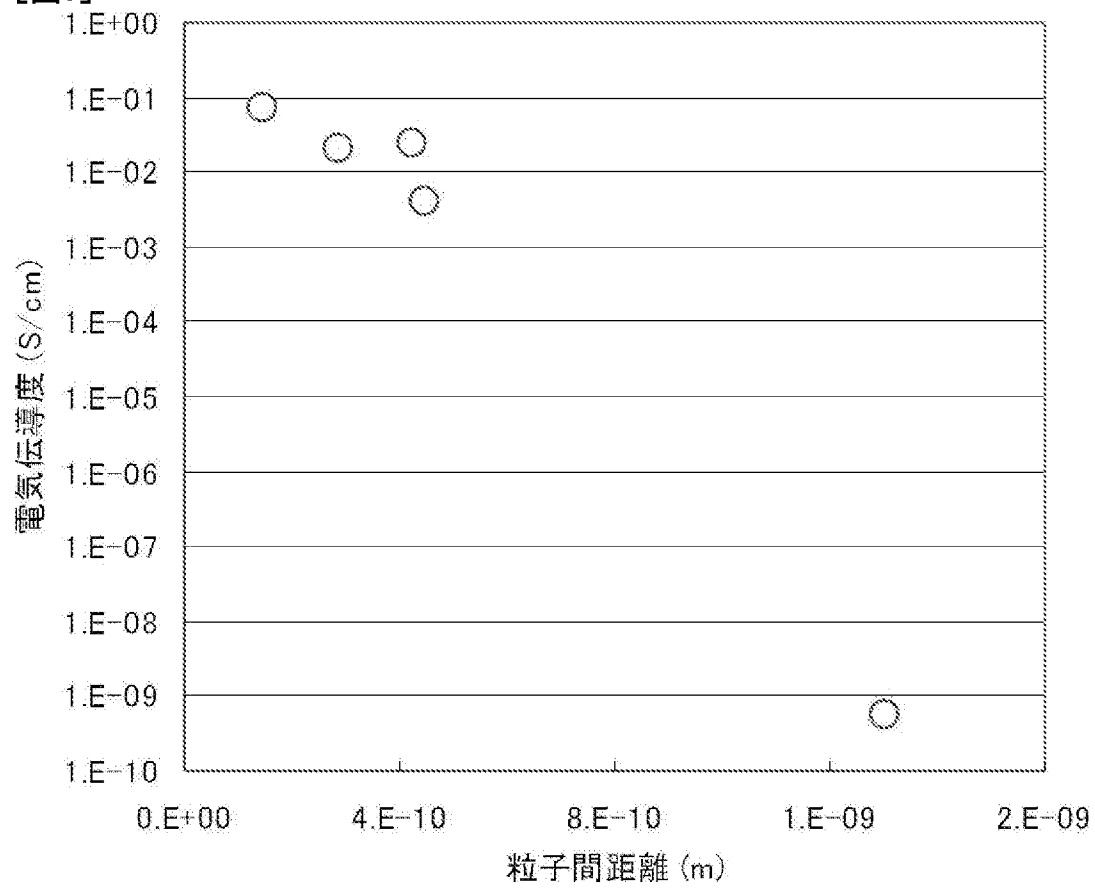
65対のくし型電極



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B82B1/00(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, H01L29/06(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L31/06(2012.01)i, H01L33/06(2010.01)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) B82B1/00, B82Y20/00, B82Y30/00, H01L29/06, H01L29/786, H01L31/04, H01L33/06 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 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Science Direct		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Karolina P. Fritz, et al., "IV-VI Nanocrystal-polymer solar cells", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, vol. 195, p. 39-46, abstract, entire text	1-10
A	In Chan Baek, et al., "Ligand-dependent particle size control of PbSe quantum dots", Journal of Colloid and Interface Science, 2007, vol. 310, p. 163-166, abstract, entire text	1-10
A	JP 2009-87783 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 23 April 2009 (23.04.2009), fig. 1 to 2, 4; paragraphs [0019] to [0033], [0037] to [0076], [0122] to [0126] & US 2010/0224856 A1 & GB 2466403 A & WO 2009/041596 A1 & CN 101810054 A & KR 10-2010-0077179 A	1-10
☒ 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 26 December, 2013 (26.12.13)		Date of mailing of the international search report 14 January, 2014 (14.01.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080407

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-87782 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 23 April 2009 (23.04.2009), fig. 1 to 2; paragraphs [0007] to [0009], [0021] to [0049] & US 2009/0087546 A1 & GB 2453235 A & CN 101420016 A & KR 10-2009-0033069 A	1-10
A	JP 2012-507588 A (Nanoco Technologies Ltd.), 29 March 2012 (29.03.2012), fig. 1 to 3; paragraphs [0016] to [0048] & US 2010/0113813 A1 & EP 2350183 A & WO 2010/052455 A1 & AU 2009312587 A1 & CA 2741825 A1 & KR 10-2011-0091740 A & CN 102272217 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B82B1/00(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, H01L29/06(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L31/06(2012.01)i, H01L33/06(2010.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B82B1/00, B82Y20/00, B82Y30/00, H01L29/06, H01L29/786, H01L31/04, H01L33/06		
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 <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 </div> <div> 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年 </div> </div>		
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） Science Direct		
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	Karolina P. Fritz, et al., "IV-VI Nanocrystal-polymer solar cells", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, vol. 195, p. 39-46 アブストラクト, 全文	1-10
A	In Chan Baek, et al., "Ligand-dependent particle size control of PbSe quantum dots", Journal of Colloid and Interface Science, 2007, vol. 310, p. 163-166 アブストラクト, 全文	1-10
☒ 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 「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 2 6 . 1 2 . 2 0 1 3	国際調査報告の発送日 1 4 . 0 1 . 2 0 1 4	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 宮川 数正 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 4	2 M 4 6 3 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-87783 A (大日本印刷株式会社) 2009. 04. 23, 第 1-2, 4 図, 段落【0019】-【0033】, 【0037】-【0076】, 【0122】 -【0126】 & US 2010/0224856 A1 & GB 2466403 A & WO 2009/041596 A1 & CN 101810054 A & KR 10-2010-0077179 A	1-10
A	JP 2009-87782 A (大日本印刷株式会社) 2009. 04. 23, 第 1-2 図, 段落【0007】-【0009】, 【0021】-【0049】 & US 2009/0087546 A1 & GB 2453235 A & CN 101420016 A & KR 10-2009-0033069 A	1-10
A	JP 2012-507588 A (ナノコ テクノロジーズ リミテッド) 2012. 03. 29, 第 1-3 図, 段落【0016】-【0048】 & US 2010/0113813 A1 & EP 2350183 A & WO 2010/052455 A1 & AU 2009312587 A1 & CA 2741825 A1 & KR 10-2011-0091740 A & CN 102272217 A	1-10