

(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 2014/103609 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 31/06 (2012.01) H01L 33/04 (2010.01)  
H01L 29/06 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)  
H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082100
- (22) 国際出願日: 2013年11月28日(28.11.2013)
- (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 2012-282430 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番30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577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577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577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577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).

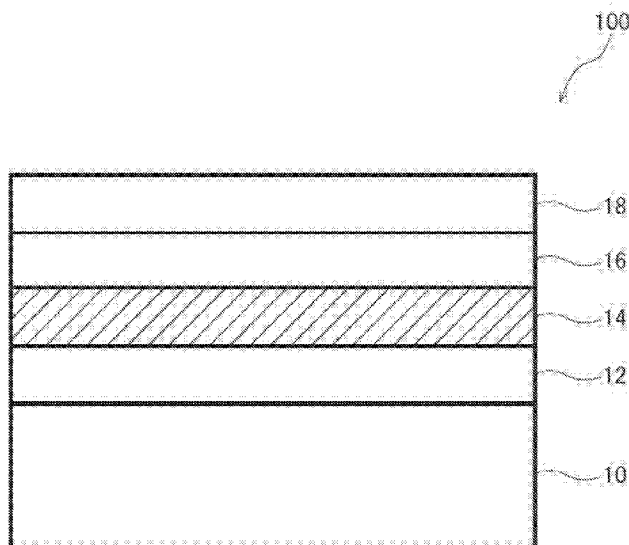
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 H K 新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, 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.
- (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), ユーロパ (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

[続葉有]

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

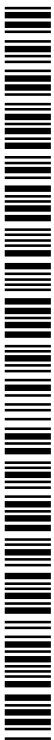
(54) 発明の名称: 半導体膜、半導体膜の製造方法、太陽電池、発光ダイオード、薄膜トランジスタ、および、電子デバイス

[図1]



(57) Abstract: Provided is a semiconductor film that comprises: an aggregate of semiconductor quantum dots containing a metal atom; a thiocyanate ion that is coordinated to the semiconductor quantum dots; and a metal ion.

(57) 要約: 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しているチオシアネートイオンと、金属イオンとを有する半導体膜。



WO 2014/103609 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

## 明 細 書

発明の名称：

半導体膜、半導体膜の製造方法、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、半導体膜の製造方法、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。

[0004] 例えば、炭化水素基の炭素数が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、特許文献1（特許第4425470号）参照）。

[0005] 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、非特許文献1（S. Geyerら著、「Charge transport in mixed CdSe and CdTe colloidal nanocrystal films」、Physical Review B（2010））、及び非特許文献2（J. M. Lut

herら著。「Structural, Optical, and Electrical Properties of Self-Assembled Films of PbSe Nanocrystals Treated with 1, 2-Ethanedithiol」、ACS Nano (2008)参照)。非特許文献2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

[0006] しかし、特許文献1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かった。また、非特許文献1で用いられているブチルアミン、または、非特許文献2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、非特許文献1によれば、最大でも数百 n A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かった。

[0007] 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およびその製造方法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

[0008] 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しているチオシアネートイオンと、金属イオンとを有する半導体膜である。

- [0009] <2> 金属イオンが、アルカリ金属イオンである<1>に記載の半導体膜である。
- [0010] <3> アルカリ金属イオンが、カリウムイオンまたはリチウムイオンである<2>に記載の半導体膜である。
- [0011] <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つを含む<1>~<3>のいずれか1つに記載の半導体膜である。
- [0012] <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1つに記載の半導体膜である。
- [0013] <6> 半導体量子ドットは、ドット間平均最短距離が0.45nm未満である<1>~<5>のいずれか1つに記載の半導体膜である。
- [0014] <7> 半導体量子ドットは、PbSを含む<4>~<6>のいずれか1つに記載の半導体膜である。
- [0015] <8> 基板上に、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している第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の配位子よりも分子鎖長が短く、かつ、チオシアネートイオンと金属イオンとを有する第2の配位子剤および第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している第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、を有する半導体膜の製造方法である。
- [0016] <9> 半導体量子ドット集合体形成工程と、配位子交換工程と、をそれぞれ2回以上行う<8>に記載の半導体膜の製造方法である。
- [0017] <10> 第2の配位子剤が、チオシアン酸アルカリ金属塩である<8>または<9>に記載の半導体膜の製造方法である。
- [0018] <11> 第2の配位子剤が、チオシアン酸カリウムおよびチオシアン酸リチウムの少なくとも一方である<10>に記載の半導体膜の製造方法である。

- [0019] <12> 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つを含む<8>~<11>のいずれか1つに記載の半導体膜の製造方法である。
- [0020] <13> 半導体量子ドットは、平均粒径が2nm~15nmである<8>~<12>のいずれか1つに記載の半導体膜の製造方法である。
- [0021] <14> 半導体量子ドットは、PbSを含む<12>または<13>に記載の半導体膜の製造方法である。
- [0022] <15> <1>~<7>のいずれか1つに記載の半導体膜を備える太陽電池である。
- [0023] <16> <1>~<7>のいずれか1つに記載の半導体膜を備える発光ダイオードである。
- [0024] <17> <1>~<7>のいずれか1つに記載の半導体膜を備える薄膜トランジスタである。
- [0025] <18> <1>~<7>のいずれか1つに記載の半導体膜を備える電子デバイスである。

### 発明の効果

- [0026] 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およびその製造方法が提供される。

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

- [0027] [図1]本発明の半導体膜を適用したpn接合型太陽電池の構成の一例を示す概略図である。

[図2]実施例で用いたくし型電極基板を示す概略図である。

[図3]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4]実施例において発光測定に用いた実験系の構成を示す概略図である。

[図5]フォトルミネッセンスの測定結果を配位子ごとに示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0028] 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。なお、本明細書において、「チオシアネートイオン」は、「チオシアン基」とも呼ばれる。

[0029] <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しているチオシアネートイオンと、金属イオンとを有する。

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、チオシアネートイオンと、金属イオンとを少なくとも含んでおり、少なくとも、チオシアネートイオン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。

[0030] 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。

半導体量子ドットに配位するチオシアネートイオンにおける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、金属イオンが、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。

[0031] 本発明の半導体膜の製造方法の詳細は後述するが、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ネートイオンと金属イオンとを含む配位子剤（特定配位子剤ともいう）を添加することにより得ることができる。配位子剤は、配位子を有する化合物であり、特定配位子剤は配位子として少なくともチオシアネートイオンを含み、チオシアネー

トイオンが半導体量子ドットに配位する。特定配位子剤に含まれる金属イオンも半導体量子ドットに配位結合で結合していてもよい。

一般的な有機配位子（エタンジチオール等）では、配位基（SH、NH<sub>2</sub>、OH等）は半導体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、チオシアネートイオンと比較すれば分子鎖長が長くなってしまふことから、チオシアネートイオン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、特定配位子剤は、既述のように、少なくとも、チオシアネートイオンと金属イオンとを有する。

チオシアネートイオンを有する一般的な配位子剤としては、例えば、テトラブチルアンモニウムチオシアネート（TBAT；Tetrabutylammonium thiocyanate）があるが、TBATが半導体量子ドットに配位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ひ、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。

[0032] このように、チオシアネートイオンは分子鎖長が短く、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、チオシアネートイオンが半導体量子ドットに強固に配位し、半導体膜の強度が強くなり、膜剥がれが抑制されると考えられる。

以下、本発明の半導体膜を構成する各要素の詳細を説明する。

[0033] [チオシアネートイオンと金属イオン（特定配位子剤）]

本発明の半導体膜は、チオシアネートイオンと、金属イオンとを有する。

本発明の半導体膜に含まれるチオシアネートイオン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。

本発明の半導体膜は、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。

[0034] 既述のように、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ネートイオンと金属イオンとを含む配位子剤（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ネートイオンと金属イオンとを含む配位子剤（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）アルミニウム、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挙げられる。

[0035] [金属原子を含む半導体量子ドットの集合体]

本発明の半導体膜は、半導体量子ドットの集合体を有する。また、半導体量子ドットは、少なくとも1種の金属原子を有する。

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 $10^{-2}\ \Omega\ \text{cm}$ 以上 $10^8\ \Omega\ \text{cm}$ 以下である物質を意味する。

[0036] 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1

00nm未満のサイズの粒子)が挙げられる。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。

[0037] 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1.5eV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。

[0038] 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等が挙げられる。

[0039] 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。

[0040] 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、1.0eV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。

[0041] 半導体量子ドットの平均粒径は、2nm~15nm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。

[0042] 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。しかし、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。半導体量子ドットが結果として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事から、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。

[0043] 本発明の半導体膜は、半導体量子ドットのドット間平均最短距離が0.45 nm未満であることが好ましい。

半導体量子ドットを有して構成される膜は、半導体量子ドットのドット間平均最短距離が大きいと、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平均最短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しているチオシアネートイオンと、金属イオンとを有する構成であることで、ドット間平均最短距離を0.45 nm未満とすることができる。

[0044] 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（ドット間最短距離）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。

[0045] 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。

半導体量子ドットのドット間平均最短距離は、0.44 nm以下であることがより好ましく、0.43 nm以下であることがさらに好ましい。

[0046] 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。

[0047] 本発明の半導体膜の製造方法は特に制限されるものではないが、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、本発明の半導体膜の製造方法により製造することが好ましい。

[0048] <半導体膜の製造方法>

本発明の半導体膜の製造方法は、基板上に、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している第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の配位子よりも分子鎖長が短く、かつ、チオシアネートイオンと金属イオンとを有する第2の配位子剤および第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している第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。

[0049] 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繰り返し行ってもよいし、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、配位子剤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。

[0050] 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を形成する。このとき、半導体量子ドットは、第2の配位子剤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の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。

[0051] 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1の配位子と、第1の配位子よりも分子鎖長が短い第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ネートイオンと金属イオンとを含む配位子剤であり、既述の特定配位子剤である。

配位子交換により、特定配位子剤に含まれるチオシアネートイオン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。

[0052] 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（特定配位子剤）に含まれるチオシアネートイオンが配位し、半導体量子ドットと配位結合を結ぶため、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。

[0053] [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の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、基板の上に設けられた他の層に塗布してもよい。

基板の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。

[0054] 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。

[0055] (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、 $1\text{ mg}/\text{ml}$ ～ $100\text{ mg}/\text{ml}$ であることが好ましく、 $5\text{ mg}/\text{ml}$ ～ $40\text{ mg}/\text{ml}$ 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、 $1\text{ mg}/\text{ml}$ 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、 $100\text{ mg}/\text{ml}$ 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している第1の配位子の配位子交換を十分に行うことができる。

[0056] (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、第2の配位子剤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。なお、本明細書において、第2の配位子剤（特定配位子剤）の分子鎖長は、チオシアネートイオンの鎖長を意味する。第2の配位子剤（特定配位子剤）は、既述のように、チオシアネートイオンと金属イオンとを有する化合物であり、半導体量子ドットを、有機溶媒系に分散することが困難である。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。

[0057] 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10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。

[0058] 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。

[0059] (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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] -基板-

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。

[0063] 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挙げられる。

[0064] 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挙げられる。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 基板の厚みに特に制限はないが、 $50\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ が好ましく、 $50\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 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。

[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。

[0069] 〔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、チオシアネートイオンと金属イオンとを有する第2の配位子剤および第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している第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（特定配位子剤）に交換する。

第1の配位子が、第2の配位子剤（特定配位子剤）に交換されると、特定配位子剤の構成要素のうち、少なくともチオシアネートイオンが、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ネートイオンが有する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、量子ドット同士が近接化し易いと考えられる。

[0070] なお、特定配位子剤に含まれる金属イオンは、半導体量子ドットが有する陰イオン（例えばカルコゲンや酸素原子などのダングリングボンド部位）に配位結合で結合していてもよいし、結合しないで、チオシアネートイオン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。

半導体膜に第1の配位子が残存すると、半導体膜の一部において半導体量子ドット間の間隔の近接化が阻害される恐れがあるため、第1の配位子の残存抑制の観点から、配位子交換工程においては、より素早く、配位子交換がなされることが好ましい。本発明において、第2の配位子剤は、第1の配位子に比べ、分子鎖長さが短いために、拡散性が高いと考えられる。従って、配位子交換時に素早く半導体量子ドットの集合体全域に行き渡り、第1の配位子から、第2の配位子剤への配位子交換が行われ易いと考えられる。

## [0071] ー配位子剤溶液ー

配位子剤溶液は、第2の配位子剤（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。

## [0072] （第2の配位子剤）

第2の配位子剤は、既述の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、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、特定配位子剤の詳細も、既述のとおりである。

[0073] 配位子剤溶液中の特定配位子剤の含有量は、配位子剤溶液全体積に対し、 $5\text{ mmol} / \text{l} \sim 200\text{ mmol} / \text{l}$ であることが好ましく、 $10\text{ mmol} / \text{l} \sim 100\text{ mmol} / \text{l}$ であることがより好ましい。

## [0074] （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、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。

[0075] 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の溶媒とは混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特定配位子剤の含有量を差し引いた残部である。

[0076] 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。

[0077] 半導体量子ドット集合体形成工程と、配位子交換工程とは、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、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。

[0078] 半導体量子ドット集合体の配位子交換における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（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）の第1の配位子が特定配位子剤に取って代わっていなくてもよい。

[0079] （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。

[0080] (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、配位子剤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。

[0081] 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特定配位子剤で近接化されているため、電気伝導性が高く、高い光電流値が得られる。また、特定配位子剤は、錯安定度定数が高いため半導体量子ドットと特定配位子剤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。

[0082] <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。

[0083] <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挙げられる。

[0084] 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。

[0085] 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、樹脂基板等が挙げられる。本発明では、透明導電膜 12 としては、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 $\text{CdSnO}_4$  等により構成される膜が挙げられる。

[0086] 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挙げられ、より具体

的には、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $IGZO$ 等が挙げられる。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

[0087] 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。

[0088] <半導体膜デバイスの作製>

〔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、38 $\mu$ l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 $^{\circ}$ C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 $^{\circ}$ C）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、平均粒径は3.2nmであった。

[0089] 〔半導体量子ドット分散液2の調製〕

まず、InP粒子を合成し、オレイルアミンが配位したInP粒子のオクタン分散液を調製した。

[0090] −オレイルアミン修飾InP粒子のオクタン分散液の調製−

グローブボックス中、N<sub>2</sub>ガス雰囲気下で、三口丸底フラスコに、1-オクタデセン30ml、オレイルアミン1.81ml、無水塩化インジウム0.60g、トリスジメチルアミノホスフィン0.49ml、およびマグネット攪拌子を入れた。次いで、三口丸底フラスコを三方弁付きの栓で密閉した状態でグローブボックスから取り出し、マグネットスターラー付きアルミブロック恒温槽にセットした。その後、三方弁を操作してフラスコ内にN<sub>2</sub>ガスを通気し、マグネット攪拌子で混合物を激しく攪拌しながら、アルミブロック恒温槽の加熱を開始した。アルミブロック恒温槽の温度は、約30分で150℃まで昇温し、そのまま5時間保持した。その後、加熱を停止して、三口丸底フラスコを、送風ファンを用いて室温まで冷却した。

[0091] 三口丸底フラスコ内から生成物を取り出し、遠心分離機を用いた遠心分離により未反応物と副生成物を除去した。良溶媒として超脱水トルエンを用い、貧溶媒として脱水エタノールを用いて、生成物(InP粒子)を精製した。具体的には、生成物を良溶媒に溶解し、InP粒子溶解物を貧溶媒に再分散し、得られたInP粒子分散液を遠心分離する処理を繰り返した。なお、再分散には超音波洗浄機を用いた。InP粒子分散液の遠心分離を繰り返した後、InP粒子分散液中に残った脱水エタノールは、ロータリーエバポレーターを用いて減圧蒸留して取り除いた。最後にオクタンに、抽出したInP粒子を分散させて、オレイルアミン修飾InP粒子濃度が1mg/mlのオクタン分散液を得た。これを半導体量子ドット分散液2とした。

得られたInP粒子をSTEMで観察したところ、平均粒径が約4nmの粒子であった。

[0092] [半導体量子ドット分散液3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、300 rpm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3〔オクタン：ヘキサン＝1：9（体積比）の混合溶媒〕を得た。

#### [0093] 〔配位子剤溶液の調製〕

表1の「配位子（剤）」欄に示す化合物を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（剤）溶液を調製した。配位子（剤）溶液中の配位子（剤）の溶解を促進するため、超音波照射し、可能な限り配位子（剤）の溶け残りがないようにした。

#### [0094] 〔基板〕

基板は、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5 μm）を用いた。

#### [0095] 〔半導体膜の製造〕

##### （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または半導体量子ドット分散液2を基

板に滴下後、2500 rpmでスピコートし、半導体量子ドット集合体膜を得た。

[0096] (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1に示す配位子(剤)のメタノール溶液〔配位子(剤)溶液〕を滴下した後、2500 rpmでスピコートし、半導体膜を得た。

[0097] (3) 洗浄工程1

次いで、配位子(剤)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。

[0098] (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。

[0099] (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100 nm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。

[0100] 実施例および比較例における、半導体量子ドット分散液と、配位子剤溶液との組み合わせは、表1に示すとおりである。表1において、「半導体量子ドット」欄の「種」欄の「PbS」は、半導体量子ドット分散液1を用いたことを意味し、「InP」は、半導体量子ドット分散液2を用いたことを意味する。

また、配位子剤溶液に含まれる配位子(剤)の種類は、表1の「配位子(剤)」欄の「種」欄に示す配位子(剤)である。

[0101] なお、表1の「配位子(剤)」に示される化合物について、比較例3で用いている配位子剤は、臭化カリウム(KBr)であり、比較例4で用いている配位子剤は、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド〔(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>〕である。

[0102] <半導体膜の評価>

得られた半導体膜デバイスの半導体膜について、種々の評価を行った。

[0103] 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 $-5$ ～ $5$  Vの間で掃引し、暗状態での $I-V$ 特性を取得した。 $+5$  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3に示す装置を用いて行った。モノクロ光の波長は $280$  nm～ $700$  nmの間で系統的に変化させた。 $280$  nmの波長の光を照射した場合の暗電流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1に示す。

[0104] 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1に示す。

[0105]

[表1]

	配位子 (剤) 種	半導体量子ドット		電気伝導性		膜剥がれの有無
		種	平均粒径 nm	光電流値 $I_p$ A	暗電流値 $I_d$ A	
実施例 1	チオシアン酸カリウム (KSCN)	PbS	3.2	$5.29 \times 10^{-5}$	$3.10 \times 10^{-4}$	なし
比較例 1	エタレンジチオール	PbS	3.2	$1.13 \times 10^{-5}$	$5.31 \times 10^{-5}$	あり
比較例 2	テトラブチルアンモニウムホスホネート (TBAT)	PbS	3.2	$9.65 \times 10^{-7}$	$8.12 \times 10^{-7}$	なし
比較例 3	KB r	PbS	3.2	$3.49 \times 10^{-6}$	$1.51 \times 10^{-5}$	なし
比較例 4	テトラブチルアンモニウムブロミド (GTAB)	PbS	3.2	$5.44 \times 10^{-6}$	$2.26 \times 10^{-5}$	なし
実施例 2	チオシアン酸カリウム (KSCN)	InP	4	$1.15 \times 10^{-11}$	$3.51 \times 10^{-11}$	なし
比較例 5	エタレンジチオール	InP	4	$2.24 \times 10^{-13}$	$4.24 \times 10^{-12}$	あり

[0106] 表1に示されるように、半導体量子ドットに配位しているオレイン酸配位子を配位子交換して、半導体膜に金属イオンを含めつつ、チオシアネートイオンを半導体量子ドットに配位させることで、従来のエタンジチオールが配位した半導体膜（比較例1）に対して、高い光電流値および暗電流値が得られることが分かった。

また、エタンジチオールが配位した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、実施例の半導体膜デバイスは膜剥がれが認められず、良好なラフネスが実現された。

実施例1の配位子剤と同様にチオシアネートイオンを有するが、金属イオンを有しない配位子剤であるTBATを用いた半導体膜（比較例2）では、光電流値、暗電流値、ともに著しく低くなることが分かった。従って、半導体膜がチオシアネートイオンを配位子として有しているだけでは高い光電流値が得られないことがわかる。これは、TBATがチオシアン酸カリウムと異なり、テトラブチルアンモニウム〔 $(C_4H_9)_4N^+$ 〕という大きな対イオンを有しているため、配位子交換の際に、半導体量子ドットの集合体全域に配位子剤が行き渡りにくく、さらに、半導体量子ドット同士の近接化を邪魔していると考えられる。一方、実施例1の配位子剤が有する陽イオンは、より小さなカリウムイオンであるため、配位子交換時の拡散性が高く、また、半導体量子ドット同士の近接化を邪魔しにくいと考えられる。

従って本発明に示すように、配位子剤として、チオシアン酸金属塩を用いることで、オレイン酸配位子よりも分子鎖長が短くなる事、また、金属イオンが量子ドットの陰イオンからなるダングリングの欠陥を補償しうることによって、特異的に電気伝導性を高めている可能性がある。

[0107] また、チオシアン酸カリウムと同じように低分子（原子レベルでの）の配位子剤として、KBrやCTABなどのハロゲン原子を含有する配位子剤を用いても、表1に示されるように、比較例3および4の半導体膜は、電気伝導性が高くない。このように、半導体膜は、チオシアン酸の金属塩を用いることで、特異的に電気伝導性が高められていることが分かる。

## [0108] 3. 半導体量子ドットにおける発光スペクトル

表 1 に示される実施例および比較例の評価結果からわかるように、特定配位子剤を用いて半導体量子ドット同士を近接化することで、半導体膜の電気伝導性を向上することができる。しかし、その一方で、半導体量子ドット同士が近接化し過ぎると、半導体量子ドットの凝集化を生じ易い。半導体量子ドットは、凝集することでバルクのような性質になってしまうことが予想される。

半導体膜は、良好な電気特性を示しながらも、半導体量子ドットとしての物性を保持していることが望ましい。特に、半導体膜を LED または太陽電池に応用することを考えた場合には、半導体膜が、半導体量子ドットとしての物性を有していなければ、目的とする波長の吸収や発光を得にくくなる。

[0109] このことは、配位子を有する半導体量子ドットにおける PL (Photo Luminescence) スペクトルのピーク波長から判断することができる。

そこで、実施例のうち実施例 1、比較例のうち、比較例 1、比較例 3 および比較例 4 における半導体膜の PL スペクトル測定を行った。また、参考のため、配位子交換をせずにオレイン酸が配位したままの PbS 半導体量子ドットの膜 (比較例 6) の PL スペクトルも測定した。

[0110] ここで、比較例 6 の膜は、実施例 1 において、「半導体膜の製造」における (1) ~ (4) の工程のうち、(2) および (3) の工程を行わずにして得た膜である。なお、比較例 6 の膜は、半導体量子ドット同士が近接化していないため、電気伝導性を示さない絶縁膜であった。

[0111] フォトルミネッセンス測定に用いた実験系のセットアップの構成を図 4 に概略的に示す。この実験装置は、主に、レーザー照射器 20、全反射ミラー 22、ダイクロイックミラー 24、レンズ 26, 28、分光器 32 を備え、レーザー照射器 20 から発せられたレーザー光が、全反射ミラー 22、ダイクロイックミラー 24、レンズ 26 および 28 を経て、それぞれ測定サンプル (評価用デバイスの半導体膜) 30 と分光器 32 に到達する構成を有している。

図 5 に PL スペクトルを示す。また、各配位子 (剤) におけるピーク波長

を表2にまとめた。

[0112] [表2]

	配位子 (剤)	ピーク波長 (nm)	図5
実施例 1	KSCN	1199	曲線 (A)
比較例 1	エタンジチオール	1169	曲線 (B)
比較例 3	KBr	1192	曲線 (C)
比較例 4	CTAB	1216	曲線 (D)
比較例 6	オレイン酸 (未処理)	1097	曲線 (E)

[0113] 図5および表2からわかるように、配位子交換をせずにオレイン酸が配位したままのPbS半導体量子ドット (比較例6) については、ピーク波長が1100nm程度であった。それに対し、半導体膜 (実施例1) 等の配位子交換を行った半導体膜では、60nm~120nm程度、ピーク波長が長波長側にシフトしていることが分かる。

ピーク波長の長波長側へのシフトは、配位子交換により、半導体量子ドット同士が近接化したことによって、半導体量子ドットの閉じ込めポテンシャルが減少し、実効的にバンドギャップが低下しているためである。バンドギャップの低下分は、最も大きいもので、およそ100meV程度である。

[0114] 一方、バルクのPbSの場合、バンドギャップがおよそ0.37eV程度であり、発光ピークは3350nm程度に存在することから、量子ドットが凝集してバルクライクになっていれば発光ピークはこの近辺に現れるはずである。従って本発明のリガンド交換膜は、量子ドット間隔が減少し量子ドットを介した良好な伝導特性を示す一方で量子ドットとしての物性 (バンドギャップ等) を保持している事が確認された。

なお、PbSバルクは、一般的なII-VI族半導体でありPbSの単結晶であり、サイズが100nmよりも大きく、量子サイズ効果が生じていない半

導体である。

[0115] 4. 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

まず、次のようにして、実施例3、比較例7、および比較例8の各量子ドット膜（試料）を作製した。

[0116] 〔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。

(I) 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3を基板にドロップキャストして、半導体量子ドット集合体膜を得た。

[0117] (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3に示す配位子（剤）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3に示す配位子（剤）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。

[0118] (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。

[0119] (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。

[0120] (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20nmの半導体膜を得た。

なお、比較例8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。

[0121] 得られた実施例3、比較例7、および比較例8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 $\alpha$ 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。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。

[0122] 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 $\theta_{MAX}$ とすると、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。

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

[0123] 式（D）中、 $\lambda$ 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）を表3に示した。

[0124] [表3]

	配位子（剤）	ドット間平均最短距離
実施例 3	チオシアン酸カリウム	0.42 nm
比較例 7	エタンジチオール	0.45 nm
比較例 8	オレイン酸（未処理）	1.31 nm

[0125] 表3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が減少していることが分かる。特に、チオシアン酸カリウム処理膜（チオシアネートイオンが配位し、膜中にカリウムイオンを含有する半導体膜）では、半導体量子ドット間の距離が0.42 nmと、従来のエタンジチオール配位膜と比較してさらにドット間の近接度が高いことが確認された。

[0126] この半導体量子ドット間の近接化の結果と、表1に示される電気伝導測定の結果より、本発明の実施例では、半導体量子ドット間距離が従来例よりも小さくなることで、量子ドット同士の電子的な相互作用が高まり、結果とし

て高い電気伝導特性が実現しているものと考えられる。実施例では、さらに、膜剥がれ防止も実現している。

[0127] 2012年12月26日に出願された日本国特許出願2012-282430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。

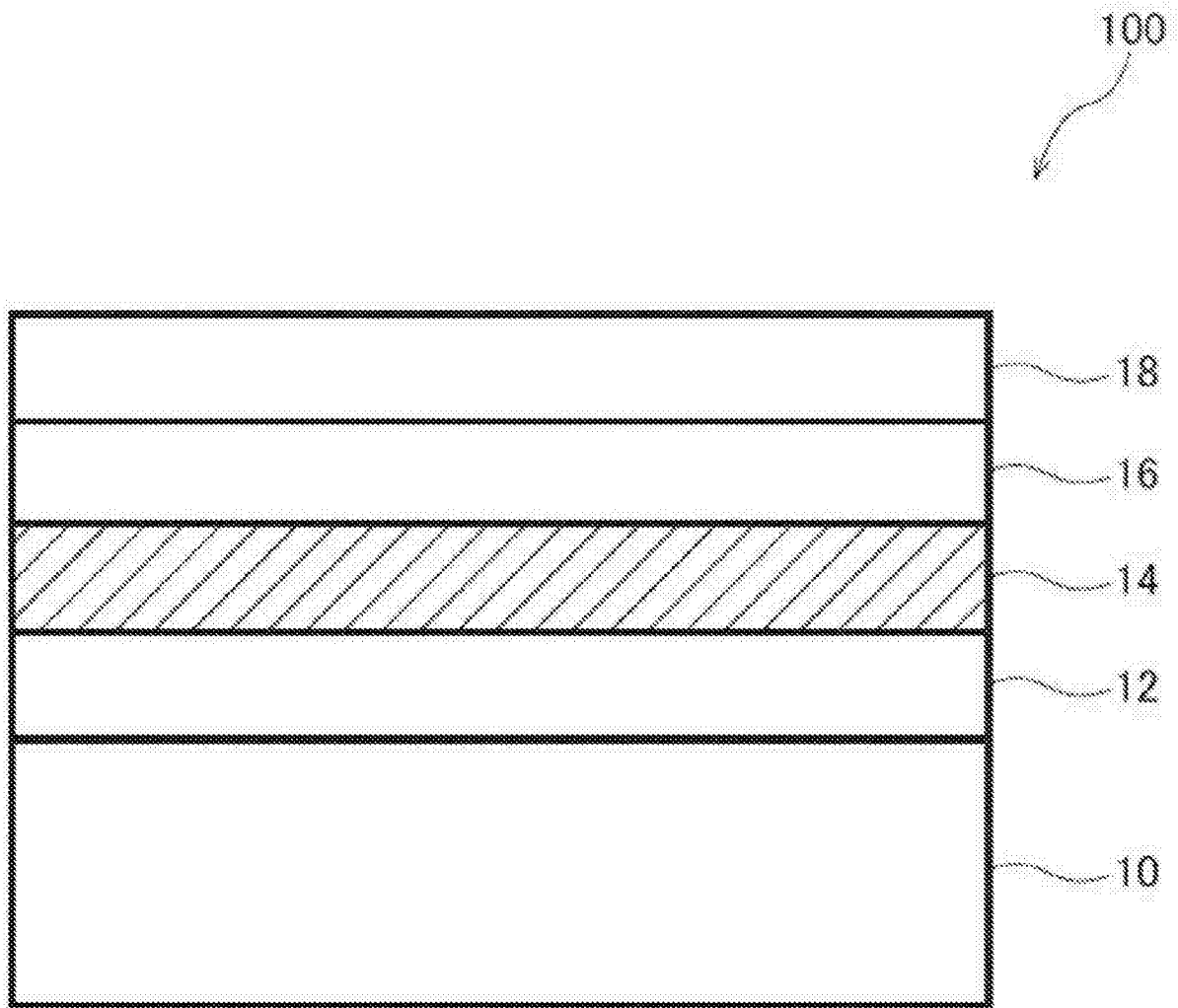
本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

## 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しているチオシアネートイオンと、  
金属イオンと  
を有する半導体膜。
- [請求項2] 前記金属イオンが、アルカリ金属イオンである請求項1に記載の半導体膜。
- [請求項3] 前記アルカリ金属イオンが、カリウムイオンまたはリチウムイオンである請求項2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つを含む請求項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2nm～15nm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、ドット間平均最短距離が0.45nm未満である請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の半導体膜。
- [請求項7] 前記半導体量子ドットは、PbSを含む請求項4～請求項6のいずれか1項に記載の半導体膜。
- [請求項8] 基板上に、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している第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、  
前記集合体に、前記第1の配位子よりも分子鎖長が短く、かつ、チオシアネートイオンと金属イオンとを有する第2の配位子剤および第2の溶媒を含有する配位子剤溶液を付与して、前記半導体量子ドットに配位している前記第1の配位子を前記第2の配位子剤に交換する配位子交換工程と、  
を有する半導体膜の製造方法。

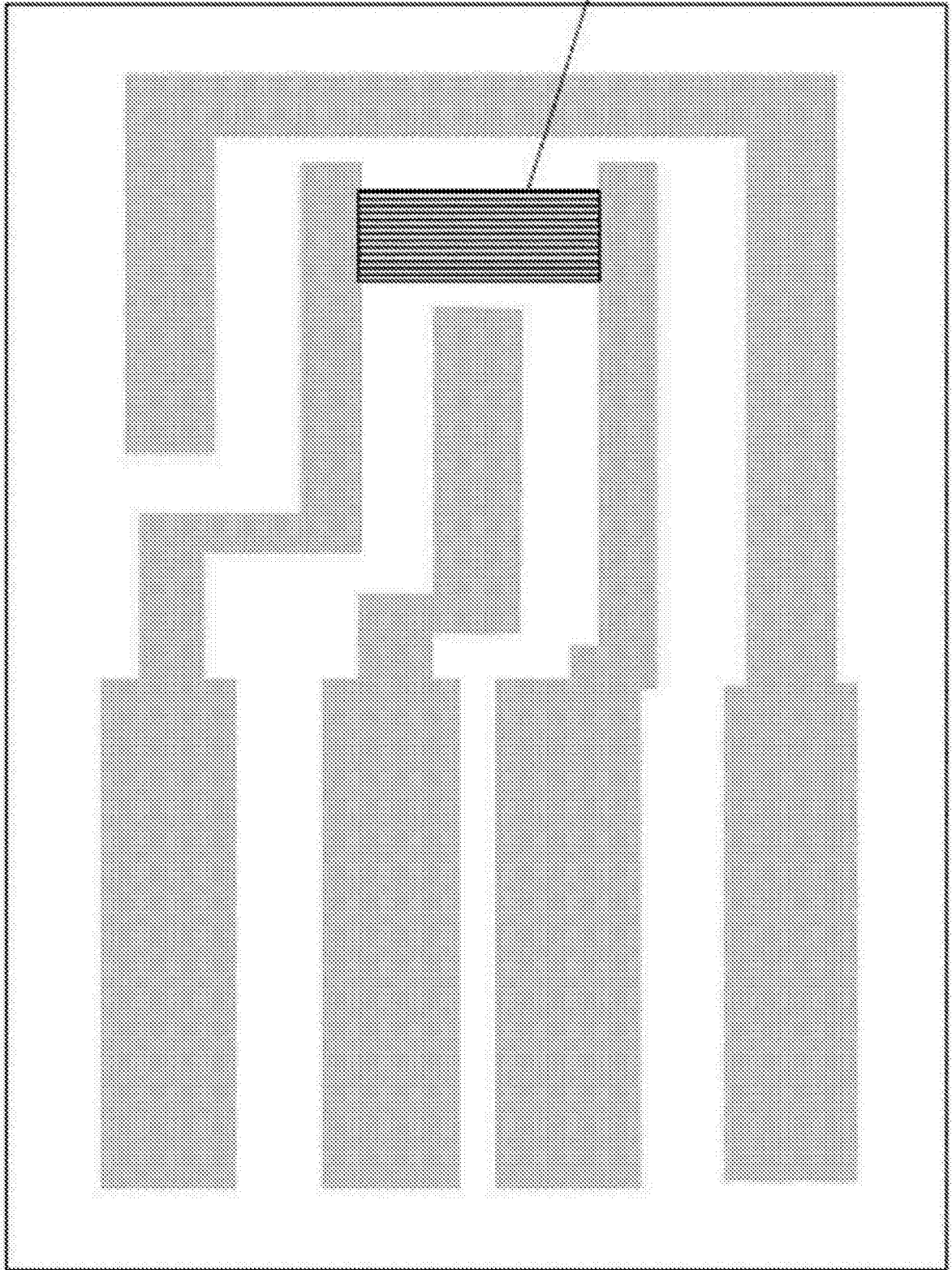
- [請求項9] 前記半導体量子ドット集合体形成工程と、前記配位子交換工程と、をそれぞれ2回以上行う請求項8に記載の半導体膜の製造方法。
- [請求項10] 前記第2の配位子剤が、チオシアン酸アルカリ金属塩である請求項8または請求項9に記載の半導体膜の製造方法。
- [請求項11] 前記第2の配位子剤が、チオシアン酸カリウムおよびチオシアン酸リチウムの少なくとも一方である請求項10に記載の半導体膜の製造方法。
- [請求項12] 前記半導体量子ドットは、PbS、PbSe、InN、InAs、InSb、及びInPからなる群から選択される少なくとも1つを含む請求項8～請求項11のいずれか1項に記載の半導体膜の製造方法。
- [請求項13] 前記半導体量子ドットは、平均粒径が2nm～15nmである請求項8～請求項12のいずれか1項に記載の半導体膜の製造方法。
- [請求項14] 前記半導体量子ドットは、PbSを含む請求項12または請求項13に記載の半導体膜の製造方法。
- [請求項15] 請求項1～請求項7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16] 請求項1～請求項7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17] 請求項1～請求項7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18] 請求項1～請求項7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]

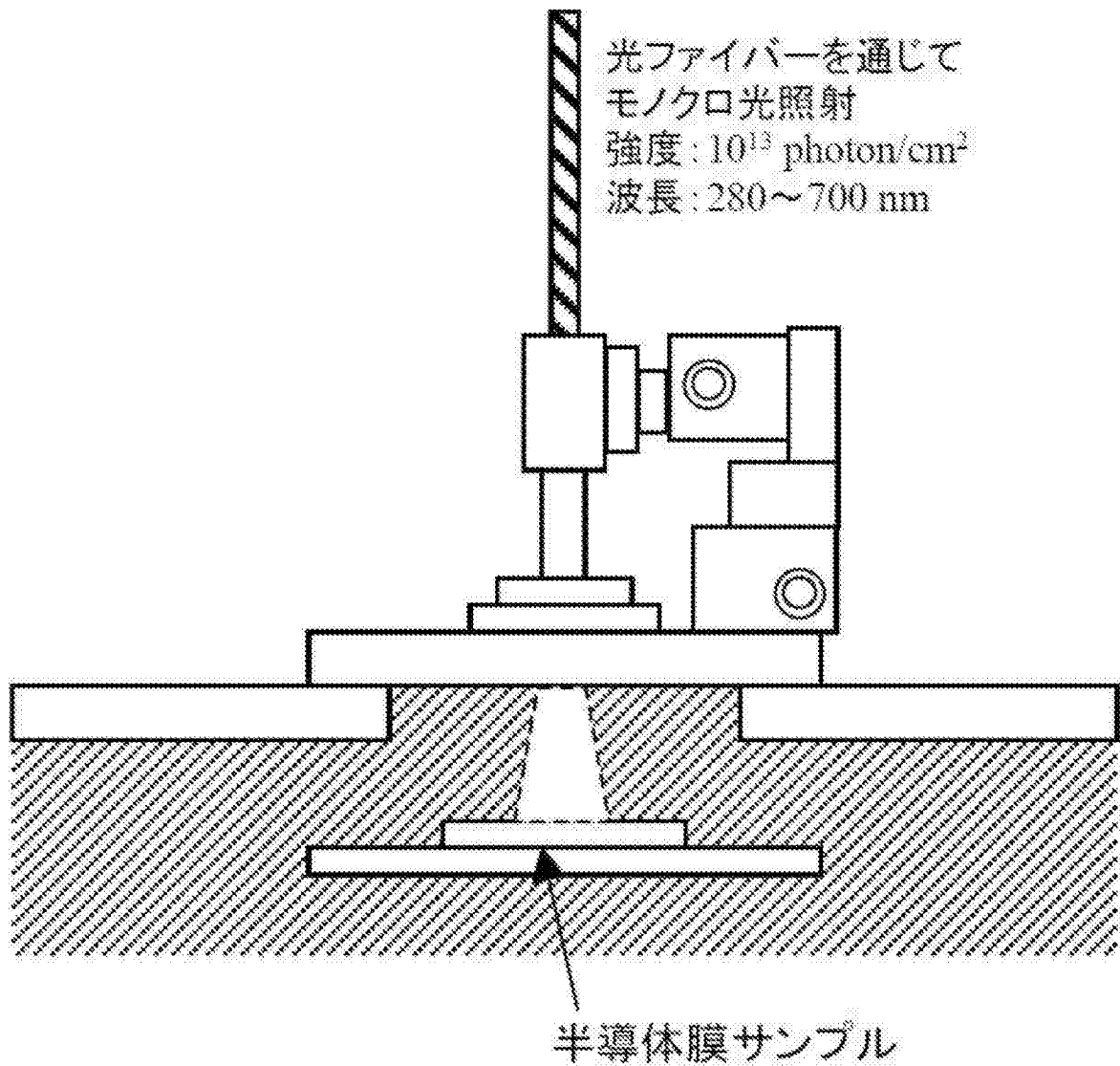


[図2]

65対のくし型電極

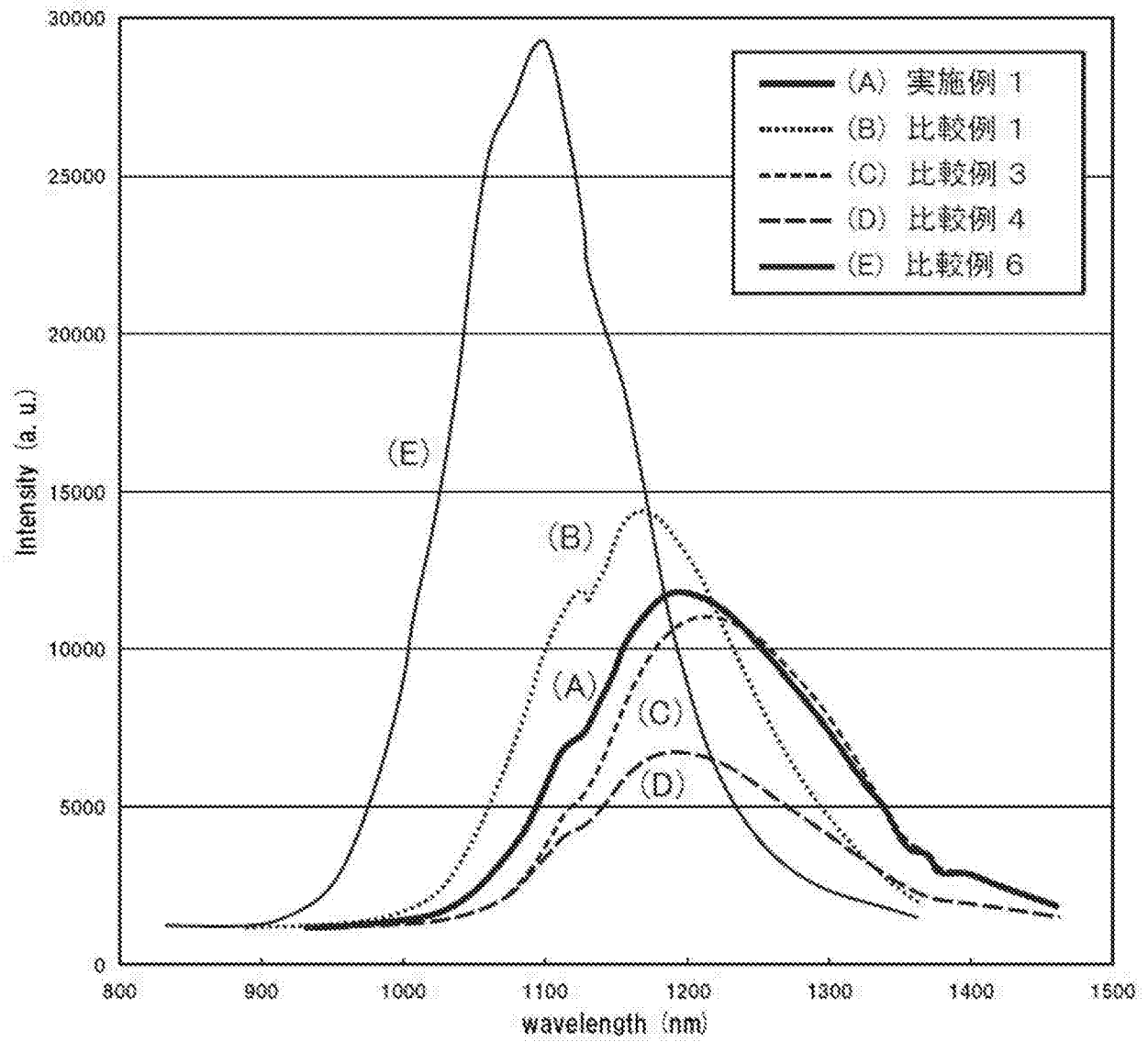


[図3]





[図5]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/082100

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>  <i>H01L31/06(2012.01)i, H01L29/06(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L33/04(2010.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  <i>H01L31/04-31/078, H01L31/18-31/20, H01L51/42-51/48, H01L29/06, H01L29/786, H01L33/04, H01L51/05, H01L51/30</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  <table border="0"> <tr> <td><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1922-1996</i></td> <td><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td><i>1996-2014</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2014</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2014</i></td> </tr> </table> </p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  <i>IEEE Xplore, Science Direct, JSTPlus/JST7580(JDreamIII)</i></p>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2014</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2014</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2014</i>				
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2014</i>											
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2014</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2014</i>											
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td><i>Weon-kyu KOH et al., Thiocyanate-Capped PbS Nanocubes: Ambipolar Transport Enables Quantum Dot Based Circuits on a Flexible Substrate, Nano Letters, 2011, Vol.11, PP.4764-4767</i></td> <td align="center">1-18</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td><i>Takeshi TAYAGAKI et al., Influence of Thermal Annealing on the Carrier Extraction in Ge/Si Quantum Dot Solar Cells, Japanese Journal of Applied Physics, 2012, Vol.51, 10NE24-1-10NE24-4</i></td> <td align="center">1-18</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td><i>Karolina p. FRITZ et al., IV-VI Nanocrystal-polymer solar cells, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, Vol.195, PP.39-46</i></td> <td align="center">1-18</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	<i>Weon-kyu KOH et al., Thiocyanate-Capped PbS Nanocubes: Ambipolar Transport Enables Quantum Dot Based Circuits on a Flexible Substrate, Nano Letters, 2011, Vol.11, PP.4764-4767</i>	1-18	A	<i>Takeshi TAYAGAKI et al., Influence of Thermal Annealing on the Carrier Extraction in Ge/Si Quantum Dot Solar Cells, Japanese Journal of Applied Physics, 2012, Vol.51, 10NE24-1-10NE24-4</i>	1-18	A	<i>Karolina p. FRITZ et al., IV-VI Nanocrystal-polymer solar cells, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, Vol.195, PP.39-46</i>	1-18
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	<i>Weon-kyu KOH et al., Thiocyanate-Capped PbS Nanocubes: Ambipolar Transport Enables Quantum Dot Based Circuits on a Flexible Substrate, Nano Letters, 2011, Vol.11, PP.4764-4767</i>	1-18												
A	<i>Takeshi TAYAGAKI et al., Influence of Thermal Annealing on the Carrier Extraction in Ge/Si Quantum Dot Solar Cells, Japanese Journal of Applied Physics, 2012, Vol.51, 10NE24-1-10NE24-4</i>	1-18												
A	<i>Karolina p. FRITZ et al., IV-VI Nanocrystal-polymer solar cells, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, Vol.195, PP.39-46</i>	1-18												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td><b>"A"</b> document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td><b>"T"</b> 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</td> </tr> <tr> <td><b>"E"</b> earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td><b>"X"</b> 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</td> </tr> <tr> <td><b>"L"</b> 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)</td> <td><b>"Y"</b> 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</td> </tr> <tr> <td><b>"O"</b> document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td><b>"&amp;"</b> document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td><b>"P"</b> document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			<b>"A"</b> document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	<b>"T"</b> 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	<b>"E"</b> earlier application or patent but published on or after the international filing date	<b>"X"</b> 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	<b>"L"</b> 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)	<b>"Y"</b> 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	<b>"O"</b> document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	<b>"&amp;"</b> document member of the same patent family	<b>"P"</b> document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
<b>"A"</b> document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	<b>"T"</b> 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													
<b>"E"</b> earlier application or patent but published on or after the international filing date	<b>"X"</b> 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													
<b>"L"</b> 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)	<b>"Y"</b> 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													
<b>"O"</b> document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	<b>"&amp;"</b> document member of the same patent family													
<b>"P"</b> document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
<p>Date of the actual completion of the international search                  20 January, 2014 (20.01.14)</p>		<p>Date of mailing of the international search report                  18 February, 2014 (18.02.14)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/                  Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082100

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	In chan BAEK et al., Ligand-dependent particle size control of PbSe quantum dots, Journal of Colloid and Interface Science, 2007, Vol.310, PP.163-166	1-18
A	JP 2010-534394 A (Polymers Crc Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), paragraphs [0026], [0071] & US 2010/0200051 A1 & WO 2009/013285 A1 & CN 101779258 A	1-18
A	JP 2012-505310 A (Massachusetts Institute of Technology), 01 March 2012 (01.03.2012), paragraphs [0060], [0061] & US 2010/0133111 A1 & WO 2010/042196 A1 & CN 102224279 A	1-18

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01L31/06(2012.01)i, H01L29/06(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L33/04(2010.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01L31/04-31/078, H01L31/18-31/20, H01L51/42-51/48, H01L29/06, H01L29/786, H01L33/04, H01L51/05, H01L51/30</p>											
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">日本国実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1 9 7 1 - 2 0 1 4 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td style="text-align: right;">1 9 9 6 - 2 0 1 4 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1 9 9 4 - 2 0 1 4 年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年	
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年										
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年										
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年										
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年										
<p>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）</p> <p>IEEE Xplore Science Direct JSTPlus/JST7580(JDreamIII)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 15%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width: 65%;">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</th> <th style="width: 20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>Weon-kyu KOH et al., Thiocyanate-Capped PbS Nanocubes: Ambipolar Transport Enables Quantum Dot Based Circuits on a Flexible Substrate, Nano Letters, 2011, Vol.11, PP.4764-4767</td> <td style="text-align: center;">1-18</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>Takeshi TAYAGAKI et al., Influence of Thermal Annealing on the Carrier Extraction in Ge/Si Quantum Dot Solar Cells, Japanese Journal of Applied Physics, 2012, Vol.51, 10NE24-1-10NE24-4</td> <td style="text-align: center;">1-18</td> </tr> </tbody> </table>			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	Weon-kyu KOH et al., Thiocyanate-Capped PbS Nanocubes: Ambipolar Transport Enables Quantum Dot Based Circuits on a Flexible Substrate, Nano Letters, 2011, Vol.11, PP.4764-4767	1-18	A	Takeshi TAYAGAKI et al., Influence of Thermal Annealing on the Carrier Extraction in Ge/Si Quantum Dot Solar Cells, Japanese Journal of Applied Physics, 2012, Vol.51, 10NE24-1-10NE24-4	1-18
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	Weon-kyu KOH et al., Thiocyanate-Capped PbS Nanocubes: Ambipolar Transport Enables Quantum Dot Based Circuits on a Flexible Substrate, Nano Letters, 2011, Vol.11, PP.4764-4767	1-18									
A	Takeshi TAYAGAKI et al., Influence of Thermal Annealing on the Carrier Extraction in Ge/Si Quantum Dot Solar Cells, Japanese Journal of Applied Physics, 2012, Vol.51, 10NE24-1-10NE24-4	1-18									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 100px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span></p>											
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">2 0 . 0 1 . 2 0 1 4</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">1 8 . 0 2 . 2 0 1 4</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p style="text-align: center;">井上 徹</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3255</p>	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 20%;">2K</td> <td style="width: 80%;">3607</td> </tr> </table>	2K	3607							
2K	3607										

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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, 2008, Vol.195, PP.39-46	1-18
A	In chan BAEK et al., Ligand-dependent particle size control of PbSe quantum dots, Journal of Colloid and Interface Science, 2007, Vol.310, PP.163-166	1-18
A	JP 2010-534394 A (ポリマーズ シーアールシー リミテッド) 2010.11.04, 【0026】 , 【0071】 & US 2010/0200051 A1 & WO 2009/013285 A1 & CN 101779258 A	1-18
A	JP 2012-505310 A (マサチューセッツ インスティテュート オブ テクノロジー) 2012.03.01, 【0060】 , 【0061】 & US 2010/0133111 A1 & WO 2010/042196 A1 & CN 102224279 A	1-18