

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-504454

(P2019-504454A)

(43) 公表日 平成31年2月14日 (2019.2.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/14 (2006.01)	H05B 33/14 Z	3K107
H01L 51/44 (2006.01)	H01L 31/04 112Z	5F151
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2018-536752 (P2018-536752)	(71) 出願人	510033929
(86) (22) 出願日	平成29年1月17日 (2017.1.17)		南京工▲業▼大学
(85) 翻訳文提出日	平成30年7月12日 (2018.7.12)		NANJING UNIVERSITY
(86) 国際出願番号	PCT/CN2017/071351		OF TECHNOLOGY
(87) 国際公開番号	W02017/128987		中華人民共和国210009江▲蘇▼省南
(87) 国際公開日	平成29年8月3日 (2017.8.3)		京市新模範▲馬▼路5号
(31) 優先権主張番号	201610051400.4		5 Xinmofan Road, Nan
(32) 優先日	平成28年1月26日 (2016.1.26)		jing, Jiangsu, 210009
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		China
		(74) 代理人	100095407
			弁理士 木村 満
		(74) 代理人	100132883
			弁理士 森川 泰司
		(74) 代理人	100148633
			弁理士 桜田 圭

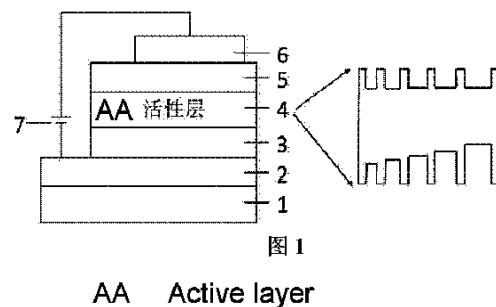
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペロブスカイト光電素子、その製造方法及びペロブスカイト材料

(57) 【要約】

本発明は、基板、電極層と機能層を含むペロブスカイト光電素子を開示し、前記電極層は基板表面に配置され、機能層は電極層の間に配置され、機能層は少なくともペロブスカイト層を含む。前記ペロブスカイト層は自己集積化多重量子井戸構造を有するペロブスカイト材料であり、材料組成を調整することにより、多重量子井戸の幅を制御することができ、多重量子井戸間の効果的なエネルギー移動を実現することができる。発光色は近紫外、可視光および近赤外光であり、既存のペロブスカイト材料膜の不連続性および不十分な安定性の問題を効果的に解決することができる。本発明のペロブスカイト光電素子の製造は、プロセスが簡単で低コストであり、大面積、低コスト、フレキシブル基板、高性能素子の工業化生産に広く用いることに適する。また、本発明は、フォトルミネッセンス、エレクトロルミネッセンス、光起電性と薄膜のトランジスタ素子に用いることができるペロブスカイト材料を開示する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、電極層と、機能層とを含み、

前記電極層は基板表面に配置され、前記機能層は電極層の間に配置され、前記機能層は少なくともペロブスカイト層を含み、

前記ペロブスカイト層は自己集積化多重量子井戸構造を有するペロブスカイト材料であり、多重量子井戸間の効果的なエネルギー移動を実現できることを特徴とするペロブスカイト光電素子。

【請求項 2】

前記自己集積化多重量子井戸構造は複数のエネルギーギャップ量子井戸構造を含み、エネルギーギャップ幅が狭から広へ、広から狭へ、あるいはランダム分布で、禁制帯幅が 0 . 1 e V ~ 5 e V であることを特徴とする請求項 1 に記載のペロブスカイト光電素子。

【請求項 3】

前記ペロブスカイト材料は $AX^1 : BX^2 : MX^3_2$ のモル比 1 ~ 100 : 1 ~ 100 : 1 ~ 100 で製造され、

A は $R^1 - Y^+$ であり、 R^1 は 1 ~ 50 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5 ~ 100 個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6 ~ 100 個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基又は 3 ~ 100 個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基であり、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのいずれか 1 つであり、

B は $R^2 - NH_3^+$ 、フォルムアミジンイオン又はアルカリ金属イオンであり、 R^2 は 1 個の炭素原子を有する官能基であり、

M は金属元素であり、

X^1 、 X^2 と X^3 はそれぞれ独立なハロゲン元素であることを特徴とする請求項 1 に記載のペロブスカイト光電素子。

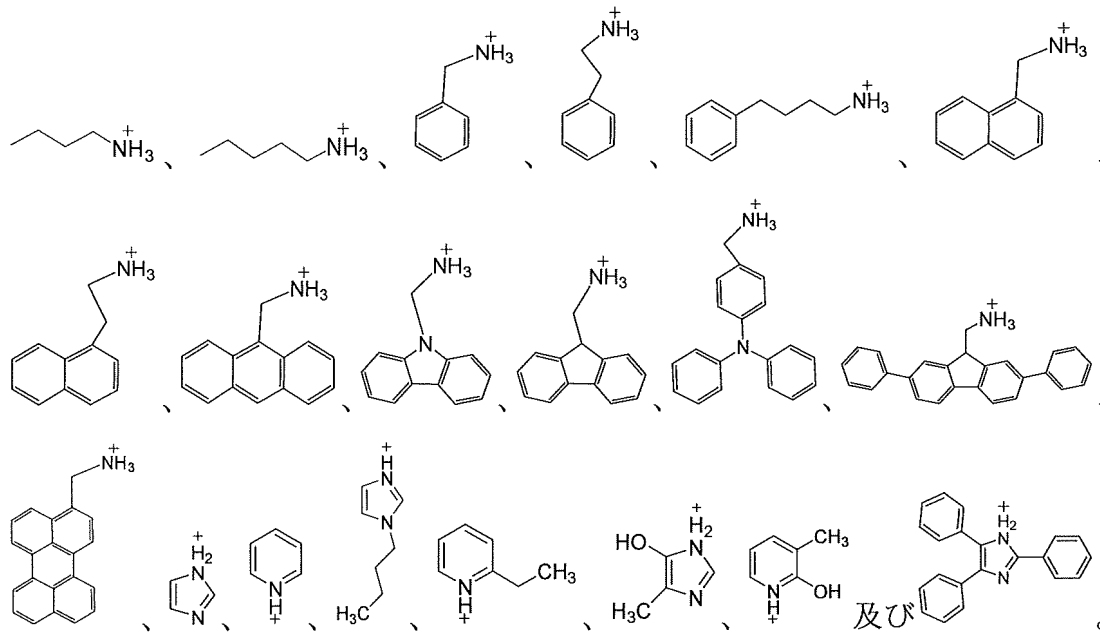
【請求項 4】

前記 A は $R^1 - Y^+$ であり、 R^1 が 1 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5 ~ 50 個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6 ~ 50 個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基又は 3 ~ 50 個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基で、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのうちのいずれか 1 つであることを特徴とする請求項 3 に記載のペロブスカイト光電素子。

【請求項 5】

前記 A は以下の有機基のうちのいずれか 1 つであるかまたはこれらの任意の組み合わせであることを特徴とする請求項 4 に記載のペロブスカイト光電素子。

【化 1】



10

【請求項 6】

20

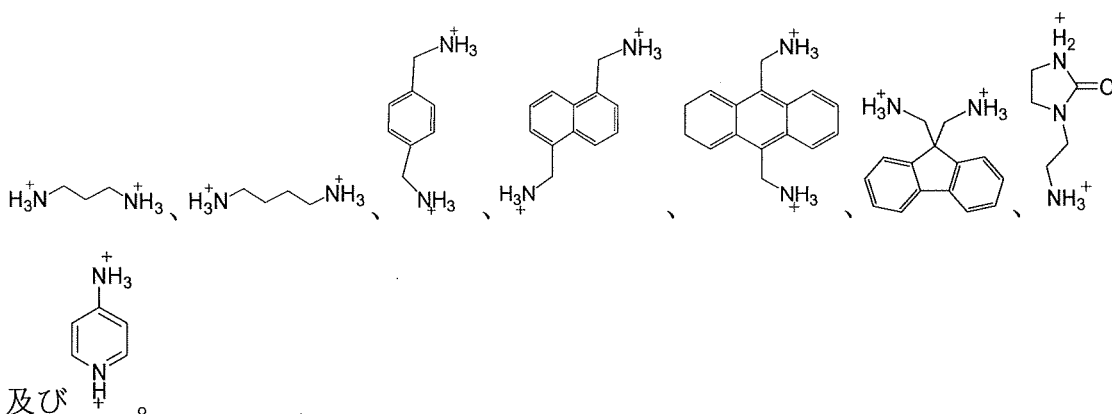
前記 A は $R^1 - (Y^+)_2$ であり、 R^1 は 1 ～ 20 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5 ～ 50 個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6 ～ 50 個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基、3 ～ 50 個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基で、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのうちのいずれか 1 つ又はこれらの任意の組み合わせであることを特徴とする請求項 3 に記載のペロブスカイト光電素子。

【請求項 7】

前記 A は以下の有機基のうちのいずれか 1 つ又はいくつかであることを特徴とする請求項 6 に記載のペロブスカイト光電素子。

【化 2】

30



40

【請求項 8】

前記 B は有機アミン基であるメチルアミノ、フォルムアミジン、 K^+ 、 Rb^+ と Cs^+ のうちのいずれか 1 つ又はこれらの任意の組み合わせであることを特徴とする請求項 3 に記載のペロブスカイト光電素子。

【請求項 9】

前記金属元素 M は、第 4 A 族金属の Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} のうちのいずれか 1 つ、または遷移金属の Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Pd^{2+}

50

、 Cd^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} のうちのいずれか1つ、または前記金属元素のうちの任意の組み合わせであることを特徴とする請求項3に記載のペロブスカイト光電素子。

【請求項10】

前記 X^1 、 X^2 と X^3 はそれぞれC1、Br及びIからなる群から選出されたいずれか1つ又はこれらの任意の組み合わせであることを特徴とする請求項3に記載のペロブスカイト光電素子。

【請求項11】

前記ペロブスカイト材料は、 AX^1 、 BX^2 と MX^3_2 から配合された前駆体溶液を基板上にスピンコートし、蒸着法を用いて前記前駆体材料を蒸着するか、又は蒸着法と溶液法との組み合わせによって製造され、自己集積化多重量子井戸構造を有し、多重量子井戸の間にエネルギー移動を実現できることを特徴とする請求項3に記載のペロブスカイト光電素子。

【請求項12】

請求項1に記載のペロブスカイト光電素子の製造方法であって、

前記方法は、

基板を、順次にアセトン溶液、エタノール溶液及び脱イオン水で超音波洗浄を行い、洗浄した後に乾燥させるステップ(1)と、

基板を真空室に転送し、真空室内で電極層を製造するステップ(2)と、

電極層を製造した基板を真空室に移し、酸素等のイオン前処理を行うステップ(3)と

、

処理後の基板を素子構造に従って溶液法で順次に機能層薄膜の製造を行うステップ(4)と、

機能層薄膜の製造が終了後、真空蒸着室において他の電極層の製造を行うステップ(5)と、

製造した素子をグローブボックス内でパッケージングし、グローブボックスは不活性ガス雰囲気であるステップ(6)と、を備え、

前記機能層は少なくともペロブスカイト層を含み、また、電子及び／又は正孔輸送層、電子および／または正孔ブロック層のうちのいずれか1つ又はいくつかを選択的に含むことを特徴とするペロブスカイト光電素子の製造方法。

【請求項13】

前記ステップ(4)において、処理済の基板を真空蒸着室において蒸着法で機能層を製造し、素子構造に従って機能層を順次に蒸着するか、または処理後の基板を高真空室において蒸着法と溶液法の組み合わせ方法で素子構造層に従って順次に機能層を製造することを特徴とする請求項12に記載のペロブスカイト光電素子の製造方法。

【請求項14】

AX^1 ： BX^2 ： MX^3_2 のモル比1～100：1～100：1～100で製造され、

Aは R^1-Y^+ であり、 R^1 は1～50個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5～100個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6～100個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基又は3～100個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基であり、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのいずれか1つであり、

Bは R^2-NH_3^+ 、フォルムアミジンイオン又はアルカリ金属イオンであり、 R^2 は1個の炭素原子を有する官能基であり、

Mは金属元素であり、

X^1 、 X^2 と X^3 はそれぞれ独立なハロゲン元素であることを特徴とするペロブスカイト材料。

【請求項15】

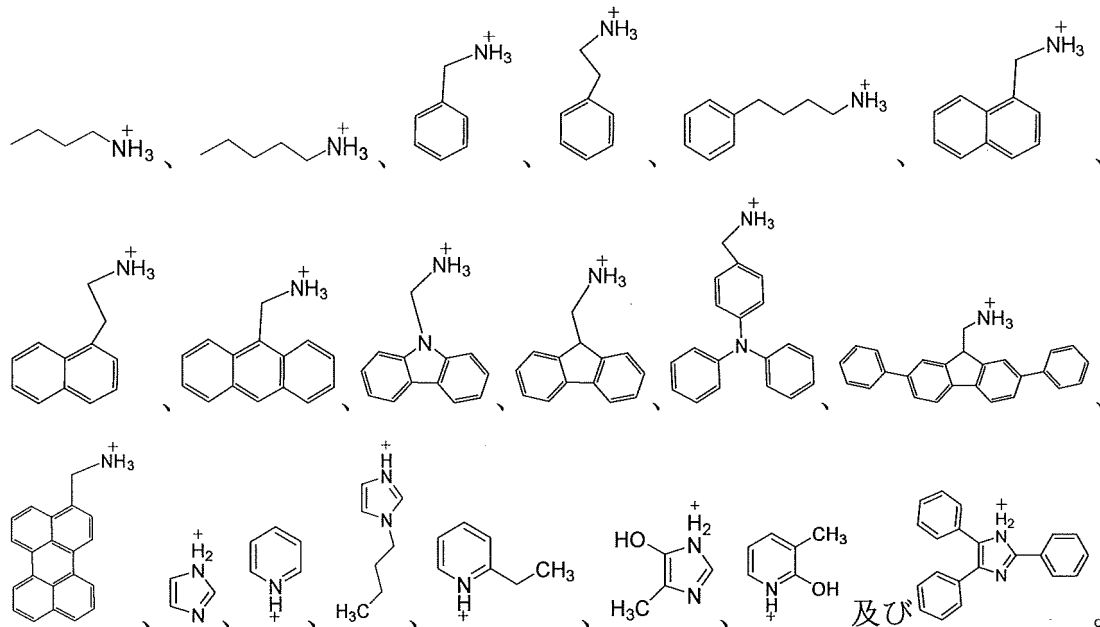
前記Aは R^1-Y^+ であり、 R^1 は1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5～50個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6～50個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基又は3～50個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基で

あり、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのうちのいずれか1つであることを特徴とする請求項14に記載のペロブスカイト材料。

【請求項16】

前記Aは以下の有機基のうちのいずれか1つ、またはいくつかの組み合わせであることを特徴とする請求項15に記載のペロブスカイト材料。

【化3】



10

20

【請求項17】

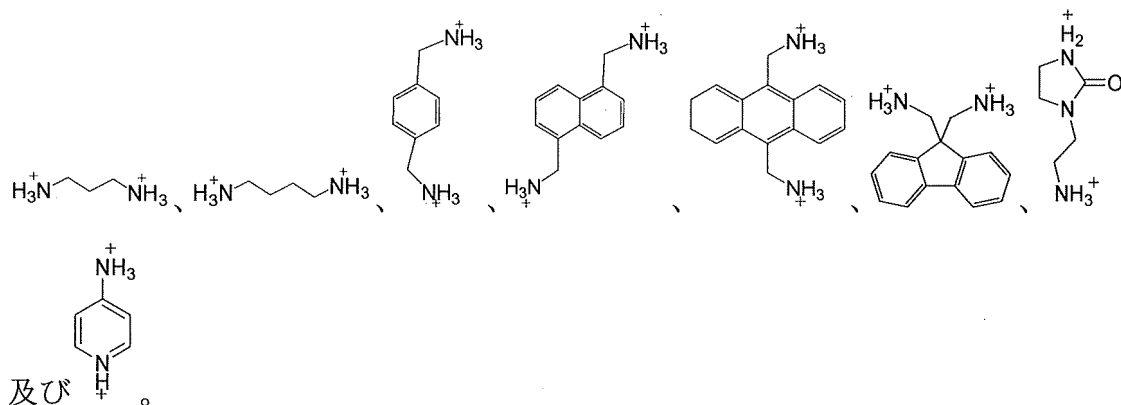
前記Aは $R^1 - (Y^+)_2$ であり、 R^1 は1~20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5~50個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6~50個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基、3~50個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基であり、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのうちのいずれか1つ又はこれらの任意の組み合わせであることを特徴とする請求項14に記載のペロブスカイト材料。

30

【請求項18】

前記Aは以下の有機基のうちのいずれか1つ又はいくつかであることを特徴とする請求項17に記載のペロブスカイト材料。

【化4】



40

【請求項19】

前記Bは有機アミン基であるメチルアミノ、フォルムアミジン、 K^+ 、 Rb^+ と Cs^+ のうちのいずれか1つ又はこれらの任意の組み合わせであることを特徴とする請求項14に

50

記載のペロブスカイト材料。

【請求項 20】

前記金属元素 M は、第 4 A 族金属の Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} のうちのいずれか 1 つ、または遷移金属の Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} のうちのいずれか 1 つ、または前記金属元素のうちの任意の組み合わせであることを特徴とする請求項 14 に記載のペロブスカイト材料。

【請求項 21】

前記 X^1 、 X^2 と X^3 はそれぞれ Cl、Br および I からなる群から選出されたいずれか 1 つ又はこれらの任意の組み合わせであることを特徴とする請求項 14 に記載のペロブスカイト材料。

10

【請求項 22】

前記ペロブスカイト材料は AX^1 、 BX^2 と MX^3_2 から配合された前駆体溶液を基板表面にスピコート後、蒸着法を用いて前記前駆体材料を蒸着するか、又は蒸着法と溶液法との組み合わせによって製造され、自己集積化多重量子井戸構造を有し、多重量子井戸の間にエネルギー移動を実現できることを特徴とする請求項 14 に記載のペロブスカイト材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自己集積化多重量子井戸構造を有するペロブスカイト材料の素子、その製造方法及び自己集積化多重量子井戸構造を有するペロブスカイト材料に関する。

20

【背景技術】

【0002】

21 世紀に入ってから、社会の進歩や生活水準の向上に伴い、エネルギーと環境問題が深刻化しており、低消費電力、環境に配慮した新しい素子の開発が急務となっている。近年、原料が安価で、低温溶液プロセスで低コスト、大面積に光電素子を製作する有機-無機ハイブリッドペロブスカイト材料が注目されている。ペロブスカイト薄膜は、数少ない電荷輸送性に優れた結晶薄膜であり、同時に低欠陥密度の直接バンドギャップ半導体材料としても、優れた発光特性を有し、そのフォトルミネッセンス量子効率が 70% にも達し、また発光波長をバンドエンジニアリングにより調整することができる。

30

【0003】

しかし、現在三次元ペロブスカイト材料成膜の品質と安定性が悪いという問題が発光素子および光起電力素子の性能を制限する上で重要な因子となっている。二次元層状ペロブスカイト薄膜が好適な成膜性と安定性を有するが、薄膜の発光量子効率が低く、素子が発光させるには低温条件下で実現する必要がある。したがって、さらにペロブスカイト材料および素子構成を最適化することを通して素子の性能および安定性を向上させることが必要となる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来の技術に存在する課題を解決するために、本発明は、発光効率の高い自己集積化多重量子井戸構造を有するペロブスカイト材料及びその光電素子を提供する。

40

また、本発明が解決しようとする課題は、前記ペロブスカイト材料の応用及びその応用方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明に係るペロブスカイト光電素子は、基板と、電極層と、機能層とを含み、前記電極層は基板表面に配置され、機能層は電極層の間に配置され、機能層は少なくともペロブスカイト層を含み、前記ペロブスカイト層は自己集積化多重量子井戸構造を有するペロブスカイト材料であり、多重量子井戸の間においてエネルギー移動を実現できる。

50

【0006】

さらに、前記自己集積化多重量子井戸構造は多エネルギーギャップの量子井戸構造を含み、そのエネルギーギャップの幅が狭から広へ、広から狭へ、あるいはランダム分布で、禁制帯幅が0.1 eV～5 eVである。

【0007】

さらに、前記ペロブスカイト材料は $AX^1:BX^2:MX^3_2$ のモル比1～100:1～100:1～100で製造され、

Aは R^1-Y^+ であり、 R^1 は1～50個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5～100個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6～100個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基又は3～100個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基であり、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのうちのいずれか1つであり、

Bは $R^2-NH_3^+$ 、フォルムアミジンイオン又はアルカリ金属イオンであり、 R^2 は1個の炭素原子を有する官能基であり、

Mは金属元素であり、

X^1 、 X^2 と X^3 はそれぞれ独立なハロゲン元素である。

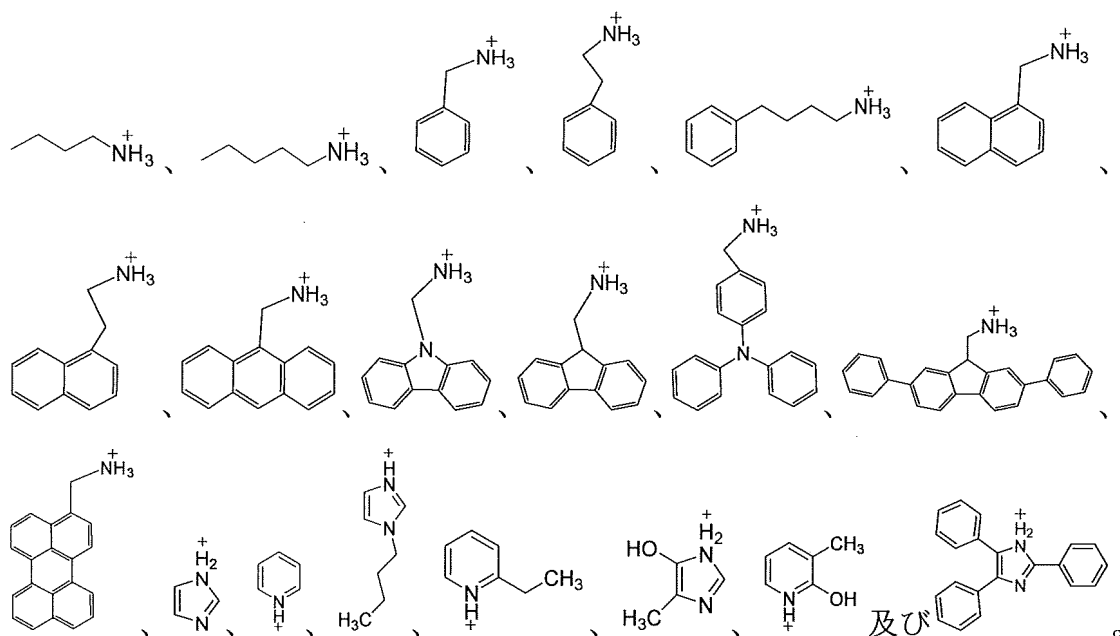
【0008】

さらに、前記Aは R^1-Y^+ であり、 R^1 は1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5～50個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6～50個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基又は3～50個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基であり、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのうちのいずれか1つである。

【0009】

さらに、前記Aは以下の有機基のうちのいずれか1つであるかまたはこれらの任意の組み合わせである。

【化1】



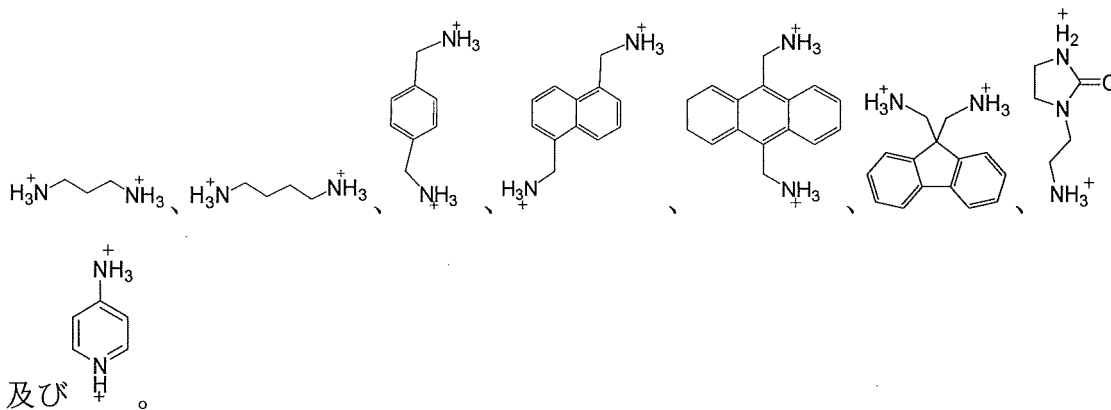
【0010】

さらに、前記Aは $R^1-(Y^+)_2$ であり、 R^1 は1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5～50個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6～50個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基、3～50個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基であり、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのうちのいずれか1つ又はこれらの任意の組み合わせである。

【0011】

さらに、前記Aは以下の有機基のうちのいずれか1つ又はいくつかである。

【化2】



10

【0012】

さらに、前記Bは有機アミン基であるメチルアミノ、フォルムアミジン、 K^+ 、 Rb^+ と Cs^+ のうちのいずれか1つ又はこれらの任意の組み合わせである。

【0013】

さらに、前記金属元素Mは、第4A族金属の Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} のいずれか1つ、または遷移金属の Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} のうちのいずれか1つ、または前記金属元素のうちの任意の組み合わせである。

20

【0014】

さらに、前記 X^1 、 X^2 及び X^3 がそれぞれCl、BrおよびIからなる群から選出されたいずれか1つ又はこれらの任意の組み合わせである。

【0015】

さらに、前記ペロブスカイト材料は、 AX^1 、 BX^2 と MX^3_2 から配合された前駆体溶液を基板表面にスピコート後、蒸着法を用いて前記前駆体材料を蒸着するか、又は蒸着法と溶液法との組み合わせた方法によって製造され、自己集積化多重量子井戸構造を有し、多重量子井戸の間にエネルギー移動を実現することができる。

30

【0016】

本発明に記載のペロブスカイト光電素子の製造方法は、以下のステップを含む。

基板を、順次にアセトン溶液、エタノール溶液及び脱イオン水で超音波洗浄を行い、洗浄した後に乾燥させるステップ(1)と、

基板を真空室に転送し、真空室内で電極層を製造するステップ(2)と、

電極層を製造した基板を真空室に移し、酸素等のイオン前処理を行うステップ(3)と、

処理後の基板を素子構造に従って溶液法で順次に機能層薄膜の製造を行う。前記機能層は少なくともペロブスカイト層を含み、また、電子及び/又は正孔輸送層、電子および/または正孔ブロック層のうちのいずれか1つ又はいくつかを選択的に含むステップ(4)と

40

機能層薄膜の製造が終了後、真空蒸着室において他の電極層の製造を行うステップ(5)と、

製造した素子をグローブボックス内でパッケージ化し、グローブボックスは不活性ガス環境であるステップ(6)と、を備える。

【0017】

さらに、前記ステップ(4)において、処理済の基板を真空蒸着室において蒸着法で機能層を製造し、素子構造に従って機能層を順次に蒸着するか、または処理後の基板を高真空室において蒸着法と溶液法の組み合わせ方法で素子構造層に従って順次に機能層を製造

50

及 H^+

10

【 0 0 2 3 】

さらに、前記 B は有機アミン基であるメチルアミノ、フォルムアミジン、 K^+ 、 Rb^+ と Cs^+ のうちのいずれか 1 つ又はこれらの任意の組み合わせである。

【 0 0 2 4 】

さらに、前記金属元素Mは、第4A族金属の Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} のいずれか1つ、または遷移金属の Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} のうちのいずれか1つ、または前記金属元素のうちの任意の組み合わせである。

20

【 0 0 2 5 】

さらに、前記 X^1 、 X^2 と X^3 がそれぞれ C l、B r および I からなる群から選出されたいずれか 1 つ又はこれらの任意の組み合わせである。

【 0 0 2 6 】

さらに、前記のペロブスカイト材料は、 AX^1 、 BX^2 と MX^3_2 から配合された前駆体溶液を基板表面にスピコート後、蒸着法を用いて前記前駆体材料を蒸着するか、又は蒸着法と溶液法との組み合わせによって製造され、自己集積化多重量子井戸構造を有し、多重量子井戸の間にエネルギー移動を実現することができる。

【発明の効果】

30

【 0 0 2 7 】

従来の技術に比べて、本発明が開示したペロブスカイト光電素子は、基板と、電極層と、機能層とを含み、前記電極層は基板表面に配置され、機能層は電極層の間に配置され、機能層は少なくともペロブスカイト層を含む。そのうちのペロブスカイト層は自己集積化多重量子井戸構造を有するペロブスカイト材料であり、材料組成を調整することにより、多重量子井戸の幅と薄膜バンドギャップを制御することができ、多重量子井戸間の効果的なエネルギー移動を実現することができる。薄膜発光色が近紫外、可視光および近赤外光であり、既存のペロブスカイト材料膜の不連続性および不十分な安定性の問題を効果的に解決することができる。

【 0 0 2 8 】

40

当該材料は発光材料として好ましく、素子の発光効率や寿命を大きく向上させることができる。また、光増感層として光装置へ適用し、素子の開放電圧と光電変換効率を効果的に向上させることができる。同時に該当材料はキャリア輸送層としても、装置性能を効果的に向上させることができる。本発明が製造した層状ペロブスカイト材料は溶液法又は真空蒸着法を用いて製造し、プロセスが簡単で低コスト、大面積、フレキシブル基板、高性能素子の工業化生産に極めて好適である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 9 】

【図 1】本発明のペロブスカイト型素子の構造図である。

【図 2】本発明のペロブスカイト材料の構造図である

50

【図 3】本発明の実施例 2 に係るペロブスカイト材料の吸収とフォトルミネッセンスのスペクトル図である。

【図 4】本発明の実施例 2 に係るペロブスカイト膜の光励起スペクトルである。

【図 5】本発明の実施例 2 に係るペロブスカイト膜のエネルギー移動プロセス図である。

【図 6】本発明の実施例 2 に係るペロブスカイト膜の A F M 像である。

【図 7】本発明の実施例 2 に係るペロブスカイト膜の時間分解能の過渡 P L 減衰図である。

【図 8】本発明の実施例 3 に係るペロブスカイト材料の吸収とフォトルミネッセンスのスペクトル図である。

【図 9】本発明の実施例 3 に係るペロブスカイト膜の A F M 像である。

【図 10】本発明の実施例 3 に係るペロブスカイト膜の時間分解能の過渡 P L 減衰図である。

【図 11】本発明の実施例 4 に係るペロブスカイト材料の吸収とフォトルミネッセンスのスペクトル図である。

【図 12】本発明の実施例 4 に係るペロブスカイト膜の A F M 像である。

【図 13】本発明の実施例 5 に係るペロブスカイト材料の吸収とフォトルミネッセンスのスペクトル図である。

【図 14】本発明の実施例 5 に係るペロブスカイト膜の A F M 像である。

【図 15】本発明の実施例 6 に係るペロブスカイト材料のフォトルミネッセンスのスペクトル図である。

【図 16】本発明の実施例 7 に係る M Q W L E D 素子の構造図である。

【図 17】本発明の実施例 7 に係る M Q W L E D 素子のエネルギー準位設計図である。

【図 18】本発明の実施例 7 に係る M Q W L E D 素子におけるペロブスカイト層の元素分布図である。

【図 19】本発明の実施例 7 に係る M Q W L E D 素子におけるペロブスカイト層の H R T E M および F F T 図である。

【図 20】本発明の実施例 7 に係る M Q W L E D 素子の発光スペクトルと M Q W L E D 素子の写真である。

【図 21】本発明の実施例 7 に係る M Q W L E D 素子の電流密度－放射強度－電圧関係を示すグラフである。

【図 22】本発明の実施例 7 に係る M Q W L E D 素子の外部量子効率－電気光変換効率－電流密度関係を示すグラフである。

【図 23】本発明の実施例 7 に係る M Q W L E D 素子の性能統計図である。

【図 24】本発明の実施例 8 に係る M Q W L E D 素子の発光スペクトル及び広範囲 M Q W L E D 素子の写真である。

【図 25】本発明の実施例 8 に係る M Q W L E D 素子の電流密度－放射強度－電圧関係を示すグラフである。

【図 26】本発明の実施例 8 に係る M Q W L E D 素子の外部量子効率－電気光変換効率－電流密度関係を示すグラフである。

【図 27】本発明の実施例 8 に係る M Q W L E D 素子の性能統計図である。

【図 28】本発明の実施例 8 に係る M Q W L E D 素子の安定性である。

【図 29】本発明の実施例 9 に係る M Q W L E D 素子の発光スペクトル図である。

【図 30】本発明の実施例 10 に係る M Q W L E D 素子の発光スペクトル図である。

【図 31】本発明の実施例 10 に係る M Q W L E D 素子の電流密度－電圧関係を示すグラフである。

【図 32】本発明の実施例 10 に係る M Q W L E D 素子の外部量子効率－電流密度関係を示すグラフである。

【図 33】本発明の実施例 11 に係る M Q W L E D 素子の発光スペクトル図である。

【図 34】本発明の実施例 11 に係る M Q W L E D 素子の電流密度－電圧関係を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図 3 5】本発明の実施例 1 1 に係る MQW LED 素子の外部量子効率－電流密度関係を示すグラフである。

【図 3 6】本発明の実施例 1 2 に係る MQW LED 素子の発光スペクトル図である。

【図 3 7】本発明の実施例 1 2 に係る MQW LED 素子の電流密度－電圧関係を示すグラフである。

【図 3 8】本発明の実施例 1 2 に係る MQW LED 素子の外部量子効率－電流密度関係を示すグラフである。

【図 3 9】本発明の実施例 1 3 に係る MQW LED 素子の発光スペクトル図である。

【図 4 0】本発明の実施例 1 3 に係る MQW LED 素子の電流密度－電圧関係を示すグラフである。

【図 4 1】本発明の実施例 1 3 に係る MQW LED 素子の外部量子効率－電流密度関係を示すグラフである。

【図 4 2】本発明の実施例 1 4 に係る MQW LED 素子の発光スペクトル図である。

【図 4 3】本発明の実施例 1 4 に係る MQW LED 素子の電流密度－電圧関係を示すグラフである。

【図 4 4】本発明の実施例 1 4 に係る MQW LED 素子の外部量子効率－電流密度関係を示すグラフである。

【図 4 5】本発明の実施例 1 5 に係る MQW LED 素子の発光スペクトル図である。

【図 4 6】本発明の実施例 1 5 に係る MQW LED 素子の電流密度－電圧関係を示すグラフである。

【図 4 7】本発明の実施例 1 5 に係る MQW LED 素子の外部量子効率－電流密度関係を示すグラフである。

【図 4 8】本発明の実施例 1 6 に係る MQW LED 素子の発光スペクトル図である。

【図 4 9】本発明の実施例 1 6 に係る MQW LED 素子の電流密度－電圧関係を示すグラフである。

【図 5 0】本発明の実施例 1 6 に係る MQW LED 素子の外部量子効率－電流密度関係を示すグラフである。

【図 5 1】本発明の実施例 1 7 に係る MQW LED 素子の発光スペクトル図である。

【図 5 2】本発明の実施例 1 7 に係る MQW LED 素子の電流密度－電圧関係を示すグラフである。

【図 5 3】本発明の実施例 1 7 に係る MQW LED 素子の外部量子効率－電流密度関係を示すグラフである。

【図 5 4】本発明の実施例 1 8 に係るペロブスカイト光起電力素子の電圧－電流密度関係を示すグラフである。

【図 5 5】本発明の実施例 1 9 に係るペロブスカイト光起電力素子の電圧－電流密度関係を示すグラフである。

【図 5 6】本発明の実施例 2 0 に係る MQW LED 素子の発光スペクトル図である。

【図 5 7】本発明の実施例 2 0 に係る MQW LED 素子の外部量子効率－電流密度関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0030】

本発明の上記の目的、特徴および利点をより明瞭に理解しやすくするために、以下に本発明の具体的な実施例について、詳細に説明する。

【0031】

本発明の技術案は、ペロブスカイト光電素子を提供する。図 1 に示すように、素子は、下から上へ透明基板 1、陰極層 2、電子輸送層 3、発光層 4、正孔輸送層 5 と陽極層 6 の順であり、透明基板 1 の表面に陰極層 2 が位置し、素子が外部電源 7 によって駆動される。ここで、ペロブスカイト層は自己集積化多重量子井戸構造を有するペロブスカイト材料であり、図 2 に示すように、該当材料の一般構造式が層状ペロブスカイト材料であり、 AX^1 、 BX^2 と MX^3_2 のモル比 $a : b : c$ で製造した。

10

20

30

40

50

【0032】

a : b : c = (1 ~ 100) : (1 ~ 100) : (1 ~ 100)であり、Aは $R^1 - Y^+$ であり、 R^1 は1 ~ 50個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5 ~ 100個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6 ~ 100個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基又は3 ~ 100個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基であり、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのうちのいずれか1つである。

【0033】

Bは $R^2 - NH_3^+$ 、フォルムアミジンイオン又はアルカリ金属イオンであり、 R^2 は1個の炭素原子を有する官能基である。

Mは金属元素である。

X^1 、 X^2 と X^3 はそれぞれ独立なハロゲン元素である。

X^1 、 X^2 と X^3 をまとめてXとすると、その構造式は、ペロブスカイト材料の無機骨格の層数をNとすると、 $A_2 B_{N-1} M_N X_{3N+1}$ で表すことができる。

AX^1 、 BX^2 と MX^3 の組成を調整することにより、異なる組成の自己集積化多重量子井戸構造を有する層状ペロブスカイト材料を実現することができる。

使用した代表的な材料 AX^1 は $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 、 $C_{10}H_7CH_2NH_3Br$ 、 $C_6H_5CH_2NH_3I$ 、 $C_6H_5(CH_2)_2NH_3I$ 、 $C_6H_5(CH_2)_4NH_3I$ で、 BX^2 は CH_3NH_3I 、 $NH_2CH=NH_2I$ 、 $NH_2CH=NH_2Br$ 、 $NH_2CH=NH_2Cl$ 、 CsI 、 $CsBr$ 、 $CsCl$ で、 MX^3 は PbI_2 、 $PbBr_2$ 、 $PbCl_2$ であるが、これに限定されない。

【0034】

以上が本発明の核心思想であり、以下に本発明に係る実施例における添付図と結合して本発明に係る実施例における技術解決方法の詳細を明確に、完全に説明する。当然、記載の実施例は本発明に係る実施例の一部に過ぎず、全ての実施例ではない。本発明における実施例にもとづき、当業者は、創造性作業を行わないことを前提として、取得したその他の実施例は、本発明の保護範囲に属する。

【0035】

(実施例1) AX^1 の製造

AX^1 はAをテトラヒドロフランに溶解した後、ヨウ化水素酸を60分間添加して反応液のpHを4にする。溶媒を回転蒸発によって除去した後、固体粉末を得た。得られた粉末をジエチルエーテルで3回吸引濾過した。 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ を例にとると、まず、芳香族アミン $C_{10}H_7CH_2NH_2$ をテトラヒドロフランに溶解させた後、ヨウ化水素酸を60分間添加して反応溶液のpHを4にする。回転蒸発によって溶媒を除去した後、固体粉末が得られる。得られた粉末をジエチルエーテルで3回吸引洗浄し、 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ の白色粉末を得た。この方法によって、それぞれ $C_{10}H_7CH_2NH_3Br$ 、 $C_{10}H_7CH_2NH_3Cl$ 、 $C_6H_5CH_2NH_3I$ 、 $C_6H_5(CH_2)_2NH_3I$ 、 $C_6H_5(CH_2)_4NH_3I$ を合成する。

【0036】

(実施例2) 層状ペロブスカイト材料の製造

$C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 、 $NH_2CH=NH_2I$ 及び PbI_2 のモル比2 : 1 : 2で前駆体溶液を製造し、この前駆体溶液を基板上にスピコートし、アニール後に多重量子井戸構造を有する層状ペロブスカイト膜を得た(略称NFPI₇)。

【0037】

図3に示すように、NFPI₇膜は、569nmに顕著な励起子吸収ピークを有し、このペロブスカイト材料に存在する主材料は $N=2$ ($(C_{10}H_7CH_2NH_3)_2(NH_2CH=NH_2)[Pb_2I_7]$)であることを示し、同時に、NFPI₇膜は $N=1$ ($(C_{10}H_7CH_2NH_3)_2PbI_4$)及び $N=4$ ($(C_{10}H_7CH_2NH_3)_2(NH_2CH=NH_2)_3[Pb_4I_{13}]$)を含むことが分かる(X. Hong et al., Dielectric Confinement Effect on Excitons in PbI_4 -Based Layered Semiconductors. Ph

10

20

30

40

50

ys. Rev. B. 45, 6961-6964 (1992); K. Tanaka et al., Bandgap and exciton binding energies in lead-iodide-based natural quantum-well crystals. Sci. Technol. Adv. Mater. 4, 599-604 (2003).).

【0038】

図3は、膜のフォトルミネッセンスピークが主として765nmに位置し、3次元ペロブスカイト材料の発光ピーク位置に近く、 $N=1$ 、 $N=2$ 、および $N=4$ のペロブスカイト材料の発光も膜中に存在することを示す。薄膜の吸収スペクトルと発光スペクトルから、より大きな励起子エネルギー量子井戸からより小さな励起子エネルギー量子井戸へのエネルギー移動がNFPI₇薄膜に存在することが分かる。

10

【0039】

図4は、NFPI₇膜の励起スペクトルを示しており、発光ピークの位置が異なっても励起ピークはすべて569nmであり、NFPI₇膜には $N=2$ 量子井戸から低エネルギールミネッセンスへのエネルギー移動が存在することがさらに確認される。

【0040】

図5は、多重量子井戸構造を有するNFPI₇膜中に存在する段階的エネルギー移動の概略図である。

【0041】

図6は、NFPI₇膜の表面モフォロジー (AFM) を示しており、NFPI₇膜は良好な膜形成を有し、表面の二乗平均粗さはわずか2.6nmであることを示している。

20

【0042】

図7は、時間相関単一光子計数 (TCSPC) によって測定されたNFPI₇膜の過渡光ルミネッセンス (PL) 減衰図であり、短波長発光では寿命が短く、765nmでPLが長い (10ns) ことがわかる。NFPI₇膜中のN個のより大きい量子井戸材料が非常に低い欠陥密度を有することを示している。

【0043】

(実施例3) 層状ペロブスカイト材料の製造

C₁₀H₇CH₂NH₃I、NH₂CH=NH₂BrおよびPbI₂によって2:1:2のモル比で前駆体溶液を配合して、当該前駆体溶液を基板上にスピコートし、アニール後に自己集積化多重量子井戸構造を有する層状ペロブスカイト膜を得た (略称NFPI₆B)。

30

【0044】

図8に示すように、NFPI₆B膜は、557nmに顕著な励起子吸収ピークを有し、フォトルミネッセンスピークは、実施例2のNFPI₇膜と同様に、主に750nmに位置する。図9は、NFPI₆B膜の表面モフォロジーを示しており、NFPI₆B膜が良好な膜形成を有し、表面の二乗平均粗さがわずか2.6nmであることを示している。

【0045】

図10は、NFPI₆B膜のTCSPC測定結果を示し、膜のPL寿命は、750nmに30nsでより長いことが分かる。

40

【0046】

(実施例4) 層状ペロブスカイト材料の製造

C₁₀H₇CH₂NH₃I、CsI及びPbI₂のモル比2:1:2で前駆体溶液を配合、上記前駆体溶液を基板上にスピコートして、自己集積化多重量子井戸構造を有する層状ペロブスカイト膜を得た (略称NCsPI₇)。

【0047】

図11に示すように、NCsPI₇膜は509nmと554nmに明確な吸収ピークを持ち、フォトルミネッセンスピークは主に681nmに位置しており、実施例2のNFPI₇膜と類似である。

【0048】

50

図12は、 NCsPI_7 膜の表面モフォロジーであり、 NFPI_7 膜が良好な膜形成を有し、表面二乗平均粗さがわずか2.1nmであることを示す。

【0049】

(実施例5) 層状ペロブスカイト材料の製造

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$ 、 CsCl 及び PbI_2 のモル比2:1:2で前駆体溶液を配合、上記前駆体溶液を基板上にスピコートし、アニール後に自己集積化多重量子井戸構造を有する層状ペロブスカイト膜を得た(略称 NCsPI_6C)。

【0050】

図13に示すように、 NCsPI_6C 膜は506nmと551nmに明確な吸収ピークを持ち、フォトルミネッセンスピークは主に692nmに位置しており、実施例2の NFPI_7 膜と類似である。

10

【0051】

図14は、 NCsPI_6C 薄膜の表面モフォロジーを示しており、 NCsPI_6C 薄膜は良好な膜形成特性を有し、表面の二乗平均粗さはわずか2.2nmであることを示している。

【0052】

(実施例6) 層状ペロブスカイト材料の製造

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ および PbI_2 のモル比6:2:5、10:4:9、2:1:2、2:2:3、2:3:4、2:4:5、2:5:6、2:6:7、2:7:8で前駆体溶液を配合し、前記前駆体溶液を基板上にスピコートして、自己集積化多重量子井戸構造を有する層状ペロブスカイト膜を得た。

20

【0053】

図15に示すように、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ の含有量が増加すると、ペロブスカイト膜の発光ピークが730nmから789nmに徐々にシフトする。

【0054】

(実施例7) 層状ペロブスカイト材料系発光素子(MQW LED)

図16および図17に示すように、基板はガラス-I TOの組み合わせであり、電子輸送-正孔ブロック層は ZnO/PEIE であり、発光層は NFPI_7 であり、正孔輸送-電子ブロック層はTFBであり、上部電極は MoOx/Au である。素子構造全体は、ガラス基板/I TO/ $\text{ZnO}-\text{PEIE}$ (20nm)/ NFPI_7 (30nm)/TFB(40nm)/ MoOx (7nm)/ Au (100nm)と記載される。

30

【0055】

(製造方法)

製造方法は以下の通りである。

(1) 透明導電性基板ITOガラスの超音波洗浄は、アセトン溶液、エタノール溶液および脱イオン水を用いて行い、洗浄後、乾燥窒素で乾燥させた。ガラス基板上のITO膜を素子の陽極層として用い、ITO膜のシート抵抗は $15\Omega/\square$ である。

(2) 乾燥した基板を真空室内に移動させ、ITOガラスを酸素圧環境下で10分間紫外線オゾン前処理を行った。

(3) 処理した基板の上に ZnO と PEIE をスピコートし、アニールした後、窒素グローブボックスに移す。基板の上に $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ 、 PbI_2 を2:1:2のモルで調整した前駆体溶液をピンコートし、アニールした後、多重量子井戸構造を有するペロブスカイト膜 NFPI_7 を得た。このTFB溶液を正孔輸送層として発光層上にスピコートした。

40

(4) 各機能層を製造した後、 MoOx/Au 複合電極を製造し、ガス圧を $6\times 10^{-7}\text{Torr}$ 、蒸着速度を 0.1nm/s とし、蒸発速度および厚さは、膜厚計によって監視される。

(5) 製造した素子を、99.9%窒素雰囲気グローブボックス中でパッケージングした。

(6) 素子の電流-電圧-放射強度を測定し、同時に素子の発光スペクトルパラメータ

50

を測定する。

【0056】

図16の素子のSTEM画像から、 NFP I_7 膜に $\text{NFP I}_7/\text{TFB}$ 界面により明るい部分があることが分かる。これはより大きなN値のペロブスカイト材料が NFP I_7 膜の表面上に蓄積するため、図18のSTEM元素分布図に一致する。

【0057】

また、高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)および高速フーリエ変換(FFT)分析により、 $\text{NFP I}_7/\text{TFB}$ の界面におけるペロブスカイト材料は、図19に示すように、非常に大きなN値の3次元ペロブスカイト材料を有する立方体構造であることが示された。

10

【0058】

図20は、素子のエレクトロルミネッセンススペクトルおよび素子画像を示す。近赤外発光素子の発光ピークは786nmである。図21は素子の電流密度－電圧－放射強度を示す。

【0059】

近赤外発光のペロブスカイト型LEDは、1－5Vの低いターンオン電圧を達成することができる。この素子は、3.6Vの駆動電圧で55W/(sr・m²)の最大放射強度を達成することができる。最も高い外部量子効率9.6%であり、素子の外部量子効率－電気光変換効率－電流密度の関係は図22を参照されたい。

【0060】

20

素子性能は良好な均一性を持っている。図23の素子性能図を参照されたい。

【0061】

(実施例8)層状ペロブスカイト材料系発光素子

素子は、実施例7と同じ素子構造を採用する。発光層は $\text{NFP I}_6\text{B}$ であり、素子構造全体は、ガラス基板/ $\text{ITO}/\text{ZnO}-\text{PEIE}$ (20nm)/ $\text{NFP I}_6\text{B}$ (30nm)/ TFB (40nm)/ MoOx (7nm)/ Au (100nm)である。

【0062】

製造方法は実施例7と同様であり、基板上に、 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Br}$ 、 $\text{PbI}_2=2:1:2$ のモル比を有する前駆体溶液をスピコートし、アニール後にペロブスカイト構造を有する $\text{NFP I}_6\text{B}$ 膜を得た。

30

【0063】

図24は、素子のエレクトロルミネッセンススペクトルと素子の写真を示しており、近赤外発光素子のピークは763nmであり、同時に8mm×8mmの大面积を得ることができる。

【0064】

この素子の電流密度－電圧－放射強度関係を図25に示す。

近赤外発光ペロブスカイト型LEDは、1.3Vの低いターンオン電圧を達成ことができ、3.6Vの駆動電圧で最大放射強度82W/(sr・m²)を達成する。

【0065】

外部量子効率の最大値は11.7%であり、内部量子効率は52%であり、電流密度が100mA/cm²の場合、対応する電気光変換効率は5.5%に達する。図26素子外部量子効率－電気光変換効率－電流密度関係グラフを参照されたい。

40

【0066】

素子性能は良好な均一性を持つ。図27素子性能図を参照されたい。同時に、素子の安定性は良好で、図28の10mA/cm²で駆動される素子の外部量子効率対時間のグラフを参照されたい。

【0067】

(実施例9)層状ペロブスカイト材料系発光素子

素子は、実施例7と同じ素子構造を採用する。発光層は、 $\text{NFP I}_5\text{B}_2$ 、 $\text{NFP I}_4\text{B}_3$ 、 $\text{NFP I}_3\text{B}_4$ 、 $\text{NFP I}_2\text{B}_5$ 、 NFP B_7 であり、全体の構造は、ガラス基板

50

／ITO／ZnO－PEIE（20nm）／発光層（30nm）／TFB（40nm）／MoOx（8nm）／Au（100nm）である。

【0068】

製造方法は、実施例7と同様であり、基板上にモル比2：1：2の前駆体溶液 $C_{10}H_7CH_2NH_3Br$ 、 $NH_2CH=NH_2I$ および PbI_2 、 $C_{10}H_7CH_2NH_3Br$ 、 $NH_2CH=NH_2Br$ および PbI_2 、 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 、 $NH_2CH=NH_2I$ および $PbBr_2$ 、 $C_{10}H_7CH_2NH_3Br$ 、 $NH_2CH=NH_2Br$ および $PbBr_2$ をスピコートし、そしてモル比2：1：1：1の $C_{10}H_7CH_2NH_3Br$ 、 $NH_2CH=NH_2Br$ 、 $PbBr_2$ および PbI_2 の前駆体溶液をスピコートする。アニール後に、自己集積化量子井戸構造を有するNFP I_5B_2 、NFP I_4B_3 、NFP I_3B_4 、NFP B_7 及びNFP I_2B_5 のペロブスカイト膜を得た。

10

【0069】

図29は、素子のエレクトロルミネッセンススペクトルを示す。

【0070】

ペロブスカイト材料のX成分を調整することにより、786nm、763nm、736nm、685nm、664nm、611nm、518nmで発光する発光素子を実現できることが分かる。

【0071】

（実施例10）層状ペロブスカイト材料系発光素子

素子は、実施例7と同じ素子構造を採用する。発光層は、NFP I_6C であり、素子構造全体は、ガラス基板／ITO／ZnO－PEIE（20nm）／NFP I_6C （30nm）／TFB（40nm）／MoOx（7nm）／Au（100nm）である。

20

【0072】

製造方法は、実施例7と同様であり、基板上に2：1：2のモル比である前駆体溶液 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 、 $NH_2CH=NH_2Cl$ および PbI_2 をスピコートする。アニール後、ペロブスカイト構造を有するNFP I_6C 膜を得た。

【0073】

図30は素子のエレクトロルミネッセンススペクトルを示し、近赤外発光素子の発光ピークは786nmである。素子の電流密度－電圧特性グラフについて、図31を参照されたい。

30

【0074】

近赤外発光ペロブスカイト型LEDは、1.3Vの低いターンオン電圧、5.6%の最大外部量子効率を達成することができ、図32の素子の外部量子効率－電流密度グラフを参照されたい。

【0075】

（実施例11）層状ペロブスカイト材料系発光素子

素子は、実施例7と同じ素子構造を採用する。発光層はNMP I_7 であり、素子構造全体は、ガラス基板／ITO／ZnO－PEIE（20nm）／NMP I_7 （30nm）／TFB（40nm）／MoOx（7nm）／Au（100nm）である。

【0076】

製造方法は実施例7の方法と同様であり、基板上に $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 、 CH_3NH_3I と PbI_2 のモル比2：1：2の前駆体溶液をスピコートし、アニール後にペロブスカイト構造を有するNMP I_7 膜を得た。

40

【0077】

図33は、素子のエレクトロルミネッセンススペクトルを示す。近赤外発光素子の発光ピークは、784nmである。素子の電流密度－電圧特性グラフについては、図34を参照されたい。

【0078】

近赤外発光ペロブスカイト型LEDは、1.4Vの低いターンオン電圧、4.1%の最大外部量子効率を達成することができる。図35素子の外部量子効率－電流密度グラフを

50

参照されたい。

【0079】

(実施例12) 層状ペロブスカイト材料系発光素子

素子は、実施例7と同じ素子構造を採用する。発光層はPFPI₆Bであり、素子構造全体は、ガラス基板／ITO／ZnO－PEIE(20nm)／PFPI₆B(30nm)／TFB(40nm)／MoOx(7nm)／Au(100nm)である。

【0080】

製造方法は実施例7の方法と同様であり、基板上にC₆H₅CH₂NH₃I、NH₂CH=NH₂BrとPbI₂のモル比2：1：2の前駆体溶液をスピンコートし、アニール後にペロブスカイト構造を有するPFPI₆B膜を得た。

10

【0081】

図36は素子のエレクトロルミネッセンススペクトルを示す。近赤外発光素子の発光ピークは785nmである。素子の電流密度－電圧特性グラフについては、図37を参照されたい。

【0082】

近赤外発光ペロブスカイト型LEDは、1.5Vの低いターンオン電圧、2.0%の最大外部量子効率を達成することができる。図38の素子外部量子効率－電流密度グラフを参照されたい。

【0083】

(実施例13) 層状ペロブスカイト材料系発光素子

素子は、実施例7と同じ素子構造を採用する。発光層はPEAFPI₆Bであり、素子構造全体は、ガラス基板／ITO／ZnO－PEIE(20nm)／PEAFPI₆B(30nm)／TFB(40nm)／MoOx(7nm)／Au(100nm)である。

20

【0084】

製造方法は実施例7の方法と同様であり、基板上にモル比2：1：2のC₆H₅(CH₂)₂NH₃I、NH₂CH=NH₂BrとPbI₂の前駆体溶液をスピンコートし、アニール後にペロブスカイト構造を有するPEAFPI₆B膜を得た。

【0085】

図39は素子のエレクトロルミネッセンススペクトルを示し、近赤外発光素子の発光ピークは785nmである。素子の電流密度－電圧特性グラフについては、図40を参照されたい。

30

【0086】

近赤外発光ペロブスカイトLEDは、1.5Vの低いターンオン電圧、2.9%の最大外部量子効率を達成することができる。図41の素子外部量子効率－電流密度グラフを参照されたい。

【0087】

(実施例14) 層状ペロブスカイト材料系発光素子

素子は、実施例7と同じ素子構造を採用する。発光層はPBAFPI₆Bであり、素子構造全体は、ガラス基板／ITO／ZnO－PEIE(20nm)／PBAFPI₆B(30nm)／TFB(40nm)／MoOx(7nm)／Au(100nm)である。

40

【0088】

製造方法は実施例7の方法と同様であり、基板上にモル比2：1：2のC₆H₅(CH₂)₄NH₃I、NH₂CH=NH₂BrとPbI₂の前駆体溶液をスピンコートし、アニール後にペロブスカイト構造を有するPBAFPI₆B膜を得た。

【0089】

図42は、素子のエレクトロルミネッセンススペクトルを示す。近赤外発光素子の発光ピークは、777nmである。

【0090】

素子の電流密度－電圧特性については、図43を参照されたい。近赤外発光ペロブスカイト型LEDは、1.7Vの低いターンオン電圧、最大外部量子効率0.6%を達成する

50

ことができる。図 4 4 素子外部量子効率－電流密度グラフを参照されたい。

【0091】

(実施例 1 5) 層状ペロブスカイト材料系発光素子

素子は、実施例 7 と同じ素子構造を採用する。発光層材料は、実施例 4 の NCsPI_7 を採用し、素子構造全体は、ガラス基板／ITO／ ZnO-PEIE (20 nm)／ NCsPI_7 (30 nm)／TFB (40 nm)／ MoOx (7 nm)／Au (100 nm) である。

【0092】

製造方法は実施例 7 の方法と同様である。

【0093】

図 4 5 は、素子のエレクトロルミネセンススペクトルを示す。赤色発光素子の発光ピークは、686 nm である。

【0094】

素子の電流密度－電圧特性については、図 4 6 を参照されたい。赤色発光ペロブスカイト LED は、1.8 V の低いターンオン電圧、2.0 % の最大外部量子効率を達成することができる。図 4 7 素子外部量子効率－電流密度グラフを参照されたい。

【0095】

(実施例 1 6) 層状ペロブスカイト材料系発光素子

素子は、実施例 7 と同じ素子構造を採用する。発光層材料は、実施例 5 の NCsPI_6C を採用し、素子構造全体は、ガラス基板／ITO／ ZnO-PEIE (20 nm)／ NCsPI_6C (30 nm)／TFB (40 nm)／ MoOx (7 nm)／Au (100 nm) である。

【0096】

製造方法は実施例 7 の方法と同様である。

【0097】

図 4 8 は、素子のエレクトロルミネッセンススペクトルを示す。赤色発光素子の発光ピークは、686 nm である。

【0098】

素子の電流密度－電圧特性については、図 4 9 を参照されたい。赤色発光ペロブスカイト LED は、1.8 V の低いターンオン電圧、2.7 % の最大外部量子効率を達成することができる。図 5 0 素子外部量子効率－電流密度グラフを参照されたい。

【0099】

(実施例 1 7) 層状ペロブスカイト材料系発光素子

素子は、実施例 7 と同じ素子構造を採用する。発光層は NFCsPI_6B であり、素子構造全体は、ガラス基板／ITO／ ZnO-PEIE (20 nm)／ NFCsPI_6B (30 nm)／TFB (40 nm)／ MoOx (7 nm)／Au (100 nm) である。

【0100】

製造方法は実施例 7 と同様であり、基板上にモル比 2 : 0.9 : 0.1 : 2 の $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Br}$ 、 CsBr と PbI_2 の前駆体溶液をスピコートし、アニールした後、ペロブスカイト構造を有する NFCsPI_6B 膜を得た。

【0101】

図 5 1 は、素子のエレクトロルミネッセンススペクトルを示す。素子の発光ピークは、738 nm である。素子の電流密度－電圧特性については、図 5 2 を参照されたい。

【0102】

近赤外発光のペロブスカイト型 LED は、1.7 V の低いターンオン電圧、5.4 % の最大外部量子効率を達成することができる。図 5 3 素子の外部量子効率－電流密度グラフを参照されたい。

【0103】

(実施例 1 8) 層状ペロブスカイト材料系光起電力素子

素子は、 NFPi_7 を感光層として使用し、素子構造全体は、ガラス基板／ITO／P

10

20

30

40

50

EDOT:PSS (40 nm) / NFPI₇ (100 nm) / PCBM (40 nm) / Al (100 nm) である。

【0104】

図54は、上記ペロブスカイト型光起電力素子の光照射条件下における電流－電圧グラフであり、素子の開回路電圧 $V_{oc} = 1.2$ V、短絡電流密度 $J_{sc} = 3.7$ mA/cm²、フィルファクタ $FF = 0.46$ 、効率2%である。

【0105】

(実施例19) 層状ペロブスカイト材料系光起電力素子

素子は、NFPI₇を感光層として使用し、素子構造全体は、ガラス基板 / ITO / c-TiO_x (40 nm) / m-TiO_x (100 nm) / NFPI₇ (100 nm) / Spiro-OMeTAD (110 nm) / Al (100 nm) である。

【0106】

図55は、上記ペロブスカイト型光起電力素子の光照射条件下における電流－電圧グラフであり、素子の開回路電圧 $V_{oc} = 0.5$ V、短絡電流密度 $J_{sc} = 1.7$ mA/cm²、フィルファクタ $FF = 0.33$ 、効率0.3%ある。

【0107】

(実施例20) 層状ペロブスカイト材料系発光素子

実施例7と同じ素子構造を採用する。発光層はBmzFPBであり、素子構造全体はガラス基板 / ITO / ZnO-PEIE / BmzFPB / TFB / MoO_x / Al である。

【0108】

製造方法は実施例7と同様であり、基板上に0.34:1.0:0.92モル比のベンズイミダゾールブロミド (C₉H₇N₂Br)、NH₂CH=NH₂BrとPbBr₂の前駆体溶液をスピコーし、アニール後にペロブスカイト構造を有するBmzFPB膜を得た。

【0109】

図56は、素子のエレクトロルミネッセンススペクトルを示す。素子の発光ピークは530 nmである。

【0110】

緑色発光ペロブスカイトLEDは、2.1 Vの低いターンオン電圧、1.5%の最大外部量子効率を達成することができる。図57の素子外部量子効率－電流密度グラフを参照されたい。

【0111】

上述した自己集積化多重量子井戸構造を有する層状ペロブスカイト材料は、製造プロセスが簡単で、成膜品質が高く、安定した性能を有し、低コスト、大面積、フレキシブル基板装置の工業的製造に非常に適している。本発明の材料から製造されたデバイスは、太陽電池、フラットパネルディスプレイデバイス、完全透明ディスプレイデバイス、フレキシブルディスプレイデバイス、内部または外部照明/信号光源、レーザープリンタ、モバイル電話、車両などの広範囲の製品に組み込むことができる。

【0112】

本明細書中の各実施形態は漸進的に記載されており、各実施形態は他の実施形態との相違点に着目しており、各実施形態の中で同様または類似の部分に相互に参照されたい。

【0113】

開示された実施形態の上記説明は、当業者が本出願を実施または使用することを可能にする。これらの実施形態への様々な変形形態は、当業者にとっては明らかであろう、本明細書で定義された一般的な原理は、本発明の設計思想と類似するレーザー装置を含み、本願の精神から逸脱しない範囲内で、他の実施形態において、実施され得る。

【0114】

本明細書に開示された原理および特徴に基づいて、同等の変換または等価代替によって形成される任意の技術的方法は、すべて本発明の保護範囲内に属するものと解される。

【0115】

10

20

30

40

50

(付記)

(付記 1)

基板と、電極層と、機能層とを含み、

前記電極層は基板表面に配置され、前記機能層は電極層の間に配置され、前記機能層は少なくともペロブスカイト層を含み、

前記ペロブスカイト層は自己集積化多重量子井戸構造を有するペロブスカイト材料であり、多重量子井戸間の効果的なエネルギー移動を実現できることを特徴とするペロブスカイト光電素子。

【0116】

(付記 2)

前記自己集積化多重量子井戸構造は複数のエネルギーギャップ量子井戸構造を含み、エネルギーギャップ幅が狭から広へ、広から狭へ、あるいはランダム分布で、禁制帯幅が 0 . 1 e V ~ 5 e V であることを特徴とする付記 1 に記載のペロブスカイト光電素子。

【0117】

(付記 3)

前記ペロブスカイト材料は $A X^1 : B X^2 : M X^3_2$ のモル比 1 ~ 1 0 0 : 1 ~ 1 0 0 : 1 ~ 1 0 0 で製造され、

A は $R^1 - Y^+$ であり、 R^1 は 1 ~ 5 0 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5 ~ 1 0 0 個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6 ~ 1 0 0 個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基又は 3 ~ 1 0 0 個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基であり、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのいずれか 1 つであり、

B は $R^2 - N H_3^+$ 、フォルムアミジンイオン又はアルカリ金属イオンであり、 R^2 は 1 個の炭素原子を有する官能基であり、

M は金属元素であり、

X^1 、 X^2 と X^3 はそれぞれ独立なハロゲン元素であることを特徴とする付記 1 に記載のペロブスカイト光電素子。

【0118】

(付記 4)

前記 A は $R^1 - Y^+$ であり、 R^1 が 1 ~ 2 0 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5 ~ 5 0 個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6 ~ 5 0 個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基又は 3 ~ 5 0 個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基で、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのうちのいずれか 1 つであることを特徴とする付記 3 に記載のペロブスカイト光電素子。

【0119】

(付記 5)

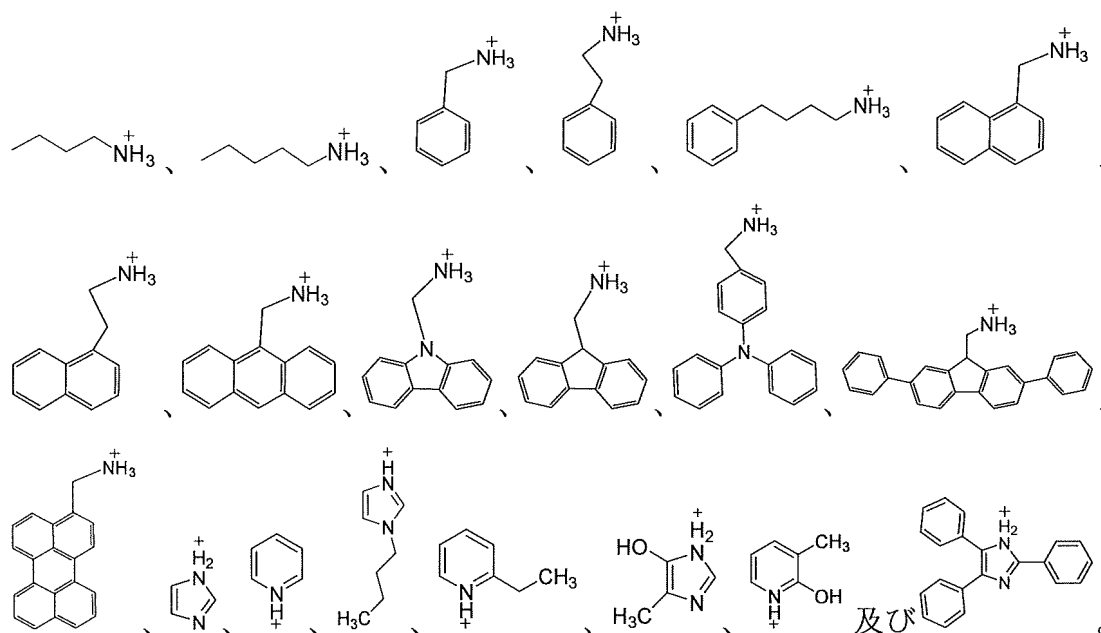
前記 A は以下の有機基のうちのいずれか 1 つであるかまたはこれらの任意の組み合わせであることを特徴とする付記 4 に記載のペロブスカイト光電素子。

10

20

30

【化 5】



10

【0120】

20

(付記 6)

前記 A は $R^1 - (Y^+)_2$ であり、 R^1 は 1 ～ 20 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5 ～ 50 個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6 ～ 50 個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基、3 ～ 50 個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基で、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのうちのいずれか 1 つ又はこれらの任意の組み合わせであることを特徴とする付記 3 に記載のペロブスカイト光電素子。

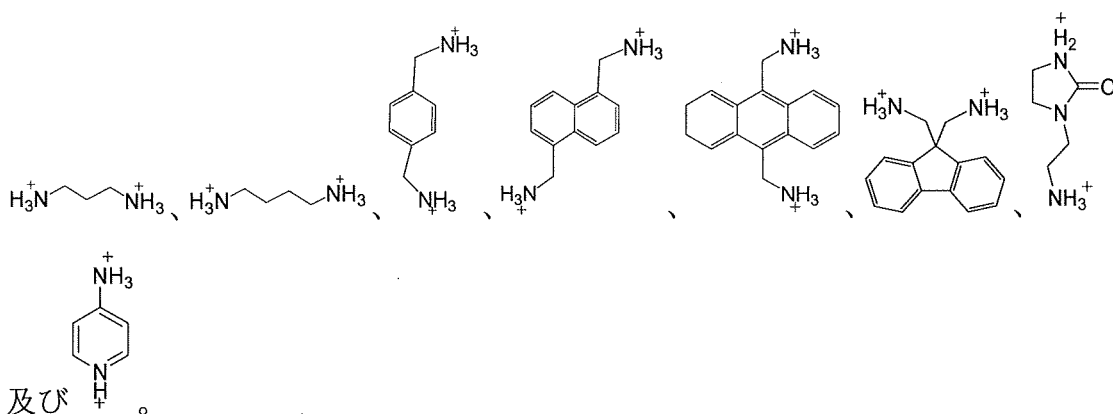
【0121】

(付記 7)

前記 A は以下の有機基のうちのいずれか 1 つ又はいくつかであることを特徴とする付記 6 に記載のペロブスカイト光電素子。

30

【化 6】



40

【0122】

(付記 8)

前記 B は有機アミン基であるメチルアミノ、フォルムアミジン、 K^+ 、 Rb^+ と Cs^+ のうちのいずれか 1 つ又はこれらの任意の組み合わせであることを特徴とする付記 3 に記載のペロブスカイト光電素子。

50

【0123】

(付記9)

前記金属元素Mは、第4A族金属の Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} のうちのいずれか1つ、または遷移金属の Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} のうちのいずれか1つ、または前記金属元素のうちの任意の組み合わせであることを特徴とする付記3に記載のペロブスカイト光電素子。

【0124】

(付記10)

前記 X^1 、 X^2 と X^3 はそれぞれCl、Br及びIからなる群から選出されたいずれか1つ又はこれらの任意の組み合わせであることを特徴とする付記3に記載のペロブスカイト光電素子。

10

【0125】

(付記11)

前記ペロブスカイト材料は、 AX^1 、 BX^2 と MX^3_2 から配合された前駆体溶液を基板上にスピコートし、蒸着法を用いて前記前駆体材料を蒸着するか、又は蒸着法と溶液法との組み合わせによって製造され、自己集積化多重量子井戸構造を有し、多重量子井戸の間にエネルギー移動を実現できることを特徴とする付記3に記載のペロブスカイト光電素子。

【0126】

(付記12)

付記1に記載のペロブスカイト光電素子の製造方法であって、

前記方法は、

基板を、順次にアセトン溶液、エタノール溶液及び脱イオン水で超音波洗浄を行い、洗浄した後に乾燥させるステップ(1)と、

基板を真空室に転送し、真空室内で電極層を製造するステップ(2)と、

電極層を製造した基板を真空室に移し、酸素等のイオン前処理を行うステップ(3)と

、
処理後の基板を素子構造に従って溶液法で順次に機能層薄膜の製造を行うステップ(4)と、

機能層薄膜の製造が終了後、真空蒸着室において他の電極層の製造を行うステップ(5)と、

製造した素子をグローブボックス内でパッケージングし、グローブボックスは不活性ガス雰囲気であるステップ(6)と、を備え、

前記機能層は少なくともペロブスカイト層を含み、また、電子及び／又は正孔輸送層、電子および／または正孔ブロック層のうちのいずれか1つ又はいくつかを選択的に含むことを特徴とするペロブスカイト光電素子の製造方法。

30

【0127】

(付記13)

前記ステップ(4)において、処理済の基板を真空蒸着室において蒸着法で機能層を製造し、素子構造に従って機能層を順次に蒸着するか、または処理後の基板を高真空室において蒸着法と溶液法の組み合わせ方法で素子構造層に従って順次に機能層を製造することを特徴とする付記12に記載のペロブスカイト光電素子の製造方法。

40

【0128】

(付記14)

AX^1 ： BX^2 ： MX^3_2 のモル比1～100：1～100：1～100で製造され、
Aは R^1-Y^+ であり、 R^1 は1～50個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5～100個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6～100個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基又は3～100個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基であり、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのいずれか1つであり、

50

Bは $R^2-NH_3^+$ 、フォルムアミジンイオン又はアルカリ金属イオンであり、 R^2 は1個の炭素原子を有する官能基であり、

Mは金属元素であり、

X^1 、 X^2 と X^3 はそれぞれ独立なハロゲン元素であることを特徴とするペロブスカイト材料。

【0129】

(付記15)

前記Aは R^1-Y^+ であり、 R^1 は1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5～50個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6～50個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基又は3～50個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基であり、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのうちのいずれか1つであることを特徴とする付記14に記載のペロブスカイト材料。

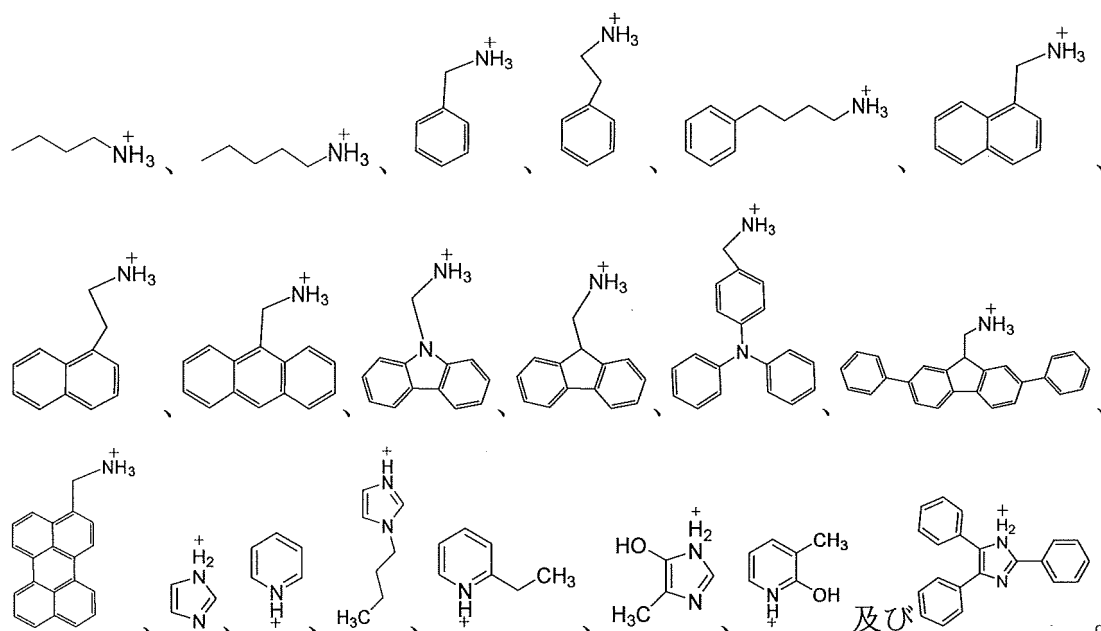
10

【0130】

(付記16)

前記Aは以下の有機基のうちのいずれか1つ、またはいくつかの組み合わせであることを特徴とする付記15に記載のペロブスカイト材料。

【化7】



20

30

【0131】

(付記17)

前記Aは $R^1-(Y^+)_2$ であり、 R^1 は1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、5～50個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基、6～50個の炭素原子を有する任意に置換できるアリール基、3～50個の炭素原子を有する任意に置換できるヘテロ環基であり、 Y^+ はアミン系、ピリジン系またはイミダゾール系の有機カチオンのうちのいずれか1つ又はこれらの任意の組み合わせであることを特徴とする付記14に記載のペロブスカイト材料。

40

【0132】

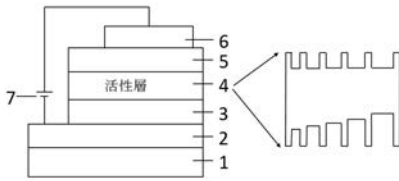
(付記18)

前記Aは以下の有機基のうちのいずれか1つ又はいくつかであることを特徴とする付記17に記載のペロブスカイト材料。

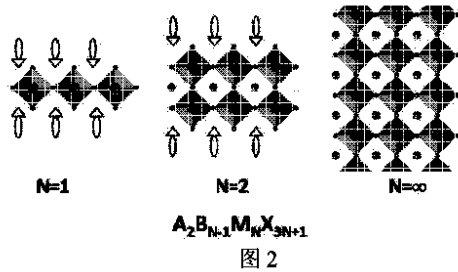
及 $\text{U}^{\oplus}$

30

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

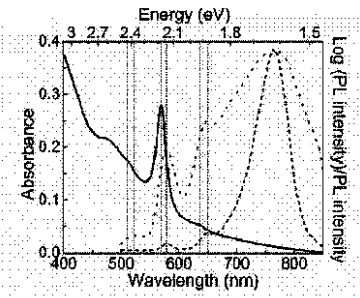


图 3

【 図 4 】

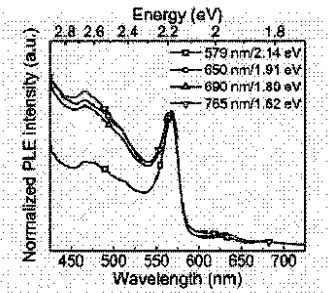
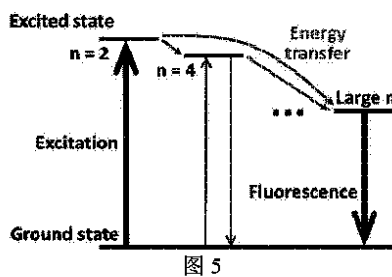
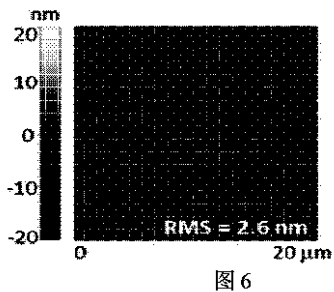


图 4

【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】

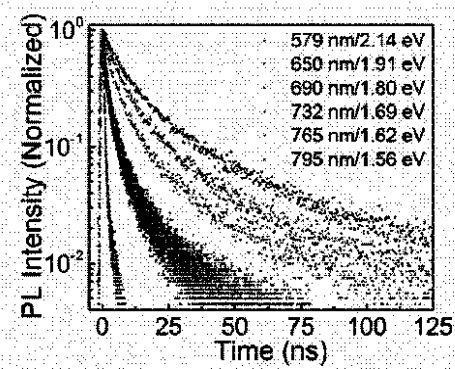


图 7

【 図 8 】

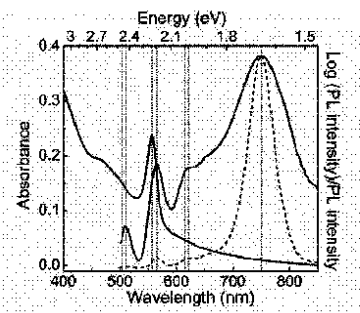


图 8

【 図 9 】

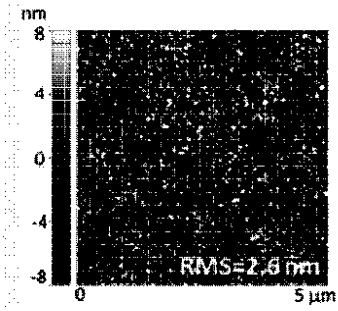


图 9

【 図 1 1 】

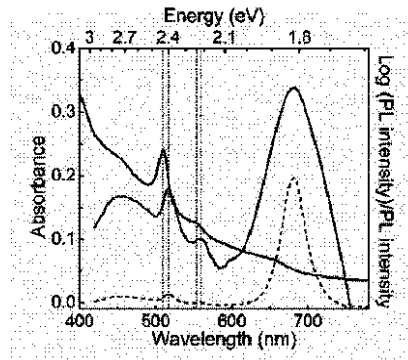


图 11

【 図 1 0 】

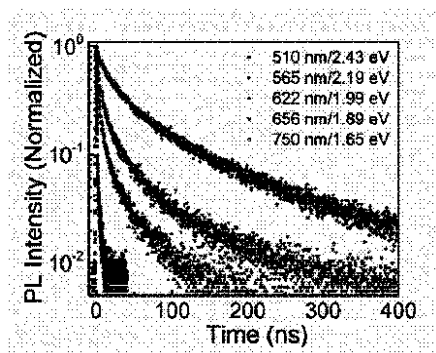


图 10

【 図 1 2 】

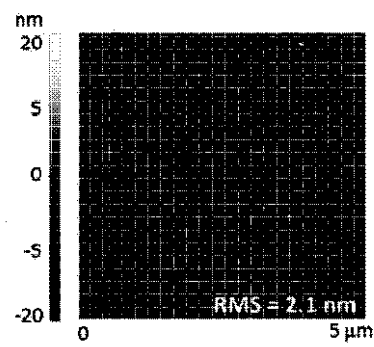


图 12

【 図 1 3 】

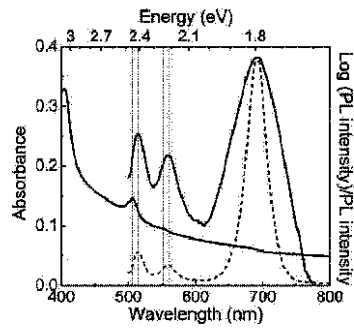


图 13

【 図 1 5 】

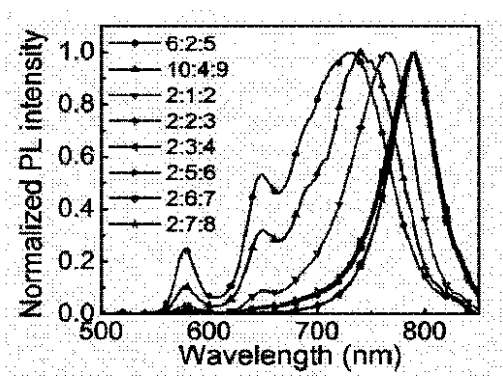


图 15

【 図 1 4 】

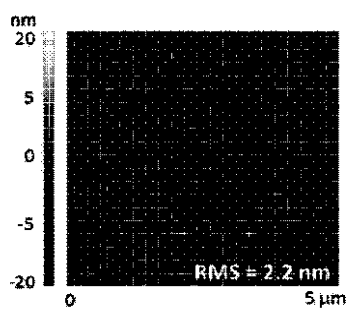


图 14

【 図 1 6 】



图 16

【 図 1 7 】

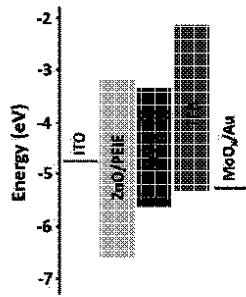


图 17

【 図 1 8 】

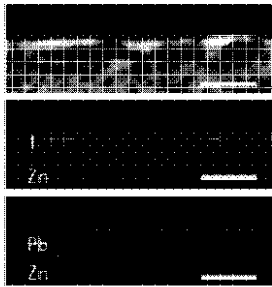


图 18

【 図 1 9 】

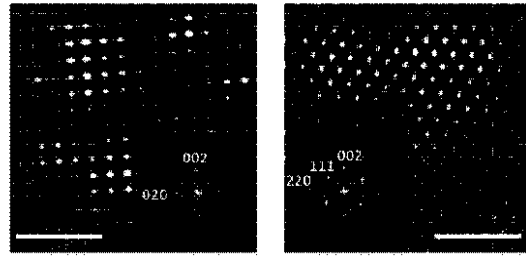


图 19

【 図 2 0 】

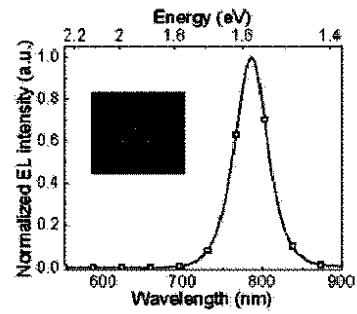


图 20

【 図 2 1 】

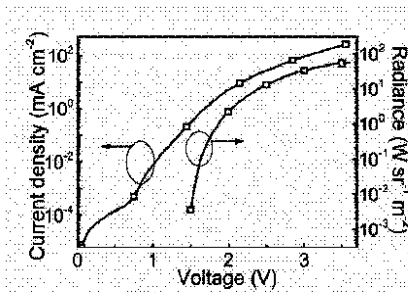


图 21

【 図 2 3 】

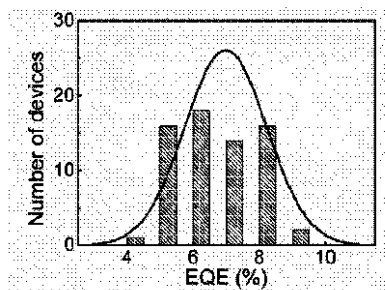


图 23

【 図 2 2 】

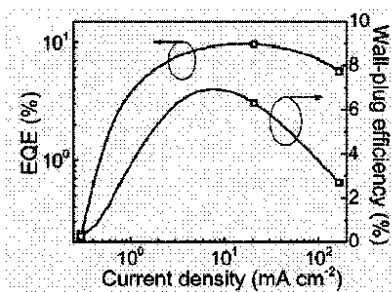


图 22

【 図 2 4 】

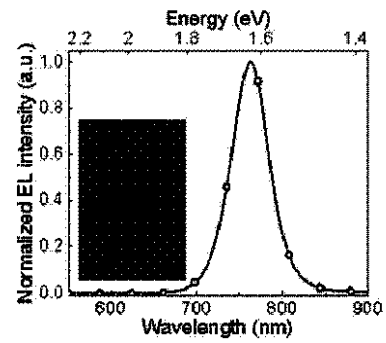


图 24

【 図 2 5 】

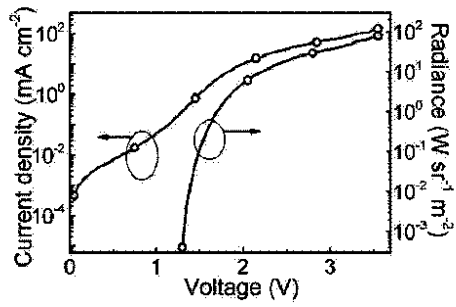


图 25

【 図 2 7 】

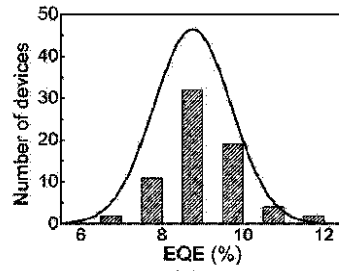


图 27

【 図 2 6 】

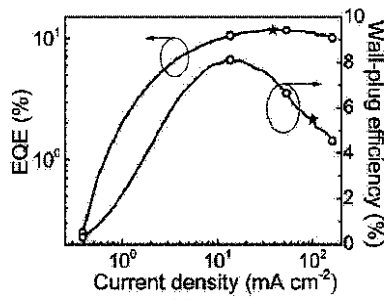


图 26

【 図 2 8 】

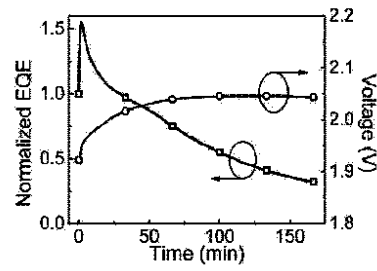


图 28

【 図 2 9 】

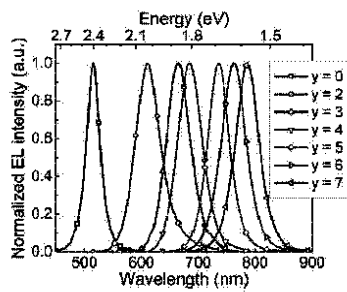


图 29

【 図 3 1 】

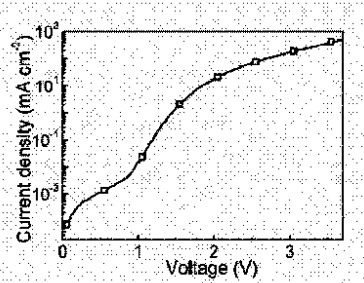


图 31

【 図 3 0 】

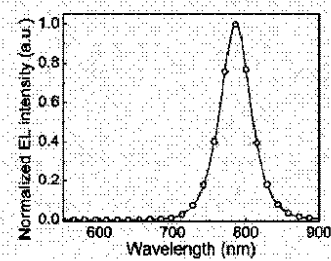


图 30

【 図 3 2 】

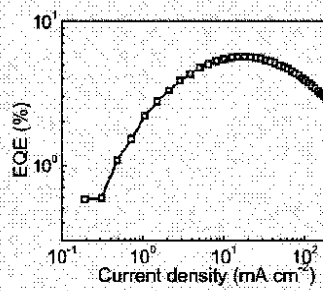


图 32

【图 3 3】

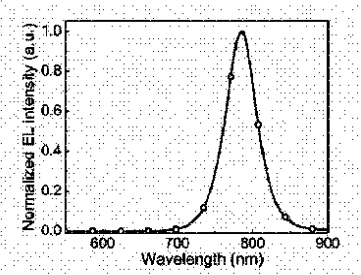


图 33

【图 3 5】

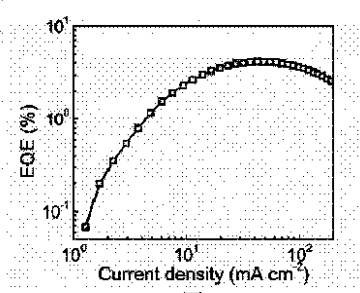


图 35

【图 3 4】

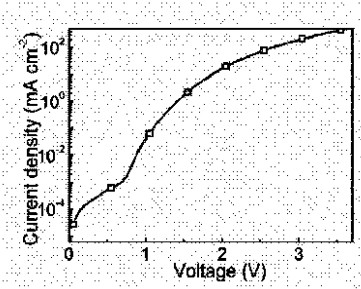


图 34

【图 3 6】

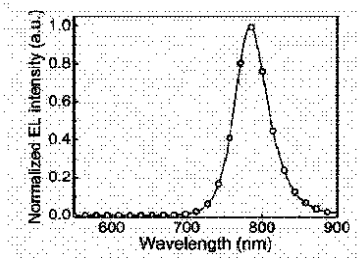


图 36

【图 3 7】

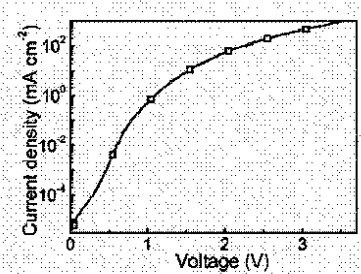


图 37

【图 3 9】

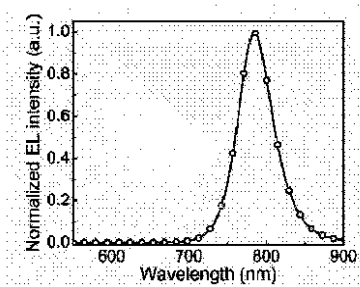


图 39

【图 3 8】

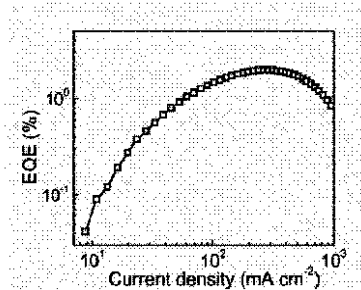


图 38

【图 4 0】

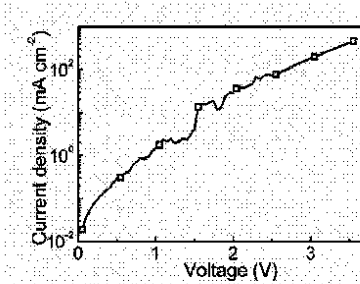


图 40

【 図 4 1 】

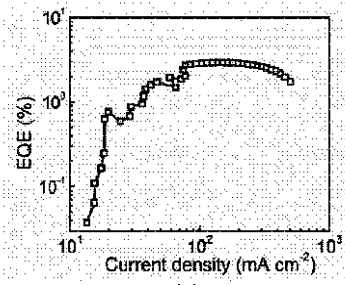


图 41

【 図 4 3 】

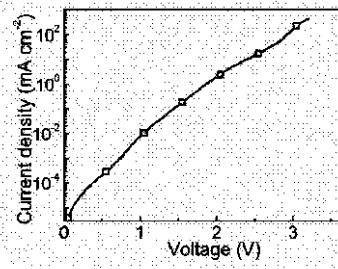


图 43

【 図 4 2 】

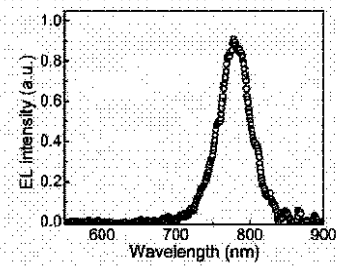


图 42

【 図 4 4 】

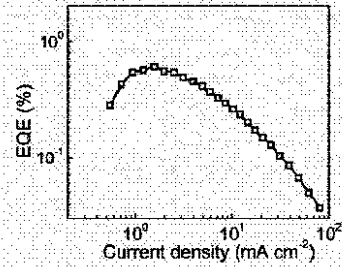


图 44

【 図 4 5 】

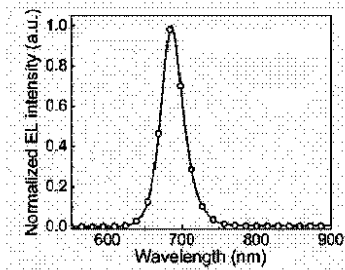


图 45

【 図 4 7 】

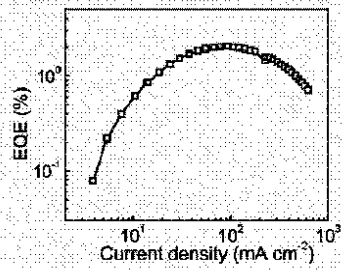


图 47

【 図 4 6 】

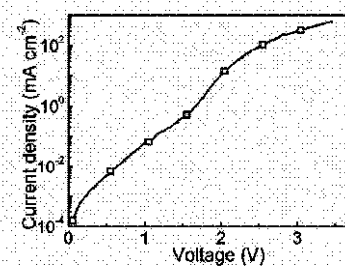


图 46

【 図 4 8 】

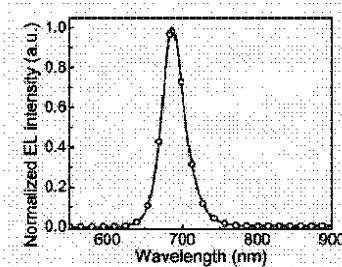


图 48

【图 49】

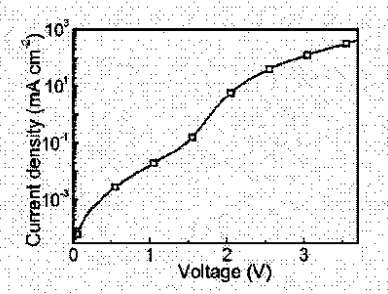


图 49

【图 51】

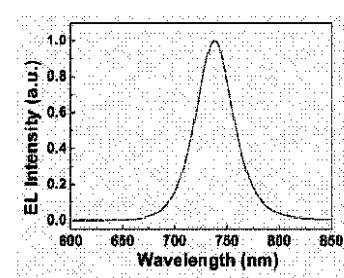


图 51

【图 50】

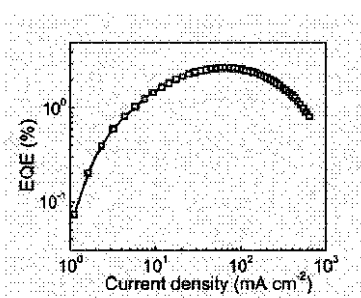


图 50

【图 52】

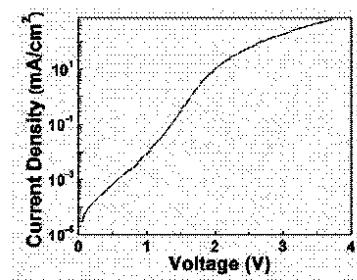


图 52

【图 53】

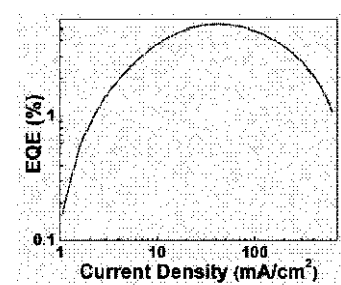


图 53

【图 55】

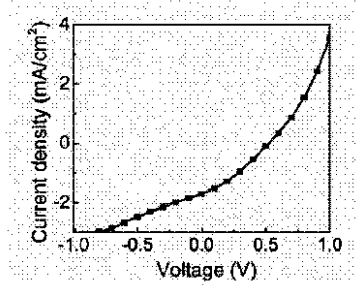


图 55

【图 54】

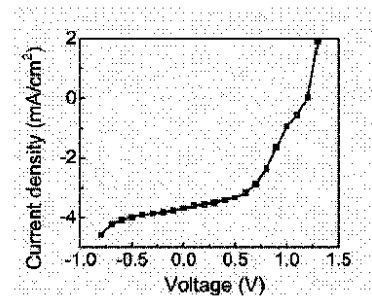


图 54

【图 56】

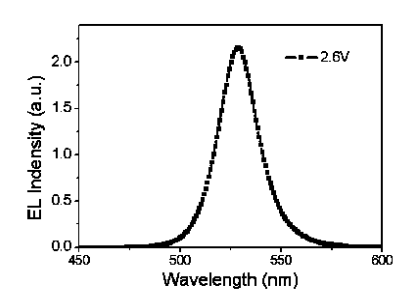


图 56

【図 57】

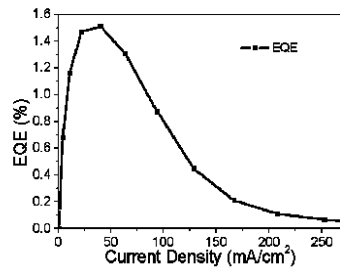


図 57

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2017/071351		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
H01L 51/42 (2006.01) i; H01L 51/46 (2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, CNTXT, VEN, USTXT, ELSEVIER, INTERNET: photoelectrical, luminescence, electro, photovoltaic, EL, display, electrooptic, electroluminescent, light, optical, photovoltaic, field, perovskite, multiple quantum wells, MQW				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
PX	CN 105895803 A (NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 24 August 2016 (24.08.2016), claims 1-22	1-22		
X	CN 104769736 A (ISIS INNOVATION LTD.), 08 July 2015 (08.07.2015), description, paragraphs [0465]-[0639], and figures 1 and 2	1		
Y	CN 104769736 A (ISIS INNOVATION LTD.), 08 July 2015 (08.07.2015), description, paragraphs [0465]-[0639], and figures 1 and 2	2-13		
Y	HONG, X. et al., "Dielectric Confinement Effect on Excitons in PbI ₄ -based Layered Semiconductors", PHYSICAL REVIEW B, volume 45, number 12, 15 March 1992 (15.03.1992), ISSN: 0163-1829, pages 6961-6962	2-13, 16		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * 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 </td> <td style="vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 17 April 2017 (17.04.2017)		Date of mailing of the international search report 21 April 2017 (21.04.2017)		
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451		Authorized officer SUN, Chongqing Telephone No.: (86-10) 62412093		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/071351**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	TANAKA, K. et al., "Bandgap and Exciton Binding Energies in Lead-iodide-based Natural Quantum-well Crystals", SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, volume 4, number 6, 31 December 2003 (31.12.2003), ISSN: 1468-6996, page 600	14, 15, 17-22
Y	TANAKA, K. et al., "Bandgap and Exciton Binding Energies in Lead-iodide-based Natural Quantum-well Crystals", SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, volume 4, number 6, 31 December 2003 (31.12.2003), ISSN: 1468-6996, page 600	16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2017/071351

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105895803 A	24 August 2016	None	
CN 104769736 A	08 July 2015	CN 104769736 B	24 August 2016
		CN 106206952 A	07 December 2016
		US 2015249170 A1	03 September 2015
		AU 2016204753 A1	28 July 2016
		AU 2013319979 B2	25 August 2016
		JP 2015535390 A	10 December 2015
		WO 2014045021 A1	27 March 2014
		KR 20150056851 A	27 May 2015
		AU 2013319979 A1	19 March 2015
		EP 2898553 A1	29 July 2015
		IN 201501338 P4	01 July 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/071351

A. 主题的分类

H01L 51/42(2006.01)i; H01L 51/46(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, VEN, USTXT, ELSEVIER, INTERNET: 光电, 场致, 电光, 显示, 光学, 发光, 电致, 光伏, 钙钛, 多量子阱 EL, display, electrooptic, electroluminescent, light, optical, photovoltaic, field, perovskite, multiple quantum wells, MQW

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105895803 A (南京工业大学) 2016年 8月 24日 (2016 - 08 - 24) 权利要求1-22	1-22
X	CN 104769736 A (埃西斯创新有限公司) 2015年 7月 8日 (2015 - 07 - 08) 说明书第[0465]-[0639]段、图1, 2	1
Y	CN 104769736 A (埃西斯创新有限公司) 2015年 7月 8日 (2015 - 07 - 08) 说明书第[0465]-[0639]段、图1, 2	2-13
Y	HONG, X等. "Dielectric Confinement Effect on Excitons in PbI ₄ -based Layered Semiconductors" PHYSICAL REVIEW B, 第45卷, 第12期, 1992年 3月 15日 (1992 - 03 - 15), ISSN: 0163-1829, 第6961-6962页	2-13, 16

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 4月 17日

国际检索报告邮寄日期

2017年 4月 21日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

孙重清

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62412093

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/071351

C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	Tanaka, K等. "Bandgap and Exciton Binding Energies in Lead-iodide-based Natural Quantum-well Crystals" SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, 第4卷, 第6期, 2003年 12月 31日 (2003 - 12 - 31), ISSN: 1468-6996, 第600页	14, 15, 17-22
Y	Tanaka, K等. "Bandgap and Exciton Binding Energies in Lead-iodide-based Natural Quantum-well Crystals" SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, 第4卷, 第6期, 2003年 12月 31日 (2003 - 12 - 31), ISSN: 1468-6996, 第600页	16

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/071351

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105895803	A	2016年 8月 24日	无			
CN	104769736	A	2015年 7月 8日	CN	104769736	B	2016年 8月 24日
				CN	106206952	A	2016年 12月 7日
				US	2015249170	A1	2015年 9月 3日
				AU	2016204753	A1	2016年 7月 28日
				AU	2013319979	B2	2016年 8月 25日
				JP	2015535390	A	2015年 12月 10日
				WO	2014045021	A1	2014年 3月 27日
				KR	20150056851	A	2015年 5月 27日
				AU	2013319979	A1	2015年 3月 19日
				EP	2898553	A1	2015年 7月 29日
				IN	201501338	P4	2016年 7月 1日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(74)代理人 100147924

弁理士 美恵 英樹

(72)発明者 王 建浦

中華人民共和国 210009 江蘇省南京市鼓楼区新模范馬路5号

(72)発明者 王 娜娜

中華人民共和国 210009 江蘇省南京市鼓楼区新模范馬路5号

(72)発明者 葛 睿

中華人民共和国 210009 江蘇省南京市鼓楼区新模范馬路5号

(72)発明者 黄 維

中華人民共和国 210009 江蘇省南京市鼓楼区新模范馬路5号

Fターム(参考) 3K107 AA06 AA07 BB01 BB02 BB04 BB05 BB08 CC04 CC07 CC12

CC45 DD54 DD56 DD58 FF14 FF19 GG04 GG06

5F151 AA11 DA13 FA04 FA06 GA03

专利名称(译)	钙钛矿光电器件及其制造方法和钙钛矿材料		
公开(公告)号	JP2019504454A	公开(公告)日	2019-02-14
申请号	JP2018536752	申请日	2017-01-17
[标]申请(专利权)人(译)	南京工业大学		
申请(专利权)人(译)	南京工业大学		
[标]发明人	王建浦 王娜娜 葛睿 黄维		
发明人	王 建浦 王 娜娜 葛 睿 黄 维		
IPC分类号	H05B33/14 H01L51/44 H05B33/10		
CPC分类号	B82Y30/00 B82Y40/00 H01L51/001 H01L51/0077 H01L51/4253 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/56 H01L51/0037 H01L51/005 H01L51/4226 H01L51/424 H01L2251/308 Y02E10/549 Y02P70/521 H01L51/42 H01L51/0051 H01L51/0055 H01L51/0064 H01L51/0067 H01L51/4213 H01L51/441 H01L51/5203 H01S5/36		
FI分类号	H05B33/14.Z H01L31/04.112.Z H05B33/10		
F-TERM分类号	3K107/AA06 3K107/AA07 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB04 3K107/BB05 3K107/BB08 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC45 3K107/DD54 3K107/DD56 3K107/DD58 3K107/FF14 3K107/FF19 3K107/GG04 3K107/GG06 5F151/AA11 5F151/DA13 5F151/FA04 5F151/FA06 5F151/GA03		
代理人(译)	木村充 箕樱		
优先权	201610051400.4 2016-01-26 CN		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明公开了一种钙钛矿光电器件，其包括基板，电极层和功能层，电极层设置在基板的表面上，功能层设置在电极层之间，并且功能层至少包括钙钛矿层。钙钛矿层是具有自集成多量子阱结构的钙钛矿材料，通过调节材料组成，可以控制多量子阱的宽度，并可以实现多量子阱之间的有效能量转移。可以的发光颜色为近紫外光，可见光和近红外光，可以有效解决现有钙钛矿材料膜的不连续性和稳定性不足的问题。本发明的钙钛矿光电器件的制造工艺简单，成本低，适用于大面积，低成本，柔性基板和高性能器件的工业生产。本发明还公开了可用于光致发光，电致发光，光伏和薄膜晶体管元件的钙钛矿材料。[选型图]图1

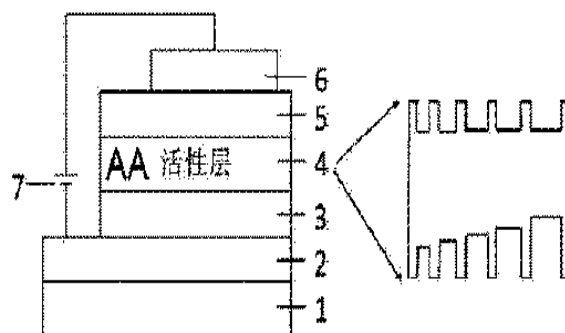


图 1

AA Active layer