

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019年7月4日 (04.07.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/128656 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 51/50 (2006.01) *H01L 51/56* (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/119317

(22) 国际申请日: 2018年12月5日 (05.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201711439127.3 2017年12月27日 (27.12.2017) CN

(71) 申请人: 南京工业大学(NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市新模范马路5号王娜娜, Jiangsu 210009 (CN)。

(72) 发明人: 王建浦(WANG, Jianpu); 中国江苏省南京新模范马路5号南京工业大学, Jiangsu 210009 (CN)。 王娜娜(WANG, Nana); 中国江苏省南京新模范马路5号南京工业大学, Jiangsu 210009 (CN)。 曹雨(CAO, Yu); 中国江苏南京新模范马路5号南京工业大学, Jiangsu 210009 (CN)。 黄维(HUANG, Wei); 中国江苏省南京新模范马路5号南京工业大学, Jiangsu 210009 (CN)。

(74) 代理人: 北京恒创益佳知识产权代理事务所(普通合伙)(BEIJING HENGCHUANG YIJIA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国北京市北京市昌平区城北街道西关路20号4号楼7层4-825 曹利敏, Beijing 100206 (CN)。

(54) Title: PEROVSKITE FILM LAYER, DEVICE AND MANUFACTURING METHOD FOR EFFECTIVELY IMPROVING EFFICIENCY OF LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 发明名称: 一种有效提升发光器件效率的钙钛矿膜层、器件和制备方法

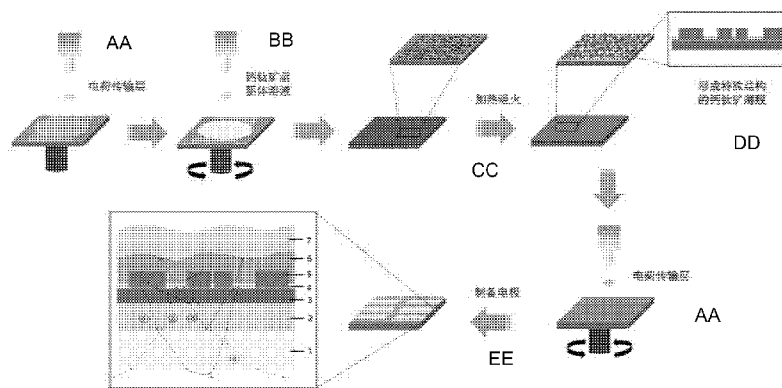


图1

AA CHARGE TRANSMISSION LAYER
BB PEROVSKITE PRECURSOR SOLUTION
CC HEAT ANNEALING
DD FORM A PEROVSKITE FILM HAVING A SPECIAL STRUCTURE
EE MANUFACTURE AN ELECTRODE

(57) Abstract: Disclosed are a perovskite film layer, a device and a manufacturing method for effectively improving the efficiency of a perovskite optoelectronic device. The perovskite film layer consists of a layer of discontinuous, irregularly distributed perovskite grains (5) and an organic insulating layer (4) with a low refractive index embedded between the perovskite grains. The perovskite grains form a plurality of convex portions, and the organic insulating layer forms a plurality of concave portions between the convex



WO 2019/128656 A1

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): 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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于发明人身份(细则4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))
- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

portions. By means of adding an excess of an alkylammonium salt and/or an organic molecule having a specific functional group to a perovskite precursor solution, the perovskite crystal grains and concave-convex structures of the organic insulating layer embedded between the perovskite grains are spontaneously formed during a thin film manufacturing process, and an upper charge transmission layer and an electrode spontaneously form pleated concave-convex structures. Such a special perovskite thin film structure formed by means of a simple solution method can effectively improve light collecting efficiency, and finally improve the performance of the perovskite light-emitting device.

(57) 摘要: 一种有效提升钙钛矿光电器件效率的钙钛矿膜层及器件和制备方法, 这种钙钛矿膜层是由一层非连续、不规则分布的钙钛矿晶粒(5)和嵌入在钙钛矿晶粒之间的低折射率有机绝缘层(4)组成, 其中, 钙钛矿晶粒形成多个凸部, 有机绝缘层形成在凸部之间的多个凹部。通过在钙钛矿先驱体溶液中添加过量的烷基铵盐和/或带有特定官能团的有机分子, 在薄膜制备过程中自发形成钙钛矿晶粒和嵌入在钙钛矿晶粒之间有机绝缘层的凹凸结构, 并且其可使上层电荷传输层和电极自发形成具有高低起伏的褶皱结构。这种通过简单溶液法形成的特殊钙钛矿薄膜结构可有效提高光收集效率, 最终提升钙钛矿发光器件性能。

一种有效提升发光器件效率的钙钛矿膜层、器件和制备方法

技术领域

本发明涉及钙钛矿发光二极管，尤其涉及的是一种有效提升钙钛矿器件效率的钙钛矿膜层及器件和制备方法。

背景技术

有机-无机杂化钙钛矿由于具备制备工艺简单、颜色可调节、色纯度高、可溶液法制备等优势，使其在光电领域有潜力实现低成本大规模生产。近两年来，钙钛矿发光二极管(PeLED)的外量子效率提升迅猛。目前，三维绿光 PeLED 的外量子效率达到 8.53%，*Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes*, *Science*, 2015, 350(6265), 1222；多量子阱近红外 PeLED 的外量子效率达到 11.7%，*Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells*, *Nat. Photonics*, 2016, 10, 699。然而钙钛矿发光二极管的外量子效率离产业化要求还有一定距离，因此需要进一步提高 PeLED 器件的外量子效率。

现有的钙钛矿发光器件中，由于钙钛矿层的折射率大，与ITO电极、玻璃基底、空气之间的折射率差异较大，造成只有发出的少部分光能从基底出射，而大部分光以基底模式陷于玻璃或塑料基板、以波导模式陷于器件功能层或在金属电极附近以表面等离子体损耗，导致器件光提取效率较低。在有机电致发光器件(OLED)中，为了提高器件的光提取效率，通常可以通过引入图案化光栅结构来抑制器件中的波导模式，增强基底光提取，*Enhanced light out-coupling of organic light-emitting devices using embedded low-index grids*, *Nat. Photonics*, 2008, 2, 483。或者在衬底上制备周期性的图案结构，使器件中形成高低起伏的褶皱结构，提高器件的光提取效率，*Light extraction from organic light-emitting diodes enhanced by spontaneously formed buckles*, *Nat. Photonics*, 2010, 4,

222。但是这类采用周期性结构来提高光提取效率的方法，会导致器件发光光谱和出光方向的变化，并且不是需要光刻等复杂工艺制备光栅结构，就是需要薄膜转移等方法在衬底上形成褶皱结构，制备工艺复杂，成本较高。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的不足提供一种有效提升钙钛矿器件效率的钙钛矿膜层及器件和制备方法。采用一种简单的溶液制备方法，实现了一种新的钙钛矿膜层结构，形成的钙钛矿薄膜晶体质量较高，能有效提高器件的发光收集效率，从而提高 PeLED 器件外量子效率。

本发明的技术方案如下：

一种有效提升发光器件效率的钙钛矿膜层，所述钙钛矿膜层是由一层非连续、不规则分布的钙钛矿晶粒和嵌入在钙钛矿晶粒之间的低折射率有机绝缘层组成，其中，钙钛矿晶粒形成多个凸部，有机绝缘层形成在凸部之间的多个凹部，有机绝缘层的折射率低于钙钛矿的折射率，可使陷于器件中的部分光通过衬底发射出来，可提高器件的出光效率，从而提高器件的外量子效率。

所述的钙钛矿膜层，所述有机绝缘层由钙钛矿前驱体溶液中添加过量的烷基铵盐和/或带有特定官能团的有机分子与衬底薄膜结合或进行反应而自发形成。

所述的钙钛矿膜层，所述有机绝缘层厚度在 1nm 到 300 nm 之间。

所述的钙钛矿膜层，所述有机绝缘层可避免器件中空穴传输层和电子传输层的直接接触。

所述的钙钛矿膜层，所述钙钛矿晶粒尺寸在 3nm 到 100 μm 之间。

所述的钙钛矿膜层，所述钙钛矿晶粒厚度在 5 nm 到 500 nm 之间。

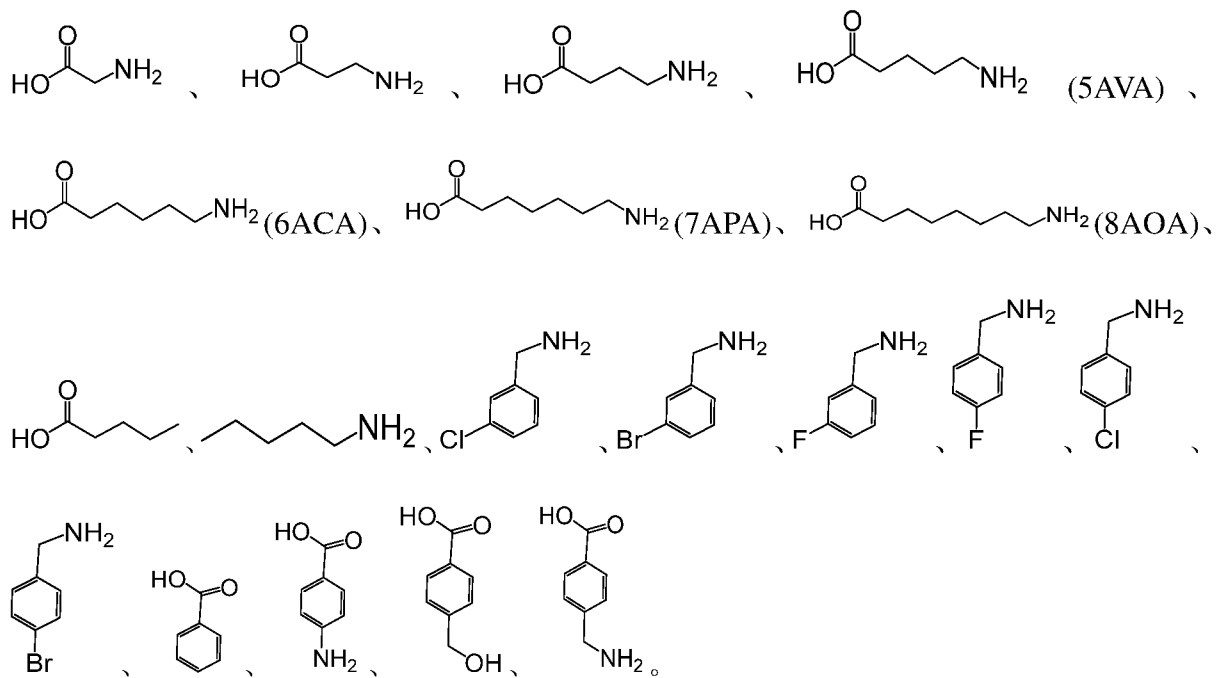
所述的钙钛矿膜层，所述钙钛矿膜层形貌直接影响上层电荷传输层和电极的形貌，使其自发形成具有高低起伏的褶皱结构，其中，所形成的褶皱结构可进一步提高器件的出光效率，从而提高器件的外量子效率。

有效提升钙钛矿器件效率的钙钛矿膜层的制备方法，钙钛矿前驱体溶液中加入过量

的烷基铵盐和/或带官能团的有机分子与衬底薄膜结合或进行反应而自发形成有机绝缘层，膜层中的钙钛矿晶粒形成多个凸部，有机绝缘层形成在凸部之间的多个凹部。

所述的制备方法，由钙钛矿前驱体溶液中加入过量烷基铵盐和/或带官能团的有机分子与衬底薄膜结合或进行反应而自发形成，其中所述烷基铵盐包括 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ 、 $\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{X}$ ；有机分子的官能团包括-X、- NH_2 、-OH、-COOH、-CN、-NC、-SH、- PH_2 、-SCN、-CHO、- SO_3H 、- $\text{CH}(\text{O})\text{CH}$ 中的一个或多个，X 为卤素。

所述的制备方法，所述有机分子为下述有机分子中的任意一种或几种：



所述的制备方法，所述衬底薄膜为电荷传输层。

所述的制备方法，所述电荷传输层包括 PEDOT:PSS、PVK、TFB、PFB、Poly-TPD、F8、ZnO、TiO_x、SnO₂、NiO_x，以及采用氨基酸类有机物、聚胺类有机物修饰的多层薄膜。

所述的制备方法，所述氨基酸类有机物包括 5AVA、6ACA、7APA、8AOA，所述聚胺类有机物包括 PEI、PEIE、PEOz。

所述的制备方法，钙钛矿晶粒的结构通式为 ABX_3 ，其中 A 为金属阳离子或烷基铵盐，包括 Rb^+ 、 Cs^+ 、 CH_3NH_3^+ 、 $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$ 中的任意一种或者几种的组合；B 为二价金属阳离子，包括 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、

Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 中的任意一种或者几种的组合；X 为卤素阴离子，包括 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 中的任意一种或者几种的组合；钙钛矿前驱体溶液由 AX 、 BX_2 和有机分子以摩尔比 1~100 : 1~100 : 0~100 溶于溶剂中配制得到，质量分数为 1%~50%。

根据所述钙钛矿膜层的器件，包括衬底、阳极、空穴传输层、所述钙钛矿膜层、电子传输层、阴极。

通过在钙钛矿前驱体溶液中添加过量的烷基铵盐和/或带有官能团的有机分子，在薄膜制备过程中自发形成由非连续、不规则分布的钙钛矿晶粒和嵌入在钙钛矿晶粒之间的有机绝缘层组成的特殊凹凸膜层结构，其可使上层电荷传输层和电极自发形成具有高低起伏的褶皱结构。这种通过简单溶液法形成的特殊钙钛矿薄膜结构可有效提高器件的光收集效率，同时添加的有机分子可修饰钙钛矿晶体，降低缺陷密度、提高钙钛矿的晶体质量，最终优化钙钛矿发光器件性能。

附图说明

图 1 为钙钛矿膜层制备过程和形成的特殊结构示意图；

图 2 为钙钛矿薄膜形貌 SEM 图；

图 3 为不同退火时间的钙钛矿薄膜形貌 SEM 图；

图 4 为钙钛矿薄膜 X 射线衍射谱 (XRD) 图；

图 5 为钙钛矿薄膜与三维 (FAPbI_3) 薄膜的吸收和光致发光对比图；

图 6 为钙钛矿薄膜的 TCSPC 谱图；

图 7 为钙钛矿薄膜的光致发光量子效率与激光强度的关系图；

图 8 为实施例 2 钙钛矿发光二极管电流密度-外量子效率关系图；

图 9 为实施例 2 钙钛矿发光二极管电致发光光谱；

图 10 为实施例 2 钙钛矿发光二极管电压-电流密度和电压-辐照度关系图；

图 11 为实施例 2 钙钛矿发光二极管发光效率降低到一半时寿命图；

图 12 为实施例 2 钙钛矿发光二极管角度依赖发光光谱图；

图 13 为实施例 3 钙钛矿发光二极管电致发光光谱；

- 图 14 为实施例 3 钙钛矿发光二极管电压-电流密度关系图；
- 图 15 为实施例 3 钙钛矿发光二极管电压-辐照度关系图；
- 图 16 为实施例 3 钙钛矿发光二极管电流密度-外量子效率关系图；
- 图 17 为实施例 4 钙钛矿发光二极管电致发光光谱；
- 图 18 为实施例 4 钙钛矿发光二极管电压-电流密度关系图；
- 图 19 为实施例 4 钙钛矿发光二极管电压-辐照度关系图；
- 图 20 为实施例 4 钙钛矿发光二极管电流密度-外量子效率关系图；
- 图 21 为钙钛矿薄膜结构 STEM 和 EDX 元素分析图；a 图、图 b 为钙钛矿薄膜结构 STEM 图，图 c 为图 b 对应位置的 EDX 元素分析图；
- 图 22 为采用具有特殊结构钙钛矿薄膜制备器件的 AFM 图；a 图为器件电极表面 AFM 形貌图，b 和 c 图分别为 a 图中不同区域表面高度起伏图，d 图为 AFM 相图；
- 图 23 为实施例 6 钙钛矿发光二极管电致发光光谱；
- 图 24 为实施例 6 钙钛矿发光二极管电压-电流密度关系图；
- 图 25 为实施例 6 钙钛矿发光二极管电压-辐照度关系图；
- 图 26 为实施例 6 钙钛矿发光二极管电流密度-外量子效率度关系谱图；
- 图 27 为实施例 7 钙钛矿薄膜形貌 SEM 图；
- 图 28 为实施例 7 钙钛矿发光二极管电致发光光谱；
- 图 29 为实施例 7 钙钛矿发光二极管电压-电流密度关系图；
- 图 30 为实施例 7 钙钛矿发光二极管电压-辐照度关系图；
- 图 31 为实施例 7 钙钛矿发光二极管电流密度-外量子效率度关系图；
- 图 32 为实施例 8 钙钛矿薄膜形貌 SEM 图；
- 图 33 为实施例 8 钙钛矿发光二极管电致发光光谱；
- 图 34 为实施例 8 钙钛矿发光二极管电压-电流密度关系图；
- 图 35 为实施例 8 钙钛矿发光二极管电压-辐照度关系图；
- 图 36 为实施例 8 钙钛矿发光二极管电流密度-外量子效率关系图；
- 图 37 为实施例 9 钙钛矿薄膜形貌 SEM 图；

- 图 38 为实施例 9 钙钛矿发光二极管电致发光光谱；
- 图 39 为实施例 9 钙钛矿发光二极管电压-电流密度关系图；
- 图 40 为实施例 9 钙钛矿发光二极管电压-亮度关系图；
- 图 41 为实施例 9 钙钛矿发光二极管电流密度-外量子效率关系图；
- 图 42 为实施例 10 钙钛矿薄膜形貌 SEM 图；
- 图 43 为实施例 10 钙钛矿发光二极管电致发光光谱；
- 图 44 为实施例 10 钙钛矿发光二极管电压-电流密度关系图；
- 图 45 为实施例 10 钙钛矿发光二极管电压-亮度关系图；
- 图 46 为实施例 10 钙钛矿发光二极管电流密度-外量子效率关系图；
- 图 47 为实施例 11 钙钛矿薄膜形貌 SEM 图；
- 图 48 为实施例 11 钙钛矿发光二极管电致发光光谱；
- 图 49 为实施例 12 钙钛矿发光二极管电致发光光谱；
- 图 50 为实施例 12 钙钛矿发光二极管电压-电流密度关系图；
- 图 51 为实施例 12 钙钛矿发光二极管电压-辐照度关系图；
- 图 52 为实施例 12 钙钛矿发光二极管电流密度-外量子效率关系图；
- 图 53 为实施例 13 钙钛矿发光二极管电致发光光谱；
- 图 54 为实施例 13 钙钛矿发光二极管电压-电流密度关系图；
- 图 55 为实施例 13 钙钛矿发光二极管电压-辐照度关系图；
- 图 56 为实施例 13 钙钛矿发光二极管电流密度-外量子效率关系图；
- 图 57 为实施例 14 钙钛矿发光二极管电致发光光谱；
- 图 58 为实施例 14 钙钛矿发光二极管电压-电流密度关系图；
- 图 59 为实施例 14 钙钛矿发光二极管电压-辐照度关系图；
- 图 60 为实施例 14 钙钛矿发光二极管电流密度-外量子效率关系图；
- 图 61 为实施例 15 钙钛矿发光二极管电致发光光谱；
- 图 62 为实施例 15 钙钛矿发光二极管电流密度-外量子效率关系图；
- 图 63 为实施例 16 钙钛矿薄膜形貌 SEM 图；

图 64 为实施例 16 钙钛矿发光二极管电流密度-外量子效率关系图；

具体实施方式

以下结合具体实施例，对本发明进行详细说明。

如图 1 所示。从下到上依次包括：衬底 1，可以是玻璃、柔性基片和金属薄片中的任意一种。阴极层 2，为透明电极，可以是氧化铟锡（ITO）、银纳米线。电子传输层 3，材料为金属氧化物，同时使用含有氨基或羰基的有机物（如 PEIE、PEI、PEOz 等）进行修饰。有机层 4，其由钙钛矿前驱体溶液中加入的过量烷基铵盐和/或带官能团的有机分子与衬底薄膜结合或进行反应自发形成。钙钛矿层 5，材料详见工艺步骤。空穴传输层 6，为聚(9,9-二辛基芴-共聚-芴酮)(TFB)、聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺](Poly-TPD)、[N,N'-(4-正丁基苯基)-N,N'-二苯基对苯二胺]-[9,9-二正辛基芴基-2,7-二基]共聚物(PFB)、聚 9,9-二辛基芴 (F8)、2,2',7,7'-四[N,N'-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴 (Spiro-MeOTAD)，或者咪唑类聚合物、芳香族二胺类化合物或星形三苯胺化合物，所述咪唑类聚合物可以是聚乙烯咪唑(PVK)，所述芳香族二胺类化合物可以是 N,N'-双-(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺 (TPD) 或者 N,N'-双(3-萘基)-N,N'-二苯基-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺 (NPB)，所述星形三苯胺化合物可以是三-[4-(5-苯基-2-噻吩基)苯]胺 (PTDATA 系列)。阳极层 7，为金属 (Au, Al, Cu, Ag 中任意一种)，同时使用界面修饰层 MoO₃ 修饰。

图 1 给出了具有特殊结构钙钛矿层器件的制备过程及形成的特殊结构。钙钛矿溶液中加入的过量烷基铵盐和/或带官能团的有机分子会与衬底薄膜结合或进行反应，自发形成有机绝缘层 4，膜层中的钙钛矿晶粒 5 非连续、不规则的分散在有机层 4 中，同时这种有机分子会修饰钙钛矿薄膜，使钙钛矿晶体 5 质量更高。常规钙钛矿薄膜都是连续的，由于钙钛矿薄膜的折射率较高，发出的光在钙钛矿/ZnO、ZnO/ITO 界面处的全反射作用会使发光层发出的光只有部分能从衬底发射出来。本发明设计出一种新型钙钛矿膜层结构，这种结构可使陷于器件中的部分光通过衬底发射出来，路径①表示从钙钛矿晶粒发出的光直接出射到空气；路径②表示钙钛矿晶粒发出的大角度光，经有机层（或电

荷运输层) 折射出射到空气; 路径③表示由于 ITO/玻璃界面全反射作用, 陷于器件中的光受自发形成非连续结构的影响, 经空穴传输层/电极界面反射后, 可再次出射到空气; 路径④表示向上发射的光被金属电极反射后受非连续结构影响, 经有机层折射出射到空气。这种结构由于使钙钛矿晶粒分布在低折射率的有机绝缘层(或电荷运输层)中, 并且钙钛矿上层传输层和金属电极具有高低起伏的褶皱结构, 可提高器件的出光效率, 从而提高器件的外量子效率。

工艺步骤:

1) 钙钛矿前驱体溶液配制

钙钛矿晶粒的结构通式为 ABX_3 , 其中 A 为金属阳离子或烷基铵盐(包括 Rb^+ , Cs^+ , $CH_3NH_3^+$, $NH_2CHNH_2^+$); B 为二价金属阳离子(包括 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+}); X 为卤素阴离子(包括 I, Br, Cl)。钙钛矿前驱体溶液由 AX、 BX_2 和有机分子(带有官能团如-X、- NH_2 、-OH、-COOH、-CN、-NC、-SH、- PH_2 、-SCN、-CHO、- SO_3H 、- $CH(O)CH$ 中的一个或多个, X 为卤素)以摩尔比 1~100 : 1~100 : 0~100 溶于溶剂(DMF, DMSO, GBL)中, 质量分数为 1%~50%。

2) 器件制备

a) 分别利用丙酮、乙醇溶液对透明导电衬底ITO玻璃进行超声清洗两次, 处理后用氮气吹干, 将ITO转移至氧等离子清洗机内, 在真空条件下对其进行氧等离子清洗。

b) 利用旋涂法制备电子传输层, 并分别进行热退火。

c) 利用一步旋涂法或两步旋涂法制备钙钛矿层, 同时在旋涂开始以后滴加氯苯、甲苯、氯仿、甲醚、乙酸乙酯或几种溶液的混合液来调控钙钛矿薄膜的结晶过程, 并进行热退火, 形成具有特殊膜层结构的薄膜, 如图1所示。

d) 继续利用旋涂法制备空穴传输层。

e) 利用热蒸发法在空穴传输层表面沉积 MoO_3 和 Au, 形成具有特殊膜层结构的器件。

实施例 1 制备具有新型膜层结构的钙钛矿薄膜

将 $NH_2C_4H_8COOH$ (5AVA)、 $NH_2CH=NH_2I$ (FAI) 和 PbI_2 按摩尔比 0.5:2.4:1 配成前

驱体溶液，在制备了电荷传输层的基底上旋涂前驱体溶液，105 °C加热退火 15 分钟后得到图 1 所示具有新型膜层结构的钙钛矿薄膜。

图 2 是薄膜的表面形貌图 (SEM)，可以发现，薄膜是由许多非连续、不规则分布的钙钛矿晶粒组成的，同时晶体质量高、晶粒形状较规整。

图 3 是不同退火时间下薄膜的 SEM，可以发现，钙钛矿晶粒和嵌入在钙钛矿晶粒之间的有机绝缘层组成的凹凸膜层结构随着退火时间增加变化，薄膜表面的晶粒长大，并且晶粒形状更加规则。

图 4 是薄膜的 X 射线衍射谱 (XRD)，XRD 中 13.7° 和 27.8° 分别代表钙钛矿晶体的 (111)和(222)晶面，这两个峰的信号非常强，表明薄膜中钙钛矿晶体是非常有序排列的。

图 5 是薄膜与普通钙钛矿薄膜 (FAPbI₃) 对比的紫外-吸收图谱和光致发光图谱，通过 5AVA 修饰的钙钛矿薄膜发光光谱窄化，表明修饰后的钙钛矿晶体更加有序、晶体质量更高。

图 6 是薄膜的 TCSPC 谱图，显示在低激光强度下，薄膜荧光寿命约有 2 微秒，薄膜缺陷态密度低、晶体质量高。

图 7 是薄膜的光致发光量子效率与激光强度相关图谱，从图中可以发现，随着激光强度的增加，薄膜的光致发光量子效率迅速达到最大值，表明薄膜缺陷态密度低。并且在大光强下依然保持相当高的光致发光量子效率，最高超过 68%。

实施例 2 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

衬底为玻璃-ITO 组合，电子传输-空穴阻挡层为 ZnO/PEIE、发光层为新型钙钛矿薄膜、空穴传输-电子阻挡层为 TFB、顶电极为 MoOx/Au，整个器件结构描述为：玻璃衬底/ITO/ZnO-PEIE /Perovskite /TFB/MoOx /Au。制备方法如下：

- ① 利用丙酮溶液、乙醇溶液和去离子水对透明导电基片 ITO 玻璃进行超声清洗，清洗后用干燥氮气吹干。其中玻璃衬底上面的 ITO 作为器件的阳极层，ITO 的方块电阻为 15 Ω/□。
- ② 将干燥后的基片移入真空室，在氧气环境下对 ITO 玻璃进行紫外臭氧预处理 10 分钟

- ③ 在预处理后的衬底上分别旋涂 ZnO 和 PEIE，并进行退火处理，然后转移至氮气手套箱中，通过在衬底上旋涂 $\text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{COOH}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ 和 PbI_2 摩尔比为 0.5:2.4:1 的前驱体溶液，退火后得到具有新型膜层结构的钙钛矿薄膜，TFB 溶液通过旋涂覆盖在发光层上方作为空穴传输层。
- ④ 在各功能层制备结束后进行 MoO_3/Au 复合电极的制备，气压为 6×10^{-7} Torr，蒸镀速率为 0.1 nm/s，蒸镀速率及厚度由膜厚仪监控。
- ⑤ 将制备的器件在手套箱中进行封装，手套箱为 99.9 % 氮气氛围。
- ⑥ 测试器件的电流-电压-辐射强度特性，同时测试器件的发光光谱参数。

图 8 为所制备器件的电流-外量子效率特征曲线图。如图中所示，器件的最高外量子效率可以达到 19.43%，相比较于普通钙钛矿薄膜器件的外量子效率有很大的提高。

图 9 为所制备器件的电致发光光谱图。如图中所示，器件电致发光峰位在 802 nm。

图 10 为所制备器件的电压-电流和电压-辐照度特征曲线图。如图中所示，器件最大辐照度可以达到 $328 \text{ W sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 。

图 11 为器件 EQE 降低到一半时的时间图谱。如图中所示，由于所形成的钙钛矿薄膜晶体质量高，器件在 100 mA cm^{-2} 的大电流密度下，寿命接近 20 小时，稳定性高。

图 12 为器件角度依赖发光特征图。如图所示，器件的角度依赖发光与朗伯体吻合，表明由于钙钛矿晶粒是非连续、不规则分布在有机绝缘层中，因此这种特殊膜层结构不会改变器件发光光谱和出光的方向性，可以避免出现周期性排布光栅结构导致的器件发光的强方向性。

实施例 3 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

器件采用与实施例 2 同样的器件结构，通过在衬底上旋涂 $\text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{COOH}$ (5AVA)、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ (FAI) 和 PbI_2 摩尔比分别为 0.5:2:1、0.5:2.2:1、0.5:2.4:1、0.5:2.6:1、0.5:2.8:1、0.5:3:1、0.3:2.4:1、0.7:2.4:1、0.9:2.4:1 的前驱体溶液，退火后得到具有新型钙钛矿膜层结构的薄膜，再制备成近红外光器件。

图 13 为器件的电致发光光谱，不同比例下电致发光光谱基本一致。图 14、图 15 和图 16 分别为不同比例器件的电压-电流密度，电压-辐射强度，电流-外量子效率特征

曲线图，该类器件可实现 1.4V 的低开启电压。通过前驱体溶液比例的变化可调控钙钛矿薄膜凹凸结构的组成，当比例为 0.5:2.4:1 时，外量子转换效率达到最高 19.4%。

实施例 4 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

器件采用与实施例 2 同样的器件结构，通过在衬底上旋涂 $\text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{COOH}$ (5AVA)、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ (FAI) 和 PbI_2 摩尔比为 0.5:2.4:1 的不同浓度 (5%、7%、10%、12%、15%) 的前驱体溶液，退火后得到具有新型钙钛矿膜层结构的薄膜，再制备成近红外光器件。图 17 为器件的电致发光光谱，不同浓度下电致发光光谱基本一致。图 18、图 19 和图 20 分别为不同浓度器件的电压-电流密度，电压-辐射强度，电流-外量子效率特征曲线图，图中所示，7%浓度时器件外量子转换效率达到最高。

实施例 5 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

将制备得到的新型钙钛矿膜层结构器件通过 STEM 电镜观察，如图 21 所示，从 a 图可以看出基底 ZnO/PEIE 表面自发形成了一层致密的有机层，钙钛矿晶粒分散在这层有机层上方形成凹凸结构，并且钙钛矿晶粒下层有一层很薄的有机层，比钙钛矿晶粒之间的有机层薄一些；通过 EDX 对图 b 所示区域进行元素分析，从图 c 可以发现在基底 ZnO/PEIE 表面存在一层富 C 的致密有机层，进一步证明了这种结构的存在。同时钙钛矿上层的 TFB 和 Au 薄膜受钙钛矿膜层形貌影响，具有高低起伏的褶皱结构，如图 22 对器件电极表面的 AFM 测试所示，a 图为器件电极表面 AFM 形貌图，b 和 c 图分别为 a 图中不同区域表面高度起伏图，可以明显看出上层薄膜受钙钛矿薄膜的影响具有高低起伏的形貌，d 图为 AFM 相图，可以明显看出电极表面的褶皱形貌。

实施例 6 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

器件采用与实施例 2 同样的器件结构，通过在衬底上旋涂 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{COOH}$ (7APA)、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ (FAI) 和 PbI_2 摩尔比为 0.5:2.4:1 的前驱体溶液，退火后得到具有新型钙钛矿膜层结构的薄膜，再制备成近红外光器件。

图 23 为器件的电致发光光谱，图 24、图 25 和图 26 分别为不同浓度器件的电压-电流密度，电压-辐射强度，电流-外量子效率特征曲线图。可以发现，器件启亮电压在 1.5 V，外量子转换效率达到 14.3%。

实施例 7 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

器件采用与实施例 2 同样的器件结构, 通过在衬底上旋涂 $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ (FAI) 和 PbI_2 摩尔比为 0.5:3.4:1.8 的前驱体溶液, 溶液浓度为 12%, 退火后得到具有新型钙钛矿膜层结构的薄膜, 再制备成近红外光器件。

图 27 为薄膜 SEM 形貌图, 可以看出钙钛矿薄膜具有特殊膜层结构, 图 28 为器件的电致发光光谱。图 29、图 30 和图 31 分别为不同浓度器件的电压-电流密度, 电压-辐射强度, 电流-外量子效率特征曲线图。可以发现, 器件启亮电压在 1.4V, 外量子转换效率可以达到 14.4%。

实施例 8 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

器件采用与实施例 2 同样的器件结构, 通过在衬底上旋涂 $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ (FAI) 和 PbI_2 摩尔比为 0.5:3.4:1.8 的前驱体溶液, 溶液浓度为 12%, 退火后得到具有新型钙钛矿膜层结构的薄膜, 再制备成近红外光器件。

图 32 为薄膜 SEM 形貌图, 钙钛矿薄膜具有特殊膜层结构, 图 33 为器件的电致发光光谱。图 34、图 35 和图 36 分别为不同浓度器件的电压-电流密度, 电压-辐射强度, 电流-外量子效率特征曲线图。可以发现, 器件启亮电压在 1.4V, 外量子转换效率可以达到 15.2%。

实施例 9 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

器件采用与实施例 2 同样的器件结构, 通过在衬底上旋涂 $\text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{COOH}$ (5AVA)、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ (FAI)、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Br}$ 、CsI 和 PbI_2 摩尔比为 0.5:0.4:0.5:1:1 的前驱体溶液, 退火后得到具有新型钙钛矿膜层结构的薄膜, 再制备成红光器件。

图 37 为薄膜 SEM 形貌图, 钙钛矿薄膜具有特殊膜层结构, 图 38 为器件的电致发光光谱, 器件电致发光光谱在 690 nm。图 39、图 40 和图 41 分别为器件的电压-电流密度, 电压-亮度, 电流-外量子效率特征曲线图。可以发现, 器件启亮电压为 2V, 亮度超过 1000 cd/m^2 , 外量子转换效率达到 8.6%, 是目前钙钛矿红光器件的最高效率。

实施例 10 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

器件采用与实施例 2 同样的器件结构, 通过在衬底上旋涂 $\text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{COOH}$ (5AVA)、

$\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ (FAI)、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Br}$ 、CsI、 PbBr_2 和 PbI_2 摩尔比为 0.3:0.3:0.6:1:0.6:0.4 的前驱体溶液，退火后得到具有新型钙钛矿膜层结构的薄膜，再制备成红光器件。

图 42 为薄膜 SEM 形貌图，钙钛矿薄膜具有特殊膜层结构，图 43 为器件的电致发光光谱，器件电致发光光谱在 662 nm。图 44、图 45 和图 46 分别为器件的电压-电流密度，电压-亮度，电流-外量子效率特征曲线图。可以发现，器件启亮电压在 1.75V，最大亮度接近 10000 cd/m^2 ，是目前钙钛矿红光器件的最高亮度，外量子转换效率达到 4.8%。

实施例 11 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

器件采用与实施例 2 同样的器件结构，通过在衬底上旋涂 $\text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{COOH}$ (5AVA)、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Br}$ 和 PbBr_2 摩尔比为 0.5:2:1 的前驱体溶液，退火后得到具有新型钙钛矿膜层结构的薄膜，再制备成绿光器件。

图 47 为薄膜 SEM 形貌图，钙钛矿薄膜具有特殊膜层结构，图 48 为器件的电致发光光谱，可实现发光在 535 nm 的器件。

实施例 12 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

器件采用与实施例 2 同样的器件结构，通过在衬底上旋涂 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ 和 PbI_2 摩尔比为 1:2:1.2 的前驱体溶液，溶液浓度为 10%，退火后得到具有新型钙钛矿膜层结构的薄膜，再制备成近红外光器件。

图 49 为器件的电致发光光谱，器件电致发光光谱在 800 nm。图 50、图 51 和图 52 分别为器件的电压-电流密度，电压-辐射强度，电流-外量子效率特征曲线图。可以发现，器件启亮电压在 1.4V，外量子转换效率达到 7%。

实施例 13 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

器件采用与实施例 2 同样的器件结构，通过在衬底上旋涂 $\text{FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ 和 PbI_2 摩尔比为 0.2:2:1 的前驱体溶液，溶液浓度为 10%，退火后得到具有新型钙钛矿膜层结构的薄膜，再制备成近红外光器件。

图 53 为器件的电致发光光谱，器件电致发光光谱在 803 nm。图 54、图 55 和图 56 分别为器件的电压-电流密度，电压-辐射强度，电流-外量子效率特征曲线图。可以发现，器件启亮电压在 1.3V，外量子转换效率达到 10.3%。

实施例 14 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

器件采用与实施例 2 同样的器件结构，通过在衬底上旋涂 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ 和 PbI_2 摩尔比为 0.8:2:1.2 的前驱体溶液，溶液浓度为 10%，退火后得到具有新型钙钛矿膜层结构的薄膜，再制备成近红外光器件。

图 57 为器件的电致发光光谱，器件电致发光光谱在 800 nm。图 58、图 59 和图 60 分别为器件的电压-电流密度，电压-辐射强度，电流-外量子效率特征曲线图。可以发现，器件启亮电压在 1.4V，外量子转换效率达到 10.4%。

实施例 15 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

器件采用与实施例 2 同样的器件结构，通过在衬底上旋涂 $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ 和 PbI_2 摩尔比为 0.8:2:1.2 的前驱体溶液，溶液浓度为 10%，退火后得到具有新型钙钛矿膜层结构的薄膜，再制备成器件。

图 61 为器件的电致发光光谱，器件电致发光光谱在 786 nm。图 62 为器件的电流-外量子效率特征曲线图。可以发现，器件外量子转换效率达到 11%。

实施例 16 基于新型钙钛矿膜层结构器件的制备

器件采用与实施例 2 同样的器件结构，通过在衬底上旋涂 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ 和 PbI_2 摩尔比为 3.4:1.8 的前驱体溶液，溶液浓度为 12%，由于加入过量的烷基铵盐，退火后得到具有新型钙钛矿膜层结构的薄膜，再制备成器件。

图 63 为薄膜的 SEM 形貌图，可以看出通过在前驱体溶液中添加过量的烷基铵盐制备的钙钛矿薄膜具有典型的凹凸结构，图 64 为器件的电流-外量子效率特征曲线图。可以发现，器件外量子转换效率达到 5.8%。

应当理解的是，对本领域普通技术人员来说，可以根据上述说明加以改进或变换，而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

权利要求书

1、一种有效提升发光器件效率的钙钛矿膜层，其特征在于：所述钙钛矿膜层是由一层非连续、不规则分布的钙钛矿晶粒和嵌入在钙钛矿晶粒之间的低折射率有机绝缘层组成，其中，钙钛矿晶粒形成多个凸部，有机绝缘层形成在凸部之间的多个凹部，有机绝缘层的折射率低于钙钛矿的折射率，可使陷于器件中的部分光通过衬底发射出来，可提高器件的出光效率，从而提高器件的外量子效率。

2、根据权利要求1所述的钙钛矿膜层，其特征在于，所述有机绝缘层由钙钛矿前驱体溶液中添加过量的烷基铵盐和/或带有特定官能团的有机分子与衬底薄膜结合或进行反应而自发形成。

3、根据权利要求1所述的钙钛矿膜层，其特征在于，所述有机绝缘层厚度在1 nm到300 nm之间。

4、根据权利要求1所述的钙钛矿膜层，其特征在于，所述有机绝缘层可避免器件中空穴传输层和电子传输层的直接接触。

5、根据权利要求1所述的钙钛矿膜层，其特征在于，所述钙钛矿晶粒尺寸在3 nm到100 μm 之间。

6、根据权利要求1所述的钙钛矿膜层，其特征在于，所述钙钛矿晶粒厚度在5 nm到500 nm之间。

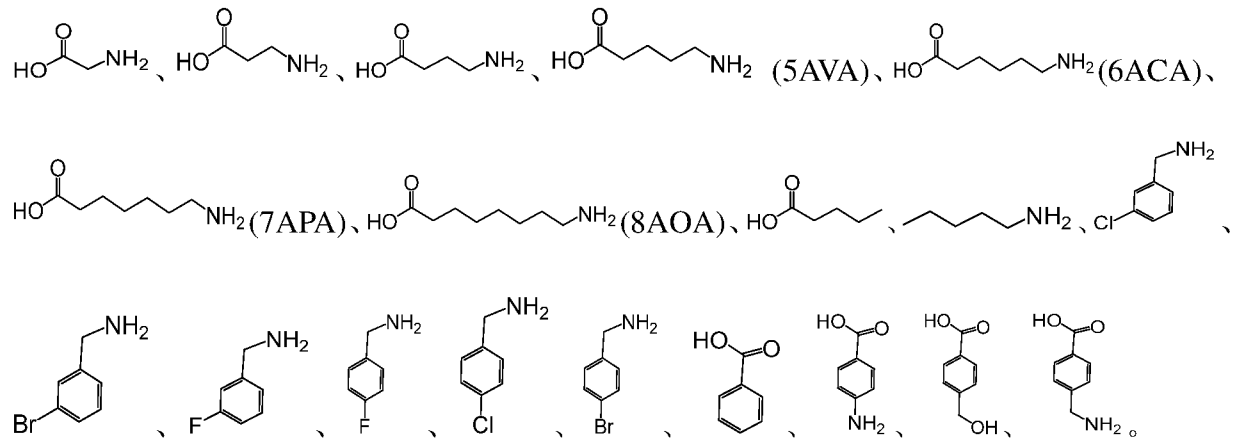
7、根据权利要求1所述的钙钛矿膜层，其特征在于，所述钙钛矿膜层形貌直接影响上层电荷传输层和电极的形貌，使其自发形成具有高低起伏的褶皱结构，其中，所形成的褶皱结构可进一步提高器件的出光效率，从而提高器件的外量子效率。

8、根据权利要求1-7任一所述钙钛矿膜层的器件，其特征在于，包括衬底、阳极、空穴传输层、所述钙钛矿膜层、电子传输层、阴极。

9、一种有效提升发光器件效率的钙钛矿膜层的制备方法，其特征在于，钙钛矿前驱体溶液中加入过量的烷基铵盐和/或带官能团的有机分子与衬底薄膜结合或进行反应而自发形成有机绝缘层，膜层中的钙钛矿晶粒形成多个凸部，有机绝缘层形成在凸部之间的多个凹部。

10、 根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，由钙钛矿前驱体溶液中加入过量烷基铵盐和/或带官能团的有机分子与衬底薄膜结合或进行反应而自发形成，其中所述烷基铵盐包括 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$, $\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{X}$ ；有机分子的官能团包括-X、- NH_2 、-OH、-COOH、-CN、-NC、-SH、- PH_2 、-SCN、-CHO、- SO_3H 、- $\text{CH}(\text{O})\text{CH}$ 中的一个或多个，X 为卤素。

11、 根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，所述有机分子为下述有机分子中的任意一种或几种：



12、 根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，所述衬底薄膜为电荷传输层。

13、 根据权利要求 12 所述的制备方法，其特征在于，所述电荷传输层包括 PEDOT:PSS、PVK、TFB、PFB、Poly-TPD、F8、ZnO、 TiO_x 、 SnO_2 、 NiO_x ，以及采用氨基酸类有机物、聚胺类有机物修饰的多层薄膜。

14、 根据权利要求 13 所述的制备方法，其特征在于，所述氨基酸类有机物包括 5AVA、6ACA、7APA、8AOA，所述聚胺类有机物包括 PEI、PEIE、PEOz。

15、 根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，钙钛矿晶粒的结构通式为 ABX_3 ，其中 A 为金属阳离子或烷基铵盐，包括 Rb^+ 、 Cs^+ 、 CH_3NH_3^+ 、 $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$ 中的任意一种或者几种的组合；B 为二价金属阳离子，包括 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 中的任意一种或者几种的组合；X 为卤素阴离子，包括 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 中的任意一种或者几种的组合；钙钛矿前驱体溶液由 AX、 BX_2 和有机分子以摩尔比 1~100 : 1~100 : 0~100 溶于溶剂中配制得到，质量分数为 1%~50%。

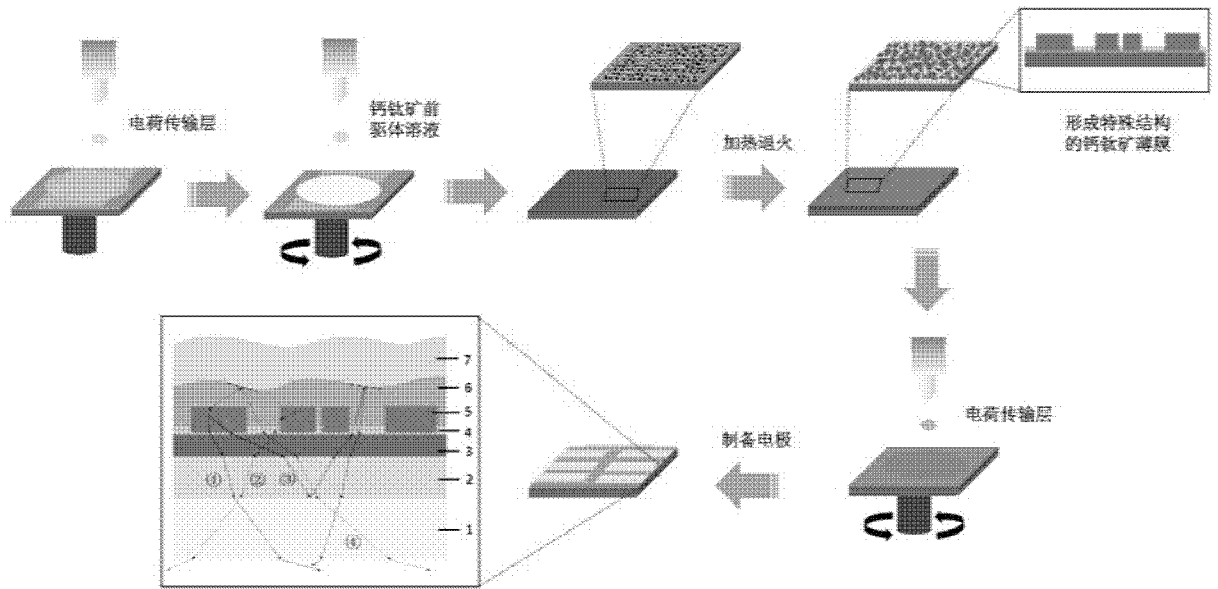


图 1

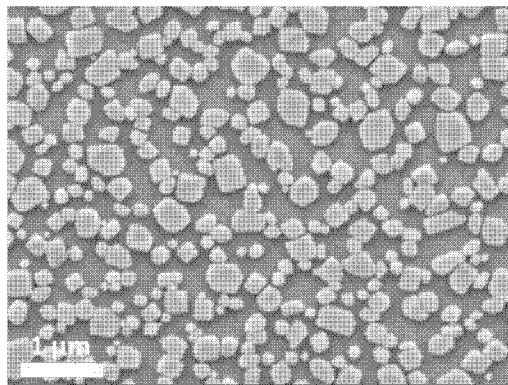


图 2

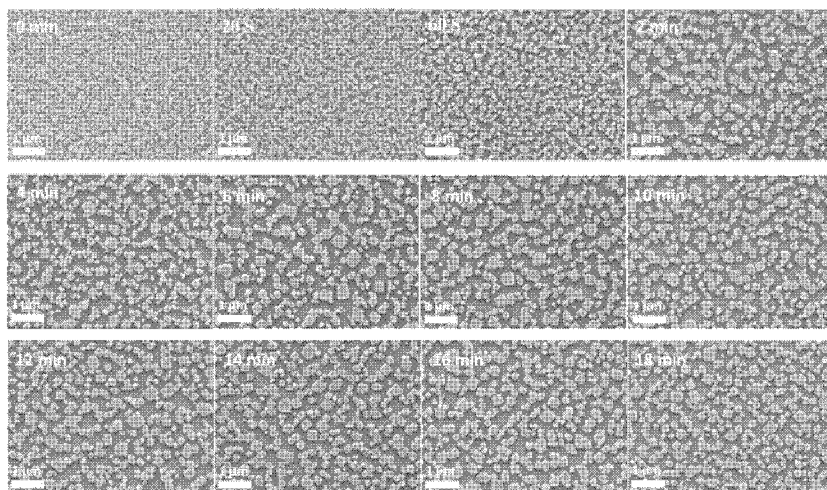


图 3

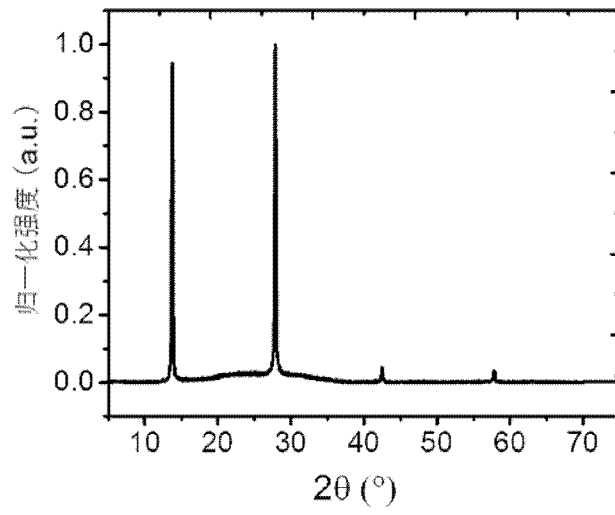


图 4

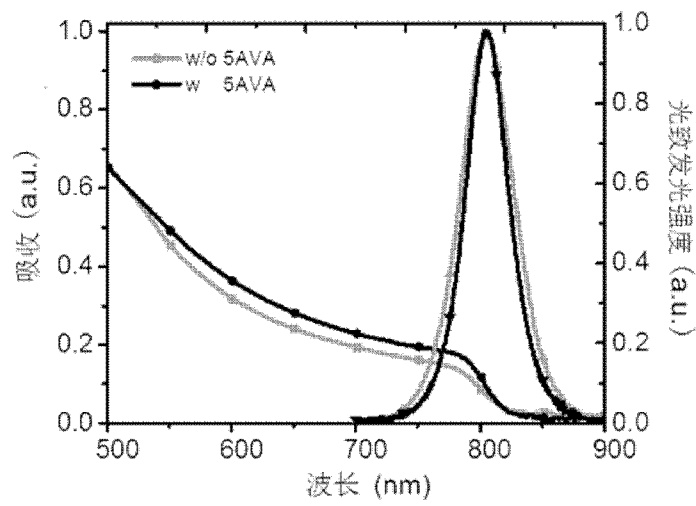


图 5

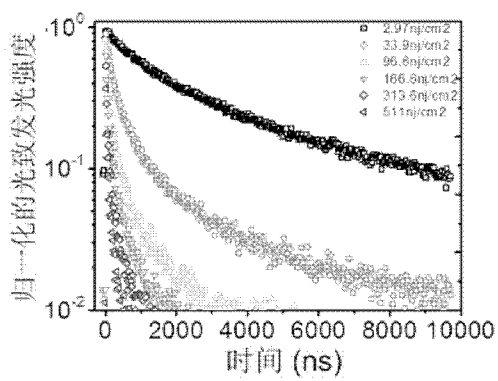


图 6

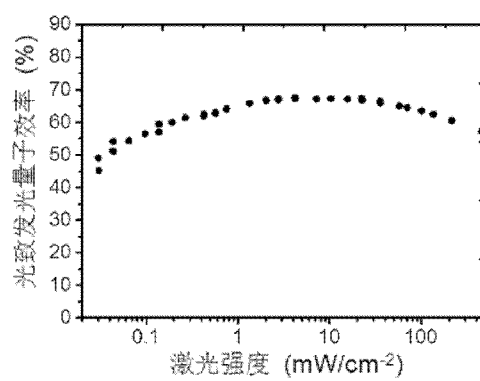


图 7

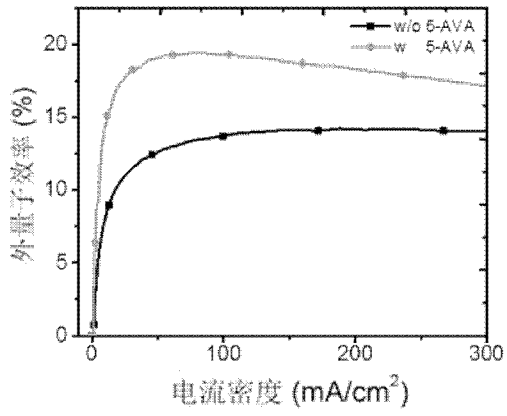


图 8

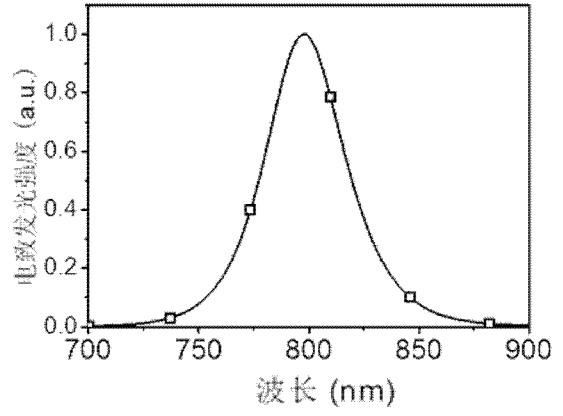


图 9

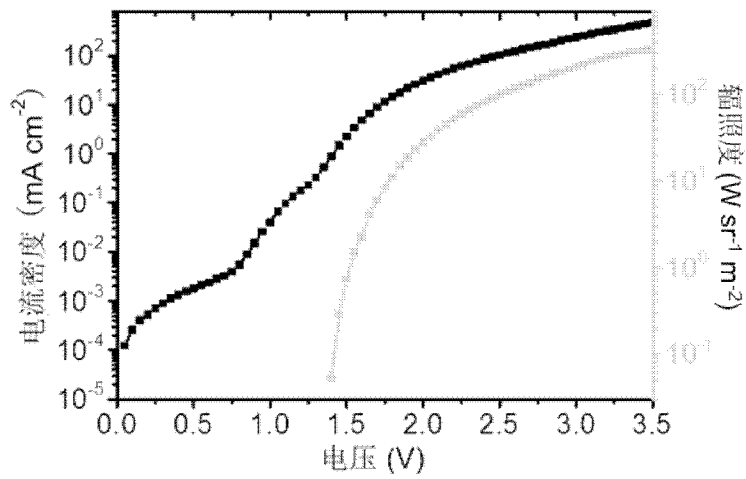


图 10

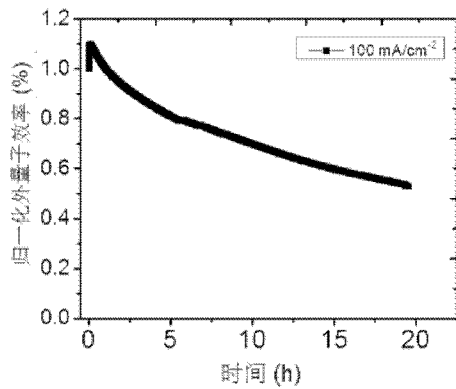


图 11

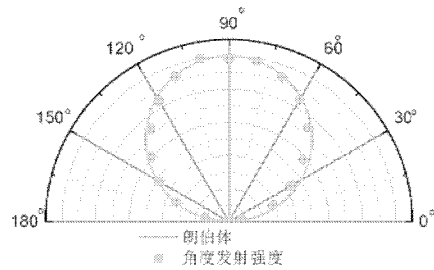


图 12

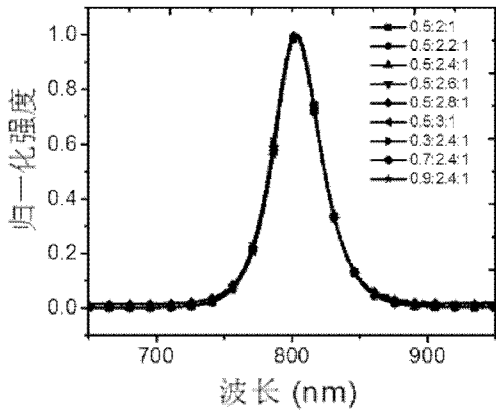


图 13

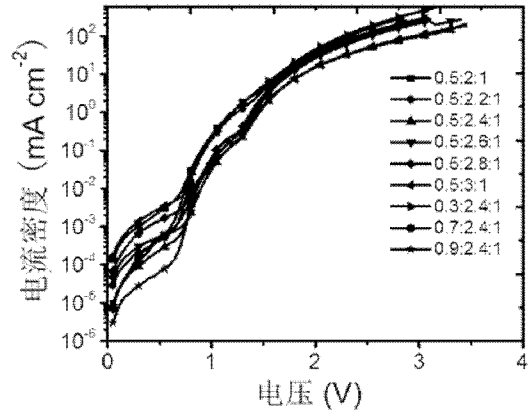


图 14

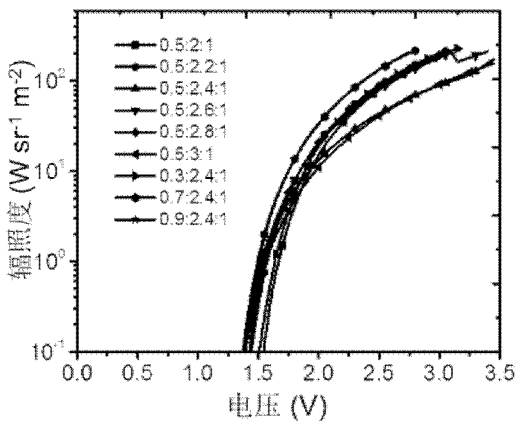


图 15

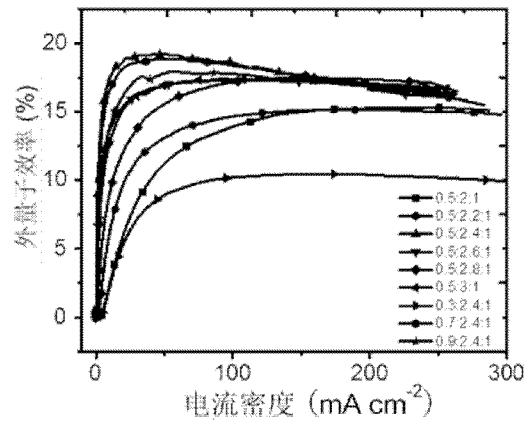


图 16

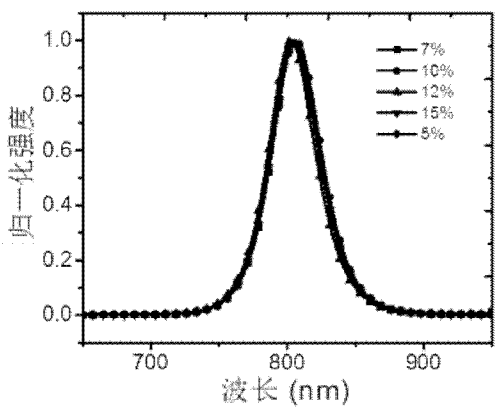


图 17

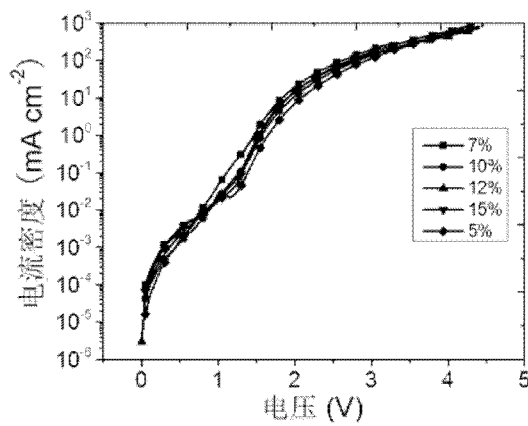


图 18

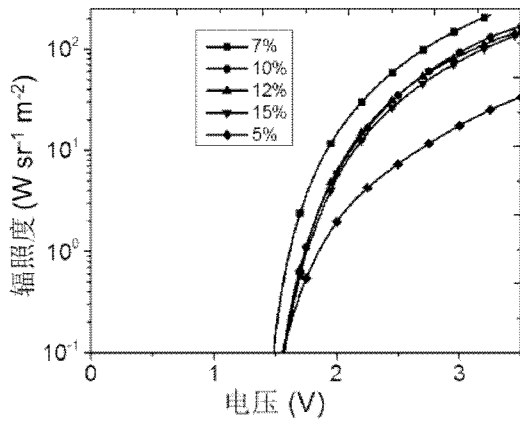


图 19

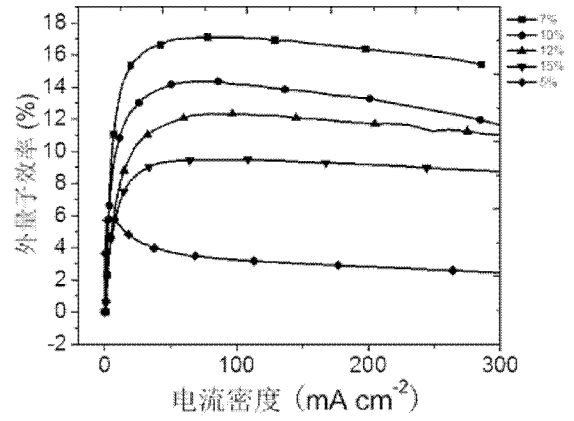


图 20

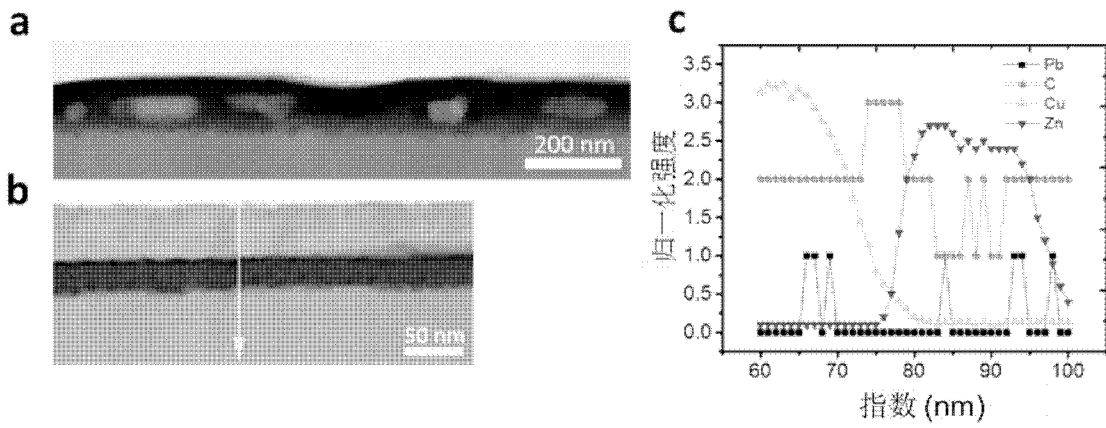


图 21

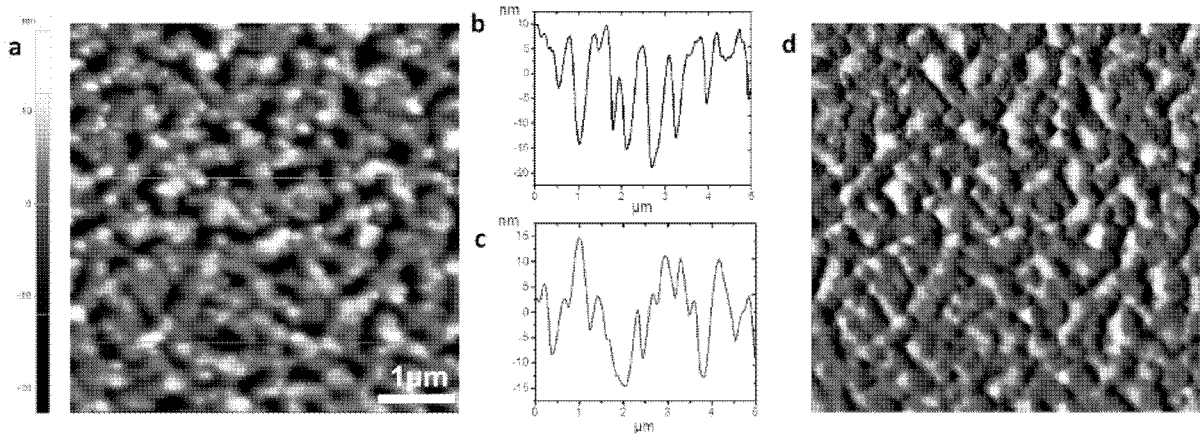


图 22

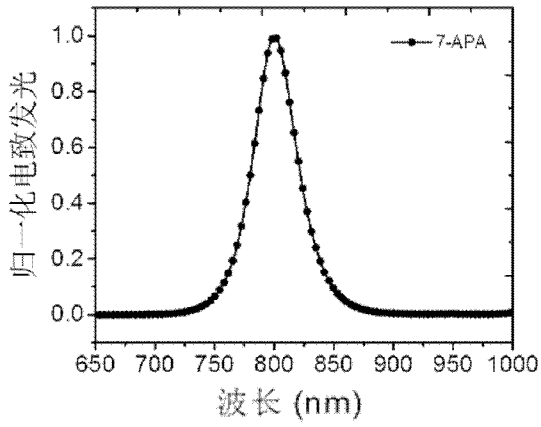


图 23

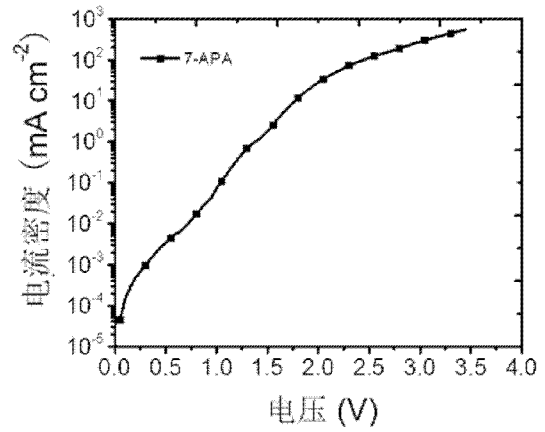


图 24

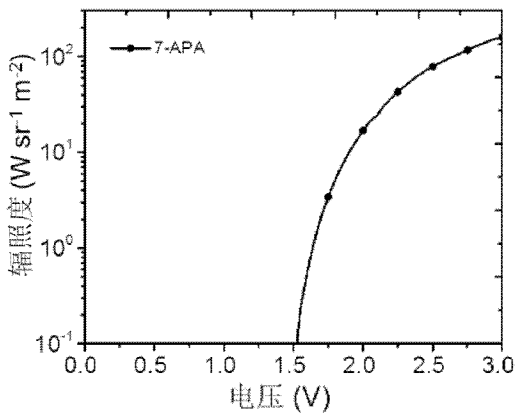


图 25

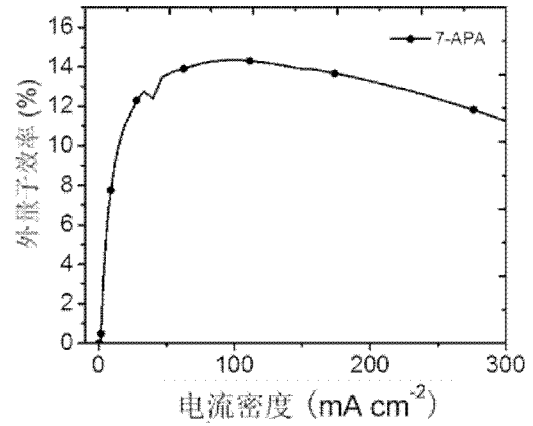


图 26

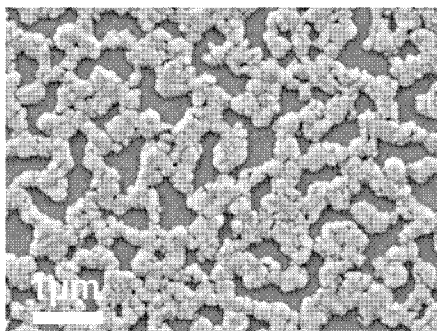


图 27

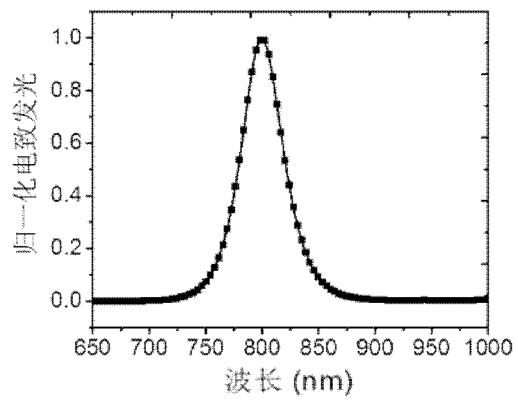


图 28

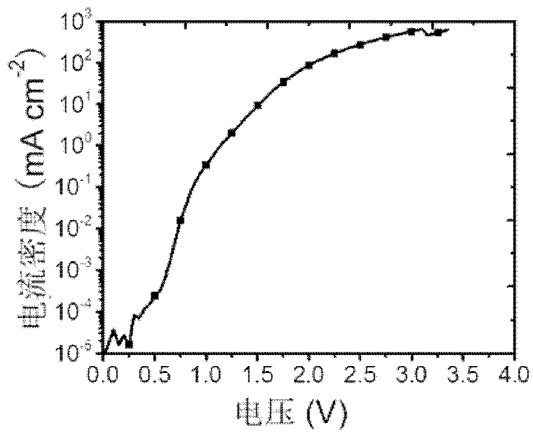


图 29

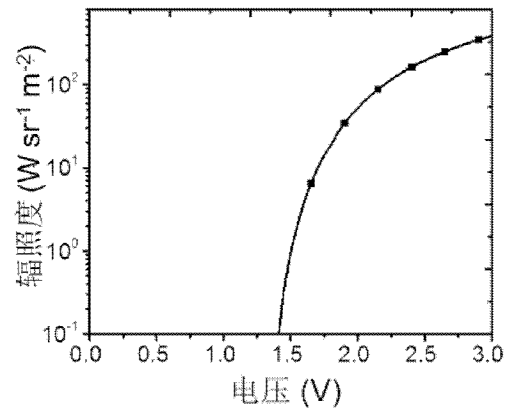


图 30

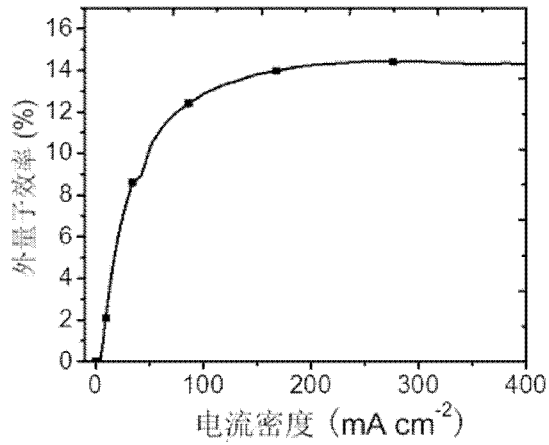


图 31

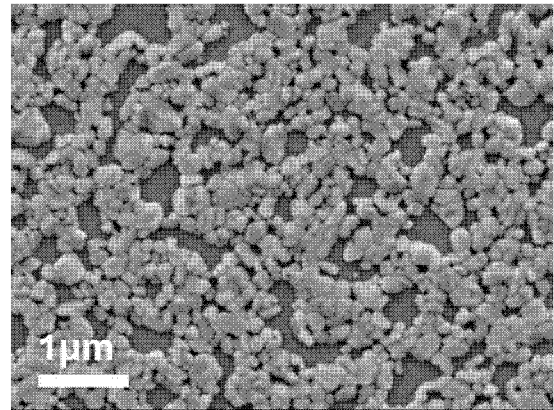


图 32

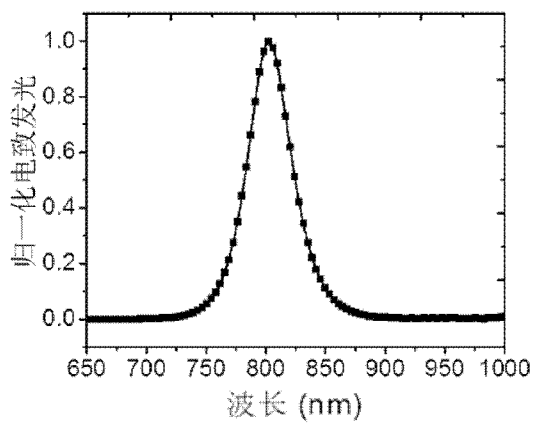


图 33

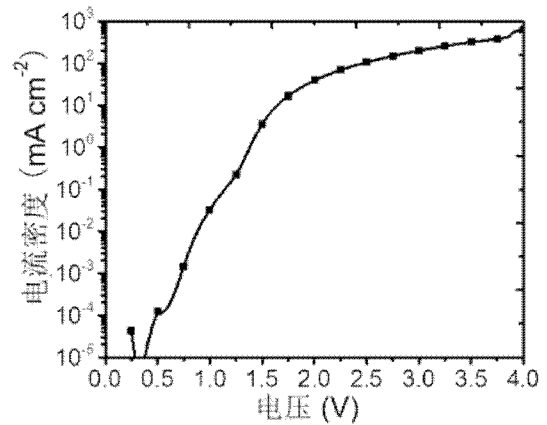


图 34

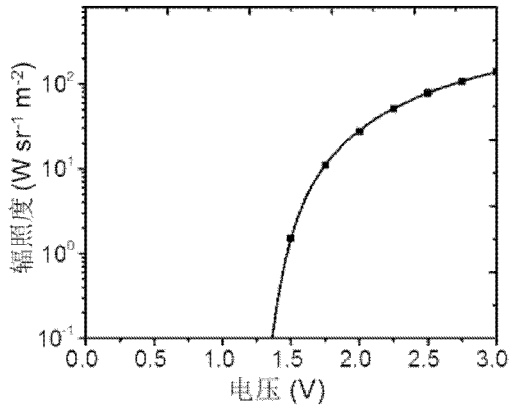


图 35

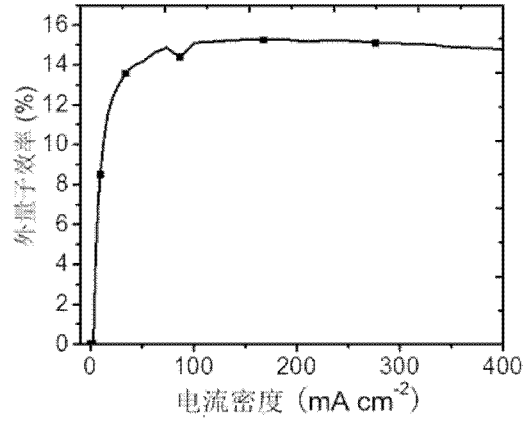


图 36

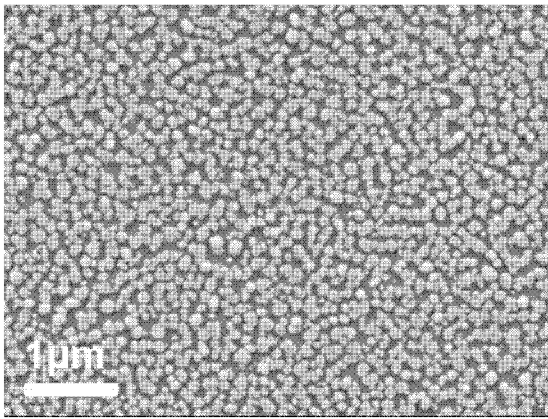


图 37

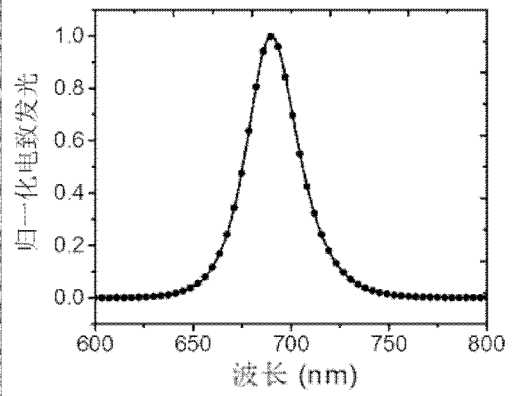


图 38

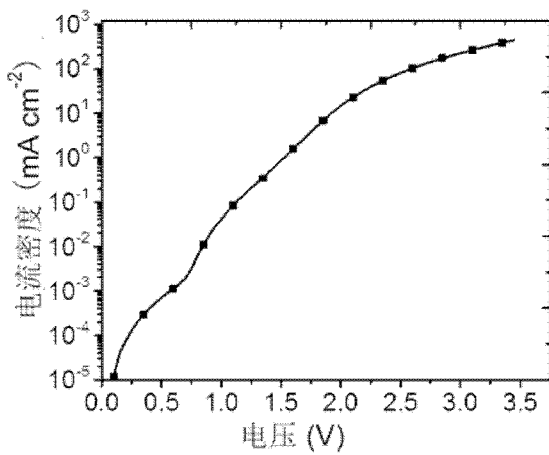


图 39

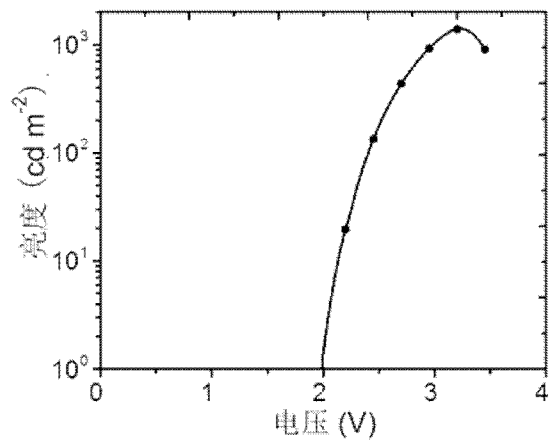


图 40

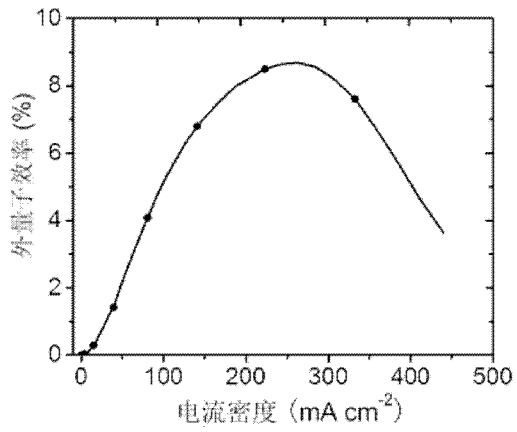


图 41

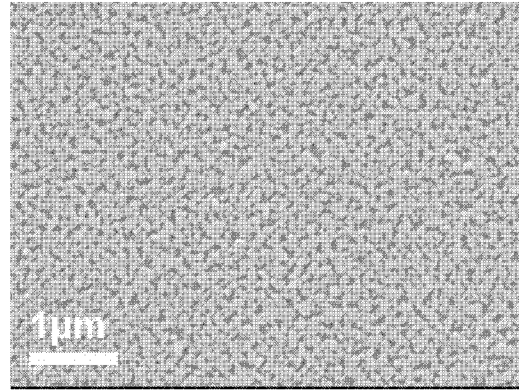


图 42

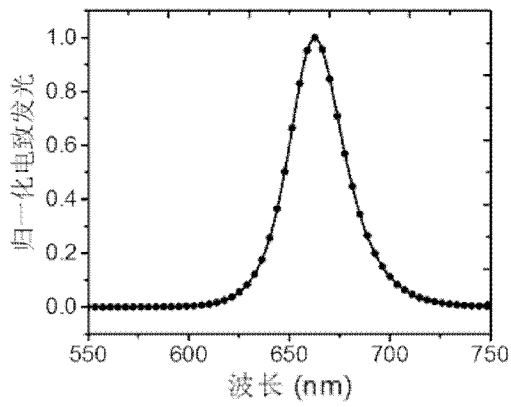


图 43

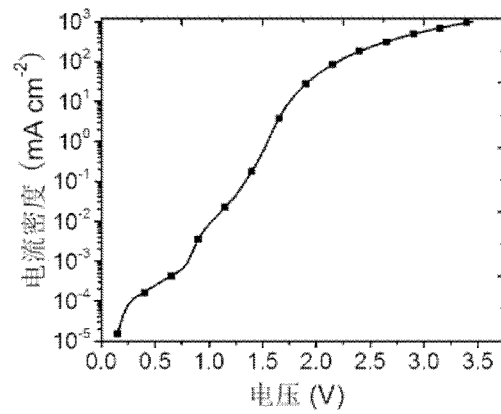


图 44

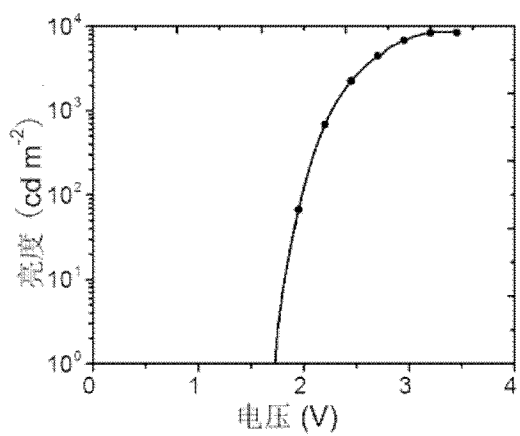


图 45

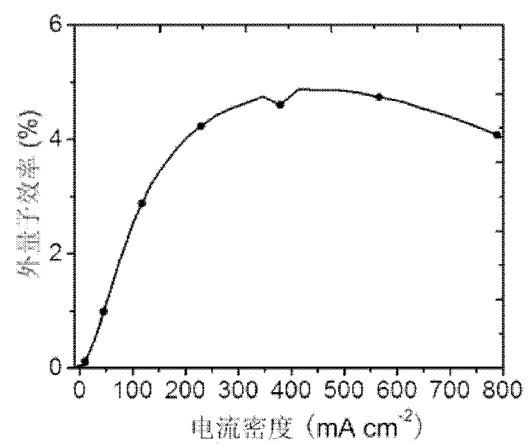


图 46

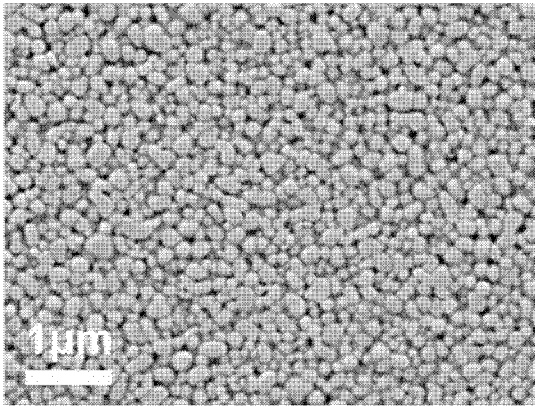


图 47

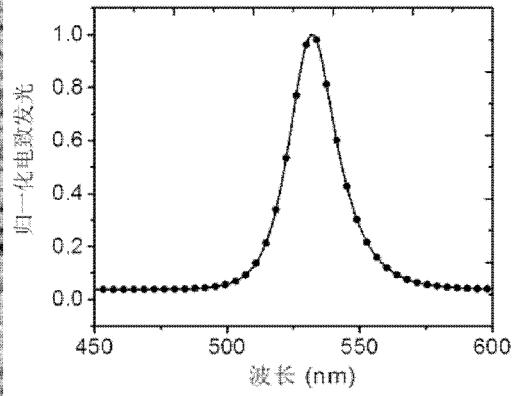


图 48

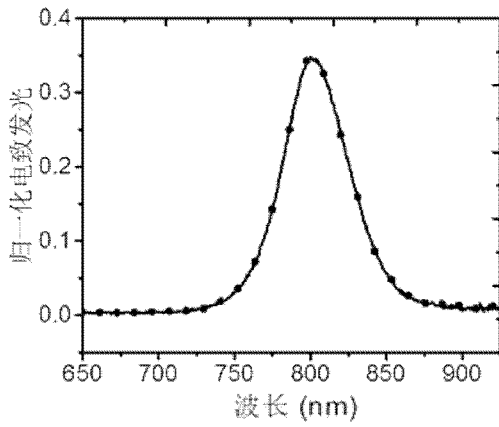


图 49

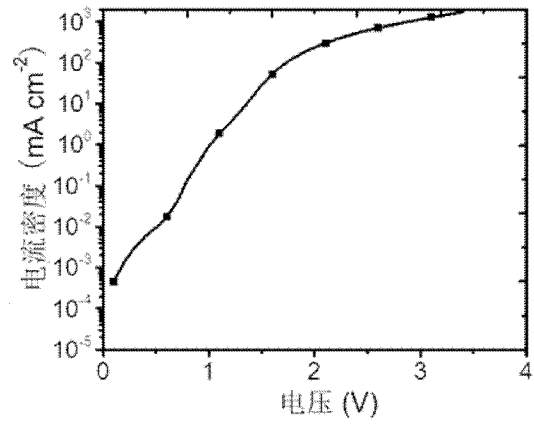


图 50

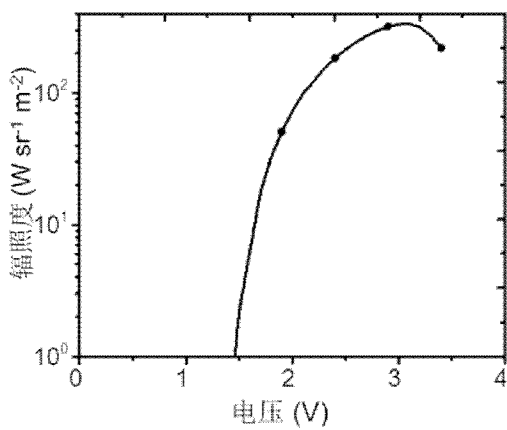


图 51

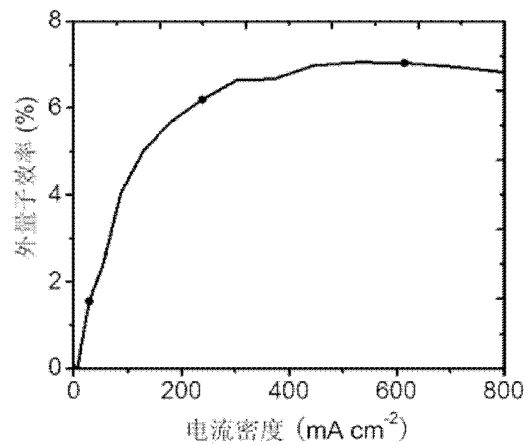


图 52

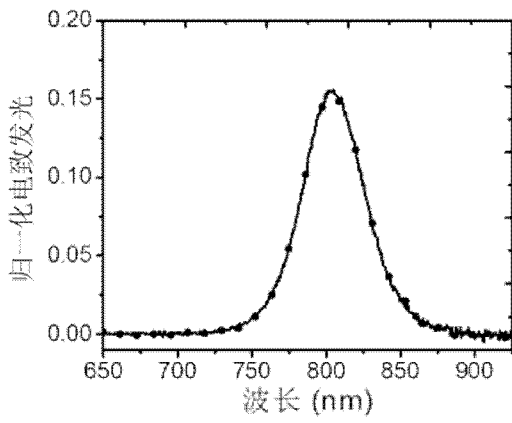


图 53

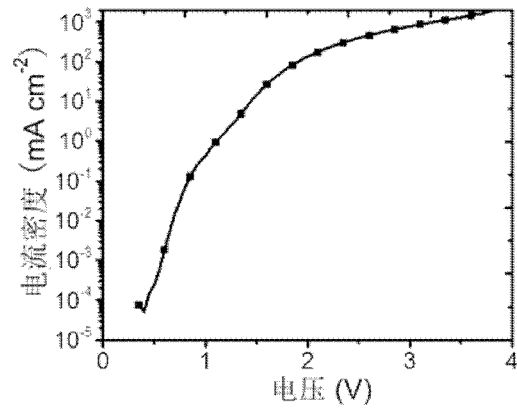


图 54

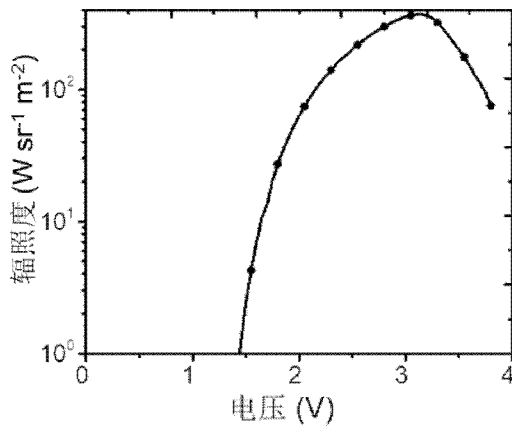


图 55

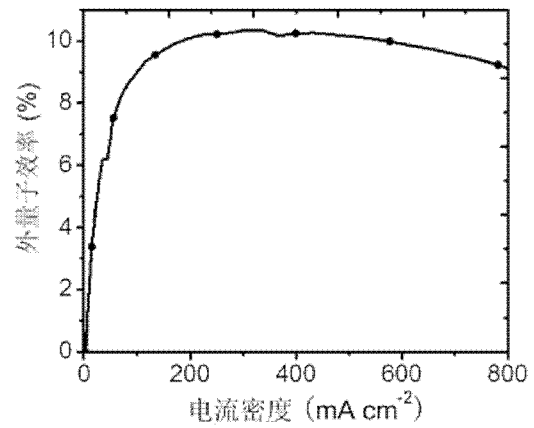


图 56

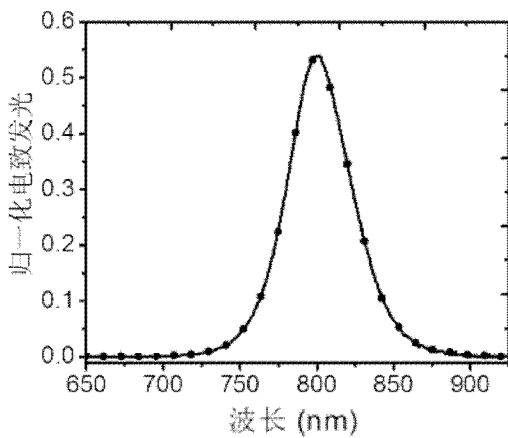


图 57

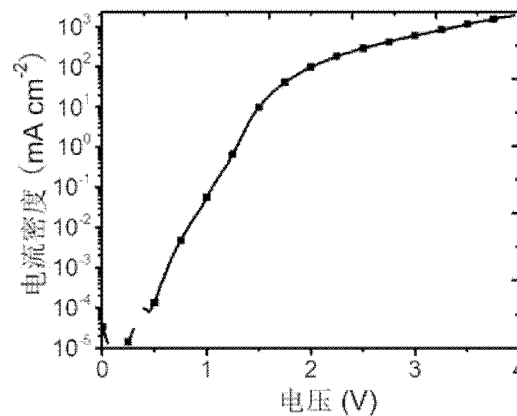


图 58

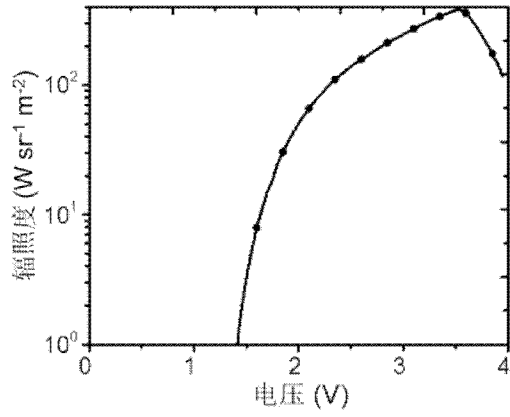


图 59

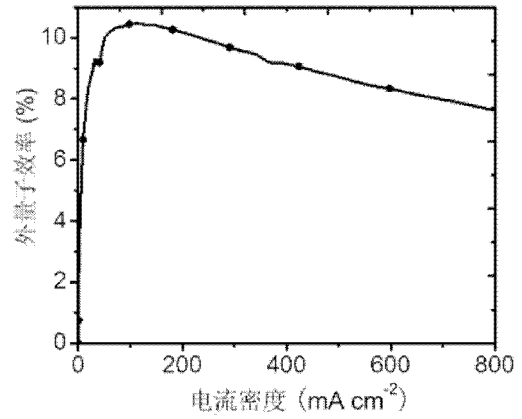


图 60

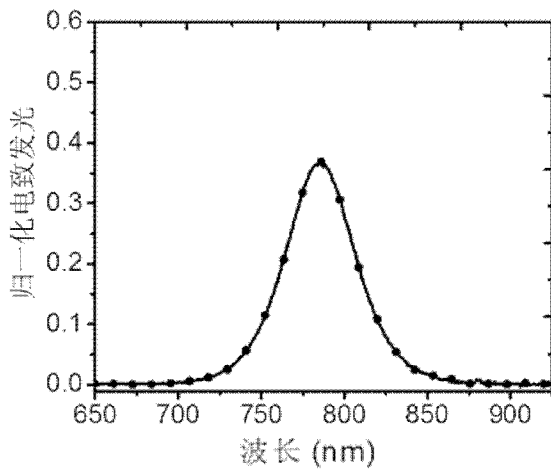


图 61

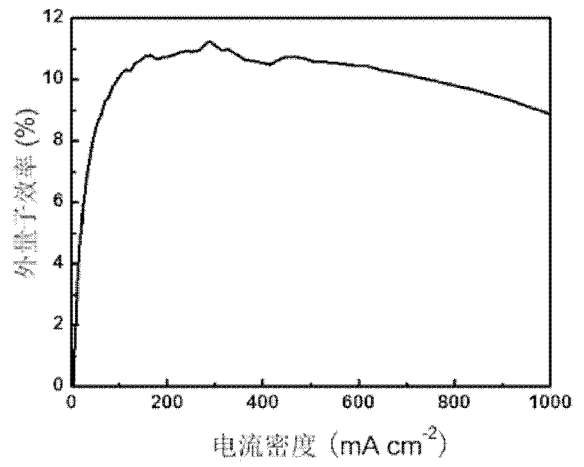


图 62

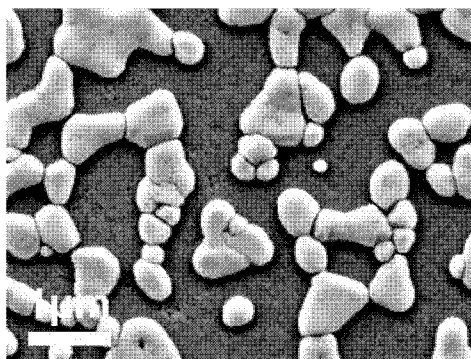


图 63

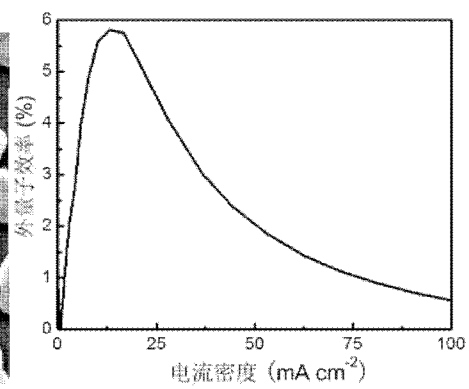


图 64

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/119317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i; H01L 51/56(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; DWPI; SIPOABS; IEEE; CNKI: 发光, 钙钛矿, 晶粒, 嵌, 有机, 绝缘, 折射, 凸, 凹, 突起, 无机, 杂化, LED, PeLED, QLED, light, emit, luminescent, perovskite, grain, embed, organic, insulate, refraction, protruding, concave, inorganic, mix

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107438907 A (CAMBRIDGE UNIVERSITY TECHNICAL SERVICES LIMITED ET AL.) 05 December 2017 (2017-12-05) description, paragraphs [0048]-[0160], and figure 1a	1-15
A	KR 20170028054 A (UNIST ULSAN NAT INST SCI & TECHNOLOGY) 13 March 2017 (2017-03-13) description, paragraphs [0032]-[0096], and figures 1-2	1-15
A	CN 102621607 A (FIRST O-LITE, INC.) 01 August 2012 (2012-08-01) entire document	1-15
A	CN 107507918 A (UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 22 December 2017 (2017-12-22) entire document	1-15
A	JP 2008227330 A (CANON KK) 25 September 2008 (2008-09-25) entire document	1-15
A	JP 2014229747 A (PECCELL TECHNOLOGIES INC.) 08 December 2014 (2014-12-08) entire document	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 March 2019

Date of mailing of the international search report

08 March 2019

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

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/119317

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107438907	A	05 December 2017	CA	2969050	A1	02 June 2016
				AU	2015352254	A1	20 July 2017
				US	2017324057	A1	09 November 2017
				GB	201421133	D0	14 January 2015
				WO	2016083783	A1	02 June 2016
				KR	20170126856	A	20 November 2017
				EP	3224877	A1	04 October 2017
				JP	2018504787	A	15 February 2018
KR	20170028054	A	13 March 2017	None			
CN	102621607	A	01 August 2012	None			
CN	107507918	A	22 December 2017	None			
JP	2008227330	A	25 September 2008	None			
JP	2014229747	A	08 December 2014	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/119317

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i; H01L 51/56(2006.01)i</p> <p>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</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01L</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS;CNTXT;DWPI;SIPOABS;IEEE;CNKI; 发光, 钙钛矿, 晶粒, 嵌, 有机, 绝缘, 折射, 凸, 凹, 突起, 无机, 杂化, LED, PeLED, QLED, light, emit, luminescent, perovskite, grain, embed, organic, insulate, refraction, protruding, concave, inorganic, mix</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 107438907 A (剑桥企业有限公司 等) 2017年 12月 5日 (2017 - 12 - 05) 说明书第[0048]-[0160]段, 图1a</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20170028054 A (UNIST ULSAN NAT INST SCI & TECHNOLOGY) 2017年 3月 13日 (2017 - 03 - 13) 说明书第[0032]-[0096]段, 图1-2</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102621607 A (南京第壹有机光电有限公司) 2012年 8月 1日 (2012 - 08 - 01) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107507918 A (电子科技大学) 2017年 12月 22日 (2017 - 12 - 22) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008227330 A (CANON KK) 2008年 9月 25日 (2008 - 09 - 25) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014229747 A (PECCELL TECHNOLOGIES INC) 2014年 12月 8日 (2014 - 12 - 08) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 107438907 A (剑桥企业有限公司 等) 2017年 12月 5日 (2017 - 12 - 05) 说明书第[0048]-[0160]段, 图1a	1-15	A	KR 20170028054 A (UNIST ULSAN NAT INST SCI & TECHNOLOGY) 2017年 3月 13日 (2017 - 03 - 13) 说明书第[0032]-[0096]段, 图1-2	1-15	A	CN 102621607 A (南京第壹有机光电有限公司) 2012年 8月 1日 (2012 - 08 - 01) 全文	1-15	A	CN 107507918 A (电子科技大学) 2017年 12月 22日 (2017 - 12 - 22) 全文	1-15	A	JP 2008227330 A (CANON KK) 2008年 9月 25日 (2008 - 09 - 25) 全文	1-15	A	JP 2014229747 A (PECCELL TECHNOLOGIES INC) 2014年 12月 8日 (2014 - 12 - 08) 全文	1-15
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
A	CN 107438907 A (剑桥企业有限公司 等) 2017年 12月 5日 (2017 - 12 - 05) 说明书第[0048]-[0160]段, 图1a	1-15																					
A	KR 20170028054 A (UNIST ULSAN NAT INST SCI & TECHNOLOGY) 2017年 3月 13日 (2017 - 03 - 13) 说明书第[0032]-[0096]段, 图1-2	1-15																					
A	CN 102621607 A (南京第壹有机光电有限公司) 2012年 8月 1日 (2012 - 08 - 01) 全文	1-15																					
A	CN 107507918 A (电子科技大学) 2017年 12月 22日 (2017 - 12 - 22) 全文	1-15																					
A	JP 2008227330 A (CANON KK) 2008年 9月 25日 (2008 - 09 - 25) 全文	1-15																					
A	JP 2014229747 A (PECCELL TECHNOLOGIES INC) 2014年 12月 8日 (2014 - 12 - 08) 全文	1-15																					
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																						
2019年 3月 4日	2019年 3月 8日																						
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																						
中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	杨丽丽																						
传真号 (86-10)62019451	电话号码 86-010-62089843																						

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/119317

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	107438907	A	2017年 12月 5日	CA 2969050 A1	2016年 6月 2日
				AU 2015352254 A1	2017年 7月 20日
				US 2017324057 A1	2017年 11月 9日
				GB 201421133 D0	2015年 1月 14日
				WO 2016083783 A1	2016年 6月 2日
				KR 20170126856 A	2017年 11月 20日
				EP 3224877 A1	2017年 10月 4日
				JP 2018504787 A	2018年 2月 15日
KR	20170028054	A	2017年 3月 13日	无	
CN	102621607	A	2012年 8月 1日	无	
CN	107507918	A	2017年 12月 22日	无	
JP	2008227330	A	2008年 9月 25日	无	
JP	2014229747	A	2014年 12月 8日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)