

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】令和4年10月31日(2022.10.31)

【国際公開番号】WO2020/109787

【公表番号】特表2022-511773(P2022-511773A)

【公表日】令和4年2月1日(2022.2.1)

【年通号数】公開公報(特許)2022-018

【出願番号】特願2021-529821(P2021-529821)

【国際特許分類】

H 01 L 51/44(2006.01)

H 01 L 51/46(2006.01)

H 01 L 51/40(2006.01)

10

【F I】

H 01 L 31/04 1 1 2 Z

H 01 L 31/04 1 1 2 D

H 01 L 31/04 1 6 2

H 01 L 31/04 1 6 8

H 01 L 21/368 L

20

【手続補正書】

【提出日】令和4年10月21日(2022.10.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 結晶性A/M/X材料を含む層[ここで、該結晶性A/M/X材料は、式：

30

[A]a[M]b[X]c

(式中、[A]は、1つ以上のAカチオンを含み、

[M]は、金属または半金属カチオンである1つ以上のMカチオンを含み、

[X]は、1つ以上のXアニオンを含み、

aは、1から6の数字であり、

bは、1から6の数字であり、

cは、1から18の数字である)の化合物を含む]、および

(b) 有機カチオンおよび対アニオンを含む塩であるイオン液体(ここで、該有機カチオンは、該結晶性A/M/X材料を含む層内に存在する)

を含む光電子デバイス。

40

【請求項2】

(A) 対アニオンがハロゲン化物アニオン以外であるか、または有機カチオンが非置換若しくは置換イミダゾリウムカチオン以外であり；および/または

(B) 有機カチオンが結晶性A/M/X材料内に存在し；および/または

(C) 結晶性A/M/X材料がA/M/X材料の微結晶および微結晶間の粒界を含む多結晶性A/M/X材料であり、有機カチオンが微結晶間の粒界に存在する、

請求項1に記載の光電子デバイス。

【請求項3】

光電子デバイスが電荷輸送材料を含む層をさらに含み、結晶性A/M/X材料を含む層が電荷輸送材料を含む層上に配置されており；好ましくは

50

(A) 電荷輸送材料が正孔輸送(p 型) 材料であり、任意に正孔輸送材料が固体状態の無機正孔輸送材料または有機正孔輸送(p 型) 材料であり、好ましくは正孔輸送材料が固体状態の無機正孔輸送材料であり、固体状態の無機正孔輸送材料がニッケル、バナジウム、銅またはモリブデンの酸化物を含み、特に好ましくは固体状態の無機正孔輸送材料が酸化ニッケルを含み；および / または

(B) 対アニオンが (a) 結晶性 A / M / X 材料を含む層内、(b) 結晶性 A / M / X 材料を含む層と電荷輸送材料を含む層との間、および / または (c) 電荷輸送材料を含む層内に存在し；および / または

(C) 対アニオンの一部または全てが (b) 結晶性 A / M / X 材料を含む層と電荷輸送材料を含む層との間および (c) 電荷輸送材料を含む層内に存在し；および / または

(D) 対アニオンの一部または全てが (c) 電荷輸送材料を含む層内に存在する、
請求項 1 または 2 に記載の光電子デバイス。

【請求項 4】

(A) 対アニオンの一部または全てが結晶性 A / M / X 材料内に存在せず、好ましくは対アニオンの少なくとも一部が結晶性 A / M / X 材料の外面に存在し；および / または

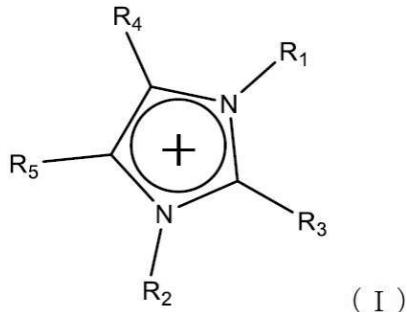
(B) 対アニオンが多原子アニオンであり、好ましくは多原子アニオンが非配位性アニオンであり；および / または

(C) 対アニオンがホウ酸アニオンであり、好ましくは対アニオンが BF_4^- である、
前述の請求項のいずれか 1 項に記載の光電子デバイス。

【請求項 5】

有機カチオンが非置換または置換イミダゾリウムカチオンであり、好ましくは非置換または置換イミダゾリウムカチオンが式 I :

【化 1】



[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 のそれぞれは、水素、非置換または置換 C_{1-10} アルキル、非置換または置換 C_{2-10} アルケニル、非置換または置換 C_{2-10} アルキニル、非置換または置換 C_{6-12} アリール、非置換または置換 C_{3-10} シクロアルキル、非置換または置換 C_{3-10} シクロアルケニル、アミノ、非置換または置換 (C_{1-6} アルキル) アミノおよび非置換または置換ジ (C_{1-6} アルキル) アミノから独立して選択され；

好ましくは R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 のそれぞれは、水素、非置換または置換 C_{1-10} アルキル、非置換 C_{2-10} アルケニル、非置換 C_{2-10} アルキニル、非置換 C_{6-12} アリール、非置換 C_{3-10} シクロアルキル、非置換 C_{3-10} シクロアルケニル、アミノ、非置換 (C_{1-6} アルキル) アミノおよび非置換ジ (C_{1-6} アルキル) アミノから独立して選択され；

より好ましくは R_3 、 R_4 および R_5 は、水素であり、 R_1 および R_2 のそれぞれは、非置換 C_{1-10} アルキルおよびフェニル基で置換された C_{1-10} アルキルから独立して選択される]

のイミダゾリウムカチオンであり；好ましくは有機カチオンが式 I のイミダゾリウムカチオンであり、対アニオンが BF_4^- であり、より好ましくは有機カチオンが 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムであり、対アニオンが BF_4^- である、前述の請求項のいずれか 1 項に記載の光電子デバイス。

10

20

30

40

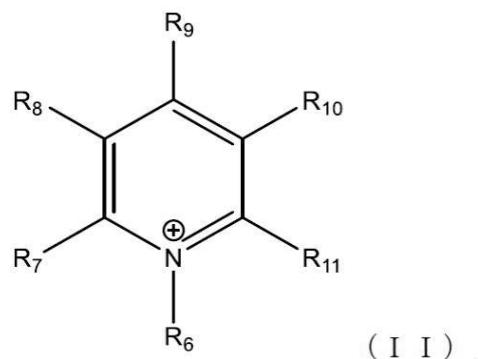
50

【請求項 6】

有機カチオンが非置換または置換イミダゾリウムカチオン以外であり；好ましくは有機カチオンが、非置換若しくは置換ピリジニウムカチオン、非置換若しくは置換ピペリジニウムカチオン、または非置換若しくは置換ピロリジニウムカチオンであり、より好ましくは

(A) 非置換若しくは置換ピリジニウムカチオンが式II：

【化2】



10

[式中、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀およびR₁₁のそれぞれは、水素、非置換または置換C₁-C₁₀アルキル、非置換または置換C₂-C₁₀アルケニル、非置換または置換C₂-C₁₀アルキニル、非置換または置換C₆-C₁₂アリール、非置換または置換C₃-C₁₀シクロアルキル、非置換または置換C₃-C₁₀シクロアルケニル、アミノ、非置換または置換(C₁-C₆アルキル)アミノおよび非置換または置換ジ(C₁-C₆アルキル)アミノから独立して選択され；

20

好ましくはR₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀およびR₁₁のそれぞれは、水素、非置換または置換C₁-C₁₀アルキル、非置換C₂-C₁₀アルケニル、非置換C₂-C₁₀アルキニル、非置換C₆-C₁₂アリール、非置換C₃-C₁₀シクロアルキル、非置換C₃-C₁₀シクロアルケニル、アミノ、非置換(C₁-C₆アルキル)アミノおよび非置換ジ(C₁-C₆アルキル)アミノから独立して選択され；

20

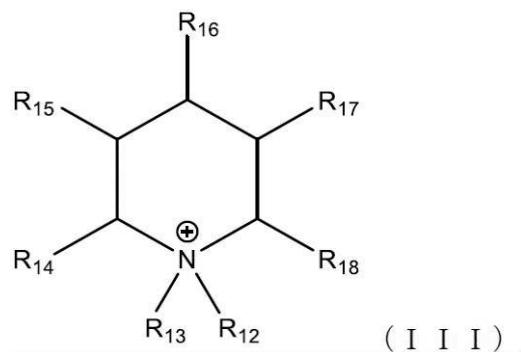
より好ましくはR₇、R₈、R₁₀およびR₁₁は、水素であり、R₆およびR₉のそれぞれは、非置換C₁-C₁₀アルキルおよびフェニル基で置換されたC₁-C₁₀アルキルから独立して選択される]

30

のピリジニウムカチオンであり；

(B) 非置換若しくは置換ピペリジニウムカチオンが式III：

【化3】



40

[式中、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇およびR₁₈のそれぞれは、水素、非置換または置換C₁-C₁₀アルキル、非置換または置換C₂-C₁₀アルケニル、非置換または置換C₂-C₁₀アルキニル、非置換または置換C₆-C₁₂アリール、非置換または置換C₃-C₁₀シクロアルキル、非置換または置換C₃-C₁₀シクロアルケニル、アミノ、非置換または置換(C₁-C₆アルキル)アミノおよび非置換または置換ジ(C₁-C₆アルキル)アミノから独立して選択され；

50

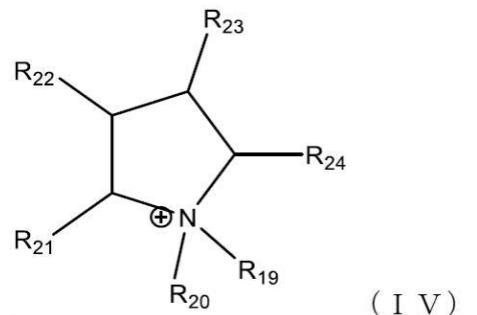
好ましくは R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} および R_{18} のそれぞれは、水素、非置換または置換 C_{1-10} アルキル、非置換 C_{2-10} アルケニル、非置換 C_{2-10} アルキニル、非置換 C_{6-12} アリール、非置換 C_{3-10} シクロアルキル、非置換 C_{3-10} シクロアルケニル、アミノ、非置換 (C_{1-6} アルキル) アミノおよび非置換ジ (C_{1-6} アルキル) アミノから独立して選択され；

より好ましくは R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} および R_{18} は、水素であり、 R_{12} および R_{13} のそれぞれは、非置換 C_{1-10} アルキルおよびフェニル基で置換された C_{1-10} アルキルから独立して選択される】

のピペリジニウムカチオンであり；および / または

(C) 非置換若しくは置換ピロリジニウムカチオンが式IV：

【化4】



10

20

【式中、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} および R_{24} のそれぞれは、水素、非置換または置換 C_{1-10} アルキル、非置換または置換 C_{2-10} アルケニル、非置換または置換 C_{2-10} アルキニル、非置換または置換 C_{6-12} アリール、非置換または置換 C_{3-10} シクロアルキル、非置換または置換 C_{3-10} シクロアルケニル、アミノ、非置換または置換 (C_{1-6} アルキル) アミノおよび非置換または置換ジ (C_{1-6} アルキル) アミノから独立して選択され；

好ましくは R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} および R_{24} のそれぞれは、水素、非置換または置換 C_{1-10} アルキル、非置換 C_{2-10} アルケニル、非置換 C_{2-10} アルキニル、非置換 C_{6-12} アリール、非置換 C_{3-10} シクロアルキル、非置換 C_{3-10} シクロアルケニル、アミノ、非置換 (C_{1-6} アルキル) アミノおよび非置換ジ (C_{1-6} アルキル) アミノから独立して選択され；

30

より好ましくは R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} および R_{24} は、水素であり、 R_{19} および R_{20} のそれぞれは、非置換 C_{1-10} アルキルおよびフェニル基で置換された C_{1-10} アルキルから独立して選択される】

のピロリジニウムカチオンであり；

好ましくは対アニオンが

a) ハロゲン化物アニオン；または

b) 多原子アニオン

であり、好ましくは多原子アニオンが非配位性アニオンであり、より好ましくは対アニオンがホウ酸アニオン、任意に BF_4^- である、請求項1から4のいずれか1項に記載の光電子デバイス。

40

【請求項7】

(A) イオン液体が結晶性 $A/M/X$ 中の1つ以上の金属または半金属カチオン M のモル数に対して1.0モル%未満の量で存在し、好ましくはイオン液体が結晶性 $A/M/X$ 材料中の1つ以上の金属または半金属カチオン M のモル数に対して0.1モル%から0.9モル%、より好ましくは0.2モル%から0.8モル%、0.2モル%から0.7モル%若しくは0.5モル%未満、または例えば0.2モル%から0.5モル%の量で存在し；および / または

(B) 式 $[A]_a [M]_b [X]_c$ の化合物が式 $[A] [M] [X]_3$ の化合物であり、 $[A]$ 、 $[M]$ および $[X]$ が請求項1で定義されているとおりであり；および / または

50

(C) 前記1つ以上のAカチオンがモノカチオンであり、前記1つ以上のMカチオンがジカチオンであり、前記1つ以上のXアニオンが1つ以上のハロゲン化物アニオンであり；および／または

(D) [A]が2つ以上の異なるAカチオンを含み、好ましくは[A]が C_s^+ およびホルムアミジニウムを含み；および／または

(E) 各Aカチオンがアルカリ金属カチオン；式[R₁R₂R₃R₄N]⁺（式中、R₁、R₂、R₃、R₄のそれぞれは、水素、非置換または置換C₁₋₂₀アルキル、および非置換または置換C₆₋₁₂アリールから独立して選択され、R₁、R₂、R₃およびR₄の少なくとも1つは水素でない）のカチオン；

式[R₅R₆N=C₁₋₂₀R₇R₈]⁺（式中、R₅、R₆、R₇およびR₈のそれぞれは、水素、非置換または置換C₁₋₂₀アルキル、および非置換または置換C₆₋₁₂アリールから独立して選択される）；並びにC₁₋₁₀アルキルアンモニウム、C₂₋₁₀アルケニルアンモニウム、C₁₋₁₀アルキルイミニウム、C₃₋₁₀シクロアルキルアンモニウムおよびC₃₋₁₀シクロアルキルイミニウム（これらのそれぞれは、非置換またはアミノ、C₁₋₆アルキルアミノ、イミノ、C₁₋₆アルキルイミノ、C₁₋₆アルキル、C₂₋₆アルケニル、C₃₋₆シクロアルキルおよびC₆₋₁₂アリールから選択される1つ以上の置換基で置換されている）から選択され；

好ましくは、各Aカチオンが C_s^+ 、R_b⁺、メチルアンモニウム、エチルアンモニウム、プロピルアンモニウム、ブチルアンモニウム、ペンチルアンモニウム、ヘキシリルアンモニウム、セブチルアンモニウム、オクチルアンモニウム、ホルムアミジニウムおよびグアニジニウムから選択され；および／または

(F) [X]が2つ以上の異なるXアニオンを含み、

好ましくは該2つ以上の異なるXアニオンが2つ以上の異なるハロゲン化物アニオンであり；および／または

(G) 各金属または半金属Mカチオンが Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Yb^{2+} および Eu^{2+} 、好ましくは Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ge^{2+} 、および Ni^{2+} から選択される；好ましくは Sn^{2+} および Pb^{2+} ；特に好ましくは Pb^{2+} であり；および／または

(H) [A]が少なくとも2つの異なるAカチオンを含み、[X]が少なくとも2つの異なるXアニオンを含み、任意に[A]が少なくとも3つの異なるAカチオンを含み、[X]が少なくとも2つの異なるXアニオンを含み；および／または

(I) 請求項3で定義される正孔輸送（p型）材料を含む層を含み、結晶性A/M/X材料を含む層が、正孔輸送材料を含む層上に配置され、光電子デバイスがさらに透明な導電性酸化物を含む第1の電極（ここで、該正孔輸送材料を含む層は、結晶性A/M/X材料を含む層と第1の電極との間に配置されている）；

電子輸送（n型）材料を含む層；および

元素形態の金属を含む第2の電極（ここで、該電子輸送材料を含む層は、結晶性A/M/X材料を含む層と第2の電極との間に配置されている）

を含み；および／または

(J) デバイスが太陽光発電デバイスまたは発光デバイスであり、好ましくは該太陽光発電デバイスが正-真性-負（p-i-n）平面ヘテロ接合太陽光発電デバイスである、前述の請求項のいずれか1項に記載の光電子デバイス。

【請求項8】

結晶性A/M/X材料のイオン液体修飾膜を製造する方法であって、ここで、該結晶性A/M/X材料は、式：

[A]_a[M]_b[X]_c

（式中、[A]は、1つ以上のAカチオンを含み、

[M]は、金属または半金属カチオンである1つ以上のMカチオンを含み、

[X]は、1つ以上のXアニオンを含み、

10

20

30

40

50

ここで

a は、1 から 6 の数字であり、

b は、1 から 6 の数字であり、

c は、1 から 18 の数字である) の化合物を含み、

該方法は、膜形成溶液を基板上に配置することを含む(ここで、該膜形成溶液は、溶媒、該1つ以上のAカチオン、該1つ以上のMカチオン、該1つ以上のXアニオン、およびイオン液体を含み、該イオン液体は、有機カチオンおよび対アニオンを含む)、前記方法。

【請求項9】

(A) イオン液体が溶液中の1つ以上のMカチオンのモル数に対して2.5モル%以下の量で、

好ましくは0.01から5モル%、または0.02から2.5モル%の量で、

より好ましくは、0.05から2.0モル%の量で、および

さらにより好ましくは、溶液中の1つ以上のMカチオンのモル数に対して0.1から1.5モル%の量で膜形成溶液中に存在するか; または

(B) イオン液体が溶液中の1つ以上のMカチオンのモル数に対して1.0モル%未満の量で膜形成溶液中に存在する、

好ましくはイオン液体が溶液中の1つ以上のMカチオンのモル数に対して0.1モル%から0.9モル%、

より好ましくは0.2モル%から0.8モル%、0.2モル%から0.7モル%若しくは0.5モル%未満、または例えば0.2モル%から0.5モル%の量で存在する、

請求項8に記載の方法。

【請求項10】

結晶性A/M/X材料のイオン液体修飾膜を製造する方法であって、ここで、その結晶性A/M/X材料は、式:

[A]_a[M]_b[X]_c

(式中、[A]は、1つ以上のAカチオンを含み、

[M]は、金属または半金属カチオンである1つ以上のMカチオンを含み、

[X]は、1つ以上のXアニオンを含み、

ここで

a は、1 から 6 の数字であり、

b は、1 から 6 の数字であり、

c は、1 から 18 の数字である) の化合物を含み、

該方法は、

(a) 基板上に第1の溶液を配置し、ここで該第1の溶液が溶媒および1つ以上のMカチオンを含み、任意に該溶媒を除去して、処理された基板を生成すること;

(b) 該処理された基板を、溶媒および1つ以上のAカチオンを含む第2の溶液または1つ以上のAカチオンを含む蒸気と接触させること(ここで: 1つ以上のXアニオンは、(i)ステップ(a)で使用される該第1の溶液、および(iii)ステップ(b)で使用される該第2の溶液または蒸気の一方または両方に存在し;

ステップ(a)で使用される該第1の溶液は、イオン液体をさらに含むか、またはステップ(b)は、該処理された基板をイオン液体と接触させることをさらに含み、ここで、該イオン液体は、有機カチオンおよび対アニオンを含む)を含む、前記方法。

【請求項11】

(A) ステップ(a)で使用される第1の溶液がイオン液体をさらに含むか; または

(B) ステップ(b)が処理された基板をイオン液体と接触させることをさらに含み;

好ましくはステップ(b)が:

1) 処理された基板を前記第2の溶液と接触させることを含み、該第2の溶液がイオン液体をさらに含むか; または

2) 処理された基板を、1つ以上のAカチオンを含む前記蒸気およびイオン液体を含む蒸気と接触させることを含み、任意に、ステップ(b)が

10

20

30

40

50

b 1) 該 1 つ以上の A カチオンおよび該イオン液体を含む 1 つまたは複数の組成物を気化させること、および

b 2) 得られた蒸気を該処理された基板上に堆積させることを含む、

請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

(A) 基板をアニーリングすることをさらに含み、および / または

(B) イオン液体および結晶性 A / M / X 材料が請求項 2 から 7 のいずれか 1 項でさらに定義されているとおりであり、および / または

(C) 基板が第 1 の電極上に任意に配置されている第 1 の電荷輸送材料を含み、その第 1 の電荷輸送材料は、好ましくは正孔輸送 (p 型) 材料であり、該第 1 の電極は、好ましくは透明電極である、請求項 8 から 1 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 1 3】

結晶性 A / M / X 材料のイオン液体修飾膜を製造する方法であって、ここで、該結晶性 A / M / X 材料は、式 :

[A] a [M] b [X] c

(式中、 [A] は、 1 つ以上の A カチオンを含み、

[M] は、金属または半金属カチオンである 1 つ以上の M カチオンを含み、

[X] は、 1 つ以上の X アニオンを含み、

a は、 1 から 6 の数字であり、

b は、 1 から 6 の数字であり、

c は、 1 から 1 8 の数字である) の化合物を含み、その方法は、該結晶性 A / M / X 材料の膜を、有機カチオンおよび対アニオンを含む塩であるイオン液体で処理することを含む、前記方法。

20

【請求項 1 4】

イオン液体および結晶性 A / M / X 材料が請求項 2 から 7 のいずれか 1 項でさらに定義されているとおりであり、および / または

結晶性 A / M / X 材料の膜が基板上に配置されており、

好ましくは基板が請求項 1 2 (C) で定義されているとおりである、請求項 1 3 に記載の方法。

30

【請求項 1 5】

光電子デバイスを製造する方法であって、基板上に、結晶 A / M / X 材料のイオン液体修飾膜を、請求項 8 から 1 4 のいずれか 1 項で定義される方法によって製造することを含み、

好ましくは基板が透明電極である第 1 の電極上に配置された第 1 の電荷輸送材料を含み、任意に

結晶性 A / M / X 材料のイオン液体修飾膜上に第 2 の電荷輸送材料を配置すること、および

該第 2 の電荷輸送材料上に第 2 の電極を配置すること

「ここで、該第 1 の電荷輸送材料は、正孔輸送 (p 型) 材料であり、該第 2 の電荷輸送材料は、電子輸送 (n 型) 材料であるか、または該第 1 の電荷輸送材料は、電子輸送 (n 型) 材料であり、該第 2 の電荷輸送材料は、正孔輸送 (p 型) 材料であり、

好ましくは該第 1 の電極は、透明な導電性酸化物を含み、該第 2 の電極は、元素金属を含む」

をさらに含む、前記方法。

【請求項 1 6】

請求項 8 から 1 4 のいずれか 1 項で定義される方法によって得ることができる、結晶性 A / M / X 材料のイオン液体修飾膜。

【請求項 1 7】

(a) 請求項 1 6 で定義される結晶性 A / M / X 材料のイオン液体修飾膜を含む；また

40

50

は

(b) 請求項 1_5 で定義される方法によって得ることができる、
光電子デバイス。

10

20

30

40

50