

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7005345号

(P7005345)

(45)発行日 令和4年2月4日(2022.2.4)

(24)登録日 令和4年1月7日(2022.1.7)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

H 0 5 B

33/14

B

H 0 5 B 33/28 (2006.01)

H 0 5 B

33/22

B

H 0 5 B 33/22 (2006.01)

H 0 5 B

33/22

D

H 0 5 B 33/14 (2006.01)

H 0 5 B

33/22

A

H 0 5 B 33/10 (2006.01)

H 0 5 B

33/28

請求項の数 27 (全40頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-508760(P2017-508760)

(86)(22)出願日 平成27年4月29日(2015.4.29)

(65)公表番号 特表2017-516317(P2017-516317
A)

(43)公表日 平成29年6月15日(2017.6.15)

(86)国際出願番号 PCT/EP2015/059419

(87)国際公開番号 WO2015/166006

(87)国際公開日 平成27年11月5日(2015.11.5)

審査請求日 平成30年4月26日(2018.4.26)

(31)優先権主張番号 1407606.1

(32)優先日 平成26年4月30日(2014.4.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(73)特許権者 516324342

ケンブリッジ・エンタープライズ・リミ
テッドイギリス・ケンブリッジシャー・C B 3
・O G T・チャールズ・パベージ・ロー
ド・3・ハウザー・フォーラム・ユニバ
ーシティ・オブ・ケンブリッジ

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(74)代理人 100133400

弁理士 阿部 達彦

(72)発明者 リチャード・ヘンリー・フレンド

イギリス・ケンブリッジシャー・C B 3

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エレクトロルミネセンスデバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の電荷注入層に連結された第1の電極、

第2の電荷注入層に連結された第2の電極、

第1及び第2の電荷注入層の間に設けられた、ペロブスカイト材料を含む放出ペロブスカ
イト層を含み、第1及び第2の電荷注入層のバンドギャップが、放出ペロブスカイト層のバンド
ギャップよりも大きく、前記電荷注入層又は前記放出ペロブスカイト層の少なくとも1つが半導体材料で形成され、
前記電荷注入層の少なくとも一つが、前記放出ペロブスカイト層とI型ヘテロ接合を形成
する、

固相発光デバイス。

【請求項2】

第1の電荷注入層に連結された第1の電極、

第2の電荷注入層に連結された第2の電極、

第1及び第2の電荷注入層の間に設けられた、ペロブスカイト材料を含む放出ペロブスカ
イト層を含み、前記第1の電荷注入層が正孔注入高分子電解質であり、前記第2の電荷注入層が
放出ペロブスカイト層のバンドギャップよりも大きいバンドギャップを有し、

前記電荷注入層の少なくとも一つが、前記放出ペロブスカイト層とI型ヘテロ接合を形成

する、
固相発光デバイス。

【請求項 3】

前記電荷注入層の少なくとも 1 つが、 1.5 eV から 5 eV の光学バンドギャップを有する、かつ / 又は、

前記放出ペロブスカイト層が 100 nm 未満の厚さを有する、かつ / 又は、

前記電荷注入層の少なくとも 1 つが、有機半導体材料で形成される、請求項 1 から 2 のいずれか一項に記載の固相発光デバイス。

【請求項 4】

前記第 1 の電荷注入層及び前記第 2 の電荷注入層の一方が、

正孔注入有機半導体材料であり、PEDOT:PSS、PANI（ポリアニリン）、ポリピロール、任意選択で置換されたドーブ型ポリ（エチレンジオキシチオフエン）（PEDOT）からなる群から選択される、又は、

正孔注入有機半導体材料であり、ポリフルオレン、又はスピロ-OMeTAD、又はポリカルバゾール、又は 4,4'-ビス（N-カルバゾリル）-1,1'-ビフェニルからなる群から選択される、

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の固相発光デバイス。

【請求項 5】

前記第 1 の電荷注入層及び前記第 2 の電荷注入層の一方が、

電子注入有機半導体材料であり、ポリ（フルオレン）からなる群から選択される、又は、
電子注入無機半導体材料であり、二酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化マグネシウム亜鉛（ MgZnO ）、及びアルミニウムドーブ型 ZnO （AZO）からなる群から選択される、

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の固相発光デバイス。

【請求項 6】

第 1 及び第 2 の電極の少なくとも 1 つが、透明導電性材料で形成され、任意的に、

前記電極がアノードであり、前記透明導電性材料が、酸化インジウムスズ（ITO）、フッ素ドーブ型酸化スズ（FTO）、酸化インジウム亜鉛、グラフェン、カーボンナノチューブ、及び金属であって 20 nm 未満の厚さを持つものから選択される、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の固相発光デバイス。

【請求項 7】

前記電荷注入層のいずれか又は両方と前記放出ペロブスカイト層との間に形成された薄い絶縁層がある、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の固相発光デバイス。

【請求項 8】

前記絶縁層が、酸化物又は窒化物で形成され、 30 nm 未満の厚さを有する、或いは、前記絶縁層が、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウムで改質された酸化亜鉛、酸化ニッケル、又は酸化マグネシウムからなる群から選択される、或いは、

前記絶縁層が、絶縁ポリマーで形成され、ポリ（エチレンイミン）（PEI）、エトキシ化ポリエチレンイミン（PEIE）、ポリスチレン（PS）、及びポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）からなる群から選択される、請求項 7 に記載の固相発光デバイス。

【請求項 9】

三酸化モリブデン及び三酸化タングステンから選択される材料の、 $< 30\text{ nm}$ の薄層が、前記透明導電性電極と前記放出ペロブスカイト層との間、電荷注入層と導電性電極との間、前記透明導電性電極と電荷注入層との間、前記放出ペロブスカイト層と電荷注入層との間、又は前記放出ペロブスカイト層と導電性電極との間に堆積される、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 10】

前記ペロブスカイトが、有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料又は金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の固相発光デバイス。

【請求項 1 1】

前記有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト又は金属ハロゲン化物ペロブスカイトが AMX_3 構造を有し、式中、A は 1 価の有機陽イオン又は 1 価の金属陽イオンであり、M は 2 価の陽イオンであり、X はハロゲン化物陰イオンである、

或いは、

有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料又は金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料が、 $A_{1-i}B_iMX_3$ 構造を有し、式中、

A 及び B は、それぞれ、1 価の有機陽イオン又は 1 価の金属陽イオンであり、A 及び B は異なっており、

M は 2 価の金属陽イオンであり、

X はハロゲン化物陰イオンであり、

i は 0 から 1 の間である、

或いは、

有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料又は金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料が、 $AMX_{3-k}Y_k$ 構造を有し、式中、

A は 1 価の陽イオンであり、

M は 2 価の金属陽イオンであり、

X 及び Y は、それぞれ、ハロゲン化物陰イオンであり、X 及び Y は異なっており、

k は 0 から 3 の間である、

或いは、

有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料又は金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料が、 $AM_{1-j}N_jX_3$ 構造を有し、式中、

A は 1 価の陽イオンであり、

M 及び N は、それぞれ、2 価の金属陽イオンであり、

X はハロゲン化物陰イオンであり、

j は 0 から 1 の間である、

或いは、

有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料又は金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料が、 $A_{1-i}B_iM_{1-j}N_jX_{3-k}Y_k$ 構造を有し、式中、

A 及び B は、それぞれ、1 価の陽イオンであり、A 及び B は異なっており、

M 及び N は、それぞれ、2 価の金属陽イオンであり、

X 及び Y は、それぞれ、ハロゲン化物陰イオンであり、X 及び Y は異なっており、

i は 0 から 1 の間であり、j は 0 から 1 の間であり、k は 0 から 3 の間である、請求項 1 0 に記載の固相発光デバイス。

【請求項 1 2】

2 価の陽イオン M が、2 価の金属陽イオンであり、

任意的に、2 価の金属陽イオンが、スズ (Sn^{2+}) 又は鉛 (Pb^{2+}) である、かつ /

又は、X が塩化物、臭化物、ヨウ化物、及びフッ化物から選択されるハロゲン化物陰イオンであり、 AMX_3 構造では、各ハロゲン化物が同じでも異なってもよい、請求項 1 0 又は請求項 1 1 に記載の固相発光デバイス。

【請求項 1 3】

1 価の有機陽イオンが、第 1 級、第 2 級、又は第 3 級アンモニウム陽イオン $[HNR^1R^2R^3]^+$ であり、式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 のそれぞれは、同じでも異なってもよく、水素、非置換又は置換 $C_{1\sim 20}$ アルキル基、及び非置換又は置換 $C_{5\sim 18}$ アリール基から選択される、

或いは、

1 価の有機陽イオンが、式 $[R^1R^2N-CH=NR^3R^4]^+$

10

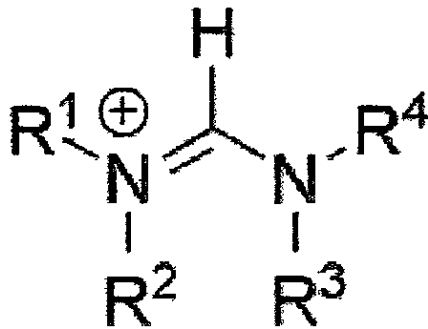
20

30

40

50

【化 1】



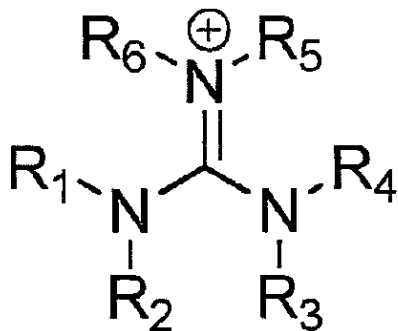
10

のものであり、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のそれぞれは、同じでも異なっていて
もよく、水素、非置換又は置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、及び非置換又は置換 $C_5 \sim C_{18}$
アリール基から選択される、

或いは、

1価の有機陽イオンが、式 $(R^1 R^2 N)(R^3 R^4 N)C=N + R^5 R^6$

【化 2】



20

のものであり、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、同じでも
異なっていてよく、水素、非置換又は置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、及び非置換又は置
換 $C_5 \sim C_{18}$ アリール基から選択される、

30

或いは、

1価の金属陽イオンが、アルカリ金属陽イオンである、

或いは、

1価の金属陽イオンが、セシウム(Cs^+)又はルビジウム(Rb^+)である、請求項 1
0 から 12 のいずれか一項に記載の固相発光デバイス。

【請求項 14】

前記固相発光デバイスは可視固相発光デバイスである、請求項 1 から 13 のいずれか一項
に記載の固相発光デバイス。

40

【請求項 15】

LEDディスプレイを含む電子デバイスであって、ディスプレイが請求項 1 から 14 のい
ずれか一項に記載の発光デバイスを含む、電子デバイス。

【請求項 16】

第1の電極を基板上に設ける工程と、

第1の電荷注入層を前記第1の電極上に堆積する工程と、

放出ペロブスカイト層を前記第1の電荷注入層上に堆積する工程と、

第2の電荷注入層を前記放出ペロブスカイト層上に堆積する工程と、

第2の電極を前記第2の電荷注入層上に堆積する工程と

を含み、第1及び第2の電荷注入層のバンドギャップが、前記放出ペロブスカイト層のバ

50

ンドギャップよりも大きく、

前記電荷注入層又は前記放出ペロブスカイト層の少なくとも１つが半導体材料で形成され、前記電荷注入層の少なくとも一つが、前記放出ペロブスカイト層とⅠ型ヘテロ接合を形成する、

固相発光デバイスを製造する方法。

【請求項 17】

前記第 1 の電極が、アノードであり、透明導電性材料を堆積することによって形成される、請求項 16 に記載の固相発光デバイスを製造する方法。

【請求項 18】

前記放出ペロブスカイト層が、単一の均質相のペロブスカイト材料から構成される、請求項 16 又は 17 に記載の固相発光デバイスを製造する方法。

10

【請求項 19】

放出ペロブスカイト層が 100 nm 未満の厚さを有する、請求項 16 から 18 のいずれか一項に記載の固相発光デバイスを製造する方法。

【請求項 20】

薄い絶縁層が、電荷注入層のいずれか又は両方と発光層との間に堆積され、任意的に、前記絶縁層が、原子層堆積によって堆積される、請求項 16 から 19 のいずれか一項に記載の固相発光デバイスを製造する方法。

【請求項 21】

前記絶縁層が、酸化物又は窒化物で形成され、30 nm 未満の厚さを有する、或いは、前記絶縁層が、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウムで改質された酸化亜鉛、酸化ニッケル、又は酸化マグネシウムからなる群から選択される、或いは、

20

前記絶縁層が、ポリ(エチレンイミン)(PEI)、エトキシ化ポリエチレンイミン(PEIE)、ポリスチレン(PS)、及びポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)からなる群から選択される絶縁ポリマーである、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記第 1 の電荷注入層及び前記第 2 の電荷注入層の少なくとも１つが、半導体材料で形成される、請求項 16 から 21 のいずれか一項に記載の固相発光デバイスを製造する方法。

【請求項 23】

30

三酸化モリブデン及び三酸化タングステンから選択される材料の、< 30 nm の薄層が、透明導電性電極と放出ペロブスカイト層との間、電荷注入層と導電性電極との間、

透明導電性電極と電荷注入層との間、

放出ペロブスカイト層と電荷注入層との間、又は

放出ペロブスカイト層と導電性電極との間

に堆積される、請求項 16 から 22 のいずれか一項に記載の固相発光デバイスを製造する方法。

【請求項 24】

層の堆積が、下記の堆積技法：真空熱蒸着、スピンコーティング、直接描画印刷、インクジェット印刷、リソグラフィーパターニング、及び溶液堆積の１つ又は複数を使用して行われる、請求項 16 から 23 のいずれか一項に記載の固相発光デバイスを製造する方法。

40

【請求項 25】

前記固相発光デバイスは可視固相発光デバイスである、請求項 16 から 24 のいずれか一項に記載の固相発光デバイスを製造する方法。

【請求項 26】

前記電子注入有機半導体材料のポリ(フルオレン)が、F8、TFB、F8BT、及びF8-TFB AB コポリマー(95:5 F8:TFB)からなる群から選択され、

前記正孔注入有機半導体材料のポリフルオレンが、F8、TFB、PFB、及びF8-TFB からなる群から選択され、

50

前記正孔注入有機半導体材料のポリカルバゾールが、ポリ(9-ビニルカルバゾール)である、請求項5に記載の固相発光デバイス。

【請求項27】

前記透明導電性材料が、酸化インジウムスズ(ITO)又はフッ素ドーピング型酸化スズ(FTO)である、請求項17に記載の固相発光デバイスを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固相発光デバイスに関し、詳細にはペロブスカイトをベースにした発光ダイオード、及び関係する製作方法に関する。

【背景技術】

【0002】

その最も基本的な形において、発光ダイオード(LED)は、アノードとカソードとの間に位置決めされた発光層を含む。正孔注入層を、アノードと発光層(活性又は放出層としても公知である。)との間に組み込んでもよい。この層は、アノードの仕事関数と、発光層の最高被占分子軌道(HOMO)と間のエネルギー差を減少させるように機能し、それによって、発光層に導入される正孔の数が増加する。概して、動作中は正孔がアノードを経て注入され、正孔注入層が存在する場合には活性層に注入され、電子がカソードを経て活性層に注入される。正孔及び電子は発光層内で結合して励起子を形成し、次いで放射崩壊して光をもたらす。同様に、カソードと発光層との間の電子注入層は、発光層への電子の注入を制御する際に同じ役割を演じることができる。これらの注入層の更なる役割は、デバイス内に担体を閉じ込めることであり、したがって順方向電気バイアスの下、カソードから発光層に注入された電子が、正孔注入層を介してこの層を離れることが有意に防止され、同様に、アノードから発光層に注入された正孔は、電子注入層を介してこの層から離れることが有意に防止される。

【0003】

いくつかのデバイスは、正孔注入層と発光層との間に薄いポリマー中間層も組み込む。これはデバイスの効率及びLEDの寿命を改善するに際し、重要な役割を演じる。例えば、中間層により、5%よりも大きい外部量子効率を持つ青色LEP OLEDを実現することができ、これは中間層なしの場合よりも35%高い。これは、正孔注入層/発光層の界面での励起子消光の防止に起因する可能性があると考えられる。

【0004】

直接遷移型半導体をベースにした固相発光デバイスは、過去20年にわたり、エネルギー効率的な光源として利用されてきた。しかし、これらのデバイスの製作は、典型的には分子線エピタキシー又は熱昇華等の高価な高温及び高真空プロセスに依拠し、大面積ディスプレイで使用するのに不経済になる。高効率光起電力装置用にペロブスカイトの化学量論及び結晶構造を持つ、地球に豊富に存在する有機金属ハロゲン化物をベースにした材料に関する最近の報告は、このクラスの材料が光電子デバイス用の優れた半導体であることを実証している。背景情報は:M. M. Leeら、Science 2012、338、643; H. - S. Kimら、Sci. Rep. 2012、2; J. Burschkaら、Nature 2013、499、316; M. Liuら、Nature 2013、501、395; S. D. Stranksら、Science 2013、342、341; G. Xingら、Science 2013、342、344; J. Heoら、Nat Photon 2013、7、486に見出すことができる。

【0005】

ペロブスカイトクラスの材料の例示的な利点は、適度なプロセス条件下で非常に容易に溶液加工又は真空堆積することができ、高温加熱工程を必要とせず、可視から赤外領域で調整可能な光学バンドギャップを保有することであり、そのためこの材料は、低コスト及び大面積の光電子工学の適用例での使用に非常に魅力あるものになる。例えば、C. C. Stoumposら、Inorganic Chemistry 2013、52、901

10

20

30

40

50

9、及びJ. H. Nohら、Nano Letters 2013、13、1764を参照されたい。有機金属ハロゲン化物をベースにしたペロブスカイトは、強力なフォトルミネセンス特性も保有し、したがって発光デバイスで使用するのに適切な候補になる。しかし、エレクトロルミネセンスは、液体窒素温度でしか実現することができず、適用例に用いられるそれらのデバイスを非実用的にする。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】WO 98/10621

WO 98/57381

10

WO 02/84759

WO 00/48258

WO 01/81649

WO 01/19142

【非特許文献】

【0007】

【文献】M. M. Leeら、Science 2012、338、643

H. - S. Kimら、Sci. Rep. 2012、2

J. Burschkaら、Nature 2013、499、316

M. Liuら、Nature 2013、501、395

20

S. D. Stranksら、Science 2013、342、341

G. Xingら、Science 2013、342、344

J. Heoら、Nat Photon 2013、7、486

C. C. Stoumposら、Inorganic Chemistry 2013、52、9019

J. H. Nohら、Nano Letters 2013、13、1764

M. Era、Applied Physics Letters 1994、65、676

N. Tesslerら、Science 2002、295、1506

L. Sunら、Nat Nano 2012、7、369

N. C. Greenhamら、Advanced Materials 1994、6、491

30

F. Deschlerら、The Journal of Physical Chemistry Letters 2014

Michaelson、J. Appl. Phys. 48(11)、4729、1977

Appl. Phys. Lett. 2002、81(4)、634

Appl. Phys. Lett. 2001、79(5)、2001

de Mello, J. C; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. Advanced Materials 1997、9、230

W. Shockley及びH. J. Queisser、Journal of Applied Physics 1961、32、510

40

O. D. Millerら、Photovoltaics、IEEE Journal of 2012、2、303

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本出願人は、エレクトロルミネセンスを室温で実現することができる発光デバイスを開発する必要性を明らかにした。

【課題を解決するための手段】

【0009】

概して本発明は、エレクトロルミネセンスが室温で実現される、ペロブスカイトをベース

50

にした発光デバイス（P e L E D）を提供する。出願人は、溶液加工されたペロブスカイトを使用して形成され、明るさの強い近赤外緑色及び赤色エレクトロルミネセンスを実現するのに使用することができる、いくつかのデバイス構造又は機構を明らかにした。発光ダイオード用に室温でペロブスカイトを使用する能力を示すために、3つの例示的なデバイス機構について記載する。

【0010】

したがって、本発明の第1の態様によれば：第1の電荷注入層に連結された第1の電極；第2の電荷注入層に連結された第2の電極；第1及び第2の電荷注入層の間に設けられた、ペロブスカイト材料を含む放出層を含み；第1及び第2の電荷注入層のバンドギャップが、放出ペロブスカイト層のバンドギャップよりも大きい、固相発光デバイスが提供される。

10

【0011】

ここで各電極は、電荷注入層に連結されてもよく、電極と電荷注入層との組合せは、放出ペロブスカイト層への電荷の注入をもたらすことができる。電荷注入層は、電荷を活発に注入することができ、又は電荷輸送層として作用することができる。

【0012】

本発明の第2の態様によれば：電荷注入層に連結された第1の電極；第2の電極；電荷注入層と第2の電極との間に設けられた、ペロブスカイト材料を含む放出層を含み；電荷注入層のバンドギャップが、ペロブスカイト層のバンドギャップよりも大きい、固相発光デバイスが提供される。

20

【0013】

ここで第2の電極は、放出ペロブスカイト層に直接接触していてもよく、したがって第2の電極は、第2の電荷注入層と見なしてもよい。

【0014】

本発明の第3の態様によれば：第1の電荷注入層に連結された第1の電極；第2の電荷注入層に連結された第2の電極；第1及び第2の電荷注入層の間に設けられた、ペロブスカイト材料を含む放出層を含み；第1の電荷注入層が正孔注入高分子電解質であり、第2の電荷注入層が放出ペロブスカイト層のバンドギャップよりも大きいバンドギャップを有する、固相発光デバイスが提供される。

【0015】

ここで各電極は、電荷注入層に連結されてもよく、電極と電荷注入層との組合せは、放出ペロブスカイト層への電荷の注入をもたらすことができる。本発明の第1の態様とは異なり、電荷注入層の1つは正孔注入高分子電解質によって置き換えられる。

30

【0016】

下記の特徴は、本発明の全ての態様に適用される。

【0017】

放出ペロブスカイト層は：純粋なペロブスカイト材料、純粋なハロゲン化物ペロブスカイト、純粋な有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト、例えば $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 若しくは $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、及び/又は混合ペロブスカイト材料から構成されてもよい。

40

【0018】

第1の電極は、透明導電性材料で形成されてもよい。したがってP e L E Dデバイスは、ペロブスカイト及び色素増感光起電力装置に採用された慣習に従って、標準デバイス機構（電子が透明導電性電極から注入される。）又は逆デバイス機構（透明導電性電極が正孔注入に使用される。）を使用してもよい。

【0019】

注入された電荷（正孔及び電子）を活性（放出）ペロブスカイト層内に閉じ込めるために、P e L E Dは、ペロブスカイト層のバンドギャップに対して大きいバンドギャップを有する材料から電荷注入層の1つ又は両方を形成することにより、薄いペロブスカイト被膜を使用して形成する。理論に拘泥するものではないが、ペロブスカイト中の小さい励起子

50

結合エネルギーは、低速の電子 - 正孔捕獲及び関連する放射再結合を引き起こすと考えられる。本発明の重要な態様は、ペロブスカイト層の場合よりも大きいバンドギャップを有する少なくとも1つの電荷注入層の選択であり、LUMO及びHOMO準位は正しく選択され、活性ペロブスカイト層での電子及び正孔の空間閉込めが実現されるようになされ、その結果、放射再結合及び発光が改善される。

【0020】

好ましくは、ペロブスカイト層は、100nm未満；より好ましくは60nm未満、例えば20nm未満の厚さを有する薄膜である。やはり理論に拘泥するものではないが、薄い「ウェル」内への注入された電荷の閉込めは、電子 - 正孔捕獲を強化し、放射再結合を改善すると考えられる。

【0021】

電荷注入層の少なくとも1つは、1.5eVから5eVの間の光学バンドギャップを有していてもよい。

【0022】

電荷注入層の1つ又は両方は、半導体材料、及び/又は有機半導体材料で形成されてもよい。

【0023】

電荷注入層の1つは、正孔注入有機半導体材料であってもよく、例えば、PANI（ポリアニリン）、ポリピロール、任意選択で置換されたドーピング型ポリ（エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）及びPEDOT：PSS（本発明の第3の態様で第1の電荷注入層として使用されるもの）からなる群から選択されてもよい。

【0024】

電荷注入層の1つは、電子注入有機半導体材料であってもよく、例えば、F8、TFB、F8BT、及びF8-TFB ABコポリマー（95：5 F8：TFB）等のポリ（フルオレン）からなる群から選択されてもよい。

【0025】

或いは、電荷注入層の1つは、電子注入無機半導体材料であってもよく、二酸化チタン（TiO₂）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化亜鉛マグネシウム（MgZnO）、及びアルミニウムドーピング型ZnO（AZO）からなる群から選択される。

【0026】

或いは、電荷注入層の1つは、正孔注入有機半導体材料であってもよく、ポリフルオレン（好ましくは、F8、TFB、PFB、又はF8-TFB）、スピロ-OMeTAD、ポリカルバゾール〔好ましくは、ポリ（9-ビニルカルバゾール）〕、及び4,4'-ビス（N-カルバゾリル）-1,1'-ビフェニルからなる群から選択される。

【0027】

第1及び第2の電極の1つ又は両方は、透明導電性材料で形成されてもよい。実施形態において、第1の電極はアノードであり、透明導電性材料は：酸化インジウムスズ（ITO）、フッ素ドーピング型酸化スズ（FTO）、酸化インジウム亜鉛、グラフェン、カーボンナノチューブ、及び金属であって、20nm未満の厚さを持つものから選択されてもよい。

【0028】

本発明の第1及び第2の態様の1つの好ましい実施形態において、薄い絶縁層は、電極若しくは存在する場合には電荷注入層のいずれか又は両方と発光層との間に形成されてもよい。一実施形態において、絶縁層は、好ましくは酸化物又は窒化物で形成される。より好ましくは、絶縁層は、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウムで改質された酸化亜鉛、酸化ニッケル、又は酸化マグネシウムからなる群から選択される。絶縁層は、任意の適切な手段、例えば原子層堆積、ALDによって堆積されてもよい。

【0029】

別の好ましい実施形態において、絶縁層は、絶縁ポリマーから、特にポリ（エチレンイミン）（PEI）、エトキシ化ポリエチレンイミン（PEIE）、ポリスチレン（PS）、又はポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）からなる群から形成されてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

例えば、透明導電性電極材料は、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ニッケル、及び窒化ケイ素からなる群から選択される絶縁層の薄層（好ましくは、 $< 30 \text{ nm}$ の厚さ）で被覆されていてもよい。薄い足場又は中間層は、電荷注入層と放出ペロブスカイト層との間の界面での消光を防止することによって、又は電子若しくは正孔がペロブスカイト層から外に逃げないようにすることによって、デバイスのルミネセンス効率を改善することができる。

【 0 0 3 1 】

本発明の更なる態様において：第 1 の電荷注入層に連結された第 1 の電極；第 2 の電荷注入層に連結された第 2 の電極；第 1 及び第 2 の電荷注入層の間に設けられた、ペロブスカイト材料を含む放出層を含み；電荷注入層のいずれか又は両方と発光層との間に形成された薄い絶縁層がある、固相発光デバイスが提供される。

10

【 0 0 3 2 】

三酸化モリブデン及び三酸化タングステンから選択される材料の、更なる薄層（例えば、 $< 30 \text{ nm}$ の厚さ）を：透明導電性電極とペロブスカイト層との間、電荷注入層と導電性電極との間、透明導電性電極と電荷注入層との間、ペロブスカイト層と電荷注入層との間、又はペロブスカイト層と導電性電極との間に堆積してもよい。更なる薄層は、発光デバイスの層の間の電荷注入効率を増大させてもよい。

【 0 0 3 3 】

上述のように、放出ペロブスカイト層は、有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料又は金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料を含んでいてもよい。

20

【 0 0 3 4 】

有機金属ハロゲン化物ペロブスカイトは、 AMX_3 構造を有していてもよく、式中、A は 1 価の有機陽イオン又は 1 価の金属陽イオンであり、M は 2 価の陽イオンであり、X はハロゲン化物陰イオンである。

【 0 0 3 5 】

2 価の陽イオン M は、スズ (Sn^{2+}) 又は鉛 (Pb^{2+}) 等であるがこれらに限定されるものではない 2 価の金属陽イオンであってもよい。

【 0 0 3 6 】

1 価の有機陽イオンは、第 1 級、第 2 級、又は第 3 級アンモニウム陽イオン $[\text{HNR}^1\text{R}^2\text{R}^3]^+$ であってもよく、式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 のそれぞれは、同じでも異なってもよく、水素、非置換又は置換 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基、及び非置換又は置換 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{18}$ アリール基から選択される。アルキル基に適切な置換基の例は、1 から 20 個の炭素原子を有するアルコキシ基、ヒドロキシ基、各アルキル基が同じでも異なってもよく且つ 1 から 20 個の炭素原子を有するモノ及びジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、チオール基、スルフィニル基、スルホニル基、並びに 5 から 18 個の炭素原子を有するアリール基である。アルキル基に適切な置換基の例は、1 から 20 個の炭素原子を有するアルキル基、2 から 20 個の炭素原子をそれぞれ有するアルケニル及びアルキニル基、1 から 20 個の炭素原子を有するアルコキシ基、1 から 20 個の炭素原子を有するハロアルキル基、ヒドロキシ基、各アルキル基が同じでも異なってもよく且つ 1 から 20 個の炭素原子を有するモノ及びジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、チオール基、スルフィニル基、並びにスルホニル基である。

30

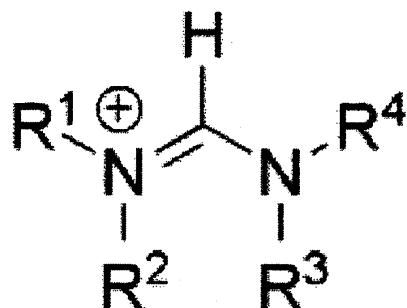
40

【 0 0 3 7 】

実施形態において、1 価の有機陽イオンは、式 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N} - \text{CH} = \text{NR}^3\text{R}^4]^+$:

【 0 0 3 8 】

【化 1】



10

【0039】

のものであってもよく、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のそれぞれは、同じでも異なっているてもよく、水素、非置換又は置換 $\text{C}_{1\sim 20}$ アルキル基、及び非置換又は置換 $\text{C}_{5\sim 18}$ アリール基から選択される。

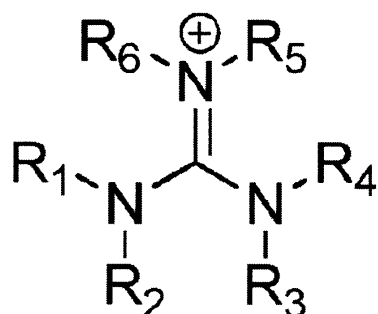
【0040】

実施形態において、1価の有機陽イオンは、式 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N})(\text{R}^3\text{R}^4\text{N})\text{C}=\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6$ ：

【0041】

【化 2】

20



30

【0042】

のものであってもよく、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、同じでも異なっているてもよく、水素、非置換又は置換 $\text{C}_{1\sim 20}$ アルキル基、及び非置換又は置換 $\text{C}_{5\sim 18}$ アリール基から選択される。

【0043】

実施形態において、1価の金属陽イオンは、アルカリ金属陽イオンであってもよい。

【0044】

実施形態において、1価の金属陽イオンは、セシウム(Cs^+)又はルビジウム(Rb^+)である。

【0045】

ハロゲン化物陰イオン X は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、及びフッ化物から選択されてもよく、カルコゲン化物陰イオンは、硫化物、セレン化物、ヒ化物、及びテルル化物から選択されてもよい。

40

【0046】

ハロゲン化物陰イオン X は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、及びフッ化物から選択されてもよく、上述の AMX_3 構造では、各ハロゲン化物は同じでも異なっているてもよい。

【0047】

有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料又は金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料は、 $\text{A}_1-\text{iB}_i\text{MX}_3$ 構造を有しているてもよく、式中： A 及び B は、それぞれ、上述の1価の有機陽イオン又は1価の金属陽イオンであり、 A 及び B は異なっており； M は、上述の

50

2 価の金属陽イオンであり；X は、上述のハロゲン化物陰イオンであり；i は 0 から 1 の間である。

【0048】

有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料又は金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料は、 $AMX_3 - kY_k$ 構造を有していてもよく、式中：A は、上述の 1 価の有機陽イオン又は 1 価の金属陽イオンであり；M は、上述の 2 価の金属陽イオンであり；X 及び Y は、それぞれ、上述のハロゲン化物陰イオンであり、X 及び Y は異なっており；k は 0 から 3 の間である。

【0049】

有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料又は金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料は、 $AM_1 - jN_jX_3$ 構造を有していてもよく、式中：A は、上述の 1 価の有機陽イオン又は 1 価の金属陽イオンであり；M 及び N は、それぞれ、上述の 2 価の金属陽イオンであり；X は、上述のハロゲン化物陰イオンであり；j は 0 から 1 の間である。

【0050】

有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料又は金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料は、 $A_1 - iB_iM_1 - jN_jX_3 - kY_k$ 構造を有していてもよく、式中：A 及び B は、それぞれ、上述の 1 価の有機陽イオン又は 1 価の金属陽イオンであり、A 及び B は異なっており；M 及び N は、それぞれ、上述の 2 価の金属陽イオンであり；X 及び Y は、それぞれ、上述のハロゲン化物陰イオンであり、X 及び Y は異なっており；i は 0 から 1 の間であり、j は 0 から 1 の間であり、k は 0 から 3 の間である。

【0051】

本発明の関係ある態様によれば：第 1 の電極を基板上に設ける工程と；第 1 の電荷注入層を第 1 の電極上に堆積する工程と；放出ペロブスカイト層を第 1 の電荷注入層上に堆積する工程と；第 2 の電荷注入層を放出ペロブスカイト層上に堆積する工程と；第 2 の電極を第 2 の電荷注入層上に堆積する工程とを含み、第 1 及び第 2 の電荷注入層のバンドギャップが、放出ペロブスカイト層のバンドギャップよりも大きい、固相発光デバイスを製造する方法が提供される。

【0052】

基板は、透明材料、好ましくはガラスで形成されてもよい。第 1 の電極はアノードであってもよく、透明導電性材料、好ましくは酸化インジウムスズ（ITO）又はフッ素ドープ型酸化スズ（FTO）を透明基板上に堆積することによって形成されてもよい。

【0053】

活性ペロブスカイト層は、単一の均質相のペロブスカイト材料から構成されてもよく、この材料は効率的な発光を助けることができる。放出層は、100 nm 未満の厚さを有していてもよい。

【0054】

方法の 1 つの好ましい実施形態において、薄い絶縁層を、電荷注入層のいずれか又は両方と、発光層との間に堆積してもよい。好ましくは、絶縁層は、酸化物又は窒化物で形成される。より好ましくは、絶縁層は、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化ニッケル、又は酸化マグネシウムからなる群から選択される。絶縁層は、任意の適切な手段、例えば原子層堆積、ALD によって堆積されてもよい。方法の別の好ましい実施形態において、絶縁層は、絶縁ポリマーから、特にポリ（エチレンイミン）（PEI）、エトキシ化ポリエチレンイミン（PEIE）、ポリスチレン（PS）、又はポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）からなる群から形成されてもよい。

【0055】

方法の 1 つの好ましい実施形態において、三酸化モリブデン及び三酸化タングステンから選択される材料の、< 30 nm の薄層は：

透明導電性電極とペロブスカイト層との間、

電荷注入層と導電性電極との間、

透明導電性電極と電荷注入層との間、

10

20

30

40

50

ペロブスカイト層と電荷注入層との間、又は
ペロブスカイト層と導電性電極との間
に堆積される。

【0056】

デバイスを形成する様々な層の堆積は、下記の堆積技法：真空熱蒸着、スピンコーティング、直接描画印刷、インクジェット印刷、リソグラフィーパターンニング、及び溶液堆積の1つ又は複数を使用して行ってもよい。

【0057】

本発明の更なる態様において、LEDディスプレイを含む上述の発光デバイスを含む、電子デバイスが提供される。電子デバイスは、家庭用電子デバイス、スマートフォンやタブ
レットPC等の携帯用デバイス、又はディスプレイスクリーン/パネルであってもよい。

10

【0058】

本発明を、添付図面において、例として図式的に示す。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1a】本発明の第1の実施形態による、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 - x\text{Cl}_x$ ペロブスカイトを含むデバイスの機構を示す図である。

【図1b】 ABX_3 ペロブスカイト結晶の、単一の単位格子を示す図である。

【図1c】赤外ペロブスカイトLED (PeLED) 中の材料の種々の層の、エネルギー準位図を示す図である。

20

【図1d】 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 - x\text{Cl}_x$ ペロブスカイトの吸光度、エレクトロルミネセンス、及びフォトルミネセンススペクトルを示す図である。

【図1e】溶融シリカ基板上的の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 - x\text{Cl}_x$ 及び $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ペロブスカイト薄膜の、光熱偏向分光法 (PDS) を示す図であって、材料の明確な吸収端を示す図である。

【図2a】本発明の更なる実施形態による、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ペロブスカイトを含むデバイス機構を示す図である。

【図2b】PEDOT: PSSで覆われた基板上的の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ペロブスカイトのエレクトロルミネセンス、フォトルミネセンス、及び吸光度スペクトルを示す図である。

30

【図2c】上のグラフでは、緑色PeLEDの、組み合わされた輝度及び電流密度対電圧特性を示し、下のグラフでは、緑色PeLEDの外部量子効率対電圧を示す図である。

【図2d】緑色PeLEDの、外部量子効率対電流密度を示す図である。

【図3a】本発明の更なる実施形態による、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 - x\text{Cl}_x$ ペロブスカイト層を含むデバイス機構を示す図である。

【図3b】図3aのデバイスのエレクトロルミネセンスを示す図である。

【図4】発光デバイスの明るさ及び量子効率が、ペロブスカイトの厚さの増大と共にどのように減少するのかを示す図である。

【図5】臭化物及びヨウ化物の種々の組成を持つペロブスカイトの光吸収を示す図である。

【図6】混合型及び純粋なハロゲン化物ペロブスカイトサンプルの、フォトルミネセンススペクトルを示す図である。

40

【図7a】上のグラフは、赤外PeLEDの電圧特性に対する、組み合わされたラジアンズ及び電流密度を示し、下のグラフは、PeLEDの電圧に対する外部量子効率を示す、2つのグラフである。

【図7b】定常状態及びパルス測定条件下での、PeLEDの電流密度に対するラジアンズを示すグラフである。

【図7c】吸収された光子束の関数として、 $\text{TiO}_2 / \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 - x\text{Cl}_x / \text{F8}$ 被膜のフォトルミネセンス量子効率 (PLQE) を示すグラフである。

【図8】駆動電圧7Vでの、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 - x\text{Cl}_x$ PeLEDに関するラジアンズ、電流密度、及び外部量子効率対時間 (又はパルス幅) のプロットを示す図である。

50

【図 9 a】バックグラウンド電圧を 0 から + 4 V まで変化させたとき、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ PeLED に、幅 5 ms 及び周波数 20 Hz で、固定された + 5 V 矩形電圧パルスを印加したときのラジアンズ、電流密度、及び EQE の変化を示す図である。

【図 9 b】バックグラウンド電圧を 0 から - 6 V まで変化させたとき、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ PeLED に、幅 5 ms 及び周波数 20 Hz で、固定された + 5 V 矩形電圧パルスを印加したときのラジアンズ、電流密度、及び EQE の変化を示す図である。

【図 10】電流 - 電圧測定中の、ラジアンズ、電流密度、及び外部量子効率でのヒステリシス効果を示す図である。

【図 11】種々のペロブスカイト層の厚さを持つ、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ PeLED デバイスの、ラジアンズ対電圧（実線）と、EQE 対電圧（破線）とが組み合わされたプロットを示すグラフである。

10

【図 12】 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ペロブスカイト薄膜の、原子間力顕微鏡法（AFM）画像を示す図である。

【図 13】 $\text{TiO}_2/\text{F8}$ 及び $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F8}$ デバイスの、組み合わされたステラジアン当たりの光子束及び電流密度対電圧特性を示すグラフである。

【図 14】 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ペロブスカイト薄膜の、AFM 画像を示す図である。

【図 15 a】ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}/\text{F8}/\text{Ca}/\text{Ag}$ 赤色 PeLED の、組み合わされた輝度及び電流密度対電圧特性を示す図である。

【図 15 b】赤色 PeLED の、EQE 対電圧を示す図である。

20

【図 16 a】酸化アルミニウム層を含む、図 1 a のデバイスの変形例を示す図である。

【図 16 b】ITO/ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F8}/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ 構造を持つデバイスに関する、電流密度対印加バイアス電圧を示す図である。

【図 16 c】ITO/ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F8}/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ 構造を持つデバイスに関する、ラジアンズ対印加バイアス電圧を示す図である。

【図 16 d】金属酸化物層を含むデバイスに関する、外部量子効率対印加バイアス電圧を示す図である。

【図 16 e】金属酸化物層を含むデバイスに関する、計算された内部量子効率対印加バイアス電圧を示す図である。

30

【図 16 f】金属酸化物層を含むデバイスに関する、ラジアンズ対電流密度を示す図である。

【図 16 g】金属酸化物層を含むデバイスに関する、計算された内部量子効率対電流密度を示す図である。

【図 16 h】金属酸化物層を含むデバイスに関する、エレクトロルミネセンス対波長を示す図である。

【図 17 a】ITO/ $\text{ZnO} \& \text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ /ペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)/F8/ MoO_3/Ag デバイスに関する、輝度対電圧特性を示すプロットである。

40

【図 17 b】ITO/ $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /ペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)/F8/ MoO_3/Ag デバイスに関する、エレクトロルミネセンス対波長を示すプロットである。

【図 18】ITO/ $\text{ZnO}/\text{PEI}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{1.2}\text{Cl}_{1.8}/\text{CBP}/\text{MoO}_3/\text{Au}$ デバイス及び ITO/ $\text{ZnO}/\text{PEI}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3/\text{CBP}/\text{MoO}_3/\text{Au}$ デバイスに関する、エレクトロルミネセンス対波長を示すプロットである。

【図 19 a】ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{0.4}\text{Cl}_{0.6})_3/\text{CBP}/\text{Ca}/\text{Ag}$ デバイスに関する、エレクトロルミネセンス対波長を示すプロットである。

50

【図 19 b】機構 ITO/PEDOT:PSS/ペロブスカイト/CBP/Ca/Ag デバイスを含む一連のデバイスのそれぞれに関する、エネルギー (eV) に対する吸光度を示すプロットであって、薄いペロブスカイト被膜が式 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ を有し且つ臭化物含量が 0% から 100% まで様々であるプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0060】

概して、本発明の実施形態は、種々の機構/デバイス構造を使用して形成することができる、ペロブスカイトをベースにした発光デバイス (LED) に関する。

【実施例】

【0061】

(実施例構造 1)

図 1 a は、本発明の実施形態によるデバイス機構 10 を示す。PeLED は、ガラス基板であってもよい透明基板 12 上に製作される。概して、ここで PeLED は、第 1 の電荷注入層 16 に連結された第 1 の電極 14、第 2 の電荷注入層 20 に連結された第 2 の電極 22、及び有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料で形成された活性層 18 を含む。活性層 18 は、第 1 及び第 2 の電荷注入層 16、20 の間に挟まれている。電荷注入層 16、20 の 1 つ又は両方は、二酸化チタン (TiO_2) 等の半導体材料で形成されてもよい。活性ペロブスカイト層は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ペロブスカイトで形成されてもよい。有利には、ここで示される二重ヘテロ構造の機構により、注入された電荷 (正孔及び電子) を活性 (放出) ペロブスカイト層内に閉じ込めることが可能になる。これは、電子及び正孔の閉込めに関して個別に選択された、ペロブスカイト層のバンドギャップに対して大きいバンドギャップを有する材料から得た電荷注入層 16、20 を使用して、PeLED を形成することにより実現されてもよい。活性層内のこの閉込めは、例えば 100 nm 未満 (又は < 60 nm、又は更に < 20 nm) の厚さを有する、薄い活性ペロブスカイト層の使用によって改善されてもよい。大きいバンドギャップの半導体材料により、活性層内の電子及び正孔の空間閉込めが可能になり、これは薄いペロブスカイト層の使用によって更に増強され、その結果、放射再結合及び発光がもたらされる。

【0062】

好ましくは、第 1 の電極 14 は、酸化インジウムスズ (ITO) 等の透明導電性材料で形成されてもよい。第 1 及び第 2 の電荷注入層 16、20 の 1 つ又は両方は、二酸化チタン (TiO_2) 等の半導体、ポリ (9,9'-ジオクチルフルオレン) (F8) 等のポリマー材料から形成されてもよい。第 1 及び第 2 の電荷注入層 16、20 の 1 つ若しくは両方は、電荷を活性ペロブスカイト層 18 に活発に注入してもよく、又は層 16、20 の 1 つ若しくは両方は、電荷輸送及び電荷遮断層としてのみ作用してもよい。第 2 の電極 22 は、 MoO_3/Ag 、 Ca/Ag 、 Au 等であるがこれらに限定されない任意の導電性材料で形成されてもよい。

【0063】

例示の目的で、デバイス 10 は、それぞれ第 1 の電極 14 (カソード) 及び第 2 の電極 (アノード) 22 として酸化インジウムスズ (ITO) と MoO_3/Ag との間に挟まれた、 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F8}$ の単純な 3 層構造で形成されてもよい。ここで ITO はカソードであり、したがって第 1 の電荷注入層 16 (酸化チタン) は、電子を輸送し、電子を活性ペロブスカイト層 18 に注入し、一方、 MoO_3/Ag はカソードであり、第 2 の電荷注入層 20 (F8) は正孔を輸送し、正孔を活性層 18 に注入する。この実施例では、第 1 及び第 2 の電荷注入層 16、20 が、大きいバンドギャップの半導体から形成される。半導体の大きいバンドギャップ (ペロブスカイト層のバンドギャップに対して) によって、より良好な発光を目的とした、注入された電荷のペロブスカイト層内での閉込めが可能になる。第 1 の電荷輸送及び注入層 16 は、ITO 電極 14 上に原子層堆積 (ALD) を使用して堆積された二酸化チタン (TiO_2) の薄い (25 nm) 層で形成され、ガラス基板 12 上に被覆を形成する。この場合、 TiO_2 層 16 は、ペロブスカイトデバイス用の正孔遮断層と同様に、効率的電子注入器として働く。

【0064】

ペロブスカイト前駆体の薄層を、スピンコーティングによって TiO_2 上に堆積した。100 でのアニーリングは、前駆体を15 nmの $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ペロブスカイト薄膜に変換する。ペロブスカイト層18は、放射再結合に向けて電子及び正孔を空間的に閉じ込めるために、薄く（例えば、 $< 100 \text{ nm}$ ）なるように設計した。このクラス材料において小さい励起子結合エネルギーであるなら、注入された電荷の、ペロブスカイト層における薄い「ウェル」内への閉込めは、電子-正孔捕獲を強化し、放射再結合を改善する。ペロブスカイト被膜を、F8ポリマーの50 nm層である第2の電荷注入層20でキャップした。

【0065】

F8ポリマー層20は、深いイオン化電位及び浅い電子親和性を有し、これらが有利には、ペロブスカイト層18とI型ヘテロ接合を結果として形成する。したがって、F8材料は、正孔をペロブスカイトウェル内に閉じ込め、電子がアノード（即ち、第2の電極22）から出て行かないようにする。高い仕事関数の MoO_3/Ag アノードを使用して、オーミック正孔接合をF8ポリマー内に設けた。

【0066】

したがって、より詳細には、ITOで被覆されたガラス基板12をアセトン及びイソプロパノールで続けて清浄化した。 TiO_2 （25 nm）を、四塩化チタン（ TiCl_4 ）及び水を前駆体として使用して、原子層堆積（ALD）により225 で、清浄化した基板上に成長させた。基板を、更なる製作のために、窒素を充填したグローブボックス内に移送した。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ペロブスカイト前駆体溶液を、 TiO_2 上に3000 rpmで60秒間スピンコーティングし、100 で5分間アニールして、原子間力顕微鏡法（AFM）により決定されるように平均厚さが約15 nmの薄いペロブスカイト被膜を得た。F8のクロロベンゼン溶液（10 mg/mL）を、ペロブスカイト層上に3000 rpmで60秒間スピンコーティングして、50 nmの被膜を得た。 MoO_3 （5 nm）及びAg（100 nm）を、真空熱蒸着によって続けて堆積した。

【0067】

図1bは、 ABX_3 ペロブスカイト結晶の、単一の単位格子を示す。実施形態において、Aがメチルアンモニウムであってもよく、Bが鉛であってもよく、XがI、Br、又はClであってもよい。

【0068】

図1cは、図1aに示されたデバイス構造を使用して形成された、赤外PeLED中の材料の種々の層のエネルギー準位図を示す。詳細には、図は、真空に対する伝導及び価電子帯準位を示す。これは、ペロブスカイト層の場合よりも TiO_2 及びF8においてより高いバンドギャップであることを実証する。

【0069】

次に図1dを参照すると、図は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ペロブスカイトの吸光度、エレクトロルミネセンス、及びフォトルミネセンススペクトルのグラフを示す。吸収の始まりは約760 nmで生じ、M. M. Leeら（同書）の場合のような先の報告と矛盾していない。吸収スペクトルにおける非ゼロのベースラインは、光散乱及び干渉効果に起因する可能性があり、明確な吸収端が、光散乱アーチファクトの影響を受けない技法である光熱偏向分光法（PDS）で測定された（図1e参照）。773 nmを中心とする強力な近赤外フォトルミネセンス（PL）が、ペロブスカイト薄膜が532 nmの緑色cw-レーザーで励起されたときに測定された。積分球法（M. Era, Applied Physics Letters 1994, 65, 676に記載されている。）を使用して、比較的高いフォトルミネセンス量子効率（PLQE）26%を測定した。赤外PeLEDのエレクトロルミネセンス（EL）は、754 nmを頂点として、PLから僅かに青色にシフトする。放出帯は狭く、半値全幅（FWHM）は35 nmである。エレクトロルミネセンスはF8ポリマーからは観察されず、これはF8が正孔輸送及び電子遮断層としてのみ働き且つ発光に関与していないことを示している。

10

20

30

40

50

【0070】

図7aは、図1aの赤外PeLEDの、電流密度対電圧特性、及び対応するラジアンスを示す。明確な発光の開始が、光子放出エネルギーに近い1.5Vで観察された。最良に機能するデバイスの場合、 $6.8 \text{ W sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ のラジアンスが駆動電圧6.2Vで実現され、この場合、対応する電流密度は 605 mA cm^{-2} であった。これは、最良のコロイド量子ドット赤外発光デバイスのいくつかと同等である（例えば、N. Tesslerら、Science 2002、295、1506、及びL. Sunら、Nat Nano 2012、7、369参照）。最高外部量子効率（EQE）0.23%が 494 mA cm^{-2} で実現され、これはLambertian放出プロファイルを仮定して計算されたものである。これは、関係式 $\text{IQE} = 2n^2 \text{EQE}$ を使用して計算された、内部量子効率（IQE）1.0%を与える（N. C. Greenhamら、Advanced Materials 1994、6、491参照）。本発明者らは、光がガラス基板内に等方的に放出されると見なすことにより、IQEを推定するのにガラスの屈折率（ $n = 1.5$ ）を選択し、このとき本発明者らの放出ペロプスカイト層の厚さ（ $< <$ ）を前提とした。EQEは、電圧及び電流密度の増大と共に上昇し、これは効率的な放射再結合に高密度の電荷が必要であることを示している。

10

【0071】

600 mA cm^{-2} を超えた値でのラジアンス及び効率の低下の理由を調査するために、パルス電圧測定を採用し、このとき14V程度に高いバイアスを駆動電流に印加して最大 1500 mA cm^{-2} にした（図7b参照）。14Vの矩形電圧パルスを、幅1ms及び周波数100Hzで使用して、2倍高いラジアンス $13.1 \text{ W sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ を電流密度 1467 mA cm^{-2} で実現した。これは、パルス間で冷却する時間がデバイスに与えられるときに、より高いラジアンスが実現される可能性があるので、デバイスの劣化及び効率の低下が、高電流密度で加熱することによって推進されることを示す。

20

【0072】

興味深いことにパルス実験中、PeLEDのラジアンス及び量子効率は電圧パルスの持続時間全体を通して増大し、一方で電流密度はほぼ一定のままであることが観察された。図8は、駆動電圧7Vでの、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 - \text{xCl}_x$ PeLEDのラジアンス、電流密度、及び外部量子効率対時間（又はパルス幅）のプロットを示す。単一パルス幅実験では、250msの期間で25msの矩形電圧パルスを印加し、ラジアンス及び電流密度を25msのパルスの持続時間全体を通してモニターした。多重パルス幅実験では、幅が50μsから25msに及ぶ矩形パルスをデバイスに印加し、全ては10×パルス幅の期間であった。両方の実験は、ラジアンス及びEQEがパルス幅と共に増大し、一方で電流密度はほぼ一定のままであることを示す。

30

【0073】

図9a及び図9bは、発光効率におけるこの増大が、デバイスの端から端までの電場分極の履歴に関係することを実証する。実験では、外部バイアスによって予備分極したデバイスは、より高いラジアンス及び効率で放出する。電圧パルスの持続時間全体を通して、ペロプスカイトデバイスは益々分極し、したがって、より長いパルス持続時間でより高いエレクトロルミネセンスが得られる。

40

【0074】

具体的には、図9a及び図9bに示されるデータは、固定された+5V矩形電圧パルスが幅5ms及び周波数20Hzで $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 - \text{xCl}_x$ PeLEDに印加される実験から得た。バックグラウンド電圧は、(a) 0から+4V及び(b) 0から-6Vまで変化させ、得られたラジアンス、電流密度、及びEQEの変化を、パルスの持続時間全体を通してモニターした。印加電圧のプロファイルを、各図の最上部のグラフに提示する。

【0075】

バックグラウンド電圧が0から+4Vまで増加するとき、ラジアンス及びEQEの増加と電流密度の僅かな減少が、5msのパルスで観察された。バックグラウンド電圧が0から

50

- 6 V の逆方向バイアスまで減少した場合、ラジアンズ及び E Q E は、パルスの開始時ではより高く、パルスの持続時間全体を通して徐々に減少することが測定された。パルス電流密度は、バックグラウンド電圧が逆方向バイアスであるときに僅かに高かった。

【 0 0 7 6 】

これらの結果から、ペロブスカイトデバイスは、電気バイアスにより予備分極したときに、より強力に放出することが明らかである。バックグラウンドでの順方向及び逆方向バイアスの両方の印加は、固定された + 5 V パルス中に発光の増大を誘発させる。バックグラウンド電圧が 0 V の場合、ラジアンズは、時間と共に分極が増大する結果、パルスの持続時間全体を通して増大する。+ 4 V のバックグラウンドで、ペロブスカイトは既に予備分極し、したがって、パルスの開始時からより高い放出をもたらす。負のバックグラウンド電圧で、ペロブスカイトは分極し始め、したがってより放出性があり、しかしこの放出は、正のパルス電圧が分極を除去するにつれて徐々に減衰し、最終的には分極方向が逆になる。

10

【 0 0 7 7 】

そのような低速時間規模での分極は、活性層の端から端までのイオントラップ（又は欠陥）の移行の結果であると考えられ；予備分極電圧は、バルク放出層の外にイオントラップを推進させる可能性があり、したがって非放射トラップ媒介型再結合が抑制され且つ放射二分子再結合が増強される。このモデルも、デバイス分極に起因して電流密度で観察された変化と矛盾していない。イオントラップは、印加バックグラウンド電圧を部分的にスクリーニングする方向に移行する。したがって正のバックグラウンドバイアスでは、スクリーニングによって、+ 5 V パルス中の内部電場を僅かに低減させ、より小さい電流密度が得られる。負のバックグラウンドバイアスでは、電場は + 5 V パルス中に増強し、より高い電流密度が得られる。

20

【 0 0 7 8 】

この分極効果は、図 10 に示されるように、P e L E D のヒステリシス電流 - 電圧特性にも反映される。デバイスが - 4 V（逆方向バイアス）から + 4 V（順方向バイアス）まで掃引された場合、+ 4 V から - 4 V までの電圧掃引に比べ、ラジアンズ及び E Q E はより低くなるが電流密度はより高くなる。これは、パルス実験での観察と矛盾することのない、より高い分極の履歴（即ち、+ 4 V から減少して - 4 V 至る。）が、より高いラジアンズ及び E Q E と、より小さい電流密度とをもたらす、電圧掃引中のデバイスの分極履歴に起因する。高い分極電圧はバルク放出層の外にイオントラップを推進させ、したがって、非放射トラップ媒介型再結合を抑制し且つ放射二分子再結合を増強するとされる。

30

【 0 0 7 9 】

実験では、E L 量子効率の増大が、電圧の増加及び電流密度の増加の両方で観察された（図 7 a 及び図 7 c 参照）。電荷（又は励起）密度に対する放射再結合の関係を調査するために、レーザー励起束の関数としてフォトルミネセンス量子効率（P L Q E）を測定した（図 7 c 参照）。測定用の初期のデバイスと同一である $\text{TiO}_2 / \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 - x\text{Cl}_x / \text{F8}$ の薄膜構造を製作した。P L Q E は、電流密度によるデバイス量子効率の上昇と類似の傾向で、レーザー光子束と共に上昇し、高電荷密度が効率的な放射再結合には必須であることが確認される。図 7 c では、I Q E 対電流密度を、P L Q E 対吸収された光子束と同じプロットで比較し、レーザー励起を介して得られた量子効率と電氣的注入との間で良好な一致が見出された。I Q E の外挿は、より高いエレクトロルミネセンス量子効率がより高い電流密度で実現可能となり得ることを示唆する。パルス化デバイスの量子効率も、電流密度と共に同じ直線的な増大を示すが、効率は、使用される比較的短い 1 m s パルス幅により、定常状態の測定に比べて低いことに注目すべきである（図 8 参照）。P L Q E に比べてより低いデバイス E L 量子効率は、電氣的注入による非放射損失を示唆し、これらの損失が主に高い漏れ電流に起因する場合には、損失は、デバイス製作プロセスの最適化によって低減され得るものであるとする。

40

【 0 0 8 0 】

出願人らは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 - x\text{Cl}_x$ ペロブスカイトでの放射再結合の性質が二

50

分子性であることを既の実証した (F. Deschlerら、The Journal of Physical Chemistry Letters 2014)。効率的な放射再結合のための高い励起密度の必要性は、競合する非放射経路の存在を示唆している。二分子再結合動態は n^2 関係式 (n = 励起密度) に従うので、放射二分子経路は、より高い電荷密度を支配することができる。本発明のデバイスで生成された束によれば、電荷密度は比較的 low、競合する非放射チャネルが支配し、適度な EL 量子効率が生ずる。

【0081】

10% という高い PLQE を、 $\text{TiO}_2 / \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x / \text{F8}$ 被膜構造で実現できることは興味深い。これを、等しいレーザー励起束で、等しい厚さ (15 nm) の初期のペロブスカイト被膜に関する 26% の PLQE と比較する。これは、本発明のデバイスでの電荷閉込めウェル構造の形成を確認するとみられ、この場合に励起は、僅か 15 nm の放出層の厚さにかかわらず、2 つのヘテロ接合で最小限に消光される。本発明者らの薄いウェル構造の有効性を更に実証するために、より厚いペロブスカイト被膜を使用したデバイスを製作した (図 11 参照)。デバイスのラジアンズ及び量子効率は、より大きいペロブスカイトの厚さで著しく減少し、これは高速の電子 - 正孔捕獲及び放射再結合を確実にするために電荷の空間閉込めが必要であることを実証している。更に、再吸収損失は、より薄い被膜でより低くなるようである。これらのペロブスカイト被膜は、より厚い層を目的としたペロブスカイトの完全な形成を確実にするために、より長い時間 (30 分) にわたってアニールされることに留意すべきである。

【0082】

これまでのこれらの発見は、より高い電荷密度、より高い分極、及びより薄い放出層が、エレクトロルミネセンス効率の増強に向けた可能性ある経路であることを示唆する。図 12 は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ペロブスカイト薄膜の原子間力顕微鏡法 (AFM) 画像を示し、 TiO_2 で被覆された基板上の、不完全な被膜の被覆範囲を示している。AFM 画像は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ペロブスカイトの表面被覆範囲が、そのような薄層では不完全 (約 30% の空隙) であり、 TiO_2 層と F8 層との間に可能性ある接触を引き起こすことを示す。

【0083】

$\text{TiO}_2 / \text{F8}$ 界面での電気シャントの効果を調査するために、薄いペロブスカイト中間層のない $\text{TiO}_2 / \text{F8}$ デバイスを製作した。図 13 は、 $\text{TiO}_2 / \text{F8}$ 及び $\text{TiO}_2 / \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x / \text{F8}$ デバイスの、組み合わされたステラジアン当たりの光子束 (破線) 及び電流密度 (実線) 対電圧特性のグラフを示す。図示されるように、 $\text{TiO}_2 / \text{F8}$ デバイスは、ペロブスカイトデバイスに比べてより高い電流密度を与える。 $\text{TiO}_2 / \text{F8}$ デバイスのエレクトロルミネセンスは無視できる。 $\text{TiO}_2 / \text{F8}$ デバイスの電流密度は、順方向バイアスでペロブスカイトデバイスよりも数倍高くなることが見出され、これはエレクトロルミネセンスに寄与することのない、可能性ある電流損失が、 $\text{TiO}_2 / \text{F8}$ 界面で存在することを示している。したがって、完全なペロブスカイト被覆範囲に向けた薄膜形成及び形態の最適化は、デバイスのラジアンズ及び量子効率を増強することが予測される。 F8 のみのデバイスからの EL 光子束は、ペロブスカイトデバイスよりも 3 桁低く、 F8 層が発光に寄与せずに正孔輸送及び電子遮断層としてのみ働くことが確認されることに、更に留意されたい。

【0084】

図 1a の PeLED の効率を改善できるか否かを調査するために、金属酸化物中間層を含むデバイスを製作した。図 16a に示されるように、デバイス 10 は、第 1 の電荷注入層 16 と活性ペロブスカイト層 18 との間に設けられた、金属酸化物の薄い絶縁層 52 を更に含んでいてもよい。理論に拘泥するものではないが、薄い絶縁層 52 (この場合、 Al_2O_3) は、ペロブスカイト被膜形成の品質を改善するように、且つ好ましい電子注入のために電荷注入層の仕事関数を修正するように、機能すると考えられる。絶縁層は、電荷注入層付近のペロブスカイトのルミネセンスの消光を抑制してもよい。薄い絶縁層 52 は、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化ニッケル、又は窒化ケイ素で形成さ

10

20

30

40

50

れてもよい。更に、正孔注入剤の層 5 4 を、第 2 の電荷注入層 2 0 と第 2 の電極 2 2 との間（及び／又は、活性ペロブスカイト層 1 8 と第 1 の電荷注入層 1 6 との間）に設けてもよい。正孔注入剤 5 4 は、典型的には、三酸化モリブデン及び三酸化タングステンから選択される材料の薄層（例えば、 $< 30 \text{ nm}$ の厚さ）であり、活性ペロブスカイト層 1 6 への正孔注入効率を増大させるように作用することができる。したがって図 1 6 a は、 $\text{ITO} / \text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x / \text{Fe} / \text{MoO}_3 / \text{Ag}$ 構造を持つデバイスを示す。

【0085】

エレクトロルミネセンスに対する金属酸化物の薄い絶縁層の効果を実証するために、種々の厚さの第 1 の電荷注入層 1 6（この場合、酸化チタンを含む。）を使用してデバイスを製作し、あるデバイスは、追加の金属酸化物層、即ち第 1 の電荷注入層 1 6 上に堆積された薄い絶縁層 5 2 を用いて製作した。この場合、薄い絶縁層 5 2 は、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）を含む。図 1 6 b 及び図 1 6 c は、それぞれ、これらのデバイスに関する電流密度及びラジアンズ対印加バイアス電圧を示す。各層は、以下の詳述される製作技法を使用して堆積されてもよい。図 1 6 c に示されるように、追加の Al_2O_3 中間層 5 2 を含むデバイスの明るさは、異なる厚さの二酸化チタン電荷注入層を含むようなデバイスよりも高い。

【0086】

図 1 6 d 及び図 1 6 e は、それぞれ、様々な厚さの二酸化チタンを持つ（且つ追加の薄い絶縁層がない）デバイスと比べた、金属酸化物の薄い絶縁層を含むデバイスに関する外部及び計算された内部量子効率対印加バイアス電圧を示す。図示されるように、追加の Al_2O_3 中間層 5 2 を含むデバイスの EQE （ 0.76% ）は、電圧の増大と共に上昇し、一方で内部量子効率（ IQE ）は 3.43% である。追加の薄い絶縁層がないデバイスの EQE 及び IQE に比べ（図 7 a 及び対応する上記説明参照）、これは追加の薄い絶縁層が効率的な放射再結合に必要であることを示す。

【0087】

図 1 6 f 及び図 1 6 g は、それぞれ、様々な厚さの二酸化チタンを持つ（且つ追加の薄い絶縁層がない）デバイスと比べた、金属酸化物の薄い絶縁層を含むデバイスに関するラジアンズ及び計算された内部量子効率対電流密度を示す。 Al_2O_3 の薄い絶縁層を含むデバイスは、追加の Al_2O_3 の薄い絶縁層を含まないデバイスよりも（約 600 mA cm^{-2} を超えるとラジアンズの低下も示す。）、 363 mA cm^{-2} の電流密度で非常に高いラジアンズを示す。デバイスの劣化及び効率の低下は、高電流密度で加熱することによって推進され得る。しかし、これらのデバイスに関するエレクトロルミネセンス対波長を示す図 1 6 h から、著しく高いエレクトロルミネセンスが、薄い絶縁層を含むデバイスによって実現可能となり得ることが明らかである。

【0088】

エレクトロルミネセンスに対する、絶縁層の薄膜の組込みの影響を示す、デバイスの更なる実施例では、図 1 6 と同じ機構を持つデバイスを作製した。第 1 の電荷注入層 1 6（ 25 nm の電子注入酸化亜鉛層）を、ガラス/ ITO 基板 1 4 上に堆積した。酸化アルミニウムの 1 nm の薄い絶縁層 5 2 を、第 1 の電荷注入層 1 6 上に堆積した。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ペロブスカイト層 1 8 を、薄い絶縁層 5 2 上に堆積した。F 8 を含む正孔注入層 2 0 を、ペロブスカイト層 1 8 上に堆積し、その後、 20 nm 未満の三酸化モリブデンの薄層 5 4 を堆積した。最後に、銀電極 2 2 を三酸化モリブデン層 5 4 上に堆積した。2 つのデバイスをこのように作製し、1 つは、ペロブスカイト層を 15 分間アニールし、1 つは 40 分間アニールした後にその上に正孔注入層 2 0 を堆積した。2 つの更なる均等なデバイスであって、酸化亜鉛電子注入層 1 6 上の 1 nm の酸化アルミニウムの代わりに、 1 nm の酸化アルミニウムを酸化チタン電子注入層 1 6 上に含有していること以外は同一である 2 つのデバイスを作製した。

【0089】

図 1 7 a は、 $\text{ITO} / \text{ZnO} \ \& \ \text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ペロブスカイト} / \text{F8} / \text{MoO}$

3 / A g デバイスに関する、輝度対電圧特性のプロットである。上述のデバイスに関し、酸化アルミニウムの薄い絶縁層を含むことにより、ペロブスカイト被膜形成の品質が改善するように且つ好ましい電子注入のために電荷注入層の仕事関数が修正されるように、機能するようであることがわかる。絶縁層は、電荷注入層付近のペロブスカイトのルミネセンスの消光を抑制してもよい。

【0090】

図17bに示されるように、ペロブスカイト層が40分間アニールされたデバイス、ITO / ZnO / Al₂O₃ / ペロブスカイト / F8 / MoO₃ / Ag デバイスは、約530 nmでエレクトロルミネセンスを実現する。エレクトロルミネセンスのピークは、鋭く強力なピークである。

【0091】

(実施例構造2)

可視光放出体として有機金属ハロゲン化物ペロブスカイトの適用を実証するために、より大きいバンドギャップのCH₃NH₃PbBr₃ペロブスカイト材料を、本発明のPeLEDデバイスの緑色放出体として使用した。より大きいバンドギャップは、TiO₂からペロブスカイト伝導帯への電子注入を実現するのをより難しくするので、反転させたデバイス構造(図1aに示されるものに対し)を使用した。

【0092】

図2aは、反転させたデバイス機構24の実施例を示す。ここでPeLEDは、ガラス基板であってもよい透明基板26上に製作される。概して、ここで示されるPeLEDは、第1の電荷注入層30に連結された第1の電極28、第2の電荷注入層34に連結された第2の電極36、及び有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料で形成された活性層32を含む。活性層32は、第1及び第2の電荷注入層30、34の間に挟まれている。電荷注入層30、34の1つ又は両方は、半導体材料で形成されてもよい。

【0093】

好ましくは、第1の電極28は、酸化インジウムスズ(ITO)等の透明導電性材料で形成されてもよい。第1及び第2の電荷注入層30、34の1つ若しくは両方は、電荷を活性ペロブスカイト層32に活発に注入してもよく、又は層30、34の1つ若しくは両方は、電荷輸送及び電荷遮断層としてのみ作用してもよい。

【0094】

第2の電極36は、MoO₃ / Ag、Ca / Ag、Au等であるがこれらに限定されない任意の導電性材料で形成されてもよい。

【0095】

例示の目的で、可視光放出PeLEDデバイス24は、ITO / PEDOT : PSS / CH₃NH₃PbBr₃ / F8 / Ca / Ag 機構を使用して製作される。したがって、ここで第1の電荷注入層30は、導電性ポリマー材料、PEDOT : PSSから形成され、第2の電荷注入層34は、F8から形成される。この構造において、注入された電荷は、ペロブスカイト層のバンドギャップに対して大きいバンドギャップを有する材料から得た電荷注入層30、34を設けることによって、活性層32内に閉じ込められる。更に、活性(放出性)ペロブスカイト層内への、注入された電荷(正孔及び電子)の閉込めは、例えば100 nm未満の厚さ(又は< 60 nm、又は更に< 20 nm)を有する、薄い活性ペロブスカイト層を持つPeLEDを形成することによって、更に改善することができる。

【0096】

ここでITOは、アノード(電極28)であり、第1の電荷注入層30に連結され、この層はPEDOT : PSSから形成されてもよいものであり、活性ペロブスカイト層32に正孔を注入するのに使用される。第2の電極36はカソードであり、銀/カルシウムから形成されてもよい。第2の電極36は、ポリ(9,9'-ジオクチルフルオレン)(F8)ポリマー半導体材料から形成されていてもよい第2の電荷注入層34に連結される。F8材料は、電子輸送するためのスペーサー層として、且つ第2の電極36との界面付近の放出の消光を防止するために働く(ペロブスカイト層に電荷を活発に注入するのではない。

10

20

30

40

50

）。したがってスペーサー層の幅は、電子が活性ペロブスカイト層 32 に注入されるように選択されてもよく、ここで記載される実施例では、F8 層は 50 nm の厚さを有する。効率的な放射再結合に向けて、注入された電荷を空間的に閉じ込めるために、活性ペロブスカイト層 32 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ から形成される。)を、厚さ 20 nm の被膜として堆積した。

【0097】

図 14 は、ペロブスカイト薄膜の被膜形態を示す。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ペロブスカイト薄膜の AFM 画像は、PEDOT:PSS で被覆された基板上的に不完全な被膜被覆範囲を示し、特に、空隙によって取り囲まれた結晶クラスターを持つ、拡張されたペロブスカイト被膜を示す。

10

【0098】

図 2a に示される構造を製作するために、ITO で被覆されたガラス電極 28 を、アセトン及びイソプロパノールで続けて清浄化し、その後、10 分間の酸素プラズマ処理を行った。PEDOT:PSS (Clevis PVP AI 4083) を、基板上に 6000 rpm で 30 秒間スピンコーティングし、140 ° で 30 分間、窒素雰囲気中でアニールした。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ペロブスカイト前駆体溶液を、PEDOT:PSS 上に 3000 rpm で 30 秒間スピンコーティングし、100 ° で 15 分間アニールすることにより、約 20 nm のペロブスカイト被膜厚さが得られた。F8 のクロロベンゼン溶液 (10 mg/mL) を、ペロブスカイト層上に 3000 rpm で 30 秒間スピンコーティングすることにより、50 nm の被膜が得られた。Ca (20 nm) 及び Ag (100 nm) を、真空熱蒸着によって続けて堆積した。このように得られたデバイスを、カプセル封入することなく試験した。

20

【0099】

図 2b に示されるように、明るい緑色エレクトロルミネセンスが 517 nm で実現された。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ペロブスカイト PL は、405 nm の青色 cw - レーザーで励起したときに、PLQE が 7 % では 524 nm を頂点として EL から僅かに赤色にシフトした。デバイスは 3.3 V でオン状態になり、図 2c に示されるように、電流密度 1.23 mA cm^{-2} で最大輝度 364 cd m^{-2} に達する。これは、Lambertian 放出プロファイルを仮定すれば、 0.3 cd A^{-1} の効率、又は 0.1 % の EQE 及び 0.4 % の IQE をもたらす。赤外線デバイスと同様に、EL 量子効率 は 注入電流密度と共に増大し (図 2d 参照)、効率的な放射再結合を実現するのに高電荷密度が必要であることを実証する。

30

【0100】

630 nm での赤色エレクトロルミネセンスも、同じデバイス機構の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ 混合型ハロゲン化物ペロブスカイトを使用して実証し、これら有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料の多様性及び広いバンドギャップ同調性を示す。図 15a は、ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ /F8/Ca/Ag 赤色 PeLED の、組み合わせられた輝度及び電流密度対電圧特性を示す。最大輝度 16.2 cd m^{-2} は、電流密度 55 mA cm^{-2} で実現された。図 15b は、赤色 PeLED の EQE 対電圧を示す。ピーク EQE 0.018 % 又は 0.03 cd A^{-1} が、5.7 V で実現された。

40

【0101】

(実施例構造 3)

図 3a は、本発明の実施形態によるデバイス機構 38 を示す。PeLED は、ガラス基板であってもよい透明基板 40 上に製作される。概して、ここで示される PeLED は、電荷注入層 44 に連結された第 1 の電極 42、第 2 の電極 50、及び有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料で形成された活性 (放出) 層 48 を含む。活性層 48 は、電荷注入層 44 と第 2 の電極 50 との間に設けられる。この実施例のデバイス構造では、第 2 の電極 50 が電荷を活性ペロブスカイト層 48 に直接注入し、したがって電荷注入層と見なすことができる。第 2 の電極 50 は、Au 等の導電性材料から形成されてもよい。電荷注入層

50

44は、電子を第1の電極44（アノード）から活性ペロブスカイト層に注入する、二酸化チタン（ TiO_2 ）等の半導体材料のものから形成されてもよい。活性ペロブスカイト層は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 材料で形成されてもよい。

【0102】

有利には、ここで示される機構により、注入された電荷（正孔及び電子）は、ペロブスカイト層のバンドギャップに対して大きいバンドギャップを有する材料から得た電荷注入層44、50を使用してP e L E Dを形成することにより、活性（放出）ペロブスカイト層内に閉じ込めることが可能になる。更に、活性（放出）ペロブスカイト層内への、注入された電荷（正孔及び電子）の閉込めは、例えば100nm未満（又は $>60\text{nm}$ 、又は更に $<20\text{nm}$ ）の厚さを有する、薄い活性ペロブスカイト層を持つP e L E Dを形成することによって、更に改善することができる。

10

【0103】

ここで、ITOはアノード（電極42）であり、二酸化チタン又は類似の導電性材料から形成され得る第1の電荷注入層44に連結される。アノード42は電子を発生させ、電子は電荷注入層44内に入り、この層は電子を活性ペロブスカイト層48に注入する。第2の電極50（即ち、第2の電荷注入層）は、正孔を活性ペロブスカイト層48に直接注入する。第2の電極50は、Auから形成されてもよい。

【0104】

効率的な放射再結合に向けて、活性ペロブスカイト層48内に、注入された電荷を空間的に閉じ込めるために、更なる導電性層又は電荷輸送層46を第1の電荷注入層44とペロブスカイト層48との間に設けてもよい。電荷輸送層46は、ポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン(MEH-PPV)]等の半導体材料で形成されてもよい。更に、湿潤剤の層（図3aには図示せず。）を、ペロブスカイト層と酸化チタン層との間、又は存在する場合にはペロブスカイト層と電荷輸送層46との間のいずれかに含めてもよい。これは典型的には、三酸化モリブデン及び三酸化タングステンから選択された材料の薄層（例えば、 $<30\text{nm}$ の厚さ）である。これは活性ペロブスカイト層への電荷注入効率を増大させるように作用することができる。図3bに示されるように、デバイス38は、赤外エレクトロルミネセンスを約780nmで実現する。

20

【0105】

デバイス機構38は、ITO/ TiO_2 /MEH-PPV/ MoO_3 /ペロブスカイト/Au機構を含んでいてもよい。実施例のデバイスは、透明導電性基板42上に被覆されたn型半導体44を含み、続けてポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン(MEH-PPV)]等の半導体材料46を含んでいる。三酸化モリブデン(MoO_3)の薄層を、その上にペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$)層48が堆積される表面湿潤層として半導体材料MEH-PPV上に堆積した。金(Au)電極50を、電気接触用にペロブスカイト層の最上部に堆積した。

30

【0106】

より詳細には、ITOで被覆されたガラス基板をアセトン及びイソプロパノールで続けて清浄化した。 TiO_2 (25nm)を、四塩化チタン(TiCl_4)及び水を前駆体として使用して、原子層堆積(ALD)により225℃で、清浄化した基板上に成長させた。基板を、更なる製作のために、窒素を充填したグローブボックス内に移送した。MEH-PPV{ポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]}のクロロベンゼン溶液を、 TiO_2 層上にスピンコーティングした。 MoO_3 (3nm)をMEH-PPV上に堆積した。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ペロブスカイト前駆体溶液を、 MoO_3 上に3000rpmで60秒間スピンコーティングし、100℃で45分間アニールして、薄いペロブスカイト被膜を得た。Au(100nm)を、真空熱蒸着によって堆積した。

40

【0107】

（実施例構造4）

50

実施例 1 に類似の手順を使用して、下記の機構：ITO / ZnO / PEI / ペロブスカイト / CBP / MoO₃ / Au を持つデバイスを作製した。実施例のデバイスは、透明な ITO で被覆されたガラス導電性基板上に被覆された酸化亜鉛 (ZnO) 電子注入層 16 (20 nm) を含み、続けて絶縁ポリマーポリエチレンイミン (PEI) の薄層 (< 5 nm) を含み、その上にはペロブスカイト (CH₃NH₃PbBr_{3-x}Cl_x) 層 18 (80 nm) を堆積した。正孔注入材料 4, 4'-ビス (N-カルbazolil) - 1, 1'-ビフェニル (CBP) の層 (40 nm) を、ペロブスカイト被膜上に堆積し、続けて三酸化モリブデン (15 nm) を堆積し、最後に電気接触用に金 (Au) (150 nm) 電極を堆積した。

【0108】

10

図 18 は、このように作製されたデバイスに関するエレクトロルミネセンススペクトルを示す。図からわかるように、CH₃NH₃PbBr_{1.2}Cl_{1.8} を使用して作製したデバイスは、青色領域において約 480 nm にピークルミネセンスを有しており、したがって青色 LED を作製することが可能であった。

【0109】

(実施例構造 5)

実施例 2 に類似の手順を使用して、下記の機構：ITO / PEDOT : PSS / ペロブスカイト / CBP / Ca / Ag を持つデバイスを作製した。実施例のデバイスは、透明な ITO で被覆されたガラス導電性基板上に被覆された PEDOT : PSS のような正孔注入層 (30 nm) を含み、続けてペロブスカイト (CH₃NH₃PbBr_{3-x}Cl_x) 層 (80 nm) を含んでいる。4, 4'-ビス (N-カルbazolil) - 1, 1'-ビフェニル (CBP) のような電子注入材料の層 (40 nm) を、ペロブスカイト被膜上に堆積し、続けてカルシウム (25 nm) 及び銀 (Ag) (150 nm) 電極を電気接触用に堆積した。

20

【0110】

ペロブスカイト CH₃NH₃Pb (Br_{0.4}Cl_{0.6})₃ を含む上記デバイス構造を持つ LED に関するエレクトロルミネセンススペクトルを図 19 a に示し、そのピークは、スペクトルの青色領域内の約 490 nm にある。

【0111】

一連のデバイスは、被膜内の臭化物含量が 0 % から 100 % までの間で様々である、式 CH₃NH₃PbBr_{3-x}Cl_x を有する薄い放出ペロブスカイト層を含む、上記形成されたもので作製した。光熱偏向分光法を使用することにより、薄いペロブスカイト被膜のそれぞれに関して、エネルギー (eV) に対する吸光度のプロットを作製することが可能であった。図 19 b からわかるように、材料は明確な吸収端を示し、被膜中の臭化物のパーセンテージが増大するにつれ青色に向かってシフトしている。

30

【0112】

(材料及び製作技法)

上述のペロブスカイト材料を有機光電子デバイスの製造で使用する時、材料は、好ましくは溶解して溶液を形成する。溶液は、そのようなデバイスの活性 / 放出層が形成されるように溶液加工技法で使用されてもよい。PeLED の電極は、熱蒸着により堆積されてもよい。放出層、正孔注入層、及び / 又は中間層は、溶液加工、例えばスピンコーティングによって堆積されてもよい。本発明の好ましいデバイスは、湿分及び酸素の移入が回避されるようにカプセル封入もされる。従来のカプセル封入技法を使用してもよい。

40

【0113】

PeLED 基板は、ガラスやプラスチック等、当技術分野で従来から使用されてきた任意の材料から形成されてもよい。任意選択で、基板は、基板への接着が改善されるように前処理される。好ましくは、基板は透明である。好ましくは基板は、デバイス内への湿分又は酸素の移入を防止するための良好な障壁特性も有する。

【0114】

アノードは、発光層への正孔の注入に適切な仕事関数を持つ、任意の材料を含んでも

50

よい。好ましくは、アノードは透明である。透明アノードとして使用される材料の代表的な例は、酸化インジウムスズ（ITO）及び酸化インジウム亜鉛（IZO）を含む。アノードが透明である必要がない場合（例えば、カソードが透明であり又は底部放出デバイスである場合）、不透明な金属等の不透明な導電性材料をアノードとして使用してもよい。

【0115】

アノードは、単一層を含んでいてもよく、又は複数層を含んでいてもよい。例えばアノードは、第1のアノード層と、アノード及び正孔注入層の間の補助導電性層、例えばアノード及び正孔注入層の間の有機導電性材料の層とを含んでいてもよい。

【0116】

アノードは、熱蒸着によって基板上に堆積されてもよい。アノードは、10 nmから200 nmの間の厚さであってもよい。

10

【0117】

正孔注入層は、溶液をベースにした加工方法によって堆積されてもよい。任意の従来の溶液をベースにした加工方法を使用してもよい。溶液をベースにした加工方法の代表的な例には、スピンコーティング、浸漬コーティング、スロットダイコーティング、ドクターブレードコーティング、及びインクジェット印刷が含まれる。実施形態において、スピンコーティングが好ましい堆積方法である。スピンコーティングの速度、加速、及び時間等の、正孔注入層をスピンコーティングするのに使用されるパラメータは、層が目標とする厚さに基づいて選択される。堆積後、正孔注入層は、好ましくは、加熱によって、例えば空気中で150から200℃で5から30分間アニールされる。正孔注入層の厚さは、15 nmから100 nmであってもよく、又は30 nmから50 nmの間であってもよい。

20

【0118】

上述のように、デバイスは、電極及び発光層のいずれか又は両方の間に形成された薄い絶縁層を組み込んでよい。絶縁層は、好ましくは酸化物又は窒化物で形成され、より好ましくは絶縁層は、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化亜鉛、酸化ニッケル、又は酸化マグネシウムからなる群から選択される。中間層は、デバイス効率及びLEDの寿命を改善する際に、重要な役割を演じることができる（電荷注入層と放出層との間の界面での励起子消光が防止され又は最小限に抑えられるので）。好ましくは絶縁層は、原子層堆積、ALDによって堆積される。

【0119】

発光（放出）層は、これまで定義されてきた溶液を電荷注入層上に、又は存在する場合には中間層上に堆積することによって作製されてもよい。任意の従来の溶液をベースにした加工方法を使用してもよい。溶液をベースにした加工方法の代表的な例には、スピンコーティング、浸漬コーティング、スロットダイコーティング、ドクターブレードコーティング、及びインクジェット印刷が含まれる。実施形態において、堆積はスピンコーティングによる。スピンコーティングの速度、加速、及び時間等の、発光層をスピンコーティングするのに使用されるパラメータは、発光層が目標とする厚さに基づいて選択される。堆積後、発光層は、好ましくは乾燥され、例えばグローブボックス内で、100～150℃で乾燥させる。発光層の厚さは、50 nmから350 nmの間であってもよく、又は75 nmから150 nmの間であってもよい。

30

40

【0120】

カソードは、発光層への電子の注入を可能にする仕事関数を有する、任意の材料を含んでいてもよい。デバイスへの電子の効率的な注入を行うために、カソードは好ましくは、3.5 eV未満、より好ましくは3.2 eV未満、最も好ましくは3 eV未満の仕事関数を有する。金属の仕事関数は、例えば、Michaelson、J. Appl. Phys. 48(11)、4729、1977に見出すことができる。カソードは、金の層等の単一材料からなるものであってもよい。或いは、複数の金属、例えば、WO 98/10621に開示されるような、二層若しくは三層の、仕事関数の低い材料、及びカルシウムやアルミニウム等の仕事関数の高い材料；WO 98/57381、Appl. Phys. Lett. 2002、81(4)、634、及びWO 02/84759に開示さ

50

れるような元素バリウム；又は電子注入を支援するための、金属化合物の薄層、特にアルカリ若しくはアルカリ土類金属の酸化物若しくはフッ化物、例えば $\text{WO}_{0.0/4.825}$ 8に開示されるようなフッ化リチウム；Appl. Phys. Lett. 2001、79(5)、2001に開示されるようなフッ化バリウム；並びに酸化バリウムを含んでいてもよい。

【0121】

カソードは、不透明でも透明であってもよい。透明なカソードは、アクティブマトリックスデバイスに特に有利であり、それはそのようなデバイスにおいて透明なアノードを経た放出が、放出画素の下に位置付けられた駆動回路によって少なくとも部分的に遮断されるからである。透明なカソードは、透明になるのに十分薄い正孔注入材料の層を含む。典型的には、この層の側方導電率は、その薄さの結果、低くなる。この場合、正孔注入材料の層は、酸化インジウムスズ等の透明導電性材料の、より厚い層と組み合わせて使用される。

10

【0122】

カソードは、熱蒸着によって堆積されてもよい。カソードは、100から400nmの厚さであってもよく、又は200から350nmの間の厚さであってもよい。

【0123】

適切なカプセル封入材には、ガラスシート、適切な障壁特性を有する被膜、例えば二酸化ケイ素、一酸化ケイ素、窒化ケイ素、若しくはポリマーと誘電体とが交互に配された積層体であって、例えば $\text{WO}_{0.1/8.1649}$ に開示されたもの、又は例えば $\text{WO}_{0.1/1.9142}$ に開示されたような気密容器が含まれる。透明カソードデバイスの場合、一酸化ケイ素又は二酸化ケイ素等の透明カプセル封入層を、ミクロンの厚さに堆積してもよいが、1つの好ましい実施形態において、そのような層の厚さは20～300nmの範囲にある。基板又はカプセル封入材の内部を透過し得る、任意の大気中の湿分及び/又は酸素を吸収するための材料を、任意選択で基板とカプセル封入材との間に配置してもよい。

20

【0124】

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ペロブスカイトの合成。ヨウ化メチルアンモニウム($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)を、33質量%メチルアミンのエタノール中溶液(24mL)と57質量%のヨウ化水素酸の水溶液(10mL)とを無水エタノール100mLに添加することにより調製した。反応混合物を、窒素雰囲気中、室温で撹拌した。溶媒を、白色結晶が出現し始めるまで、ロータリーエバポレーションにより除去した。生成物を、ブフナー漏斗濾過を使用して収集し、真空中80℃で一晩乾燥した。混合型ハロゲン化物ペロブスカイト前駆体溶液を、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ と PbCl_2 とを3:1のモル比で、無水N,N-ジメチルホルムアミド中で混合することにより、濃度5質量%が得られるように調製した。

30

【0125】

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ペロブスカイトの合成。臭化メチルアンモニウム($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$)を、33質量%のメチルアミンのエタノール中溶液(24mL)と48質量%の臭化水素酸の水溶液(8.5mL)とを無水エタノール100mLに添加することにより調製した。反応混合物を、室温で撹拌した。溶媒を、ロータリーエバポレーションにより除去した。得られた白色結晶を、無水ジエチルエーテルで洗浄し、エタノール中で再結晶した。ペロブスカイト前駆体溶液を、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と PbBr_2 とを3:1のモル比で無水N,N-ジメチルホルムアミド中で混合することにより、濃度5質量%が得られるように調製した。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ 混合型ハロゲン化物前駆体溶液の場合、個々の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 及び $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 前駆体溶液を2:1のモル比で混合して、全体濃度5質量%を得た。

40

【0126】

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ ペロブスカイトの合成。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 前駆体溶液を、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ とを5:1のモル化学量論比で、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中で混合することにより、0.5M溶液が得られるように合成した。同様に、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 前駆体溶液を、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ と $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ とを5:1のモル化学量論比で、ジメチルスルホキシド(DM

50

SO) 及び DMF を 40 : 60 v / v の比で含む混合溶媒中で混合することにより、0.5 M 溶液が得られるように合成した。所望の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ [0 < x < 1] 前駆体溶液を作製するために、上述の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 及び $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 前駆体溶液を、必要とされる化学量論比で一緒に混合した。

【 0 1 2 7 】

実施形態において、ペロブスカイト層は、効率的なエレクトロルミネセンスを実現するために、薄い ($< 100 \text{ nm}$)。これを実証するために、より厚いペロブスカイト被膜を使用してデバイスを製作した。図 4 に示されるように、デバイスの明るさ及び量子効率、より大きいペロブスカイトの厚さで著しく減少し、これは高速の電子 - 正孔捕獲及び放射再結合を確実にするのに電荷の空間閉込めが好ましいことを実証している。更に、再吸収損失は、より薄い被膜でより低いようである。

10

【 0 1 2 8 】

好ましくは、ペロブスカイトは、効率的な放出を実現することができる単一の均質相からなるように調製される。光熱偏向分光法 (PDS) 技法を使用して、様々なメチルアンモニウム混合型ハロゲン化物ペロブスカイト被膜の吸収スペクトルを決定し、且つペロブスカイト層の均質性を決定した。図 5 は、臭化物及びヨウ化物の種々の組成を持つペロブスカイトの光吸収を示す (PDS を使用して測定)。吸収スペクトルは、バンドエッジ吸収よりも 5 桁低い検出限界に至るまでの平坦なヨウ化物 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 相からの検出可能な吸収がないクリーンなバンドギャップを示し、クリーンなバンドエッジ、したがって均質なペロブスカイト相を実証している (即ち、より濃縮した量の臭化物又はヨウ化物が存在する領域がない)。

20

【 0 1 2 9 】

図 6 は、混合型及び純粋なハロゲン化物ペロブスカイトサンプルの、フォトルミネセンススペクトルを示す。スペクトルは、混合型ハロゲン化物ペロブスカイトサンプルにおいても鋭く且つ十分に画定された放出ピークを示し、ペロブスカイト層全体にわたる均質な組成の存在を示している。複数の相 / タイプのペロブスカイトが層内に存在した場合、2 つ以上の放出ピークの出現があると考えられる。

【 0 1 3 0 】

赤外 P e L E D の製作。ITO で被覆されたガラス基板を、アセトン及びイソプロパノールで続けて清浄化した。TiO₂ (25 nm) を、四塩化チタン (TiCl₄) 及び水を前駆体として使用して原子層堆積 (ALD) により 225 Å で、清浄化した基板上に成長させた。基板を、更なる製作のために、窒素を充填したグローブボックス内に移送した。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ペロブスカイト前駆体溶液を、TiO₂ 上に 3000 rpm で 60 秒間スピンコーティングし、100 Å で 5 分間アニールして、原子間力顕微鏡法 (AFM) により決定されるように平均厚さが約 15 nm の薄いペロブスカイト被膜を得た。F8 のクロロベンゼン溶液 (10 mg / mL) を、ペロブスカイト層上に 3000 rpm で 60 秒間スピンコーティングして、50 nm の被膜を得た。MoO₃ (5 nm) 及び Ag (100 nm) を、真空熱蒸着によって続けて堆積した。デバイスを、カプセル封入することなく空気中で試験した。

30

【 0 1 3 1 】

緑色 P e L E D の製作。ITO で被覆されたガラス基板を、アセトン及びイソプロパノールで続けて清浄化し、その後、10 分間の酸素プラズマ処理を行った。PEDOT : PSS (Clevis PVP AI 4083) を、基板上に 6000 rpm で 30 秒間スピンコーティングし、窒素雰囲気中で、140 Å で 30 分間アニールした。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ペロブスカイト前駆体溶液を、PEDOT : PSS 上に 3000 rpm で 30 秒間スピンコーティングし、100 Å で 15 分間アニールして、約 20 nm のペロブスカイト被膜厚さを得た。F8 のクロロベンゼン溶液 (10 mg / mL) を、ペロブスカイト層上に 3000 rpm で 30 秒間スピンコーティングして、50 nm の被膜を得た。Ca (20 nm) 及び Ag (100 nm) を、真空熱蒸着によって続けて堆積した。デバイスを、カプセル封入することなく空気中で試験した。

40

50

【0132】

PeLEDの特徴付け。電流対電圧特性を、Keithley 2400ソースメジャーユニット(SMU)を使用して測定した。光子束を、発光画素の中心にある校正済みシリコンフォトダイオードを使用して同時に測定した。 $Wsr^{-1}m^{-2}$ を単位とするラジアンズ、及び cdm^{-2} を単位とする輝度を、PeLEDの放出関数及びシリコンフォトダイオードの公知のスペクトル応答に基づいて計算した。外部量子効率、Lambertian放出プロファイルを仮定として計算した。エレクトロルミネセンススペクトルは、Labsphere CDS-610分光計を使用して測定した。

【0133】

PLQEの測定。薄膜サンプルのPLQEを、文献に報告されているような(de Mello, J. C; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. Advanced Materials 1997, 9, 230)積分球法を使用して測定した。励起出力が10~100mWであり集束ビームスポットが約 $0.3mm^2$ である、連続波532nmの緑色ダイオードレーザーを使用して、サンプルを光励起した。放出は、Andor iDus DU490A InGaAs検出器を使用して測定した。測定中、サンプルは、窒素の一定の流れの下で室温に保った。サンプルを、PeLEDデバイス構造と同様に、スペクトロシル溶融シリカ基板の最上部に構造 $TiO_2/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/F8$ として作製した。

【0134】

パルスLEDの測定。パルス幅が1msであり周波数が100Hzである矩形電圧パルス、HP8116Aパルス/関数発生器を使用してデバイスに印加した。50のインピーダンスに設定されたデュアルチャネルAgilent Technologies DS O6032Aオシロスコープを、デバイス及び関数発生器に直列に接続して、デバイスを流れる電流を決定した。エレクトロルミネセンスは、Thorlabs PDA200Cフォトダイオード増幅器を介してオシロスコープ(1M)の第2のチャンネルに接続された、校正済みSiフォトダイオードを使用してモニターした。

【0135】

概要

本発明のデバイスを使用した、有機金属ハロゲン化物をベースにしたペロブスカイトからの、明るい可視及び赤外線エレクトロルミネセンスの実証は、大面積光電子又は電氣的にポンピングされるレージング適用例のための、このクラスの材料の開発において、大きな将来性を示す。更に、この研究は、Shockley-Queisserの詳細平衡限界の計算によって与えられるように(W. Shockley及びH. J. Queisser, Journal of Applied Physics 1961, 32, 510、並びにO. D. Millerら、Photovoltaics, IEEE Journal of 2012, 2, 303)、効率的な太陽電池材料が一般に良好な発光体でもあるという事実を具体化する。

【0136】

明るいエレクトロルミネセンスが、溶液加工によって実現された単純な薄い放出体を使用して実現できたことは、興味深い。これら有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト材料の、室温での多様性及び低コスト、単純な加工可能性を考えれば、それらの材料は、ディスプレイ及び照明産業に自らの道を素早く見出すことができる。

【0137】

ここで主張される本発明の範囲内にある、多くのその他の有効な代替例は、当業者なら思い浮かべるであろうことに疑いはない。本発明は、記載される実施形態に限定されるものではなく、本明細書に添付される請求項の精神及び範囲内に存在する当業者に明らかな修正例を包含することが、理解されよう。

【符号の説明】

【0138】

10 デバイス

10

20

30

40

50

- 1 2 基板
- 1 4 第 1 の電極
- 1 6 第 1 の電荷注入層
- 1 8 活性層
- 2 0 第 2 の電荷注入層
- 2 2 第 2 の電極
- 2 4 デバイス
- 2 6 基板
- 2 8 第 1 の電極
- 3 0 第 1 の電荷注入層
- 3 2 活性層
- 3 4 第 2 の電荷注入層
- 3 6 第 2 の電極

【図面】

【図 1 a】

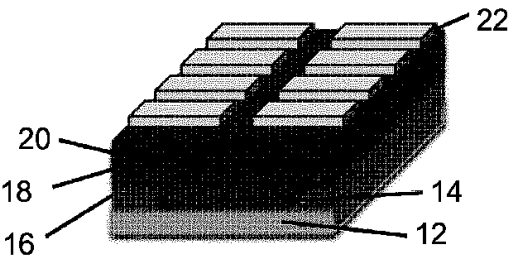


Fig. 1a

【図 1 b】

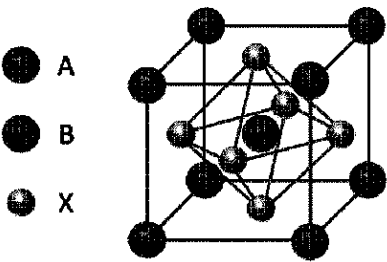


Fig. 1b

10

20

30

40

50

【図 1 c】

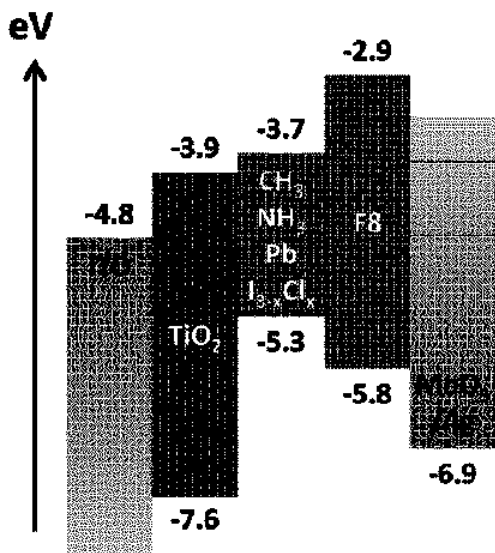


Fig. 1c

【図 1 d】

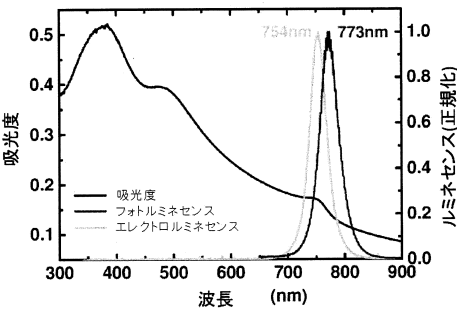


Fig. 1d

10

【図 1 e】

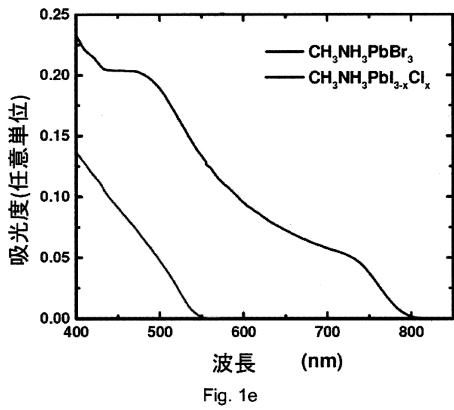


Fig. 1e

【図 2 a】

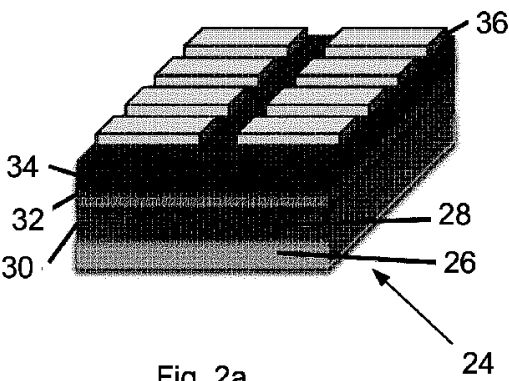


Fig. 2a

30

40

50

【図 2 b】

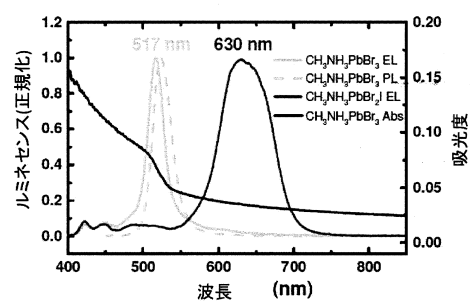


Fig. 2b

【図 2 c】

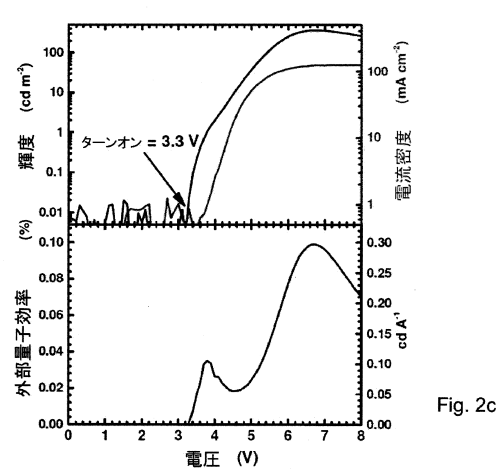


Fig. 2c

【図 2 d】

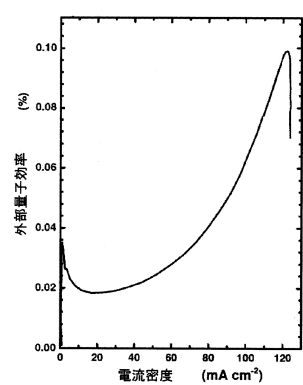


Fig. 2d

【図 3 a】

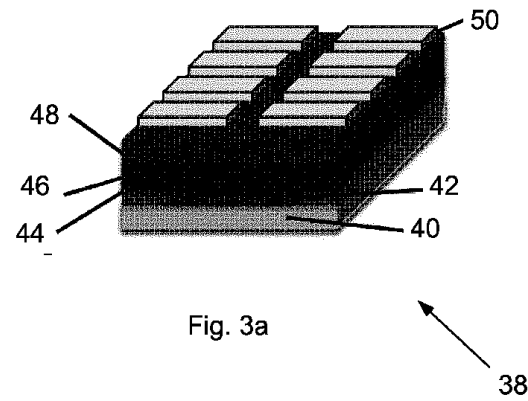


Fig. 3a

10

20

30

40

50

【図 3 b】

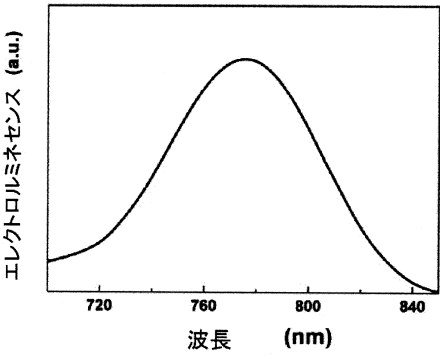


Fig. 3b

【図 4】

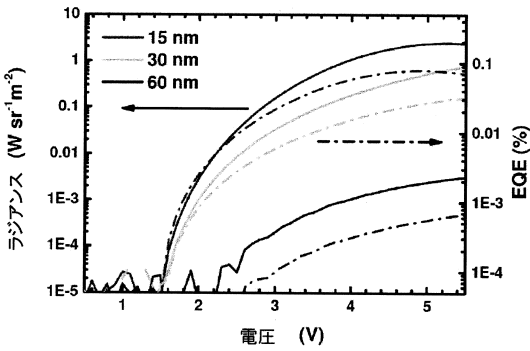


Fig. 4

【図 5】

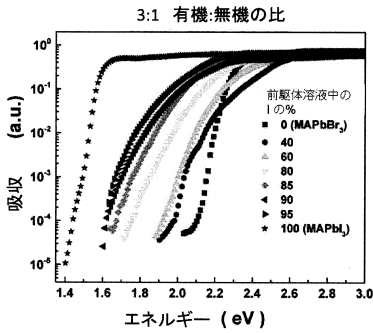


Fig. 5

【図 6】

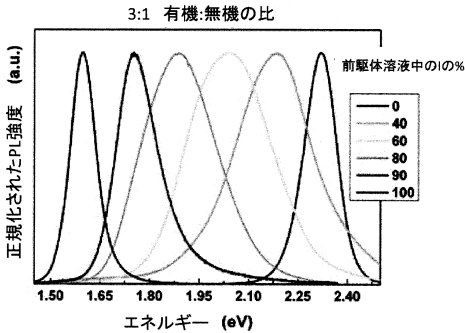


Fig. 6

10

20

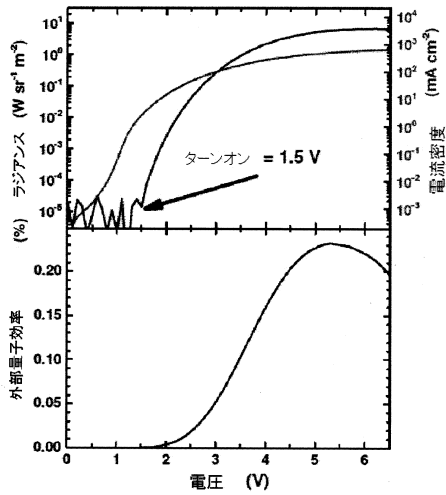
30

40

50

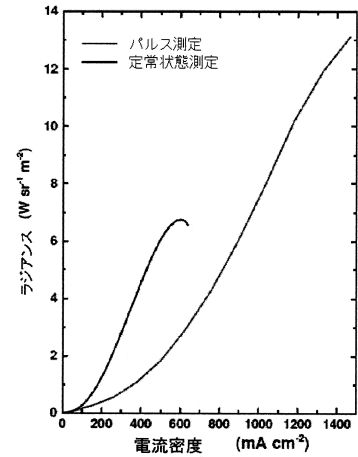
【図 7 a】

a



【図 7 b】

b



【図 7 c】

c

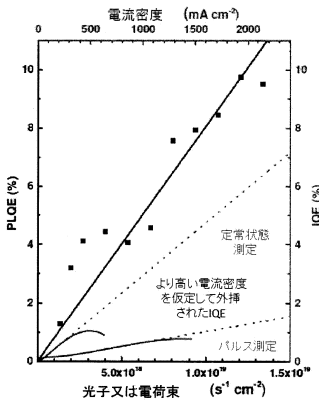


Fig. 7

【図 8】

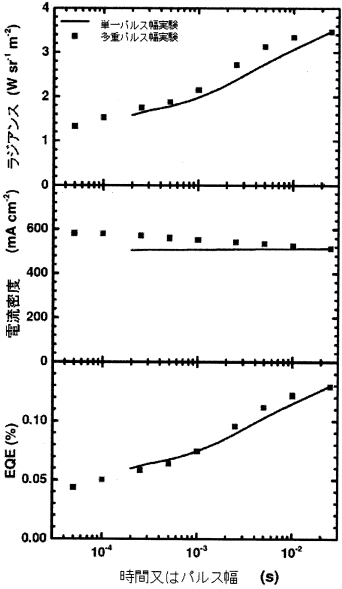


Fig. 8

10

20

30

40

50

【図 9 a】

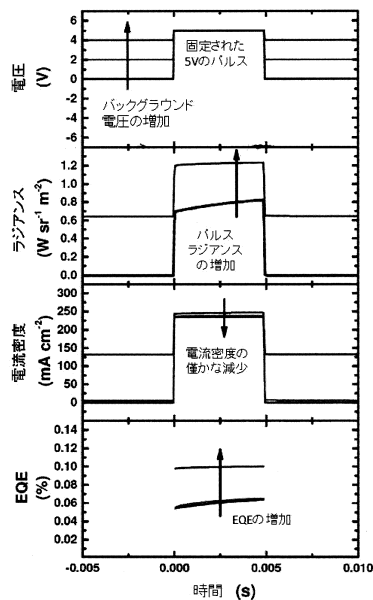


Fig. 9a

【図 9 b】

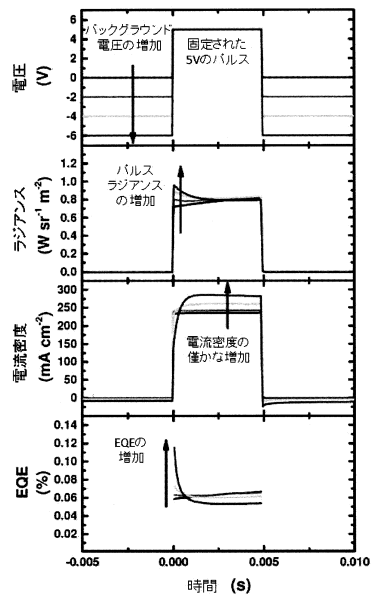


Fig. 9b

【図 1 0】

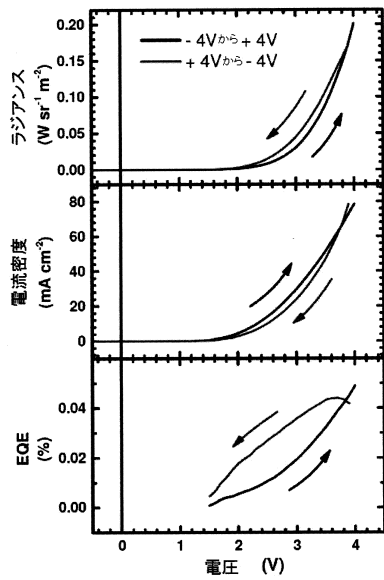


Fig. 10

【図 1 1】

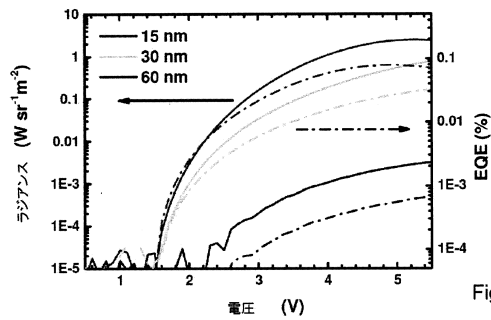


Fig. 11

10

20

30

40

50

【 図 1 2 】

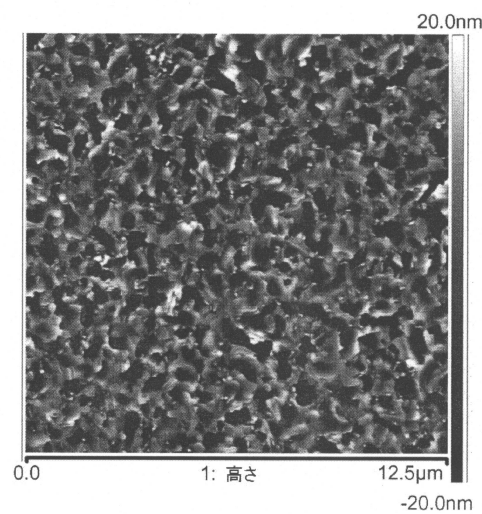


Fig. 12

【 図 1 3 】

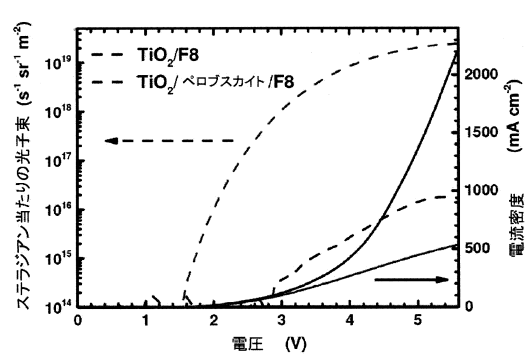


Fig. 13

10

【 図 1 4 】

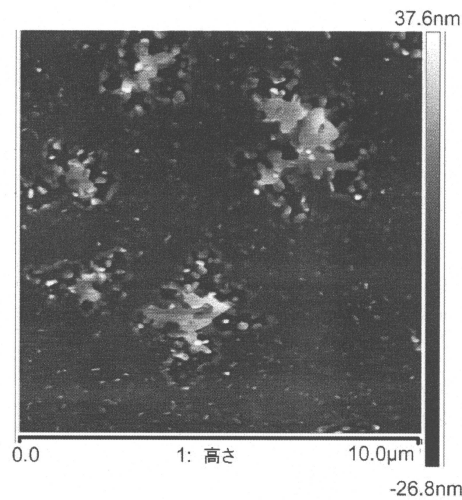


Fig. 14

【 図 1 5 a 】

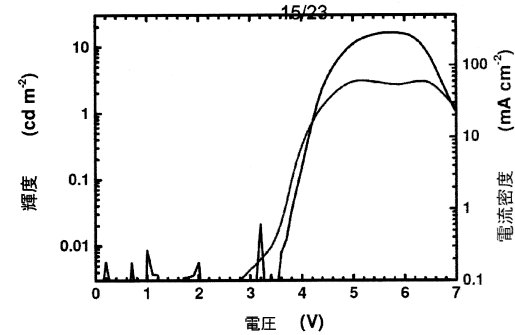


Fig. 15a

20

30

40

50

【図 15 b】

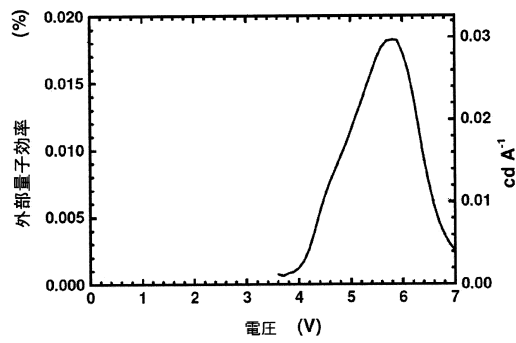


Fig. 15b

【図 16 a】

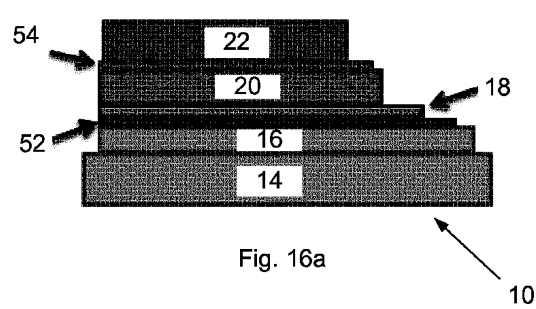


Fig. 16a

【図 16 b】

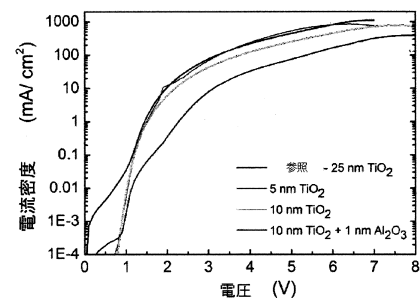


Fig. 16b

【図 16 c】

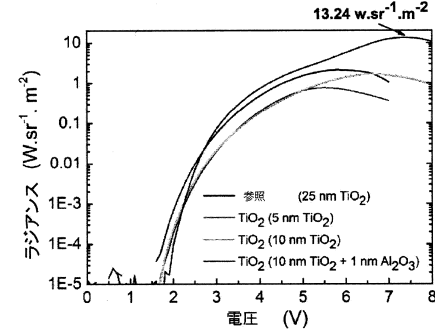


Fig. 16c

10

20

30

40

50

【図 16 d】

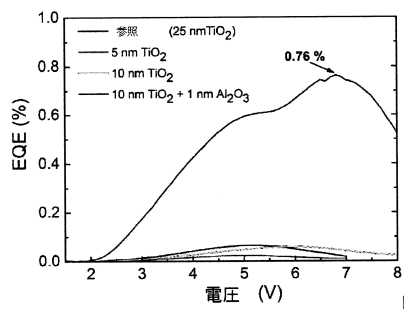


Fig. 16d

【図 16 e】

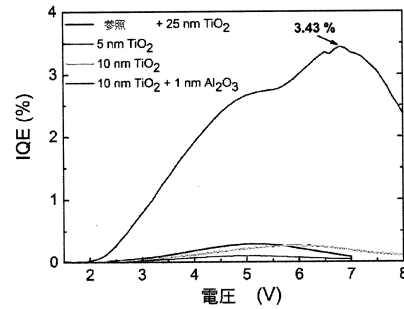


Fig. 16e

10

【図 16 f】

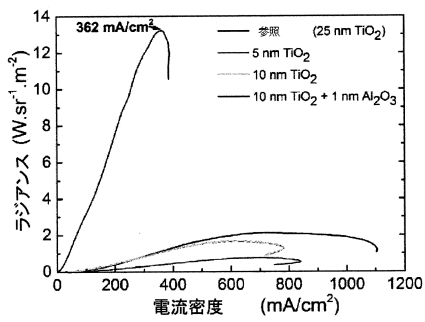


Fig. 16f

【図 16 g】

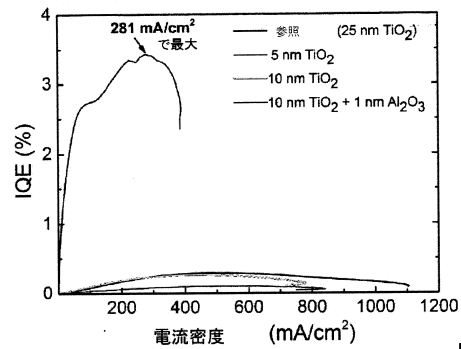


Fig. 16g

20

【図 16 h】

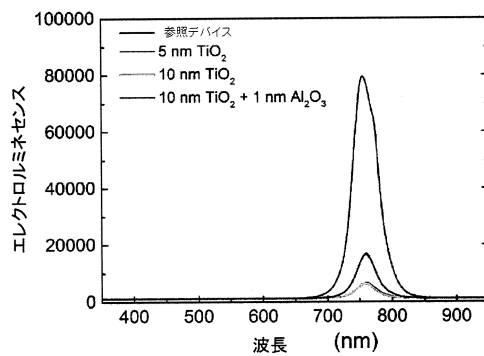


Fig. 16h

【図 17 a】

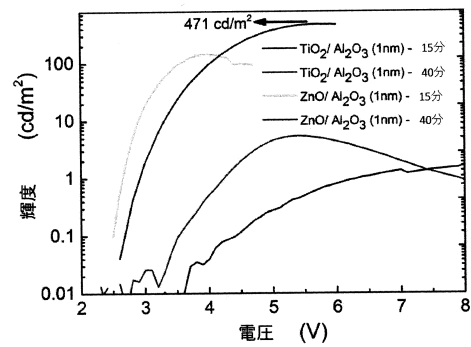


Fig. 17a

30

40

50

【図 17 b】

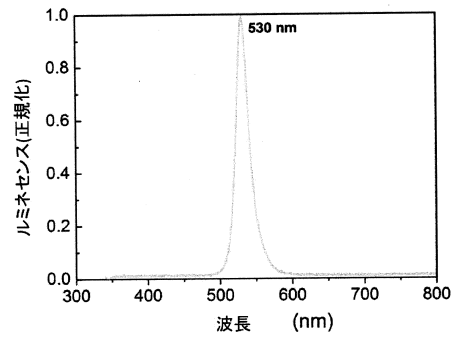


Fig. 17b

【図 18】

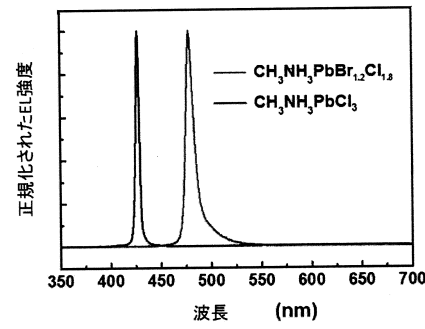


Fig. 18

10

【図 19 a】

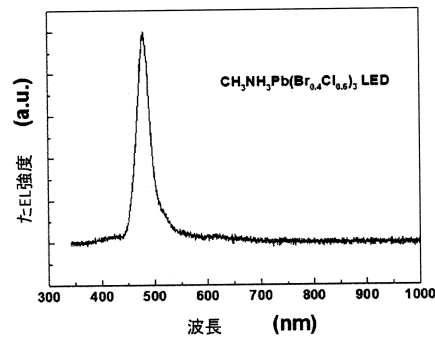


Fig. 19a

【図 19 b】

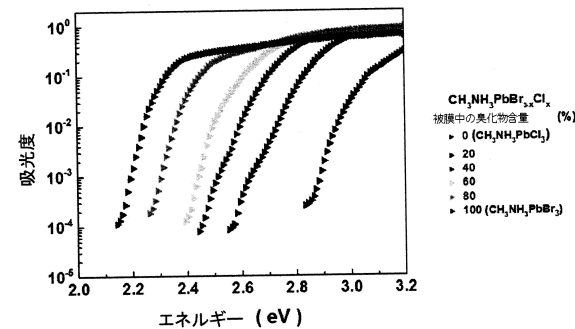


Fig. 19b

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 L	33/42 (2010.01)	H 0 5 B	33/22	Z
H 0 1 L	33/26 (2010.01)	H 0 5 B	33/22	C
C 0 9 K	11/06 (2006.01)	H 0 5 B	33/14	Z
		H 0 5 B	33/10	
		H 0 1 L	33/42	
		H 0 1 L	33/26	
		C 0 9 K	11/06	6 0 2

・ 9 P L ・ ケンブリッジ ・ フルボーン ・ ステーション ・ ロード ・ 9

(72)発明者 ジ・クアン・タン

シンガポール・ 5 1 0 5 0 3 ・ パシール ・ リス ・ ストリート ・ 5 2 ・ 5 0 3 ・ # 0 2 - 2 3 5

(72)発明者 アディツア・サダーナラ

インド・マハーラーシュトラ・ 4 1 0 2 0 6 ・ ニュー ・ パンヴェル ・ セクター - 4 ・ プロット - 7
/ 8 ・ クリシュナ ・ ダーム - ビー ・ フラット - 2 0 1

(72)発明者 メイ・リン・ライ

イギリス・ケンブリッジシャー・ C B 3 ・ 9 B B ・ ケンブリッジ ・ ウルフソン ・ カレッジ ・ (番地
なし)

(72)発明者 パプロ・ドカンボ

イギリス・ N E 1 ・ 7 R U ・ ニューカッスル ・ アボン ・ タイン ・ メルツ ・ コート ・ (番地なし) ・
ニューカッスル ・ ユニバーシティ ・ スクール ・ オブ ・ エレクトリカル ・ アンド ・ エレクトロニック
・ エンジニアリング

(72)発明者 フェリックス・デスクラー

イギリス・ C B 2 ・ 1 L B ・ ケンブリッジ ・ ワーレン ・ クローズ ・ 3 5

(72)発明者 マイケル・ブライス

イギリス・ケンブリッジシャー・ C B 4 ・ 3 H E ・ ケンブリッジ ・ エイクマン ・ ストリート ・ 5 1

(72)発明者 ファビアン・ハーヌシュ

ドイツ・ 8 1 3 7 1 ・ ミュンヘン ・ ダイザーシュトラッセ ・ 4 4 ツェー

(72)発明者 ヘンリー・スネイス

イギリス・オックスフォードシャー・ O X 1 4 ・ 1 Q X ・ オックスフォード ・ アビンドン ・ サウス
・ アヴェニュー ・ 1 6 5

(72)発明者 レザ・サベリ・モハダム

イギリス・ C B 3 ・ 9 L P ・ ケンブリッジ ・ デーン ・ ドライヴ ・ 3

審査官 横川 美穂

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 4 / 0 4 5 0 2 1 (W O , A 1)

特開 2 0 0 2 - 2 9 9 0 6 3 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 9 / 1 0 4 5 9 5 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 1 6 / 0 0 9 4 5 0 (W O , A 2)

特表 2 0 1 5 - 5 1 7 7 3 6 (J P , A)

Luciana C. Schmidt et al. , Nontemplate Synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Nanoparticles , Journal of the American Chemical Society , VOL.136 , American Chemical Society , 20
14年01月03日 , pp.850-853,S1-S17JINGBI YOU; ZIRUO HONG; YANG (MICHAEL) YANG; QI CHEN; MIN CAI; ET AL , LOW-TEM
PERATURE SOLUTION-PROCESSED PEROVSKITE SOLAR CELLS WITH HIGH EFFICIENCY A
ND FLEXIBILITY , ACS NANO , AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 2014年02月25日 , VOL:
8, NR:2 , PAGE(S):1674 - 1680 , <http://dx.doi.org/10.1021/nn406020d>Jaehyung Hwang et al. , Energetics of metal-organic interfaces: New experiments and asses
sment of the field , Materials Science and Engineering R , Elsevier B.V , 2008年 , R 64 , 1-31

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 5 1 / 5 0

H 0 5 B 3 3 / 2 8

H 0 5 B 3 3 / 2 2
H 0 5 B 3 3 / 1 4
H 0 5 B 3 3 / 1 0
H 0 1 L 3 3 / 4 2
H 0 1 L 3 3 / 2 6
C 0 9 K 1 1 / 0 6
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)