

【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】平成30年9月13日(2018.9.13)

【公表番号】特表2017-530546(P2017-530546A)
 【公表日】平成29年10月12日(2017.10.12)
 【年通号数】公開・登録公報2017-039
 【出願番号】特願2017-506736(P2017-506736)
 【国際特許分類】

H 0 1 L 51/40 (2006.01)

H 0 1 L 51/44 (2006.01)

H 0 1 L 31/10 (2006.01)

C 0 7 F 7/24 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 21/368 L

H 0 1 L 31/04 1 1 2 Z

H 0 1 L 31/10 A

C 0 7 F 7/24

【手続補正書】

【提出日】平成30年8月2日(2018.8.2)

【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】

結晶性材料の層を製造する方法であって、

金属又は半金属のカチオンである第1のカチオンと、2個以上の原子を含む犠牲アニオンとを含む第1の前駆体化合物;及び

第2のアニオンと、犠牲アニオンと共に第1の揮発性化合物を形成することができる第2のカチオンとを含む第2の前駆体化合物

を基板上に配置することを含み、

犠牲アニオンが、有機アニオンであり;

第2のカチオンが、有機カチオンであり;及び

基板が、第1の電極材料の層、又はn型半導体の層、又はp型半導体の層を含む;

前記方法。

【請求項2】

結晶性材料の層が、5wt%以下の犠牲アニオンを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

犠牲アニオンが、式 RCOO^- 、 ROCOO^- 、 RSO_3^- 、 ROP(O)(OH)O^- 、又は RO^- の有機アニオンであり、RがH、置換若しくは非置換の $\text{C}_1 \sim 10$ アルキル、置換若しくは非置換の $\text{C}_2 \sim 10$ アルケニル、置換若しくは非置換の $\text{C}_2 \sim 10$ アルキニル、置換若しくは非置換の $\text{C}_3 \sim 10$ シクロアルキル、置換若しくは非置換の $\text{C}_3 \sim 10$ ヘテロシクリル、又は置換若しくは非置換のアリールであり、好ましくは犠牲アニオンが、ギ酸イオン、酢酸イオン、プロパン酸イオン、ブタン酸イオン、ペンタン酸イオン、又は安息香酸イオンである、請求項1又は2に記載の方法

。

【請求項4】

金属又は半金属のカチオンが、 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+} 、 Eu^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Pd^{4+} 、 W^{4+} 、 Re^{4+} 、 Os^{4+} 、 Ir^{4+} 、 Pt^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Ge^{4+} 又は Te^{4+} であり、好ましくは、金属又は半金属のカチオンが、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 、又は Sn^{2+} である、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

第1の前駆体化合物が、式 BY_2 又は MY_4 (式中、Bは金属又は半金属のジカチオンである前記第1のカチオンであり、Mは金属又は半金属のテトラカチオンである前記第1のカチオンであり、Yは前記犠牲アニオンである)の化合物であり、好ましくは第1の前駆体化合物が、酢酸鉛(II)、ギ酸鉛(II)、プロパン酸鉛(II)、ギ酸スズ(II)、酢酸スズ(II)、又はプロパン酸スズ(II)である、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

第2のカチオンが、 $(\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$ 、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3\text{R}^4)^+$ 、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{R}^5)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ 、又は $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{NR}^5\text{R}^6)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは独立してH、置換若しくは非置換の C_{1-20} アルキル基、又は置換若しくは非置換のアリール基であり、好ましくは第2のカチオンが、 $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{NR}^2_4)^+$ 、又は $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)^+$ (式中、 R^1 はH、又は非置換の C_{1-6} アルキル基であり、各 R^2 は非置換の C_{1-6} アルキル基である)であり、及び/又は第2のアニオンが、ハロゲン化物アニオン又はカルコゲニドアニオンである、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

第2の前駆体化合物が、式 AX (式中、Aは前記第2のカチオンであり、Xはハロゲン化物アニオンである前記第2のアニオンである)の化合物であり、好ましくは第2の前駆体化合物が $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{F}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{F}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Cl}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{I}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{F}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Cl}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{Br}$ 、 $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{I}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Cl}$ 、 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{Br}$ 及び $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{NH}_2)\text{I}$ である、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

結晶性材料が、金属又は半金属のカチオンである前記第1のカチオン；有機カチオンである前記第2のカチオン；及びハロゲン化物アニオンである第2のアニオンを含む化合物を含み、好ましくは結晶性材料が、

式(II)



(式中、

$[\text{A}]$ は少なくとも1種のモノカチオンであり； $[\text{B}]$ は少なくとも1種の金属又は半金属のジカチオンであり； $[\text{X}]$ は少なくとも1種のハロゲン化物アニオンである)のペロブスカイト、又は

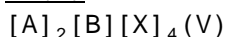
式(III)



(式中、

$[\text{A}]$ は少なくとも1種のモノカチオンであり； $[\text{M}]$ は少なくとも1種の金属又は半金属のテトラカチオンであり； $[\text{X}]$ は少なくとも1種のハロゲン化物アニオンである)のヘキサハロメタラート、又は

式(V)



(式中、

$[\text{A}]$ は少なくとも1種のモノカチオンであり； $[\text{B}]$ は少なくとも1種の金属又は半金属のジカチオンであり； $[\text{X}]$ は少なくとも1種のハロゲン化物アニオンである)の化合物を含む、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

結晶性材料が、式(II)のペロブスカイトを含み、 $[\text{A}]$ が少なくとも金属又は半金属のモノカチオン又は有機モノカチオンの少なくとも一方であり、好ましくは結晶性材料が、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{I}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、

x 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{Br}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{I}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 及び $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{Cl}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBr}_x\text{I}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuF}_{3-x}\text{Br}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuF}_{3-x}\text{I}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuCl}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 、又は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuF}_{3-x}\text{Cl}_x$ (式中、 x は0から3である)

を含む、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

第1の揮発性化合物は、20 での蒸気圧が500Pa以上、又は20 での解離圧が500Pa以上である、及び/又は

第1の揮発性化合物は、5wt%の重量が失われる初期熱分解温度が200 以下である、及び/又は

第1の揮発性化合物が、式AY

(式中、

Aは、 $(\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$ 、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3\text{R}^4)^+$ 、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{R}^5)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ 、又は $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{NR}^5\text{R}^6)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ である前記第2のカチオンであり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは独立してH、置換若しくは非置換の C_{1-20} アルキル基、又は置換若しくは非置換のアリール基であり、

Yは、式 RCOO^- 、 ROCOO^- 、 RSO_3^- 、 $\text{ROP}(\text{O})(\text{OH})\text{O}^-$ 、又は RO^- のアニオンである前記犠牲アニオンであり、RはH、置換若しくは非置換の C_{1-10} アルキル、置換若しくは非置換の C_{2-10} アルケニル、置換若しくは非置換の C_{2-10} アルキニル、置換若しくは非置換の C_{3-10} シクロアルキル、置換若しくは非置換の C_{3-10} ヘテロシクリル、又は置換若しくは非置換のアリールである)

の化合物である、及び/又は

第1の揮発性化合物が、式AY

(式中、

Aは、 $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{NR}^2_4)^+$ 、又は $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)^+$ である前記第2のカチオンであり、ここで R^1 はH、又は非置換の C_{1-6} アルキル基であり、各 R^2 は独立して非置換の C_{1-6} アルキル基であり、

Yは、式 RCOO^- のアニオンである前記犠牲アニオンであり、ここでRはH、又は非置換の C_{1-6} アルキルである)

の化合物である、請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

量の比である(第1の前駆体化合物):(第2の前駆体化合物)が、1:0.9から1:6である、及び/又は

配置された第1及び第2の前駆体化合物を50 から200 の温度にまで加熱することをさらに含む、及び/又は

結晶性材料の層は、厚さが100nm以上である、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

第1及び第2の前駆体化合物を基板上に配置することが、第1及び第2の前駆体化合物と溶媒とを含み、好ましくは溶媒が極性非プロトン性溶媒である組成物を基板上に配置することを含み、好ましくは溶媒が、ジメチルホルムアミド(DMF)、及びジメチルスルホキシド(DMSO)のうち1種以上を含む、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記第1の前駆体化合物;

前記第2の前駆体化合物;及び

2個以上の原子を含み、第2のカチオンよりも分子量が小さく、犠牲アニオンと共に第2の揮発性化合物を形成することができる犠牲カチオンを含む第3の前駆体化合物

を基板上に配置することを含む、

好ましくは第2の前駆体化合物が、前記第2のカチオンと、ハロゲン化物又はカルコゲニドアニオンである第2のアニオンとを含む、

第3の前駆体化合物が、前記犠牲カチオンと、第2の前駆体化合物中の第2のアニオンと同じハロゲン化物又はカルコゲニドアニオンとを含む、

より好ましくは第3の前駆体化合物が、 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、又は NH_4I であり、

場合により量の比である(第1の前駆体化合物):(第2の前駆体化合物):(第3の前駆体化合物)が、1:0.9:1から1:3:4である、請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

結晶性材料の層を含む半導体デバイスを製造する方法であって、請求項1から13のいずれか一項に記載の方法により前記結晶性材料の層を製造することを含む、好ましくは半導体デバイスが光電子デバイスであり、好ましくは半導体デバイスが光起電デバイスである、方法。

【請求項15】

(a) 溶媒;

(b) NH_4X ;

(c) AX ; 及び

(d) BY_2 又は MY_4 ;

(式中、

各Xは独立して I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、又は F^- であり;

Aは $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$ 、 $(\text{NR}^2_4)^+$ 、又は $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{NH}_2)^+$ であり、ここで R^1 は非置換の $\text{C}_1 \sim 6$ アルキル基であり、各 R^2 は独立して非置換の $\text{C}_1 \sim 6$ アルキル基であり;

Bは Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ge^{2+} 、又は Sn^{2+} であり;

Mは Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Ge^{4+} 、又は Te^{4+} であり;

Yは式 RCOO^- のアニオンであり、ここでRはH、又は非置換の $\text{C}_1 \sim 6$ アルキルである)を含む、組成物。