

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/175705 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 251/30 (2006.01) *H01L 51/46* (2006.01)
C09K 11/66 (2006.01) *H01L 31/0256* (2006.01)
C07F 7/10 (2006.01) *H01L 31/18* (2006.01)
C07F 7/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/008529

(22) 国際出願日: 2020年2月28日(28.02.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-036863 2019年2月28日(28.02.2019) JP

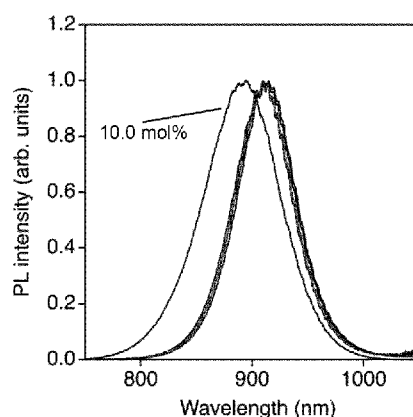
(71) 出願人: 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 若宮 淳志 (WAKAMIYA Atsushi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 薬丸 信也 (YAKUMARU Shinya); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 金光 義彦 (KANEMITSU Yoshihiko); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 半田 岳人 (HANDA Taketo); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING TIN-BASED PEROVSKITE LAYER, METHOD FOR PURIFYING TIN DIHALIDE-BASED MATERIAL, SOLUTION, TIN-BASED PEROVSKITE LAYER, LIGHT-EMITTING MATERIAL, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

(54) 発明の名称: スズ系ペロブスカイト層の製造方法, 重ハロゲン化スズ系物質の精製方法, 溶液, スズ系ペロブスカイト層, 発光性材料, 及び光電変換素子

PL spectra



Reductant 1 (mol%)	Peak top (nm)	FWHM (meV)
-	906.8	96.3
0.1	905.4	93.7
1.0	907.3	92.7
10.0	890.6	139.8

(57) **Abstract:** [Problem] To provide: a tin-based perovskite layer that is highly purified by the removal of a trace amount of Sn^{4+} present in a system, the tin-based perovskite layer having good photoelectric conversion efficiency due to not being susceptible to the oxidation of Sn^{2+} to Sn^{4+} ; a tin-based perovskite layer having excellent

[続葉有]

(74) 代理人： 廣 瀬 隆 行 (HIROSE Takayuki);
〒1040042 東京都中央区入船 3 - 8 - 7
ザ・ロワイヤルビル 3 階 廣瀬国際特
許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (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).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

passivation properties; and a method for producing such a tin-based perovskite layer. [Solution] The present invention provides: a method for producing a tin-based perovskite layer, the method comprising: a step for adding a reductant to a tin dihalide-containing solution to obtain a tin-based perovskite precursor solution; and a step for preparing a perovskite layer from the tin-based perovskite precursor solution, wherein the tin dihalide includes at least one selected from among tin iodide, tin bromide, and tin chloride, the tin-based perovskite precursor solution contains tin fluoride, and the reductant is a reductant that reduces tin fluoride to tin in the tin-based perovskite precursor solution but does not reduce tin dihalide to tin in the tin-based perovskite precursor solution; and a tin-based perovskite layer obtained by said method.

(57) 要約：【解決課題】 系中に微量存在する Sn^{4+} を取り除き高純度化し、 Sn^{2+} が Sn^{4+} へと酸化されにくく、良好な光電変換効率を有するスズ系ペロブスカイト層、パッシベーションに優れたスズ系ペロブスカイト層、及びそのようなスズ系ペロブスカイト層の製造方法を提供する。【解決手段】 重ハロゲン化スズを含む溶液に、還元剤を添加し、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液を得る工程と、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液からペロブスカイト層を作製する工程とを含み、重ハロゲン化スズは、ヨウ化スズ、臭化スズおよび塩化スズから選ばれる1種又は2種以上を含み、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液は、フッ化スズを含み、還元剤は、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中のフッ化スズをスズに還元し、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中の重ハロゲン化スズをスズに還元しない還元剤である、スズ系ペロブスカイト層の製造方法や、その方法により得られたスズ系ペロブスカイト層。

明 細 書

発明の名称：

スズ系ペロブスカイト層の製造方法，重ハロゲン化スズ系物質の精製方法，溶液，スズ系ペロブスカイト層，発光性材料，及び光電変換素子

技術分野

[0001] この発明は，光電変換効率に優れたスズ系ペロブスカイト層の製造方法や，重ハロゲン化スズ系物質の精製方法などに関する。

背景技術

[0002] これまで，鉛 (Pb^{2+}) をBサイトに含むペロブスカイトを用いて20%を超える高い光電変換効率 (PCE) を示す太陽電池が報告されている。しかしながら，鉛系ペロブスカイトを光吸収層に用いた太陽電池は，材料中の鉛が環境へ及ぼす影響が懸念されている。そこで，実用化の観点から，鉛をスズ (Sn^{2+}) に置き換えたスズ系ペロブスカイトを光吸収層に用いた太陽電池が，環境負荷の少ない太陽電池として期待されている（非特許文献1）。

[0003] しかし，スズ系ペロブスカイトは，鉛系ペロブスカイトと異なり，材料中の Sn^{2+} が Sn^{4+} へと酸化されやすく，これが膜中の正孔密度を増加させ，太陽電池特性を低下させるという問題がある。また，スズ系ペロブスカイト太陽電池の光電変換効率は，光励起によって生成したキャリアの寿命が短いという問題がある。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Shi, Z.; Guo, J.; Chen, Y.; Li, Q.; Pan, Y.; Zhang, H.; Xia, Y.; Huang, W. Adv. Mater. 2017, 29, 1605005.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] この明細書に記載される発明のある態様は，系中に微量存在する Sn^{4+} を（捕

捉することで) 取り除いて高純度化し、 Sn^{2+} が Sn^{4+} へと酸化されにくく、良好な光電変換効率を有するスズ系ペロブスカイト層、パッシベーションに優れたスズ系ペロブスカイト層、及びそのようなスズ系ペロブスカイト層の製造方法を提供することを目的のひとつとする。

[0006] この明細書に記載される発明のある態様は、 Sn^{4+} を取り除くとともに、 Sn^{2+} が Sn^{4+} へと酸化されにくいように調整した、重ハロゲン化スズ系物質の精製方法を提供することを目的とする。

[0007] この明細書に記載される発明のある態様は、スズ系ペロブスカイト層の前駆体溶液や、純度の高い重ハロゲン化スズ系物質を得ることができる、重ハロゲン化スズと、フッ化スズと、還元剤とを含む溶液を提供することを目的とする。

[0008] この明細書に記載される発明のある態様は、優れたスズ系ペロブスカイト層を有する発光性材料や光電変換素子（例えば有機EL素子、太陽電池）を提供することを目的とする。

[0009] この明細書に記載される発明は、上記の目的に限定されず、この明細書中に記載された各種効果を得ることを目的とするものであっても構わない。

課題を解決するための手段

[0010] この明細書に記載される発明のうちある態様のものは、所定の還元剤を用いることで、 Sn^{4+} を取り除き高純度化するとともに、スズ系ペロブスカイト層による光電変換効率を高めつつ、2価のスズイオンが酸化される事態を防止することができるという、実施例による知見に基づく。極めて強い還元剤を用いれば、2価のスズイオンが還元され、スズ系ペロブスカイト層の特性を損なうことになる。一方、この明細書に記載される還元剤（本発明の還元剤）を用いることで、スズ系ペロブスカイト層による光電変換効率を高めつつ、4価のスズイオンの混入と2価のスズイオンが酸化される事態を防止でき、極めて良好な太陽電池などを得ることができた。

[0011] ペロブスカイト層の製造方法

この明細書に記載される発明のある態様は、ペロブスカイト層の製造方法

に関する。

このペロブスカイト層の製造方法は、重ハロゲン化スズを含む溶液に、還元剤を添加し、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液を得る工程を含む。

[0012] 重ハロゲン化スズは、ヨウ化スズ、臭化スズおよび塩化スズから選ばれる1種又は2種以上を含む。

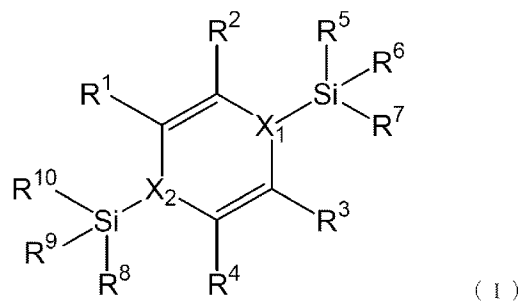
[0013] スズ系ペロブスカイト前駆体溶液は、さらにフッ化スズを含む。

そして、還元剤は、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中のフッ化スズをスズに還元し、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中の重ハロゲン化スズをスズに還元しない還元剤である。

[0014] 還元剤の酸化還元電位は、サイクリックボルタンメトリーで酸化電位が -1.0 V vs Fc/Fc^+ 以上 $+0.8\text{ V vs Fc/Fc}^+$ 以下であり、より好ましくは -0.5 V vs Fc/Fc^+ 以上 $+0.3\text{ V vs Fc/Fc}^+$ である。また、還元剤は、シリル基を有する還元剤であってもよい。

[0015] 還元剤の例は、下記式(Ⅰ)から式(V)で示されるいずれかの化合物を含む。

[化1]

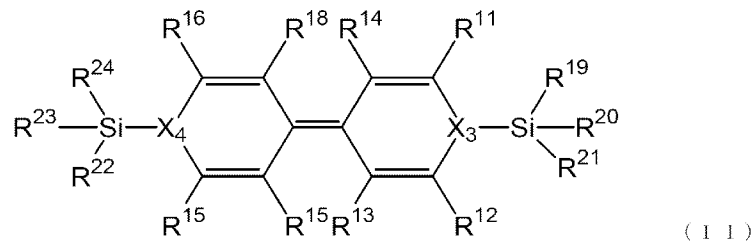


(式(Ⅰ)中、 $R^1 \sim R^4$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し、

$R^5 \sim R^{10}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し、

X_1 及び X_2 は、同一でも異なってもよく、N又は炭素原子を示す。)

[0016] [化2]

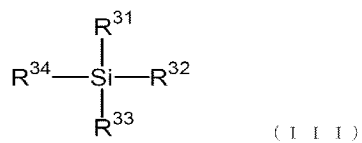


(式 (I I) 中, $R^{11} \sim R^{18}$ は, 同一でも異なってもよく, 水素原子, 又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し,

$R^{19} \sim R^{24}$ は, 同一でも異なってもよく, 水素原子, 又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し,

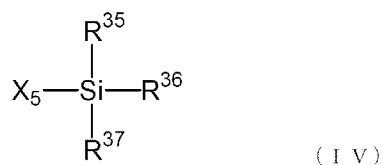
X_3 及び X_4 は, 同一でも異なってもよく, N 又は炭素原子を示す。)

[0017] [化3]



(式 (I I I) 中, $R^{31} \sim R^{34}$ は, 同一でも異なってもよく, 水素原子, $C_1 \sim C_4$ アルキル基, $C_2 \sim C_4$ アルケニル基, $C_2 \sim C_4$ アルキニル基, $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基, $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基, アリール基, アリールオキシ基, 又はアリールチオ基を示す。)

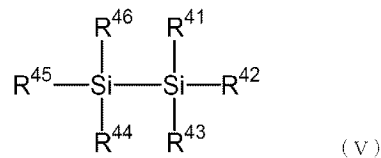
[0018] [化4]



(式 (I V) 中, $R^{35} \sim R^{37}$ は, 同一でも異なってもよく, 水素原子, $C_1 \sim C_4$ アルキル基, $C_2 \sim C_4$ アルケニル基, $C_2 \sim C_4$ アルキニル基, $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基, $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基, アリール基, アリールオキシ基, 又はアリールチオ基を示し,

X_5 は, ハロゲン原子を示す。)

[0019] [化5]



(式 (V) 中, $R^{41} \sim R^{46}$ は, 同一でも異なってもよく, 水素原子, $C_1 \sim C_4$ アルキル基, $C_2 \sim C_4$ アルケニル基, $C_2 \sim C_4$ アルキニル基, $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基, $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基, アリール基, アリールオキシ基, 又はアリールチオ基を示す。)

[0020] 重ハロゲン化スズは, 例えば, SnX_{m1} (X は I , Br , Cl のいずれか1種以上であり, $m1$ は, $1.8 \leq m1 \leq 2.2$) で示される。重ハロゲン化スズは, ヨウ化スズを含むものが好ましい。重ハロゲン化スズは, ヨウ化スズ, 臭化スズ及び塩化スズを含むものであってもよい。

[0021] スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中の還元剤の濃度は, スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中のフッ化スズの濃度よりも小さいことが好ましい。

[0022] 重ハロゲン化スズ系物質の精製方法

この明細書に記載される発明のある態様は, Sn^{2+} が Sn^{4+} へと酸化されにくいように調整した, 重ハロゲン化スズ系物質の精製方法に関する。この方法は, 不純物を含む重ハロゲン化スズの溶液に, 還元剤を添加する還元剤添加工程と, 還元剤添加工程の後に, 重ハロゲン化スズ由来の物質を取得する取得工程とを含む。重ハロゲン化スズ及び還元剤は, 先に説明した通りである。還元剤添加前のスズ系ペロブスカイト前駆体溶液は, フッ化スズを含む。こ

の溶液は、4価のスズイオンを含むものであってもよい。

[0023] 重ハロゲン化スズ系物質の精製方法は、還元剤添加工程の後に、沈殿物を除去する沈殿物除去工程と、

沈殿物除去工程の後に、沈殿物を除去した溶液を静置する静置工程をさらに含むものであってもよい。

そして、取得工程は、静置工程により析出した結晶を得る結晶取得工程を含んでもよい。

[0024] 重ハロゲン化スズ溶液

この明細書に記載される発明のある態様は、スズ系ペロブスカイト層の前駆体溶液や、純度の高い重ハロゲン化スズ系物質を得ることができる、重ハロゲン化スズと、フッ化スズと、還元剤とを含む溶液に関する。

[0025] この溶液は、重ハロゲン化スズと、フッ化スズと、還元剤とを含む溶液である。重ハロゲン化スズ及び還元剤は、先に説明した通りである。この溶液は、フッ化スズの他に、4価のスズイオンを不純物として含んでもよい。この溶液は、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液として用いられてもよい。

[0026] スズ系ペロブスカイト層

この明細書に記載される発明のある態様は、良好な光電変換効率を有するスズ系ペロブスカイト層に関する。このスズ系ペロブスカイト層は、0価のスズ、ピラジン系化合物、ケイ素系化合物、及びゲルマニウム系化合物から選ばれる1種又は2種以上を合計で0.01ppm以上1000ppm以下含む。このスズ系ペロブスカイト層は、上記のスズ系ペロブスカイト層の製造方法に基づいて得ることができ、還元剤などの残留物が所定量存在する。実施例により示された通り、所定量の特定の物質が残留することで、スズ系ペロブスカイト層は、パッシベーションに優れたものとなった。

[0027] 発光性材料

この明細書に記載される発明のある態様は、良好な特性を有する発光性材料に関する。この発光性材料は、0価のスズ、ピラジン系化合物、ケイ素系化合物、及びゲルマニウム系化合物から選ばれる1種又は2種以上を合計で

0.01 ppm以上1000 ppm以下含む、スズ系ペロブスカイトを含む。この発光性材料は、上記した重ハロゲン化スズ溶液を用いて得ることができ、所定量の特定の物質が残留することで、パッシベーションに優れた発光性材料となる。

[0028] 光電変換素子

この明細書に記載される発明のある態様は、良好な光電変換効率を有するスズ系ペロブスカイト層を有する光電変換素子に関する。

発明の効果

[0029] この明細書は、高純度の Sn^{2+} からなり、 Sn^{2+} が Sn^{4+} へと酸化されにくく、良好な光電変換効率を有するスズ系ペロブスカイト層、パッシベーションに優れたスズ系ペロブスカイト層、及びそのようなスズ系ペロブスカイト層の製造方法を提供できる。

[0030] この明細書は、 Sn^{4+} を取り除くとともに、 Sn^{2+} が Sn^{4+} へと酸化されにくいように調整した、重ハロゲン化スズ系物質の精製方法を提供できる。

[0031] この明細書は、スズ系ペロブスカイト層の前駆体溶液や、純度の高い重ハロゲン化スズ系物質を得ることができる、重ハロゲン化スズと、フッ化スズと、還元剤とを含む溶液を提供できる。

[0032] この明細書は、優れたスズ系ペロブスカイト層を有する発光性材料や光電変換素子（例えば有機EL素子、太陽電池）を提供できる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]図1は、実施例1における還元剤1を用いた場合のPLスペクトルを示す図面に代わるグラフ及びその結果をまとめたものである。図1の縦軸は、強度（任意単位）であり、横軸は波長（nm）である。

[図2]図2は、実施例1における還元剤1を用いた場合の蛍光寿命の測定結果を示す図面に代わるグラフ及びその結果をまとめたものである。図2の縦軸は、強度（任意単位）であり、横軸は時間（ns）である。

[図3]図3は、実施例1における還元剤2を用いた場合のPLスペクトルを示す図面に代わるグラフ及びその結果をまとめたものである。図3の縦軸は、

強度（任意単位）であり、横軸は波長（nm）である。

[図4]図4は、実施例1における還元剤2を用いた場合の蛍光寿命の測定結果を示す図面に代わるグラフ及びその結果をまとめたものである。図4の縦軸は、強度（任意単位）であり、横軸は時間（ns）である。

[図5]図5は、実施例2における、図面に代わる、ペロブスカイト膜の表面SEM写真である。左から参照、還元剤1をSnI₂に対して0.1mol%（SnF₂に対して1.0mol%）添加したもの、還元剤1をSnI₂に対して5.0mol%（SnF₂に対して50mol%）添加したもの、還元剤1をSnI₂に対して1mol%（SnF₂に対して10mol%）添加したもの、還元剤1をSnI₂に対して5mol%（SnF₂に対して50mol%）添加したものを示す。

[図6]図6は、実施例2における太陽電池特性（J-Vカーブ）を示す、図面に代わるグラフである。縦軸は電流密度を示し、横軸は電圧を示す。

[図7]図7は、実施例3における、図面に代わる、ペロブスカイト膜の表面SEM写真である。左から参照、還元剤2をSnI₂に対して0.5mol%（SnF₂に対して5mol%）添加したもの、還元剤2をSnI₂に対して1mol%（SnF₂に対して10mol%）添加したもの、還元剤2をSnI₂に対して5mol%（SnF₂に対して50mol%）添加したもの、還元剤2をSnI₂に対して10mol%（SnF₂に対して100mol%）添加したものを示す。

[図8]図8は、実施例3における太陽電池特性（J-Vカーブ）を示す、図面に代わるグラフである。縦軸は電流密度を示し、横軸は電圧を示す。

[図9]図9は、実施例4における太陽電池特性の評価結果を示す、図面に代わるグラフである。縦軸はカウント、横軸は電流密度を示す。

[図10]図10は、実施例4における太陽電池特性の評価結果を示す、図面に代わるグラフである。縦軸はカウント、横軸は電圧を示す。

[図11]図11は、実施例4における太陽電池特性の評価結果を示す、図面に代わるグラフである。縦軸はカウント、横軸はFF（フィルファクター）を示す。

[図12]図12は、実施例4における太陽電池特性の評価結果を示す、図面に

代わるグラフである。縦軸はカウント、横軸はPCE（変換効率）を示す。

[図13]図13は、実施例5における、図面に代わる、ペロブスカイト膜の表面SEM写真である。左から0.9 Mのスズ系ペロブスカイト前駆体溶液に還元剤2を SnI_2 に対して1 mol%添加した溶液から作製したもの、1.2 Mのスズ系ペロブスカイト前駆体溶液に還元剤2を SnI_2 に対して1 mol%添加した溶液から作製したもの、1.3 Mのスズ系ペロブスカイト前駆体溶液に還元剤2を SnI_2 に対して1 mol%添加した溶液から作製したもの、1.4 Mのスズ系ペロブスカイト前駆体溶液に還元剤2を SnI_2 に対して1 mol%添加した溶液から作製したものを示す。

[図14]図14は、実施例5における、図面に代わる、ペロブスカイト膜の断面のSEM写真である。左から0.9 Mのスズ系ペロブスカイト前駆体溶液に還元剤2を SnI_2 に対して1 mol%添加した溶液から作製したもの、1.2 Mのスズ系ペロブスカイト前駆体溶液に還元剤2を SnI_2 に対して1 mol%添加した溶液から作製したもの、1.3 Mのスズ系ペロブスカイト前駆体溶液に還元剤2を SnI_2 に対して1 mol%添加した溶液から作製したもの、1.4 Mのスズ系ペロブスカイト前駆体溶液に還元剤2を SnI_2 に対して1 mol%添加した溶液から作製したものを示す。

[図15]図15は、実施例5における太陽電池特性（J-Vカーブ）を示す、図面に代わるグラフである。縦軸は電流密度を示し、横軸は電圧を示す。

[図16-1]図16-1は、実施例6における還元剤2の添加前後の様子を示す図面に代わる写真である。左上の写真は、還元剤2の添加前の溶液（2）の写真であり、左下の写真は還元剤2の添加後の溶液（2）の写真である。中央上の写真は、還元剤2の添加前の溶液（3）の写真であり、中央下の写真は還元剤2の添加後の溶液（3）の写真である。右上の写真は、還元剤2の添加前の溶液（4）の写真であり、右下の写真は還元剤2の添加後の溶液（4）の写真である。

[図16-2]図16-2は、実施例6における、図面に代わる、ペロブスカイト膜の表面SEM写真である。左から還元剤2を含まないエントリー1（参照

), エントリー 2 (SnI_2 の DMSO 溶液に還元剤 2 を添加したもの), エントリー 3 (SnF_2 の DMSO 溶液に還元剤 2 を添加したもの), 及びエントリー 4 ($\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ の DMSO 溶液に還元剤 2 を添加したもの) を示す。

[図17]図 17 は, 実施例 6 における還元剤 2 を用いた場合の PL スペクトルを示す図面に代わるグラフ及びその結果をまとめたものである。図 17 の縦軸は, 強度 (任意単位) であり, 横軸は波長 (nm) である。

[図18]図 18 は, 実施例 6 における還元剤 2 を用いた場合の蛍光寿命の測定結果を示す図面に代わるグラフ及びその結果をまとめたものである。図 18 の縦軸は, 強度 (任意単位) であり, 横軸は時間 (ns) である。

[図19]図 19 は, 実施例 6 における, 図面に代わる, ペロブスカイト膜の表面 SEM 写真である。左から還元剤 2 を含まないエントリー 1 (参照), エントリー 2 (SnI_2 の DMSO 溶液に還元剤 2 を添加したもの), 及びエントリー 4 ($\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ の DMSO 溶液に還元剤 2 を添加したもの) を示す。

[図20]図 20 は, 実施例 6 における太陽電池特性 (J-V カーブ) を示す, 図面に代わるグラフである。縦軸は電流密度を示し, 横軸は電圧を示す。

[図21]図 21 は, 実施例 7 における還元剤 2 を用いた場合の PL スペクトルを示す図面に代わるグラフ及びその結果をまとめたものである。図 21 の縦軸は, 強度 (任意単位) であり, 横軸は波長 (nm) である。

[図22]図 22 は, 実施例 7 における還元剤 2 を用いた場合の蛍光寿命の測定結果を示す図面に代わるグラフ及びその結果をまとめたものである。図 22 の縦軸は, 強度 (任意単位) であり, 横軸は時間 (ns) である。

[図23]図 23 は, 実施例 8 における太陽電池特性 (J-V カーブ) を示す, 図面に代わるグラフである。縦軸は電流密度を示し, 横軸は電圧を示す。

[図24]図 24 は, 実施例 8 における IPCE スペクトルを示す, 図面に代わるグラフである。縦軸は IPCE を示し, 横軸は波長 (nm) を示す。

[図25]図 25 は, 実施例 9 における SnI_2 のケミカルシフトを示す図面に代わるグラフである。上図は, 試料 1 (還元剤 2 を添加しない状態) のものを

示し、下図は、試料2（還元剤2を添加した状態）のものを示す。

[図26]図26は、実施例9における SnF_2 のケミカルシフトを示す図面に代わるグラフである。上図は、試料1（還元剤2を添加しない状態）のものを示し、下図は、試料2（還元剤2を添加した状態）のものを示す。

[図27]図27は、実施例9において粒子が得られたことを示す図面に代わるTEM写真である。

[図28]図28は、実施例9における SnI_4 のケミカルシフトを示す図面に代わるグラフである。上図は、試料1（還元剤2を添加しない状態）のものを示し、下図は、試料2（還元剤2を添加した状態）のものを示す。

[図29]図29は、実施例9における SnI_4 及び SnF_2 を含む系のケミカルシフトを示す図面に代わるグラフである。上図は、試料1（還元剤2を添加しない状態）のものを示し、下図は、試料2（還元剤2を添加した状態）のものを示す。

[図30]図30は、実施例10における Et_3SiH を還元剤として用いた場合の蛍光寿命の測定結果を示す図面に代わるグラフ及びその結果をまとめたものである。図30の縦軸は、強度（任意単位）であり、横軸は時間（n秒）である。

[図31]図31は、実施例10における、図面に代わる、ペロブスカイト膜の表面SEM写真である。左から還元剤を含まない参照（Reference）、還元剤 Et_3SiH を SnI_2 に対して1mol%添加したもの、還元剤 Et_3SiH を5mol%添加したもの、及び還元剤 Et_3SiH を SnI_2 に対して10mol%添加したものを示す。

[図32]図32は、実施例10における太陽電池特性（J-Vカーブ）を示す、図面に代わるグラフである。縦軸は電流密度を示し、横軸は電圧を示す。

[図33]図33は、Aサイト源の影響を分析するための時間分解PL測定結果を示す図面に代わるグラフである。

発明を実施するための形態

[0034] 以下、図面を用いて本発明を実施するための形態について説明する。本発

明は、以下に説明する形態に限定されるものではなく、以下の形態から当業者が自明な範囲で適宜修正したものも含む。

[0035] 1. ペロブスカイト層の製造方法

本明細書に記載されるスズ系ペロブスカイト層の製造方法は、重ハロゲン化スズを含む溶液に、還元剤を添加し、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液を得る工程を含む。このペロブスカイト層の製造方法は、ペロブスカイト層の製造するための公知の工程や条件を適宜採用できる。例えば、方法は、スズ系ペロブスカイト化合物を含む溶液を基板に塗布する工程と、基板に貧溶媒を塗布する工程と、基板をアニール処理する工程とを含んでもよい。

[0036] 還元剤

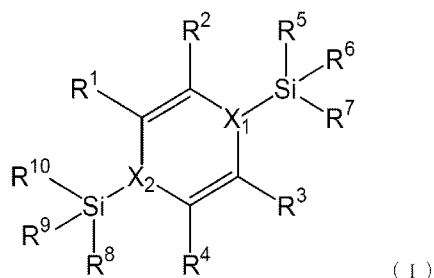
還元剤は、例えば、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中のフッ化スズをスズ（0価のスズ）に還元し、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中の重ハロゲン化スズをスズに還元しない還元剤である。スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中のフッ化スズをスズに還元するとは、溶液中のフッ化スズ又はフッ化スズ由来のイオンを完全に還元することまでは意味しなくてもよい。溶液中のフッ化スズを、例えば1%以上、3%以上、5%以上、又は10%以上、還元できれば良い。重ハロゲン化スズをスズに還元しないという用語についても同様に、重ハロゲン化スズのうち例えば50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、85%以上、90%以上、95%以上、又は98%以上、スズに還元しないものであればよい。

[0037] 還元剤の酸化還元電位は、サイクリックボルタンメトリーで酸化電位が -1.0 V vs Fc/Fc^+ 以上 $+0.8\text{ V vs Fc/Fc}^+$ 以下であり、より好ましくは -0.5 V vs Fc/Fc^+ 以上 $+0.3\text{ V vs Fc/Fc}^+$ である。また、還元剤は、シリル基を有する還元剤であってもよい。例えば、シリル基を基本骨格として、又は基本骨格の一部に含む還元剤は、 SnF_2 のフッ素原子とシリル基のSi原子が選択的に反応するので、例えば SnI_2 に比べて SnF_2 と選択的に反応すると考えられる。シリル基を有する還元剤のうち、 Et_3SiH は、蛍光寿命の延長に効果があり、この場合も SnF_2 がSiに配位して生じる H^- （ヒドリド）がSnを還元し

ているものと考えられる。)

[0038] 還元剤の例は、下記式 (I) から式 (V) で示されるいずれかの化合物である。

[化6]

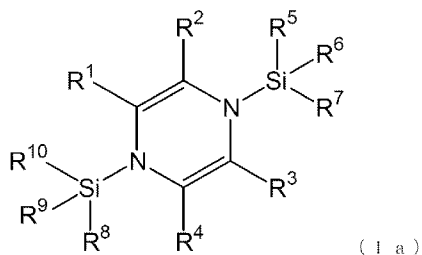


[0039] 式 (I) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し、 $R^5 \sim R^{10}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し、 X_1 及び X_2 は、同一でも異なってもよく、N又は炭素原子を示す。

式 (I) において、 $R^1 \sim R^4$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基、又はエチル基であり、 $R^5 \sim R^{10}$ は、同一でも異なってもよく、メチル基、又はエチル基であることが好ましい。

[0040] 式 (I) で示される化合物のうち、 X_1 及び X_2 がNで示されるものは、以下の化合物 (Ia) である。

[0041] [化7]



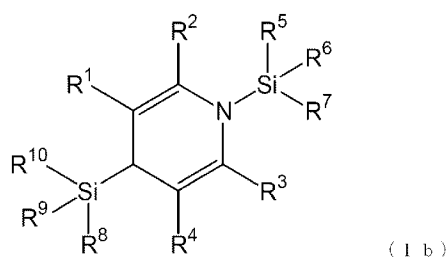
[0042] 式 (Ia) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、メチル

基，又はエチル基であり， $R^5 \sim R^{10}$ は，同一でも異なってもよく，メチル基，又はエチル基であることが好ましい。

例えば， $R^1 \sim R^4$ は，全て水素原子又はメチル基であってもよいし， R^1 及び R^4 が水素原子であり， R^2 及び R^3 がメチル基であってもよい。 $R^5 \sim R^{10}$ は，全てメチル基であってもよい。

[0043] 式(1)で示される化合物のうち， X_1 がNで示され， X_2 が炭素原子であるものは，以下の化合物(1b)である。

[0044] [化8]



[0045] 式(1b)中， $R^1 \sim R^4$ は，同一でも異なってもよく，水素原子，メチル基，又はエチル基であり， $R^5 \sim R^{10}$ は，同一でも異なってもよく，メチル基，又はエチル基であることが好ましい。

例えば， $R^1 \sim R^4$ は，全て水素原子又はメチル基であってもよいし， R^1 及び R^4 が水素原子であり， R^2 及び R^3 がメチル基であってもよいし， R^1 がメチル基であり， $R^2 \sim R^4$ が水素原子であってもよい。

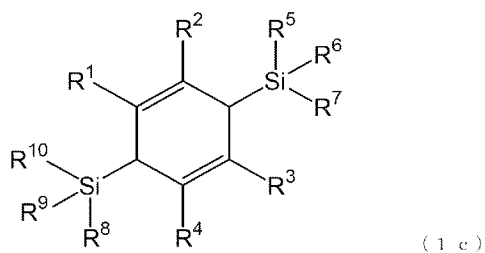
$R^5 \sim R^{10}$ は，全てメチル基であってもよい。

具体的な式(1b)で示される化合物は， $R^1 \sim R^4$ は，全て水素原子であり， $R^5 \sim R^{10}$ は，全てメチル基である化合物である。

[0046] 式(1)で示される化合物のうち， X_1 及び X_2 が炭素原子であるものは，以下の化合物(1c)である。

[0047]

[化9]

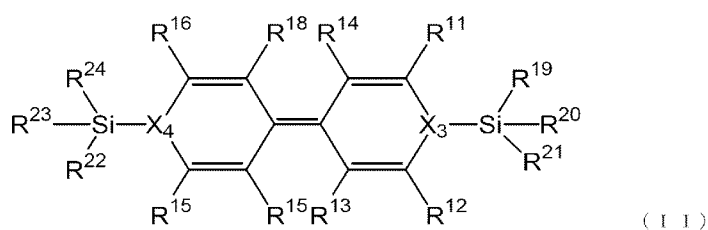


[0048] 式 (1 c) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基、又はエチル基であり、 $R^5 \sim R^{10}$ は、同一でも異なってもよく、メチル基、又はエチル基であることが好ましい。

例えば、例えば、 $R^1 \sim R^4$ は、全て水素原子又はメチル基であってもよいし、

R^1 及び R^4 が水素原子であり、 R^2 及び R^3 がメチル基であってもよいし、 R^1 がメチル基であり、 $R^2 \sim R^4$ が水素原子であってもよい。 $R^5 \sim R^{10}$ は、全てメチル基であってもよい。具体的な式 (1 c) で示される化合物は、 R^1 がメチル基であり、 $R^2 \sim R^4$ が水素原子であり、 $R^5 \sim R^{10}$ は、全てメチル基である化合物である。

[0049] [化10]



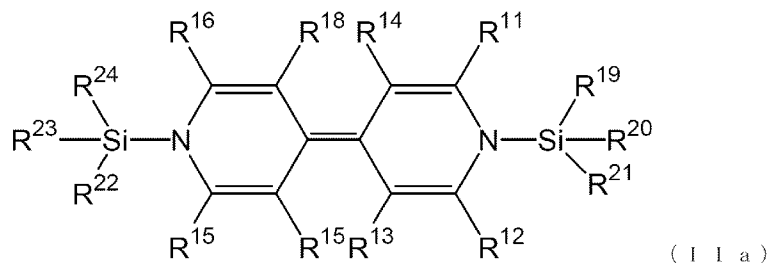
[0050] 式 (1 1) 中、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し、 $R^{19} \sim R^{24}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し、 X_3 及び X_4 は、同一でも異なってもよく、N又は単結合を示す。

式 (1 1) において、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 $R^{19} \sim R^{24}$ は、同一でも異なってもよく、

水素原子，メチル基又はエチル基を示し， X_3 及び X_4 は，同一でも異なってもよく，N又は炭素原子を示すものが好ましい。

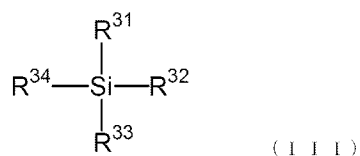
[0051] 式(11)で示される化合物のうち， X_3 及び X_4 がNで示されるものは，以下の式(11a)で示される。

[0052] [化11]



[0053] 式(11a)で示される具体的な化合物は， $R^{11} \sim R^{18}$ が水素原子であり， $R^{19} \sim R^{24}$ がメチル基の化合物である。

[0054] [化12]



[0055] 式(111)中， $R^{31} \sim R^{34}$ は，同一でも異なってもよく，水素原子， $C_1 \sim C_4$ アルキル基， $C_2 \sim C_4$ アルケニル基， $C_2 \sim C_4$ アルキニル基， $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基， $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基，アリール基，アリールオキシ基，又はアリールチオ基を示す。

[0056] 上記において，アリール基は，例えば炭素数6～12のアリール基であり，アリール基の例は，ベンジル基又はフェニル基であり，アリールオキシ基は，例えば炭素数6～2のアリールオキシ基であり，アリールオキシ基の例は，フェノキシ基である。アリールチオ基は，例えば，炭素数6～12のアリールチオ基である。 $C_2 \sim C_4$ アルケニル基は，炭素数が2～4の直鎖状又

は分岐側鎖を有するアルケニル基である。C₂～C₄アルケニル基の例は、ビニル基、プロペニル基、及びブテニル基等である。C₂～C₄アルキニル基は、炭素数が2～4の直鎖状又は分岐側鎖を有するアルキニル基である。C₂～C₄アルキニル基の例は、エチニル基及びプロピニル基である。

以下同様である。

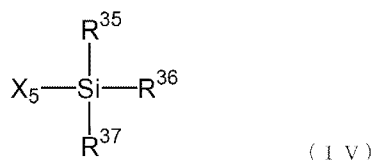
[0057] 式 (I I I) において、

R³¹～R³⁴のすべてが水素原子以外のもの（例えばメチル基、又はエチル基）であってもよいし、

R³¹～R³⁴のうち1つが水素原子で、残りがC₁～C₄アルキル基、C₁～C₄アルコキシ基、C₁～C₄アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、又はアリールチオ基であってもよい。

[0058] 式 (I I I) において、R³¹が水素原子であり、R³²～R³⁴がエチル基である化合物は、Et₃SiHである。

[0059] [化13]



[0060] 式 (I V) 中、R³⁵～R³⁷は、同一でも異なってもよく、水素原子、C₁～C₄アルキル基、C₂～C₄アルケニル基、C₂～C₄アルキニル基、C₁～C₄アルコキシ基、C₁～C₄アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、又はアリールチオ基を示し、

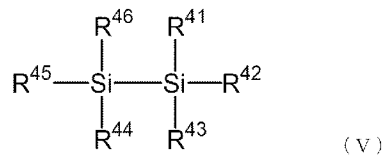
X₅は、ハロゲン原子を示す。

式 (I V) において、

R³⁵～R³⁷のすべてが水素原子以外のもの（例えばメチル基、又はエチル基）であってもよい。ハロゲン原子の例は、重ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子）である。

[0061]

[化14]



[0062] 式(V)中、 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{46}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルケニル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルキニル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、又はアリールチオ基を示す。

[0063] 式(V)において、 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{46}$ のすべてが水素原子以外のもの(例えばメチル基、又はエチル基)であってもよいし、 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{46}$ のうち1つが水素原子で、残りが水素原子以外のもの(例えばメチル基、又はエチル基)であってもよい。

[0064] 還元剤は、基本的には、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中のフッ化スズをスズに還元し、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中の重ハロゲン化スズをスズに還元しないものであり、上記式(1)から式(V)で示されるいずれかの化合物で表される還元剤に限られない。また、還元剤は、成膜工程において、層中に残留しないか、残留しても、ペロブスカイト層に悪影響を与えない、又は微量に残留することがかえって、ペロブスカイト層の特性を向上させるものであることが好ましい。上記の通り、式(1)から式(V)で示される化合物は、そのような望ましい特性を有する、本発明の還元剤である。これと同様の観点から、以下の化合物も、本発明の還元剤として有効であると考えられる。

[0065] ゲルマニウム系還元剤

ゲルマニウム系還元剤の例は、 GeF_2 、 GeCl_2 、 GeBr_2 、 GeI_2 、 GeO 、 GeP 、 GeS 、 GeI_4 、及び GeCl_4 である。

[0066] ボラン系還元剤

ボラン系還元剤の例は、 $\text{BH}_3\text{-THF}$ 及び $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$ である

[0067] アルミニウム系還元剤

アルミニウム系還元剤の例は、D I B A L - H（水素化ジイソブチルアルミニウム）及びL A H（水素化アルミニウムリチウム）である。

[0068] 上記以外の還元剤の例は、ナフタセノ [5, 6 - c d : 1 1, 1 2 - c' , d'] ビス [1, 2] ジチオール (Naphthaceno[5,6-cd:11,12-c'd']bis[1,2]dithiole) : CAS番号 1 9 3 - 4 4 - 2 又は、その誘導体（例えば、この化合物の環の 1 又は複数の水素原子がアルキル基又はアルコキシ基により置換されたもの、この環の一部の炭素原子が、窒素原子又は硫黄原子で置換されたもの）である。

[0069] 重ハロゲン化スズ

重ハロゲン化スズを含む溶液（スズ系ペロブスカイト前駆体溶液）の例は、スズ系ペロブスカイト層を作成するための前駆体を含む溶液（スズ系ペロブスカイト前駆体溶液）である。この溶液は、例えば不純物として、フッ化スズを含む。フッ化スズの含有量は、通常微量である。重ハロゲン化スズは、ヨウ化スズ、臭化スズおよび塩化スズから選ばれる 1 種又は 2 種以上を含む。

[0070] ペロブスカイト層に用いられるスズ系ペロブスカイト化合物自体は公知であり、本明細書においても、 S_n （スズ）を含むスズ系ペロブスカイト化合物を適宜用いることができる。重ハロゲン化スズは、例えば、 $S_n X_{m1}$ （ X は I , Br , Cl のいずれか 1 種以上であり、 $m1$ は、 $1.8 \leq m1 \leq 2.2$ ）で示される。重ハロゲン化スズは、ヨウ化スズを含むものが好ましい。重ハロゲン化スズは、ヨウ化スズ、臭化スズおよび塩化スズを含むものであってもよい。例えば、重ハロゲン化スズは、ヨウ化スズおよび臭化スズから主に構成される。スズ系ペロブスカイト前駆体溶液において、重ハロゲン化スズは、イオンとして電離した状態で存在していてもよい。

[0071] 重ハロゲン化スズは、式 (V I) で示されるスズ系ペロブスカイト化合物（本発明のペロブスカイト化合物ともよぶ）であってもよい。



[式中、 S_n の酸化数は1.5～4である。Rは少なくとも1種の1価のカチオンを示す。Xは少なくとも1種の重ハロゲン原子を示す。jは2.5～3.5を示す。]

S_n の酸化数は1.5～3.5であることが好ましく1.5～2.5でもよいし、1.8～2.2でもよいし、1.5～2でもよい。

[0072] 一般式(VI)において、Rは少なくとも1種の1価のカチオンである。Rは2種以上のカチオンであってもよい。このような1価のカチオンの例は、アルカリ金属カチオンや1価の遷移金属カチオンである。

[0073] アルカリ金属カチオンの例は、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン、セシウムカチオン、ルビジウムカチオンである。

[0074] 1価の遷移金属カチオンの例は、銅カチオン、銀カチオン、金カチオン、鉄カチオン、ルテニウムカチオンである。

[0075] Rの具体的な例は、 $R^{51}NH^{3+}$ である示されるカチオン(R^{51} は1価の置換又は非置換の炭化水素基を示す。)である。置換の炭化水素基は、炭化水素基の水素原子が他の原子又は置換基によって置換された炭化水素を意味する。Rの別の具体的な例は、

[0076] $NH_2^+ = C(R^{52}) - NH_2$

[0077] (R^{42} は水素原子又は1価の置換若しくは非置換炭化水素基を示す。)で表されるカチオンである。

[0078] 本明細書において、「1価の炭化水素基」の例は、アルキル基、アリアル基又はアラルキル基である。

[0079] アルキル基は、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基が好ましい。アルキル基の具体例は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、2-プロピル基、n-ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、tert-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-メチル

ペンタン-3-イル基, 3,3-ジメチルブチル基, 2,2-ジメチルブチル基, 1,1-ジメチルブチル基, 1,2-ジメチルブチル基, 1,3-ジメチルブチル基, 2,3-ジメチルブチル基, 1-エチルブチル基, 2-エチルブチル基, n-ヘプチル基, n-オクチル基, n-ノニル基, n-デシル基, n-ウンデシル基, n-ドデシル基, n-トリデシル基, n-テトラデシル基, n-ペンタデシル基, n-ヘキサデシル基, n-ヘプタデシル基, n-オクタデシル基, n-ノナデシル基, n-イコシル基, シクロプロピル基, シクロブチル基, シクロペンチル基, シクロヘキシル基である。

[0080] 「アリール基」は、炭素数6~20のアリール基が好ましい。アリール基の例は、フェニル基, インデニル基, ペンタレニル基, ナフチル基, アズレニル基, フルオレニル基, フェナントレニル基, アントラセニル基, アセナフチレニル基, ビフェニレニル基, ナфтаセニル基, ピレニル基である。

[0081] 「アラルキル基」は、炭素数7~20のアラルキル基が好ましい。アラルキル基の例は、ベンジル基, フェネチル基, 1-フェニルプロピル基, 2-フェニルプロピル基, 3-フェニルプロピル基, 1-フェニルブチル基, 2-フェニルブチル基, 3-フェニルブチル基, 4-フェニルブチル基, 1-フェニルペンチルブチル基, 2-フェニルペンチルブチル基, 3-フェニルペンチルブチル基, 4-フェニルペンチルブチル基, 5-フェニルペンチルブチル基, 1-フェニルヘキシルブチル基, 2-フェニルヘキシルブチル基, 3-フェニルヘキシルブチル基, 4-フェニルヘキシルブチル基, 5-フェニルヘキシルブチル基, 6-フェニルヘキシルブチル基, 1-フェニルヘプチル基, 1-フェニルオクチル基, 1-フェニルノニル基, 1-フェニルデシル基, 1-フェニルウンデシル基, 1-フェニルドデシル基, 1-フェニルトリデシル基, 1-フェニルテトラデシル基である。

[0082] 「置換基」の例は、上記した1価の炭化水素基, ハロゲン原子（例えば, フッ素原子, 塩素原子, 臭素原子, ヨウ素原子）, $-OR^{1a}$ (R^{1a} は水素原子又は上記1価の炭化水素基を示す), $-SR^{1b}$ (R^{1b} は水素原子又は上記1価の炭化水素基を示す), ニトロ基, アミノ基, シアノ基, スルホ基, カルボキシ基, カル

バモイル基、アミノスルホニル基、オキソ基である。置換基を有する場合の置換基の数は、特に限定されず、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましい。

[0083] R^{51} 及び R^{52} で示される1価の炭化水素基としては、本発明のペロブスカイト化合物が三次元構造を有しやすく、より広い波長域で光を吸収し、エネルギー変換効率 (PCE) 及び内部量子効率 (IQE) を向上させやすい観点から、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数7~12のアラルキル基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基及び炭素数6~14のアリール基がより好ましく、炭素数1~4のアルキル基がさらに好ましい。また、同様の理由により、 R^{51} 及び R^{52} としては、アルキル基が好ましく、直鎖状又は分岐状アルキル基がより好ましく、直鎖状アルキル基がさらに好ましい。特に、メチル基が最も好ましい。

[0084] 上記 R^{51} 及び R^{52} としては、本発明のペロブスカイト化合物が三次元構造を有しやすく、より広い波長域で光を吸収し、エネルギー変換効率 (PCE) 及び内部量子効率 (IQE) を向上させやすい観点から、 R^{51} はメチル基が好ましく、 R^{52} は水素原子が好ましい。つまり、Rとしては、アルカリ金属カチオンや1価の遷移金属カチオンの他には、 CH_3NH_3^+ 又は以下のカチオンであることが好ましい。

[0085] $\text{NH}_2^+ = \text{CH} - \text{NH}_2$

[0086] Rとして好ましいものは、 CH_3NH_3- 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CH}-$ 、及び $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_x(\text{NH}_2)_2\text{CH}_{1-x}-$ (x は、0~1の数であり、0.1以上0.4以下が好ましく、0.2以上0.3以下でもよい) で示される基である。

[0087] 一般式 (I) において、エネルギー変換効率 (PCE) 及び内部量子効率 (IQE) を向上させやすい観点から、 j は、2.8~3.2が好ましい。

[0088] このような条件を満たす本発明のペロブスカイト化合物の例は、ヨウ化スズメチルアンモニウム ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$: 「MASnI₃」 と略記)、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Sn}_3\text{I}_8$: 「MA₂Sn₃I₈」 と略記、臭化スズメチルアンモ

ニウム ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$: 「MASnBr₃」と略記), ヨウ化スズホルムアミジニウム ($(\text{NH}_2)_2\text{CHSnI}_3$: 「FASnI₃」と略記), 及び臭化スズホルムアミジニウム ($(\text{NH}_2)_2\text{CHSnBr}_3$: 「FASnBr₃」と略記), $\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{SnI}_3$ (xは, 0~1の数であり, 0.1以上0.4以下が好ましく, 0.2以上0.3以下でもよい), CsSnI_3 , CsSnBr_3 及びこれらの混合物である。これらの中では, $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$, MASnI_3 及び FASnI_3 が好ましい。

[0089] 以下の実施例では, 微量のフッ化スズを含む重ハロゲン化スズを用いたペロブスカイト層の製造方法を中心として, 説明されている。一方, 上記の還元剤は, 例えば, ASnX_3 型といった, 様々なスズ系ペロブスカイト層においても, フッ化スズ由来のスズのナノパーティクルによるスカベンジャーの効果が期待される。

[0090] スズ系ペロブスカイト化合物を含む溶液は, 基本的には, ハロゲン化スズ, ハロゲン化されたカチオン源となる化合物を溶媒に溶解させることで得ることができる。溶媒は, 極性溶媒であることが好ましく, 非プロトン性の極性溶媒であることがより好ましい。ハロゲン化されたカチオン源となる化合物の例は, FAI , MAI , FABr , MABr , $\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{I}$, $\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{Br}$ 及びこれらの混合物である。ハロゲン化スズとハロゲン化されたカチオン源となる化合物とのモル比は, 1:3以上3:1でもよく, 1:2~2:1でもよく, 3:2~2:3でもよく, 3:4~4:3でもよい。

[0091] 溶媒は, 沸点が35~250℃程度の溶媒が好ましい。溶媒の例は, N, N-ジメチルホルムアミド (DMF), ジメチルスルホキシド (DMSO), スルホラン, N-メチルピロリドン, プロピレンカーボネート, α -アセチル- γ -ブチロラクトン, テトラメチルスルホキシド, エチルシアノアセテート, アセチルアセトン, 3-メトキシN,N-ジメチルプロパンアミド, N,N'-ジメチルエチレンウレア, 1,1,3,3-テトラメチルウレア, 2-アセチルシクロヘキサノン, 1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン, 3,4-ジヒドロ-1(2H)-ナフタレノン, シクロペンタノン, シクロヘキサノン

、シクロヘプタノン、アニリン、ピペリジン、ピリジン、4-tert-ブチルピリジン、4-アミルピリジン、4-アミノピリジン、2-アミルピリジン、4-メチルピリジン、ペンタフルオロピリジン、2,4,6-テトラメチルピリジン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルピリジン、4-ピリジンエチルアミン、シクロオクタノン、2,5-ジメトキシテトラヒドロフラン、1,4,7,10-テトラオキサシクロドデカン、エチルp-トルエート、1,2-ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフルフリルアセテート、シクロヘキシルアセテート、シクロペンチルメチルエーテル、フェニルエチルアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ヒドラジン等が挙げられる。なかでも、金属中心に配位結合を形成するという観点から、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）又はジメチルスルホキシド（DMSO）が好ましい。

[0092] 溶媒中におけるハロゲン化スズの濃度の例は、0.1～5 mol/L（又は0.5～3 mol/L）である。スズ系ペロブスカイト化合物を含む溶液は、上記の溶媒に、上記した化合物を適宜混合することにより得ることができる。また、必要に応じて、溶媒を適宜攪拌及び加熱し、化合物を溶解すればよい。

[0093] 基板

基板として、ペロブスカイト型太陽電池や有機EL素子における公知の基板を適宜用いることができる。基板の例は、ガラス基板、絶縁体基板、半導体基板、金属基板及び導電性基板（導電性フィルムも含む）である。また、これらの表面の一部又は全部の上に、金属膜、半導体膜、導電性膜及び絶縁性膜の少なくとも1種の膜が形成されている基板も好適に用いることができる。

[0094] 金属膜の構成金属の例は、ガリウム、鉄、インジウム、アルミニウム、バナジウム、チタン、クロム、ロジウム、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、シリコン、イットリウム、ストロンチウム及びバリウムから選ばれる1種又は2種以上の金属である。半導体膜の構成材料の例は、シリコン、ゲルマニウム等の元素単体、周期表の第3族～第5族、第13族～第1

5族の元素を有する化合物、金属酸化物、金属硫化物、金属セレン化物、金属窒化物等が挙げられる。また、導電性膜の構成材料の例は、スズドーパ酸化インジウム (ITO)、フッ素ドーパ酸化インジウム (FTO)、酸化亜鉛 (ZnO)、アルミニウムドーパ酸化亜鉛 (AZO)、ガリウムドーパ酸化亜鉛 (GZO)、酸化スズ (SnO_2)、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化タングステン (WO_3) である。絶縁性膜の構成材料の例は、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化チタン (TiO_2)、酸化シリコン (SiO_2)、窒化シリコン (Si_3N_4)、酸窒化シリコン (Si_3N_5) である。

[0095] 基板の形状の例は、平板や円板等の板状、繊維状、棒状、円柱状、角柱状、筒状、螺旋状、球状、リング状であり、多孔質構造体であってもよい。これらのうちでは板状の基板が好ましい。基板の厚さの例は、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \text{mm}$ が好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \text{mm}$ がより好ましい。

[0096] スズ系ペロブスカイト化合物を含む溶液を基板に塗布する工程

スズ系ペロブスカイト化合物を含む溶液を基板に塗布する際に、基板には、下地層である半導体層が形成されている場合がある。その場合、スズ系ペロブスカイト化合物を含む溶液を基板に塗布するとは、下地層が形成された基板に（の下地層の上に）スズ系ペロブスカイト化合物を含む溶液を塗布する工程を意味する。

[0097] スズ系ペロブスカイト化合物を含む溶液を基板に塗布するためには、スピコート、ディップコート、スクリーン印刷法、ロールコート、ダイコート法、転写印刷法、スプレー法、又はスリットコートを用いればよい。これらの中では、スピコートにより基板上に溶液を塗布することが好ましい。スピコートは、基板を回転させつつ、溶液を滴下し、基板上に溶液を塗布する方法である。また、溶液を搭載した基板を回転させ、基板に溶液を塗布してもよい。回転速度は、最大速度が $1000 \sim 1\ \text{万 rpm}$ を 30 秒から 5 分、最高速度までを 2 秒から 15 秒、最大速度から停止までを 1 秒から 15 秒とすればよい。

[0098] 次に、基板に貧溶媒を塗布する工程について説明する

[0099] 貧溶媒とは、溶質を溶かす能力はあるものの、溶質の溶解度が低い溶媒を意味する。貧溶媒の例は、ジクロロメタン、クロロホルム等の置換脂肪族炭化水素；トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン，オルトジクロロベンゼン，ニトロベンゼン等の置換芳香族炭化水素；酢酸；ジエチルエーテル，テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル；メタノール，エタノール，イソプロパノール，ブタノール，オクタノール等のアルコール；ヘキサン等の長鎖炭化水素（特にC4－10炭化水素）；アセトニトリル等が挙げられる。これら貧溶媒は、単独で使用することもできるし、2種以上を組合せて使用することもできる。これらの中では、クロロベンゼン又はトルエンが好ましい。

[0100] 貧溶媒は、単独でも、極性溶媒と混合して用いられてもよい。貧溶媒が極性溶媒と混合される場合、極性溶媒と、貧溶媒との比が、貧溶媒／極性溶媒＝2.0～10.0／1.0（体積比）が好ましく、3.0～8.0／1.0（体積比）がより好ましい。

[0101] 貧溶媒を塗布する際には、スズ系ペロブスカイト化合物が基板に塗布されているので、基板に貧溶媒を塗布するとは、スズ系ペロブスカイト化合物が塗布されている状態の基板に貧溶媒を塗布することを意味する。基板に貧溶媒を塗布する方法は、スズ系ペロブスカイト化合物を塗布する方法と同様である。なお、スズ系ペロブスカイト化合物をスピコート塗布している際に、貧溶媒を基板に滴下して、貧溶媒を基板に塗布してもよい。塗布される貧溶媒の量は適宜調整すればよい。スズ系ペロブスカイト化合物を含む溶液と貧溶媒の体積比は、1：10～2：1でもよいし、1：5～1：1でもよい。

[0102] 基板に貧溶媒を塗布する際の貧溶媒の温度が45℃以上100℃以下であることが好ましい。後述する実施例により示された条件のもとでは、この温度の貧溶媒を用いる場合には、種結晶からの結晶成長を抑制し、種結晶の形成を促進できるので、その結果、スズ系ペロブスカイト層を充填させ、スズ系ペロブスカイト層の凹凸を軽減し、平坦で抜けのないスズ系ペロブスカイ

ト層を得ることができる。この方法は、貧溶媒の温度が45℃以上85℃以下であってもよいし、50℃以上70℃以下であってもよい。この温度であれば、下地層を傷つけずにスズ系ペロブスカイト化合物を成長させることができる。貧溶媒の温度は、スズ系ペロブスカイト化合物の種類等に応じて適宜調整すればよい。

[0103] 貧溶媒は、基板を回転しつつ貧溶媒を滴下することにより塗布され、貧溶媒が塗布された後0.5秒以上7.5秒以内（例えば、1秒以上7秒以下、1秒以上6秒以下）に回転が停止するものが好ましい。後述する実施例により実証された通り、貧溶媒を滴下後、極めて迅速に回転を停止させることで、スズ系ペロブスカイト化合物の状態を調整できることとなる。また、従来、通常貧溶媒を滴下後30秒程度回転速度を維持した後に、基板の回転を減速させていた。本明細書においては、後述する実施例により示された通り、貧溶媒の滴下完了直後～10秒以内（直後から5秒以内、直後から3秒以内、直後から2秒以内、直後から1秒以内、又は直後）に、基板の回転速度を減速し始めることが好ましい。このようにすることで、ペロブスカイト層（膜）内での特性のばらつきを抑えることができる。

[0104] なお、スズ系ペロブスカイト化合物を含む溶液を塗布する工程や、貧溶媒を塗布する工程においては、後述するアニール処理工程と同様、密閉系で行うことが好ましい。そして、密閉系では、スズ系ペロブスカイト化合物を含む溶液に含まれる溶媒の蒸気が存在することが好ましく、さらに好ましくは、密閉系内ではその溶媒が飽和蒸気圧又は飽和蒸気圧の90%以上の分圧となっていることが好ましい。

[0105] 次に、基板をアニール処理する工程について説明する。アニール処理とは、基板を加熱等する工程を意味する。アニール工程は、貧溶媒の滴下後、又は基板が停止した後、速やかに行うことが好ましい。アニール処理する工程は、後述する実施例により示された通り、溶媒蒸気を含む密閉系にて、段階的に基板加熱する工程を含むものが好ましい。そして、密閉系では、スズ系ペロブスカイト化合物を含む溶液に含まれる溶媒の蒸気が存在することが好ま

しく、さらに好ましくは、密閉系内ではその溶媒が飽和蒸気圧又は飽和蒸気圧の90%以上の分圧となっていることが好ましい。

[0106] 基板をアニール処理する工程は、2段又はそれ以上の段階で温度を上昇させることが好ましい。そのように多段で温度を上昇させることで、実施例により実証された通り、スズ系ペロブスカイト化合物の成長を促し、粒子サイズを大きくすることができ、それによりスズ系ペロブスカイト層を充填させることができる。

[0107] アニール処理が多段階を含む場合とは、目標となる複数の温度まで基板温度を上昇させた後、その設定温度で所定時間維持し、その後次の設定温度まで基板温度を上昇させることを意味する。

第1段の設定温度の例は、30℃以上60℃以下であり、35℃以上55℃以下でもよいし、40℃以上50℃以下でもよい。

第1段の設定温度の滞留時間は、5秒以上1分以下でもよいし、5分以上20分以下でもよい。

第2段の設定温度は、第1段の設定温度より高いことが好ましい。第2段の設定温度の例は、50℃以上80℃以下であり、55℃以上75℃以下でもよいし、60℃以上70℃以下でもよい。

第2段の設定温度の滞留時間は、5秒以上1分以下でもよいし、5分以上30分以下でもよいし、5分以上20分以下でもよいし、10分以上20分以下でもよい。

第3弾の設定温度（第1段又は第2段を省略した場合は、第2段の設定温度）は、第1段又は第2段の設定温度より高いものが好ましい。第3段の設定温度の例は、70℃以上120℃以下であり、80℃以上110℃以下でもよいし、90℃以上110℃以下でもよい。

第3段の設定温度の滞留時間は、5秒以上1分以下でもよいし、5分以上20分以下でもよい。

このようにして、ペロブスカイト層を得ることができるペロブスカイト層の膜厚の例は、10nm以上1000nm以下である。膜厚は、50nm

以上500nm以下でもよいし、100nm以上500nm以下でもよいし、250nm以上500nm以下でもよい。

[0108] 上記のペロブスカイト層の製造方法によりペロブスカイト層を得た後、通常の方法に従って、ペロブスカイト型太陽電池を製造できる。もっとも、ペロブスカイト層は、有機EL素子の製造にも用いることができるため、上記のペロブスカイト層の製造方法によりペロブスカイト層を得た後に、そのペロブスカイト層を用いて有機EL素子を製造できる。

[0109] 本明細書に記載される次の発明は、ペロブスカイト層及びそのペロブスカイト層を含むペロブスカイト型太陽電池に関する。そのペロブスカイト層は、スズ系ペロブスカイト化合物を含み、スズ系ペロブスカイト化合物による被覆率が95%以上100%以下であることが好ましい。被覆率は98%以上100%以下がより好ましく、99%以上100%以下がより好ましい。もっとも、特性を損なわない限り、被覆率が95%以上100%であっても、従来技術に基づいて製造した場合に比べて被覆率が高まるので好ましい。このペロブスカイト層は、スズ系ペロブスカイト化合物の平均粒子径が150nm以上500nm以下であることが好ましい。被覆率は、SEM画像を撮影し、その面積から算出すればよい。具体的に説明すると、画像解析ソフトを用いて被覆率を求めてもよいし、ペロブスカイト化合物が覆っておらず黒くなっている領域を取り囲み、取り囲んだ部分の面積を求めることで、ペロブスカイト化合物が基板を覆っている面積の割合である被覆率を求めてもよい。また、スズ系ペロブスカイト化合物の平均粒子径もスズ系ペロブスカイト層を撮影し、スズ系ペロブスカイト化合物境界面を用いて、平均となる大きさ（例えば、境界面の最大長さの平均値）を求めればよい。平均粒子径は、算術平均値を採用すればよい。

[0110] 2. ペロブスカイト型太陽電池

ペロブスカイト型太陽電池は、例えば、透明電極、（正孔）ブロッキング層、電子輸送層、ペロブスカイト層（光吸収層）、正孔輸送層、及び金属電極をこの順に備える。ペロブスカイト型太陽電池は、透明電極上にn型半導

体層が設けられた順型であってもよいし、透明電極上にp型半導体層が設けられた逆型であってもよい。以下に、透明電極、（正孔）ブロッキング層、電子輸送層、ペロブスカイト層（光吸収層）、正孔輸送層、及び金属電極をこの順に備えるペロブスカイト型太陽電池を例にして、ペロブスカイト型太陽電池を説明する。

[0111] 2. 1. 透明電極

透明電極は、電子輸送層の支持体であるとともに、（正孔）ブロッキング層を介してペロブスカイト層（光吸収層）より電流（電子）を取り出す機能を有する層であることから、導電性基板が好ましく、光電変換に寄与する光を透過可能な透光性を有する透明導電層が好ましい。

[0112] 透明導電層としては、例えば、スズドープ酸化インジウム（ITO）膜、不純物ドープの酸化インジウム（ In_2O_3 ）膜、不純物ドープの酸化亜鉛（ ZnO ）膜、フッ素ドープ二酸化スズ（FTO）膜、これらを積層してなる積層膜等が挙げられる。これら透明導電層の厚みは特に制限されず、通常、抵抗が $5 \sim 15 \Omega/\square$ （単位面積当たり）となるように調整することが好ましい。当該透明導電層は、成形する材料に応じ、公知の成膜方法により得ることができる。

[0113] 透明導電層は、外部から保護するために、必要に応じて、透光性被覆体により覆われ得る。当該透光性被覆体としては、例えば、フッ素樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド等の樹脂シート；白板ガラス、ソーダガラス等の無機シート；これらの素材を組合せてなるハイブリッドシート等が挙げられる。これら透光性被覆体の厚みは特に制限されず、通常、抵抗が $5 \sim 15 \Omega/\square$ となるように調整することが好ましい。

[0114] 2. 2. （正孔）ブロッキング層

（正孔）ブロッキング層は、正孔の漏れを防ぎ、逆電流を抑制して太陽電池特性（特に光電変換効率）を向上させるために設けられる層であり、透明電極とペロブスカイト層（光吸収層）との間に設けられることが好ましい。

（正孔）ブロッキング層は、酸化チタン等の金属酸化物からなる層が好まし

く、コンパクト TiO_2 等のn型半導体で透明電極の表面を平滑且つ緻密に覆った層がより好ましい。「緻密」とは、電子輸送層中の金属化合物の充填密度より高密度で金属化合物が充填されていることを意味する。なお、透明電極と電子輸送層とが電氣的に接続されなければ、ピンホール、クラック等が存在していてもよい。

[0115] (正孔) ブロッキング層の膜厚は、例えば、5～300nmである。(正孔) ブロッキング層の膜厚は、電極への電子注入効率の観点より、10～200nmがより好ましい。

[0116] (正孔) ブロッキング層は上記透明電極上に形成される。金属酸化物を(正孔) ブロッキング層に用いる場合、既知の方法に従って(例えば、非特許文献4, J. Phys. D: Appl. Phys. 2008, 41, 102002.等), スプレーパイロリシスを行うことにより作製できる。例えば、200～550℃(特に300～500℃) に加熱したホットプレート上に置いた透明電極に0.01～0.40M(特に0.02～0.20M) の金属アルコキシド(チタンジ(イソプロポキシド)ビス(アセチルアセトナート)等のチタンアルコキシド等)のアルコール溶液(例えばイソプロピルアルコール溶液等)をスプレーで吹き付けて作製できる。

[0117] その後、得られた基板を、酸化チタン(TiO_2 等), チタンアルコキシド(チタンイソプロポキシド等), チタンハロゲン化物(TiCl_4 等)の水溶液中に浸漬して加熱することで、より緻密な膜とすることもできる。

[0118] (正孔) ブロッキング層の原料を含む水溶液における原料の濃度は、0.1～1.0mMが好ましく、0.2～0.7mMがより好ましい。また、浸漬温度は30～100℃が好ましく、50～80℃がより好ましい。さらに、加熱条件は200～1000℃(特に300～700℃)で5～60分(特に10～30分)が好ましい。

[0119] 2. 3. 電子輸送層

電子輸送層は、ペロブスカイト層(光吸収層)の活性表面積を増加させ、光電変換効率を向上させるとともに、電子収集しやすくするために形成される。電子輸送層は、基板上に形成してもよいが、(正孔) ブロッキング層の

上に形成することが好ましい。また、上記の（正孔）ブロッキング層が、電子輸送層として機能してもよいし、電子輸送層が（正孔）ブロッキング層を兼ねてもよい。電子輸送層はフラーレン誘導体等有機半導体材料を用いた平坦な層でもよい。また、電子輸送層は、酸化チタン（ TiO_2 ）（メソポーラス TiO_2 を含む）、 SnO_2 層、又は ZnO 層であってもよい。電子輸送層は、メソポーラス TiO_2 等多孔質構造を有していることが好ましい。多孔質構造は、例えば、粒状体、針状体、チューブ状体、柱状体等が集合して、全体として多孔質な性質を有していることが好ましい。また、細孔サイズはナノスケールが好ましい。多孔質構造を有することにより、ナノスケールであるため、光吸収層の活性表面積を著しく増加させ、太陽電池特性（特に光電変換効率）を向上させるとともに、電子収集に優れた多孔質電子輸送層とすることができる。

[0120] 電子輸送層は、酸化チタン、酸化スズ等の金属酸化物からなる層であってもよい。なお、金属化合物が半導体である場合、半導体を使用する場合には、ドナーをドーピングすることもできる。これにより、電子輸送層がペロブスカイト層（光吸収層）に導入するための窓層となり、且つ、ペロブスカイト層（光吸収層）から得られた電力をより効率よく取り出すことができる。

[0121] 電子輸送層の厚みは、特に制限されず、ペロブスカイト層（光吸収層）からの電子をより収集できる観点から、10～300nm程度が好ましく、10～250nm程度がより好ましい。電子輸送層は、成形する材料に応じて公知の成膜方法を用いて得ることができる。例えば、（正孔）ブロッキング層の上に、5～50質量%（特に10～30質量%）の酸化チタンペーストのアルコール溶液（例えばエタノール溶液等）を塗布して作製することができる。酸化チタンペーストは公知又は市販品を用いることができる。塗布の方法は、スピンコート法が好ましい。なお、塗布は例えば15～30℃程度で行うことができる。

[0122] 2. 4. ペロブスカイト層（光吸収層）

ペロブスカイト型太陽電池におけるペロブスカイト層（光吸収層）は、光を吸収し、励起された電子を移動させることにより、光電変換を行う層であ

る。ペロブスカイト層（光吸収層）は、ペロブスカイト材料や、ペロブスカイト錯体を含む。ペロブスカイト層は、先に説明した方法に基づいて製造すればよい。ペロブスカイト層は、ロール・トゥ・ロールによる大量生産を実現することが好ましい。混合液をスピコート、ディップコート、スクリーン印刷法、ロールコート、ダイコート法、転写印刷法、スプレー法、スリットコート法等、好ましくはスピコートにより基板上に塗布することが好ましい。

[0123] ペロブスカイト層（光吸収層）の膜厚は、光吸収効率と励起子拡散長とのバランス及び透明電極で反射した光の吸収効率の観点から、例えば、50～1000nmが好ましく、200～800nmがより好ましい。なお、本発明のペロブスカイト層（光吸収層）の膜厚は、100～1000nmの範囲内であることが好ましく、250～500nmの範囲内であることがより好ましい。具体的には、本発明のペロブスカイト層（光吸収層）の膜厚の下限值が100nm以上（特に250nm）以上であり、上限値が1000nm以下（特に500nm以下）であることが好ましい。本発明のペロブスカイト層（光吸収層）の膜厚は、本発明の錯体からなる膜の断面走査型電子顕微鏡（断面SEM）により測定する。

[0124] また、本発明のペロブスカイト層（光吸収層）の平坦性は、走査型電子顕微鏡により測定した表面の水平方向500nm×500nmの範囲において高低差が50nm以下（-25nm～+25nm）であるものが好ましく、高低差が40nm以下（-20nm～+20nm）であるのがより好ましい。これにより、光吸収効率と励起子拡散長とのバランスをより取りやすくし、透明電極で反射した光の吸収効率をより向上させることができる。なお、ペロブスカイト層（光吸収層）の平坦性とは、任意に決定した測定点を基準点とし、測定範囲内において最も膜厚が大きいところとの差を上限値、最も小さいところとの差を下限値としており、本発明のペロブスカイト層（光吸収層）の断面走査型電子顕微鏡（断面SEM）により測定する。

[0125] このスズ系ペロブスカイト層は、0価のスズ、ピラジン系化合物、ケイ素

系化合物、及びゲルマニウム系化合物から選ばれる1種又は2種以上を合計で0.01ppm以上1000ppm以下含む。このスズ系ペロブスカイト層は、上記のスズ系ペロブスカイト層の製造方法に基づいて得ることができ、還元剤などの残留物が所定量存在する。所定量の特定の物質が残留することで、スズ系ペロブスカイト層は、パッシベーションに優れたものとなる。これらの物質の含有量は、スズ系ペロブスカイト層を成分分析することにより分析できる。以下に説明する実施例において実際にスズ系ペロブスカイト層が得られている。そして、上記の含有量には、臨界性がある（上記の数値の範囲外と範囲内とではパッシベーションに有意差がある）。ピラジン系化合物及びケイ素系化合物の例は、式（I）～式（V）で示される化合物である。ゲルマニウム系化合物は、先に説明したゲルマニウム系還元剤や、それらの還元剤と、溶液中の化合物が反応して生成された化合物である。上記の合計量は、0.1ppm以上500ppm以下でもよいし、1ppm以上500ppm以下でもよい。このようなスズ系ペロブスカイト層を有する発光性材料や、光電変換素子は、上記の特性を生かし、良好な特定を有することとなる。

[0126] 2. 5. 正孔輸送層

正孔輸送層は、電荷を輸送する機能を有する層である。正孔輸送層には、例えば、導電体、半導体、有機正孔輸送材料等を用いることができる。当該材料は、ペロブスカイト層（光吸収層）から正孔を受け取り、正孔を輸送する正孔輸送材料として機能し得る。正孔輸送層はペロブスカイト層（光吸収層）上に形成される。当該導電体及び半導体としては、例えば、CuI, CuInSe₂, CuS等の1価銅を含む化合物半導体；GaP, NiO, CoO, FeO, Bi₂O₃, MoO₂, Cr₂O₃等の銅以外の金属を含む化合物が挙げられる。なかでも、より効率的に正孔のみを受け取り、より高い正孔移動度を得る観点から、1価銅を含む半導体が好ましく、CuIがより好ましい。有機正孔輸送材料としては、例えば、ポリ-3-ヘキシルチオフェン（P3HT）、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）等のポリチオ

フェン誘導体；2，2'，7，7'－テトラキス－（N，N－ジ－p－メトキシフェニルアミン）－9，9'－スピロビフルオレン（s p i r o－OMe T A D）等のフルオレン誘導体；ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール誘導体；ポリ〔ビス（4－フェニル）（2，4，6－トリメチルフェニル）アミン〕（P T A A）等のトリフェニルアミン誘導体；ジフェニルアミン誘導体；ポリシラン誘導体；ポリアニリン誘導体等が挙げられる。なかでも、より効率的に正孔のみを受け取り、より高い正孔移動度を得る観点から、トリフェニルアミン誘導体、フルオレン誘導体等が好ましく、P T A A，s p i r o－OMe T A Dなどがより好ましい。

[0127] 正孔輸送層中には、正孔輸送特性をさらに向上させることを目的として、リチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（L i T F S I），銀ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド，トリフルオロメチルスルホニルオキシ銀，N O S b F₆，S b C l₅，S b F₅等の酸化剤を含むこともできる。また、正孔輸送層中には、t－ブチルピリジン（T B P），2－ピコリン，2，6－ルチジン等の塩基性化合物を含むこともできる。酸化剤及び塩基性化合物の含有量は、従来から通常使用される量とすることができる。正孔輸送層の膜厚は、より効率的に正孔のみを受け取り、より高い正孔移動度を得る観点から、例えば、30～200 nmが好ましく、50～100 nmがより好ましい。正孔輸送層を成膜する方法は、例えば、乾燥雰囲気下で行うことが好ましい。例えば、有機正孔輸送材料を含む溶液を、乾燥雰囲気下、ペロブスカイト層（光吸収層）上に塗布（スピンコート等）し、30～150℃（特に50～100℃）で加熱することが好ましい。

[0128] 2. 6. 金属電極

金属電極は、透明電極に対向配置され、正孔輸送層の上に形成されることで、正孔輸送層と電荷のやり取りが可能である。金属電極としては、当業界で用いられる公知の素材を用いることが可能であり、例えば、白金，チタン，ステンレス，アルミニウム，金，銀，ニッケル等の金属又はこれらの合金が挙げられる。これらの中でも金属電極は、乾燥雰囲気下で電極を形成する

ことができる点から、蒸着等の方法で形成できる材料が好ましい。上記層構成以外の構成を有するペロブスカイト型太陽電池についても、同様の方法により、製造することができる。

[0129] 3. 有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）

有機EL素子は、例えば特開2017-123352号公報、特開2015-071619号公報に記載される通り、公知の素子であり、その製造方法も公知である。有機EL素子の例は、基板と、陽極と、陰極と、陽極と陰極との間に配置された有機層と、を有する。そして、有機層は、陽極側から順に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、および電子注入層が、この順番で積層されて構成される。本発明の化合物は、電子輸送層における電子輸送材料として用いることができる。

[0130] 4. 太陽電池の製造方法

本発明は、太陽電池の製造方法をも提供する。この方法は、先に説明したペロブスカイト層の製造方法を用いて、基板上に、電子輸送（ブロッキング）層を形成する工程と、電子輸送層上にペロブスカイト層を形成する工程と、ペロブスカイト層上にホール輸送層を形成する工程と、ホール輸送層上に電極を形成する工程とを含む。

[0131] 5. 重ハロゲン化スズ系物質の精製方法

この明細書に記載される発明のある態様は、 Sn^{4+} を取り除くとともに、 Sn^{2+} が Sn^{4+} へと酸化されにくいように調整した、重ハロゲン化スズ系物質の精製方法に関する。この方法は、不純物を含む重ハロゲン化スズの溶液に、還元剤を添加する還元剤添加工程と、還元剤添加工程の後に、重ハロゲン化スズ由来の物質を取得する取得工程とを含む。重ハロゲン化スズ及び還元剤は、先に説明した通りである。重ハロゲン化スズの溶液は、不純物としてフッ化スズを含む。また、不純物は、 SnO_2 や SnX_4 種などに起因する4価のスズイオンを含むものであってもよい、フッ化スズと4価のスズイオンとを共に含んでいてもよい。

[0132] 重ハロゲン化スズ系物質の精製方法は、還元剤添加工程の後に、沈殿物を

除去する沈殿物除去工程と、

沈殿物除去工程の後に、沈殿物を除去した溶液を静置する静置工程をさらに含むものであってもよい。

そして、取得工程は、静置工程により析出した結晶を得る結晶取得工程を含んでもよい。

[0133] 重ハロゲン化スズ溶液

この明細書に記載される発明のある態様は、スズ系ペロブスカイト層の前駆体溶液や、純度の高い重ハロゲン化スズ系物質を得ることができる、重ハロゲン化スズと、フッ化スズと、還元剤とを含む溶液に関する。例えば、先に説明したペロブスカイト前駆体溶液が、重ハロゲン化スズ溶液として機能する。純度の高い重ハロゲン化スズ： SnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を生成することは難しく、例えば、 SnO_2 や SnX_4 種などの4価のスズイオン種 (Sn^{4+}) といった不純物が混入する。重ハロゲン化スズと SnF_2 との混合系において、 SnF_2 を還元し、 Sn 由来のナノパーティクルを生成させ、これを捕捉材（スカベンジャー）として機能させることで、 SnX_2 が SnX_4 に酸化される事態を効果的に防止できる。その結果、純度の高い重ハロゲン化スズ系物質を得ることができる。重ハロゲン化スズ系物質は、重ハロゲン化スズであってもよいし、重ハロゲン化スズをその組成の一部に含む化合物であってもよい。

[0134] この溶液は、重ハロゲン化スズと、フッ化スズと、還元剤とを含む溶液である。重ハロゲン化スズ及び還元剤は、先に説明した通りである。この溶液は、フッ化スズの他に、4価のスズイオンを不純物として含んでもよい。この溶液は、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液として用いられてもよい。なお、このスズ系ペロブスカイト前駆体溶液として用いられる還元剤の濃度は、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液として用いられるフッ化スズの濃度よりも小さくてもよい。

[0135] 実施例

以下に、実施例を用いて、本発明を具体的に説明する。本発明は、上記の

記載や、実施例に限定されるものではなく、当業者にとって自明な事項を適宜含んでもよい。

[0136] 以下に説明する実施例では、以下の装置を用いた。

Photoluminescence (PL) スペクトル測定：

ピコ秒レーザーパルス（波長444nm もしくは 688nm, Advanced Laser Diode Systems, Inc）

窒素冷却CCDカメラ（Princeton Instruments, Inc）

[0137] 時間分解PL測定

アバランシェフォトダイオード（ID Quantique, Inc）

時間相関単一光子計数ボード（Becker & Hickl, Inc）

[0138] J－V測定

OTENTO－SUN－P1G（BUNKOUKEIKI Co., Ltd.）

Keithley 2400

[0139] IPCE測定

SM－250 diffuse reflection unit（BUNKOUKEIKI Co., Ltd.）

[0140] SEM観察

S8010（Hitachi High－Technologies Co., Ltd）

[0141] ^{119}Sn NMR測定

Bruker Avance III 600US Plus NMR

[0142] TEM観察

JEM－1011（JEOL Co., Ltd.）

実施例 1

[0143] スズ系ペロブスカイト膜の光物性測定

グローブボックス中（Arガス， $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$ ， $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$ ）にて，後述の様に調整したペロブスカイト前駆体溶液(1)および(2)を石英基板上に約200 μL 塗布し，スピコートし，その最中に65 ° Cに加熱した300 μL のクロロベンゼンを滴下し，褐色の膜を得た（スロープ5秒で5000 rpm にし，さらに60秒間スピコートした最後の2秒から1秒の間でクロロベンゼンを滴

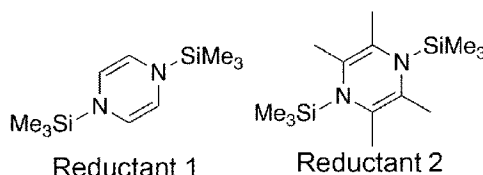
下し、スロープ1秒で停止させた)。得られた褐色膜を、45 °Cで10分間、65 °Cで10～30分間アニールし、その後100 °Cで5分間、続いて100 °Cで30分間アニールして、黒色のペロブスカイト膜を得た。

[0144] 得られたペロブスカイト膜をアルゴン充填した試料ケースに入れ、Photoluminescence (PL) スペクトル測定および時間分解PL測定を行った。測定の励起光には、ピコ秒レーザーパルス（波長444nm もしくは 688nm, Advanced Laser Diode Systems, Inc）を用いた。試料位置での励起密度は127 nJ/cm²とし、弱励起条件下で測定を行った。PLスペクトルは、分光器および窒素冷却CCDカメラ（Princeton Instruments, Inc）を用いて測定した。時間分解PL測定では、試料からのPLをアバランシェフォトダイオード（ID Quantique, Inc）で検出し、時間相関単一光子計数ボード（Becker & Hickl, Inc）を用いて時間分解減衰曲線を得た。

[0145] PL測定および時間分解PL測定より、還元剤1をSnI₂に対して0.1 mol%加えた際に、蛍光波長を保持しながら蛍光寿命が6.0 ns から7.3 nsへと伸びていることが分かった（図1，図2）。還元剤1をSnI₂に対して10.0 mol%まで加えた際に蛍光波長が短波長側へシフトしていることは、後述する様に、添加剤として加えているSnF₂がすべて還元されたことによる影響だと考えられる。また、還元剤2を加えた際には、蛍光波長を保持しながら、蛍光寿命が顕著に長くなり、SnI₂に対して1.0 mol%加えた際には、14 nsまで延びることが明らかになった（図3，4）。これは、Sn⁴⁺種の補足剤として還元剤1および2を加えた溶液を用いて成膜することで、ペロブスカイト化合物の構造や組成は保持しながら、光励起によって生成したキャリアの再結合が抑えられたことを示唆する結果である。

[0146] なお、ペロブスカイト前駆体溶液(1)および(2)は、以下のようにして得た。

[化15]

[0147] 前駆体溶液(1)：還元剤1を添加したペロブスカイト前駆体溶液

グローブボックス内にて SnI_2 (1341 mg, 3.6 mmol), FAI (464 mg, 2.7 mmol), MAI (143 mg, 0.9 mmol), SnF_2 (56 mg, 0.36 mmol) を超脱水DMSO (4.0 mL) に45 °Cにて溶解させた。1時間45 °Cにて攪拌後、PTFEフィルターを用いて濾過し、 $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液を調製した。1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazine (1) (7.9 mg, 0.035 mmol)をDMF (50 μL)に65 °Cにて溶解させ、これを1 mLの $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液に1.3 μL 滴下した。還元剤1の添加によって、黄色の $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液は深緑色の懸濁液へと変化した。15分間45 °Cにて攪拌すると懸濁液は再び黄色の溶液となり金属光沢を持つ沈殿が生成した。PTFEフィルターを用いて濾過して沈殿を除き、前駆体溶液 (SnI_2 に対して0.1 mol%の還元剤1添加)を得た。同様に、還元剤1を SnI_2 に対して1.0および10.0 mol%添加した溶液を得た。

[0148] 前駆体溶液(2)：還元剤2を添加したペロブスカイト前駆体溶液

グローブボックス内にて SnI_2 (1341 mg, 3.6 mmol), FAI (464 mg, 2.7 mmol), MAI (143 mg, 0.9 mmol), SnF_2 (56 mg, 0.36 mmol) を超脱水DMSO (4.0 mL) に45 °Cにて溶解させた。1時間45 °Cにて攪拌後、PTFEフィルターを用いて濾過し、 $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液 (0.9 M) を調製した。2,3,5,6-tetramethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazine (2) (9.9 mg, 0.035 mmol)をDMF (50 μL)に65 °Cにて溶解させ、これを1 mLの $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液に1.3 μL 滴下した。還元剤2の添加によって、黄色の $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液は深緑色の懸濁液へと変化した。15分間45 °Cにて攪拌すると懸濁液は再び黄色の溶液となり沈殿が生成した。PTFEフィルターを用いて濾過して沈殿を除き、前駆体溶液 (SnI_2 に対して0.1 mol%の還元剤2 添加)を得た。

。同様にして、還元剤2を SnI_2 に対して1.0および 10.0 mol%添加した溶液を得た。

実施例 2

[0149] 逆型構造のスズ系ペロブスカイト型太陽電池作製

パターン化した透明導電性ガラス基板 (ITO, 25 mm×25 mm, 5 Ω , Geomat ec Co., Ltd. Japan) を, 1 w%中性洗剤水溶液, アセトン, 2-プロパノールの順でそれぞれ10分間超音波洗浄した。最後に, 15分間のUVオゾン洗浄を行った。

[0150] PEDOT:PSS (Clevious P VP AI 4083) の水分散液をPTFEフィルターにより濾過した後に, ITO基板上に約400 μL 塗布し, スピンコートした (スロープ1秒で500 rpm にし, 9秒間スピンコートした後に, スロープ1秒で4000 rpm にし, 60秒間スピンコートし, スロープ1秒で停止させた)。続いて, 基板を140 $^{\circ}\text{C}$ で加熱して約20 nmの膜厚のPEDOT:PSS層 (正孔輸送層) を成膜した。得られた基板をグローブボックスに入れ, 続くペロブスカイト層の成膜を行った。

[0151] ペロブスカイト前駆体溶液(1)の調製と同様にして, 還元剤1を SnI_2 に対して 0.1, 0.5, 1.0, および 5.0mol%添加したペロブスカイト前駆体溶液を得た。これをPEDOT:PSS基板上に約200 μL 塗布し, スピンコートし, その最中に65 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したクロロベンゼンを300 μL 滴下し, 褐色の膜を得た (スロープ5秒で5000 rpm にし, さらに60秒間スピンコートした最後の2秒から1秒の間でクロロベンゼンを滴下し, スロープ1秒で停止させた)。得られた褐色膜を, 45 $^{\circ}\text{C}$ で10分間, 65 $^{\circ}\text{C}$ で10~30分間アニールし, その後100 $^{\circ}\text{C}$ で5分間, 続いて100 $^{\circ}\text{C}$ で30分間アニールして, 黒色のペロブスカイト層を作製した。

得られたペロブスカイト膜に, C_{60} (20 nm), BCP (8 nm), Ag (100 nm)を真空蒸着にて積層して, 逆型構造のスズ系ペロブスカイト型太陽電池素子を作製した。

[0152] ペロブスカイト膜の表面SEM観察により, 還元剤1の添加の有無や量の違いではペロブスカイト結晶の形態に変化がなく, いずれの場合も表面被覆率が

高く緻密な膜が得られることを確認した（図5）。不活性ガス雰囲気下で太陽電池特性を評価したところ、還元剤1を添加したデバイスにおいて、短絡電流密度（ J_{sc} （電圧0Vの際の電流密度J））、開放電圧（ V_{oc} （電流密度 $J=0$ の時の電圧V））が向上し、その光電変換効率（PCE）は還元剤1を0.5 mol%加えることで最大の7.05%となった（図6，表1）。

[0153] [表1]

Reductant 1/ mol%	$J_{sc}/$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$V_{oc}/$ V	FF	PCE/ %	$R_s/\Omega\cdot$ cm^2	$R_{sh}/\Omega\cdot$ cm^2
0.0	17.72	0.50	0.46	4.03	5.9	87
0.1	19.00	0.58	0.64	6.97	3.3	302
0.5	18.69	0.58	0.65	7.05	3.2	274
1.0	18.33	0.56	0.61	6.25	3.5	266
5.0	14.47	0.48	0.59	4.06	3.8	215

実施例 3

[0154] 逆型構造のスズ系ペロブスカイト型太陽電池作製

ペロブスカイト前駆体溶液(2)の調製と同様にして、還元剤2を SnI_2 に対して0.5, 1.0, 5.0, および10.0 mol%添加したペロブスカイト前駆体溶液を得た。これを用いて実施例2と同様にして逆型構造のスズ系ペロブスカイト型太陽電池素子を作製した。

ペロブスカイト膜の表面SEM観察により、還元剤2の添加の有無や量の違いではペロブスカイト結晶の形態に変化がなく、いずれの場合も表面被覆率が高く緻密な膜が得られることを確認した（図7）。不活性ガス雰囲気下で太陽電池特性を評価したところ、還元剤2の添加によって、 J_{sc} が向上し、そのPCEは還元剤2を SnI_2 に対して1.0 mol%加えることで最大の8.45%となった（図8，

表 2)。J_{sc}が増加したのは、ペロブスカイト層内でのキャリアの再結合が抑えられたためだと考えられる。

[0155] [表2]

Reductant 2/ mol%	J _{sc} / mA·cm ⁻²	V _{oc} / V	FF	PCE/ %	R _s /Ω· cm ²	R _{sh} /Ω· cm ²
0.0	20.27	0.56	0.72	8.12	2.8	460
0.5	20.71	0.56	0.71	8.25	2.6	668
1.0	20.68	0.56	0.72	8.45	2.5	574
5.0	17.91	0.45	0.68	5.52	2.6	425
10.0	11.62	0.29	0.61	2.04	3.5	390

PCEs were increased mainly because of J_{sc} increase.

実施例 4

[0156] 再現性の確認

ペロブスカイト前駆体溶液（2）の調製と同様にして、還元剤2をSnI₂に対して1.0 mol%添加したペロブスカイト前駆体溶液と添加しない溶液を調整した。これを用いて実施例2と同様にして逆型構造のスズ系ペロブスカイト型太陽電池素子をそれぞれ20個ずつ作製した。これらに対し、不活性ガス雰囲気下で太陽電池特性を評価した。その結果、還元剤2の添加によるJ_{sc}の増加が再現性良く確認され、V_{oc}、FFはほぼ同程度の値を示した（図9，10，11）。結果として、PCEは平均で6.9%から7.5%にまで向上することが明らかとなった（図12）。

実施例 5

[0157] ペロブスカイト層の厚膜化

後述の様に調整したペロブスカイト前駆体溶液（3）を用いて実施

例2と同様にして逆型構造のスズ系ペロブスカイト型太陽電池素子を作製した。

ペロブスカイト膜の表面SEM観察により、前駆体溶液の濃度を0.9Mから1.2, 1.3, 1.4Mと高くすることでペロブスカイト結晶の粒径が約500 nmから約1 μ mまで大きくなっていることが分かった。また、還元剤2の添加の有無ではペロブスカイト結晶の形態に変化がなく、いずれの場合も表面被覆率が高く緻密な膜が得られることを確認した（図13）。

また、得られた素子の断面SEM観察を行ったところ、ペロブスカイト層の膜厚は、前駆体溶液の濃度を0.9 Mから1.2, 1.3, 1.4Mと高くすることで210 nm (0.9M) から450 nm (1.4M) にまで厚くなっていることが分かった（図14）。

得られた素子に対して、不活性ガス雰囲気下で太陽電池特性を評価したところ、いずれの濃度の前駆体溶液(1.2, 1.3, 1.4 M)を用いた場合においても還元剤2の添加によって、 J_{sc} が向上した(図15, 表3)。また、膜厚の増加に相関して J_{sc} が増加し、還元剤2をSnI₂に対して1.0 mol%添加した1.4 Mの前駆体溶液を用いて作製した素子が本検討において最も高い8.14%のPCEを示した。この結果から、キャリア寿命の長寿命化によって、450 nm程度の厚膜のペロブスカイト層を用いても効率的な電荷の回収が可能であることが明らかになった。

[0158] [表3]

Conc. (M)	Reductant 2/ mol%	$J_{sc}/$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc} /V	FF	PCE/ %	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_{sh}/\Omega\cdot\text{cm}^2$
1.2	0.0	17.85	0.45	0.44	3.55	6.8	67
1.2	1.0	20.76	0.58	0.66	7.96	2.9	296
1.3	0.0	19.38	0.58	0.67	7.43	3.0	175
1.3	1.0	20.79	0.57	0.66	7.84	3.0	295
1.4	0.0	20.08	0.55	0.64	7.05	3.2	202
1.4	1.0	20.88	0.56	0.69	8.14	2.5	255

[0159] なお、ペロブスカイト前駆体溶液(3)は、以下のようにして得た。

[0160] 前駆体溶液(3)：還元剤2を添加したペロブスカイト前駆体溶液

グローブボックス内にて SnI_2 (1341 mg, 3.6 mmol), FAI (464 mg, 2.7 mmol), MAI (143 mg, 0.9 mmol), SnF_2 (56 mg, 0.36 mmol) を超脱水DMSO (3.0 mL) に45 ° Cにて溶解させた。1時間45 ° Cにて攪拌後、PTFEフィルターを用いて濾過し、 $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液 (1.2 M) を調製した。同様に、 $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液(1.3 Mおよび1.4 M)を調製した。2,3,5,6-tetramethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazine (2) (9.9 mg, 0.035 mmol)をDMF(50 μL)に65 ° Cにて溶解させ、1 mLの $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液 (1.2 M) に、これを17 μL 滴下した。還元剤2の添加によって、黄色の $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液は深緑色の懸濁液へと変化した。15分間45 ° Cにて攪拌すると懸濁液は再び黄色の溶液となり沈殿が生成した。PTFEフィルターを用いて濾過して沈殿を除き、還元剤2を1.0 mol%添加した $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液(1.2 M)を得た。同様に、還元剤2を1.0 mol%添加した $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液(1.3 Mおよび1.4 M)を得た。

実施例 6

[0161] 還元剤2の添加法の最適化

グローブボックス内にて (1) SnI_2 (335 mg, 0.9 mmol), FAI (116 mg, 0.7 mmol), MAI (36 mg, 0.2 mmol), SnF_2 (14 mg, 0.09 mmol), (2) SnI_2 (335 mg, 0.9 mmol), (3) SnF_2 (14 mg, 0.09 mmol), (4) SnI_2 (335 mg, 0.9 mmol), FAI (116 mg, 0.7 mmol), MAI (36 mg, 0.2 mmol), SnF_2 (14 mg, 0.09 mmol)をそれぞれ超脱水DMSO (1.0 mL) に45 ° Cにて溶解させ、(1) , (4) $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体のDMSO溶液 (0.9 M), (2) SnI_2 のDMSO溶液 (0.9 M), (3) SnF_2 のDMSO溶液 (0.09 M), を調整した。

[0162] 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazine (2) (9.9 mg, 0.035 mmol)をDMF(50 μL)に65 ° Cにて溶解させ、これを1

mLの溶液(2), (3), (4)にそれぞれ13 μ L滴下した。(2)にFAI (116 mg, 0.7 mmol), MAI (36 mg, 0.2 mmol), SnF_2 (14 mg, 0.09 mmol)を, (3)に SnI_2 (335 mg, 0.9 mmol), FAI (116 mg, 0.7 mmol), MAI (36 mg, 0.2 mmol)を加え $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液 (0.9 M) を調整した。これらの溶液(1) ~ (4)を用いて実施例1と同様にして石英基板上にペロブスカイト層を成膜した。

[0163] 得られたペロブスカイト膜の表面SEM観察により, SnI_2 のDMSO溶液に還元剤2を加えた場合(Entry(2))のみ, ペロブスカイト結晶の粒径が約2 μm まで大きくなっていることが分かった(図16-2)。

[0164] PL測定および時間分解PL測定を行ったところ, Entry(2)のみPLスペクトルが0.02 eV程度短波長へシフトし, 半値全幅が104 meVと広がっていることがわかった(図17)。短波長へシフトした理由は, ペロブスカイト結晶の粒径が大きくなったことで, 再結合サイトとなりやすい結晶の表面積の割合が減ったためと推察される。また, 発光寿命は SnI_2 およびFAI + MAI + SnI_2 + SnF_2 のDMSO溶液に還元剤2を加えた場合(Entry(2)および(4))に, それぞれ, 19.0 ns, 16.8 nsにまで伸びていたが, Entry(2)の結果についてはペロブスカイト結晶の粒径増大の寄与が大きいと考えられる(図18)。

[0165] そこで, これらの前駆体溶液(1), (2), (4)を用いて, 実施例2と同様にしてPEDOT:PSS基板上にペロブスカイト層を成膜した。得られたペロブスカイト膜の表面SEM観察により, いずれの方法で調製した前駆体溶液を用いた場合にも1 μm 以下の粒径のペロブスカイト結晶が形成されていることが分かった(図19)。これらの膜を用いて実施例2と同様にして作製した逆型構造デバイスに対して, 太陽電池特性を評価したところ, FAI + MAI + SnI_2 + SnF_2 のDMSO溶液に還元剤2を加えた場合(Entry(4))に最も良いPCE (8.0%) が得られた(図20, 表4)。

[0166]

[表4]

Entry	$J_{sc}/$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$V_{oc}/$ V	FF	PCE/ %	$R_s/\Omega\cdot$ cm^2	$R_{sh}/\Omega\cdot$ cm^2
1	12.14	0.49	0.59	3.48	6.3	132
2	17.22	0.51	0.56	4.95	3.8	218
4	20.23	0.56	0.70	8.03	2.5	263

実施例 7

[0167] I-Br混合系ペロブスカイト膜の光物性測定

後述の様に調整した、Br⁻を0.0~25%まで加えたI-Br混合系ペロブスカイト前駆体溶液（4）を用いて実施例1と同様に石英基板上にペロブスカイト層を成膜しPL測定および時間分解PL測定を行った。

PL測定および時間分解PL測定より、いずれのI-Br混合系ペロブスカイト膜も還元剤2の添加によって、蛍光波長を保持しながら蛍光寿命が顕著に長くなり、2 ns程度から最大で11 nsまで長くなることが確認できた（図21, 22）。これは、 $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ の場合と同様に、ペロブスカイトの構造や組成は保持しながら、光励起によって生成したキャリアの再結合が抑えられたことを示唆している。

[0168] なお、ペロブスカイト前駆体溶液(4)は、以下のようにして得た。

[0169] 前駆体溶液(4)：I-Br混合系ペロブスカイト前駆体溶液

グローブボックス内にて SnI_2 (335 mg, 0.9 mmol), FABr (84 mg, 0.7 mmol), MAI (36 mg, 0.2 mmol), SnF_2 (14 mg, 0.09 mmol) を超脱水DMSO (1.0 mL) に45 ° Cにて溶解させた。45 ° Cにて1時間攪拌後、PTFEフィルターを用いて濾過し、Brを25%混合した $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{Sn}(\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25})_3$ 前駆体溶液を調製した。同様にBrをそれぞれ5%および10%混合した $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{Sn}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$ および $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{Sn}(\text{I}_{0.80}\text{Br}_{0.10})_3$ 前駆体溶液を調製した。また、2,3,5,6-tetramethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazine (2) (9.9 mg, 0.035 mmol) をDMF (50 μL) に65 ° Cにて溶解させ、これを500 μL の $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{Sn}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)$

$_3$ ($x=0.0, 0.05, 0.10, 0.25$) 前駆体溶液に6.5 μL 滴下した。還元剤2の添加によって、黄色の $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{Sn}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x=0.0, 0.05, 0.10, 0.25$) 前駆体溶液は深緑色の懸濁液へと変化した。15分間45° Cにて攪拌すると懸濁液は再び黄色の溶液となり沈殿が生成した。PTFEフィルターを用いて濾過して沈殿を除き、還元剤2を SnI_2 (換算) に対して1.0mol%添加した $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{Sn}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x=0.0, 0.05, 0.10, 0.25$) 前駆体溶液を得た。

実施例 8

[0170] 順型構造のスズ系ペロブスカイト型太陽電池

パターン化した透明導電性ガラス基板 (FT0, 25 mm×25 mm, Asahi Glass Co., Ltd., Japan) を、1w%中性洗剤水溶液、アセトン、2-プロパノール及び蒸留水の順でそれぞれ10分間超音波洗浄した。最後に、15分間のUVオゾン洗浄を行った。

エタノール (wako, 超脱水) 39 mLにチタンジ (イソプロポキシド) ビス (アセチルアセトナート) ($\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{acac})_2$, 2-プロパノールの75質量%溶液, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japan) を1 mL加えた。上記のFT0基板 (透明電極) を450 °Cのホットプレート上に並べ、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{acac})_2$ 溶液をスプレー (キャリアガス: N_2 , 0.5 MPa) で吹き付け、コンパクト TiO_2 層 (約30 nm) を作製した。さらに、得られた基板を、 TiCl_4 (440 μL , special grade, Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japan) の水溶液100 mLに70 °Cで30分間浸漬した。その後、基板を500 °Cで20分間焼成し、(正孔) ブロッキング層を形成した。

[0171] 得られたコンパクト TiO_2 層 ((正孔) ブロッキング層) の上に、 TiO_2 ペースト (PST-18NR, JGC Catalysts and Chemicals Ltd.) のエタノール溶液 (paste: ethanol= 1: 8(質量比)) を約190 μL 滴下してスピンコートすることで、約100~150 nmの厚みのメソポーラス TiO_2 層 (電子輸送層) を形成した。

[0172] 直前にUVオゾン処理したメソポーラス TiO_2 層 (電子輸送層) まで作製した基板をグローブボックスに入れた。ペロブスカイト前駆体溶液(4)をPEDOT:PSS基板上に約200 μL 塗布し、スピンコートし、その最中に65 °Cに加温したク

クロロベンゼンを300 μL 落とし、褐色の膜を得た（スロープ5秒で5000 rpm にし、さらに60秒間スピコートした最後の2秒から1秒の間でクロロベンゼンを滴下し、スロープ1秒で停止させた）。得られた褐色膜を、45 $^{\circ}\text{C}$ で10分間、65 $^{\circ}\text{C}$ で10～30分間アニールし、その後100 $^{\circ}\text{C}$ で5分間、続いて100 $^{\circ}\text{C}$ で30分間アニールして、黒色のペロブスカイト層を作製した。

[0173] 正孔輸送材料（PTAA；ポリ[ビス(4-フェニル)(2,4,6-トリメチルフェニル)アミン]、20.2 mg）と4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(TPFB, 2.7 mg)を1 mLのクロロベンゼンに溶解させた。30分間攪拌後、溶液をメンブランフィルターでろ過し、ろ液をペロブスカイト層上にスピコートした。得られた基板を70 $^{\circ}\text{C}$ で5分間アニールして正孔輸送層を成膜した後、真空蒸着により、正孔輸送層の上に80 nmの金電極を積層して、順型構造のスズ系ペロブスカイト型太陽電池を得た。

[0174] 不活性ガス雰囲気下で太陽電池特性を評価したところ、還元剤2の添加によって、 J_{sc} が向上し、そのPCEは還元剤2を SnI_2 （換算）に対して1.0 mol%添加した $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{Sn}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$ 前駆体溶液を用いて作製した素子において、本検討において最大の2.9%となった（図23、表5）。また、各素子の外部量子収率(EQE)を測定したところ、還元剤2を SnI_2 （換算）に対して1.0 mol%添加した $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{Sn}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x=0.0, 0.05$) 前駆体溶液を用いて作製した素子のIPCEが80%を超える高い値を示した（図24）。

[0175] [表5]

No.	Amount of Br (x)	2 (mol%)	EDAI ₂ (mol%)	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_s (Ωcm^2)	R_{sh} (Ωcm^2)	Integrated J_{sc} (mA cm^{-2})
1	-	-	-	16.2	0.31	0.40	2.0	7.8	39	18.5
2	-	1.0	-	22.3	0.32	0.30	2.2	12.7	30	24.7
3	-	1.0	1.0	23.5	0.33	0.36	2.8	8.9	45	21.7
4	0.05	1.0	-	22.0	0.33	0.40	2.9	6.8	52	23.3
5	0.25	-	-	14.3	0.27	0.38	1.5	9.3	55	15.1
6	0.25	1.0	-	15.1	0.31	0.29	1.3	22.6	53	17.1

(FTO/c-TiO₂ (20 nm)/m-TiO₂ (~100 nm)/ $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{Sn}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ /PTAA (~150 nm)/Au)

実施例 9

[0176] ^{119}Sn NMR測定

グローブボックス内にて、(1) SnI_2 (88 mg, 0.24 mmol), (2) SnF_2 (88 mg, 0.56 mmol), (3) SnI_4 (88 mg, 0.14 mmol), (4) SnI_4 (88 mg, 0.14 mmol) と SnF_2 (22 mg, 0.14 mmol) をそれぞれ約 750 μL の $\text{DMSO}-d_6$ に溶解させた。これらに対して ^{119}Sn NMR測定 (224 MHz, Bruker Avance III 600US Plus NMR) を行った。その後、再びグローブボックス内でそれぞれに対して1当量の還元剤2を加え、 ^{119}Sn NMR測定を行った。

[0177] まず、(1) に関して、還元剤2の添加前後ともに SnI_2 由来のピークが得られたことから、還元剤2の SnI_2 への反応性は高くないことが分かった (図 25)。一方で、(2) に関して、還元剤2の添加後には SnF_2 由来のピークが無くなったことから、溶液中の2価のスズが還元され、固体の0価のスズとして析出したと考えられ、このことは還元剤2の SnF_2 への反応性が高いことを示唆している (図 26)。

[0178] この現象に関して、 SnF_2 の DMSO 溶液 (0.09 M) に対して還元剤2を加えて得られる懸濁液に対して透過型電子顕微鏡による観察を行ったところ、粒径が15 nm程度までのナノ粒子が形成されていることを確認した (図 27)。

[0179] 続いて、(3) に関して、還元剤2の添加後では SnI_4 に由来するピークに加えて、わずかに SnI_2 に由来するピークが得られ、還元剤2により SnI_4 が部分的に還元されていることが確認された (図 28)。(4) に関して、 SnF_2 の存在下で還元剤2を添加した後では、4価のスズに由来するピークが完全になくなり、 SnI_2 に由来するピークのみが得られた (図 29)。この結果は、 SnF_2 の還元によって生成した反応活性の高い0価のSnナノ粒子と SnI_4 を係中で反応させることで、4価のスズが効果的に還元されたということを示唆している。

実施例 10

[0180] Et_3SiH の添加による光物性、太陽電池特性への効果

後述の様に調整した、 Et_3SiH を SnI_2 に対して 0.0 ~ 10.0 mol% まで加えたペロブスカイト前駆体溶液 (5) を用いて実施例 1 と同様にして石英基板上に

ペロブスカイト層を成膜し、時間分解PL測定を行った。

その結果、 Et_3SiH を SnI_2 に対して1.0 mol%加えることで蛍光寿命が5.9 nsから8.0 nsまで伸びていることが分かった（図30）。これは再結合中心となる Sn^{4+} が Et_3SiH の添加によって減少したためだと予想される。

[0181] 続いて、ペロブスカイト前駆体溶液（5）を用いて、実施例2と同様にして逆型構造のスズ系ペロブスカイト型太陽電池素子を作製した。得られたペロブスカイト膜の表面SEM画像より、 Et_3SiH の添加の有無やその量はペロブスカイト結晶形態に影響しないことが分かった（図31）。不活性ガス雰囲気下で太陽電池特性を評価したところ、時間分解PL測定の結果から予想されるように、 Et_3SiH を加えたことにより J_{sc} が増加し、 Et_3SiH を SnI_2 に対して1.0 mol%加えた場合にPCEは最大(5.31%)となった（図32）。この結果は、やはりペロブスカイト層内で生成したキャリアの再結合が抑制されたことを示唆している。

[0182] 前駆体溶液(5) : Et_3SiH を添加したペロブスカイト前駆体溶液

グローブボックス内にて SnI_2 (1341 mg, 3.6 mmol), FAI (464 mg, 2.7 mmol), MAI (143 mg, 0.9 mmol), SnF_2 (56 mg, 0.36 mmol) を超脱水DMSO (4.0 mL) に45 °Cにて溶解させた。一時間45 °Cにて攪拌後、PTFEフィルターを用いて濾過し、 $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液を調製した。脱気脱水した Et_3SiH を1 mLの $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液に1.4 μL 滴下した。15分間45 °Cにて攪拌した後に、PTFEフィルターを用いて濾過し、前駆体溶液（ SnI_2 に対して1.0 mol% Et_3SiH 添加）を得た。同様にして、 Et_3SiH を SnI_2 に対して5.0および10.0 mol%添加した溶液を得た。

実施例 11

[0183] Aサイトカチオンの提供

ペロブスカイト層の作成過程で欠陥を生じていると仮定し、ペロブスカイト前駆体溶液にAサイトカチオン源を混合することとした。

[0184] 10%の SnF_2 を含むDMSO溶媒を用いて0.9 Mの FASnI_3 前駆体溶液を調整した。クロロベンゼンを貧溶媒として用い、プラズマ洗浄後の液晶基

板に5000rpmにて60秒間スピン塗布し、他の条件は実施例1と同様に
にして、ペロブスカイト層を作成した。

この際、前駆体溶液に5質量%のPEAIを添加したものと、しないもの

,

1質量%のTMDHP（還元剤2）を添加したものと、しないもの、

クロロベンゼンが室温のもの（noHAT）と、クロロベンゼンが65℃
のもの（HAT法）

を用いた。

[0185] 得られたペロブスカイト層について、時間分解PL測定を行った。その結
果を図33に示す。図33は、Aサイト源の影響を分析するための時間分解
PL測定結果を示す図面に代わるグラフである。グラフの最も上部に位置す
るものは、前駆体溶液に5質量%のPEAI、及び1質量%のTMDHP
（還元剤2）を添加し、クロロベンゼンが65℃のものである。次が、前駆
体溶液に5質量%のPEAIを添加し、TMDHP（還元剤2）を添加せ
ず、クロロベンゼンが65℃のものである。各ペロブスカイトの蛍光寿命を
表6に示す。

[0186] [表6]

	寿命 (ns)
noTMDHP,noPEAI,noHAT	8.07
noTMDHP,5%PEAI,noHAT	13.24
1%TMDHP,5%PEAI,noHAT	14.53
noTMDHP,noPEAI,HAT	8.84
noTMDHP,5%PEAI,HAT	18.3
1%TMDHP,5%PEAI,HAT	53.5

[0187] 表6から、Aサイトカチオン源を前駆体溶液に添加することで、蛍光寿命

が向上することが分かる。また、表6からHAT法を用いることによっても蛍光寿命が向上することが分かる。さらに、表6から還元剤が存在している条件で、Aサイトカチオン源を前駆体溶液に添加し、HAT法を用いることにより蛍光寿命が飛躍的に向上することが示された。

[0188] この実施例では、Aサイトカチオン源として、PEAI（ヨウ化フェニルエチルアミン： $\text{PhC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{I}$ ）を用いた。この例では、Aサイトカチオン源は、アミン系カチオン（フェニルエチルアミンイオン： $\text{PhC}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+$ ）である。例えば、フェニルエチルアミンイオンは、芳香族アミン系陽イオンであり、芳香族アミン系陽イオンはアンモニウムイオンと芳香族分子部分とが存在するため、フェニルエチルアミンイオンと同様に機能すると考えられる。Aサイトカチオン源は、その機能から前駆体溶液に0.5質量%以上20質量%以下存在すればよく、1質量%以上10質量%以下でもよいと考えられる。

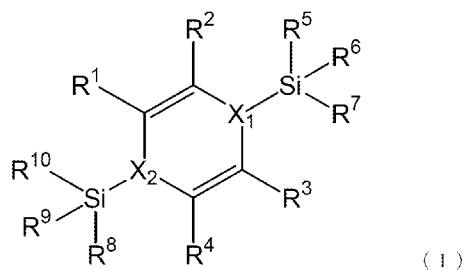
[0189] この実施例では、貧溶媒として65℃のクロロベンゼンを用いた（HAT法）。貧溶媒は40℃以上80℃以下であっても同様に機能すると考えられる。

産業上の利用可能性

[0190] 本発明は、ペロブスカイト層の製造方法などに関するため、太陽電池や有機EL素子を製造するための産業において利用されうる。

請求の範囲

- [請求項1] 重ハロゲン化スズを含む溶液に、還元剤を添加し、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液を得る工程と、
前記スズ系ペロブスカイト前駆体溶液からペロブスカイト層を作製する工程とを含み、
前記重ハロゲン化スズは、ヨウ化スズ、臭化スズおよび塩化スズから選ばれる1種又は2種以上を含み、
前記スズ系ペロブスカイト前駆体溶液は、フッ化スズを含み、
前記還元剤は、前記スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中のフッ化スズをスズに還元し、前記スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中の前記重ハロゲン化スズをスズに還元しない還元剤である、スズ系ペロブスカイト層の製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の方法であって、前記還元剤は、シリル基を有する、方法。
- [請求項3] 請求項1に記載の方法であって、前記還元剤は、下記式(Ⅰ)から式(V)で示されるいずれかの化合物を含む、方法
- [化1]



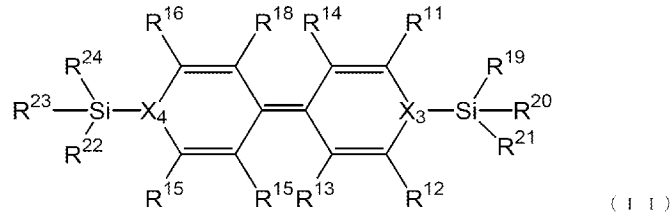
(式(Ⅰ)中、 $R^1 \sim R^4$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し、

$R^5 \sim R^{10}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し、

X_1 及び X_2 は、同一でも異なってもよく、N又は炭素原子を示す

。)

[化2]

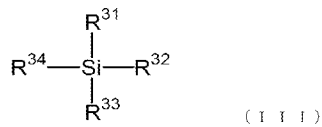


(式 (I I) 中, $R^{11} \sim R^{18}$ は, 同一でも異なってもよく, 水素原子, 又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し,

$R^{19} \sim R^{24}$ は, 同一でも異なってもよく, 水素原子, 又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し,

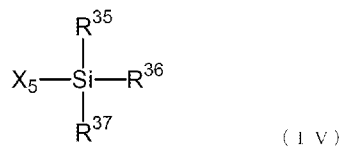
X_3 及び X_4 は, 同一でも異なってもよく, N 又は炭素原子を示す。
。)

[化3]



(式 (I I I) 中, $R^{31} \sim R^{34}$ は, 同一でも異なってもよく, 水素原子, $C_1 \sim C_4$ アルキル基, $C_2 \sim C_4$ アルケニル基, $C_2 \sim C_4$ アルキニル基, $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基, $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基, アリール基, アリールオキシ基, 又はアリールチオ基を示す。)

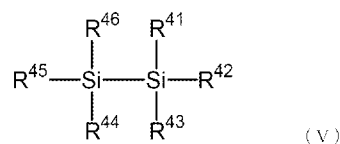
[化4]



(式 (IV) 中, $R^{35} \sim R^{37}$ は, 同一でも異なってもよく, 水素原子, $C_1 \sim C_4$ アルキル基, $C_2 \sim C_4$ アルケニル基, $C_2 \sim C_4$ アルキニル基, $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基, $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基, アリール基, アリールオキシ基, 又はアリールチオ基を示し,

X_5 は, ハロゲン原子を示す。)

[化5]



(式 (V) 中, $R^{41} \sim R^{46}$ は, 同一でも異なってもよく, 水素原子, $C_1 \sim C_4$ アルキル基, $C_2 \sim C_4$ アルケニル基, $C_2 \sim C_4$ アルキニル基, $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基, $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ基, アリール基, アリールオキシ基, 又はアリールチオ基を示す。))。

[請求項4] 請求項1に記載の方法であって, 前記還元剤の酸化還元電位は, サイクリックボルタンメトリーで酸化電位が $-1.0 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ 以上 $+0.8 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ 以下である, 方法。

[請求項5] 請求項1に記載の方法であって,
前記重ハロゲン化スズは, $S_n X_{m1}$ (X は I , Br , Cl のいずれか1種以上であり, $m1$ は, $1.8 \leq m1 \leq 2.2$) で示される, 方法。

- [請求項6] 請求項1に記載の方法であって、
前記重ハロゲン化スズは、ヨウ化スズを含む、方法。
- [請求項7] 請求項6に記載の方法であって、
前記重ハロゲン化スズは、さらに臭化スズおよび塩化スズのいずれか1種以上を含む、方法。
- [請求項8] 請求項1に記載の方法であって、
前記スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中の還元剤の濃度は、前記スズ系ペロブスカイト前駆体溶液中に添加するフッ化スズの濃度よりも小さい、方法。
- [請求項9] 請求項1に記載の方法であって、
前記スズ系ペロブスカイト前駆体溶液は、さらに芳香族アミン系陽イオンを含む、方法。
- [請求項10] 請求項1に記載の方法であって、
前記スズ系ペロブスカイト前駆体溶液を基板に塗布する工程と、
前記スズ系ペロブスカイト前駆体溶液を前記基板に塗布した後に、
貧溶媒を前記基板に塗布する工程を含み、
前記貧溶媒を含む溶液は、40℃以上80℃以下である、方法。
- [請求項11] 不純物を含む重ハロゲン化スズの溶液に、還元剤を添加する還元剤添加工程であって、
前記重ハロゲン化スズの溶液は、ヨウ化スズ、臭化スズおよび塩化スズから選ばれる1種又は2種以上を含み、
前記不純物は、フッ化スズを含み、
前記還元剤は、フッ化スズをスズに還元し、前記重ハロゲン化スズをスズに還元しない還元剤である工程と、
前記還元剤添加工程の後に、前記重ハロゲン化スズ由来の物質を取得する取得工程とを含む、
重ハロゲン化スズ系物質の精製方法。
- [請求項12] 不純物を含む重ハロゲン化スズの溶液に、還元剤を添加する還元剤

添加工程であって、

前記重ハロゲン化スズの溶液は、ヨウ化スズ、臭化スズおよび塩化スズから選ばれる１種又は２種以上を含み、

前記不純物は、４価のスズイオンを含み、

前記還元剤は、フッ化スズをスズに還元し、前記重ハロゲン化スズをスズに還元しない還元剤である工程と、

前記還元剤添加工程の後に、前記重ハロゲン化スズ由来の物質を取得する取得工程とを含む、

重ハロゲン化スズ系物質の精製方法。

[請求項13]

請求項１１または１２に記載の方法であって、

前記還元剤添加工程の後に、沈殿物を除去する沈殿物除去工程と、

前記沈殿物除去工程の後に、前記沈殿物を除去した溶液を静置する静置工程をさらに含み、

前記取得工程は、前記静置工程により析出した結晶を得る結晶取得工程を含む、方法。

[請求項14]

重ハロゲン化スズと、フッ化スズと、還元剤とを含む溶液であって、

前記重ハロゲン化スズは、ヨウ化スズ、臭化スズおよび塩化スズから選ばれる１種又は２種以上を含み、

前記還元剤は、前記溶液中のフッ化スズをスズに還元し、前記溶液中の前記重ハロゲン化スズをスズに還元しない還元剤である、溶液。

[請求項15]

請求項１４に記載の溶液であって、前記溶液は、スズ系ペロブスカイト前駆体溶液である、溶液。

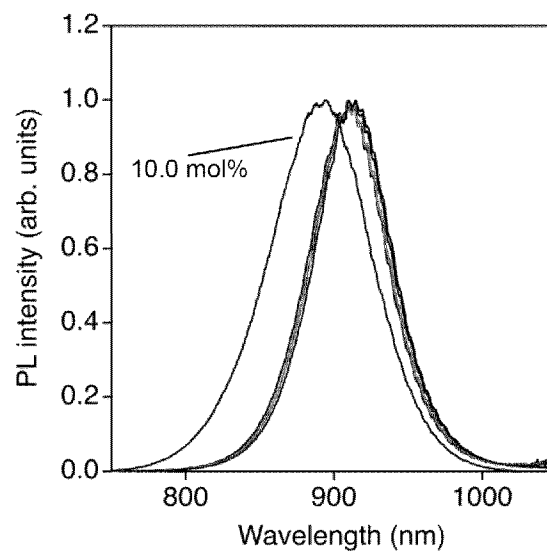
[請求項16]

スズ系ペロブスカイト層であって、

前記スズ系ペロブスカイト層は、０価のスズ、ピラジン系化合物、ケイ素系化合物、及びゲルマニウム系化合物から選ばれる１種又は２種以上を合計で０．０１ppm以上１０００ppm以下含む、スズ系ペロブスカイト層。

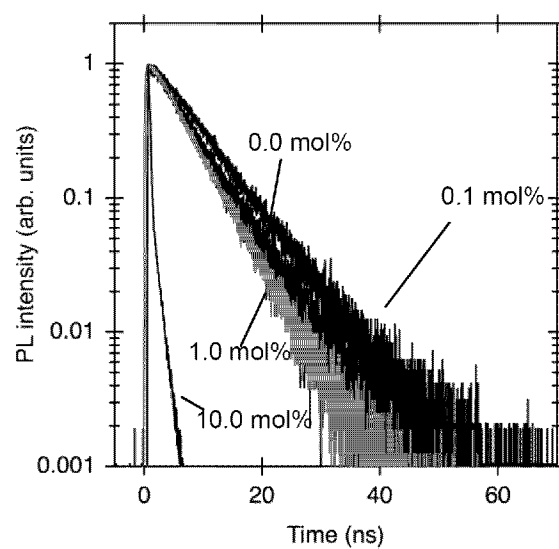
- [請求項17] 発光性材料であって、
- 前記発光性材料は、0価のスズ、ピラジン系化合物、ケイ素系化合物、及びゲルマニウム系化合物から選ばれる1種又は2種以上を合計で0.01ppm以上1000ppm以下含む、スズ系ペロブスカイトを含む、発光性材料。
- [請求項18] スズ系ペロブスカイト層を有する光電変換素子であって、
- 前記スズ系ペロブスカイト層は、0価のスズ、ピラジン系化合物、ケイ素系化合物、及びゲルマニウム系化合物から選ばれる1種又は2種以上を合計で0.01ppm以上1000ppm以下含む、光電変換素子。

[図1]

PL spectra

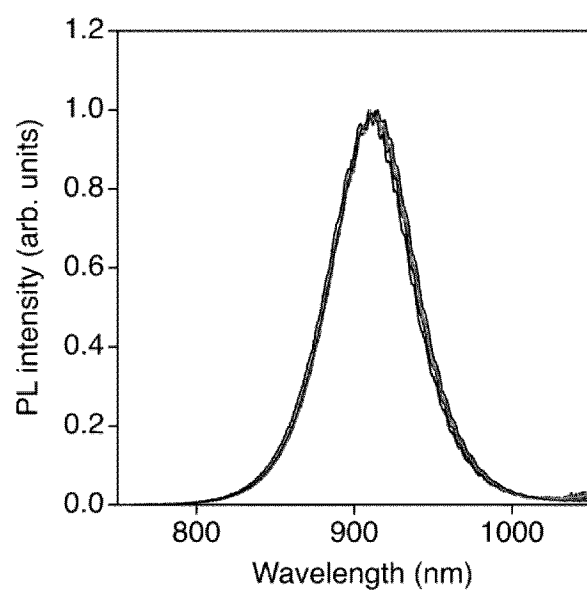
Reductant 1 (mol%)	Peak top (nm)	FWHM (meV)
—	906.8	96.3
—	905.4	93.7
—	907.3	92.7
—	890.6	139.8

[図2]

PL decay curves

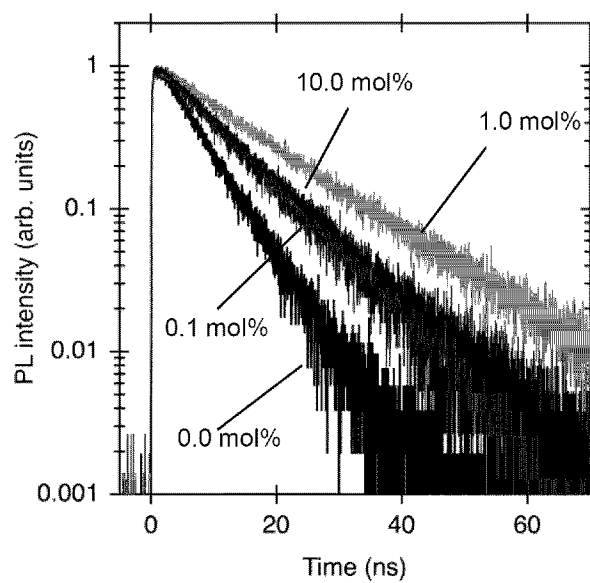
Reductant 1 (mol%)	Carrier lifetime (ns)
— 0.0	6.0
- - 0.1	7.3
... 1.0	5.3
- · - 10.0	1.2

[図3]

PL spectra

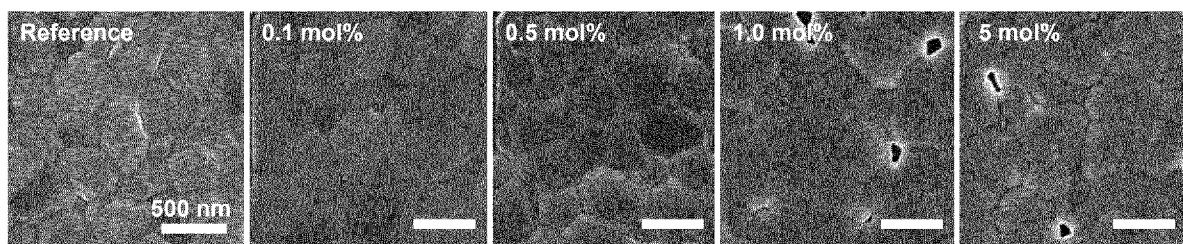
	Reductant 2 (mol%)	Peak top (nm)	FWHM (meV)
—	-	906.8	96.3
—	0.1	906.4	93.0
▨	1.0	906.1	95.5
—	10	904.2	95.2

[図4]

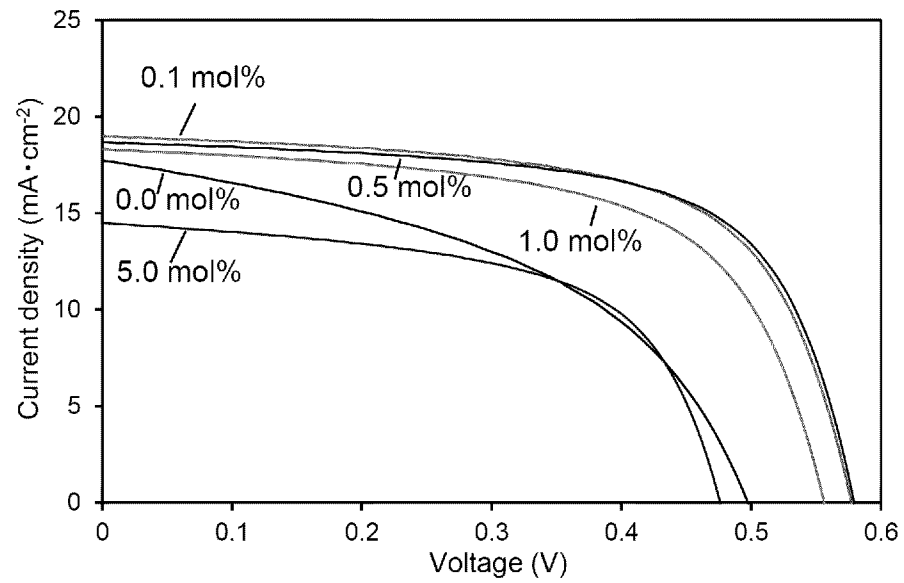
PL decay curves

Reductant 2 (mol%)	Carrier lifetime (ns)
—	6.0
—	9.4
—	14.3
—	10.2

[図5]

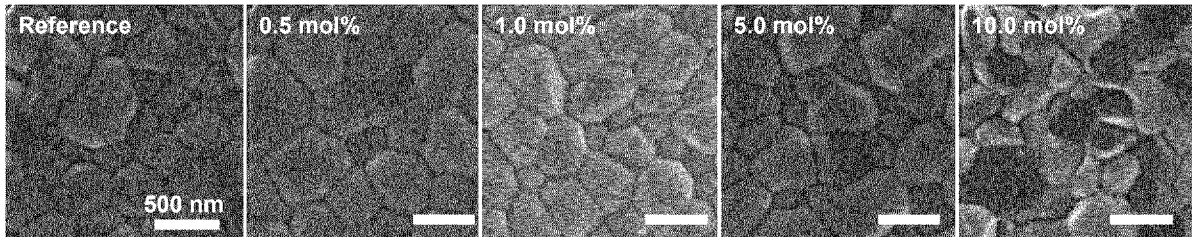
Top-view SEM images

[図6]

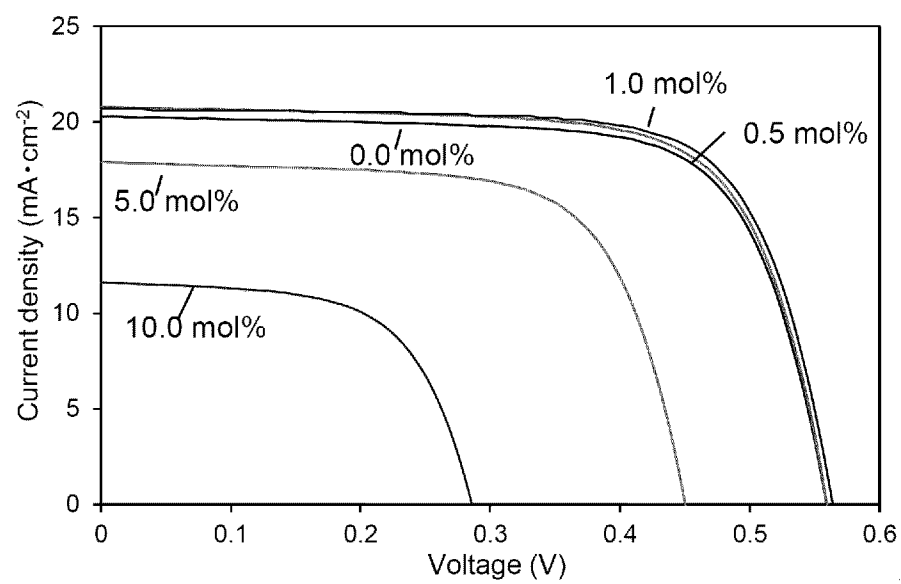
J-V curves

[図7]

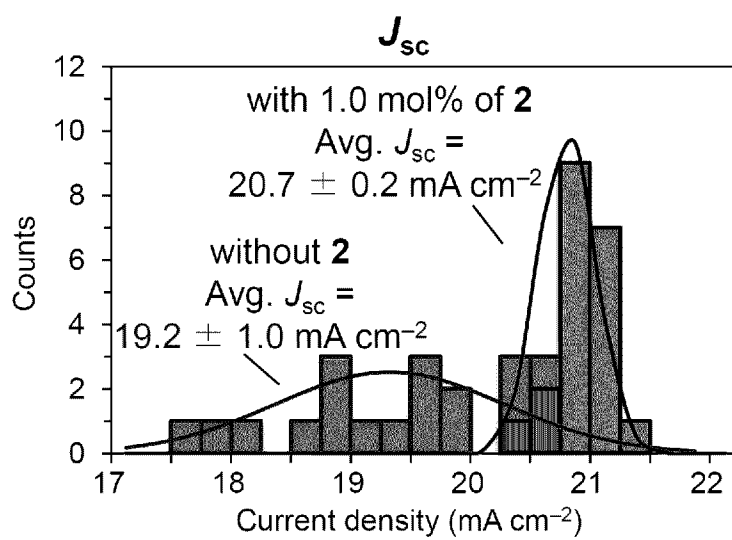
Top-view SEM images



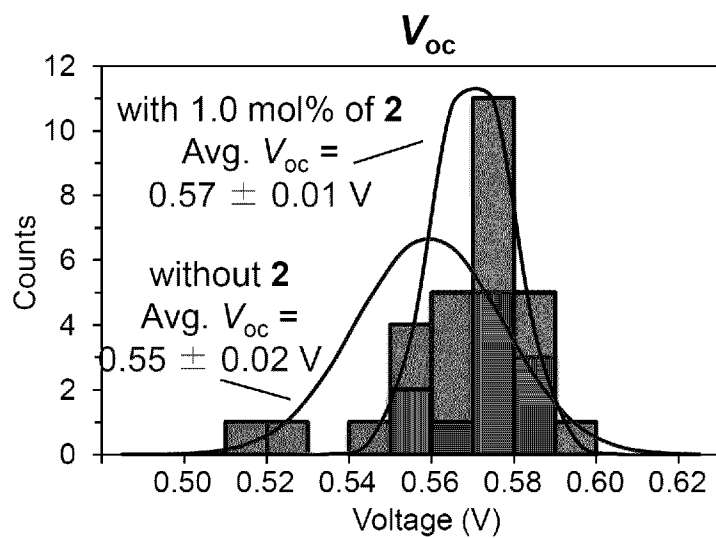
[図8]

J-V curves

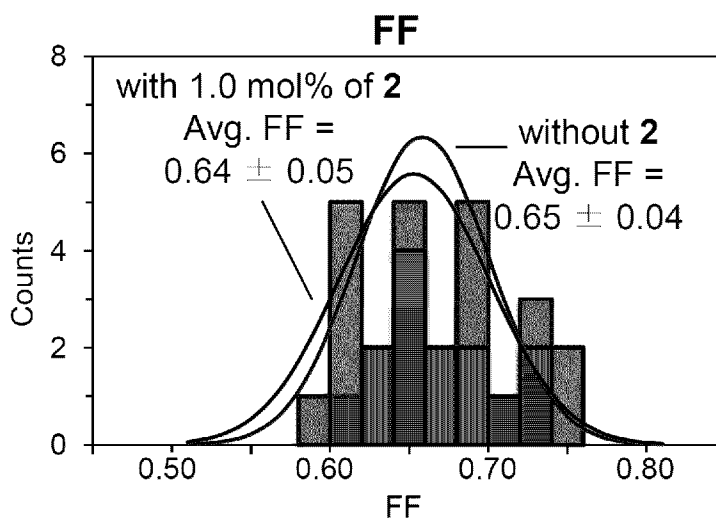
[図9]



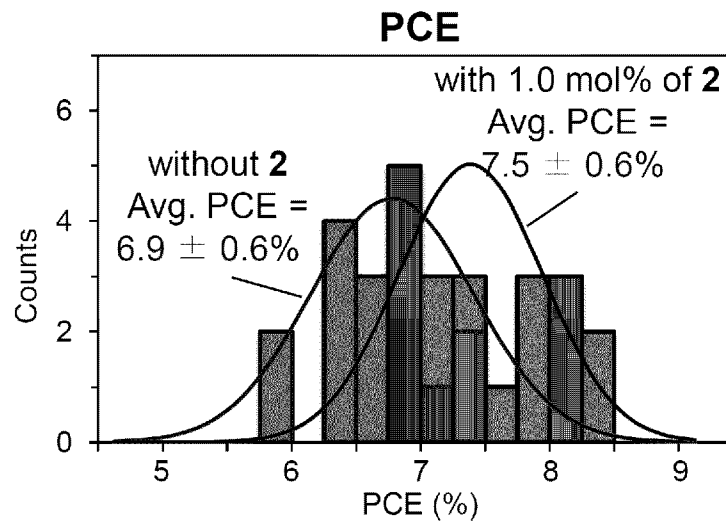
[図10]



[図11]

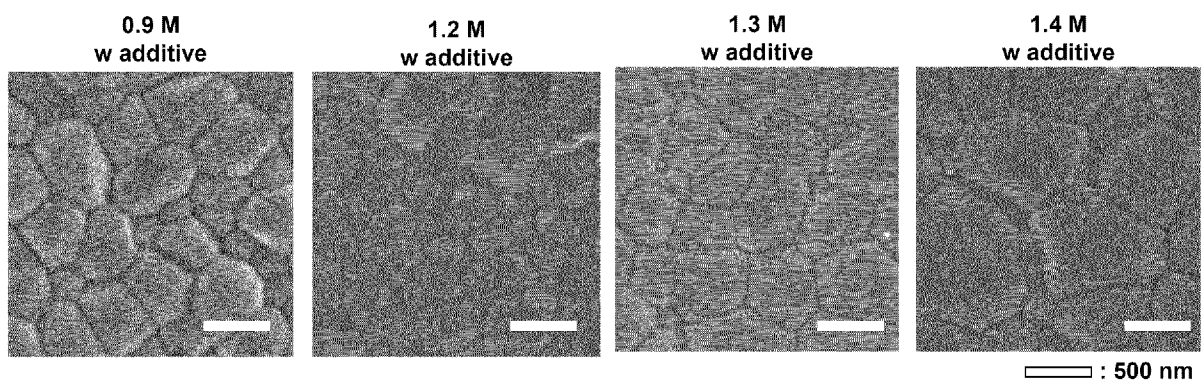


[図12]



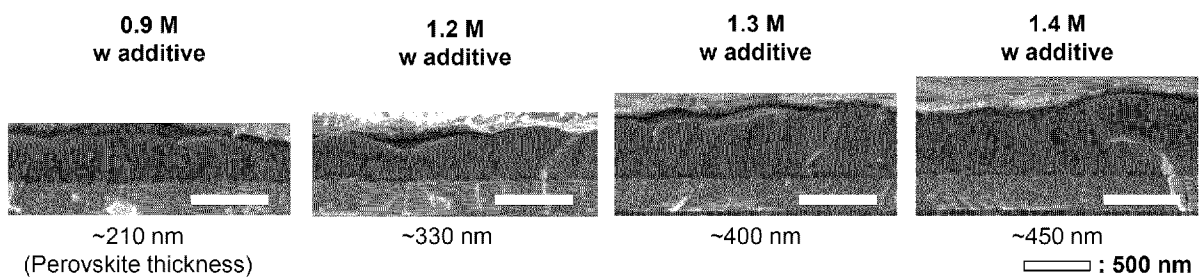
[図13]

Top-view SEM images

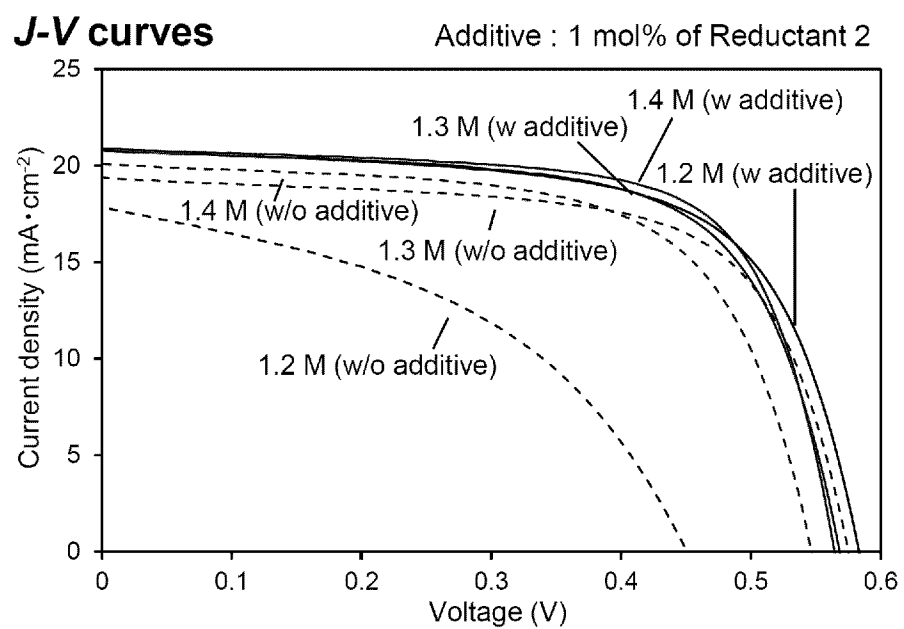


[図14]

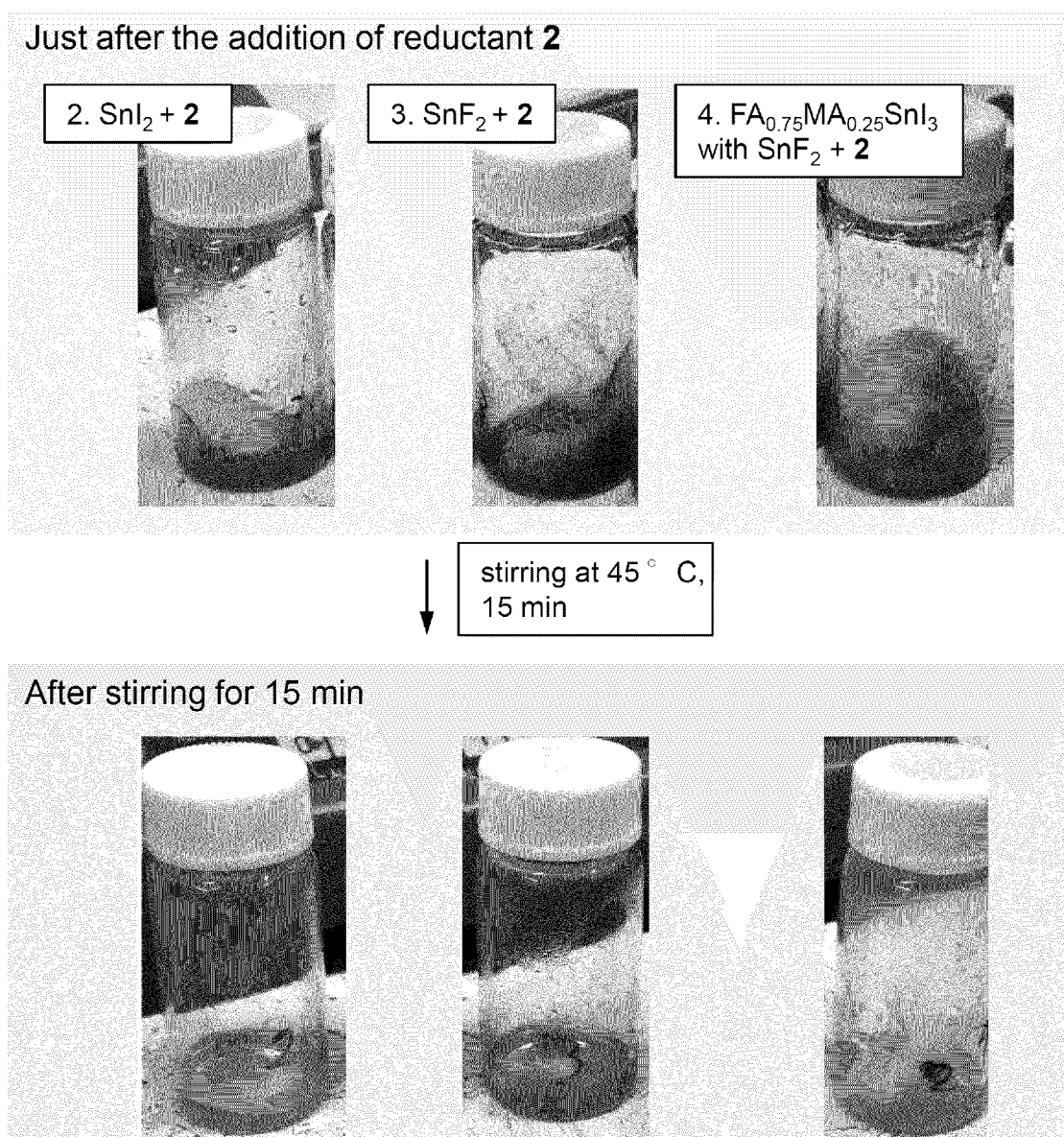
Cross-sectional SEM images



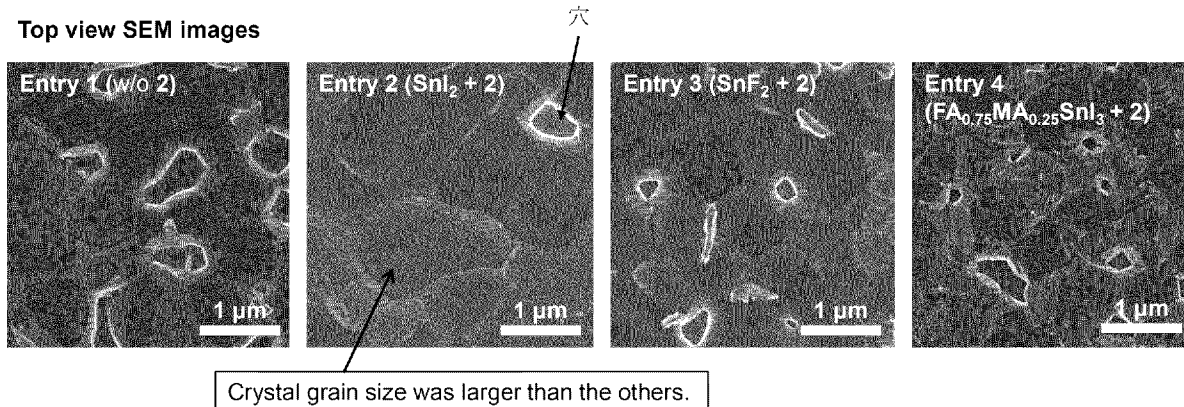
[図15]



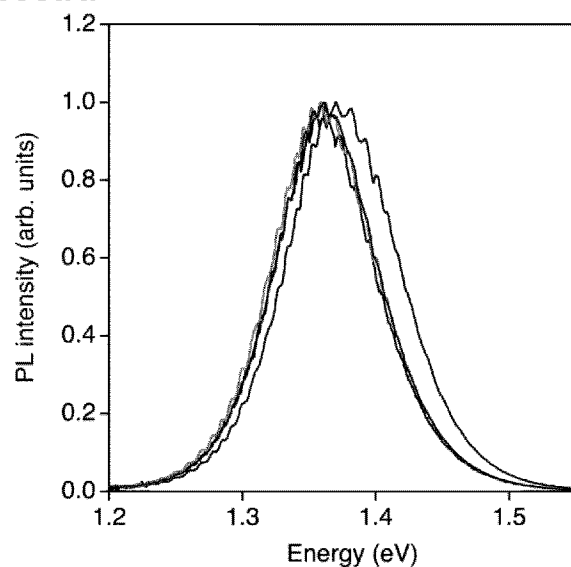
[図16-1]



[図16-2]

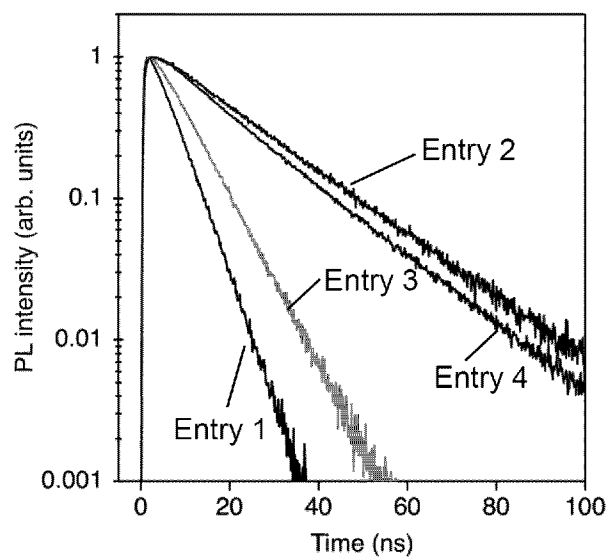


[図17]

PL spectra

	Entry	PL Peak (eV)	FWHM (meV)
—	1(w/o 2)	1.36	95.9
—	2 ($\text{SnI}_2 + \mathbf{2}$)	1.38	103.7
—	3 ($\text{SnF}_2 + \mathbf{2}$)	1.36	98.6
—	4 ($\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3 + \mathbf{2}$)	1.36	96.0

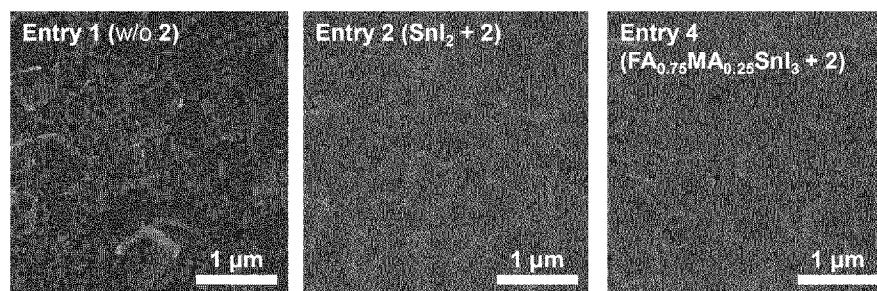
[図18]

PL decay curves

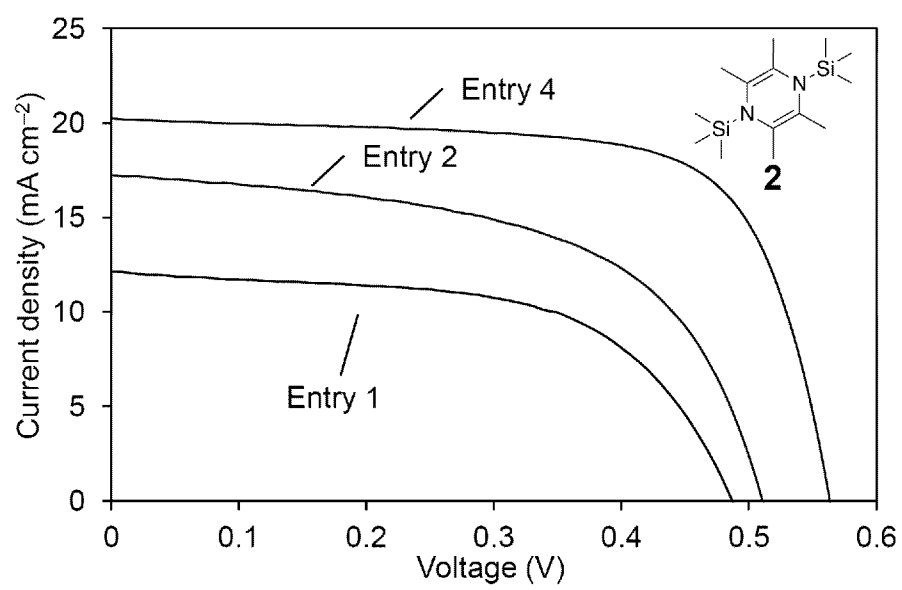
	Entry	PL lifetime (ns)
—	1(w/o 2)	4.9
—	2 ($\text{SnI}_2 + \mathbf{2}$)	19.0
—	3 ($\text{SnF}_2 + \mathbf{2}$)	7.3
—	4 ($\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3 + \mathbf{2}$)	16.8

[図19]

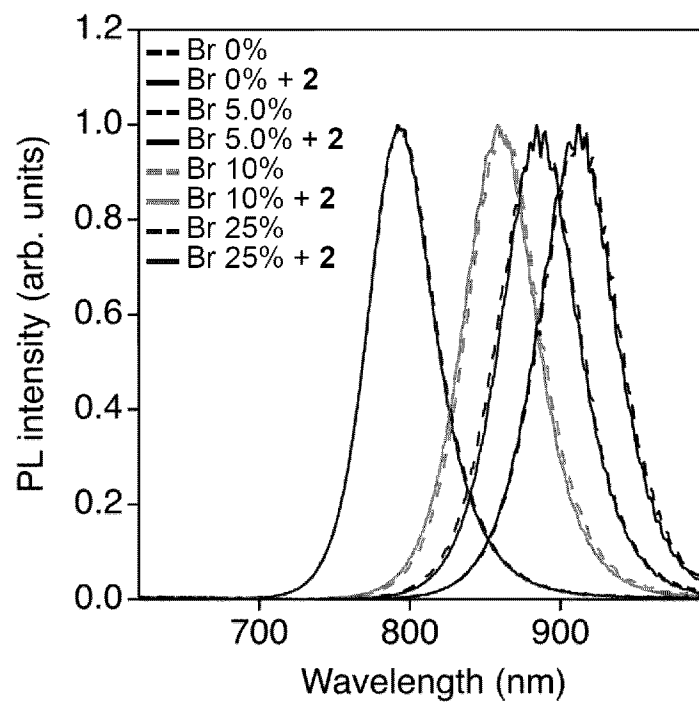
Top-view SEM images



[図20]

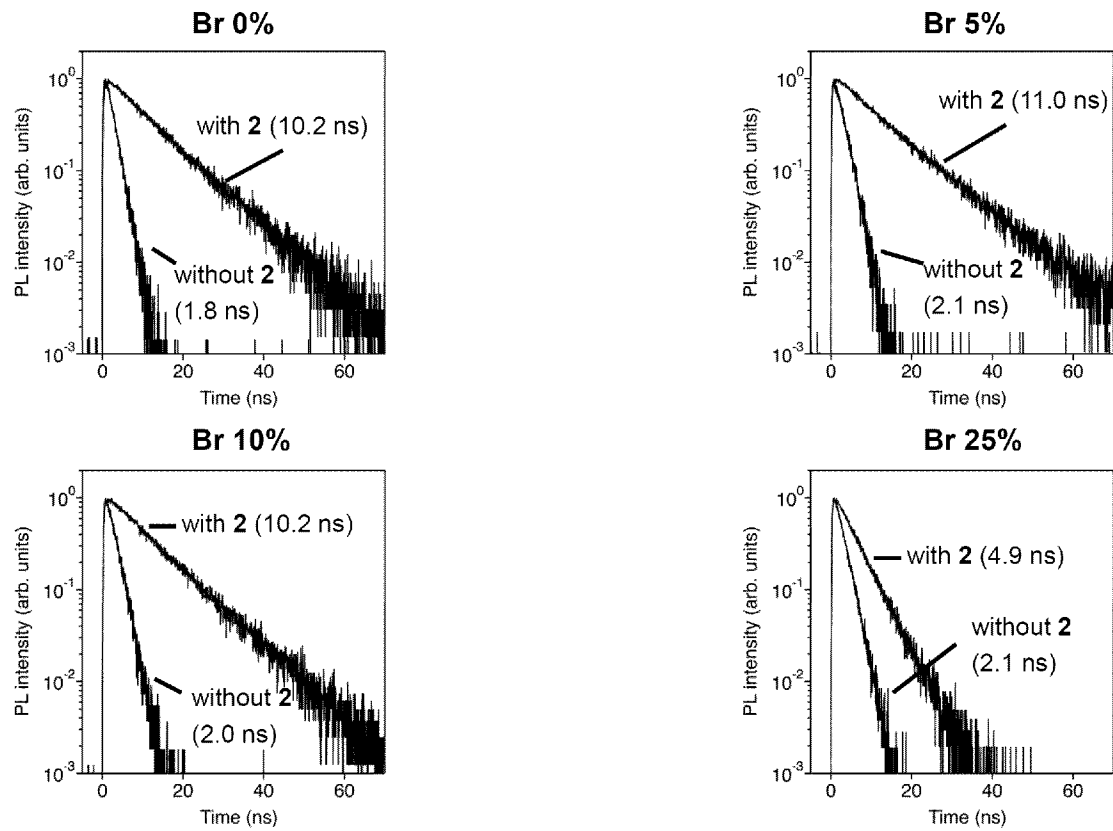
J-V curves

[図21]



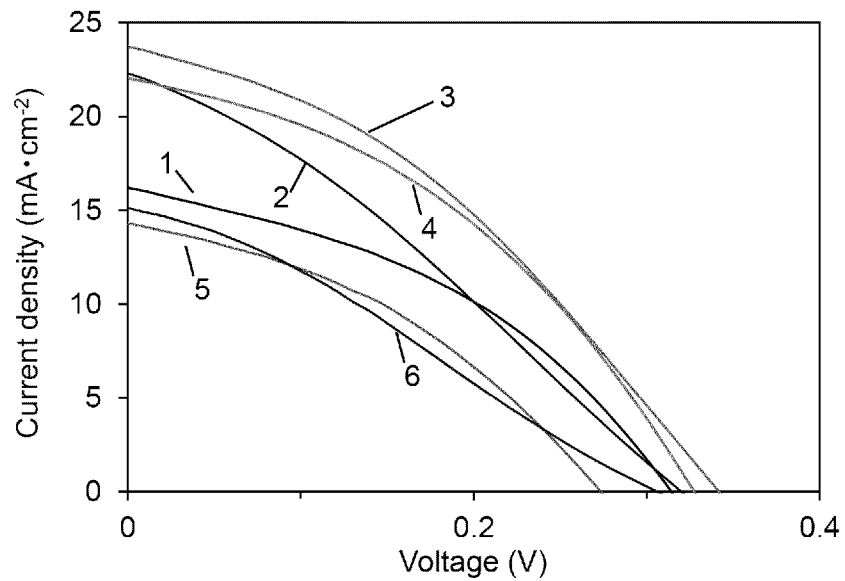
Br (%)	2 (mol%)	Peak top (nm)	FWHM (meV)
--	-	912.4	98.3
—	1.0	910.9	97.0
--	5.0	885.7	106.0
—	5.0	886.3	101.1
--	10	862.4	103.0
—	1.0	860.0	102.9
--	25	795.5	113.9
—	1.0	795.0	112.4

[図22]

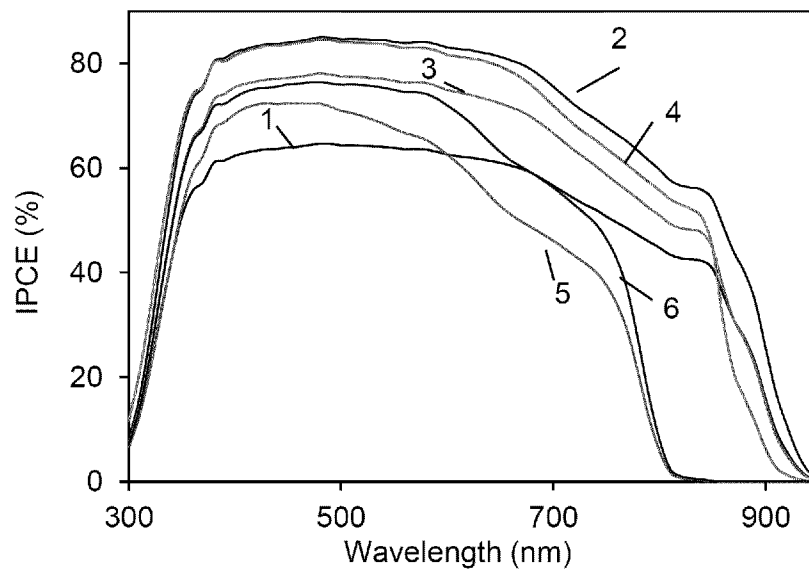


[図23]

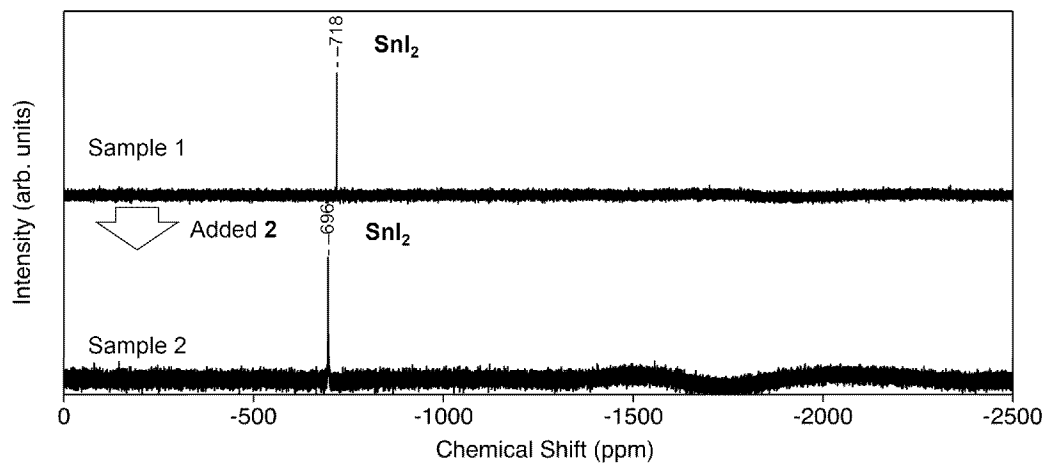
J-V curves



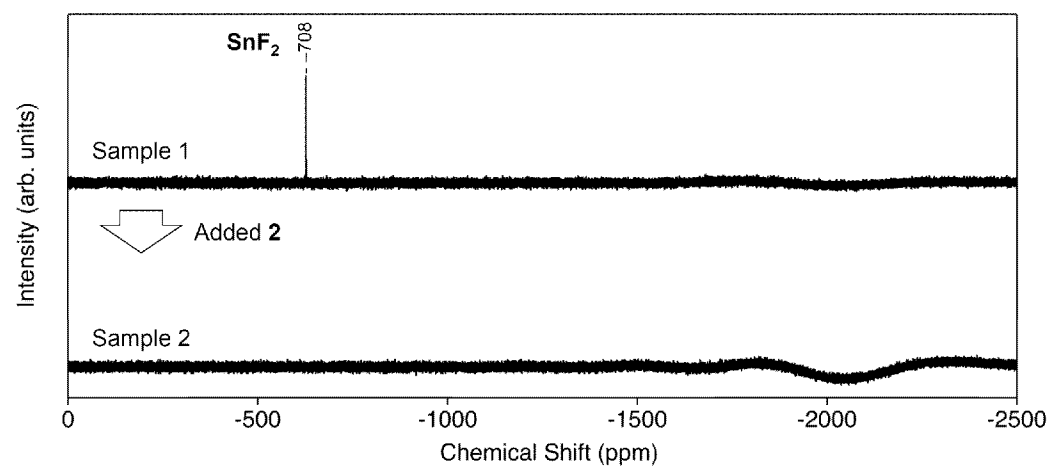
[図24]

IPCE spectra

[図25]

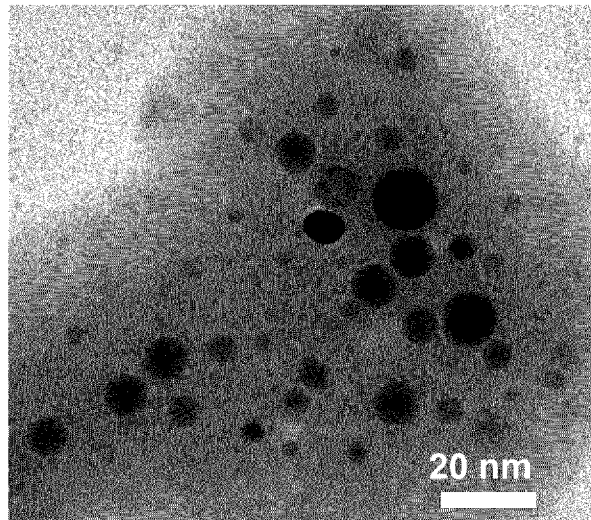


[図26]

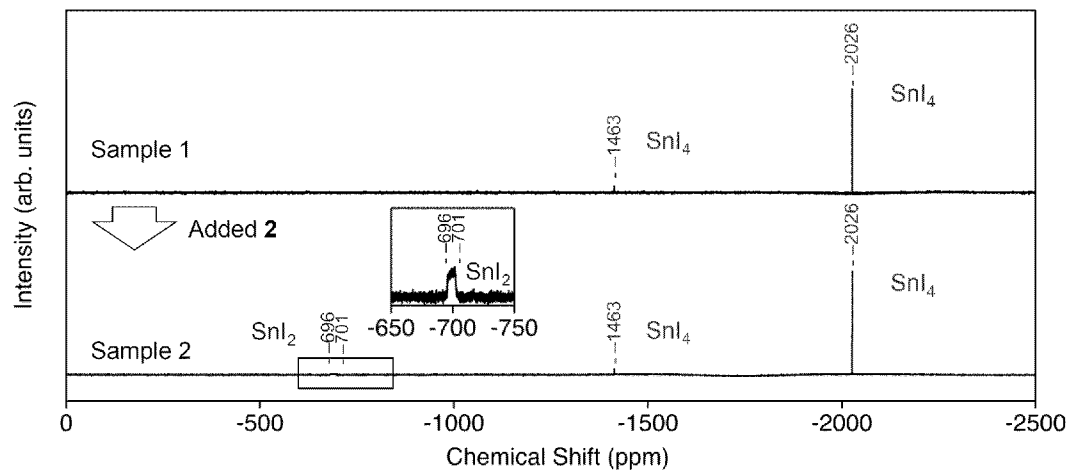


[図27]

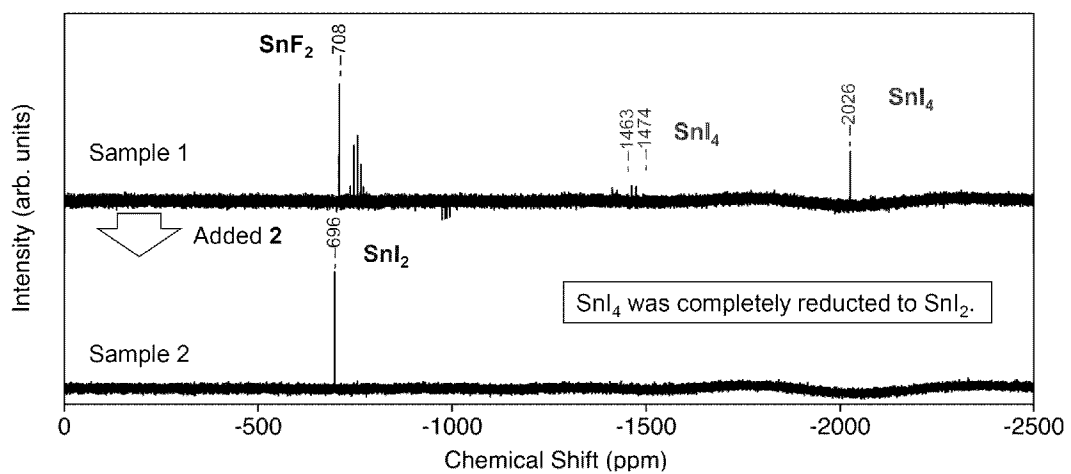
TEM image



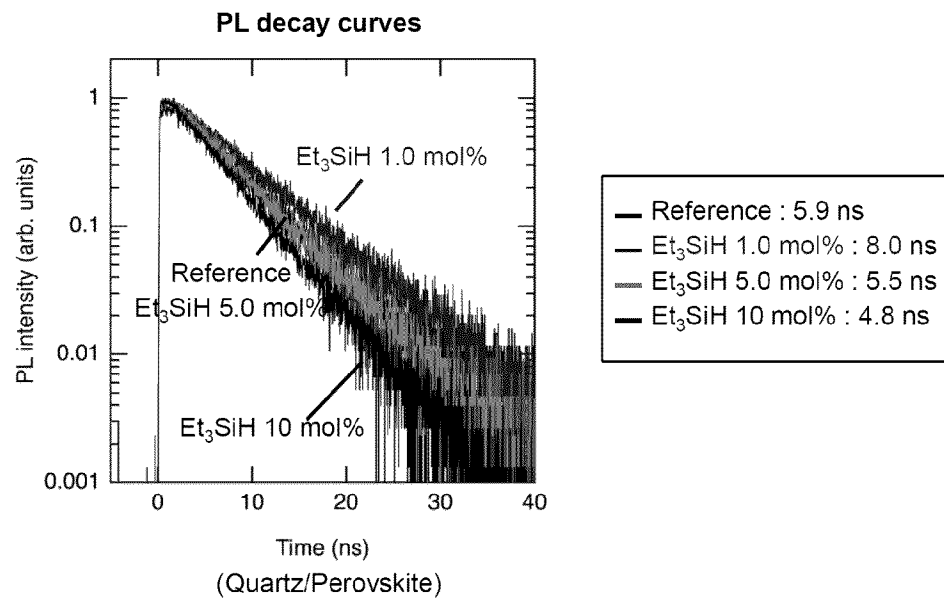
[図28]



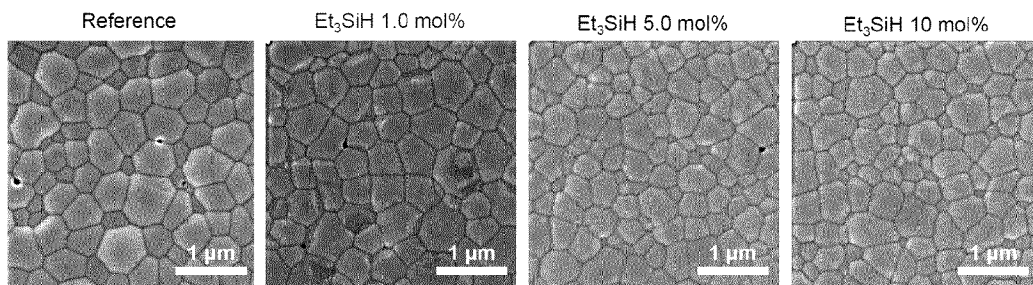
[図29]



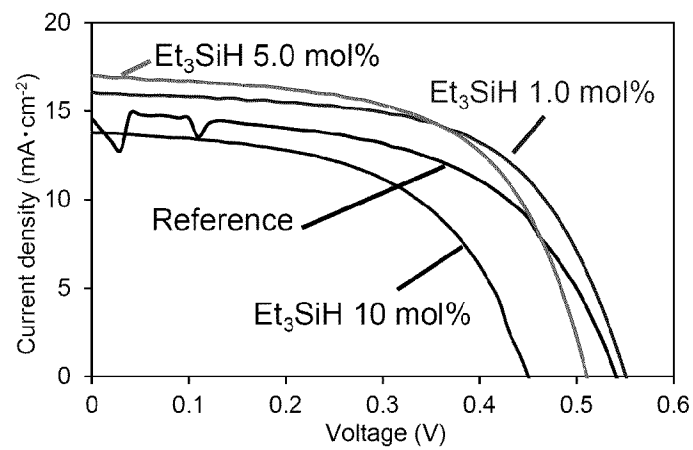
[図30]



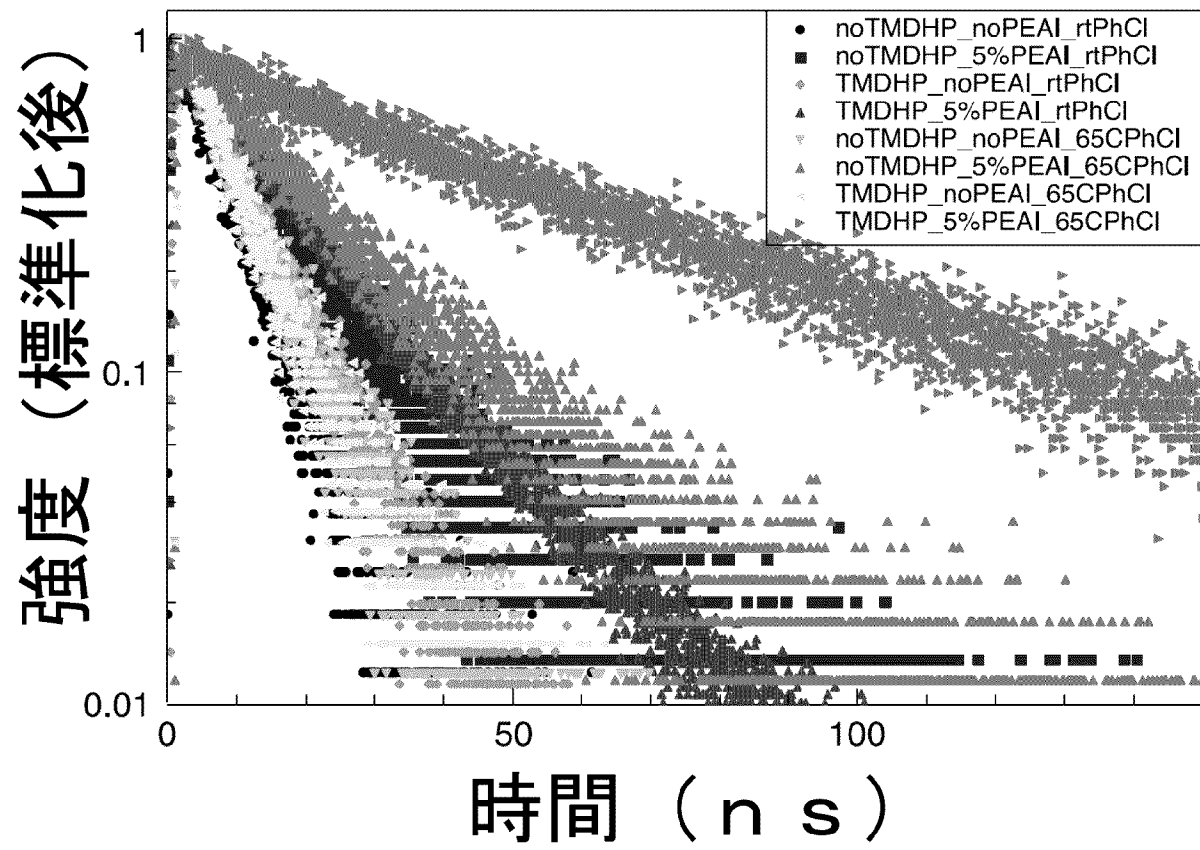
[図31]



[図32]

J-V curves

[図33]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/008529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 251/30 (2006.01)i; C09K 11/66 (2006.01)i; C07F 7/10 (2006.01)i; C07F 7/22 (2006.01)i; H01L 51/46 (2006.01)i; H01L 31/0256 (2006.01)i; H01L 31/18 (2006.01)i

FI: C07C251/30; C07F7/10 T; H01L31/04 140; H01L31/04 320; H01L31/04 400; C09K11/66; C07F7/22

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)

C07C251/30; C09K11/66; C07F7/10; C07F7/22; H01L51/46; H01L31/0256; H01L31/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAPLUS (STN); REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	OZAKI, Masashi et al., ACS OMEGA, 2017, 2, 7016-7021, entire text	1-18
A	ZHAO, Ziran et al., ADVANCED SCIENCE, 2017, 4, 1700204 (1-7) entire text	1-18
A	STEVENS, Eric C., et al., Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2018, 36(6), 06A106 (1-10) entire text	1-18
A	JP 2016-528384 A (WAYNE STATE UNIVERSITY) 15.09.2016 (2016-09-15) entire text	1-18

☐	Further documents are listed in the continuation of Box C.	☒	See patent family annex.
*	Special categories of cited documents:	"I"	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
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&"	document member of the same patent family
"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		

Date of the actual completion of the international search 08 May 2020 (08.05.2020)	Date of mailing of the international search report 26 May 2020 (26.05.2020)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2020/008529

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
---	---------------------	---------------	---------------------

JP 2016-528384 A	15 Sep. 2016	US 2015/0004315 A1 entire text US 2015/0004314 A1 US 2016/0289250 A1 WO 2014/210512 A1 EP 3013997 A1 EP 3366808 A1 TW 201506016 A KR 10-2016-0030198 A CN 105492656 A	
------------------	--------------	--	--

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 251/30(2006.01)i; C09K 11/66(2006.01)i; C07F 7/10(2006.01)i; C07F 7/22(2006.01)i; H01L 51/46(2006.01)i; H01L 31/0256(2006.01)i; H01L 31/18(2006.01)i FI: C07C251/30; C07F7/10 T; H01L31/04 140; H01L31/04 320; H01L31/04 400; C09K11/66; C07F7/22														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07C251/30; C09K11/66; C07F7/10; C07F7/22; H01L51/46; H01L31/0256; H01L31/18														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus (STN); REGISTRY (STN)														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	OZAKI, Masashi et al., ACS OMEGA, 2017, 2, 7016-7021 全文	1-18												
A	ZHAO, Ziran et al., ADVANCED SCIENCE, 2017, 4, 1700204 (1-7) 全文	1-18												
A	STEVENS, Eric C., et al., Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2018, 36(6), 06A106 (1-10) 全文	1-18												
A	JP 2016-528384 A (ウェイン ステイト ユニバーシティー) 15.09.2016 (2016 - 09 - 15) 全文	1-18												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 08.05.2020	国際調査報告の発送日 26.05.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 水島 英一郎 4H 3968 電話番号 03-3581-1101 内線 3443													

国際出願番号
PCT/JP2020/008529

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-528384	A	15.09.2016	US 2015/0004315 A1 全文	
				US 2015/0004314 A1	
				US 2016/0289250 A1	
				WO 2014/210512 A1	
				EP 3013997 A1	
				EP 3366808 A1	
				TW 201506016 A	
				KR 10-2016-0030198 A	
				CN 105492656 A	