

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-509409

(P2025-509409A)

(43)公表日 令和7年4月11日(2025.4.11)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
H 1 0 K 30/50 (2023.01)	H 1 0 K 30/50	3 K 1 0 7
H 1 0 K 30/57 (2023.01)	H 1 0 K 30/57	4 K 0 2 9
H 1 0 K 30/40 (2023.01)	H 1 0 K 30/40	5 F 1 0 3
H 1 0 K 85/50 (2023.01)	H 1 0 K 85/50	5 F 2 5 1
H 1 0 K 71/00 (2023.01)	H 1 0 K 71/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全40頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2024-553786(P2024-553786)	(71)出願人	517427978 オックスフォード フォトボルテイクス リミテッド
(86)(22)出願日	令和5年3月10日(2023.3.10)		
(85)翻訳文提出日	令和6年9月10日(2024.9.10)		
(86)国際出願番号	PCT/GB2023/050577		イギリス国 オーエックス5 1キュー ー オックスフォードシャー, ヤーント ン, ミード・ロード, オックスフォード ・パイオニア・パーク, ユニット7 - 8
(87)国際公開番号	WO2023/170429		
(87)国際公開日	令和5年9月14日(2023.9.14)	(74)代理人	110004381 弁理士法人I T O H
(31)優先権主張番号	2203452.4		
(32)優先日	令和4年3月11日(2022.3.11)	(72)発明者	ベインズ, トム
(33)優先権主張国・地域又は機関	英国(GB)		イギリス国 オーエックス5 1キュー ー オックスフォードシャー ヤーントン ミード・ロード オックスフォード パイ オニア パーク ユニット7 - 8 オック スフォード フォトボルテイクス リミテ 最終頁に続く
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW), EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES, FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV 最終頁に続く		

(54)【発明の名称】 ペロブスカイトの連続成膜

(57)【要約】

本発明は、ペロブスカイト材料を製造する方法を提供する。当該方法は、

- i. 第1の金属ハロゲン化物前駆体の成膜、および
- ii. 第2の金属ハロゲン化物前駆体の成膜であって、第2の金属ハロゲン化物前駆体におけるハロゲン化物成分は、第1の金属ハロゲン化物前駆体とは異なり、第1および第2の金属ハロゲン化物前駆体は、別々に成膜される、成膜、および
- iii. 無機ハロゲン化物前駆体の成膜、および/または
- iv. 第1の有機ハロゲン化物前駆体の成膜、および
- v. 任意の、第1の有機ハロゲン化物前駆体とは異なる第2の有機ハロゲン化物前駆体の成膜、
- vi. 任意の、第1および第2の有機ハロゲン化物前駆体とは異なる第3の有機ハロゲン化物前駆体の成膜、

を有し、混合ハロゲン化物を有するペロブスカイト材料が形成される。ステップi、ii、および存在する場合、ステップiiiは、物理気相成膜により実施される。

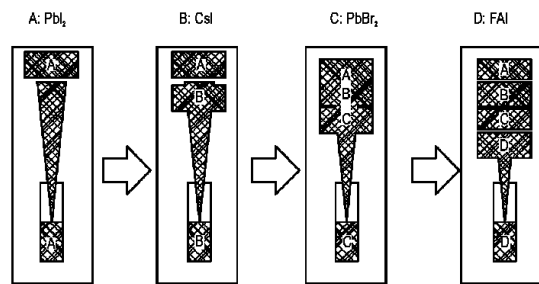


FIG. 7

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ペロブスカイト材料を製造する方法であって、

i. 第1の金属ハロゲン化物前駆体の成膜、

ii. 第2の金属ハロゲン化物前駆体の成膜であって、前記第2の金属ハロゲン化物前駆体中のハロゲン化物成分は、前記第1の金属ハロゲン化物前駆体のハロゲン化物成分とは異なり、前記第1および第2の金属ハロゲン化物前駆体は、別々に成膜される、成膜、以下の

iii. 無機ハロゲン化物前駆体の成膜、および/または

iv. 第1の有機ハロゲン化物前駆体の成膜

の少なくとも一つのステップ

を有し、

混合ハロゲン化物を含むペロブスカイト材料が形成され、

ステップi. およびii. は、物理気相成膜により実施され、

存在する場合、ステップiii. は、物理気相成膜により実施される、方法。

10

【請求項 2】

さらに、

v. 前記第1の有機ハロゲン化物前駆体とは異なる第2の有機ハロゲン化物前駆体を成膜するステップ

を有する、請求項1に記載の方法。

20

【請求項 3】

さらに、

vi. 前記第1および第2の有機ハロゲン化物前駆体とは異なる第3の有機ハロゲン化物前駆体を成膜するステップ

を有する、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

さらに、

vii. 最終アニーリングステップ

を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

存在する場合、ステップi.乃至v. は、物理気相成膜により実施され、好ましくは、全てのステップは、物理気相成膜により実施される、請求項1に記載の方法。

30

【請求項 6】

ペロブスカイト材料の薄膜を製造するための、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

3つ以上の前駆体が基板上に連続的に気相成膜される、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

ステップiii. が存在し、

前記第1の金属ハロゲン化物前駆体および前記無機ハロゲン化物前駆体の前記成膜は、共蒸着ステップにおいて一緒に実施される、請求項1に記載の方法。

40

【請求項 9】

前記ステップは、任意の順序で実施される、請求項1に記載の方法。

【請求項 10】

前記ペロブスカイト材料は、2つ以上の異なる1価のカチオンを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 11】

ステップi. およびii. における前記第1および第2の金属ハロゲン化物前駆体は、独立に、2価のカチオンを含み、好ましくは独立に、 Pb^{2+} および Sn^{2+} から選択される、請求項1に記載の方法。

50

【請求項 1 2】

前記第1の金属ハロゲン化物前駆体は、一般式 BX_2 を有し、
 前記第2の金属ハロゲン化物前駆体は、一般式 BX'_2 を有し、
 各Bは、同一であっても異なってもよく、金属カチオンから選択され、XおよびX'
 は、異なり、各々独立して、ハロゲン化物アニオンから選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記第1の金属ハロゲン化物前駆体は、一般式 BX を有し、前記第2の金属ハロゲン化物
 前駆体は、一般式 BX'_3 を有し、またはその逆であり、
 各Bは、同一であっても異なってもよく、金属カチオンであり、XおよびX'は、異
 なり、独立に、ハロゲン化物アニオンから選択される、請求項1に記載の方法。

10

【請求項 1 4】

ステップiii.における前記無機ハロゲン化物前駆体は、一般式 AX を有し、
 ここでAは、1価の金属カチオンを含み、Xは、ハロゲン化物アニオンであり、好まし
 くは、Aは、Cs、KおよびRbから選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 1 5】

ステップiii.における前記無機ハロゲン化物前駆体は、 Cs^+ の臭化物またはヨウ化物
 から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 1 6】

存在する場合、前記第1、第2および第3の有機ハロゲン化物前駆体は、それぞれ、一
 般式 $A'X$ 、 $A''X$ および $A'''X$ を有し、
 A' 、 A'' および A''' は、独立に、1価の有機カチオンから選択される、請求項3に記載の
 方法。

20

【請求項 1 7】

前記第1の有機ハロゲン化物前駆体は、一般式 $A'X$ を有し、
 ここで A' は、MA、FA、およびEAから選択される、請求項16に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記第2の有機ハロゲン化物前駆体は、一般式 $A''X$ を有し、
 ここで A'' は、MA、FA、GA、EA、BzA、BA、DMA、Im、PEAおよびAcから選択さ
 れる、請求項16または17に記載の方法。

30

【請求項 1 9】

前記第3の有機ハロゲン化物前駆体は、一般式 $A'''X$ を有し、
 ここで A''' は、MA、FA、GA、EA、BzA、BA、DMA、Im、PEAおよびAcから選
 択される、請求項16に記載の方法。

【請求項 2 0】

ステップi.およびii.における前記第1および第2の金属ハロゲン化物前駆体の前記ハ
 ロゲン化物成分は、独立に、ヨウ化物、塩化物、および臭化物から選択され、好ましくは
 ヨウ化物および臭化物から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記第2の金属ハロゲン化物前駆体は、前記第1の金属ハロゲン化物前駆体とは異なる
 金属成分を有する、請求項1に記載の方法。

40

【請求項 2 2】

前記ペロブスカイト材料は、一般式(1)

$$A_a A'{}_b A''{}_c A''''{}_d B_x B'_{1-x} (X_y X'_{1-y})_3$$

を有し、

ここで、

Aは、1価の無機カチオンであり、

A'は、第1の1価の有機カチオンであり、

A''は、第2の1価の有機カチオンであり、

A''''は、第3の1価の有機カチオンであり、

50

ここで、
 全てのAカチオンA、A'、A''、およびA'''は、相互に異っており、
 Bは、2価の金属カチオンであり、
 B'は、Bとは異なる2価の金属カチオンであり、
 Xは、ハロゲン化物アニオンであり、
 X'は、Xとは異なるハロゲン化物アニオンであり、
 $0 < a < 1$ 、
 $0 < b < 1$ 、
 $0 < c < 1$ 、
 $0 < d < 1$ 、
 $a + b + c + d = 1$ 、
 $0 < x < 1$ 、および
 $0 < y < 1$

10

である、請求項1に記載の方法。

【請求項23】

当該方法は、直線的なシーケンスで1回以上実施される、レイヤバイレイヤの成膜である、請求項1に記載の方法。

【請求項24】

当該方法は、1回以上実施され、50から2000nmの範囲の所望の厚さのペロブスカイトが得られる、請求項1に記載の方法。

20

【請求項25】

2つ以上のサブセルを有するマルチ接合光起電力デバイスを製造する方法であって、

第1のサブセルは、光起電力デバイスを有し、該光起電力デバイスは、請求項1に記載の方法により調製されたペロブスカイト材料を含む、光活性領域を有し、

別のサブセルは、光起電力デバイスを有し、該光起電力デバイスは、光活性領域を有し、該光活性領域は、必要に応じて、請求項1に記載の方法により調製されたペロブスカイト材料を有し得る、方法。

【請求項26】

請求項1に記載の方法により得られたペロブスカイト材料。

【請求項27】

請求項26に記載のペロブスカイト材料を含む光活性領域を有する半導体デバイス。

30

【請求項28】

当該半導体デバイスは、光活性領域を有する光起電力デバイスである、請求項27に記載の半導体デバイス。

【請求項29】

前記光活性領域は、ペロブスカイト材料の薄膜を有し、

好ましくは、前記ペロブスカイト材料の前記薄膜の厚さは、50nmから2000nmの範囲である、請求項28に記載の光起電力デバイス。

【請求項30】

2つ以上のサブセルを有するマルチ接合光起電力デバイスであって、

第1のサブセルは、光起電力デバイスを有し、該光起電力デバイスは、請求項1に記載の方法により調製されたペロブスカイト材料を含む、光活性領域を有し、

別のサブセルは、光起電力デバイスを有し、該光起電力デバイスは、光活性領域を有し、該光活性領域は、必要に応じて、請求項1に記載の方法により調製されたペロブスカイト材料を有し得る、マルチ接合光起電力デバイス。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、混合ハロゲン化物成分を含むペロブスカイト薄膜を製造する連続成膜プロセスに関し、最終的なペロブスカイトは、典型的な ABX_3 構造または二重ペロブスカイト A_2

50

BB'X₆構造を有し得る。本プロセスは、ペロブスカイト前駆体の連続的な成膜を含むレイヤバイレイヤシステムを有する。本プロセスまたは本プロセスの一部を多数回繰り返して、所望の厚さのペロブスカイト膜を生成し、混合ハロゲン化物ペロブスカイト構造中の不純物を軽減することができる。

【背景技術】

【0002】

太陽エネルギー変換は、再生可能エネルギーを提供する最も有望な技術の一つである。現在、結晶質Siは、PV市場で95%以上のシェアを占め、26%以上の電力変換効率(PCE)の高性能を示している。しかしながら、Siは現在、約29%PCEの最大性能に近づいている。さらにコストを削減するためには、効率を30%以上向上させる必要がある。例えば、Si光起電力デバイスを改良するための有望な方法は、タンデム型太陽電池を使用することであり、この場合、しばしば、Siは、1.1から1.2eVのバンドギャップを有するボトムセルとして機能する。しかしながら、そのようなタンデムセルが効率的であることを補償するためには、適切なより大きなバンドギャップeVを有する好適なトップセルを見出す必要がある。

10

【0003】

近年大きな関心を集めている光起電材料の1つの種類は、有機-無機ハロゲン化ペロブスカイトである。この種の材料は、一般式ABX₃を有するペロブスカイト結晶構造を有する。ペロブスカイト結晶構造の別の種類は、二重ペロブスカイト式A₂BB'X₆である。これらの材料は、1.1から2.5eVの好ましい調整可能なバンドギャップ、高い吸収係数、および長い拡散長を示し、そのような化合物は、単接合光起電力デバイスの吸収体、およびマルチ接合デバイスにおける上部、中央、および底部のセルの吸収体として、理想的であることが見出されている。

20

【0004】

従って、記載されたプロセスおよびその対応するペロブスカイトは、光起電力デバイス、ペロブスカイト-シリコンタンデムセル、全ペロブスカイトタンデム太陽電池、ペロブスカイト-ペロブスカイト-シリコンタンデムセル、ペロブスカイト-CdTeタンデムセル、ペロブスカイト-CuZnSnSSeタンデムセル、ペロブスカイト-CuZnSnSタンデムセル、およびペロブスカイト-CIGSタンデムセルを含む、単接合太陽電池もしくはマルチ接合太陽電池のような、半導体デバイスにおける使用に適している。

30

【0005】

そのようなペロブスカイトは、スピンコーティングおよびブレードコーティングのような溶液プロセスから、熱成膜プロセス、化学気相成膜(CVD)およびエアロゾル支援CVDなどを含む、気相成膜プロセスのような乾式プロセスに及び、様々な技術によって合成することができる。しばしば、複雑な多成分ペロブスカイト組成物を製造するため、湿式プロセス法が使用される。乾式プロセスでは、さらなる成分をペロブスカイト構造に導入した場合、より複雑性が増す傾向があるためである。例えば、国際公開第WO2018026326A1号では、改善された結晶性を有する複雑な3Dペロブスカイトは、ハロゲン化ペロブスカイト溶液を重水素酸化物で処理することにより合成される。

【0006】

しかしながら、乾式プロセスでは、ペロブスカイトを製造するための有利な方法が提供される。なぜなら、それらは、一般に、溶液プロセスに比べてスケール化が可能であり、予め存在するデバイス層に対する損傷が少ないからである。ペロブスカイトをタンデム用途に適するようにするには、それらが相的に高純度であり、スケール化可能な成膜法によって製造される必要がある。

40

【0007】

過去にも共蒸発法が採用され、多成分ペロブスカイト、すなわち、構造中に複数のハロゲン化物、金属または有機イオンを含むペロブスカイトが合成されている。しかしながら、共蒸発は、制御を行う上で難しく、高価な技術であることが証明されている。これは、所望の最終化学量論的結果を補償するため、より多くの蒸発源に対して、成膜速度および

50

それぞれの温度のモニターが必要となるためである。特に、有機成分の成膜は、より多くの注意および制御を必要とするため、特に難しく、従って、無機成分とは異なる設定を用いて実施する必要がある。さらに、無機層のマルチ成膜は、しばしば、二次相の生成をもたらし、従って、デバイス性能を低下させる。逆に、連続気相成膜を使用した場合、前駆体を段階的にレイヤバイレイヤで成膜させることができる。このプロセスは、より多くのステップが必要となり得るが、経済的で直接的なプロセスを含み、これは、しばしば直線的であり、インライン生産でペロブスカイト太陽電池を製造する上で有用であり、正確に定められた層厚、および再現性のある純粋相の層につながり、より高い品質およびより均一な膜が得られる。

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

これまでのところ、 ABX_3 および $A_2BB'X_6$ 型ペロブスカイトを合成するために連続成膜が使用されており、従って、最終材料で大きな成功が得られている。しかしながら、特に混合ハロゲン化物ペロブスカイトに関し、連続的な成膜を介して複雑な多成分ペロブスカイトを合成する機能は、未だ達成されていない。

【0009】

Kamらの(「金属酸化物電子輸送層を用いた全真空逐次成膜による効率的な混合カチオン混合ハロゲン化物ペロブスカイト太陽電池」、Solar RRL、Vol.3、7、1900050、2019)では、逐次気相成膜と共蒸発を組み合わせ、多成分ペロブスカイト、 $MA_{0.56}FA_{0.44}Pb_{1.67}Br_{0.33}$ が合成されている。このプロセスは、 PbI_2 塩と $PbBr_2$ 塩を予め混合して、単一の混合ハロゲン化鉛前駆体を形成し、その後この化合物を基板上に蒸着させるステップを有する。またこれに続けて、単一の蒸発源に MAI および FAI が予め混合され、既存の混合ハロゲン化鉛層の上に昇華され、次に、*in situ*でアニールされ、最終的に混合カチオン混合ハロゲン化物ペロブスカイトが形成された。これにより、高品質で均一な単結晶厚さのペロブスカイト膜が得られたものの、 PbI_2 と $PbBr_2$ を予備混合する場合、化学量論を完全に制御することは難しい。

20

【0010】

PbI_2 の沸点は $PbBr_2$ の沸点よりも高いため、るつぼ内で PbI_2 が主要な前駆体になる傾向がある一方、臭素化合物は、優先的に蒸発される。従って、 $I:Br$ の量を完全に操作し、化学量論を制御することは難しい。

30

【0011】

さらに、米国特許第2020328077A1号には、1つ以上の有機前駆体、無機前駆体、金属ハロゲン化物前駆体、および/またはアルカリハロゲン化物前駆体の成膜を含む、ペロブスカイト前駆体を形成する気相成膜方法が開示されている。前駆体は、一緒にまたは個々に蒸発させることができるが、最終的には、1つの「成分蒸気」として成膜され、これは、全ての前駆体蒸気の混合物を意味し、最終的なペロブスカイト膜が形成される。

【0012】

従って、金属ハロゲン化物前駆体は、1つの蒸気混合物を介して一緒に成膜され、化学量論的制御および不十分に混合された相の形成に関して、同様の課題が提供される。Guoら(「スケーラブルな印刷方法を介した高品質光起電ペロブスカイト層の逐次成膜」、Advanced Functional Materials、Vol. 29、24、2019)では、スケーラブルな逐次2段階成膜の「ブレードコーティング」アプローチが実施され、 $MAPbI_3$ ペロブスカイト薄膜が作製され、これにより、 PbI_2 が最初に成膜され、過剰な溶媒が真空抽出によって除去され、その後、 MAI の第2の成膜ステップおよび最終熱アニーリングステップが行われる。この方法では、完全な表面被覆率を有し、最適な結晶性を有する膜が生成され、最終的には最大16.71%のかなり高いPCEを示すデバイスが得られている。しかしながら、この技術では、特に、しばしば複雑な固有の不純物相を生じる混合ハロゲン化物成分に関して、複雑な多成分ペロブスカイト用の合成の実用的な解決策であることは実証されていない。これは通常、混合ハロゲン化物を製造する際に使用されている各種の複雑な前駆

40

50

体材料のためである。特に、2つの有機前駆体が互いに対して極めて異なるサイズのAカチオンを含む場合、相分離の可能性が高くなる。ペロブスカイトの許容因子が理想的な安定化構造から逸脱する可能性が高いためである。例えば、より小さなカチオン（例えば、 Cs^+ ）から構成される格子に、より大きなカチオン（例えば、 FA^+ ）を含めると、より大きなカチオンを収容しようとしてペロブスカイトの格子歪みが生じ、不純物、副相、および一般的な不安定性が生じる。従って、ペロブスカイトに複数の異なる成分を導入するには、各パラメータを注意深く制御して、安定した構造を確保する必要がある。しかしながら、本発明では、構造的に複雑な材料と一緒に成膜させ、安定で純粋なペロブスカイト膜を形成するという、問題を克服する方法が提供される。

【0013】

また逐次蒸発法は、 FAPbI_3 および MAPbI_3 ペロブスカイト膜を合成するために、Reinosoら（「平坦太陽電池用の連続蒸発により調製された、ハイブリッドハロゲン化物ペロブスカイト薄膜の改善された特性」、*Materials (Basel)*、12(8)、1394、2019）により実施されている。高度に均一で結晶質な再現性のある膜を作るという目的で、2つの蒸発源の温度および成膜速度の電子制御を可能にする仮想計装を用いた高真空スキームが採用された。2段階プロセスが実施され、最初に PbI_2 前駆体のるつぼが蒸発され、所望の厚さが達成されるまで成膜が行われる。次に、 MAI または FAI 前駆体が PbI_2 層上に蒸着され、続いて N_2 下、100から140で20分間アニールされる。この方法では、逐次成膜を使用して、最適化された形態を有する単相膜が形成されることが実証されているが、2つのステップのみが実施され、得られたペロブスカイトは、少ない成分で構成された単純な単一ハロゲン化物構造に過ぎない。従って、GuoらおよびReinosoらの観点から、複雑なペロブスカイト構造および二重ペロブスカイト構造を製造するために使用できる、スケーラブルな方法を見出すことに対して、ニーズが残っている。

【0014】

LEDデバイスで使用される準2D-3Dハイブリッドペロブスカイト発光層は、Fuら（「ハイブリッド2D-3Dペロブスカイトナノ構造を用いた効率的な発光ダイオードのスケーラブルな全蒸着製造」、*Advanced Functional Materials*、Vol.30、39、2020）に製造されており、ここでは、3段階のレイヤバイレイヤの逐次成膜法が採用されている。第1段階は、ITO上への PbBr_2 の気相成膜であり、その後続いて CsBr と臭化ブチルアンモニウム（ BABr ）の連続成膜が実施され、最後に熱処理により、所望の厚さの（ BA ） $_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ ペロブスカイト膜が形成された。 $\text{BABr}/(\text{BABr}+\text{CsBr})$ の各種比率が調査され、材料の分子構造が制御され、これにより、比が0の場合、2D構造が得られ、比が1の場合は3D構造が得られた。このように、アニール温度および膜厚と共にこの組成比を操作することにより、2D相と3D相が混合した準2D-3Dハイブリッドペロブスカイトが合成された。明らかに、単相ペロブスカイトを形成することは、依然としてチャレンジングである。

【0015】

同様に、GB2577492A号には、2Dペロブスカイト材料を所望の3Dペロブスカイト材料に変換することにより、3D有機-無機金属ハロゲン化物ペロブスカイトの結晶化度を改善するプロセスが開示されている。このプロセスは、基板上に典型的なペロブスカイト前駆体ではなく、2Dペロブスカイト材料の層を形成するステップを有し、この層を反応ステップに供し、2Dペロブスカイト材料を3Dペロブスカイト類似体に変換する。PVD、CVDおよび溶液成膜のような、様々な成膜方法が使用され得る。例えば、 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ が最初に成膜され、続いて $\text{FAI}:\text{FABr}$ が成膜され、最終的な3Dペロブスカイト FAPbI_2Br を得ることができる。

【0016】

Fuらは、3つ以上の成分を含むペロブスカイト、すなわち混合有機-無機ペロブスカイトを成膜するための第1の逐次的方法を提供している。しかしながら、上記の先行技術のいずれも、混合ハロゲン化物ペロブスカイト、特に三重または四重カチオンを含むペロブスカイトの気相成膜合成を実現していない。 PbI_2 と PbBr_2 は、結晶構造が異なるために

10

20

30

40

50

十分に混合されず、しばしば、混合が不十分な膜が形成され、ペロブスカイト形成を阻害することはよく知られている。従って、ほとんどの逐次成膜の研究では、構造的に互換性があり、容易に混合し、単純な最終ペロブスカイト系をもたらす層を成膜することに焦点が当てられている。Kamらに見られるように、共蒸発を行う前に PbI_2 および $PbBr_2$ を高温で前処理することは、単一の混合ハロゲン化物相を試みる1つの方法であるものの、共蒸発プロセスに固有の化学量論的およびプロセス的な制御の難しさが示された。従って、現在、ほとんどの混合ハロゲン化物ペロブスカイトは、主に、溶液成膜法を用いて製造されており、この方法は、必ずしもスケラブルではなく、高度に均一な多成分ペロブスカイトを製造することに関して理想的ではない。

【0017】

さらに、Nggolodaら（「低圧逐次化学気相成膜による PbI_2 および $PbCl_2$ 前駆体膜を介した混合ハロゲン化ペロブスカイト太陽電池」、Solar Energy, Vol. 215、179~188、2021）は、混合ハロゲン化鉛ペロブスカイト膜 $MAPb_kCl_{1-x}$ を得るために、3段階の逐次成膜を実施している。このステップは、 $PbCl_2$ 蒸気、続いて PbI_2 蒸気（累積的に143 nmの PbI_2 膜の厚さを提供）の連続的な成膜、およびMAI蒸気の最終的な成膜から構成される。さらに、ハロゲン化鉛膜の連続的な成膜中、ヨウ素によるCl置換は観察されなかったものの、純粋な単一の塩化ヨウ化鉛相（ PbI_2 ）が生成する反応が起こったことが実証された。代わりに、ヨウ素イオンによるClの置換は、ペロブスカイト相への変換中にのみ生じた。Nggolodaは、化学気相プロセス（CVD）を提供しているが、一方、本発明では、物理的（熱的）気相成膜（PVD）プロセスを開示している。しかし、単一のAカチオンペロブスカイト材料が複雑な構造ではないことはよく知られている。従って、 $MAPb_kCl_{1-x}$ を形成することは、第1に、たとえ存在しても、多くの不純物を提供しない。より複雑な構造および追加の成分がペロブスカイトに導入されると、望ましくない不純物相がより認められるようになる。本発明では、構造的に複雑なペロブスカイトを合成する手段を提供し、同時にそのような不純物が除去される。

【0018】

さらに、CVDプロセスは、前駆体の初期蒸発用のチャンバおよび別のガス供給チャンバのような、より複雑で緻密に調整されたセットアップを必要とする傾向があることは、当該技術分野において良く知られている。一方、熱PVDは、より標準化された産業的なプロセスであると考えられ、しばしば、少ない温度および条件が要求され、これにより前駆体は、固体形態で蒸発させることができる。PVDで作製された薄膜は、アブレーションなどに関して、優れた抵抗特性を示す傾向がある。アブレーションは、ペロブスカイトベースのデバイスの寿命を改善するための鍵となる。

【0019】

しかし、PVDに関する課題は、特に複数の異なる構造材料が成膜される際に、複雑な、構造的に安定で、相的に純粋な最終膜を形成することである。従って、本発明の方法では、最終ペロブスカイト相中の不純物を軽減し、好ましいPVD法によって結晶質膜を成膜させる手段が提供される。

【0020】

また、二重ペロブスカイトは、光活性材料としての使用に有望な材料であり、典型的なハイブリッドペロブスカイトで問題となる不安定性および鉛ベースの毒性の一部を解決するための代替材として、近年、より注目を集めている。標準的なペロブスカイト構造と同様、二重ペロブスカイト膜は、ほとんどが溶液プロセスによって形成される。最近、Wangら（「高選択性で安定した紫外光検出器に向けた気相成膜 $Cs_2AgBiCl_6$ 二重ペロブスカイト膜」、Advanced Science, Vol.7、11、2020）は、連続気相成膜を用いて、高品質の $Cs_2AgBiCl_6$ 二重ペロブスカイト膜を作製した。これは、バランスされた化学量論、強化された形態、および高度に配向された結晶性を有し、2.41eVの間接バンドギャップを示した。逐次気相成膜法では、調製基板上に $CsCl$ 、 $BiCl_3$ 、 $AgCl$ をレイヤバイレイヤで気相成膜した後、 N_2 雰囲気中でアニールし、これが成膜の完全な1サイクルとなる。Wangは、単に成膜サイクルを繰り返すだけで、より厚い所望の厚さの膜を得るこ

10

20

30

40

50

とができることを報告した。同様に、Luoら（「鉛フリーハロゲン化物二重ペロブスカイトからの効率的かつ安定した暖白色光の放出」、Nature、563、541-545、2018）は、CsCl、InCl₃、BiCl₃、NaClおよびAgClの熱水合成および連続的な熱蒸発、さらには最終アニールステップを介して、BiドーパされたNa合金化されたCs₂Ag_xNa_{1-x}InCl₆を合成した。これらの方法では、制御された理想的な化学量論が得られたが、a) 混合ハロゲン化物成分、およびb) 混合有機-無機成分を含む、複雑な二重ペロブスカイトの合成は、未だ実現されていない。標準的なペロブスカイト構造と同様、一部の前駆体の適合性は、多くの異なるイオンを含む均一で構造的に複雑な膜を開発する上での問題を提起し得る。

【0021】

従って、Nathら（「単一ハロゲン化物および混合ハロゲン化物二重ペロブスカイトの合成および異なる特性の研究」、nanoGe会議、2020年4月23日）により説示されているように、現在、混合ハロゲン化物二重ペロブスカイトの成膜は、溶液処理方法によってのみ実現されている。ここには、反溶媒沈殿プロセスが報告されている。Chiniら（「鉛フリーの安定な混合ハロゲン化物二重ペロブスカイトCs₂AgBiBr₆およびCs₂AgBiBr_{6-x}Cl_x - 詳細な理論的および実験的研究」、Chemical Physics、Vol. 529、2020）およびWuら（「陰イオン交換を介した調整可能な光学特性を有する混合ハロゲン化物二重ペロブスカイトCs₂AgBiX₆（X = Br、I）」、ChemSusChem、2021年10月20日；14（20）：4507-4515）の各々には、スピンコーティング法が提供されている。NathおよびChiniは、混合ハロゲン化物ペロブスカイトを使用する利点、すなわち、特にCl含有量の増加に伴う、吸収スペクトルの調整可能性、構造安定性、およびバンドギャップの可鍛性（malleability）について検討している。一方、Wuは、揮発性有機ヨウ化物塩を用いた陰イオン交換機構を報告している。しかし、当然のことながら、これらの解決プロセスは全て、スケーラビリティの問題を抱えており、従って、産業上の適用性には疑問がある。

【0022】

乾式プロセス技術による二重ペロブスカイトの合成には、最小限の研究しか実施されおらず、連続的な成膜によって、より複雑な多成分構造を形成することに関しては、さらに少ない研究しか行われていない。当該技術分野では、混合ハロゲン化物または混合有機-無機二重ペロブスカイトについても、まだ十分には研究されていない。

【0023】

従って、本発明は、均質で複雑な多成分ペロブスカイトならびに/または所望の厚さ、優れた品質および均一性を有する二重ペロブスカイト層を製造するための、しばしば直線的である、単純化されたプロセスを開発することにより、この分野で経験されている、通常の乾式プロセスの問題を解決することを目的とする。この分野では一般に、複雑な多成分混合ハロゲン化物ペロブスカイトを合成するために多数の前駆体が必要となることにより、マルチソース蒸発または溶液ベースの技術が好まれるようになっている。しかしながら、本発明のユニークな逐次プロセスでは、高温成膜および/または任意の間欠的アニールが実施され、これは、高レベルの分子再編成を誘導し、これにより優れた結晶性および高品質の膜が得られ、デバイス特性が自然に改善される。

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明の第1の態様では、請求項1に記載の方法が提供される。

【0025】

ABX₃ペロブスカイト式の中の成分の数（Aおよび/もしくはBカチオン、ならびに/またはXハロゲン化物の数）を増加させることは、材料/デバイス性能および環境安定性の点で利点をもたらす。しかしながら、ペロブスカイト膜に複数の成分を導入することは、しばしば、極めて複雑な乾式プロセスが必要となり、いずれの場合も、膜の安定性および品質がしばしば損なわれる。これらは、溶液プロセスを通じて実施可能であるが、ラボスケールで確立された膜品質およびデバイス効率をスケールアップしたり、維持したりす

10

20

30

40

50

る際に、しばしば、問題が生じる。

【0026】

本発明では、各別個の前駆体の連続的な(sequential)成膜を介して、高性能多成分ペロブスカイトの合成が提供される。制御された厚さの複雑な膜は、ステップバイステップに基づいて実施され、複数の前駆体ソース源の事前の処理または同時管理を必要としない。従って、多数のハロゲン化物前駆体化合物連が続的に成膜され、混合ハロゲン化物ペロブスカイト膜を得ることができる。その結果、本発明では、単純な成膜プロセスが採用され、このプロセスはしばしば直線的であり、従って、工業的スケールアップが容易に可能であり(必要な場合、プロセスまたはプロセスの一部を繰り返すことができる)、特定の最終化学量論および厚さが得られる。さらに有利なことに、本発明に適した前駆体の大部分は、ハロゲン化物化合物であり、これはしばしば固体形態で天然に存在し、請求された熱PVDプロセスにおいて直接利用することができる。従って、記載されたプロセスおよびその対応するペロブスカイトは、光起電力デバイス、単接合太陽電池、またはペロブスカイト-シリコンタンデム電池、全ペロブスカイトタンデム太陽電池、ペロブスカイト-ペロブスカイト-シリコン、ペロブスカイト-CdTeタンデム電池、ペロブスカイト-CuZnSnSSeタンデム電池、ペロブスカイト-CuZnSnSタンデム電池、およびペロブスカイト-CIGSタンデム電池を含む、マルチ接合太陽電池のような、半導体デバイスにおける使用に適している。

10

【0027】

文献には、様々な複雑な技術を介して、多成分混合ハロゲン化物ペロブスカイトを合成する解決策を見出すことができる。しかし、多くの場合、これらの解決策には、いくつかの前駆体をモニターしようとした際に、より多くのエラーの機会が存在し、あるいは、それらは単に、高度なまたは均質な均一膜をもたらさない。特に、 PbI_2 および $PbBr_2$ のようなハロゲン化物前駆体を一緒に成膜させた際に、好ましくない混合相が形成されることは良く知られている。これらは、均一に混合されないため、有機カチオンに対する拡散障壁が形成され、従って、ペロブスカイト形成が阻害されるためである。これらの化合物は、それらの異なる薄膜結晶構造または多結晶構造のため、あまりよく混合されず、その結果、固溶体の形成、さらには純粋で安定なペロブスカイトの形成が妨げられる。混合ハロゲン化物ペロブスカイトは、ハロゲン化物の比率を変化させることで材料のバンドギャップを調整し、ペロブスカイト光活性領域の集光特性を最適化できるため、光起電力用途に特に重要である。また、これらの混合ハロゲン化物組成物の調整可能性は、単接合セルおよびマルチ接合セルのような、多くの異なるセル構成に適した材料を作製でき、それらのバンドギャップが隣接するセルにおける様々な吸収材料に整合するように適合できる。

20

30

【0028】

本発明の方法では、特に金属ハロゲン化物成膜工程が別々に維持される場合、連続成膜法を使用して、優れた品質の混合ハロゲン化物ペロブスカイト膜を製造するという、当技術分野で経験される問題に対する明確な解決策が提供される。当該方法では、高結晶質ペロブスカイト材料が提供され、必然的に全体的なデバイス特性が向上される。本方法では、単純化された汎用性のある成膜プロセスが採用され、条件およびステップの順番のステップ間調整が可能となる。また、請求された逐次プロセスでは、本発明の方法を使用することによって導入される不純物がより少ないため、各段階で必要となる最小限の前駆体材料で、相純粋なペロブスカイトの合成が可能となる。そのため、廃棄と材料コストも削減される。全体として、低い制御が必要となり、費用対効果、およびプロセスの適応性は、大規模なインライン生産に対してはるかに容易な移行が促進される。

40

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1A】多重(マルチ:multi)成膜法によって作製されたペロブスカイト $FA_{1-a}Cs_aPb(I_{1-y}Br_y)_3$ 層のXRDパターンを示した図である。

【図1B】逐次(連続)成膜法によって作製されたペロブスカイト $FA_{1-a}Cs_aPb(I_{1-y}Br_y)_3$ 層のXRDパターンを示した図である。

50

【図2】両方の方法によって作製された図1のペロブスカイト層のXRDパターンのオーバーレイを示した図である。連続線は、逐次法のものであり、破線は、マルチ成膜法のものである。星印は、マルチ成膜法における不純物CsPb₂X₅相により形成されたピークを示す。

【図3】図1によるペロブスカイト層を用いて製造されたタンデム光起電デバイスの電流密度(I-V)曲線を示す図である。曲線は、マルチレイヤ法(円座標)および逐次成膜法(十字座標)により形成されたものである。

【図4A】完全に連続的な方法(実線)、および2つの前駆体が共成膜された、部分的連続方法(破線)によって形成された、図1における式によるペロブスカイト膜のXRDパターンを示した図である。

【図4B】完全連続法(実線)、および2つの成分が共成膜された部分連続法(クロス座標)によって作製された、図1の式によるペロブスカイト膜のI-V曲線を示した図である。

【図5】2つの金属ハロゲン化物が無機ハロゲン化物と共に共成膜されてペロブスカイト膜が生成される、マルチ成膜法の概略図を示した図である。各供給源の例示的な材料は、図1の式のペロブスカイト膜を生成するために提供される。

【図6】本発明による逐次成膜法の概略図を示した図である。金属ハロゲン化物は、別々に成膜されるが、金属ハロゲン化物および無機ハロゲン化物は、共成膜され、ペロブスカイト膜が形成される。各ソース源の例示的な材料は、図1の式のペロブスカイト膜を生成するために提供される。

【図7】完全に逐次的な成膜法の概略図を示した図である。ペロブスカイト膜を生成するために、全ての前駆体が別々のステップで成膜される。各ソース源の例示的な材料は、図1の式のペロブスカイト膜を生成するために提供される。

【図8】基板上の1組の異なる化合物材料に関する、ソース間距離と蒸発ブルームの重なりと方向を示す、直線的な逐次成膜のセットアップを示した図である。

【図9】ソース源のブルームが重複していない場合(A)、およびソース源のブルームが重複している場合(B)の、直線的な逐次成膜のセットアップを示した図である。

【図10A】部分逐次法によって作製された、実施例4の式によるペロブスカイト膜のXRDパターンを示した図である。2つの前駆体PbI₂/CsIが共成膜され、続いてPbBr₂、FAIおよびGAIの逐次成膜が行われる。

【図10B】部分逐次法によって作製された、実施例4の式によるペロブスカイト膜を有するタンデム太陽電池のI-V曲線を示した図である。

【図11A】部分逐次法によって作製された実施例5の式によるペロブスカイト膜のXRDパターンを示した図である。2つの前駆体PbI₂/CsIが共成膜され、続いてPbBr₂、PbCl₂およびFAIの逐次成膜が行われる。

【図11B】部分逐次法によって作製された、実施例5の式によるペロブスカイト膜を含有するタンデム太陽電池のI-V曲線を示した図である。

【図12A】実施例6の式による、部分逐次法によって作製されたペロブスカイト膜のXRDパターンを示した図である。

【図12B】2つの成分が共成膜される、部分的に逐次的な方法によって製造された、実施例6の式によるペロブスカイト膜を有するタンデム太陽電池のI-V曲線を示した図である。

【図13】SnI₂、PbCl₂およびFAIの成膜を含む完全に逐次的な方法によって作製された、実施例7の式によるペロブスカイト膜のXRDパターンを示した図である。

【図14】マルチ成膜法によって作製された(本発明にはよらない)、実施例8の式によるペロブスカイト膜のXRDパターンを示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

本発明では、ペロブスカイト材料を製造する方法であって、

- i. 第1の金属ハロゲン化物前駆体の成膜、
- ii. 第2の金属ハロゲン化物前駆体の成膜であって、前記第2の金属ハロゲン化物前駆

10

20

30

40

50

体中のハロゲン化物成分は、前記第1の金属ハロゲン化物前駆体のハロゲン化物成分とは異なり、前記第1および第2の金属ハロゲン化物前駆体は、別々に成膜される、成膜、

iii. 無機ハロゲン化物前駆体の成膜、および/または

iv. 第1の有機ハロゲン化物前駆体の成膜、

v. 必要に応じて実施される、前記第1の有機ハロゲン化物前駆体とは異なる第2の有機ハロゲン化物前駆体の成膜、

vi. 必要に応じて実施される、前記第1および第2の有機ハロゲン化物前駆体とは異なる第3の有機ハロゲン化物前駆体の成膜、

を有し、

混合ハロゲン化物を含むペロブスカイト材料が形成され、

ステップi. ii. およびiii. (存在する場合は)、物理気相成膜により実施される、方法が提供される。

【0031】

本発明の方法において、ステップiii. およびiv. の少なくとも1つは必須であり、ステップv. およびvi. は任意である。

【0032】

本発明の好適実施形態では、全てのステップは、物理的気相成膜法によって実施される。すなわち、本発明では、物理的気相成膜法によって基板上に前駆体が成膜されるペロブスカイト材料を製造する方法が提供される。当該方法は、

i. 第1の金属ハロゲン化物前駆体の成膜、

ii. 第2の金属ハロゲン化物前駆体の成膜であって、前記第2の金属ハロゲン化物前駆体中のハロゲン化物成分は、前記第1の金属ハロゲン化物前駆体のハロゲン化物成分とは異なり、前記第1および第2の金属ハロゲン化物前駆体は、別々に成膜される、成膜、

iii. 無機ハロゲン化物前駆体の成膜、および/または

iv. 第1の有機ハロゲン化物前駆体の成膜、

v. 必要に応じて実施される、前記第1の有機ハロゲン化物前駆体とは異なる第2の有機ハロゲン化物前駆体の成膜、

vi. 必要に応じて実施される、前記第1および第2の有機ハロゲン化物前駆体とは異なる第3の有機ハロゲン化物前駆体の成膜、

を有し、

混合ハロゲン化物を含むペロブスカイト材料が形成される。本発明では、管理可能な段階的プロセスによって、高純度で均一な膜を製造する方法が提供される。少なくとも3つまたは4つ(またはそれ以上)のステップが存在してもよい。「前駆体」という用語は、最終的なペロブスカイト材料の前駆体である材料を表し、すなわち、前駆体は、成膜された後、反応して最終生成物が形成される。物理気相成膜プロセスは、一般に、前駆体の気相への熱蒸発を含み、一般に、この気相は、その後基板上に凝縮して薄膜を形成する。このプロセスは、一般に、基板との化学反応ステップを含まない。

【0033】

物理気相成膜により実施されない任意のステップ(例えば、任意の有機ハロゲン化物前駆体の成膜)は、材料を効果的に成膜する任意の手段によって実施されてもよい。有機ハロゲン化物前駆体は、例えば、溶液成膜によって成膜されてもよい。しかし、好適実施形態では、全てのステップは、物理気相成膜によって行われる。

【0034】

ステップは、任意の順序で実施されてもよい。

【0035】

混合ハロゲン化物材料は、2つ以上の異なるハロゲン化物アニオンを含むペロブスカイトである。好ましくは2つの異なるハロゲン化物アニオンが存在するが、異なる実施形態では、3つの異なるハロゲン化物アニオンが存在してもよい。

【0036】

本方法は、さらに、(vii) 最終アニールステップを有してもよく、これにより、成膜

10

20

30

40

50

された材料が加熱され、最終膜の形態および結晶化度が改善される。最終アニールステップは、真空下または大気圧の空气中で実施されてもよい。温度は、各前駆体材料の蒸発温度に合わせて調整され、例えば、80から800 の範囲であり、使用されるツールの構成に応じて、約 10^{-6} から 10^{-5} mbarの一定圧力で、あってもよい。例えば、 PbBr_2 および PbI_2 の成膜温度は、 >380 と推定される。場合によっては、膜の構造特性は、成膜と成膜の間に断続的なアニールステップをさらに実施することによってさらに改善できる。

【0037】

本発明の方法は、真空下、通常基板上への真空気相成膜により実施されてもよい。これは、例えば N_2 雰囲気下、約 10^{-7} から 10^{-3} mbarのベース圧力で、真空チャンバ内で実施されてもよい。チャンバは、各々が前駆体を含む、個々の蒸発源を有してもよい。

10

【0038】

第1および第2の金属ハロゲン化物前駆体は、別々の別個のステップで、別々に成膜されることが重要である。

【0039】

本方法におけるステップは、連続的に、すなわち、重なりが全くないかまたは最小限の重なりで、順次実施されてもよい。

【0040】

各ステップは、本方法が完全に逐次的な成膜プロセスとなるように、連続的に実行されてもよい。あるいは、本方法は、部分的な逐次成膜プロセスであり、少なくともステップ(i)および(ii)が連続的に成膜されてもよい。「逐次(連続)成膜」という用語は、ステップが物理的な気相成膜によって行われる場合、それぞれの蒸発源から個々の前駆体の段階的な連続気相成膜プロセスを表し、これにより、各ステップ間の前駆体成膜の重なりが最小の程度となる。この最小の重なりは、前駆体が蒸発される際、前のステップからの前駆体プルームの最大10%(好ましくは最大5%)が、次の成膜ステップ(すなわち、隣接するソース)の前駆体プルームと混合することを許容することを意味する。プルームのオーバーラップ量は、連続成膜ツールの設定をモデル化し、関連する材料および条件(例えば、ソース間距離、温度、蒸発速度、ソース角度など)の情報を入力することにより測定できる。あるいは、重なり合うプルームによって生成された薄膜組成混合物は、飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)のような、深さプロファイルの科学的方法を使用して、成膜後に測定することができる。

20

30

【0041】

各前駆体の繰り返し成膜を実施して、マルチレイヤ積層体を得ることができる。マルチレイヤ積層体という用語は、2つ以上の異なる薄膜の積層体を表す。例えば、積層体は、 $(AB)_n$ の配置を有してもよく、ここで、AおよびBは、2つの別個の膜であり、nは、A Bパイレイヤの繰り返し数である。同じ原理は、2つ以上の異なる膜を有するマルチレイヤ積層体に適用される。

【0042】

上述したように、プロセスにおける各種ステップの間には、一部の重複があり得る。ステップの一部は、ステップ(i)と(ii)が別々に保たれることを条件として、同時に、すなわち同じタイミングで実施されてもよい。

40

【0043】

アニールは、必要な場合、ステップ間で展開されてもよい。各ステップからの前駆体は、固体形態であり、各々が個別のるつぼに配置されてもよく、るつぼは、順番に成膜されるように整列される。るつぼ(ソース源)間の分離距離は、(図8によって示されるように)前駆体を実質的に連続的な態様で成膜されるか、または同時に成膜されるかを決定する。例えば、2つのるつぼは、実質的に一緒に成膜されるように十分に近くてもよく、一方、第3のるつぼは、連続的に成膜されるように十分に離れていてもよい。

【0044】

さらに、ステップ(i)から(vi)のいずれかを1回以上繰り返して、特定の膜厚を達

50

成することができる。一実施形態では、ステップの順序は、予め定められていてもよく、完了時に単一サイクルを表す。その後、このサイクルをさらに1回以上繰り返して、成膜サイクルを形成することができる。サイクルの繰り返し数は、ペロブスカイト材料の厚さおよび最終組成に影響し得る。

【0045】

最終的なペロブスカイト材料は、典型的な ABX_3 式のペロブスカイトまたは A_2BX_6 式の二重ペロブスカイトであってもよい。最終的に形成されるペロブスカイト材料は、50 nmから2000 nm、好ましくは100 nmから1500 nm、さらに好ましくは300から1200 nmの範囲の厚さを有する薄膜である。

【0046】

図8には、直線的な逐次成膜プロセスの構成例を示す。各ソース源に異なる材料(A、B、C)が収容され、前記ソース源間の距離は、変化し得る(d_1)。従って、ソース源間距離は、ブルームの重なり量(d_2)に影響を及ぼす。

【0047】

また、隣接するソース源の角度も、ブルームの重なり量に影響を及ぼし得る。図9には、ソース源が互いに対して角度をなしておらず、十分に離れていない場合、ブルームの重なりが期待されず、従って、各ソース源から別個の成膜が生じることを示している(A)。また図9には、2つのソース源が十分に近く、互いに対して角度をなしている場合(B)、一部のブルームに重なりがあり、基板上に材料が実質的に同時に成膜される(共成膜される)ことを示す。

【0048】

成膜ステップの任意の順序を利用でき、任意のステップが繰り返し可能であり、同じ材料またはステップが連続的に繰り返されてもよい。

【0049】

ステップ(i)

本発明の方法のステップ(i)は、蒸発源から基板に第1の金属ハロゲン化物である前駆体を成膜することを有する。金属ハロゲン化物は、最初は固体の形態で存在し、個々の前駆体の必要な温度で昇華され、前駆体が気相中を移動し、最終的に基板と接触して、固体膜として成膜される。ステップ(i)は、本方法において最初に実施される必要はなく、任意の時点で実施されてもよい。

【0050】

好適実施形態では、金属ハロゲン化物は、一般式が BX_2 の塩であってもよく、ここでBは、好ましくは Pb^{2+} または Sn^{2+} から選択される2価の金属カチオンを含み；Xは、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- から選択されるハロゲン化物アニオンであり、好ましくは、Xは B^- または I^- である。 BX_2 金属ハロゲン化物塩は、粉末、ペレット、または顆粒のような、任意の固体形態であってもよく、塩同一の昇華温度による温度で蒸発されてもよい。好ましくは、堆積膜は、 PbI_2 、 $PbBr_2$ 、 $PbCl_2$ 、 SnF_2 、 $SnCl_2$ 、 SnI_2 、および $SnBr_2$ から選択される。好ましくは、最終的なペロブスカイト膜は、通常のパロブスカイト一般式 ABX_3 の膜であり、ここで、A、BおよびXは、それぞれのサイトを占める1つ以上の異なるA、BおよびXイオンを有してもよい。

【0051】

別の実施形態では、金属ハロゲン化物は、一般式 BX の塩であり、ここでBは、好ましくは Ag^+ 、 Au^+ 、 In^+ から選択される1価の金属カチオンを含み、より好ましくはBは、 Ag^+ から選択され；Xは、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- から選択されるハロゲン化物アニオンであり、好ましくはXは、 B^- または I^- である。 BX 金属ハロゲン化物塩は、粉末、ペレット、または顆粒のような、任意の固体形態であってもよく、塩の同一の昇華温度に従って選択される温度範囲で蒸発されてもよい。好ましくは、堆積膜は、 AgI および $AgBr$ から選択される。

【0052】

金属ハロゲン化物は、本発明の方法の後の工程で使用される無機ハロゲン化物と混同さ

10

20

30

40

50

れるべきではない。従って、金属ハロゲン化物は、以下の無機ハロゲン化物について定められる一般式AXを有さない。ハロゲン化金属中のカチオンは、アルカリ金属に由来しない。例えば、金属ハロゲン化物は、一般式AXを有さず、ここで、Aは、例えば、 Cs^+ 、 K^+ 、 Rb^+ から選択される1価の無機カチオンを含み、Xは、ハロゲン化物アニオンである。

【0053】

別の実施形態では、金属ハロゲン化物は、一般式 BX_3 の塩であり、ここでBは、好ましくは Bi^{3+} 、 Al^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Ge^{3+} および Ga^{3+} から選択される3価の金属カチオンを含み、より好ましくはBは、 Bi^{3+} および Al^{3+} から選択され；Xは、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- から選択されるハロゲン化物アニオンであり、好ましくはXは、 B^- または I^- である。 BX_2 金属ハロゲン化物塩は、粉末、ペレット、または顆粒等を含む任意の固体形態であってもよく、塩の同一性の昇華温度に応じた温度範囲で蒸発されてもよい。好ましくは、堆積膜は、 BiI_3 、 $BiBr_3$ 、 AlI_3 、および $AlBr_3$ から選択される。

10

【0054】

別の実施形態では、ステップ(i)および(ii)のハロゲン化物成分とは異なるハロゲン化物成分を有する追加の金属ハロゲン化物前駆体が、添加剤としてプロセスに含まれてもよい。この追加のハロゲン化物成分は、最終的なペロブスカイト式には存在しない。好ましくは、添加剤として作用する追加の金属ハロゲン化物前駆体は、 $PbCl_2$ である。これらの添加剤は、本願に記載される任意の他の実施形態に好適に組み込むことができる。

【0055】

20

ステップ(ii)

本発明の方法のステップ(ii)は、蒸発源から基板に第2の金属ハロゲン化物である前駆体を成膜することを有する。ステップ(ii)は、ステップ(i)とは別であり、すなわち、第1および第2の金属ハロゲン化物前駆体のブルームは、10%を超えて(好ましくは5%以下)混合されず、2つの前駆体は、単一のステップで成膜されない。一般に、ステップ(ii)の前駆体は、ステップ(i)の前駆体とは別のソース源に提供される。金属ハロゲン化物は、最初は固体の形態で存在し、個々の前駆体の必要な温度で昇華され得る。ステップ(ii)は、特定の順序で実施され必要は無く、ステップ(i)とは別個であることを条件として、任意の時点で実施することができる。

【0056】

30

好適実施形態では、ステップ(ii)の金属ハロゲン化物は、ステップ(i)で定められた一般式 BX_2 の塩であってもよい。ただし、ハロゲン化物成分は、ステップ(i)のものとは異なる。好ましくは、成膜された前駆体は、 $PbCl_2$ 、 PbI_2 、 $PbBr_2$ 、 $SnCl_2$ 、 SnF_2 、 SnI_2 、および $SnBr_2$ から選択される。

【0057】

好適実施形態では、ステップ(i)および(ii)における成膜は、以下の好適前駆体を含んでもよい：

- ・ PbI_2 および $PbBr_2$
- ・ PbI_2 および $SnBr_2$
- ・ SnI_2 および $SnBr_2$
- ・ $PbBr_2$ および SnI_2
- ・ SnI_2 および $PbCl_2$

40

ここで、各前駆体は、ステップ(i)および(ii)のどちらで成膜されてもよい。

【0058】

別の実施形態では、ステップ(ii)の金属ハロゲン化物は、ステップ(i)で定められる一般式 BX の塩であってもよい。ただし、 BX がステップ(ii)における前駆体である場合、 BX_3 がステップ(i)の前駆体であることが好ましい。同様に、ステップ(ii)の金属ハロゲン化物がステップ(i)で定められる一般式 BX_3 の塩である実施形態では、 BX は、好ましくはステップ(i)の前駆体である。ステップ(i)と(ii)において、ハロゲン化物成分は異なる。

50

【0059】

ステップ(i)および(ii)における金属ハロゲン化物がBXおよびBX₃から選択される実施形態では、最終的なペロブスカイト膜は、二重ペロブスカイト一般式A₂BX₆の膜であり、そうでなければA₂(B^IB^{II})X₆と記載される。

【0060】

別の実施形態では、最終三重混合ハロゲン化物は、ステップ(i)および(ii)において既に成膜されたものとは異なるハロゲン化物成分を有する金属ハロゲン化物を用いて、ステップ(i)または(ii)の1つを繰り返すことによって形成されてもよい。例えば、ステップ(i)でPbBr₂が成膜され、ステップ(ii)でPbI₂が成膜されてもよく、PbCl₂の成膜の代わりに、ステップ(i)または(ii)が繰り返されてもよい。これらのステップは、金属ハロゲン化物前駆体が互いに共蒸発されるステップが含まれない限り、任意の順序で実施され、所望の回数だけ繰り返されてもよい。

10

【0061】

金属ハロゲン化物前駆体が同じ構造を有する場合、それらは、共蒸発されてもよい。例えば、斜方晶格子を有するPbCl₂とPbBr₂とを共成膜させても、十分に混合された結晶質の膜を形成することができる。

【0062】

ステップ(iii)

本発明の方法のステップ(iii)は、蒸発源から基板に無機ハロゲン化物を成膜することを有する。無機ハロゲン化物は、通常、最初は固体の形態で存在し、個々の前駆体の必要な温度で昇華される。ステップ(iii)は、特定の順序で実施される必要は無く、任意の時点で実施することができる。

20

【0063】

無機ハロゲン化物は、一般式がAXであってもよく、ここでAは、1価の無機カチオンであり、典型的にはアルカリ金属カチオンを含み、好ましくはCs⁺、K⁺、Rb⁺から選択され、より好ましくはAは、Cs⁺であり；Xは、Cl⁻、Br⁻、I⁻から選択されたハロゲン化物イオンであり、好ましくはXは、Br⁻またはI⁻である。好適実施形態では、AXは、CsIおよびCsBrから選択される。

【0064】

前述のように、無機ハロゲン化物は、ステップ(i)で使用される金属ハロゲン化物と同じではない。

30

【0065】

一実施形態では、ステップ(iii)からの前駆体は、ステップ(i)または(ii)のいずれかからの前駆体の1つと共蒸発され、本質的に単一のステップで基板上に成膜されてもよい。例えば、ステップ(i)または(ii)からのPbI₂およびステップ(iii)からのCsIが、共蒸着されてもよい。

【0066】

共蒸発という用語は、各蒸発ソース源からの蒸発がある程度同時に起こり、各ソース源の蒸発期間が互いに重なることを意味する。上述のように、オーバーラップは、各前駆体のブルームの混合のパーセンテージを表し、一般に蒸発源間の距離および/またはそれらのそれぞれの角度によって決定される。十分に近接されて互いに対して角度をなす2つのソース源は、「共蒸発」が生じる上で十分なオーバーラップで成膜され、従って単一の成膜ステップを表すことができる。さらに、必要な場合、2つの近接したソース源から前駆体を実質的に同時に成膜することを含む、共蒸発ステップが実施されてもよい。

40

【0067】

従って、以下：

- i. 第1の金属ハロゲン化物の成膜、および
- ii. 第2の金属ハロゲン化物と無機ハロゲン化物の共蒸着、および/または
- iii. 第1の有機ハロゲン化物の成膜、および
- iv. 任意選択的な、第1の有機ハロゲン化物とは異なる第2の有機ハロゲン化物の成膜、

50

および

v. 任意選択的な、第1および第2の有機ハロゲン化物とは異なる第3の有機ハロゲン化物の成膜、を含む、2つ以上の連続的な成膜ステップが存在するペロブスカイト材料を製造する方法が提供され、混合ハロゲン化物を含むペロブスカイト材料が形成される。各ステップは、任意の順序で実施されてもよい。

【0068】

ステップ(iv)

本発明の方法のステップ(iv)は、基板に有機ハロゲン化物を成膜することを有する。好ましくは、有機ハロゲン化物は、蒸発源から成膜されるが、溶液成膜のような他の手段によって成膜されてもよい。一実施形態では、有機ハロゲン化物は、最初は固体の形態で存在し、個々の前駆体の必要な温度で昇華される。ステップ(iv)は、任意の順序で実施することができる。

【0069】

有機ハロゲン化物は、一般式がA'Xであってもよく、ここでA'は、ホルムアミジニウム(FA^+)、メチルアンモニウム(MA^+)またはエチルアンモニウム(EA^+)のような、1価の有機カチオンを含み、好ましくはAは、 MA^+ および FA^+ から選択される。Xは、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- から選択されるハロゲン化物アニオンであり、好ましくはXは、 Br^- または I^- である。好適実施形態では、A'Xは、MAI、MABr、FAIおよびFABrから選択される。

【0070】

好適実施形態では、各ステップにおける前駆体は、(i)は BX_2 であり、(ii)は(i)とは異なる BX_2 であり、(iii)はAXであり、(iv)はA'Xであり、典型的な ABX_3 ペロブスカイト構造が形成され、ここで、A、BおよびXは、それぞれのサイトを占める1つ以上の異なるA、BおよびXイオンを有してもよい。

【0071】

別の実施形態では、ステップ(i)および(ii)における前駆体は、 BX および BX_3 から選択され、(iii)はAXであり、(iv)はA'Xであり、二重 A_2BX_6 ペロブスカイト構造を形成する。

【0072】

ステップ(v)および(vi)

本発明の方法のステップ(v)および(vi)は、いずれも任意のステップであり、それぞれ、第2および第3の有機ハロゲン化物を基板上に成膜させることを含む。通常、第2および第3の有機ハロゲン化物は、存在する場合、別個の蒸発源から基板に成膜される。一実施形態では、有機ハロゲン化物は、最初は固体の形態で存在し、個々の前駆体の必要な温度で昇華される。ステップ(v)および(vi)は、任意の順序で行うことができる。

【0073】

ステップ(v)の有機ハロゲン化物は、一般式 $A''X$ であってもよく、ここで、 $A''X$ は、ステップ(iv)からのA'Xとは異なる。好ましくは、 A'' は、 FA^+ 、 MA^+ 、 EA^+ 、グアニジニウム(GA^+)、ベンジルアンモニウム(BzA^+)、ジメチルアンモニウム(DMA^+)、イミダゾリウム(Im^+)、アセタミジニウム(Ac^+)、フェニルエチルアンモニウム(PEA^+)およびブチルアンモニウム(BA^+)のような、1価の有機カチオンを含み、さらに好ましくは、 A'' は、 MA^+ 、 FA^+ 、 EA^+ および GA^+ から選択され；Xは、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- から選択されるハロゲン化物アニオンであり、好ましくは、Xは、 Br^- または I^- である。好適実施形態では、 $A''X$ は、MAI、MABr、FAI、FABr、GAIおよびGABrから選択される。

【0074】

ステップ(vi)の有機ハロゲン化物は、一般式 $A''''X$ であってもよく、ここで、 $A''''X$ は、ステップ(iv)からのA'Xおよびステップ(v)からの $A''X$ とは異なる。好ましくは、 A'''' は、 FA^+ 、 MA^+ 、 EA^+ 、 GA^+ 、 DMA^+ 、 Im^+ 、 Ac^+ 、 PEA^+ 、 BzA^+ およびBA

+ のような1価の有機カチオンを含み、さらに好ましくはA' ' 'は、FA、MAおよびGから選択され；Xは、Cl⁻、Br⁻、I⁻から選択されるハロゲン化物アニオンであり、好ましくは、Xは、B⁻またはI⁻である。好適実施形態では、A' ' ' Xは、MAI、MABr、FAI、FABr、GAI、GABrから選択される。

【0075】

好適実施形態では、ステップ(v)または(vi)の1つのみが存在し、最終的なペロブスカイトの一般式はAA'A"BX₆である。さらに好適実施形態では、ステップ(v)および(vi)は、両方とも存在し、最終的なペロブスカイトは、一般式AA'A" A' ' ' ₃ Bである。最終的なペロブスカイト一般式は、複数のBおよびXイオンをさらに有してもよい。

【0076】

別の実施形態では、ステップ(v)または(vi)の1つのみが存在し、最終的なペロブスカイトの一般式は(AA'A")₂BX₆である。さらに別の実施形態では、ステップ(v)および(vi)の両方が存在し、最終的なペロブスカイトは、一般式(AA'A" A' ' ')₂BX₆である。最終的なペロブスカイト一般式は、さらに、複数のBおよびXイオンを有してもよい。

【0077】

一実施形態では、ステップ(iv)から(vi)の有機前駆体のうちの任意の2つを互いに共蒸発させ、本質的に単一のステップで基板に成膜させることができる。例えば、ステップ(iv)からのFAIは、ステップ(v)からの前駆体MAI；またはステップ(vi)からの前駆体GAIと共に共蒸発されてもよい。

【0078】

従って、ペロブスカイト材料を製造するための方法であって、以下：

- i. 第1の金属ハロゲン化物の成膜、および
- ii. 第2の金属ハロゲン化物の成膜、および
- iii. 無機ハロゲン化物の成膜、および/または
- iv. 第1の有機ハロゲン化物と第2の有機ハロゲン化物との共蒸発、および
- v. 任意選択的な、第1および第2の有機ハロゲン化物とは異なる第3の有機ハロゲン化物の成膜

を含む3つ以上の連続的な成膜ステップが存在し、混合ハロゲン化物を含むペロブスカイト材料が形成される、方法が提供される。各ステップは、任意の順序で実施されてもよい。

【0079】

別の実施形態では、同時の共蒸発が実施される2つ以上のステップが存在してもよい。同時に共蒸発が起こるこれらの2つ以上のステップは、ステップ(i)または(ii)の前駆体の1つと、ステップ(iii)の前駆体、および/またはステップ(iv)から(vi)の前駆体の任意の2つから誘導することができる。

【0080】

従って、ペロブスカイト材料を製造する方法であって、以下：

- i. 第1の金属ハロゲン化物の成膜、および
- ii. 第2の金属ハロゲン化物と無機ハロゲン化物の共蒸発、および
- iii. 第1の有機ハロゲン化物と第2の有機ハロゲン化物の共蒸発、および
- v. 任意選択的な、第1および第2の有機ハロゲン化物とは異なる第3の有機ハロゲン化物の成膜

を含む、3つ以上の連続的な成膜ステップが存在し、混合ハロゲン化物を含むペロブスカイト材料が形成される、方法が提供される。各ステップは、任意の順序で実施されてもよい。

【0081】

一実施形態では、ステップ(i)および(ii)からの前駆体を除き、ステップ(i)から(vi)の任意の前駆体が互いに共蒸発されてもよいが、ステップ(i)および(ii)からの前駆体は、常に、互いに対して連続的に成膜される必要がある。共蒸発中、それらの別

10

20

30

40

50

々のソース源中の前駆体は、実質的に単一のステップで基板上に成膜する。例えば、ステップ(i)または(ii)からのPbI₂およびステップ(iii)からのCsIが共蒸着されてもよい。成膜は、任意の順番で実施されてもよい。

【0082】

別の実施形態では、共蒸着が生じる2つ以上のステップが存在してもよい。共蒸着が行われるこれら2つ以上のステップは、ステップ(i)および(ii)からの前駆体を除き、ステップ(i)から(vi)までの前駆体の任意の組み合わせから得られてもよい。成膜は、任意の順番で実施されてもよい。

【0083】

ある実施形態では、有機ハロゲン化合物は、添加剤としてプロセスに含められてもよい。これらの添加剤は、最終的なペロブスカイト中には存在しないが、その代わりに、粒界および表面で欠陥を不動態化する添加剤として機能する。典型的には、これらの添加剤は、2.53 よりも大きなイオン半径を有する1価の有機Aカチオンを有し、ここでは、「大きな」Aカチオンと称される。好ましくは、1価の有機カチオンは、EA⁺、GA⁺、BzA⁺、DMA⁺、Im⁺、Ac⁺、PEA⁺およびBA⁺から選択される。これらの添加剤は、本願に記載の他の任意の実施形態に好適に組み込むことができる。ペロブスカイト環境におけるそのような有機カチオンのそれぞれの半径は、例えば、Cheethamら、Chem. Sci., 2015, 6, 3430、およびTravisら、Chem. Sci., 2016, 7, 4548 - 4556に認められる。

【0084】

材質

通常、本発明の方法は、薄膜混合ハロゲン化合物ペロブスカイト材料の形成を含み、バンドギャップは、通常1.1eVから2.5eVの間である。

【0085】

ペロブスカイト材料は、混合ハロゲン化合物材料であり、すなわち、2つ以上の異なるハロゲン化合物アニオンを含む。一般に、ハロゲン化合物アニオンは、I、ClおよびBrから選択される。

【0086】

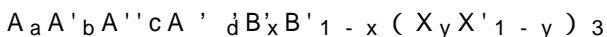
本発明の好適実施形態では、ペロブスカイト材料は、2つ以上の1価のカチオンを含む。

【0087】

本発明の一実施形態では、一般式ABX₃のペロブスカイトが生成され、ここで、A位置のカチオンは、メチルアンモニウム(MA)を含まない(またはメチルアンモニウム(MA)で構成されない)。好適実施形態では、Aサイトのカチオンは、1価の有機カチオンおよび/または1価の無機カチオンを含む。1価の無機カチオンは、Csであることが好ましい。有機カチオンは、FAであることが好ましい。Bサイトは、好ましくはPbを含む。好ましくは、2種以上の異なるハロゲン化合物アニオンが存在する。一実施形態では、3つの異なるハロゲン化合物アニオンが存在してもよい。

【0088】

好ましくは、本発明の方法によって形成されるペロブスカイト材料は、一般式(1)を有する：



ここで、

Aは1価の無機カチオンであり、

A'は、第1の1価の有機カチオンであり、

A''は、第2の1価の有機カチオンであり、

A'''は、第3の1価の有機カチオンであり、

全てのAカチオンA、A'、A''、およびA'''は、互いに異なっており、

Bは、2価の金属カチオンであり、

B'は、Bとは異なる2価の金属カチオンであり、

Xは、ハロゲン化合物アニオンであり、

10

20

30

40

50

X'は、Xとは異なるハロゲン化物アニオンであり、

0 $a < 1$ 、

0 $b < 1$ 、

0 $c < 1$ 、

$d < 1$ 、

$a + b + c + d = 1$ 、

0 $x < 1$ 、かつ $0 < y < 1$ 、

BおよびB'は、独立に、2価の金属カチオンであり、

XおよびX'は、ハロゲン化物アニオンである。

【0089】

好適実施形態では、 $0 < a < 1$ および/または $0 < b < 1$ である。

【0090】

一実施形態では、本方法は、ステップ(i)から(v)を有してもよく、これにより、各ステップは、連続的に行われ、最終三重カチオン混合ハロゲン化物ペロブスカイトが形成される。好ましくは、材料は、三重カチオン二重ハロゲン化ペロブスカイトである。

【0091】

別の実施形態では、本方法は、ステップ(i)から(vi)を有してもよく、これにより、各ステップは、連続的に行われ、最終的な四重カチオン混合ハロゲン化物ペロブスカイトが形成される。好ましくは、材料は、四重カチオン二重ハロゲン化物ペロブスカイトである。

【0092】

特に好ましい材料の1つは、 $FA_{1-a}Cs_aPb(I_{1-y}Br_y)_3$ であり、ここで、xおよびyは、独立に0.05から0.95の範囲である。好適実施形態では、yは0.1から0.4の範囲であり、xは0.1から0.5の範囲である。

【0093】

別の実施形態では、本発明の方法によって形成されるペロブスカイト材料は、一般式(II)の二重ペロブスカイトである：

$$(A_aA'_b)_2(B_xB'_{1-x})(X_yX'_{1-y})_6$$

ここで、

Aは1価の無機カチオンであり、

A'は、第1の1価の有機カチオンであり、

Bは、3価の金属カチオンであり、

B'は、1価の金属カチオンであり、

Xは、ハロゲン化物アニオンであり、

X'は、Xとは異なるハロゲン化物アニオンであり、

0 $a < 1$ 、

0 $b < 1$ 、

$a + b = 1$ 、

0 $x < 1$ 、

0 $y < 1$ であり、

材料は、二重または2Dペロブスカイトである。

【0094】

本発明の別の実施形態では、光活性層を有する半導体デバイスが提供され、この光活性層は、本発明の第1の態様に従って形成された有機-無機混合ハロゲン化物ペロブスカイト材料を含む。

【0095】

別の実施形態では、半導体デバイスは、光活性領域を有する光起電力デバイスであり、光活性領域は、本発明の第1の態様に従って形成されたペロブスカイト材料の薄膜を含み、ペロブスカイト材料の薄膜の厚さは、50nmから2000nmの範囲である。さらに、光活性領域は、少なくとも1つのn型層を含むn型領域と、該n型領域と接触するペロブスカ

10

20

30

40

50

イト材料の層とを含んでもよい。

【0096】

光起電デバイスは、少なくとも1つのn型層を含むn型領域と、少なくとも1つのp型層を含むp型領域と、n型領域とp型領域との間に配置されたペロブスカイト材料の層とを有してもよい。従って、光起電力デバイスの構成は、規則的なn-i-p構造または反転したp-i-n構造を有することができる。

【0097】

本発明の別の実施形態では、マルチ接合光起電力デバイスが提供され、このデバイスは、2つ以上のサブセルを有し、第1のサブセルは、前述の光起電力デバイスを有し、別のサブセルは、1.1から2.5eVの間のバンドギャップを有する光活性層を有する。それぞれのサブセルのバンドギャップは、いずれもこの範囲内で調整可能である。

10

【0098】

本発明の一実施形態では、光起電デバイスは、単接合のデバイスであってもよい。別の実施形態では、光起電デバイスは、マルチ接合デバイスであってもよく、形状的に、上部、中央、または下部のサブセルは、全ペロブスカイト、ペロブスカイト-Si、ペロブスカイト-CIGS、ペロブスカイト-CdTe、ペロブスカイト-CuZnSnSSe、ペロブスカイト-CuZnSnS、ヘテロ接合デバイスにおいて、本願に記載のペロブスカイトを有する。

【0099】

本発明の別の実施形態では、本発明の第1の態様に従って形成されたペロブスカイト材料を含む光電子デバイスが提供される。

20

【0100】

一部の実施形態では、基板は、平坦な平面であってもよい。あるいは、基板は、50nm以上の二乗平均平方根粗さ(R_{rms})を有するテクスチャ処理された表面であってもよい。基板の材料は、ガラス、フッ素ドープスズ酸化物(FTO)、インジウムスズ酸化物(ITO)、またはSi基板から選択することができる。

【0101】

定義

「無機ハロゲン化物」という用語は、カチオンおよびアニオンのそれぞれの原子価のバランスを条件として、1つ以上のハロゲン化物アニオン成分に結合された、無機金属カチオンを含む化合物を表す。好ましくは、無機金属カチオンは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属から選択される。

30

【0102】

「金属ハロゲン化物」という用語は、カチオンおよびアニオンのそれぞれの原子価のバランスを条件として、1つ以上のハロゲン化物アニオン成分に結合された金属カチオンを含む化合物を表す。好ましくは、金属カチオンは、周期表の第1族または第2族には属さない1価、2価または3価の金属である。

【0103】

「有機ハロゲン化物」という用語は、カチオンおよびアニオンのそれぞれの原子価のバランスを条件として、1つ以上のハロゲン化物アニオン成分に結合された有機カチオンを含む化合物を表す。好ましくは、有機ハロゲン化物は、ハロゲン化物アニオンに単結合してハロゲン化アンモニウムを形成する1価のアンモニウムカチオンを含む。

40

【0104】

「成膜サイクル」という用語は、一度完了すると単一の「サイクル」が構成される離散的な数の気相成膜を含む、特定の秩序化された直線的なシーケンスを表す。1回の「サイクル」が完了されると、プロセスが1回以上繰り返され、または「サイクル」され、所望の厚さを有するペロブスカイトが得られる。「直線」シーケンスという用語は、単一の成膜ステップが1つのポイントでほぼ処理され、いったん完了されると次の成膜ステップに進むプロセスを表す。

【0105】

「二重ペロブスカイト」という用語は、Bサイトに2つの異なる遷移金属イオンをホス

50

トすることができるペロブスカイト組成物を表し、遷移金属イオンの一方はモノカチオンであり、他方はトリカチオンであり、全体的な一般式は $A_2(B^I B^{II})X_6$ である。ここで、Aは1種以上の有機および/または無機モノカチオンからなり、 B^I は、1種以上の金属モノカチオンからなり、 B^{III} は、1種以上の金属トリカチオンからなり、Xは、ハロゲン化物である。

【0106】

本願で使用される「光活性」という用語は、光に対して光電氣的に応答することができる領域、層、または材料を表す。従って、光活性領域、層または材料は、光の光子によって運ばれるエネルギーを吸収することができ、その結果、(例えば、電子-ホール対または励起子のいずれかの生成により)電気を生成する。

10

【0107】

本願で使用される「ペロブスカイト」という用語は、 $CaTiO_3$ の構造に関連する三次元結晶構造を有する材料、または $CaTiO_3$ の構造に関連する構造を有する材料の層を含む材料を表す。 $CaTiO_3$ の構造は、一般式 ABX_3 で表され、ここでAおよびBは、異なるサイズのカチオンであり、Xは、アニオンである。単位セルにおいて、Aカチオンは(0, 0, 0)であり、Bカチオンは(1/2, 1/2, 1/2)であり、Xアニオンは(1/2, 1/2, 0)である。Aカチオンは、通常Bカチオンよりも大きい。当業者には、A、B、およびXが変化すると、異なるイオンサイズにより、 $CaTiO_3$ により採用された構造から低い対称性の歪んだ構造に、ペロブスカイト材料の構造が歪み得ることは明らかである。また、材料が $CaTiO_3$ の構造に関連する構造を有する層を含む場合、対称性は、より低くなる。ペロブスカイト材料の層を含む材料は、良く知られている。例えば、 K_2NiF_4 型構造を取る材料の構造は、ペロブスカイト材料の層を含む。当業者には、ペロブスカイト材料が一般式 $[A][B][X]_3$ で表されることは明らかである。ここで[A]は、少なくとも1つのカチオンであり、[B]は、少なくとも1つのカチオンであり、[X]は、少なくとも1つのアニオンである。ペロブスカイトが2以上のAカチオンを含む場合、異なるAカチオンは、規則的なまたは無秩序な方法で、Aサイト上に分布されてもよい。ペロブスカイトが2以上のBカチオンを含む場合、異なるBカチオンは、規則的なまたは無秩序な方法で、Bサイト上に分布されてもよい。ペロブスカイトが2以上のXアニオンを含む場合、異なるXアニオンは、規則的なまたは無秩序な方法で、Xサイト上に分布してもよい。2以上のAカチオン、2以上のBカチオン、または2以上のXカチオンを含むペロブスカイトの対称性は、しばしば、 $CaTiO_3$ の対称性よりも低くなる。

20

30

【0108】

前項で述べたように、本願で使用される「ペロブスカイト」という用語は、(a) $CaTiO_3$ の構造に関連する三次元結晶構造を有する材料、または(b) $CaTiO_3$ の構造に関連する構造を有する材料の層を含む材料を表す。本発明によるデバイスには、これらのカテゴリのペロブスカイトの両方を使用できるが、ある状況では、第1のカテゴリ(a)のペロブスカイト、すなわち、三次元(3D)結晶構造を有するペロブスカイトを使用することが好ましい。そのようなペロブスカイトは、通常、層間の分離を伴わないペロブスカイト単位セルの3Dネットワークを含む。他方、第2のカテゴリ(b)のペロブスカイトは、二次元(2D)層状構造を有するペロブスカイトを含む。二次元層状構造を有するペロブスカイトは、(インターカレートされた)分子によって分離されたペロブスカイト単位セルの層を有してもよい。そのような二次元層状ペロブスカイトの例は、 $[2-(1\text{-シクロヘキセニル})\text{エチルアンモニウム}]_2PbBr_4$ である。2D層状ペロブスカイトは、高い励起子結合エネルギーを持つ傾向があり、光励起下では、自由電荷キャリアよりも束縛電子-ホール対(励起子)の生成に有利である。結合電子-ホール対は、十分に移動できず、それらが移動(イオン化)して自由電荷を発生させ得る、p型またはn型のコンタクトに到達できない可能性がある。その結果、自由電荷を生成するためには、励起子結合エネルギーを克服する必要がある。これは、電荷生成プロセスに対するエネルギーコストを表し、光起電力電池における低い電圧および低い効率につながる。一方、3D結晶構造を有するペロブスカイトは、はるかに低い励起子結合エネルギー(熱エネルギーのオーダ

40

50

)を有する傾向があり、従って、光励起に従って、直接自由キャリアを生成することができる。従って、本発明のデバイスおよびプロセスにおいて使用されるペロブスカイト半導体は、好ましくは、第1のカテゴリリー(a)のペロブスカイトであり、すなわち、三次元結晶構造を有するペロブスカイトである。これは、光電子デバイスが光起電力デバイスである場合、特に好ましい。

【0109】

本発明で使用されるペロブスカイト材料は、光を吸収することができ、これにより自由電荷キャリアを生成する。従って、使用されるペロブスカイトは、光吸収ペロブスカイト材料である。しかしながら、ペロブスカイト材料が、電子とホールの両方の電荷を受容することにより光を放射でき、その後再結合して発光する、ペロブスカイト材料であってもよいことは、当業者には明らかである。従って、使用されるペロブスカイトは、発光ペロブスカイトであってもよい。

10

【0110】

当業者に理解されるように、本発明で使用されるペロブスカイト材料は、光ドーブされた際にn型電子輸送半導体として機能するペロブスカイトであってもよい。また、光ドーブされた際にp型ホール輸送性半導体として機能するペロブスカイトでもよい。従って、ペロブスカイトは、n型であってもp型であってもよく、あるいは真性半導体であってもよい。好適実施形態では、使用されるペロブスカイトは、光ドーブされた際にn型電子輸送半導体として機能する。ペロブスカイト材料は、両極性電荷輸送を示し、従って、n型およびp型半導体の両方として機能してもよい。特に、ペロブスカイトは、ペロブスカイトと隣接材料との間に形成される接合の種類に応じて、n型およびp型半導体の両方として機能してもよい。

20

【0111】

本発明に用いられるペロブスカイト半導体は、通常、光増感材料であり、すなわち光発生と電荷輸送の両方を行うことができる材料である。

【0112】

本願で使用される「混合ハロゲン化物」という用語は、少なくとも2つの異なるハロゲン化物を含む化合物を表す。「ハロゲン化物」という用語は、元素周期表の第17族から選択される元素のアニオン、すなわちハロゲンのアニオンを表す。通常、ハロゲン化物アニオンは、フッ化物アニオン、塩化物アニオン、臭化物アニオン、ヨウ化物アニオン、またはアスタチン化物アニオンを表す。

30

【0113】

本願で使用される「金属ハロゲン化物ペロブスカイト」という用語は、その一般式が、少なくとも1つの金属カチオンおよび少なくとも1つのハロゲン化物アニオンを含む、ペロブスカイトを表す。本願で使用される「有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト」という用語は、一般式が少なくとも1つの有機カチオンを含む金属ハロゲン化物ペロブスカイトを表す。

【0114】

「有機材料」という用語は、当該技術分野におけるその通常の意味である。通常、有機材料は、炭素原子を含む1つ以上の化合物を含む材料を表す。当業者には明らかなように、有機化合物は、別の炭素原子、または水素原子、またはハロゲン原子、またはカルコゲン原子(例えば、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、またはテルル原子)に共有結合された炭素原子を含んでもよい。当業者には、「有機化合物」という用語が、通常、例えば炭化物のような、主にイオン性である化合物を含まないことが理解される。

40

【0115】

「有機カチオン」という用語は、炭素を含むカチオンを表す。カチオンは、別の元素を含んでもよく、例えば、カチオンは、水素、窒素または酸素を含んでもよい。「無機カチオン」という用語は、有機カチオンではないカチオンを表す。デフォルトでは、「無機カチオン」という用語は、炭素を含まないカチオンを表す。

【0116】

50

本願で使用される「半導体」という用語は、導体と誘電体の中間の大きさの電気伝導率を有する材料を表す。半導体は、n型半導体、p型半導体、真性半導体のいずれであってもよい。

【0117】

本願で使用される「n型」という用語は、ホールよりも電子の濃度が高い外因性半導体を含む領域、層、または材料を表す。従って、n型半導体では、電子が多数キャリアであり、ホールが少数キャリアであり、これらは、従って、電子輸送材料である。従って、本願で使用される「n型領域」という用語は、1つ以上の電子輸送（すなわちn型）材料の領域を表す。同様に、「n型層」という用語は、電子輸送（すなわちn型）材料の層を表す。電子輸送（すなわちn型）材料は、単一の電子輸送化合物または元素材料、あるいは2つ以上の電子輸送化合物または元素材料の混合物であり得る。電子輸送性化合物または元素材料は、未ドーブであっても、または1つ以上のドーパント元素でドーブされていてもよい。

10

【0118】

本願で使用される「p型」という用語は、電子よりもホールの濃度が高い外因性半導体を含む領域、層、または材料を表す。p型半導体では、ホールが多数キャリアであり、電子が少数キャリアであり、従って、これらは、ホール輸送材料である。従って、本願で使用される「p型領域」という用語は、1つ以上のホール輸送（すなわち、p型）材料の領域を表す。同様に、「p型層」という用語は、ホール輸送（すなわち、p型）材料の層を表す。ホール輸送（すなわち、p型）材料は、単一のホール輸送化合物もしくは元素材料、または2つ以上のホール輸送化合物もしくは元素材料の混合物であってもよい。ホール輸送化合物または元素材料は、未ドーブであっても、1つ以上のドーパント元素でドーブされていてもよい。

20

【0119】

本願で使用される「バンドギャップ」という用語は、材料中の価電子帯の上部と伝導帯の底部との間のエネルギー差を表す。当業者は、過度の実験を行うことなく、材料のバンドギャップを容易に測定することができる。

【0120】

本願で使用される「層」という用語は、実質的に層状の形態である（例えば、実質的に2つの垂直方向に延在するが、第3の垂直方向では、その伸びが制限される）任意の構造を表す。層は、層の範囲にわたって変化する厚さを有してもよい。通常、層は、ほぼ一定の厚さを有する。本願で使用される場合、層の「厚さ」は、層の平均厚さを表す。層の厚さは、例えば、膜の断面の電子顕微鏡のような顕微鏡を用いることにより、または例えば、スタイラスプロフィロメータを用いた表面プロフィロメータにより、容易に測定することができる。

30

【0121】

また、多結晶材料は、多数の別々の結晶または粒子から構成され、材料中の任意の2つの結晶または粒子の間の界面に粒界を有する固体である。従って、多結晶材料は、粒子間/格子間のポロシティと、粒子内/内部のポロシティの両方を有することができる。本願で使用される「粒子間ポロシティ」および「格子間ポロシティ」という用語は、多結晶材料の結晶同士または粒同士の間（すなわち粒界）の孔を表し、一方、本願で使用される「粒子内ポロシティ」および「内部ポロシティ」という用語は、多結晶材料の個々の結晶内または粒内の孔を表す。対照的に、単結晶または単結晶材料は、結晶格子が連続的であり、材料の体積全体にわたって破壊されていない固体であり、従って、粒界は存在せず、粒子間/格子間ポロシティも存在しない。

40

【0122】

本願で使用される「コンパクト層」という用語は、メゾポロシティまたはマクロポロシティを有さない層を表す。コンパクト層は、時折、マイクロポロシティまたはナノポロシティを有し得る。

【0123】

50

従って、本願で使用される「足場材料」という用語は、別の材料の支持体として機能することができる材料を表す。従って、本願で使用される「多孔質足場材料」という用語は、それ自体が多孔質であり、別の材料の支持体として機能できる材料を表す。

【0124】

本願で使用される「透明」という用語は、可視光がほとんど妨害されることなく通過でき、その結果、背後の物体が明確に視認できる材料または物体を表す。従って、本願で使用される「半透明」という用語は、可視光に対して、透明な材料または物体と不透明な材料または物体との間の透過性（あるいは、同等に透過率と呼ばれる）を有する材料または物体を表す。通常、透明材料は、可視光（一般に、370から740nmの波長を有する光）に対して約100%、または90から100%の平均透過率を有する。通常、不透明材料は、可視光に対して約0%、または0から5%の平均透過率を有する。半透明の材料または物体は、通常、可視光に対して10から90%、典型的には40から60%の平均透過率を有する。多くのトランスルーセント物体とは異なり、半透明物体は通常、像を歪めたりぼかしたりはしない。光の透過率は、通常の方法を用いて、例えば、入射光の強度を透過光の強度と比較することによって、測定することができる。

10

【0125】

本願で使用される「電極」という用語は、電流が物体、物質、または領域に出入りする導電性材料または物体を表す。本願で使用される「負極」という用語は、それを通じて電子が材料または物体から離れる電極（すなわち、電子収集電極）を表す。負極は、通常「アノード」と称される。本願で使用される「正極」という用語は、それを通じてホールが材料または物体から離れる電極（すなわち、ホール収集電極）を表す。正極は、通常「カソード」と呼ばれる。光起電力デバイス内では、電子は、正極/カソードから負極/アノードに流れ、逆にホールは、負極/アノードから正極/カソードに流れる。

20

【0126】

本願で使用される「前面電極」という用語は、太陽光に曝されることが意図されている光起電デバイスの側または表面に設けられた電極を表す。従って、前面電極には、光が電極を通過して前面電極の下側に設置された光活性層に到達できるように、通常、透明または半透明であることが要求される。従って、本願で使用される「背面電極」という用語は、太陽光に曝されることが意図されている側または表面とは反対の光起電力デバイスの側または表面に設置された電極を表す。

30

【0127】

「電荷輸送体」という用語は、それを通して電荷キャリア（すなわち、電荷を運ぶ粒子）が自由に移動できる領域、層または材料を表す。半導体では、電子は、可動な負の電荷キャリアとして働き、ホールは、可動な正の電荷として働く。従って、「電子輸送体」という用語は、通常、ホールを反射し、電子が容易に流れることができる領域、層または材料を表す（ホールは、半導体中の正電荷の可動キャリアとみなされる電子の不存在である）。逆に、「ホール輸送体」という用語は、通常電子を反射し、ホールが容易に通過して流れることができる領域、層または材料を表す。

【0128】

本願で使用される「揮発性化合物」という用語は、蒸発または分解によって容易に除去される化合物を表す。例えば、150 以下の温度、または例えば100 以下の温度で、蒸発または分解により容易に除去される化合物は、揮発性化合物である。また、「揮発性化合物」には、分解生成物を介して蒸発により容易に除去される化合物も含まれる。従って、揮発性化合物Xは、X分子の蒸発により容易に蒸発するものであってもよく、あるいは揮発性化合物Xは、分解により容易に蒸発して、蒸発が容易な2つの化合物Y、Zを形成するものであってもよい。例えば、アンモニウム塩は揮発性化合物であり、アンモニウム塩の分子として、または分解生成物、例えばアンモニウムおよび水素化合物（例えばハロゲン化水素）として、蒸発してもよい。従って、揮発性化合物Xは、比較的高い蒸気圧（例えば、500Pa以上）を有し、または比較的高い分解圧（例えば、1つ以上の分解生成物に対して500Pa以上）を有してもよく、これらは解離圧とも称される。

40

50

【0129】

本願で使用される「共形 (conform)」という用語は、別の物体と形状または形態が実質的に同じである物体を表す。従って、本願で使用される「共形層」は、層が形成される表面の輪郭に対応する材料の層を表す。換言すると、層と該層が形成される表面との間の界面の大部分にわたって、層の厚さがほぼ一定であるような、層の形態である。

【0130】

光起電力デバイス

本発明のペロブスカイト材料は、半導体デバイス、好ましくは光起電力デバイスに使用されてもよい。ペロブスカイト材料は、光起電力デバイスの光活性領域内で光吸収体 / 光増感剤として機能するように有意に構成される。

10

【0131】

光活性領域は、ペロブスカイト材料の薄膜を含んでもよく、好ましくはペロブスカイト材料の薄膜の厚さは、50nmから2000nm、好ましくは100nmから1500nm、さらに好ましくは300から1200nmである。

【0132】

光活性領域は、少なくとも1つのn型層を含むn型領域と、該n型領域に接触するペロブスカイト材料の層とを有してもよい。

【0133】

光活性領域は、少なくとも1つのn型層を含むn型領域と、少なくとも1つのp型層を含むp型領域と、n型領域とp型領域との間に配置されたペロブスカイト材料の層とを有してもよい。

20

【0134】

光活性領域は、オープンポロシティのないペロブスカイト材料の層を含んでもよい。ペロブスカイト材料の層は、n型領域およびp型領域の一方または両方と共に、平面ヘテロ接合を形成してもよい。

【0135】

あるいは、あまり好ましくないが、ペロブスカイト材料の層は、n型領域とp型領域との間に配置された多孔質足場材料と接触していてもよい。多孔質足場材料は、誘電性材料および半導体 / 電荷輸送材料のいずれかを有し、または実質的にそれらで構成されてもよい。ペロブスカイト材料の層は、その後、多孔質足場材料の表面のポア内に / 多孔質足場材料の表面と共形に、配置されてもよい。あるいは、ペロブスカイト材料の層は、多孔質足場材料のポアを充填し、多孔質足場材料上にキャップ層を形成してもよく、該キャップ層は、オープンポロシティのない光活性材料の層で構成されてもよい。

30

【0136】

光起電力デバイスは、さらに、第1の電極および第2の電極を有し、光活性領域は、第1の電極と第2の電極との間に配置され、第1の電極は、光活性領域のn型領域と接触し、第2の電極は、光活性領域のp型領域と接触する。第1および第2の電極は、透明なまたは光透過性の導電性材料を含んでもよく、第2の電極は、金属または第2の光透過性の導電性材料を含んでもよい。第1の電極は、電子収集電極であり、第2の電極は、ホール収集電極であってもよい。

40

【0137】

光起電力デバイスは、さらに、第1の電極および第2の電極を有し、光活性領域は、第1の電極と第2の電極との間に配置され、第1の電極は、光活性領域のp型領域と接触し、第2の電極は、光活性領域のn型領域と接触してもよい。第1の電極は、透明なまたは光透過性の導電性材料を含んでもよく、第2の電極は、金属または第2の光透過性の導電性材料を含んでもよい。第1の電極は、ホール収集電極であり、第2の電極は電子収集電極であってもよい。

【0138】

光起電力デバイスは、第2のサブセルの上に配置された第1のサブセルを含む、マルチ接合構造を有してもよく、第1のサブセルは、ペロブスカイト材料を含む光活性領域を有す

50

る。光起電デバイスは、モノリシック集積構造を有してもよい。モノリシック集積マルチ接合光起電デバイスでは、2つ以上の光起電サブセルが互いに直接成膜され、従って、電氣的に直列に接続される。光起電デバイスは、さらに、第1のサブセルを第2のサブセルに接続する中間領域を有してもよく、各中間領域は、1つ以上の相互接続層を有する。4端子(4T)タンデム光起電力デバイスでは、2つのサブセルは、各々が2つの端子を有し、互いに別々に成膜され、外部回路を介して接続される。2つのサブセルの間には、電気絶縁体が介在される。

【0139】

マルチ接合構造を有する光起電力デバイスは、さらに、第1の電極および第2の電極を有し、第1のサブセルおよび第2のサブセルは、第1の電極と第2の電極の間に配置されてもよい。

10

【0140】

第1の電極は、次に、第1のサブセルのp型領域と接触してもよく、第1の電極は、透明なまたは半透明の導電性材料を含む。第1の電極は、ホール収集電極であり、第2の電極は、電子収集電極であってもよい。タンデム型モノリシックデバイスでは、第2の電極は、第2のサブセルと接触し、第1および第2の電極は、デバイスのいずれかの端部に、外側部材を形成する。第1のサブセルと第2のサブセルとの間には、中間層が配置される。

【0141】

あるいは、第1の電極は、第1のサブセルのn型領域と接触してもよく、第1の電極は、透明なまたは半透明の導電性材料を含む。第1の電極は、電子収集電極であり、一方第2の電極は、ホール収集電極である。タンデム型モノリシックデバイスでは、第2の電極は、第2のサブセルと接触し、第1および第2の電極は、デバイスのいずれかの端部に、外側部材を形成する。第1のサブセルと第2のサブセルとの間には、中間層が配置される。

20

【0142】

光起電力デバイスがマルチ接合構造を有する場合、光起電力デバイスの第2のサブセルは、第2のペロブスカイト材料、結晶質シリコン、非晶質シリコン、CdTe、CuZnSnSSe、CuZnSnS、またはCuInGaSe(CIGS)のいずれかを有してもよい。

【0143】

別の態様として、マルチ接合太陽電池は、3つのサブセルを含むことができる。本発明は、1.1から2.5eVの範囲のバンドギャップを有するペロブスカイト層を網羅し、これは、マルチ接合におけるサブセル要件の各々を満たす。例えば、2.0から2.5eVの範囲のバンドギャップを有する本発明によるペロブスカイト層を有する上部セル、1.5から2.0eVの範囲のバンドギャップを有する本発明によるペロブスカイト層を有する中間サブセル、および1.1から1.4eVの範囲のエネルギーバンドギャップを有するサブセルを有する下部サブセルは、例えば、結晶質シリコンまたは狭小バンドギャップのペロブスカイト層である。各サブセルのバンドギャップは、互いに対して、またセルの形状に応じて変化し得る。一般に、上部セルは、より広いバンドギャップを有し、下部サブセルは、より低いバンドギャップを有し、中間のサブセルのバンドギャップは、これらの上部サブセルと下部サブセルの値の間の一部に適合する。上部、中間、または下部のいずれのサブセルも、本発明によるペロブスカイト層を有し得る。

30

40

【0144】

本発明によるペロブスカイトを使用しないマルチ接合デバイス内の任意のサブセルに関し、ペロブスカイト層は、国際公開第WO2013/171517号、WO2014/045021号、WO2016/198889号、WO2016/005758号、WO2017/089819号、および参考文献「光起電力太陽エネルギー：基礎から応用まで」、Angele ReindersおよびPierre Verlinden編、Wiley-Blackwell(2017)ISBN-13:978-1118927465および「有機-無機ハロゲン化物ペロブスカイト光起電力装置：基礎から応用まで」、Nam-Gyu Parkら、Springer(2016)ISBN-13:978-3319351124に記載のように調製されてもよい。

【0145】

50

本発明の好適装置では、光活性層は、オープンポロシティのないコンパクト層である。「コンパクト層」および「オープンポロシティのない」という用語の標準的な定義は、国際公開第WO 2016/079477号に記載されている。

【0146】

実施例

例1

混合ハロゲン化物すなわち、 $FA_{1-a}Cs_aPb(I_{1-y}Br_y)_3$ を合成する、マルチ成膜方法と連続成膜方法の結果を比較する実験を行った。ここで、 y および x は、独立に、0.05から0.95の範囲である。本発明によらないマルチ成膜（共蒸発）法は、 BX_2 金属ハロゲン化物の成膜を有し、これらは、単一のチャンバから BX_2 金属ハロゲン化物を共蒸発させることにより成膜された。無機ハロゲン化物 CsI は、金属ハロゲン化物と共に共蒸発された。従って、 PbI_2 、 $PbBr_2$ および CsI は、全て共蒸発され、その後 FAI の成膜が行われた。これは、図5の概略図に示されている。

10

【0147】

一方、本発明による連続成膜法では、図6に示すように、金属ハロゲン化物の気相成膜は、分離される（すなわち、 BX_2 金属ハロゲン化物は、共蒸発されない）。その代わりに、 PbI_2 と無機ハロゲン化物 CsI が共蒸発され、続いて $PbBr_2$ が逐次成膜され、さらに続いて FAI の逐次成膜が行われた。この成膜プロセスは、少なくとも1つのステップが前駆体の共蒸発を含むため、「部分的」逐次成膜と称される。ただし、 BX_2 金属ハロゲン化物が共蒸発されないため、これは依然として本発明の範囲内である。これらの各層の成膜に際し、80から200のオープン中で20分から最大5時間まで、アニールを行い、最終的なペロブスカイト層を得た。

20

【0148】

図1Aおよび1Bには、それぞれ、マルチ成膜法および逐次成膜法により作製された、 $FA_{1-a}Cs_aPb(I_{1-y}Br_y)_3$ ペロブスカイトのXRDを示す。図2には、各方法によって形成されたペロブスカイト層のXRDを直接重ねた図を示す。明らかに、マルチ成膜法は、より多くの追加の不純物相（星印で表す）、すなわち、 $\sim 11^\circ$ のピークおよび 12.5° の高強度不純物ピークを示しており、これは、 PbI_2 を表す。対照的に、逐次法は、比較的最小の残留金属ハロゲン化物（ PbI_2 ）が残り、純粋なペロブスカイト構造を示した。マルチ成膜パターンにおける大きな不純物相は、金属ハロゲン化物層の結合によるものと予測される。これは、これらが一緒に成膜された際に形成され、その後ハロゲン化物塩 FAI が成膜された際に、変換することは極めて難しい。これらの相は、 PbI_2 、 $PbBr_2$ 、 CsI のような無機成分の混合物であると思われる。マルチ成膜法のXRDには、3つの主相；1）XRDパターンにおいて（ 12.5° ）、多くの未反応 PbI_2 が残る、2）小さなペロブスカイトピーク（ 14° ）、および3）約 11° での追加的な相が観測され、これは、混合金属ハロゲン化物相 $CsPb_2X_5$ であり、ここで X は、混合ハロゲン化物で構成される。

30

【0149】

従って、図2に示すような連続成膜法により、高品質なペロブスカイト膜を形成することができる。連続成膜法のXRDパターンは、2つの主相を示す；1）少量の未反応金属ハロゲン化物 PbI_2 、および2）約 14° での強いペロブスカイトピーク。これには、処理効率および膜品質の向上のような、いくつかの利点がある。得られたペロブスカイトは、構造的な不純物が少ないので、安定で効率的なデバイスがより容易に達成される。ハロゲン化物塩の薄層を使用することができ、必然的に製造コストが低下し、無駄が最小限に抑制される。

40

【0150】

例2

マルチ成膜法と連続成膜法により得られるペロブスカイト層の光起電力デバイスの特性についても評価した。各方法について上部サブセルとして例1のペロブスカイト層を用い、 Si 下部サブセルを用いて、タンデム型光起電力デバイスを作製した。図3には、2つの成膜方法で得られた電流密度（ $I-V$ ）曲線を示す。連続法によって製造されたデバイスは

50

、高い V_{OC} およびフィルファクター（FF）で、より高い電力変換効率を示すことが明確に認められる。マルチ成膜デバイスにおける性能低下は、一例として、I-VグラフのS字型曲線により示されている。これは、界面の一つにバリアが形成されていることを示しており、この方法を介してペロブスカイト膜中に形成された不純物相によるものと考えられる。

【0151】

例3

同様の結果は、前駆体の共蒸発がない（すなわち、各前駆体が別々に成膜される）、完全に連続的な成膜システムに対しても生じる。従って、例1で示した完全連続法と部分連続法の比較も実施した。完全連続法では、ペロブスカイト膜 $FA_{1-a}Cs_aPb(I_{1-y}Br_y)_3$ は、図7における（A+B+C+D）のスキームによって例示されるように、前駆体の全てが別々に成膜されたことを除いて、例1の連続的な方法と同じ方法で作製された。完全連続法のタンデム型ペロブスカイトデバイスも、例2の方法に従って作製した。

10

【0152】

明らかに、両方の種類の連続法によるペロブスカイト膜のXRDパターンは、ほぼ同じであり（図4A）、完全に逐次的な成膜法においても、不純物が除去され、結晶質ペロブスカイトが得られることが示唆された。また、各成膜方法によるデバイスのI-V曲線も、合理的に等しくなっており（図4B）、完全に逐次的な方法を用いてペロブスカイト膜が成膜される場合、同等の電力効率を得られることが再び強調される。これらの結果は、部分的にまたは完全に逐次的な方法（両方とも本発明に従う）では、マルチ成膜方法（本発明に従わない）と比較して、所望のデバイス特性が得られることを示している。

20

【0153】

例4

例1の部分的連続成膜法の条件および材料に従って、別の実験を実施した。ただし、追加の有機ハロゲン化物を逐次成膜させ、より複雑な多成分三重カチオンペロブスカイト： $FA_{1-a-b}Cs_aGA_bPb(I_{1-y}Br_y)_3$ を形成した。例2の方法に従い、この組成物のタンデム型ペロブスカイトデバイスも作製した。

【0154】

この例では、FAIの成膜後に、ハロゲン化グアニジニウム（GAI）の層を成膜した。グアニジニウムのような大きなカチオンは、有効にペロブスカイト格子に入り、熱または水分劣化等に対して、ペロブスカイト膜の全体的な安定性を高めることができる。

30

【0155】

図10AのXRDパターンは、この部分的連続法により結晶質で相純粋な $FA_{1-a-b}Cs_aGA_bPb(I_{1-y}Br_y)_3$ 膜が生成されたことを示す。さらに、図10BのI-V曲線から、本発明による部分的連続法によって製造された場合、例1に記載されたマルチ成膜法と比べて、大きなカチオンを含む複雑なペロブスカイト組成物を有するデバイスでは、依然としてより高い電力変換効率を示すことが示された。

【0156】

例5

例1の部分的な連続成膜法の条件および材料に従って、別の実験を実施した。ただし、追加の金属ハロゲン化物を連続的に成膜して、さらに複雑な多成分三重ハロゲン化ペロブスカイト： $FA_{1-a-b}Cs_aGA_bPb(I_{1-y-z}Br_yCl_z)_3$ を形成した。また、例2の方法に従って、この組成物のタンデム型ペロブスカイトデバイスも作製した。

40

【0157】

この例では、 $PbBr_2$ の成膜後であって、FAI層の成膜前に、塩化鉛（ $PbCl_2$ ）の層を成膜した。

【0158】

図11AのXRDパターンは、部分的連続法により、結晶質で相純粋な $FA_{1-a}Cs_aPb(I_{1-y-z}Br_yCl_z)_3$ 膜が形成されたことを示す。さらに、図11BのI-V曲線は、複雑なペロブスカイト組成物を有するデバイスが部分的連続法によって製造された場合、例1に記載

50

されたマルチ成膜法と比較して、依然として高い電力変換効率を示すことを実証する。この例では、さらに、金属ハロゲン化物の連続的成膜方法では、驚くべきことに、多くのハロゲン化物成分にもかかわらず、純粋相の結晶ペロブスカイトが維持されることが示されている。

【0159】

例6

例1の部分的連続成膜法の条件および材料に従い、ただし成膜の順序を変えて、別の実験を行った。従って、同じペロブスカイト組成物 $FA_{1-a}Cs_aPb(I_{1-y}Br_y)_3$ が合成された。また、例2の方法に従ってこの組成物のタンデム型ペロブスカイトデバイスについても作製した。

【0160】

この例では、まず(例1のような $PbBr_2$ と CsI の代わりに)、 PbI_2 と CsI を共蒸発した。続いて FAI が成膜され、その後 $PbBr_2$ が成膜された。

【0161】

図12AのXRDパターンは、部分的成膜法により、結晶質で相純粋な $FA_{1-a}Cs_aPb(I_{1-y}Br_y)_3$ 膜が生成されたことを示す。また、図12BのI-V曲線から、成膜の順序、および無機ハロゲン化物と共蒸発される金属ハロゲン化物の同一性を変化させても、デバイス特性に影響が及ばないことが示されている。実際、例1に記載されたマルチ成膜方法と比べて、より高い電力変換効率が達成されている。従って、この例では、共蒸発用の前駆体の異なる順番および異なる組み合わせに対する、連続法の適応性が示されている(金属ハロゲン化物が共蒸発されない場合)。

【0162】

例7

ハロゲン化金属の一つとして、ハロゲン化鉛の代わりにハロゲン化スズを成膜させ、複雑な多成分混合金属ペロブスカイトを形成する、別の実験を行った。

【0163】

この例では、 SnI_2 を最初に成膜し、続いて $PbCl_2$ および FAI をそれぞれ連続的に成膜した。従って、完全に連続的な成膜法が用いられた。これらのそれぞれの層の成膜に際しては、例1と同様に、80から200のオープン中で20分間、5時間までアニールを行い、最終的なペロブスカイト層を得た。

【0164】

図13のXRDパターンは、完全に連続的な方法により、結晶質で相純粋な $FA_{1-a}Cs_aSn_{1-x}Pb_x(I_{1-y}Cl_y)_3$ 膜が形成されたことを示す。従って、この例では、連続法を用いて、実質的に不純物を含まない結晶質組成物を維持したまま、金属およびハロゲン化物アニオンの両方が異なる、2つ以上の金属ハロゲン化物を逐次的に成膜させることができることが示されている。

【0165】

例8

別の比較の(本発明には従わない)マルチ成膜実験を実施した。ここでは、2つの金属ハロゲン化物が共成膜され、従って一緒に成膜された。この方法は、例1のマルチ成膜法と類似するが、 CsI 前駆体を含まない。

【0166】

本例では、 PbI_2 および $PbBr_2$ が共成膜され、その後、 FAI が成膜され、ペロブスカイト膜 $FAPb(I_{1-y}Br_y)_3$ が形成された。

【0167】

図14のXRDでは、最も強いピークが不純物 PbI_2 (12°)ピークであることから、 PbI_2 および $PbBr_2$ の成分が混合されることにより、ペロブスカイトの形成が大きく阻害されたことが明確に示されている。さらに、特徴的なペロブスカイトピーク($\sim 14^\circ$)が大きく低下していることがわかる。明らかに、本発明による金属ハロゲン化物の成膜を分離することは、最小の不純物を含むペロブスカイトの形成にとって有利である。

10

20

30

40

50

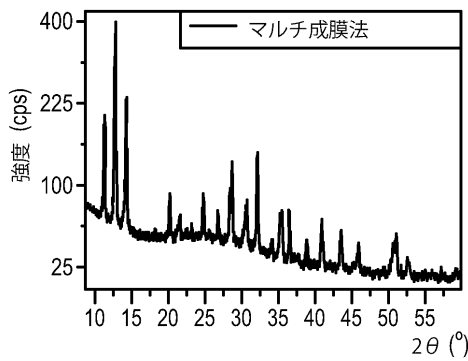
【 0 1 6 8 】

結論として、結晶質ペロブスカイト膜を合成する連続的な成膜プロセス（部分的または完全）を用いることにより、効率的な光起電力デバイスを製造できることが確認された。また、クレームされた方法は、個々の層/成分のプロセス制御、および単純かつ効率的であり、本技術の工業化に不可欠な、完全インラインの生産プロセスを採用する上での機能に関して、多くの利点をもたらす。上記の例に示されるように、本発明による連続成膜法は、いくつかの有機および無機Aカチオン、混合金属Bカチオン、および複数のハロゲン化物アニオンを含む組成物にまたがる、複雑なペロブスカイトの高品質な結晶膜を一貫して製造することができる。本プロセスは、極めて汎用性が高く、金属ハロゲン化物の成膜が分離される限り、いかなる特定の順番も必要としない。

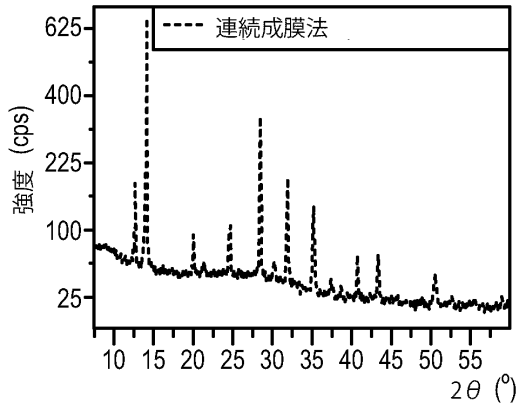
10

【 図 面 】

【 図 1 A 】

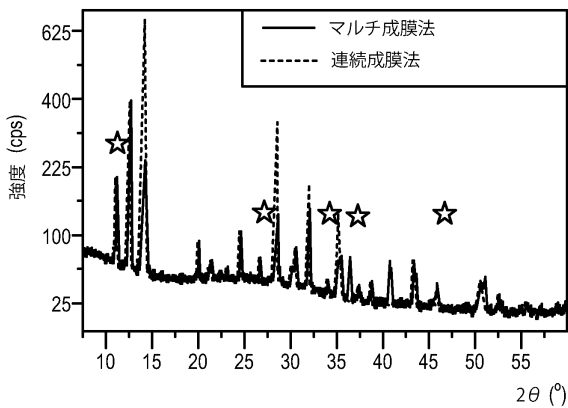


【 図 1 B 】

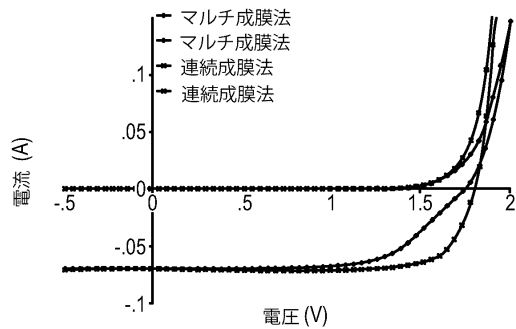


20

【 図 2 】



【 図 3 】

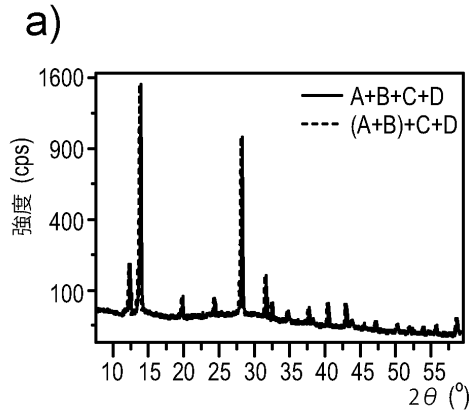


30

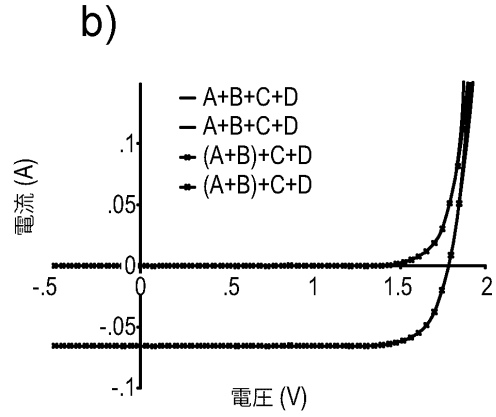
40

50

【 図 4 A 】



【 図 4 B 】



10

【 図 5 】

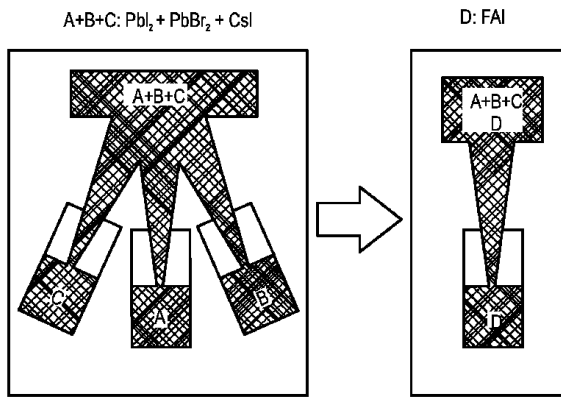


FIG. 5

【 図 6 】

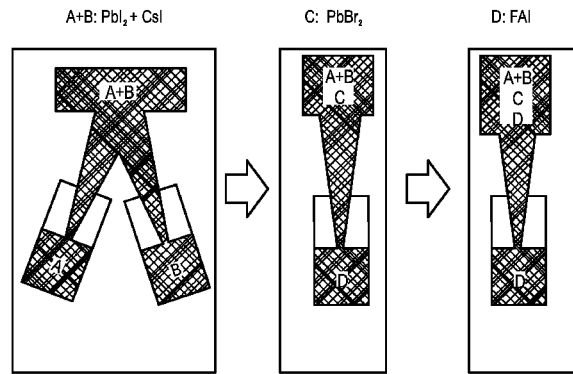


FIG. 6

20

30

40

50

【 図 7 】

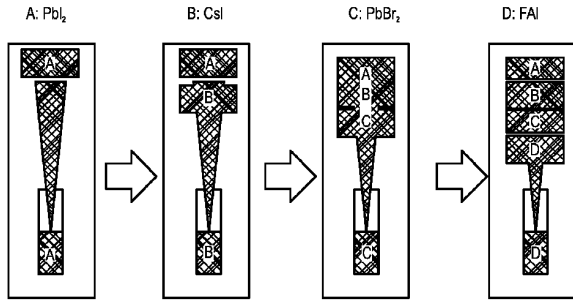
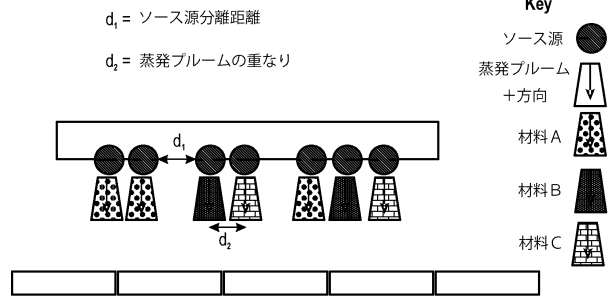


FIG. 7

【 図 8 】



10

【 図 9 】

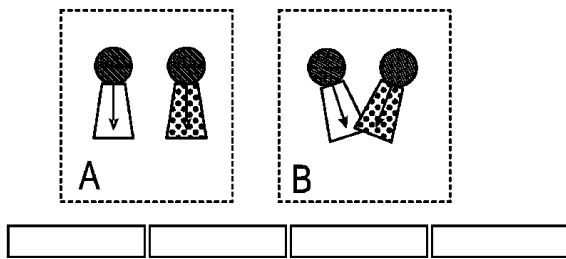
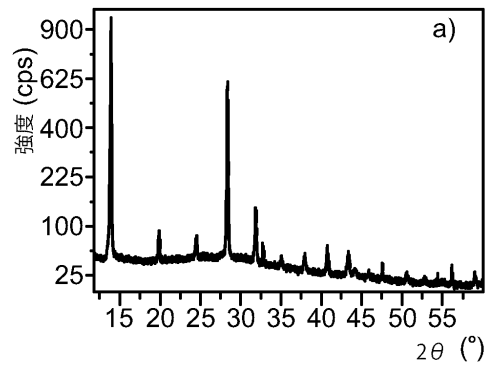


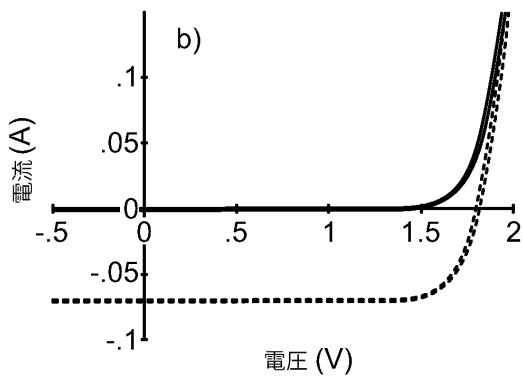
FIG. 9

【 図 10 A 】

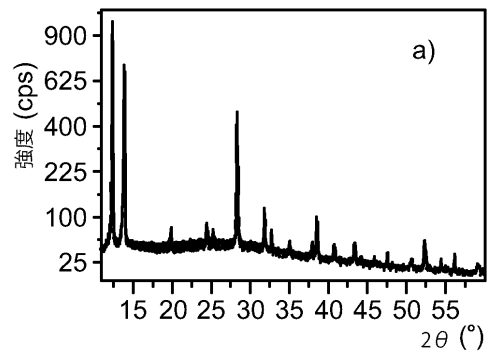


20

【 図 10 B 】



【 図 11 A 】

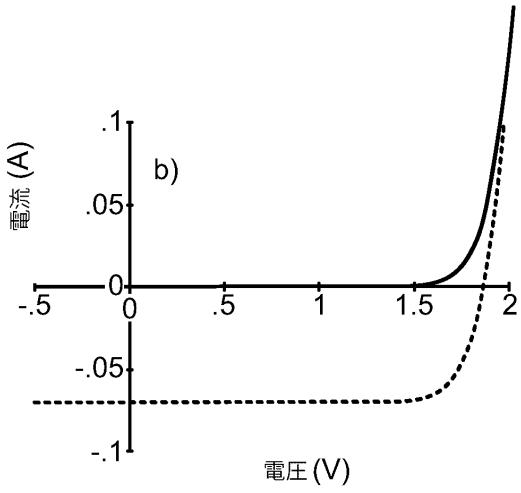


30

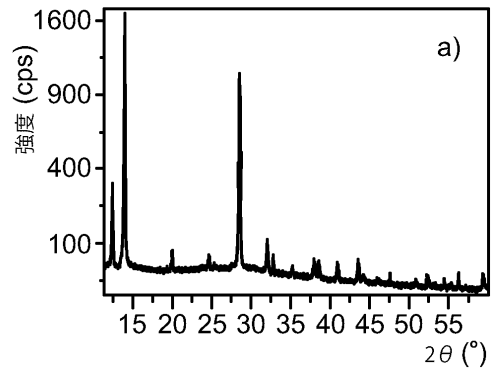
40

50

【 図 1 1 B 】

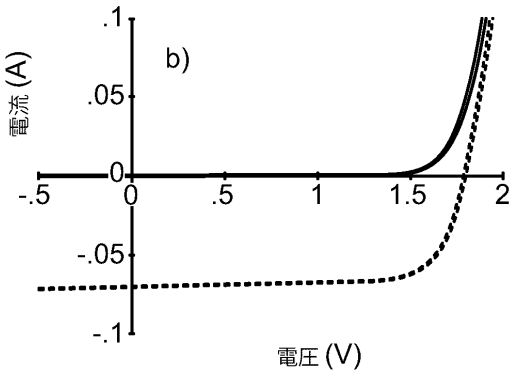


【 図 1 2 A 】

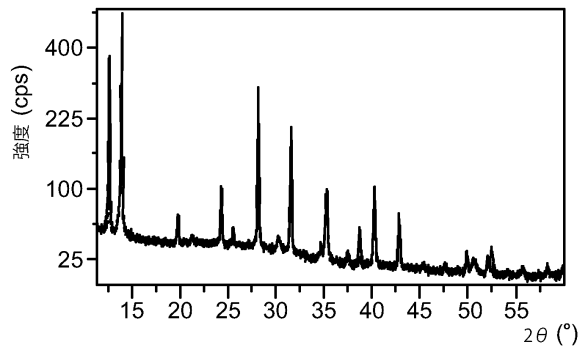


10

【 図 1 2 B 】



【 図 1 3 】



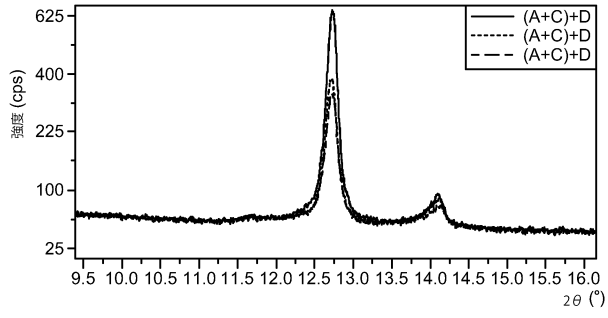
20

30

40

50

【 図 1 4 】



10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2023/050577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C23C14/06 C23C14/58 ADD.		
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) C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	IGUAL-MUÑOZ ANA M. ET AL: "Room-Temperature Vacuum Deposition of CsPbI ₂ Br Perovskite Films from Multiple Sources and Mixed Halide Precursors", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 32, no. 19, 15 September 2020 (2020-09-15), pages 8641-8652, XP093052905, US ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c03038 page 8642, right-hand column "schme 1"; page 8642 page 8648, right-hand column; figure 4a -----	1, 4-15, 20-24, 26-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"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 9 June 2023	Date of mailing of the international search report 10/08/2023	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schuhmacher, Jörg	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

1

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/GB2023/050577

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

10

20

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims;; it is covered by claims Nos.:
1, 4-15, 20-24, 26-29(all partially)

30

40

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1, 4-15, 20-24, 26-29(all partially)

Physical vapour deposition method for producing a mixed halide perovskite material using a first and second metal halide precursor perovskite and an inorganic halide precursor to form a wherein the perovskite material has formula (I): $A_aA'bA''cA'''dBxB^{1-x}(XyX'1-y)_3$

, wherein; A is a monovalent inorganic cation; A' is a first monovalent organic cation; A'' is a second monovalent organic cation; A''' is a third monovalent organic cation; wherein all A cations A, A', A'' and A''' are different from each other and;

B is a divalent metal cation; B' is a different divalent metal cation to B;

X is a halide anion; and X' is a different halide anion to X;

$$0 \leq a < 1$$

$$0 \leq b \leq 1$$

$$0 \leq c < 1$$

$$0 \leq d < 1$$

$$a+b+c+d=1$$

$$0 \leq x < 1$$

and $0 < y < 1$, characterized in that $a=1$ and $b=c=d=0$

2. claims: 1-24, 26-29(all partially)

Physical vapour deposition method for producing a mixed halide perovskite material using a first and second metal halide precursor perovskite and an inorganic halide precursor to form a wherein the perovskite material has formula (I): $A_aA'bA''cA'''dBxB^{1-x}(XyX'1-y)_3$

, wherein; A is a monovalent inorganic cation; A' is a first monovalent organic cation; A'' is a second monovalent organic cation; A''' is a third monovalent organic cation; wherein all A cations A, A', A'' and A''' are different from each other and;

B is a divalent metal cation; B' is a different divalent metal cation to B;

X is a halide anion; and X' is a different halide anion to X;

$$0 \leq a \leq 1$$

$$0 \leq b \leq 1$$

$$0 \leq c < 1$$

$$0 \leq d < 1$$

$$a+b+c+d=1$$

$$0 \leq x < 1$$

and $0 < y < 1$, characterized in that $0 < a < 1$

10

20

30

40

50

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

3. claims: 1-24, 26-29(all partially)

Physical vapour deposition method for producing a mixed halide perovskite material using a first and second metal halide precursor perovskite and an inorganic halide precursor to form a wherein the perovskite material has formula (I): $A_aA'bA''cA'''dBxB^{1-x}(XyX'1-y)_3$

wherein; A is a monovalent inorganic cation; A' is a first monovalent organic cation; A'' is a second monovalent organic cation; A''' is a third monovalent organic cation; wherein all A cations A, A', A'' and A''' are different from each other and;

B is a divalent metal cation; B' is a different divalent metal cation to B;

X is a halide anion; and X' is a different halide anion to X;

$$0 \leq a \leq 1$$

$$0 \leq b \leq 1$$

$$0 \leq c < 1$$

$$0 \leq d < 1$$

$$a+b+c+d=1$$

$$0 \leq x < 1$$

and $0 < y < 1$, characterized in that $a=c=d=0$ and $b=1$

4. claims: 25, 30

A method of making a multi-junction photovoltaic device comprising two or more subcells and a multi-junction photovoltaic device comprising two or more sub-cells

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/06 (2006.01)	C 2 3 C 14/06	K
C 2 3 C 14/24 (2006.01)	C 2 3 C 14/24	S
H 0 1 L 21/203 (2006.01)	H 0 1 L 21/203	

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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

ッド内

- (72)発明者 ボーモント, ニコラ
イギリス国 オーエックス5 1 キューユー オックスフォードシャー ヤーントン ミード・ロード
オックスフォード パイオニア パーク ユニット7 - 8 オックスフォード フォトボルテイクス
リミテッド内
- (72)発明者 ベスト, ジェームス
イギリス国 オーエックス5 1 キューユー オックスフォードシャー ヤーントン ミード・ロード
オックスフォード パイオニア パーク ユニット7 - 8 オックスフォード フォトボルテイクス
リミテッド内
- (72)発明者 ペレス, ローラ ミランダ
イギリス国 オーエックス5 1 キューユー オックスフォードシャー ヤーントン ミード・ロード
オックスフォード パイオニア パーク ユニット7 - 8 オックスフォード フォトボルテイクス
リミテッド内
- (72)発明者 ケース, クリストファー
イギリス国 オーエックス5 1 キューユー オックスフォードシャー ヤーントン ミード・ロード
オックスフォード パイオニア パーク ユニット7 - 8 オックスフォード フォトボルテイクス
リミテッド内
- F ターム (参考) 3K107 AA03
4K029 AA06 AA09 AA24 BA41 BD01 CA01 DB05 DB06 DB14 DB18
EA01 EA08 GA01 KA01
5F103 AA01 BB02 DD30 GG02 HH03 HH04 JJ01 JJ03 LL20 PP03
RR06
5F251 AA11 CB14 CB24 DA16 DA17 XA01 XA53 XA61