

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7010472号
(P7010472)

(45)発行日 令和4年1月26日(2022.1.26)

(24)登録日 令和4年1月17日(2022.1.17)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 F 7/24 (2006.01)

C 0 7 F 7/24

C S P

H 0 1 L 51/44 (2006.01)

H 0 1 L 31/04

1 1 2 Z

請求項の数 27 (全41頁)

(21)出願番号	特願2017-556460(P2017-556460)	(73)特許権者	504132272
(86)(22)出願日	平成28年12月16日(2016.12.16)		国立大学法人京都大学
(86)国際出願番号	PCT/JP2016/087529		京都府京都市左京区吉田本町3 6 番地 1
(87)国際公開番号	WO2017/104792	(74)代理人	110000796
(87)国際公開日	平成29年6月22日(2017.6.22)		特許業務法人三枝国際特許事務所
審査請求日	令和1年12月11日(2019.12.11)	(72)発明者	若宮 淳志
(31)優先権主張番号	特願2015-245525(P2015-245525)		京都府京都市左京区吉田本町3 6 番地 1
(32)優先日	平成27年12月16日(2015.12.16)		国立大学法人京都大学内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	廣瀬 由美
			京都府京都市左京区吉田本町3 6 番地 1
(31)優先権主張番号	特願2016-56324(P2016-56324)		国立大学法人京都大学内
(32)優先日	平成28年3月18日(2016.3.18)	(72)発明者	嶋▲崎▼ 愛
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		京都府京都市左京区吉田本町3 6 番地 1
			国立大学法人京都大学内
(出願人による申告) 平成2 7 年度国立研究開発法人		審査官	西澤 龍彦
最終頁に続く			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 錯体及びペロブスカイト材料、並びに該錯体若しくはペロブスカイト材料を用いたペロブスカイト型太陽電池

(57)【特許請求の範囲】

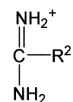
【請求項1】

一般式(1)：

$$R P b _ { n 1 } X _ { m 1 } \quad (1)$$

【式中、Rは

【化1】

(R²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を示す。Xは同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。n₁は0.8～1.2を示す。m₁は2.8～3.2を示す。]

で表される化合物、又は一般式(2)：

$$R _ 2 P b _ { n 2 } X _ { m 2 } \quad (2)$$
【式中、R及びXは前記に同じである。n₂は2.8～3.2を示す。m₂は7.7～8.3を示す。]

で表される化合物と、ジメチルホルムアミド分子とからなる、錯体。

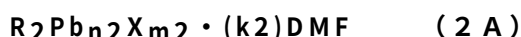
【請求項2】

一般式(1A)：

$$R P b _ { n 1 } X _ { m 1 } \cdot (k 1) D M F \quad (1 A)$$

〔式中、R、X、n1及びm1は前記に同じである。DMFはジメチルホルムアミドを示す。k1は0.8～2.2を示す。〕

、又は一般式(2A)：



〔式中、R、X、n2、m2及びDMFは前記に同じである。k2は1.8～2.2を示す。〕で表される錯体である、請求項1に記載の錯体。

【請求項3】

前記Xがヨウ素原子である、請求項1又は2に記載の錯体。

【請求項4】

針状結晶である、請求項1～3のいずれかに記載の錯体。

10

【請求項5】

ペロブスカイト前駆体である、請求項1～4のいずれかに記載の錯体。

【請求項6】

一般式(1)：



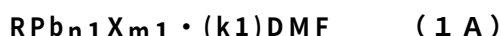
〔式中、Rは $R^1NH_3^+$ (R^1 は1価の置換若しくは非置換炭化水素基を示す。)で表されるカチオンを示す。Xは同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。n1は0.8～1.2を示す。m1は2.8～3.2を示す。〕

で表される化合物と、ジメチルホルムアミド分子とからなる錯体からなり、P21/cの単斜晶の結晶構造を有する、結晶。

20

【請求項7】

前記錯体が、一般式(1A)：



〔式中、R、X、n1及びm1は前記に同じである。DMFはジメチルホルムアミドを示す。k1は0.8～2.2を示す。〕

で表される錯体である、請求項6に記載の結晶。

【請求項8】

前記Xがヨウ素原子である、請求項6又は7に記載の結晶。

【請求項9】

針状結晶である、請求項6～8のいずれかに記載の結晶。

30

【請求項10】

ペロブスカイト前駆体である、請求項6～9のいずれかに記載の結晶。

【請求項11】

請求項1～5のいずれかに記載の錯体又は請求項6～10のいずれかに記載の結晶の製造方法であって、

一般式(3)：



〔式中、Xは前記に同じである。〕

で表される化合物と、

一般式(4)：

40



〔式中、R及びXは前記に同じである。〕

で表される化合物とを、ジメチルホルムアミドを含む第1有機溶媒に溶解させる工程を備える、製造方法。

【請求項12】

前記第1有機溶媒が、さらに、ジメチルスルホキシドを含み、且つ、ジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドの含有量の比が、ジメチルホルムアミド／ジメチルスルホキシド＝4.0以上／1.0(モル比)である、請求項11に記載の製造方法。

【請求項13】

前記溶解工程の後、第2有機溶媒を添加する工程

50

を備える、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の製造方法。

【請求項 1 4】

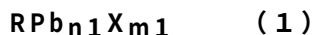
前記第 1 有機溶媒の使用量と、前記第 2 有機溶媒の添加量との比が、第 2 有機溶媒／第 1 有機溶媒＝0.05～2.0／1.0（体積比）である、請求項 1 3 に記載の製造方法。

【請求項 1 5】

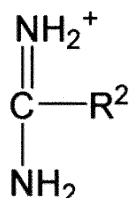
請求項 1～5 のいずれかに記載の錯体又は請求項 6～1 0 のいずれかに記載の結晶からなる膜。

【請求項 1 6】

一般式（1）：



〔式中、Rは R^1NH_3^+ （ R^1 は1価の置換若しくは非置換炭化水素基を示す。）又は〔化 2〕



（ R^2 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を示す。Xは同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。 $n1$ は0.8～1.2を示す。 $m1$ は2.8～3.2を示す。]

で表される化合物、又は一般式（2）：



〔式中、R及びXは前記に同じである。 $n2$ は2.8～3.2を示す。 $m2$ は7.7～8.3を示す。]

で表される化合物と、溶媒分子とで構成される錯体からなり、

針状微結晶が略並行に配向しており、膜厚が100～1000nmの範囲内であり、且つ、走査型電子顕微鏡により測定した表面の平坦性が、水平方向500nm×500nmの範囲において高低差が50nm以下である、ペロブスカイト前駆体である前記錯体からなる膜。

【請求項 1 7】

請求項 1 5 又は 1 6 に記載の膜の製造方法であって、

一般式（3）：



〔式中、Xは前記に同じである。〕

で表される化合物と、

一般式（4）：

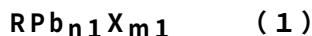


〔式中、R及びXは前記に同じである。〕

で表される化合物とを、第 3 有機溶媒に溶解させた後に基板上に塗布し、その後、第 4 有機溶媒を滴下する工程を含む、製造方法。

【請求項 1 8】

一般式（1）：



〔式中、Rは、

10

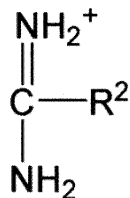
20

30

40

50

【化 3】



(R^2 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を示す。 X は同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。 n_1 は0.8～1.2を示す。 m_1 は2.8～3.2を示す。]

、又は一般式(2)：



[式中、 R 及び X は前記に同じである。 n_2 は2.8～3.2を示す。 m_2 は7.7～8.3を示す。]

で表され、且つ、

一般式(3)：



[式中、 X は前記に同じである。]

で表されるハロゲン化鉛を実質的に含まない、ペロブスカイト材料。

【請求項 19】

走査型電子顕微鏡で表面観察したとき、主成分が10nm以上のグレインで構成されている、請求項18に記載のペロブスカイト材料。

【請求項 20】

請求項1～5のいずれかに記載の錯体又は請求項6～10のいずれかに記載の結晶を加熱する工程を含む、ペロブスカイト材料の製造方法。

【請求項 21】

一般式(3)：



[式中、 X は前記に同じである。]

で表される化合物と、

一般式(4)：



[式中、 R 及び X は前記に同じである。]

で表される化合物とを、第3有機溶媒に溶解させた後に加熱処理する工程を備える、請求項18又は19に記載のペロブスカイト材料の製造方法。

【請求項 22】

請求項1～5のいずれかに記載の錯体、請求項6～10のいずれかに記載の結晶、請求項15若しくは16に記載の膜、又は請求項18若しくは19に記載のペロブスカイト材料から形成されたペロブスカイト層。

【請求項 23】

針状微結晶が略並行に配向しており、膜厚が200～500nmの範囲内であり、且つ、走査型電子顕微鏡により測定した表面の平坦性が、水平方向500nm×500nmの範囲において高低差が50nm以下である、請求項22に記載のペロブスカイト層。

【請求項 24】

請求項1～5のいずれかに記載の錯体又は請求項6～10のいずれかに記載の結晶から形成されたペロブスカイト層の製造方法であって、前記錯体又は前記結晶を第3有機溶媒に溶解させ、次いで、得られた溶液を基板上に塗布し、その後、当該溶液に第4有機溶媒を滴下し、さらに加熱する工程を備える、製造方法。

【請求項 25】

10

20

30

40

50

請求項 15 又は 16 に記載の膜から形成されたペロブスカイト層の製造方法であって、前記膜を加熱する工程を備える、製造方法。

【請求項 26】

請求項 18 又は 19 に記載のペロブスカイト材料からなる、ペロブスカイト層の製造方法であって、

一般式 (3) :

PbX_2

[式中、Xは前記に同じである。]

で表される化合物と、

一般式 (4) :

RX

[式中、R及びXは前記に同じである。]

で表される化合物とを、第3有機溶媒に溶解させた後に基板上に塗布し、その後、第4有機溶媒を滴下した後に加熱処理する工程を備える、製造方法。

【請求項 27】

請求項 22 又は 23 に記載のペロブスカイト層を備える、ペロブスカイト型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、錯体及びペロブスカイト材料、並びに該錯体若しくはペロブスカイト材料を用いたペロブスカイト型太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、クリーンエネルギーとして、太陽光発電が注目を浴びており、太陽電池の開発が進んでいる。その一つとして、低コストで製造可能な次世代型の太陽電池として、ペロブスカイト材料を光吸収層に用いた太陽電池が急速に注目を集めている。例えば、非特許文献 1 では、ペロブスカイト材料を光吸収層に用いた溶液型の太陽電池が報告されている。また、非特許文献 2 には、固体型のペロブスカイト型太陽電池が高効率を示すことも報告されている。

【0003】

ペロブスカイト型太陽電池における光吸収層であるペロブスカイト層の形成方法としては、溶液法（例えば、非特許文献 3 及び 4）、蒸着法（例えば、非特許文献 5）、及び溶液・蒸気法（例えば、非特許文献 6）の大きく三つの方法が知られている。溶液法では、 PbI_2 と CH_3NH_3I （以下、「MAI」と言うこともある）とを1: 1~3（モル比）で混合した溶液をスピコートし、その上からトルエン等の有機溶媒を滴下して加熱する一液法（例えば、非特許文献 3）と、 PbI_2 をスピコートした後に加熱し、次いで、 CH_3NH_3I の溶液に浸漬する二段階法（例えば、非特許文献 4）とが知られている。

【0004】

特に溶液法は、印刷法に応用することが可能であるため、高効率のペロブスカイト型太陽電池をより低いコストで製造できることが期待されている。なかでも、一液法を採用することで、より平坦なペロブスカイト層（光吸収層）を形成することができ、太陽電池特性も向上させることができることから、世界中で実用化にむけた研究開発が行われている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【文献】 Journal of the American Chemical Society, 2009, 131, 6050-6051.
Science, 2012, 388, 643-647.
Nature Photonics, 2013, 7, 486-491.

10

20

30

40

50

Nature, 2013, 499, 316-319.

Nature, 2013, 501, 395-398.

Journal of the American Chemical Society, 2014, 136, 622.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来の一液法を採用する場合、従来一般的な手法では、 PbCl_2 と MAI とを1:3の比率（モル比）で用いて $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ のペロブスカイト材料を得る際の材料利用効率が十分とは言えず、層内に不純物（ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 、 PbCl_2 等）が残存する。また、用いる PbI_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ との量論比が1:3（1: > 1）等のように、生成するペロブスカイト材料における比率（1:1）と異なる条件を用いる必要がある。これらの問題点を有する場合はいずれも、生成したペロブスカイト層の材料純度が低くなり、太陽電池特性の再現性にも乏しい。また、従来の一液法を採用する場合、太陽電池特性を測定する際のヒステリシスが大きく、太陽電池特性を正確に評価することが困難である上に劣化しやすい。また、光電変換効率を含む太陽電池特性の再現性にも乏しく、その値も十分とは言えなかった。

【0007】

このため、本発明は、ペロブスカイト層に使用した際に、ヒステリシスを小さくし、太陽電池特性を向上させることができるペロブスカイト前駆体（錯体）を再現性よく提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意研究を行った結果、所定の組成を有する化合物とジメチルホルムアミド分子との錯体を用いてペロブスカイト層を形成した際に、ヒステリシスを小さくし、再現性よく太陽電池特性を向上させることができることを見出した。また、本発明者らは、針状微結晶からなる錯体が所定の配向性を有するペロブスカイト前駆体からなる膜や、ハロゲン化鉛を実質的に含まないペロブスカイト材料を用いることで、良好なエネルギー変換効率（PCE）及び内部量子効率（IQE）が得られることも見出した。本発明者らは、このような知見に基づき、さらに研究を重ね、本発明を完成した。すなわち、本発明は、以下の構成を包含する。

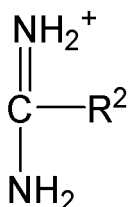
項1. 一般式（1）：

$\text{RPb}_{n1}\text{X}_{m1}$ （1）

【式中、Rは R^1NH_3^+ （ R^1 は1価の置換若しくは非置換炭化水素基を示す。）又は

【0009】

【化1】



【0010】

（ R^2 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を示す。Xは同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。 $n1$ は0.8～1.2を示す。 $m1$ は2.8～3.2を示す。]

で表される化合物、又は一般式（2）：

$\text{R}_2\text{Pb}_{n2}\text{X}_{m2}$ （2）

【式中、R及びXは前記に同じである。 $n2$ は2.8～3.2を示す。 $m2$ は7.7～8.3を示す。]

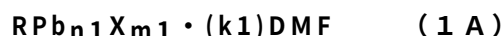
で表される化合物と、とからなる錯体。

項 1 - 1 . 前記 R^1 が置換若しくは非置換アルキル基である、項 1 に記載の錯体。

項 1 - 2 . 前記 R^2 が水素原子又は置換若しくは非置換アルキル基である、項 1 又は 1 - 1 に記載の錯体。

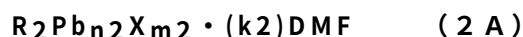
項 1 - 3 . 前記 R^2 が炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である、項 1 ~ 1 - 2 のいずれかに記載の錯体。

項 2 . 一般式 (1 A) :



[式中、R、X、 $n1$ 及び $m1$ は前記に同じである。DMFはジメチルホルムアミドを示す。 $k1$ は0.8~2.2を示す。]

、又は一般式 (2 A) :



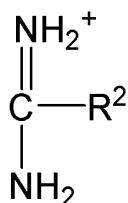
[式中、R、X、 $n2$ 、 $m2$ 及びDMFは前記に同じである。 $k2$ は1.8~2.2を示す。]

で表される錯体である、項 1 ~ 1 - 3 のいずれかに記載の錯体。

項 2 - 1 . 前記 R が $CH_3NH_3^+$ 又は

【 0 0 1 1 】

【化 2】



【 0 0 1 2 】

(R^2 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、項 1 ~ 2 のいずれかに記載の錯体。

項 3 . 前記 X がヨウ素原子である、項 1 ~ 2 - 1 のいずれかに記載の錯体。

項 4 . 針状結晶である、項 1 ~ 3 のいずれかに記載の錯体。

項 5 . ペロブスカイト前駆体である、項 1 ~ 4 のいずれかに記載の錯体。

項 6 . 項 1 ~ 5 のいずれかに記載の錯体の製造方法であって、

一般式 (3) :



[式中、Xは前記に同じである。]

で表される化合物と、

一般式 (4) :



[式中、R及びXは前記に同じである。]

で表される化合物とを、ジメチルホルムアミドを含む第1有機溶媒に溶解させる工程を備える、製造方法。

項 7 . 前記第1有機溶媒が、さらに、ジメチルスルホキシドを含み、且つ、ジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドの含有量の比が、ジメチルホルムアミド／ジメチルスルホキシド = 4.0 以上／1.0 (モル比) である、項 6 に記載の製造方法。

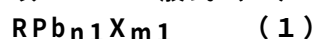
項 8 . 前記溶解工程の後、第2有機溶媒を添加する工程を備える、項 6 又は 7 に記載の製造方法。

項 8 - 1 . 前記第2有機溶媒が貧溶媒である、項 8 に記載の製造方法。

項 9 . 前記第1有機溶媒の使用量と、前記第2有機溶媒の添加量との比が、第2有機溶媒／第1有機溶媒 = 0.05 ~ 2.0 / 1.0 (体積比) である、項 8 又は 8 - 1 に記載の製造方法。

項 10 . 項 1 ~ 5 のいずれかに記載の錯体からなる膜。

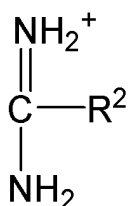
項 11 . 一般式 (1) :



〔式中、Rは $R^1NH_3^+$ (R^1 は1価の置換若しくは非置換炭化水素基を示す。)又は

【0013】

〔化3〕



10

【0014】

(R^2 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を示す。Xは同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。 n_1 は0.8～1.2を示す。 m_1 は2.8～3.2を示す。]

で表される化合物、又は一般式(2)：



〔式中、R及びXは前記に同じである。 n_2 は2.8～3.2を示す。 m_2 は7.7～8.3を示す。]

で表される化合物と、溶媒分子とで構成される錯体からなり、

針状微結晶が略並行に配向しており、膜厚が100～1000nmの範囲内であり、且つ、走査型電子顕微鏡により測定した表面の平坦性が、水平方向500nm×500nmの範囲において

20

高低差が50nm以下である、ペロブスカイト前駆体からなる膜。

項12．項10又は11に記載の膜の製造方法であって、

一般式(3)：



〔式中、Xは前記に同じである。]

で表される化合物と、

一般式(4)：



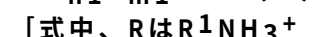
〔式中、R及びXは前記に同じである。]

で表される化合物とを、第3有機溶媒に溶解させた後に基板上に塗布し、その後、当該溶

30

液に第4有機溶媒を滴下する工程を含む、製造方法。

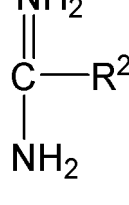
項13．一般式(1)：



〔式中、Rは $R^1NH_3^+$ (R^1 は1価の置換若しくは非置換炭化水素基を示す。)又は

【0015】

〔化4〕



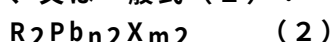
40

【0016】

(R^2 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を示す。Xは同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。 n_1 は0.8～1.2を示す。 m_1 は2.8～3.2を示す。]

、又は一般式(2)：



〔式中、R及びXは前記に同じである。 n_2 は2.8～3.2を示す。 m_2 は7.7～8.3を示す。]

50

で表され、且つ、

一般式（３）：



〔式中、Xは前記に同じである。〕

で表されるハロゲン化鉛を実質的に含まない、ペロブスカイト材料。

項１４．走査型電子顕微鏡で表面観察したとき、主成分が10nm以上のグレインで構成されている、項１３に記載のペロブスカイト材料。

項１５．項１～５のいずれかに記載の錯体を加熱する工程を含む、ペロブスカイト材料の製造方法。

項１６．一般式（３）：



〔式中、Xは前記に同じである。〕

で表される化合物と、

一般式（４）：



〔式中、R及びXは前記に同じである。〕

で表される化合物とを、第3有機溶媒に溶解させた後に加熱処理する工程

を備える、項１３又は１４に記載のペロブスカイト材料の製造方法。

項１６－１．前記加熱処理がアニール処理である、項１５に記載の製造方法。

項１７．項１～５のいずれかに記載の錯体、項１０若しくは１１に記載の膜、又は項１２若しくは１３に記載のペロブスカイト材料を用いたペロブスカイト層。

項１８．針状微結晶が略並行に配向しており、膜厚が200～500nmの範囲内であり、且つ、走査型電子顕微鏡により測定した表面の平坦性が、水平方向500nm×500nmの範囲において高低差が50nm以下である、項１７に記載のペロブスカイト層。

項１９．項１～５のいずれかに記載の錯体を用いたペロブスカイト層の製造方法であって、前記錯体を第3有機溶媒に溶解させ、次いで、得られた溶液を基板上に塗布し、その後、当該溶液に第4有機溶媒を滴下し、さらに加熱する工程を備える、製造方法。

項２０．項１０又は１１に記載の膜を用いたペロブスカイト層の製造方法であって、前記膜を加熱する工程

を備える、製造方法。

項２１．項１２又は１３に記載のペロブスカイト材料を用いたペロブスカイト層の製造方法であって、

一般式（３）：



〔式中、Xは前記に同じである。〕

で表される化合物と、

一般式（４）：



〔式中、R及びXは前記に同じである。〕

で表される化合物とを、第3有機溶媒に溶解させた後に基板上に塗布し、その後、当該溶液に第4有機溶媒を滴下した後に加熱処理する工程を備える、製造方法。

項２１－１．前記加熱処理がアニール処理である、項１９～２１のいずれかに記載の製造方法。

項２１－２．前記第4有機溶媒が貧溶媒である、項２１又は２１－１に記載の製造方法。

項２１－３．前記貧溶媒が、芳香族炭化水素である、項２１－２に記載の製造方法。

項２２．項１～５のいずれかに記載の錯体、請求項１０若しくは１１に記載の膜、又は請求項１２若しくは１３に記載のペロブスカイト材料を用いたペロブスカイト型太陽電池。

項２３．項１７又は１８に記載のペロブスカイト層を備える、ペロブスカイト型太陽電池。

10

20

30

40

50

項 2 4 . 20%以上のエネルギー変換効率 (PCE) を有している、項 2 2 又は 2 3 に記載のペロブスカイト型太陽電池。

項 2 5 . 90%以上の内部量子効率 (IQE) を有している、項 2 2 ~ 2 4 のいずれかに記載のペロブスカイト型太陽電池。

【発明の効果】

【0017】

本発明の錯体は、高純度のペロブスカイト材料を得ることができ、また、ペロブスカイト層に使用した際に、ヒステリシスを小さくし、再現性よく太陽電池特性を向上させることができる。なお、本発明の錯体のうち一部の錯体は、ペロブスカイト材料へ変換する際の各構成成分の量論比を正確に合わせることも容易である。

【0018】

また、本発明によれば、針状微結晶からなる錯体が所定の配向性を有するペロブスカイト前駆体からなる膜や、ハロゲン化鉛を実質的に含まないペロブスカイト材料を使用することにより、良好なエネルギー変換効率 (PCE) 及び内部量子効率 (IQE) を奏するペロブスカイト型太陽電池を提供することも可能である。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図 1】 実施例 1 で得た $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 錯体の ICP Mass の結果である。

【図 2】 実施例 1 で得た $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 錯体の X 線結晶構造である。

【図 3】 実施例 1 で得た $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 錯体の TGA 測定の結果である。

【図 4】 実施例 2 で得た $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$ 錯体の ICP Mass の結果である。

【図 5】 実施例 2 で得た $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$ 錯体の X 線結晶構造である。

【図 6】 実施例 2 で得た $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$ 錯体の TGA 測定の結果である。

【図 7】 比較例 1 で得た $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ 錯体の X 線結晶構造である。

【図 8】 比較例 1 で得た $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ 錯体の TGA 測定の結果である。

【図 9】 実施例 3 で得た $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ 錯体の X 線結晶構造である。

【図 10】 実施例 3 で得た $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ 錯体の TGA 測定の結果である。

【図 11】 実施例 5 で得たアニール前の透明膜及びアニール後の黒色膜の X 線回折スペクトルである。実施例 1 及び 3 の単結晶 X 線構造解析データから予測される $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 及び $\text{MA}_2\text{Pb}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ の XRD スペクトルも示す。

【図 12】 実施例 6 で得た膜 (アニール処理前後) の X 線回折スペクトルである。

【図 13】 実施例 7 で得た膜 (アニール後) の断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である。

【図 14】 実施例 7 で得たペロブスカイト膜及び参考例 2 で得た透明膜において走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いてペロブスカイト材料を表面観察したときの SEM 像である。

【図 15】 参考例 2 で得た膜 (アニール後) の断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である。

【図 16】 実施例 8 の膜の平面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である。

【図 17】 実施例 8 の膜の断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である。

【図 18】 実施例 8 の膜における錯体の配向性をリートベルト解析 (RIETAN-FP) を用いたシミュレーションによって評価した結果を示す。

【図 19】 参考例 3 の膜の平面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である。

【図 20】 実施例 9 において、前駆体溶液 (1) を用いて得たペロブスカイト型太陽電池の太陽電池特性の結果である。

【図 21】 実施例 9 において、前駆体溶液 (2) を用いて得たペロブスカイト型太陽電池の太陽電池特性の結果である。

【図 22】 実施例 9 において、前駆体溶液 (3) を用いて得たペロブスカイト型太陽電池の太陽電池特性の結果である。

【図 23】 実施例 10 におけるエネルギー変換効率 (PCE) の測定結果を示す図である。

【図 24】 実施例 10 における内部量子効率 (IQE) の測定結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本明細書において、「1価の炭化水素基」としては、例えば、アルキル基、アリール基又はアラルキル基等が挙げられる。

【0021】

本明細書において、「アルキル基」としては、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としては、例えば、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、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0022】

本明細書において、「アリール基」としては、炭素数6~20のアリール基が好ましい。アリール基の具体例としては、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、ピフェニレニル基、ナфтаセニル基、ピレニル基等が挙げられる。

【0023】

本明細書において、「アラルキル基」としては、炭素数7~20のアラルキル基が好ましい。該アラルキル基の具体例としては、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等が挙げられる。

【0024】

本明細書において、「アルキル基」、「アリール基」及び「アラルキル基」は、置換基を有していてもよい。「置換基」としては、例えば、上記1価の炭化水素基、ハロゲン原子、 $-OR^{1a}$ (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、オキソ基等が挙げられる。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。

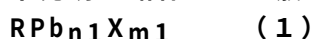
【0025】

本明細書において、「ハロゲン原子」としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0026】

1. 錯体

本発明の錯体は、一般式(1)：



〔式中、Rは $R^1NH_3^+$ (R^1 は1価の置換若しくは非置換炭化水素基を示す。)又は

【0027】

10

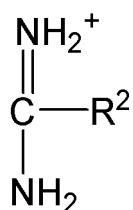
20

30

40

50

【化5】



【0028】

(R²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を示す。Xは同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。n₁は0.8～1.2を示す。m₁は2.8～3.2を示す。]

で表される化合物、又は一般式(2)：



[式中、R及びXは前記に同じである。n₂は2.8～3.2を示す。m₂は7.7～8.3を示す。]

で表される化合物と、ジメチルホルムアミド分子とからなる錯体である。

【0029】

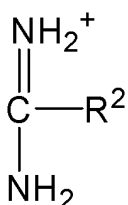
このような構成を有するため、従来の溶液法に準じて、本発明の錯体の溶液を塗布(例えばスピコート)し、その上からトルエン等の有機溶媒を滴下して加熱することで、ペロブスカイト型太陽電池用のペロブスカイト層を形成することができる。この際、本発明の錯体は、DMSO等の有機溶媒に溶解しやすいことから、本発明の錯体の溶液を作製する際の攪拌時間を短くすることができる。また、これらの錯体を原料に用いることで、高純度のペロブスカイト材料を得ることが可能である。また、このようなペロブスカイト層を備えるペロブスカイト型太陽電池は、従来と比較してヒステリシスを小さくできるために太陽電池特性を正確に評価でき、さらに劣化を抑制することができるうえに、太陽電池特性(特に光電変換効率)も再現性よく向上させることができる。なお、一般式(1)で表される化合物と、ジメチルホルムアミド分子とからなる錯体は、RとPbのモル比が1: n₁であり、この錯体を原料として得られるペロブスカイト材料もRとPbのモル比が1: n₁であるため同一である。このため、一般式(1)で表される錯体は、ペロブスカイト材料へ変換する際の各構成成分の量論比を正確に合わせやすい。

【0030】

一般式(1)及び(2)において、RはR¹NH₃⁺又は

【0031】

【化6】



【0032】

(R²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。R¹及びR²で示される1価の炭化水素基としては、本発明の錯体を用いたペロブスカイト材料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、R¹及びR²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

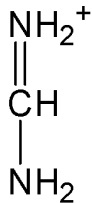
がさらに好ましい。特に、メチル基が最も好ましい。

【0033】

上記 R^1 及び R^2 としては、本発明の錯体を用いたペロブスカイト材料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^1 はメチル基が好ましく、 R^2 は水素原子が好ましい。つまり、 R としては、 $CH_3NH_3^+$ 又は

【0034】

【化7】



10

【0035】

であることが好ましい。

【0036】

一般式（1）及び（2）において、Pbは、本発明の錯体を原料としてペロブスカイト材料を得た際にBサイトを構成するPbカチオンを意味する。

20

【0037】

一般式（1）及び（2）において、Xで示されるハロゲン原子としては、光吸収領域をより長波長化しより高い短絡電流密度を得るとともに、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、ヨウ素原子、臭素原子が好ましい。特に、全てがヨウ素原子であることが好ましい。

【0038】

一般式（1）において、 n_1 は0.8～1.2であり、ペロブスカイト材料を作製しやすく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、0.9～1.1が好ましい。

【0039】

一般式（1）において、 m_1 は2.8～3.2であり、ペロブスカイト材料を作製しやすく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、2.9～3.1が好ましい。

30

【0040】

一般式（2）において、 n_2 は2.8～3.2であり、ペロブスカイト材料を作製しやすく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、2.9～3.1が好ましい。

【0041】

一般式（2）において、 m_2 は7.7～8.3であり、ペロブスカイト材料を作製しやすくペロブスカイト材料を作製しやすく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、7.8～8.2が好ましい。

40

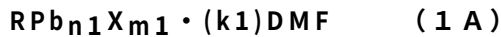
【0042】

このような条件を満たす一般式（1）又は一般式（2）で表される化合物としては、例えば、 $CH_3NH_3PbI_3$ （以下、「 $MAPbI_3$ 」と言うこともある）、 $CH(NH_2)_2PbI_3$ （以下、「 $FAPbI_3$ 」と言うこともある）、 $(CH_3NH_3)_2Pb_3I_8$ （以下、「 $MA_2Pb_3I_8$ 」と言うこともある）等が好適に使用できる。

【0043】

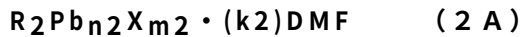
また、本発明の錯体中に含まれるジメチルホルムアミド分子の数は特に制限されない。例えば、1分子のみ有していてもよいし、2分子以上有していてもよい。このような本発明の錯体は、一般式（1A）：

50



[式中、R、X、 $n1$ 及び $m1$ は前記に同じである。DMFはジメチルホルムアミドを示す。 $k1$ は0.8～2.2を示す。]

、又は一般式(2A)：



[式中、R、X、 $n2$ 、 $m2$ 及びDMFは前記に同じである。 $k2$ は1.8～2.2を示す。]

で表される錯体が好ましい。

【0044】

一般式(1A)において、 $k1$ は0.8～2.2であり、ペロブスカイト材料を作製しやすく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、0.9～2.1が好ましい。

【0045】

一般式(1)において、 $k2$ は1.8～2.2であり、ペロブスカイト材料を作製しやすく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、1.9～2.1が好ましい。

【0046】

このような本発明の錯体としては、例えば、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{DMF}$ (以下、「 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 」と言うこともある)、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$ (以下、「 $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$ 」と言うこともある)、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ (以下、「 $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ 」言うこともある)等が好適に使用できる。

【0047】

上記のような条件を満たす本発明の錯体は、針状の微結晶として得られやすい。この針状の微結晶は、幅(直径)が10～100nm(特に20～80nm)、長さが100～1000nm(特に200～800nm)が好ましい。この本発明の錯体は、基板上に膜として形成した場合には基板に対して水平方向に配向し、略平坦な膜が得られ得る。なお、本発明において、「略平坦な膜」とは、後述のように、走査型電子顕微鏡で測定した表面の平坦性が、水平方向500nm×500nmの範囲において、高低差が50nm以下であることを意味する。

【0048】

上記のような条件を満たす本発明の錯体は、配位結合しているジメチルホルムアミド分子が脱離することにより、ペロブスカイト材料を得ることができる。つまり、本発明の錯体は、ペロブスカイト前駆体として使用され得る。また、これらの錯体は実施例で示したように元素純度が高いペロブスカイト材料の前駆体として用いることができ、これにより、より高純度のペロブスカイト材料を得ることができる。また、一般式(1A)で表される錯体は、RとPbのモル比が1: $n1$ であり、この錯体を原料として得られるペロブスカイト材料もRとPbのモル比が1: $n1$ であるため同一である。このため、一般式(1A)で表される錯体は、ペロブスカイト材料へ変換する際の各構成成分の量論比を正確に合わせやすい。

【0049】

2. 錯体の製造方法

本発明の錯体の製造方法は、特に制限はなく、例えば、一般式(3)：



[式中、Xは前記に同じである。]

で表される化合物と、一般式(4)：



[式中、R及びXは前記に同じである。]

で表される化合物とを、ジメチルホルムアミドを含む第1有機溶媒に溶解させる工程を備える製造方法により得ることができる。

【0050】

一般式(3)及び(4)において、R及びXは前記に同じである。好ましい具体例も同様である。

【0051】

一般式(3)で表される化合物としては、例えば、 PbI_2 等を好適に使用できる。また、一般式(4)で表される化合物としては、例えば、 CH_3NH_3I 、 $CH(NH_2)_2I$ 等が好適に使用できる。

【0052】

一般式(4)で表される化合物の添加量は、特に制限はなく、本発明の錯体が得られやすい観点から、一般式(3)で表される化合物1モルに対して、0.5～2.0モルが好ましく、0.8～1.3モルがより好ましい。

【0053】

本発明の錯体は、上記のとおり、所定の組成を有する化合物とジメチルホルムアミド分子とからなる錯体であるため、第1有機溶媒は、ジメチルホルムアミド(DMF)を含んでいる。第1有機溶媒は、ジメチルホルムアミドのみで構成することもできるし、ジメチルホルムアミドと他の有機溶媒とで構成することもできる。この際使用し得る他の有機溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド(DMSO)、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。なかでも、本発明の錯体が得られやすい観点から、DMSOが好ましい。

【0054】

第1有機溶媒が、ジメチルホルムアミドと他の有機溶媒とで構成されている場合、ジメチルホルムアミド及び他の有機溶媒(DMSO等)の含有量の比は、本発明の錯体が得られやすい観点から、ジメチルホルムアミド/他の有機溶媒(DMSO等)=4.0以上/1.0(モル比)が好ましく、5.0～10.0/1.0(モル比)がより好ましい。

【0055】

一般式(3)で表される化合物と一般式(4)で表される化合物とを、第1有機溶媒に溶解させる際には、各化合物の濃度は、本発明の錯体が得られやすい観点から、一般式(3)で表される化合物の濃度が0.5～3.0モル/Lが好ましく、0.8～2.0モル/Lがより好ましい。また、一般式(4)で表される化合物の濃度が0.5～3.0モル/Lが好ましく、0.8～2.0モル/Lがより好ましい。なお、後に加熱する場合には、各化合物の濃度が若干高くなってもよい。

【0056】

本発明では、ペロブスカイト膜生成の中間体として本錯体を生成させる際には、成膜過程において、上記の溶液に対して第2有機溶媒を添加することもできる。これにより、第2有機溶媒が拡散して小さく(直径が10～100nm程度、長さが100～1000nm程度)針状の結晶からなる本発明の錯体が生成され、溶液にかかる応力などの効果によって、得られた錯体を基板上に膜として形成した場合に水平方向に配向し、略平坦な膜が得られやすくなる。一方、第2有機溶媒を添加しない場合は、中間体として生成する針状の結晶のサイズが大きく(直径が200nm以上、長さが1500nm以上)水平方向に配位しないために略平坦な膜が得られにくい。

【0057】

第2有機溶媒としては、第2有機溶媒が十分に拡散して本発明の錯体を得やすい観点から、貧溶媒が好ましく、具体的には、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；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)；ピリジン；アセトニトリル等が挙げられる。これら第2有機溶媒は、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。なかでも、本発明の錯体が得られやすい観点から、芳香族炭化水素が好ましく、トルエンがより好ましい。

【0058】

第2有機溶媒の添加量は、特に制限されず、第2有機溶媒が十分に拡散して本発明の錯体を得やすい観点から、第1有機溶媒の使用量と、第2有機溶媒の添加量との比が、第2有機溶媒/第1有機溶媒=0.05～2.0/1.0(体積比)が好ましく、0.1～1.3/1.0(体積比)がより好ましい。

【0059】

第2有機溶媒を添加する場合、第2有機溶媒が十分に拡散して本発明の錯体を単離しやすいという観点からは、その後長時間放置することが好ましい。例えば、5～100時間程度、特に10～50時間程度放置することが好ましい。一方、本錯体を成膜過程で生成させ、平坦性が高く緻密なペロブスカイト膜の中間体として用いる場合は、溶媒の乾燥の制御という観点から、第2有機溶媒の添加を短時間でいき、その後速やかにアニール過程へと移行することが好ましい。例えば、第1有機溶媒の溶液をスピンコートなどにより成膜する過程で、終了の1～5秒で第2有機溶媒を滴下し、その後10秒以内にアニール過程へと移行することが好ましい。

【0060】

また、本発明では、上記の溶液を加熱することもできる。つまり、一般式(3)で表される化合物と一般式(4)で表される化合物とを、第1有機溶媒に溶解させた後に加熱することもできるし、一般式(3)で表される化合物と一般式(4)で表される化合物とを、第1有機溶媒に溶解させた後に第2有機溶媒を添加し、その後加熱することもできる。

【0061】

加熱温度は特に制限されず、本発明の錯体を得やすい観点から、30～100℃が好ましく、40～80℃がより好ましい。

【0062】

このようにして、本発明の錯体を得ることができる。なお、一般式(3)で表される化合物と一般式(4)で表される化合物とを、ジメチルホルムアミドのみから構成される第1有機溶媒に溶解させた後に第2有機溶媒を添加した場合には、一般式(1A)で表される錯体が生成されやすく、一般式(3)で表される化合物と一般式(4)で表される化合物とを、ジメチルホルムアミドと他の有機溶媒とから構成される第1有機溶媒に溶解させた後に加熱した場合には、一般式(2A)で表される錯体が生成されやすい。

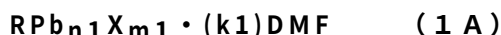
【0063】

3. 錯体からなる膜

本発明の錯体からなる膜は、針状の結晶である錯体が略水平方向に配位するため非常に平坦な層とすることができ、この膜から生成したペロブスカイト層を、元素純度の高いペロブスカイト材料からなる層としつつ、ペロブスカイト型太陽電池に使用した場合にエネルギー変換効率(PCE)及び内部量子効率(IQE)を向上させることも可能である。なお、本発明において、「略水平な膜」とは、本発明の錯体からなる膜の表面と、前記針状の結晶の中心線とのなす角が0～10°(特に0～5°)であることを意味する。

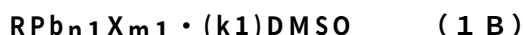
【0064】

この際、使用する錯体としては、上記した本発明の錯体のみに限定されない。具体的には、上記一般式(1)又は上記一般式(2)で表される化合物と、溶媒分子とで構成される錯体を使用できる。溶媒分子としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を使用することができる。このような錯体としては、一般式(1A)：



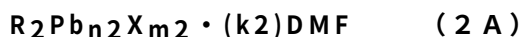
[式中、R、X、n1、m1、k1及びDMFは前記に同じである。]

、一般式(1B)：



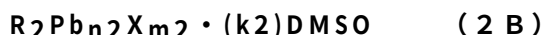
[式中、R、X、n1、m1及びk1は前記に同じである。DMSOはジメチルスルホキシドを示す。]

、一般式(2A)：



[式中、R、X、n2、m2、k2及びDMFは前記に同じである。]

、又は一般式(2B)：



[式中、R、X、n2、m2、k2及びDMSOは前記に同じである。]

で表される錯体が好ましい。

【0065】

このような錯体としては、例えば、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{DMF}$ （以下、「 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 」と言うこともある）、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$ （以下、「 $\text{FAPbI}_3 \cdot 2\text{DMF}$ 」と言うこともある）、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ （以下、「 $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ 」と言うこともある）、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ （以下、「 $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ 」と言うこともある）等が好適に使用できる。

【0066】

錯体からなる膜は、上記錯体のみからなる層ともし得るし、後にペロブスカイト層とした場合の（正孔）ブロッキング層との接着性の観点より、メソ酸化チタンや酸化アルミニウム等の金属酸化物と、上記錯体とを含む層とすることもできる。

【0067】

本発明においては、ロール・トゥ・ロールによる大量生産が実現することができるので、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。

【0068】

前記基板は、成膜する膜を支持できるものであれば特に限定されない。前記基板の材料も、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、公知の基板であってよく、有機化合物及び無機化合物のいずれも採用し得る。例えば、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）のいずれも採用できる。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。

【0069】

前記金属膜の構成金属としては、例えば、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種以上の金属等が挙げられる。半導体膜の構成材料としては、例えば、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15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、前記導電性膜の構成材料としては、例えば、スズドープ酸化インジウム（ITO）、フッ素ドープ酸化インジウム（FTO）、酸化亜鉛（ZnO）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）、ガリウムドープ酸化亜鉛（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 ）等が挙げられる。前記絶縁性膜の構成材料としては、例えば、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（ $\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3$ ）等が挙げられ、絶縁性酸化物からなる絶縁性膜が好ましく、酸化チタン膜がより好ましい。本発明においては、導電性酸化物又は絶縁性酸化物からなる導電性膜が好ましく、スズドープ酸化インジウム（ITO）膜、フッ素ドープ酸化インジウム（FTO）、酸化チタン（ TiO_2 ）等がより好ましい。

【0070】

前記基板の形状としては、どのような形状のものであってもよく、あらゆる形状に対して有効であり、例えば、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、リング状等が挙げられ、多孔質構造体を採用することもできる。本発明においては、板状の基板が好ましい。基板の厚さは、本発明においては特に限定されず、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～ 100mm が好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ ～ 10mm がより好ましい。

【0071】

このような本発明の錯体からなる膜は、針状微結晶（錯体）が略並行に配向している。より詳細には、針状微結晶の長軸方向が上記基板の略水平方向に配向している。このような特徴を有しているため、この膜を後にペロブスカイト層へと変換した際に、形成する膜を略平坦で緻密な層とすることができ、元素純度の高いペロブスカイト材料からなる層とつつ、ペロブスカイト型太陽電池に使用した場合にエネルギー変換効率（PCE）及び内部

10

20

30

40

50

量子効率 (IQE) を向上させることができる。なお、本発明において、針状微結晶が「略並行」に配列しているとは、任意に選択した針状微結晶同士のなす角が $0 \sim 10^\circ$ (特に $0 \sim 5^\circ$) であることを意味する。

【0072】

このような本発明の錯体からなる膜の膜厚は、 $100 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲内、好ましくは $250 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲内である。これにより、後にペロブスカイト層とした場合に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。具体的には、本発明の錯体からなる膜の膜厚の下限値が 100 nm 以上 (特に 250 nm) 以上であり、上限値が 1000 nm 以下 (特に 500 nm 以下) である。本発明の錯体からなる膜の膜厚は、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。

10

【0073】

また、本発明の錯体からなる膜の平坦性は、走査型電子顕微鏡により測定した表面の水平方向 $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ の範囲において高低差が 50 nm 以下 ($-25 \text{ nm} \sim +25 \text{ nm}$)、より好ましくは高低差が 40 nm 以下 ($-20 \text{ nm} \sim +20 \text{ nm}$) である。これにより、後にペロブスカイト層とした場合に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、膜の平坦性とは、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。

20

【0074】

本発明の錯体からなる膜の成膜方法は特に制限されない。例えば、一般式 (3) :



[式中、Xは前記に同じである。]

で表される化合物と、

一般式 (4) :



[式中、R及びXは前記に同じである。]

で表される化合物とを、第3有機溶媒に溶解させた後に基板上に塗布し、その後、当該溶液に第4有機溶媒を滴下することにより得られる。塗布の方法は、スピンコート法が好ましい。これにより、第4有機溶媒が拡散して小さく (直径が $10 \sim 100 \text{ nm}$ 程度、長さが $100 \sim 1000 \text{ nm}$ 程度) 生成した針状微結晶が水平方向に配位し、略平坦な膜が得られやすくなる。一方、第4有機溶媒を添加しない場合は、錯体が大きく (直径が 200 nm 以上、長さが 1500 nm 以上) 水平方向に配向しないために略平坦な膜が得られにくい。

30

【0075】

成膜時の雰囲気は、後にペロブスカイト層 (光吸収層) を形成する際に水分の混入を防ぐことにより、再現よく高効率ペロブスカイト型太陽電池を製造できるため、乾燥雰囲気下が好ましく、グローブボックス等の乾燥不活性気体雰囲気下がより好ましい。また、脱水を行い、水分含量が少ない溶媒を用いることが好ましい。

【0076】

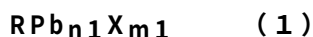
第3有機溶媒及び第4有機溶媒としては、後に説明するものを使用することができる。好ましい具体例、使用量、濃度等も同様である。

40

【0077】

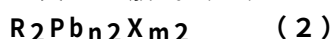
4. ペロブスカイト材料

本発明のペロブスカイト材料は、一般式 (1) :



[式中、R、X、 $n1$ 及び $m1$ は前記に同じである。]

、又は一般式 (2) :



[式中、R、X、 $n2$ 及び $m2$ は前記に同じである。]

50

で表され、且つ、

一般式 (3) :



[式中、Xは前記に同じである。]

で表されるハロゲン化鉛を実質的に含まない材料である。

【0078】

一般式 (1) ~ (3) において、R、X、n1、m1、n2及びm2は前記に同じである。好ましい具体例、範囲等についても同様である。

【0079】

本発明のペロブスカイト材料が実質的に含まない材料である一般式 (3) で表されるハロゲン化鉛としては、例えば、 PbI_2 、 PbCl_2 、 PbBr_2 等が挙げられる。

【0080】

本発明において、ハロゲン化鉛を「実質的に含まない」とは、本発明のペロブスカイト材料のX線回折スペクトルにおいて、ハロゲン化鉛のピーク強度が前記ペロブスカイト材料のピーク強度の3%未満である場合を意味し、好ましくは1%未満である。このような特徴を有しているため、本発明のペロブスカイト材料を使用したペロブスカイト型太陽電池は、エネルギー変換効率 (PCE) 及び内部量子効率 (IQE) をより向上させることができる。

【0081】

本発明のペロブスカイト材料は、走査型電子顕微鏡 (SEM) で表面観察したとき、主成分が10nm以上のグレインで構成されていることが好ましい。これは、例えば、任意の範囲 (1~10 μm 角) でペロブスカイト材料の膜表面のSEM像を観察したときに、主成分が10nm以上のグレインで構成されていることが確認できる状態を意味する。「主成分が10nm以上のグレインで構成されている」とは、単位面積あたり、50%以上の面積において、10nm以上のグレインが確認できる状態を意味する。このようなグレインで構成されていることにより、本発明のペロブスカイト材料を使用したペロブスカイト型太陽電池は、エネルギー変換効率 (PCE) 及び内部量子効率 (IQE) をより向上させることができる。なお、本発明においては、小さな結晶を形成すると、ペロブスカイト材料の形成がより安定になり、より構造安定性に優れたペロブスカイト材料が得ら得るため、1 μm 未満の複数の針状又は柱状の突起を有する材料であることが好ましく、10nm以上1 μm 未満の複数の針状又は柱状の突起を有する材料であることがより好ましい。なお、前記グレインは、10nm以上のサイズのグレインであれば特に限定されず、通常、岩盤状又はキュービック状の形状を有しており、そのサイズは、100nm~10 μm が好ましい。

【0082】

5. ペロブスカイト材料の製造方法 (その1)

本発明の錯体は、所定の組成を有する化合物と、ジメチルホルムアミド分子とからなる錯体であるため、ジメチルホルムアミド分子を脱離させることにより、ペロブスカイト材料を得ることができる。

【0083】

具体的には、本発明の錯体を加熱することにより、ペロブスカイト材料を得ることができる。加熱温度は特に制限されず、ペロブスカイト材料を得やすい観点から、80~200℃が好ましく、90~150℃がより好ましい。

【0084】

このようにして得られるペロブスカイト材料は、上記一般式 (1) で表される組成を有する化合物である。

【0085】

6. ペロブスカイト材料の製造方法 (その2)

上記した本発明のペロブスカイト材料は、例えば、一般式 (3) :



[式中、Xは前記に同じである。]

で表される化合物と、

10

20

30

40

50

一般式 (4) :

RX

[式中、R及びXは前記に同じである。]

で表される化合物とを、第3有機溶媒に溶解させた後に加熱処理することにより得られる。

【0086】

まず、原料化合物を溶解させる方法は、上記した「2. 錯体の製造方法」と同様に行うことができる。好ましい具体例や条件等も同様である。ただし、本工程では、第1有機溶媒ではなく第3有機溶媒を使用する。この際使用される第3有機溶媒としては、例えば、DMSO、DMF、 γ -ブチロラクトン、ジメチルアセトアミド (DMA)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセチルアセトン、tert-ブチルピリジン、ジメチルエチレン尿素 (DMI)、ジメチルプロピレン尿素 (DMU)、テトラメチル尿素 (TMU) 等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いることもできるし、2種以上を組合せて用いることもできる。混合溶媒とする場合、ジメチルホルムアミド及び他の有機溶媒 (DMSO等) の含有量の比を4.0以上/1.0 (モル比) としてジメチルホルムアミド錯体を得てもよいし、ジメチルホルムアミド及び他の有機溶媒 (DMSO等) の含有量の比を4.0未満/1.0 (モル比) としてジメチルスルホキシド錯体を得てもよい。この工程により、通常、前駆体としての錯体を得られる。第3有機溶媒に溶解させる場合、各原料の濃度は、より緻密で平坦なペロブスカイト層を形成しやすく、太陽電池特性 (特に光電変換効率) をより向上させる観点から、生成される錯体の濃度が0.5~3.0M、特に1.0~2.0Mとなるように調整することが好ましい。

【0087】

次に、得られた混合物を加熱 (特にアニール処理) することにより、本発明のペロブスカイト材料を得ることができる。加熱温度は特に制限されず、本発明のペロブスカイト材料を得やすい観点から、80~200℃が好ましく、90~150℃がより好ましい。

【0088】

7. ペロブスカイト層 (ペロブスカイト型太陽電池用ペロブスカイト層) 及びペロブスカイト型太陽電池

上記のとおり、本発明の錯体は、細かい針状の結晶であるが、上記した本発明の錯体からなる膜は略平坦な膜である。また、本発明の錯体を加熱してペロブスカイト材料とした場合には、ほぼ平坦な表面とすることができる。このため、本発明の錯体を用いて得られるペロブスカイト材料又は本発明のペロブスカイト材料からなる膜は、平坦なペロブスカイト層を構成することで太陽電池特性 (特に光電変換効率) が向上するペロブスカイト型太陽電池のペロブスカイト層として特に有用である。また、上記した本発明の膜を用いてペロブスカイト層を形成したり、本発明のペロブスカイト材料からなる膜をペロブスカイト層として採用する場合には、エネルギー変換効率 (PCE) 及び内部量子効率 (IQE) を特に向上させることも可能であり、エネルギー変換効率 (PCE) が20%以上、内部量子効率 (IQE) が90%以上 (特に95%以上) という今までに実現できていない性能を得ることもできる。

【0089】

本発明のペロブスカイト型太陽電池は、ペロブスカイト層 (光吸収層) として、本発明の錯体、本発明の膜又は本発明のペロブスカイト材料を用いたペロブスカイト層を備える他は、公知のペロブスカイト型太陽電池と同様の構成とすることができる。例えば、本発明のペロブスカイト型太陽電池は、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ことが好ましい。

【0090】

(7-1) 透明電極

透明電極は、(正孔) ブロッキング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。

【0091】

当該透明導電層としては、例えば、錫ドーパ酸化インジウム（ITO）膜、不純物ドーパの酸化インジウム（ In_2O_3 ）膜、不純物ドーパの酸化亜鉛（ ZnO ）膜、フッ素ドーパ二酸化錫（FTO）膜、これらを積層してなる積層膜等が挙げられる。

【0092】

これら透明導電層の厚みは特に制限されず、通常、抵抗が $5\sim 15\ \Omega/\square$ となるように調整することが好ましい。

【0093】

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。

【0094】

また、当該透明導電層は、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。

【0095】

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。

【0096】

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。

【0097】

(7-2) (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。

【0098】

(正孔) ブロッキング層の膜厚は、例えば、 $5\sim 300\text{nm}$ 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、 $10\sim 200\text{nm}$ がより好ましい。

【0099】

(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、 $200\sim 550^\circ\text{C}$ （特に $300\sim 500^\circ\text{C}$ ）に加熱したホットプレート上に置いた透明電極に $0.01\sim 0.40\text{M}$ （特に $0.02\sim 0.20\text{M}$ ）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。

【0100】

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。

【0101】

この水溶液の濃度は、 $0.1\sim 1.0\text{mM}$ が好ましく、 $0.2\sim 0.7\text{mM}$ がより好ましい。また、浸漬温度は $30\sim 100^\circ\text{C}$ が好ましく、 $50\sim 80^\circ\text{C}$ がより好ましい。さらに、加熱条件は $200\sim 1000^\circ\text{C}$ （特に $300\sim 700^\circ\text{C}$ ）で $5\sim 60$ 分（特に $10\sim 30$ 分）が好ましい。

【0102】

(7-3) 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

10

20

30

40

50

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、前記（正孔）ブロッキング層の上に形成することが好ましい。

【0103】

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好ましいが、多孔質構造を有していることが好ましい。多孔質構造とは、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。

【0104】

電子輸送層は、酸化チタン等の金属酸化物からなる層が好ましい。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、ドナーをドープすることもできる。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。

【0105】

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。

【0106】

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。

【0107】

（7-4）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、本発明の錯体を用いたペロブスカイト材料又は本発明のペロブスカイト材料を含む層である。このペロブスカイト材料は、上記一般式（1）で表される組成を有する化合物である。これにより、ペロブスカイト層を非常に平坦な層とすることができ、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。特に、本発明のペロブスカイト材料を含む層とすることで、エネルギー変換効率（PCE）及び内部量子効率（IQE）をより向上させることも可能である。また、ペロブスカイト層を、元素純度の高いペロブスカイト材料からなる層とすることもできる。

【0108】

本発明においては、ロール・トゥ・ロールによる大量生産が実現することができるので、混合液をスピンコート、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、好ましくはスピンコートにより基板上に塗布することが好ましい。

【0109】

前記基板は、成膜する膜を支持できるものであれば特に限定されない。前記基板の材料も、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、公知の基板であってよく、有機化合物及び無機化合物のいずれも採用し得る。例えば、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）のいずれも採用できる。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。

【0110】

前記金属膜の構成金属としては、例えば、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

10

20

30

40

50

以上の金属等が挙げられる。半導体膜の構成材料としては、例えば、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15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、前記導電性膜の構成材料としては、例えば、スズドープ酸化インジウム（ITO）、フッ素ドープ酸化インジウム（FTO）、酸化亜鉛（ZnO）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）、ガリウムドープ酸化亜鉛（GZO）、酸化スズ（SnO₂）、酸化インジウム（In₂O₃）、酸化タングステン（WO₃）等が挙げられる。前記絶縁性膜の構成材料としては、例えば、酸化アルミニウム（Al₂O₃）、酸化チタン（TiO₂）、酸化シリコン（SiO₂）、窒化シリコン（Si₃N₄）、酸窒化シリコン（Si₄O₅N₃）等が挙げられ、絶縁性酸化物からなる絶縁性膜が好ましく、酸化チタン膜がより好ましい。本発明においては、導電性酸化物又は絶縁性酸化物からなる導電性膜が好ましく、スズドープ酸化インジウム（ITO）膜、フッ素ドープ酸化インジウム（FTO）、酸化チタン（TiO₂）等がより好ましい。

10

【0111】

前記基板の形状としては、どのような形状のものであってもよく、あらゆる形状に対して有効であり、例えば、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、リング状等が挙げられ、多孔質構造体を採用することもできる。本発明においては、板状の基板が好ましい。基板の厚さは、本発明においては特に限定されず、0.1 μm～100mmが好ましく、1 μm～10mmがより好ましい。

【0112】

本発明では、上記のとおり、様々な基板の上にペロブスカイト層（光吸収層）を形成することができるが、上記電子輸送層上に形成するのが簡便である。

20

【0113】

ペロブスカイト層は、本発明の錯体から得られるペロブスカイト材料又は本発明のペロブスカイト材料のみからなる層ともし得るし、（正孔）ブロッキング層との接着性の観点より、メソ酸化チタンや酸化アルミニウム等の金属酸化物及びペロブスカイト材料を含む層とすることもできる。

【0114】

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）の膜厚の下限値が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。

30

【0115】

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）が好ましく、高低差が40nm以下（-20nm～+20nm）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。

40

【0116】

ペロブスカイト層の成膜方法は特に制限されない。本発明の錯体を用いてペロブスカイト層を形成する場合は、例えば、上記一液法を参考に、本発明の錯体を第3有機溶媒に溶解させ、次いで、得られた溶液を基板（特に上記電子輸送層）上に塗布し、その後、当該溶液に第4有機溶媒を滴下し、さらに加熱することで得ることができる。塗布の方法は、スピンコート法が好ましい。これにより、第4有機溶媒が拡散して小さく（直径が10～100

50

nm程度、長さが100～1000nm程度）生成した針状微結晶が略水平方向に配位し、略平坦なペロブスカイト層（光吸収層）が得られやすくなる。一方、第4有機溶媒を添加しない場合は、錯体が大きく（直径が200nm以上、長さが1500nm以上）水平方向に配位しないために略平坦なペロブスカイト層（光吸収層）が得られにくい。

【0117】

ペロブスカイト材料の成膜時の雰囲気は、ペロブスカイト層（光吸収層）を形成する際に水分の混入を防ぐことにより、再現よく高効率ペロブスカイト型太陽電池を製造できるため、乾燥雰囲気下が好ましく、グローブボックス等の乾燥不活性気体雰囲気下がより好ましい。また、脱水を行い、水分含量が少ない溶媒を用いることが好ましい。

【0118】

第3溶媒としては、より緻密で平坦なペロブスカイト層を形成しやすく、太陽電池特性（特に光電変換効率）をより向上させる観点から、DMSO、DMF、 γ -ブチロラクトン、ジメチルアセトアミド（DMA）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセチルアセトン、tert-ブチルピリジン、ジメチルエチレン尿素（DMI）、ジメチルプロピレン尿素（DMU）、テトラメチル尿素（TMU）等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いることもできるし、2種以上を組合せて用いることもできる。混合溶媒とする場合、ジメチルホルムアミド及び他の有機溶媒（DMSO等）の含有量の比を4.0以上／1.0（モル比）としてジメチルホルムアミド錯体を得てもよいし、ジメチルホルムアミド及び他の有機溶媒（DMSO等）の含有量の比を4.0未満／1.0（モル比）としてジメチルスルホキシド錯体を得てもよい。

【0119】

第3有機溶媒に溶解させる場合、本発明の錯体の濃度は、より緻密で平坦なペロブスカイト層を形成しやすく、太陽電池特性（特に光電変換効率）をより向上させる観点から、0.5～3.0Mが好ましく、1.0～2.0Mがより好ましい。

【0120】

滴下する第4有機溶媒としては、より緻密で平坦なペロブスカイト層を形成しやすく、太陽電池特性（特に光電変換効率）をより向上させる観点から、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；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）；ピリジン；アセトニトリル等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いることもできるし、2種以上を組合せて用いることもできる。なかでも、より緻密で平坦なペロブスカイト層を形成しやすく、太陽電池特性（特に光電変換効率）をより向上させる観点から、芳香族炭化水素が好ましく、置換ベンゼンがより好ましく、トルエンがさらに好ましい。

【0121】

前記第3有機溶媒の使用量と、前記第4有機溶媒の添加量との比は、より緻密なペロブスカイト層を形成しやすく、太陽電池特性（特に光電変換効率）をより向上させる観点から、第4有機溶媒／第3有機溶媒＝0.1～5.0／1.0（体積比）が好ましく、0.5～2.0／1.0（体積比）がより好ましい。

【0122】

加熱する際の温度は、より緻密なペロブスカイト層を形成しやすく、太陽電池特性（特に光電変換効率）をより向上させる観点から、最高到達温度を50～200℃が好ましく、70～150℃がより好ましい。加熱時間は、より緻密なペロブスカイト層を形成しやすく、太陽電池特性（特に光電変換効率）をより向上させる観点から、5～120分が好ましく、10～60分がより好ましい。

【0123】

一方、本発明の膜又はペロブスカイト材料を用いてペロブスカイト層を形成する場合は、例えば、一般式（3）：



〔式中、Xは前記に同じである。〕

10

20

30

40

50

で表される化合物と、
一般式（４）：

RX

〔式中、R及びXは前記に同じである。〕

で表される化合物とを、第3有機溶媒に溶解させた後に基板上に塗布し、その後、当該溶液に第4有機溶媒を滴下した後に加熱処理することにより得られる。

【0124】

各原料化合物を第3有機溶媒に溶解する方法は、上記した「3．錯体からなる膜」及び「6．ペロブスカイト材料の製造方法（その2）」と同様に行うことができる。好ましい具体例及び条件も同様である。

【0125】

次に、基板上に塗布する方法はスピンコート法が好ましい。これにより、後に滴下する第4有機溶媒が拡散して小さく（直径が10～100nm程度、長さが100～1000nm程度）生成した針状微結晶が水平方向に配位し、略平坦なペロブスカイト層が得られやすくなる。一方、第4有機溶媒を添加しない場合は、錯体が大きく（直径が200nm以上、長さが1500nm以上）水平方向に配向しないために略平坦なペロブスカイト層が得られにくい。

【0126】

なお、本工程においては、平坦且つグレインサイズの大きなペロブスカイト層を得やすい観点から、加熱処理（特にアニール処理）前に、第4有機溶媒を加える。特に、成膜過程（上記塗布）において、上から第4有機溶媒を滴下することが好ましい。第4有機溶媒としては、特に限定されず、エネルギー変換効率（PCE）及び内部量子効率（IQE）の観点から、貧溶媒が好ましく、例えばトルエン、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；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）；ピリジン；アセトニトリル等が挙げられる。本発明においては、前記第4有機溶媒は、芳香族炭化水素が好ましく、置換ベンゼンがより好ましく、トルエンがさらに好ましい。

【0127】

なお、第4有機溶媒の添加量は、特に制限されず、第4有機溶媒が十分に拡散して本発明のペロブスカイト材料を得やすい観点から、第3有機溶媒の使用量と、第4有機溶媒の添加量との比が、第4有機溶媒／第3有機溶媒＝0.05～2.0／1.0（体積比）が好ましく、0.1～1.3／1.0（体積比）がより好ましい。

【0128】

成膜時の雰囲気は、ペロブスカイト層（光吸収層）を形成する際に水分の混入を防ぐことにより、再現よく高効率ペロブスカイト型太陽電池を製造できるため、乾燥雰囲気下が好ましく、グローブボックス等の乾燥不活性気体雰囲気下がより好ましい。また、脱水を行い、水分含量が少ない溶媒を用いることが好ましい。

【0129】

（7-5）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。

【0130】

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。

【0131】

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（spiro-OMeTAD）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]（PTAA）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、PTAA、spiro-OMeTAD等がより好ましい。

【0132】

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（LiTFSI）、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、 NOSbF_6 、 SbCl_5 、 SbF_5 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（TBP）、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。

10

【0133】

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、30～200nmが好ましく、50～100nmがより好ましい。

【0134】

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。

20

【0135】

（7-6）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。

【0136】

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。

30

【0137】

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。

【0138】

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。

【実施例】

【0139】

以下、実施例等を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、X線構造解析は、Sheldrick, G. M. SHELX-97, Program for the Refinement of Crystal Structures; University of Goettingen: Goettingen, Germany, 1997を用いて行った。

40

【0140】

【実施例1～4及び比較例1：錯体】

実施例1： $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 錯体

PbI_2 （2.305g, 5.0mmol）とヨウ化メチルアンモニウム（MAI； $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ；795mg, 5.0mmol）をジメチルホルムアミド（DMF；5.0mL, MAPbI_3 1.0Mに相当）に溶解した溶液をスクリー管に投入した。クッション層として、DMFを数滴スクリー管の壁をつたわせて溶液の上に置いた。この上に、ゆっくりと貧溶媒（トルエン）を入れ、DMFの層と貧溶媒層の体積比が1:1になるようにして、容器にフタをして室温で静置した。約一

50

日で溶媒が拡散し、無色針状の結晶が生成した。ろ過で集め、室温で20分間減圧乾燥を行い3.167g (収率94%) の針状結晶を得た。得られた化合物の純度は77元素に対してICP Massにより評価した。結果を図1に示す。この結果、77元素の不純物元素の含有量が著しく少ないことから、元素純度の高いペロブスカイト材料が得られていることが理解できる。

【0141】

得られた錯体の構造は、単結晶X線構造解析により決定した。得られたX線結晶構造を図2に示す。

CH₃NH₃PbI₃・DMF錯体 (MAPbI₃・DMF錯体) : 上述の方法で得られた無色針状結晶に対して、Bruker Single Crystal CCD X-ray Diffractometer (SMART APEX II ULTRA、X線源: Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å)) を用いて、結晶を100Kに冷却して測定を行った。2 θ 角が51.0°の範囲において、全部で6755個の反射を観測した。これらのうち2577個の反射が独立であり、R_{int}値は0.0248であった。構造は直接法により解析した。結晶データは以下の通りであった。

C₄H₁₂I₃N₂OPb; FW= 693.05, crystal size 0.19×0.06×0.03mm³, Monoclinic, P2₁/c, a= 4.5457(13) Å, b= 25.309(7) Å, c= 12.072(4) Å, β = 96.475(4)°, V= 1380.0(7) Å³, Z= 4, D_c= 3.336 g cm⁻³. The refinement converged to R₁= 0.0293, wR₂= 0.0747 ($I > 2\sigma(I)$), GOF= 1.348。

【0142】

次に、得られたCH₃NH₃PbI₃・DMF錯体の昇温速度5°C/分による熱分析 (TGA測定) の結果を図3に示す。その結果、70°C付近でDMF溶媒が抜け始め、106°CでDMFがほぼ完全に除去されることが理解できる。加熱により得られた黒い結晶は、DMFが除去されたペロブスカイト材料 (CH₃NH₃PbI₃) である。

【0143】

実施例2: FAPbI₃・2DMF錯体

PbI₂ (922mg, 2.0mmol) とヨウ化ホルムアミジニウム (FAI; CH(NH₂)₂I; 344mg, 2.0mmol) をジメチルホルムアミド (DMF; 2.0mL, FAPbI₃ 1.0Mに相当) に添加し70°Cで10分間攪拌した後に室温まで放冷して溶液を得た。スクリュウ管に当該溶液200 μ Lを投入し、その上にDMF 100 μ Lをクッション層として静かに加えた後、貧溶媒としてトルエンを1mL加えた。容器にフタをして室温で2日静置することで、105mg (収率83%) の淡黄色針状の結晶を得た。得られた化合物の純度は77元素に対してICP Massにより評価した。結果を図4に示す。この結果、77元素の不純物元素の含有量が著しく少ないことから、元素純度の高いペロブスカイト材料が得られていることが理解できる。

【0144】

得られた錯体の構造は、単結晶X線構造解析により決定した。得られたX線結晶構造を図5に示す。

CH(NH₂)₂PbI₃・2DMF錯体 (FAPbI₃・2DMF錯体) : 上述の方法で得られた無色針状結晶に対して、Bruker Single Crystal CCD X-ray Diffractometer (SMART APEX II ULTRA、X線源: Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å)) を用いて、結晶を100Kに冷却して測定を行った。2 θ 角が51.0°の範囲において、全部で7146個の反射を観測した。これらのうち3465個の反射が独立であり、R_{int}値は0.0225であった。構造は直接法により解析した。結晶データは以下の通りであった。

C₇H₁₉I₃N₄O₂Pb; FW= 779.15, crystal size 0.46×0.12×0.10mm³, Triclinic, P-1, a= 7.8936(9) Å, b= 10.5075(12) Å, c= 12.6927(15) Å, α = 75.8214(12)°, β = 74.9250(12)°, γ = 68.9286(12)°, V= 935.06(19) Å³, Z= 2, D_c= 2.767 g cm⁻³. The refinement converged to R₁= 0.0199, wR₂= 0.0503 ($I > 2\sigma(I)$), GOF= 1.056。

【0145】

次に、得られたCH(NH₂)₂PbI₃・2DMF錯体の昇温速度1°C/分による熱分析 (TGA測定) の結果を図6に示す。その結果、30°C付近でDMF溶媒が抜け始め、93°CでDMFがほぼ

完全に除去されることが理解できる。加熱により得られた黒い結晶は、DMFが除去されたペロブスカイト材料 ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$) である。

【0146】

比較例1: $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ 錯体

PbI_2 (507mg, 1.1mmol) とヨウ化メチルアンモニウム (MAI ; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$; 175mg, 1.1mmol) をジメチルスルホキシド (DMSO ; 1.0mL, $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8$ 1.1Mに相当) に溶解させた。この溶液 (約100 μL) をホットプレート上のスライドガラス上に置き、ホットプレートの温度を73°Cに設定すると、無色の針状の結晶が成長した。生成した結晶をアセトニトリルで洗浄し、単離した。

【0147】

得られた錯体の構造は、単結晶X線構造解析により決定した。得られたX線結晶構造を図7に示す。本単結晶のface index測定の結果から、紙面に垂直方向に配列するPb-Iの一次元ネットワーク構造が結晶の長軸方向に対応していることが確認できた。

(CH_3NH_3) $_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ 錯体 ($\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ 錯体): 上述の方法で得られた無色針状結晶に対して、Bruker Single Crystal CCD X-ray Diffractometer (SMART APEX II ULTRA、X線源: Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)) を用いて、結晶を100Kに冷却して測定を行った。2 θ 角が51.0°の範囲において、全部で8343個の反射を観測した。これらのうち3525個の反射が独立であり、 R_{int} 値は0.0324であった。構造は直接法により解析した。結晶データは以下の通りであった。

$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{I}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Pb}_3\text{S}_2$; FW = 1857.16, crystal size 0.19 $\times$ 0.08 $\times$ 0.02mm³, Orthorhombic, Cmc21, a = 4.5887(9) $\text{\AA}$, b = 27.262(5) $\text{\AA}$, c = 26.789(5) $\text{\AA}$, V = 3351.2 (11) $\text{\AA}^3$, Z = 4, D_c = 3.681 g cm⁻³. The refinement converged to R_1 = 0.0322, wR_2 = 0.0763 ($I > 2\sigma(I)$), GOF = 1.178。

【0148】

次に、得られた(CH_3NH_3) $_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ 錯体の昇温速度5°C/分による熱分析 (TGA測定) の結果を図8に示す。その結果、76°C付近でDMSO溶媒が抜け始め、2段階にDMSO溶媒が抜け、最終的に175°CでDMSOがほぼ完全に除去されることが理解できる。加熱により得られた黒い結晶は、DMSOが除去されたペロブスカイト材料 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) である。

【0149】

実施例3: $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ 錯体

PbI_2 (461mg, 1.0mmol) とヨウ化メチルアンモニウム (MAI ; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$; 159mg, 1.0mmol) にジメチルスルホキシド (DMSO ; 71 μL) を加え、ジメチルホルムアミド (DMF ; 600 μL) に溶解させた。この溶液 (約100 μL) をホットプレート上のスライドガラス上に置き、ホットプレートの温度を55°Cに設定すると、無色の針状の結晶が成長した。生成した結晶をアセトニトリルで洗浄し、単離した。なお、本実施例においては、DMSOとDMFとの添加量の比は、DMSO: DMF = 1: 7.7 (モル比)、1: 8.5 (体積比) である。

【0150】

得られた錯体の構造は、単結晶X線構造解析により決定した。得られたX線結晶構造を図9に示す。本単結晶のface index測定の結果から、紙面に垂直方向に配列するPb-Iの一次元ネットワーク構造が結晶の長軸方向に対応していることが確認できた。

(CH_3NH_3) $_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ 錯体 ($\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ 錯体): 上述の方法で得られた無色針状結晶に対して、Bruker Single Crystal CCD X-ray Diffractometer (SMART APEX II ULTRA、X線源: Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)) を用いて、結晶を100Kに冷却して測定を行った。2 θ 角が51.0°の範囲において、全部で7002個の反射を観測した。これらのうち1743個の反射が独立であり、 R_{int} 値は0.0642であった。構造は直接法により解析した。結晶データは以下の通りであった。

$\text{C}_8\text{H}_{26}\text{I}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{Pb}_3$; FW = 1847.10, crystal size 0.38 $\times$ 0.06 $\times$ 0.04mm³, Orthorhombic, Pnnm, a = 17.106(9) $\text{\AA}$, b = 21.767(11) $\text{\AA}$, c = 4.502(2) $\text{\AA}$, V = 1676.4(15) $\text{\AA}^3$, Z = 2, D_c = 3.659 g cm⁻³. The refinement converged to R_1 = 0.0471, wR_2 =

0.1186 ($I > 2\sigma(I)$), GOF= 0.954。

【0151】

次に、得られた $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ 錯体の昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ による熱分析 (TGA測定) の結果を図10に示す。その結果、 77°C 付近でDMF溶媒が抜け始め、 140°C でDMFがほぼ完全に除去されることが理解できる。加熱により得られた黒い結晶は、DMFが除去されたペロブスカイト材料 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) である。

【0152】

実施例4

DMSOとDMFとのモル比を表1に記載の比率に設定して1.0Mの溶液を得ること以外は上記実施例3と同様の手法で、いずれも無色針状結晶を得た。得られた無色針状結晶に対して、Bruker Single Crystal CCD X-ray Diffractometer (SMART APEX II ULTRA、X線源: Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)) を用いて、結晶を100Kで測定を行った。また、単結晶X線構造解析を行った。

【0153】

用いる溶媒の混合比により、得られる錯体は異なり、表1に示す結果が得られた。なお、表1において、entry 6は上記実施例3である。

【0154】

【表1】

entry	DMSO : DMF (モル比)	空間群	錯体
1	1:0	Orthorhombic, Cmc21 ^a	$\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$
2	7.7: 1	Orthorhombic, Cmc21 ^a	$\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$
3	3: 1	Orthorhombic, Cmc21 ^a	$\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$
4	1: 1	Orthorhombic, Cmc21 ^a	$\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$
5	1: 3	Orthorhombic, Cmc21 ^a	$\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$
6	1: 7.7	Orthorhombic, Pnnm ^b	$\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$
7	0: 1	Orthorhombic, Pnnm ^b	$\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$

^aCell parameters: $a = 4.595\text{-}4.623 \text{ \AA}$, $b = 27.26\text{-}27.40 \text{ \AA}$, $c = 26.26\text{-}27.40 \text{ \AA}$.

^bCell parameters: $a = 17.08\text{-}17.11 \text{ \AA}$, $b = 21.77\text{-}21.89 \text{ \AA}$, $c = 4.50\text{-}4.55 \text{ \AA}$.

【0155】

【実施例5〜7及び参考例1〜2：ペロブスカイト材料】

実施例5：MAPbI₃

実施例1で得た結晶のDMF溶液 (ろ過及び乾燥する前の溶液) もしくは PbI_2 とMAIを1:1のモル比で溶解した1.55 MのDMF溶液を、メソポーラス TiO_2 層の上に $200 \mu\text{L}$ (2.5 cm 角電極一枚あたり) スピンコートし、終了3秒前に2秒間で $450 \mu\text{L}$ のトルエンを添加した。得られた透明膜を、すぐに 100°C 以下で30分時間加熱し、その後 100°C で30分間加熱 (アニール処理) することで、 PbI_2 を含まない、ペロブスカイト MAPbI_3 に対応するピークに変化した (図11)。なお、図11において、1番目及び2番目に記載のスペクトルは、それぞれ、実施例1及び実施例3に記載の測定で得られた単結晶X線構造解析データから予測される $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 及び $\text{MA}_2\text{Pb}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ のXRDスペクトルである。実施例5で得たアニール前の透明膜のX線回折スペクトルは、図11における3番目のスペクトルであり、透明膜をアニールした後の黒色膜のX線回折スペクトルは、4番目のスペクトルである。1番目、2番目のスペクトルと3番目のスペクトルとの比較から、得られた透明膜には $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 及び $\text{MA}_2\text{Pb}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ の両方が含まれていることがわかる。また、アニ

ール後の4番目のスペクトルにはペロブスカイト (MAPbI_3) に対応するピークのみが観測され、前駆体である $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 及び $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ のピーク、並びに 13° 付近に現れる PbI_2 に特徴的なピークは観測されず、高純度のペロブスカイト材料である MAPbI_3 が得られた。

【0156】

実施例6： MAPbI_3

溶媒としてDMFの代わりにDMSOを用いたこと以外は実施例1と同様にして $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ を形成し、この膜も実施例5と同様に加熱（アニール処理）することで、 PbI_2 を含まない MAPbI_3 が形成した。なお、X線回折スペクトルを図12に示す。図12において、1番目は単結晶X線結晶解析データを用いて予測される $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ 錯体のスペクトルである。一方、2番目がアニール処理前の実測スペクトルであり、3番目がアニール処理後の実測スペクトルである。この結果、アニール後の膜のスペクトルには、 $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ 錯体のピーク及び 13° 付近に現れる PbI_2 に特徴的なピークは観測されず、ペロブスカイト材料である MAPbI_3 のピークのみが観測され、高純度の MAPbI_3 が得られたことがわかる。

【0157】

参考例1： $\text{MAPbI}_3 + \text{PbI}_2$

PbI_2 と MAI をDMFに溶解した後にさらにトルエンを落とさないこと以外は実施例5と同様に処理を行ったところ、ペロブスカイト MAPbI_3 が得られたが、X線回折により確認したところ、中間体である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 錯体も残存していた。

【0158】

実施例7： MAPbI_3

DMSOとDMFとの体積比を1:3に設定して1.5Mの溶液を得ること以外は上記実施例1と同様の手法で、無色針状の結晶を得た。得られた結晶を、メソポーラス TiO_2 層（電子輸送層）の上に $200\ \mu\text{L}$ (2.5cm 角電極一枚あたり) スピンコートして塗布し、その上から 0.5mL のトルエンを落とし、透明なフィルムを得た。得られたフィルムの表面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。得られた膜の主成分のグレインサイズは $10 \sim 350\text{nm}$ 程度であった。得られたフィルムを $40 \sim 80^\circ\text{C}$ で5分間、続いて 100°C で30分間アニールしてペロブスカイト膜を作製した。得られたペロブスカイト膜の表面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。結果を図13及び14に示す。図13及び14から明らかとなおり平坦且つグレインサイズの大きな結晶が得られ、ペロブスカイト型太陽電池のペロブスカイト層として使用すると太陽電池特性に優れることが示唆される。なお、主成分のグレインサイズは $200 \sim 400\text{ nm}$ 程度であった。

【0159】

参考例2

スピンコート後にトルエンを落とさないこと以外は実施例7と同様に処理を行って透明なフィルムを得た。得られたフィルムの表面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した (図14右図)。得られた膜の主成分のグレインサイズは $10 \sim 1000\text{nm}$ 程度であり、配向性が悪く膜の平坦性も高低差が $50 \sim 500\text{ nm}$ 程度と悪かった。得られたフィルムを実施例7と同様にアニールしたところ、茶色膜へと変化した。部分的にはペロブスカイト MAPbI_3 が得られたが、XRD測定の結果からは、前駆体である錯体 $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMF}$ 、 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ (DMF溶液を用いた場合) 又は $\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ (DMSOを含む溶液を用いた場合) が残ることがわかった。得られた膜に対して、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した結果、前駆体の形状を保持した形で隙間の多い多孔質性で緻密ではない薄膜を形成した (図15)。つまり、アニール後の茶色の膜に対して、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した結果、前駆体の形状を保持した形で隙間の多い多孔質性で緻密ではない薄膜を形成した。なお、主成分のグレインサイズは $50 \sim 150\text{ nm}$ 程度であった。

【0160】

[実施例8及び参考例3：ペロブスカイト層]

実施例8

直前にUVオゾン処理したFTO基板をグローブボックスに入れた。PbI₂及びMAIを1: 1（モル比）の混合物に対して、DMFとDMSOの混合溶媒（Vol, 3: 1）を濃度が1.5 Mになるように加えた溶液を調整した。この溶液を上記FTO基板に約200 μ L（2.5 cm角電極一枚あたり）基板に塗布し、スピンコートし、その最中に0.5 mLのトルエンを落とし、錯体からなる膜を得た。

【0161】

得られた膜の表面の走査型電子顕微鏡像を図16に、断面の走査型電子顕微鏡像を図17に示す。この結果、幅50 nm程度、長さ500 nm程度の針状の微結晶からなる錯体が、膜厚412~456 nmの範囲の膜を形成しており、その平坦性は、500 nm $\times$ 500 nmの平面において高低差が8~40 nmであった。

【0162】

次に、[2 -1 1]面に対応する結晶の配向性を、リートベルト解析（RIETAN-FP）を用いたシミュレーションによって評価した。結果を図18に示す。参考として、R<1の場合は選択配向ベクトルが基板に対して垂直に配向していることを意味しており、R=1の場合は選択配向性を持たないことを意味しており、R>1の場合は選択配向ベクトルが基板に対して並行に配向していることを意味する。この結果、配向係数R=5.51（>1）の場合に、実施例8の膜の実測値データを最も反映していた。つまり、本発明の錯体は、針状の微結晶の長軸方向（Pb-Iのネットワーク方向）が、基板表面に対して並行に配列するような配向性を有していることが理解できる。

【0163】

参考例3

スピンコート後にトルエンを添加しないこと以外は実施例8と同様に処理を行い、錯体からなる膜を得た。

【0164】

得られた膜の表面の走査型電子顕微鏡像を図19に示す。この結果、幅500 nm以上、長さ1000 nm以上の針状の結晶からなる錯体が、膜を形成しているものの、平坦な膜ではなかった。

【0165】

【実施例9~10：ペロブスカイト型太陽電池】

実施例9：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（FTO, 25 mm $\times$ 25 mm, Asahi Glass Co., Ltd., Japan）を、1質量%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。

【0166】

上記FTO基板（透明電極）上に、0.05 Mのチタンジ（イソプロポキシド）ビス（アセチルアセトナート）（2-プロパノールの75質量%溶液, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japan）を450°Cのホットプレート上でスプレー（キャリアガス：N₂, 0.5 MPa）で吹き付け、コンパクトTiO₂層（約150 nm）を作製した。さらに、得られた基板を、TiCl₄（40 μ L, 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。

【0167】

得られたコンパクトTiO₂層（（正孔）ブロッキング層）の上に、TiO₂ペースト（PST-18 NR, JGC Catalysts and Chemicals Ltd.）のエタノール溶液（paste: ethanol= 1: 5（質量比））を約190 μ L（2.5 cm角電極一枚あたり）スピンコートして、約200 nmの厚みのメソポーラスTiO₂層（電子輸送層）を形成した。

【0168】

直前にUVオゾン処理したメソポーラスTiO₂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。後述のようにして得た1.5 Mのペロブスカイト前駆体のDMSO溶液をメソポーラスTiO₂層（電子輸送層）に約250 μ L（2.5 cm角電極一枚あたり）スピンコ

10

20

30

40

50

ートして基板に塗布した。次にその上から0.5mLのトルエンを基板上に落とし、得られたフィルムを50℃で5分間、続いて100℃で30分間アニールして、約350nmの厚みの平坦で緻密なペロブスカイト層を作製した。

【0169】

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]，10 mg）と4-*t*-ブチルピリジン（TBP；4 μ L，0.027 M，Aldrich）、及びリチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（LITFSI；1.3 mg，0.005 M，Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd.）を1mLのトルエンに溶解させた。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ンコートした。得られた基板を70℃で30分間アニールして正孔輸送層（約50nm）を形成した後、真空蒸着により、正孔輸送層の上に80nmの金電極をつけ、ペロブスカイト型太陽電池を得た。

10

【0170】

なお、ペロブスカイト前駆体のDMSO溶液は、以下のようにして得た。

【0171】

前駆体溶液（1）：未精製PbI₂及びMAI（精製品）

未精製PbI₂（692mg，1.5mmol）とMAI（TCI精製品；238mg，1.5mmol）を1mLのDMSOに投入して20分間攪拌して溶解させた。なお、飽和濃度（DMSO溶液）は、25℃では1.7M、45℃では1.2Mである。

【0172】

前駆体溶液（2）：MAPbI₃・DMF錯体

20

実施例1で得たMAPbI₃・DMF錯体（1040mg，1.5mmol）を884 μ LのDMSOに投入して2分間攪拌して溶解させた。なお、飽和濃度（DMSO溶液）は、25℃では2.0M、45℃では3.3Mである。

【0173】

前駆体溶液（3）：MAPbI₃・DMF錯体（60℃、30 mmHgでの加熱乾燥後）

実施例1で得たMAPbI₃・DMF錯体（1040mg，1.5mmol）を量りとり、60℃、30mmHgで4時間減圧乾燥した。その後、得られた錯体を1mLのDMSOに投入して2分間攪拌して溶解させた。

【0174】

上記のとおり、従来の一液法ではDMSO溶液を作製するのに20分間の攪拌が必要であったが、本発明の錯体を使用することで、2分間の攪拌で作製することができ、攪拌時間を短くすることができた。

30

【0175】

また、上記前駆体溶液（1）、上記前駆体溶液（2）又は上記前駆体溶液（3）を使用して得たペロブスカイト型太陽電池の太陽電池特性を測定した。結果を図20～22に示す。その結果、従来の一液法ではヒステリシスが多く、光電変換効率もForwardが14.0%、Reverseが12.0%といずれも十分ではなかったが、本発明の錯体を使用した場合はヒステリシスを著しく低減できることができており、光電変換効率もForwardが16.9%及び17.0%、Reverseが17.2%及び16.7%と著しく向上させることができた。この結果は、ペロブスカイト層を構成する錯体がいずれも同じ組成であると考えられることから想定外の結果である。

40

【0176】

実施例10：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（FTO，25mm×25mm，Asahi Glass Co., Ltd., Japan）を、1質量%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。

【0177】

エタノール（wako，超脱水）39mL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）（Ti(OiPr)₂(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FTO基板（透明電極）を450℃のホッ

50

トプレートに並べ、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{acac})_2$ 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30nm）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100mLに70℃で30分間浸漬した。その後、基板を500℃で20分間焼成し、（正孔）ブロッキング層を形成した。

【0178】

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-18 NR, JGC Catalysts and Chemicals Ltd.）のエタノール溶液（paste: ethanol= 1: 8（質量比））を約190 μL （2.5 cm角電極一枚あたり）スピコートして、約100～150nmの厚みのメソポーラス TiO_2 層（電子輸送層）を形成した。

10

【0179】

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。 PbI_2 及びMAIを1: 1（モル比）の混合物に対して、DMFとDMSOの混合溶媒（Vol, 3: 1）を濃度が1.5Mになるように加えた溶液を調整した。MAIの添加・溶解後、この溶液をメソポーラス TiO_2 層（電子輸送層）に約250 μL （2.5cm角電極一枚あたり）基板に塗布し、スピコートし、その最中に0.5mLのトルエンを落とし、透明なフィルムを得た（スロープ5秒で5000rpmにし、さらに5秒間スピコートした最後の1秒間でトルエンを滴下し、スロープ5秒で停止させた）。得られたフィルムを、40℃で5分間、55℃で5～30分間アニールし、その後75℃で5分間、続いて100℃で30分間アニールして、約500nmの厚みの平坦で緻密なペロブスカイト層を作製した。

20

【0180】

正孔輸送材料（Spiro-OMeTAD；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, 61.3mg, 0.050M）、[トリス(2-(1H-ピラゾル-1-イル)-4-tert-ブチルピリジン)コバルト(III)トリス(ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド)]（FK209; 11.3 mg, 0.0075 M）と4-tert-ブチルピリジン（TBP；24.4 μL , 0.165M, Aldrich）、及びリチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（LITFSI；7.6mg, 0.027M, Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd.）を1mL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℃で30分間アニールして正孔輸送層（約200nm）を形成した後、真空蒸着により、正孔輸送層の上に80nmの金電極をつけ、ペロブスカイト型太陽電池を得た。

30

【0181】

得られたペロブスカイト型太陽電池につき、エネルギー変換効率（PCE）を測定したところ、図23のとおり、20.1%であった。また、内部量子効率（IQE）を測定したところ、図24のとおり、96%であった。なお、電流密度や電圧等については、表2のとおりであった。また、 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ 錯体を原料に用いて、DMSOのみに溶かした1.4Mの溶液を用いてペロブスカイト層を形成した。DMSOを主溶媒に用いることで、スピコートプロセスが比較的長い時間をかけて行うことが可能である。この溶液をメソポーラス TiO_2 層（電子輸送層）に約250 μL （2.5cm角電極一枚あたり）基板に塗布し、スピコートし、その最中に0.5mLのトルエンを落とし、透明なフィルムを得た（スロープ1秒で1000rpmにし40秒間スピコートした後、一度回転を停止させ30秒間待った後、スロープ5秒で5000rpmに回転させ、20秒間スピコートした最後の1秒間でトルエンを滴下し、スロープ1秒で停止させた）。得られたフィルムを、40℃で5分間、55℃で5～30分間アニールし、その後75℃で5分間、続いて100℃で30分間アニールして、約500nmの厚みの平坦で緻密なペロブスカイト層を作製した。その後、上述の手法と同様に処理を行ったところ、再現性よく高いエネルギー変換効率（PCE=19.6%）が得られた。

40

【0182】

50

【表 2】

$J_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF	PCE/%	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{sh}/\Omega \cdot \text{cm}^2$
24.04	1.13	0.74	20.1	7.7	1.8×10^3

10

20

30

40

50

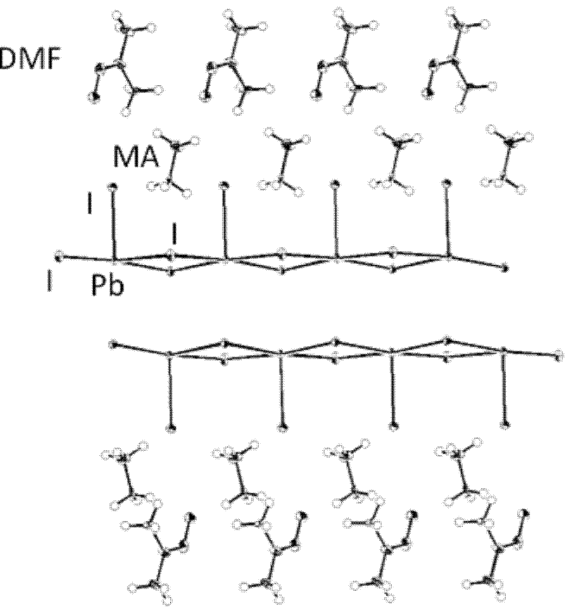
【図面】

【図 1】

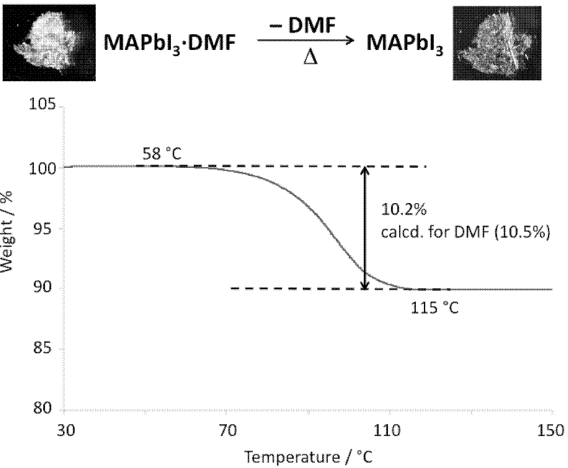
MAPbI₃ DMF

Element	Concentration [ppm wt]	Element	Concentration [ppm wt]
Li	< 0.5	In	< 0.5
Be	< 0.5	Sn	< 0.5
B	< 0.5	Sb	< 0.5
Na	9	Te	< 0.5
Mg	1.0	Cs	< 0.5
Al	< 0.5	Ba	< 0.5
Si	12	La	< 0.5
P	< 5	Ce	< 0.5
K	< 5	Pr	< 0.5
Ca	< 5	Nd	< 0.5
Sc	< 0.5	Sm	< 0.5
Ti	< 0.5	Eu	< 0.5
V	< 0.5	Gd	< 0.5
Cr	< 0.5	Tb	< 0.5
Mn	< 0.5	Dy	< 0.5
Fe	< 5	Ho	< 0.5
Co	< 0.5	Er	< 0.5
Ni	< 0.5	Tm	< 0.5
Cu	< 0.5	Yb	< 0.5
Zn	< 0.5	Lu	< 0.5
Ga	< 0.5	Hf	< 0.5
Ge	< 0.5	Ta	< 0.5
As	< 0.5	W	< 0.5
Se	< 0.5	Re	< 0.5
Rb	< 0.5	Os	< 0.5
Sr	< 0.5	Ir	< 0.5
Y	< 0.5	Pt	< 0.5
Zr	< 0.5	Au	< 0.5
Nb	< 0.5	Hg	< 0.5
Mo	< 0.5	Tl	< 0.5
Ru	< 0.5	Pb	< 0.5
Rh	2.6	Bi	< 0.5
Pd	< 0.5	Th	< 0.5
Ag	< 0.5	U	< 0.5
Cd	< 0.5		

【図 2】



【図 3】



【図 4】

FAPbI₃ 2DMF

Element	Concentration [ppm wt]	Element	Concentration [ppm wt]
Li	< 0.5	In	< 0.5
Be	< 0.5	Sn	< 0.5
B	< 0.5	Sb	< 0.5
Na	5	Te	< 0.5
Mg	< 0.5	Cs	< 0.5
Al	< 0.5	Ba	< 0.5
Si	< 5	La	< 0.5
P	< 5	Ce	< 0.5
K	< 5	Pr	< 0.5
Ca	< 5	Nd	< 0.5
Sc	< 0.5	Sm	< 0.5
Ti	< 0.5	Eu	< 0.5
V	< 0.5	Gd	< 0.5
Cr	< 0.5	Tb	< 0.5
Mn	< 0.5	Dy	< 0.5
Fe	< 5	Ho	< 0.5
Co	< 0.5	Er	< 0.5
Ni	< 0.5	Tm	< 0.5
Cu	3.9	Yb	< 0.5
Zn	3.7	Lu	< 0.5
Ga	< 0.5	Hf	< 0.5
Ge	< 0.5	Ta	< 0.5
As	< 0.5	W	< 0.5
Se	< 0.5	Re	< 0.5
Rb	< 0.5	Os	< 0.5
Sr	< 0.5	Ir	< 0.5
Y	< 0.5	Pt	< 0.5
Zr	< 0.5	Au	< 0.5
Nb	< 0.5	Hg	< 0.5
Mo	< 0.5	Tl	< 0.5
Ru	< 0.5	Pb	< 0.5
Rh	2.7	Bi	< 0.5
Pd	< 0.5	Th	< 0.5
Ag	< 0.5	U	< 0.5
Cd	< 0.5		

10

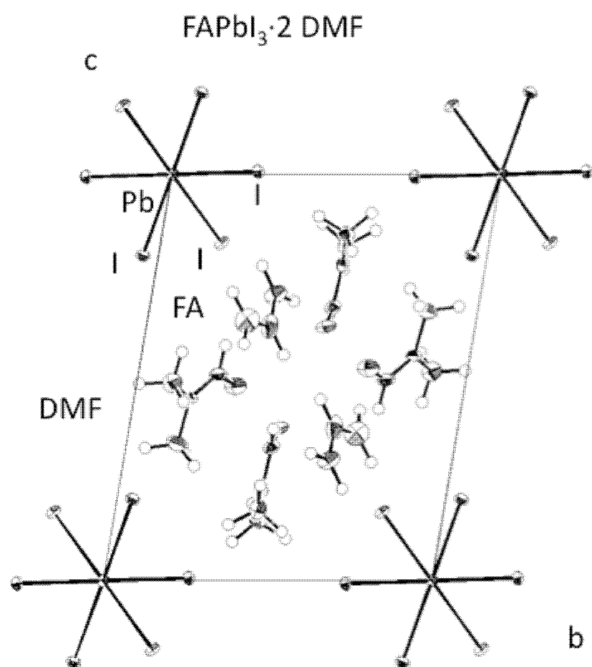
20

30

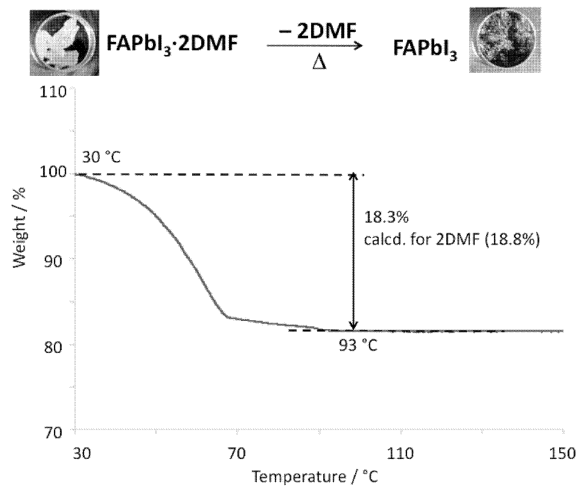
40

50

【図 5】



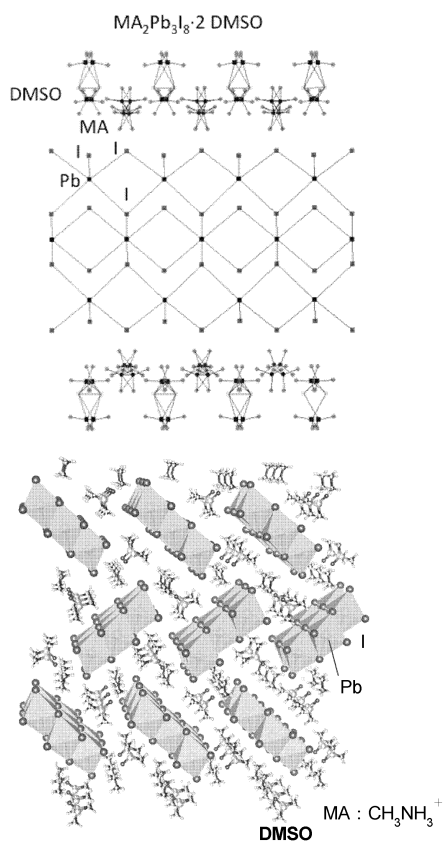
【図 6】



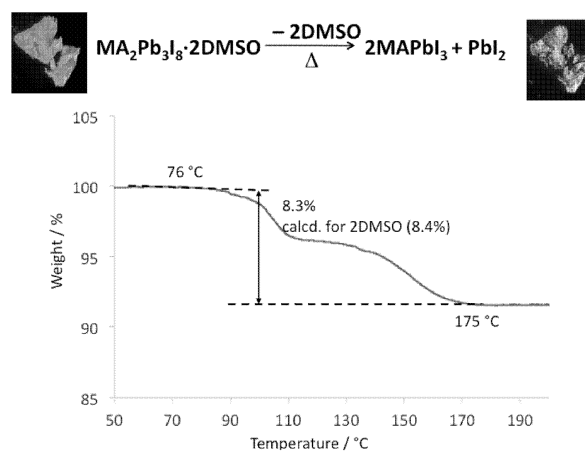
10

20

【図 7】



【図 8】

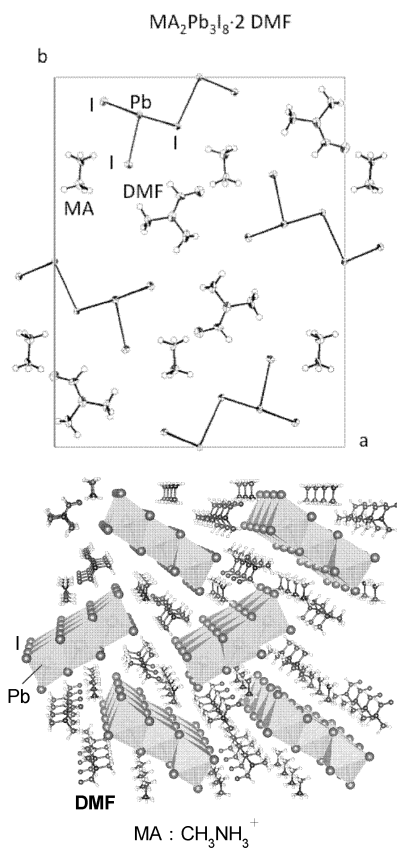


30

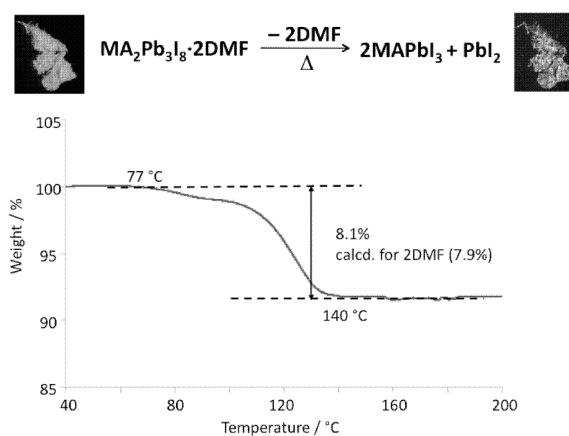
40

50

【図 9】



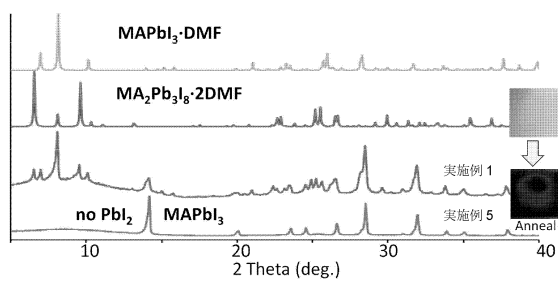
【図 10】



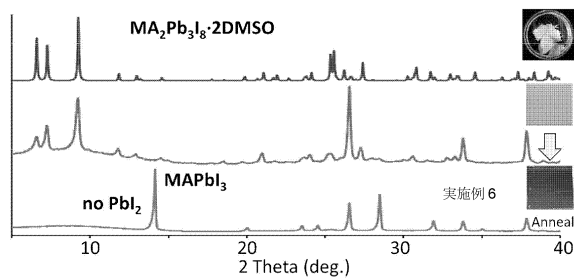
10

20

【図 11】



【図 12】

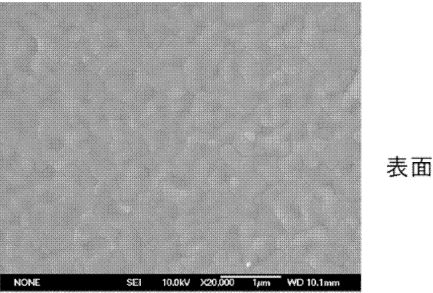
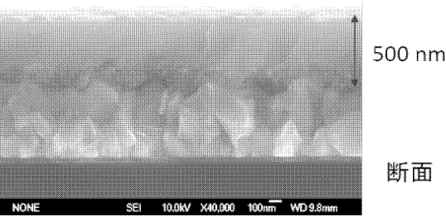


30

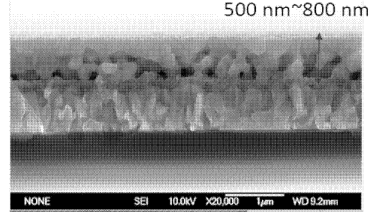
40

50

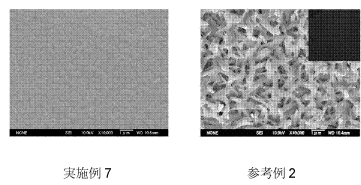
【図 1 3】



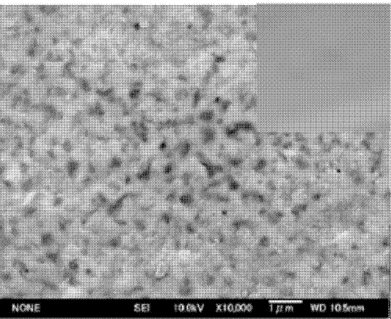
【図 1 5】



【図 1 4】



【図 1 6】



Intermediate crystals: Small
W: ca.50 nm, L: ca.500 nm

10

20

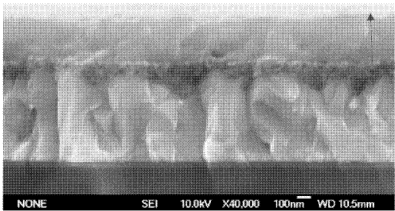
30

40

50

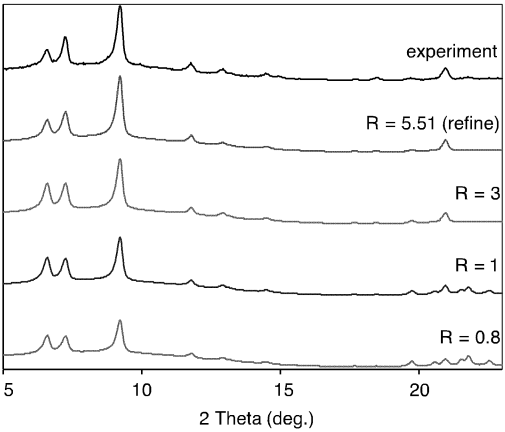
【図 1 7】

中間体層の膜厚: 412 ~ 456 nm



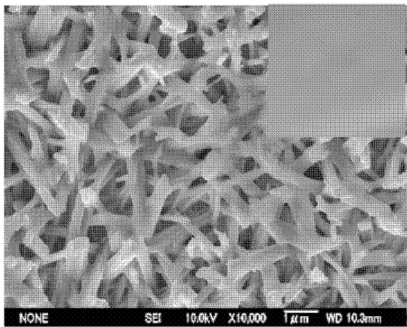
平坦性: $\pm 8 \sim 40$ nm in 500 nm width

【図 1 8】



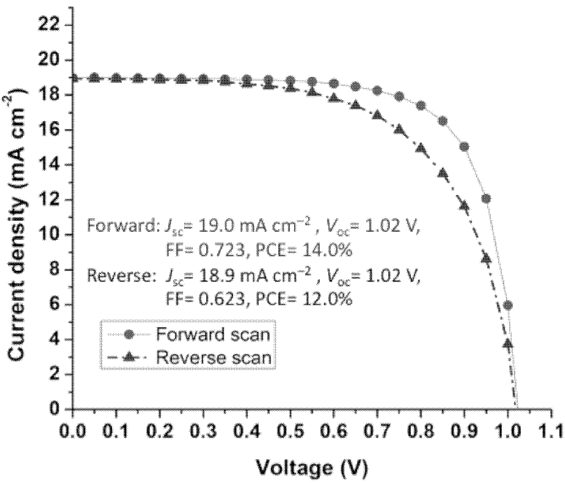
10

【図 1 9】



Intermediate crystals: Large
W: > 500 nm, L: > 1000 nm

【図 2 0】



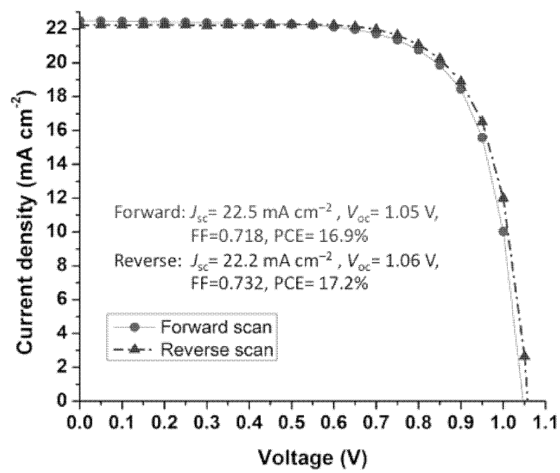
20

30

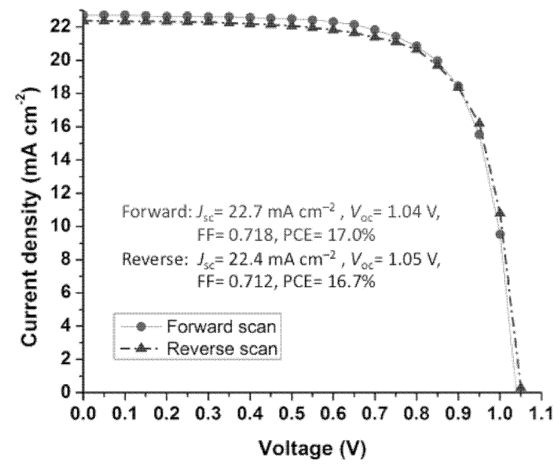
40

50

【図 2 1】

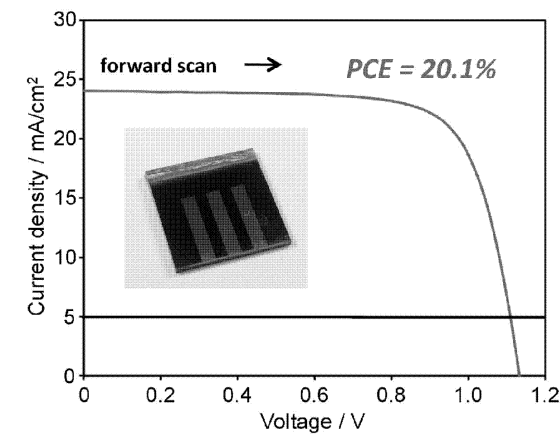


【図 2 2】

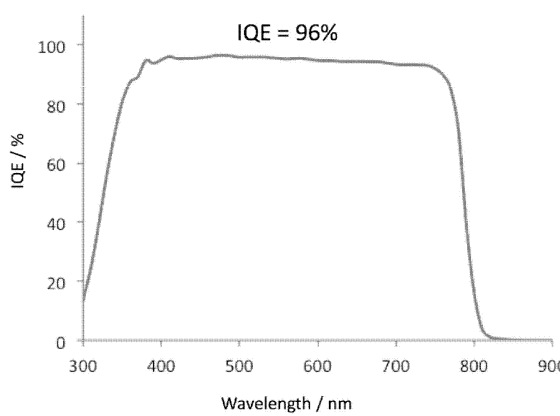


10

【図 2 3】



【図 2 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

新エネルギー・産業技術総合開発機構「高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発」に係る研究開発テーマ「ペロブスカイト系革新的低製造コスト太陽電池の研究開発」、独立行政法人科学技術振興機構さがけ「太陽光と光電変換機能」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(56)参考文献

GUO, Y et al., Chemical Pathways Connecting Lead(II) Iodide and Perovskite via Polymeric Plumbate(II) Fiber, Journal of the American Chemical Society, 2015年11月, Vol. 137, p. 15907-15914

HAO, F et al., Controllable Perovskite Crystallization at a Gas-Solid Interface for Hole Conductor-Free Solar Cells with Steady Power Conversion Efficiency over 10%, Journal of the American Chemical Society, 2014年, Vol. 136, pp. 16411-16419

SAIDAMINOV, MI et al., Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth, Chemical Communications, 2015年10月, Vol. 51, pp. 17658-17661

KHLYABICH, PP et al., Crystalline Intermediates and Their Transformation Kinetics during the Formation of Methylammonium Lead Halide Perovskite Thin Films, Chemistry of Materials, 2016年, Vol. 28, pp. 9041-9048

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 7 F

C a p l u s / R E G I S T R Y (S T N)