(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年8月2日(02.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/139607 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 233/03 (2006.01) *C07F 7/22* (2006.01)
C01G 19/04 (2006.01) *H01L 51/44* (2006.01)
C01G 29/00 (2006.01) *C07F 9/94* (2006.01)
C07C 317/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/002571

(22) 国際出願日： 2018年1月26日(26.01.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-013651 2017年1月27日(27.01.2017) JP

(71) 出願人: 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ Kyoto (JP).

(72) 発明者: 若宮 淳志 (WAKAMIYA Atsushi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 尾崎 雅司 (OZAKI Masashi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 村田 靖次郎 (MURATA Yasujiro); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2018/139607 A1

(54) **Title:** COMPLEX AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 錯体及びその製造方法

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a complex which contains a tin ion (Sn^{2+}) or a bismuth ion (Bi^{3+}) with a high purity and is suitable for the production of a lead-free perovskite compound. [Solution] A complex which is represented by general formula (1A) $SnX_n \cdot (m)L$. (In the formula, X represents at least one halogen atom; L represents a polar solvent molecule; n represents a number of 1.5-2.5; and m represents a number of 0.3-1.9.)

(57) 要約： 【課題】スズイオン（Sn^{2+}）又はビスマスイオン（Bi^{3+}）を高純度に含み、鉛フリーペロブスカイト化合物を製造するのに適した錯体を提供する。【解決手段】一般式（1A）：$SnX_n \cdot (m)L$ ［式中、Xは少なくとも1種のハロゲン原子を示す。Lは極性溶媒分子を示す。nは1.5～2.5を示す。mは0.3～1.9を示す。］で表される錯体。

明　細　書

発明の名称 ： 錯体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、錯体及びその製造方法に関する。

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。低コストで製造可能な次世代型の太陽電池として、ペロブスカイト化合物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、ペロブスカイト化合物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使用されるペロブスカイト化合物としては、通常、$CH_3NH_3PbI_3$等の鉛含有ペロブスカイト化合物が使用されている。しかしながら、昨今、環境負荷の少ない高性能ペロブスカイト型太陽電池の開発が要望されており、太陽電池の光吸収層に使用できるペロブスカイト化合物として、鉛フリーペロブスカイト化合物の開発が求められている。

[0004] 太陽電池の光吸収層に使用できる鉛フリーペロブスカイト化合物としては、鉛をスズで代替した$CH_3NH_3SnI_3$等が考えられる。しかしながら、鉛イオン（Pb^{2+}）とは異なり、スズイオン（Sn^{2+}）は安定性に乏しく、容易に酸化されてSn^{4+}となる。スズ含有ペロブスカイト化合物は、部分的酸化されて半導体特性ではなく金属的特性を示すようになる。このため、現状、スズ含有ペロブスカイト化合物を用いた太陽電池は再現性に乏しく、優れた太陽電池は得られていない上に、スズ含有ペロブスカイト化合物が本来有する性能を評価することも困難であり、ペロブスカイト型太陽電池に適したペロブスカイト化合物の開発も妨げられている。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Journal of the American Chemical Society, 2009, 131, 6050-6051.

非特許文献2：Science, 2012, 388, 643-647.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] スズ含有ペロブスカイト化合物の原料となり得るSnI_2は市販されているが、その純度は著しく低い。例えば、99.9%グレードのSnI_2試薬であっても、SnI_4が約10質量%含まれている市販品も存在する。太陽電池に適用するために、安定性に優れた鉛フリーペロブスカイト化合物を製造するためには、純度の高いハロゲン化スズ化合物を開発することが不可欠である。この課題は、鉛イオン（Pb^{2+}）をビスマスイオン（Bi^{3+}）及び1価の金属イオン（M^{+}）で代替したペロブスカイト化合物を作製する際にも同様である。

[0007] このような観点から、本発明は、スズイオン（Sn^{2+}）又はビスマスイオン（Bi^{3+}）を高純度に含み、鉛フリーペロブスカイト化合物を製造するのに適した錯体を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極性溶媒分子との錯体が、スズイオン（Sn^{2+}）又はビスマスイオン（Bi^{3+}）を高純度に含み、鉛フリーペロブスカイト化合物を製造するのに適していることを見出した。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。

[0009] 項１．一般式（1A）：

$SnX_n \cdot (m)L$

［式中、Xは少なくとも1種のハロゲン原子を示す。Lは極性溶媒分子を示す。nは1.5～2.5を示す。mは0.3～2.8を示す。］

で表される錯体。

[0010] 項２．前記LがN,N-ジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキシドである

、項１に記載の錯体。

[0011] 項３．前記Xがヨウ素原子又は臭素原子である、項１又は２に記載の錯体。

[0012] 項４．針状結晶である、項１～３のいずれかに記載の錯体。

[0013] 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。

[0014] 項６．一般式（1）：

$M^1X_k \cdot (m)L$

［式中、M^1はSn又はBiを示す。Xは少なくとも1種のハロゲン原子を示す。Lは極性溶媒分子を示す。kは1.5～3.5を示す。mは0.3～2.8を示す。］

で表される錯体の製造方法であって、

一般式（3）：

M^1X_k

［式中、M^1、X及びkは前記に同じである。］

で表される化合物の極性溶媒溶液に対して、貧溶媒を滴下する工程

を備える、製造方法。

[0015] 項７．前記貧溶媒を滴下する前に、前記極性溶媒溶液から不溶物をろ過して除去する工程

を備える、項６に記載の製造方法。

[0016] 項８．一般式（2A）：

$RSnX_j$

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

で表され、スズ酸化物が混入していない、ペロブスカイト化合物。

[0017] 項９．一般式（2B）：

$R_2M^2BiX_i$

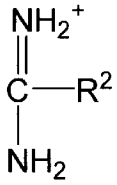
［式中、Rは少なくとも1種の1価のカチオンを示す。Xは少なくとも1種のハロゲン原子を示す。M^2は1価の金属を示す。iは5.0～7.0を示す。］

で表される、ペロブスカイト化合物。

[0018] 項１０．前記Rが、アルカリ金属カチオン、1価の遷移金属カチオン、$R^1NH_3^+$

（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、及び

[0019] [化1]



[0020] （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よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、項８又は９に記載のペロブスカイト化合物。

[0021] 項１１．一般式（2A）：

$RSnX_j$

［式中、Rは少なくとも1種の1価のカチオンを示す。Xは少なくとも1種のハロゲン原子を示す。jは2.5～3.5を示す。］

、又は一般式（2B）：

$R_2M^2BiX_i$

［式中、R及びXは前記に同じである。M^2は1価の金属を示す。iは5.0～7.0を示す。］

で表されるペロブスカイト化合物の製造方法であって、

項６又は７に記載の製造方法により得られた錯体と、

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、及び必要に応じて一般式（5）：

M^2X

［式中、M^2及びXは前記に同じである。］

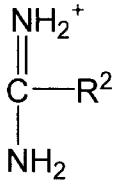
で表される化合物とを、反応させる工程

を備える、製造方法。

[0022] 項１２．前記Rが、アルカリ金属カチオン、1価の遷移金属カチオン、$R^1NH_3^+$

（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、及び

[0023] [化2]



[0024] （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よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、項１１に記載の製造方法。

[0025] 項１３．前記反応は、極性溶媒中で行われる、項１１又は１２に記載の製造方法。

[0026] 項１４．前記反応を行う前に、前記極性溶媒の溶液から不溶物をろ過して除去する工程を備える、項１３に記載の製造方法。

[0027] 項１５．前記反応は、加熱下に行われる、項１１～１４のいずれかに記載の製造方法。

[0028] 項１６．項１～５のいずれかに記載の錯体又は項８～１０のいずれかに記載のペロブスカイト化合物を用いたペロブスカイト型太陽電池。

発明の効果

[0029] 本発明の錯体は、スズイオン（Sn^{2+}）又はビスマスイオン（Bi^{3+}）を高純度に含む錯体である。このことから、本発明の錯体は、鉛フリーペロブスカイト化合物を製造するのに適した錯体である。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]参考例1で使用した原料であるSnI_2の^{119}Sn MAS NMRである。

[図2]参考例1で使用した原料であるSnI_2のTGA測定結果である。

[図3]参考例1で使用した昇華精製装置である。

[図4]参考例1における昇華精製後の昇華精製装置の様子である。

[図5]参考例1で得た化合物（1st sublime）の^{119}Sn MAS NMRである。

[図6]参考例1で得た化合物（1st sublime）のTGA測定結果である。

[図7]参考例1で得た化合物（2nd sublime）の^{119}Sn MAS NMRである。

[図8]参考例1で得た化合物（2nd sublime）のTGA測定結果である。

[図9]実施例1で得た化合物（SnI_2・DMF）の単結晶X線結晶構造解析の結果（ORTEP図）である。左側にSnI_2分子、右側にDMF分子が描画されている。

[図10]実施例1で得た化合物（SnI_2・DMF）の^{119}Sn MAS NMRである。

[図11]実施例2で得た化合物（$3SnI_2$・2DMF）の単結晶X線結晶構造解析の結果（ORTEP図）である。

[図12]実施例3及び4で得た化合物（$MASnI_3$）の粉末X線回折スペクトルである。参考として、文献値も示している。

[図13]試験例2で使用した微量融点測定器である。

[図14]試験例2の結果を示す。

[図15]実施例5で得た化合物（SnI_2・DMSO）の単結晶X線結晶構造解析の結果（ORTEP図）である。左側にSnI_2分子、右側にDMSO分子が描画されている。

[図16]実施例5で得た化合物（SnI_2・DMSO）の^{119}Sn MAS NMRである。

[図17]実施例6で得た化合物（$SnBr_2$・2DMSO）の単結晶X線結晶構造解析の結果（ORTEP図）である。中央部分に$SnBr_2$分子、左右端部にDMSO分子が描画されている。

[図18]実施例6で得た化合物（$SnBr_2$・2DMSO）の^{119}Sn MAS NMRである。

[図19]実施例7で得た化合物（SnF_2・DMSO）の単結晶X線結晶構造解析の結果（ORTEP図）である。上側にSnF_2分子、下側にDMSO分子が描画されている。

[図20]実施例7で得た化合物（SnF_2・DMSO）の^{119}Sn MAS NMRである。

[図21]実施例10で得た化合物（$SnBr_2$・DMF）の単結晶X線結晶構造解析の結果（ORTEP図）である。左側に$SnBr_2$分子、右側にDMF分子が描画されている。

[図22]実施例11で得た化合物（$3SnI_2$・2DMF）の^{119}Sn MAS NMRである。

[図23]実施例12で得た化合物（SnI_2・2DMSO）の単結晶X線結晶構造解析の結果である。

[図24]実施例12で得た化合物（SnI_2・2DMSO）の^{119}Sn MAS NMRである。

[図25]実施例13で得た化合物（$SnBr_2$・DMF）の^{119}Sn MAS NMRである。

[図26]実施例14で得た化合物（$SnCl_2$・DMF）の単結晶X線結晶構造解析の結果である。

[図27]実施例14で得た化合物（$SnCl_2$・DMF）の^{119}Sn MAS NMRである。

[図28]SnF_2を用いずに作成された$MASnI_3$及び$FASnI_3$の大気暴露（約15分）前（濃い実線）及び以後（薄い実線）の光ルミネセンス（ＰＬ）スペクトルを示す図面に替わるグラフである。縦軸は光ルミネセンス強度を示し，横軸は光子エネルギー（ｅＶ）を示す。

[図29]ペロブスカイト太陽電池の電流密度－電圧特性を示す図面に替るグラフである。

[図30]反射率（Reflectance）、EQE、IQEスペクトルを示す図面に替わる写真である。

[図31]ペロブスカイト太陽電池の図面に替わるＳＥＭ写真である。

発明を実施するための形態

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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、ビフェニレニル基、ナフタセニル基、ピレニル基等が挙げられる。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 1．錯体

本発明の錯体は、一般式（1A）：

$SnX_n \cdot (m)L$

［式中、Xは少なくとも1種のハロゲン原子を示す。Lは極性溶媒分子を示す。nは1.5～2.5を示す。mは0.3～2.8を示す。］

で表される錯体である。

[0038] このような構成を有するため、本発明の錯体は、スズイオン（Sn^{2+}）が安定性に優れ、酸化されにくいためにスズイオン（Sn^{2+}）を高純度に含む（不純物の少ない）錯体である。このため、ペロブスカイト化合物を製造するために極性溶媒に溶解させる場合にも市販のSnI_2を使用する場合と比較して著しく短時間で溶解させることが可能であり、生産性を向上させることも可能である。この本発明の錯体を用いてペロブスカイト化合物を製造した場合は、スズイオン（Sn^{2+}）の安定性に優れるために、得られる太陽電池の性能は再現性に優れ、太陽電池性能も優れ、また、スズ含有ペロブスカイト化合物が本来有する性能を評価できるためにペロブスカイト型太陽電池に適したペロブスカイト化合物の開発につながることも期待される。

[0039] 一般式（1A）において、Snは、本発明の錯体を原料としてペロブスカイト化合物を得た際にBサイトを構成するSnカチオンを意味する。

[0040] 一般式（1A）において、Xで示されるハロゲン原子としては、ペロブスカイト化合物を製造した際に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、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等が好ましく、ヨウ素原子、臭素原子等がより好ましく、全てがヨウ素原子であることがさらに好ましい。これらのハロゲン原子は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。なお、得られるペロブスカイト化合物のバンドギャップをより広げ、ペロブスカイト層（光吸収層）から電子及び正孔をよ

り取り出しやすくする観点からは臭素原子が好ましい。

[0041] 一般式（1A）において、Lで示される極性溶媒分子としては、特に制限はなく、ケトン、エステル、エーテル等の構造を有し、沸点が35～250℃程度の溶媒が好ましい。具体的には、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、スルホラン、N-メチルピロリドン、プロピレンカーボネート、α-アセチル-γ-ブチロラクトン、テトラメチレンスルホキシド、エチルシアノアセテート、アセチルアセトン、3-メトキシN,N-ジメチルプロパンアミド、N,N'-ジメチルエチレンウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、2-アセチルシクロヘキサノン、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、3,4-ジヒドロ-1(2H)-ナフタレノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、アニリン、ピペリジン、ピリジン、4-tert-ブチルピリジン、4-アミルピリジン、4-アミノピリジン、2-アミルピリジン、4-メチルピリジン、ペンタフルオロピリジン、2,4,6-テトラメチルピリジン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルピリジン、4-ピリジンエチルアミン、シクロオクタノン、2,5-ジメトキシテトラヒドロフラン、1,4,7,10-テトラオキサシクロドデカン、エチルp-トルエート、1,2-ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフルフリルアセテート、シクロヘキシルアセテート、シクロペンチルメチルエーテル、フェニルエチルアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ヒドラジン等が挙げられる。なかでも、金属中心に配位結合を形成するという観点から、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）又はジメチルスルホキシド（DMSO）が好ましい。

[0042] 一般式（1A）において、nは1.5～2.5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、1.8～2.2が好ましい。

[0043] 一般式（1A）において、mは0.3～2.8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、0.5～2.5が好ましい。なお、Xがヨウ素原子でありLがDMSOである場合には、mは0.3～1.9が好ましく、0.5～1.5がより好ましい。

[0044] このような条件を満たす一般式（1A）で表される錯体としては、例えば、SnI_2・DMF、$3SnI_2$・2DMF（SnI_2・(2/3)DMF）、SnI_2・DMSO、$SnBr_2$・2DMSO、$SnBr_2$・DMF、SnF_2・DMSO等が好適に使用できる。

[0045] 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、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。なお、本発明の錯体からなる膜の平坦性とは、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。

[0046] 上記のような条件を満たす本発明の錯体は、後述のように、配位結合している極性溶媒分子が脱離しつつ、所望の化合物（ハロゲン化スズ等）と反応することにより、ペロブスカイト化合物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るとともに、スズイオン（Sn^{2+}）が容易に酸化されないため、本発明の錯体を使用した場合にはより高純度且つ安定性に優れる鉛フリーペロブスカイト化合物を得ることができ、ペロブスカイト型太陽電池に使用した場合に再現性に優れ、太陽電池性能に優れる材料とすることも可能である。

[0047] ２．錯体の製造方法

本発明の錯体の製造方法は、一般式（1）：

M^1X_k・(m)L

［式中、M^1はSn又はBiを示す。Xは少なくとも1種のハロゲン原子を示す。Lは極性溶媒分子を示す。kは1.5～3.5を示す。mは0.3～2.8を示す。］

で表される錯体の製造方法であって、

一般式（3）：

M^1X_k

［式中、M^1、X及びkは前記に同じである。］

で表される化合物の極性溶媒溶液に対して、貧溶媒を滴下する工程

を備える。

[0048] 本発明の製造方法により製造される錯体は、上記一般式（1）で表される化合物であり、上記した本発明の錯体のみならず、金属種としてビスマスを含む錯体も製造することができる。

[0049] 一般式（1）において、X及びLは前記に同じである。好ましい具体例も同様である。

[0050] 一般式（1）において、mは0.3～2.8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、0.5～2.5が好ましい。なお、M^1がSnである場合にはmは0.3～1.9（特に0.5～1.5）になりやすく、M^1がBiである場合にはmは1.5～3.0（特に1.7～2.8）になりやすい。

[0051] 一般式（1）及び（3）において、kは1.5～3.5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、1.8～3.2が好ましい。なお、M^1がSnである場合にはkは1.5～2.5（特に1.8～2.2）になりやすく、M^1がBiである場合にはkは2.5～3.5（特に2.8～3.2）になりやすい。

[0052] 一般式（3）で表される化合物としては、例えば、SnI_2、$SnBr_2$、SnF_2、BiI_3等を好適に使用できる。

[0053] 一般式（1）で表される錯体は、上記のとおり、所定の組成を有する化合物と極性溶媒分子とからなる錯体であるため、上記一般式（3）で表される化合物の極性溶媒溶液を使用する。このような溶液を構成する極性溶媒としては、上記した極性溶媒分子が挙げられる。好ましい具体例も同様である。ただし、酸素が存在するとスズイオン（Sn^{2+}）が容易に酸化しやすいため、溶液中に酸素は含まれないことが好ましく、使用する極性溶媒を高度に脱気するこ

とが好ましい。なお、この極性溶媒は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0054] 上記極性溶媒溶液中の一般式（3）で表される化合物の濃度は、本発明の錯体が得られやすい観点から高いほうが好ましく、1.0～10.0mol/Lが好ましく、2.0～6.0mol/Lがより好ましい。なお、上記極性溶媒溶液を飽和溶液とすることもできる。

[0055] 本発明では、一般式（1）で表される錯体を製造するために、上記の極性溶媒溶液に対して貧溶媒を滴下する。反応機構は必ずしも明らかではなく、極性溶媒溶液と貧溶媒との界面近傍において局所的に極性溶媒の濃度が低くなるためか、或いは急速に結晶化が起こるためか、一般式（3）で表される化合物の構造をある程度保ちながら極性溶媒分子が交互に配位した重合錯体が形成される。これにより、針状の結晶からなる一般式（1）で表される錯体が生成され、溶液にかかる応力等の効果によって、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。

[0056] 貧溶媒としては、一般式（1）で表される錯体を得やすい観点から、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム等の置換脂肪族炭化水素；トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、ニトロベンゼン等の置換芳香族炭化水素；酢酸、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール；ヘキサン等の長鎖炭化水素（特にC4-10炭化水素）；アセトニトリル等が挙げられる。これら貧溶媒は、単独で使用することもできるし、2種以上を組合せて使用することもできる。なかでも、本発明の錯体が得られやすい観点から、置換炭化水素が好ましく、ジクロロメタンがより好ましい。

[0057] 貧溶媒の添加量は、特に制限されず、本発明の錯体を得やすい観点から、極性溶媒の使用量と、貧溶媒の添加量との比が、貧溶媒／極性溶媒＝2.0～10.0／1.0（体積比）が好ましく、3.0～8.0／1.0（体積比）がより好ましい。

[0058] なお、一般式（1）で表される錯体を得やすい観点から、貧溶媒を滴下する

前に、前記極性溶媒溶液から不溶物をろ過して除去することが好ましい。

[0059] 貧溶媒を添加した後、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、得られた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、貧溶媒の添加を短時間で行い、その後速やかに加熱する（アニール処理する）ことも可能である。

[0060] また、反応温度は特に制限されず、冷却下、常温下及び加温下のいずれでも行うことができるが、通常、30～100℃が好ましく、40～80℃がより好ましい。

[0061] このようにして得られる一般式（1）で表される錯体としては、例えば、SnI_2・DMF、$3SnI_2$・2DMF（SnI_2・(2/3)DMF）、SnI_2・DMSO、$SnBr_2$・2DMSO、$SnBr_2$・DMF、SnF_2・DMSO、$4BiI_3$・8DMF（BiI_3・2DMF、$Bi(DMF)_8$・Bi_3I_{12}）、$3BiI_3$・8DMSO（BiI_3・(8/3)DMSO、$Bi(DMSO)_8$・Bi_2I_9）等が好適に挙げられる。このようにして得られる一般式（1）で表される錯体は、針状の微結晶として得られやすい。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。

[0062] ３．ペロブスカイト化合物及びその製造方法

本発明のペロブスカイト化合物は、一般式（2A）：

$RSnX_j$

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

で表され、スズ酸化物が混入していないか、一般式（2B）：

$R_2M^2BiX_i$

［式中、R及びXは前記に同じである。M^2は1価の金属を示す。iは5.0～7.0を示す。］

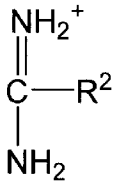
で表され、ビスマス酸化物が混入していない。

[0063] 一般式（2A）及び（2B）において、Xは前記に同じである。好ましい具体例

についても同様である。

[0064] 一般式（2A）及び（2B）において、Rは少なくとも1種の1価のカチオンである。このような1価のカチオンとしては、アルカリ金属カチオンや1価の遷移金属カチオンの他、$R^1NH_3^+$又は

[0065] [化3]



[0066] （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も挙げられる。これらのカチオンは、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

[0067] アルカリ金属カチオンとしては、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン、セシウムカチオン、ルビジウムカチオン等が挙げられる。

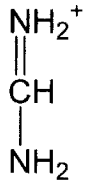
[0068] 1価の遷移金属カチオンとしては、銅カチオン、銀カチオン、金カチオン、鉄カチオン、ルテニウムカチオン等が挙げられる。

[0069] R^1及びR^2で示される1価の炭化水素基としては、本発明のペロブスカイト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、R^1及びR^2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。

[0070] 上記R^1及びR^2としては、本発明のペロブスカイト化合物が三次元構造を有しやすく、より広い波長域で光を吸収し、エネルギー変換効率（PCE）及び内部量子効率（IQE）を向上させやすい観点から、R^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、アルカリ金属カチオンや1価の遷

移金属カチオンの他には、$CH_3NH_3^+$又は

[0071] [化4]



[0072] であることが好ましい。

[0073] 一般式（2A）において、jは2.5～3.5であり、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、2.8～3.2が好ましい。

[0074] 一般式（2B）において、M^2は1価の金属である。一般式（2B）において、M^2及びBiはともにペロブスカイト化合物のBサイトを構成する金属であるが、ビスマスイオンは3価であるため、価数を調整するためにM^2として1価の金属を使用する。採用できる1価の金属としては、例えば、Na、K、Cu、Ag、Au等が挙げられる。

[0075] 一般式（2B）において、iは5.0～7.0であり、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、5.8～6.2が好ましい。

[0076] このような条件を満たす本発明のペロブスカイト化合物としては、例えば、$CH_3NH_3SnI_3$（以下、「$MASnI_3$」と言うこともある）、$CH(NH_2)_2SnI_3$、$CsSnI_3$、$CsSnBr_3$等が挙げられる。

[0077] 従来の鉛フリーペロブスカイト化合物は、例えばスズイオン（Sn^{2+}）が部分的に酸化されてSn^{4+}となることにより金属的性質を有する。一方、以上のような一般式（2A）で表される本発明のペロブスカイト化合物は、Snの酸化数は1.5～2.5の範囲内である。また、従来の鉛フリーペロブスカイト化合物は、例えばスズ酸化物が混入して純度が低いのとは異なり、以上のような一般式（2B）で表される本発明のペロブスカイト化合物は、スズ酸化物が混入しておらず、純度が高いものが好ましい。

[0078] 一般式（1）で表される錯体は、所定の組成を有する化合物と、極性溶媒分子とからなる錯体であるため、極性溶媒分子を脱離させつつ所望の化合物と反応させることにより、本発明のペロブスカイト化合物を得ることができる

。具体的には、上記製造方法により得られた本発明の錯体と、

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、及び必要に応じて一般式（5）：

M^2X

［式中、M^2及びXは前記に同じである。］

で表される化合物とを、反応させる工程により、本発明のペロブスカイト化合物を得ることができる。

[0079] 一般式（4）において、R及びXは前記に同じである。好ましい具体例についても同様である。

[0080] 一般式（4）で表される化合物としては、例えば、CH_3NH_3I（以下、「MAI」と言うこともある）、$CH(NH_2)_2I$、CsI等を好適に使用できる。

[0081] 一般式（4）で表される化合物の添加量は、特に制限はなく、本発明のペロブスカイト化合物が得られやすい観点から、一般式（1）で表される錯体1モルに対して、一般式（2A）で表されるペロブスカイト化合物を得ようとする場合は0.5～2.0モル（特に0.8～1.3モル）が好ましく、一般式（2B）で表されるペロブスカイト化合物を得ようとする場合は1.0～3.0モル（特に1.5～2.5モル）が好ましい。

[0082] 次に、一般式（2B）で表されるペロブスカイト化合物において、ビスマスイオンは3価であるため、価数を調整するためにM^2として1価の金属を使用している。このため、一般式（2B）で表されるペロブスカイト化合物を製造するには、一般式（5）で表される化合物も使用する。

[0083] 一般式（5）において、M^2及びXは前記に同じである。好ましい具体例についても同様である。

[0084] 一般式（5）で表される化合物としては、例えば、NaI、KI、CuI、AgI、AuI等を好適に使用できる。

[0085] 一般式（5）で表される化合物を使用する場合の添加量は、特に制限はなく

、本発明のペロブスカイト化合物が得られやすい観点から、一般式（1）で表される錯体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。

[0086] 上記の反応は、極性溶媒中で行われることが好ましい。使用できる極性溶媒としては、特に制限はなく、上記したものを採用できる。好ましい具体例も同様である。特に、一般式（1）で表される錯体を溶解させやすく生産性をより向上させることができる観点から、一般式（1）で表される錯体中に含まれる極性溶媒分子と同じ種類の極性溶媒を使用することが好ましい。ただし、酸素が存在するとスズイオン（Sn^{2+}）が容易に酸化しやすいため、溶液中に酸素は含まれないことが好ましく、使用する極性溶媒を高度に脱気することが好ましい。なお、この極性溶媒は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0087] なお、原料として市販のハロゲン化スズ又はハロゲン化ビスマスを使用した場合には、上記極性溶媒に溶解させるためには長時間かかるが、一般式（1）で表される錯体を原料として使用する場合には数分程度で溶解させることができる。このため、本発明によれば、より生産性を向上させることもできる。

[0088] 上記の反応を極性溶媒中で行う場合、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、以下に示す濃度が好ましい。具体的には、一般式（1）で表される錯体は1.0～5.0mol/L（特に1.5～3.0mol/L）が好ましい。また、一般式（2A）で表されるペロブスカイト化合物を得ようとする場合は一般式（4）で表される化合物は1.0～5.0mol/L（特に1.5～3.0mol/L）が好ましい。さらに、一般式（2B）で表されるペロブスカイト化合物を得ようとする場合は、一般式（4）で表される化合物は2.0～10.0mol/L（特に3.0～5.0mol/L）が好ましく、一般式（5）で表される化合物は1.0～5.0mol/L（特に1.5～3.0mol/L）が好ましい。

[0089] 一般式（1）で表される錯体における極性溶媒分子は、常温では脱離しにくいものの、加熱することにより容易に脱離させることができる。例えば、SnI_2

・DMFを例に取ると、約70℃以上に加熱することで極性溶媒分子が脱離し、脱離した極性溶媒に溶解する。一般式（1）で表される錯体中の極性溶媒分子をより容易に脱離させるため、上記の反応は加熱下に行うことが好ましい。反応温度は80～200℃が好ましく、90～150℃がより好ましい。また、反応時間は、10分～6時間が好ましく、30分～3時間がより好ましい。具体的な操作としては、所望の温度に加熱した基板上に、一般式（1）で表される錯体、一般式（4）で表される化合物、及び必要に応じて一般式（5）で表される化合物を含む極性溶媒の溶液を塗布（ドロップキャスト等）することが好ましい。

[0090] 前記基板は、極性溶媒の溶液を塗布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、公知の基板を採用できる。例えば、ガラス基板、絶縁体基板、半導体基板、金属基板及び導電性基板（導電性フィルムも含む）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。

[0091] 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（Si_4O

$_5N_3$）等が挙げられる。

[0092] 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、0.1μm～100mmが好ましく、1μm～10mmがより好ましい。

[0093] なお、本発明のペロブスカイト化合物を得やすい観点から、反応させる（加熱する）前に、前記極性溶媒の溶液から不溶物をろ過して除去することが好ましい。

[0094] ４．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、本発明の錯体及び一般式（1）で表される錯体は、細かい針状の結晶であるが、本発明の錯体及び一般式（1）で表される錯体からなる膜は略平坦な膜である。このため、本発明の錯体及び一般式（1）で表される錯体を用いて得られるペロブスカイト化合物は、略平坦なペロブスカイト層を構成することで、スズイオン（Sn^{2+}）又はビスマスイオン（Bi^{3+}）を高純度に含み、安定性に優れることから、ペロブスカイト型太陽電池の太陽電池特性（特に光電変換効率）を向上させることができる。

[0095] 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、一般式（1）で表される錯体又は本発明のペロブスカイト化合物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。

[0096] （４－１）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。

[0097] 当該透明導電層としては、例えば、錫ドープ酸化インジウム（ITO）膜、不純物ドープの酸化インジウム（In_2O_3）膜、不純物ドープの酸化亜鉛（ZnO）膜、フッ素ドープ二酸化錫（FTO）膜、これらを積層してなる積層膜等が挙げられる。

[0098] これら透明導電層の厚みは特に制限されず、通常、抵抗が5～15Ω／□となるように調整することが好ましい。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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5～15Ω／□となるように調整することが好ましい。

[0103] （４－２）（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気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。

[0104] （正孔）ブロッキング層の膜厚は、例えば、5～300nmである。（正孔）ブロッキング層の膜厚は、電極への電子注入効率の観点より、10～200nmがより好ましい。

[0105] （正孔）ブロッキング層は上記透明電極上に形成される。金属酸化物を（正孔）ブロッキング層に用いる場合、既知の方法に従って（例えば、非特許文献４、J. Phys. D: Appl. Phys. 2008, 41, 102002.等）、スプレーパイロリシスを行うことにより作製できる。例えば、200～550℃（特に300～500℃）に加熱したホットプレート上に置いた透明電極に0.01～0.40M（特に0.02～0.20M）の金属アルコキシド（チタンジ（イソプロポキシド）ビス（アセチルアセトナート）等のチタンアルコキシド等）のアルコール溶液（例えばイソプロピルアルコール溶液等）をスプレーで吹き付けて作製できる。

[0106] 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。

[0107] この水溶液の濃度は、0.1～1.0mmol/Lが好ましく、0.2～0.7mmol/Lがより好ましい。また、浸漬温度は30～100℃が好ましく、50～80℃がより好ましい。さらに、加熱条件は200～1000℃（特に300～700℃）で5～60分（特に10～30分）が好ましい。

[0108] （４－３）電子輸送層

電子輸送層は、ペロブスカイト層（光吸収層）の活性表面積を増加させ、光電変換効率を向上させるとともに、電子収集しやすくするために形成される。電子輸送層は、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。

[0109] 電子輸送層はペロブスカイト層の上に成膜するという点で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、電子収集に優れる多孔質電子輸送層とすることができる。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] （４－４）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、本発明の錯体若しくは一般式（1）で表される錯体を用いたペロブスカイト化合物、又は本発明のペロブスカイト化合物を含む層である。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。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化合物からなる層とすることもできる。

[0114] 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。基板としては上記したものを採用できる。

[0115] 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。

[0116] ペロブスカイト層は、本発明の錯体若しくは一般式（1）で表される錯体から得られるペロブスカイト化合物、又は本発明のペロブスカイト化合物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化合物を含む層とすることもできる。

[0117] 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。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。

[0118] ペロブスカイト層（光吸収層）の成膜方法は特に制限されず、常法により成膜することができる。例えば、本発明の製造方法により本発明のペロブスカイト化合物を得る場合にも、ペロブスカイト層の形で本発明のペロブスカイト化合物を得ることができる。また、本発明のペロブスカイト化合物を所望の有機溶媒中に溶解させ、スピンコートすること等によってもペロブスカイト層（光吸収層）を得ることができる。

[0119] （４－５）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。

[0120] 当該導電体及び半導体としては、例えば、CuI、$CuInSe_2$、CuS等の1価銅を含む化合物半導体；GaP、NiO、CoO、FeO、Bi_2O_3、MoO_2、Cr_2O_3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。

[0121] 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。

[0122] 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、tert-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。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] （４－６）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。

[0126] 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。

[0127] 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。

[0128] 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

[0129] 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 Gottingen: Gottingen, Germany, 1997を用いて行った。

[0130] 参考例1：市販のSnI_2昇華精製

原料として使用したSnI_2（99.9% trace metal basis, （株）高純度化学研究所）の^{119}Sn MAS NMR及びTGA測定の結果を図１～２に示す。

[0131] 次に、図３に示す昇華精製装置に、SnI_2（99.9% trace metal basis, Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.）を10.68g入れ、常温下にて減圧した（100Pa）。昇華精製装置をマントルヒーターに入れ、150℃にて10時間減圧（0.5 mmHg）することで、2.09gのSnI_4を赤色結晶として得た（1st sublime）。その後、330℃にて22時間減圧（0.5mmHg）し、室温まで冷却した後に、グローブボックス（Arガス）に容器を移し、7.12gのSnI_2を赤色結晶の昇華生成物として得た（2nd Sublime）。精製処理後の様子を図４に示す。また、得られた化合物（1st sublime及び2nd sublime）はそれぞれ固体NMR及びTGA測定を行った（図５～８）。

[0132] この結果、市販品は99.9%として販売されているものであっても、SnI_2とSnI_4とが混在しており、150℃でSnI_4が昇華し、330℃でSnI_2が昇華することから、10質量%程度はSnI_4が混在していることが理解できる。また、昇華精製品（2nd sublime）は、TGA測定の結果320℃程度でのみ重量減少が発生することから高純度のSnI_2であることが理解できる。つまり、市販品を原料としてペロブスカイト化合物を合成しようとした場合、不純物の多さの問題から、安定した性能を得ることはできず、昇華精製して使用する必要があるうえに、太陽電池を組み立てた場合の耐久性も劣ることが示唆される。

[0133] 実施例1：SnI_2・DMF

グローブボックス内にてSnI_2（4470mg, 12mmol; 東京化成工業（株）昇華精製品）を超脱水DMF（3mL; 和光純薬工業（株））に50℃にて溶解させた。一時間撹拌しても懸濁液が得られ、完全には溶解しなかった。残存の不溶物をPTFEフィルターにより濾過して取り除き、濾液をスクリューキャップ付き試験管に移し、貧溶媒として塩化メチレンを約15mLゆっくり注ぎ二層拡散法での再結晶を行った。2日後、SnI_2・DMFを無色針状結晶として得た。回収率72%（3876mg, 8.7mmol）。また、得られた単結晶を用いて、単結晶X線結晶構造解析により、その構造の詳細を明らかにした（図９）。

mp: 68.5-75.0℃; ^{119}Sn MAS NMR (298MHz) : δ -391.08（図１０）.Crystal data: $C_3H_7I_2NOSn$; FW = 445.59, crystal size 0.11 × 0.11 × 0.09 mm, Monoclinic, $P2_1/c$, a = 4.4957(4)Å, b = 16.2298(14)Å, c = 12.5040(11)Å, β = 95.2852(11)°, V = 908.47(14)Å^3, Z = 4, D_c = 3.258 g/cm^3. The refinement converged to R_1 = 0.0164, wR_2= 0.0379 (I>2σ(I)), GOF = 1.049。

[0134] 実施例2：$3SnI_2$・2DMF

グローブボックス内にてSnI_2（4.3g, .11.7mmo; 東京化成工業（株）昇華精製品）を超脱水DMF（2.9mL; 和光純薬工業（株））に50℃にて溶解させた。一時間撹拌しても懸濁液が得られ、完全には溶解しなかった。残存の不溶物をPTFEフィルターにより濾過して取り除き、濾液をスクリューキャップ付き

試験管に移し、貧溶媒として塩化メチレンを約15mLゆっくり注ぎ二層拡散法での再結晶を行った。1日後、$3SnI_2 \cdot 2DMF$を橙色針状結晶として得た。回収率30%（1.2g, 0.9mmol）。

[0135] 得られた単結晶を用いて、単結晶X線結晶構造解析により、その構造の詳細を明らかにした（図１１）。

Crystal data: $C_6H_{14}I_6N_2O_2Sn_3$; FW = 1263.52, crystal size 0.02 × 0.06 × 0.08 mm, Orthorhombic, Pnma, a = 9.1107(11)Å, b = 27.437(3)Å, c = 9.1779(11)Å, V = 2294.2(5)Å^3, Z = 8, D_c = 3.659 g/cm^3. The refinement converged to R_1 = 0.0140, wR_2= 0.0262 (I>2σ(I)), GOF = 1.119。

[0136] 比較例1：$MASnI_3$（昇華精製しただけのSnI_2を原料として）

グローブボックス内にてSnI_2（745mg, 2mmol; 東京化成工業（株）昇華精製品）とMAI（318mg, 2mmol; 東京化成工業（株））を超脱水DMF（1mL; 和光純薬工業（株））に50℃にて溶解させた。一時間撹拌後、PTFEフィルターを用いて濾過した。その後、濾液をスクリューキャップ付き試験管に移し、貧溶媒として塩化メチレンを約5mLゆっくり注いだ。数日後、$MASnI_3$の単結晶を黒色結晶として得た。本結晶が$MASnI_3$であることは、X線構造解析により、文献値と合致することを確認した。

測定値：Cubic, Pm-3m, a = 6.21Å, V = 240Å^3.文献値[1]：Cubic, Pm-3m, a = 6.2461(2)Å, V = 243.684(14)Å^3. [ref. 1] Xutang Tao et. al., Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 3447。

[0137] 実施例3：$MASnI_3$（実施例1の$SnI_2 \cdot DMF$を原料として）

グローブボックス内にて実施例1で得た$SnI_2 \cdot DMF$（166mg, 0.37mmol）とMAI（59mg, 0.37mmol; 東京化成工業（株））を超脱水DMF（185μL; 和光純薬工業（株））に50℃にて溶解させた。5分間撹拌後（比較例1とは異なり、非常に短時間で溶解させることができた）、PTFEフィルターを用いて濾過した。その後、濾液を110℃のスライドガラス上にドロップキャストし、黒色固体を得た。1時間加熱後、得られた黒色固体を回収し、粉末XRD測定を行い（図１２）、得られた黒色固体が$MASnI_3$であることを、文献値と合致することにより

確認した。

測定値：2 theta = 14.1, 24.6, 28.5, 32.0, 40.8, 43.4, 48.3.文献値[2]：2 theta = 14.2, 24.7, 28.6, 32.0, 40.9, 43.3, 48.3.[ref. 2] Tamotsu Inabe et. al., Dalton Trans., 2011, 40, 5563。

[0138] 実施例4：$MASnI_3$（実施例2の$3SnI_2 \cdot 2DMF$を原料として）

グローブボックス内にて実施例2で得た$3SnI_2 \cdot 2DMF$（284mg, 0.23mmol）とMAI（107mg, 0.68mmol; 東京化成工業（株））を超脱水DMF（183μL; 和光純薬工業（株））に50℃にて溶解させた。5分間撹拌後（比較例1とは異なり、非常に短時間で溶解させることができた）、PTFEフィルターを用いて濾過した。その後、濾液を110℃のスライドガラス上にドロップキャストし、黒色固体を得た。1時間加熱後、得られた黒色固体を回収し、粉末XRD測定を行い（図１２）、得られた黒色固体が$MASnI_3$であることを、文献値と合致することにより確認した。

測定値：2 theta = 14.2, 24.7, 28.6, 32.0, 40.9, 43.5, 48.3.文献値[2]：2 theta = 14.2, 24.7, 28.6, 32.0, 40.9, 43.3, 48.3.[ref. 2] Tamotsu Inabe et. al., Dalton Trans., 2011, 40, 5563。

[0139] 試験例1：溶解性の違い

上記のとおり、3M $MASnI_3$の前駆体溶液を調整する際、昇華精製SnI_2を使用した比較例1では完全に溶解するのに1時間かかったのに対して、実施例1の$SnI_2 \cdot DMF$や実施例2の$3SnI_2 \cdot 2DMF$を使用した実施例3及び4では3分程度で溶解し、溶解性が劇的に向上したことが理解できる。

[0140] 試験例2：溶媒分子の脱離温度

図１３に示す微量融点測定器を用いて、実施例1で得た結晶（$SnI_2 \cdot DMF$）をオイル（脱気したフォンブリン（登録商標））で封じることで空気酸化の影響を最小限にしつつ、加熱によりDMFの脱離温度の測定を試みた。結果を図１４に示す。この結果、結晶は68.5℃付近で溶解し始め、75℃付近で急激に溶解した。このことから、加熱した場合にDMFは70℃付近で脱離してSnI_2となることが理解できる。なお、後述の実施例5の結晶（$SnI_2 \cdot DMSO$）を用いた場合

も加熱することでDMSOを脱離させることが可能である。

[0141] 実施例5：SnI_2・DMSO

グローブボックス内にSnI_2（429mg, 1.2mmo; 東京化成工業（株）昇華精製品）を超脱水DMSO（576μL; 和光純薬工業（株））に溶解させた。55℃にて二時間撹拌後、PTFEフィルターを用いて濾過した。その後、濾液をスクリューキャップ付き試験管に移し、貧溶媒として塩化メチレンを約10mLゆっくり注ぎ二層拡散法での再結晶を行った。2日後、SnI_2・DMSOを無色針状結晶として得た。回収率45%（235mg, 0.5mmol）。また、得られた単結晶を用いて、単結晶X線結晶構造解析により、その構造の詳細を明らかにした（図１５）。また、図１６に実施例5で得た化合物（SnI_2・DMSO）の^{119}Sn MAS NMRを示す。

mp: 75.0℃; Crystal data: $C_2H_6I_2OSSn$; FW = 450.62, crystal size 0.18 × 0.08 × 0.05 mm, Monoclinic, $P2_1/c$, a = 4.4931(7)Å, b = 16.364(3)Å, c = 12.2211(19)Å, β = 94.7866(18)°, V = 1282.0(9)Å^3, Z = 4, D_c = 3.343 g/cm^3. The refinement converged to R_1 = 0.0183, wR_2= 0.0344 (I>2σ(I)), GOF = 0.974。

[0142] 実施例6：$SnBr_2$・2DMSO

グローブボックス内に$SnBr_2$（2.0g, 7.2mmol; Aldrich）を超脱水DMSO（1.8mL; 和光純薬工業（株））に溶解させた。55℃にて二時間撹拌後、PTFEフィルターを用いて濾過した。その後、濾液をスクリューキャップ付き試験管に移し、貧溶媒として塩化メチレンを約10mLゆっくり注ぎ二層拡散法での再結晶を行った。2日後、$SnBr_2$・2DMSOを無色針状結晶として得た。回収率70%（2.2g, 5.1mmol）。また、得られた単結晶を用いて、単結晶X線結晶構造解析により、その構造の詳細を明らかにした（図１７）。また、１８に実施例6で得た化合物（$SnBr_2$・2DMSO）の^{119}Sn MAS NMRを示す。

Crystal data: $C_4H_{12}Br_2O_2S_2Sn$; FW = 433.42, crystal size 0.10 × 0.04 × 0.04 mm, Orthorhombic, Aba_2, a = 10.666(2)Å, b = 13.535(3)Å, c = 8.1116(17)Å, V = 1171.0(14)Å^3, Z = 4, D_c = 2.969 g/cm^3. The refinement converged to R_1 = 0.0152, wR_2= 0.0312 (I>2σ(I)), GOF = 0.860。

[0143] 実施例7：SnF_2・DMSO

グローブボックス内にてSnF_2（940mg, 6.0mmol; Aldrich）を超脱水DMSO（2.0mL; 和光純薬工業（株））に溶解させた。50℃にて30分間撹拌後、PTFEフィルターを用いて濾過した。その後、濾液をスクリューキャップ付き試験管に移し、貧溶媒として塩化メチレンを約10mLゆっくり注ぎ二層拡散法での再結晶を行った。1日後、SnF_2・DMSOを無色針状結晶として得た。回収率26%（368mg, 1.6mmol）。また、得られた単結晶を用いて、単結晶X線結晶構造解析により、その構造の詳細を明らかにした（図１９）。図２０に実施例7で得た化合物（SnF_2・DMSO）の^{119}Sn MAS NMRを示す。

Crystal data: $C_2H_6F_2OSSn$; FW = 234.82, crystal size 0.13 × 0.11 × 0.08 mm, Triclinic, P-1, a = 5.7373(19)Å, b = 7.827(3)Å, c = 7.981(3)Å, V = 318.69(18)Å^3, Z = 1, D_c = 2.694 g/cm^3. The refinement converged to R_1 = 0.0144, wR_2 = 0.0368 (I>2σ(I)), GOF = 1.168。

[0144] 実施例8：$Bi(DMF)_8$・Bi_3I_{12}

グローブボックス内にてBiI_3（1769mg, 3.0mmol; Aldrich）を超脱水DMF（1.5mL; 和光純薬工業（株））に溶解させた。50℃にて一時間撹拌後、PTFEフィルターを用いて濾過した。その後、濾液をスクリューキャップ付き試験管に移し、貧溶媒として塩化メチレンを約10mLゆっくり注ぎ、再結晶を行なった。1日後、$Bi(DMF)_8$・Bi_3I_{12}を赤色結晶として得た。回収率84%（1852mg, 0.6mmol）。また、得られた単結晶を用いて、単結晶X線結晶構造解析により、その構造の詳細を明らかにした。

Crystal data: $C_{24}H_{56}N_8O_8I_{12}Bi_4$; FW = 2943.12, crystal size 0.12 × 0.10 × 0.06 mm, Monoclinic, $P2_1/c$, a = 15.1041(12)Å, b = 30.885(3)Å, c = 15.7523(13)Å, V = 6505.0(9)Å^3, Z = 33, D_c = 5.330 g/cm^3. The refinement converged to R_1 = 0.0349, wR_2= 0.0776 (I>2σ(I)), GOF = 1.088。

[0145] 実施例9：$Bi(DMSO)_8$・Bi_2I_9

グローブボックス内にてBiI_3（590mg, 1.0mmol; Aldrich）を超脱水DMSO（0.5mL; 和光純薬工業（株））に溶解させた。60℃にて30分間撹拌後、PTFEフ

ィルターを用いて濾過した。その後、濾液をスクリューキャップ付き試験管に移し、貧溶媒として塩化メチレンを約3mLゆっくり注ぎ、再結晶を行なった。1日後、$Bi(DMSO)_8 \cdot Bi_2I_9$を赤色結晶として得た。回収率78%（625mg，0.3mmol）。また、得られた単結晶を用いて、単結晶X線結晶構造解析により、その構造の詳細を明らかにした。

Crystal data: $C_{16}H_{48}O_8S_8I_9Bi_3$; FW = 2377.9, crystal size 0.11 × 0.10 × 0.05 mm, Triclinic, P-1, a = 12.3313(10)Å, b = 14.8247(12)Å, c = 16.2663(13)Å, V = 2727.0(4)Å^3, Z = 2, D_c = 2.919 g/cm^3. The refinement converged to R_1 = 0.0284, wR_2 = 0.0595 (I>2σ(I)), GOF = 1.018。

[0146] 実施例10：$SnBr_2 \cdot DMF$

グローブボックス内にて$SnBr_2$（1.67g，6.0mmol; Aldrich）を超脱水DMF（1.5mL; 和光純薬工業（株））に溶解させた。50℃にて30分間撹拌後、PTFEフィルターを用いて濾過した。その後、濾液をスクリューキャップ付き試験管に移し、貧溶媒としてトルエンを約15mLゆっくり注ぎ二層拡散法での再結晶を行った。1日後、$SnBr_2 \cdot DMF$を無色針状結晶として得た。回収率28.3%（597mg，1.7mmol）。また、得られた単結晶を用いて、単結晶X線結晶構造解析により、その構造の詳細を明らかにした（図２１）。

Crystal data: $C_3H_7Br_2NOSn$; FW = 351.61, crystal size 0.14 × 0.08 × 0.05 mm, Monoclinic, $P2_1/c$, a = 4.3126(11)Å, b = 16.772(4)Å, c = 11.735(3)Å, β = 98.548(3)°, V = 839.4(4)Å^3, Z = 4, D_c = 2.782 g/cm^3. The refinement converged to R_1 = 0.0176, wR_2 = 0.0358 (I>2σ(I)), GOF = 1.003。

[0147] 実施例11:$3SnI_2 \cdot 2DMF$

不活性ガス（Ar）が充填されたグローブボックス内にてSnI_2（4.3g.11.7mmol;昇華精製品）を脱水及びデガスされたDMF（2.9ml）に溶解させた。50℃にて1時間攪拌した後，得られた黄色の懸濁液をPTFEフィルター（ポアサイズ０．４５μｍ）により濾過して，不要物を取り除いた。貧溶媒としてジクロロメタン（CH_2Cl_2：約15mL）をゆっくり注いだ。室温で2日間静置した後，ろ過

により，1.2 g（0.9 mmol，収率30%)$3SnI_2 \cdot 2DMF$の橙色の針状結晶を得た。図22に、実施例11で得た化合物（$3SnI_2 \cdot 2DMF$）の^{119}Sn MAS NMRを示す。

^{119}Sn MAS NMR（298MHz）：δ -341.33.

[0148] 実施例12:$SnI_2 \cdot 2DMSO$

不活性ガス（Ar）が充填されたグローブボックス内にてSnI_2(5015 mg，13.5 mmol；昇華精製品)を脱水及びデガスされたDMSO（8.0ml）に溶解させた。90℃にて30分攪拌した後，得られた黄色の懸濁液をPTFEフィルター（ポアサイズ０．４５μｍ）により濾過して，不要物を取り除いた。貧溶媒としてトルエン（約40mＬ）をゆっくり注いだ。室温で1日間静置した後，ろ過により，6194 mg（11.7 mmol，収率87%）の$SnI_2 \cdot 2DMSO$の無色の結晶を得た。図２３は、実施例12で得た化合物（$SnI_2 \cdot 2DMSO$）の単結晶X線結晶構造解析の結果である。図２４は、実施例12で得た化合物（$SnI_2 \cdot 2DMSO$）の^{119}Sn MAS NMRである。^{119}Sn MAS NMR（298 MHz)：δ -150.59. $C_4H_{12}I_2O_2S_2Sn$の組成計算値(%)は，C 9.09，H 2.29，N 0.00；found：C 9.18，H 2.22，N 0.00.であった。

[0149] 実施例13:$SnBr_2 \cdot DMF$

不活性ガス（Ar）が充填されたグローブボックス内にて$SnBr_2$（1670 mg，6.0 mmol，99.8%，Br based）を脱水及びデガスされたDMF（1.5 mL）に溶解させた。50℃にて30分攪拌した後，得られた無色の溶液をPTFEフィルター（ポアサイズ０．４５μｍ）により濾過した。貧溶媒としてトルエン（約15mＬ）をゆっくり注いだ。室温で１日間静置した後，ろ過により，597 mg（1.7 mmol，収率28%)の$SnBr_2 \cdot DMF$の無色の結晶を得た。図２５は、実施例13で得た化合物（$SnBr_2 \cdot DMF$）の^{119}Sn MAS NMRである。

^{119}Sn MAS NMR（298 MHz)：δ -365.02. $C_3H_7BR_2NOSn$の組成計算値(%)は，C 10.25，H 2.01，N 3.98；found：C 10.22，H 1.94，N 3.98.であった。

[0150] 実施例14:$SnCl_2 \cdot DMF$

不活性ガス（Ar）が充填されたグローブボックス内にて$SnCl_2$（3.99 g，21.0 mmol，97%）を脱水及びデガスされたDMF（3 mL）に溶解させた。80℃にて30分攪拌した後，得られた無色の溶液をPTFEフィルターにより濾過した。貧溶

媒としてトルエン（約10mL）をゆっくり注いだ。室温で１日間静置した後，ろ過により，2.71 g（10.3 mmol，収率49%)の$SnCl_2$・DMFの無色の針状結晶を得た。図２６は、実施例14で得た化合物（$SnCl_2$・DMF）の単結晶X線結晶構造解析の結果である。図２７は、実施例14で得た化合物（$SnCl_2$・DMF）の^{119}Sn MAS NMRである。

^{119}Sn MAS NMR (298 MHz): δ -329.87.

$C_3H_7Cl_2NOSn$の組成計算値(%)は，C 13.72，H 2.69，N 5.53; found: C 13.74，H 2.68，N 5.35.であった。

[0151] 実施例15：$MASnI_3$（実施例12:SnI_2・2DMSOを原料として）

$MASnI_3$フィルムサンプルの作成

ＤＭＳＯ（１ｍＬ）内の，SnI_2・2DMSO (793.2 mg，1.5 mmol)とヨウ化メチルアンモニウム(MAI，238.5 mg，1.5 mmol)とを用いて，１．５Ｍの$MASnI_3$を得た。混合粉末を２５℃にて３０分かけて溶解させ，PTFEフィルター（ポアサイズ０．４５μｍ）により濾過した。その後，得られた濾液（200 μL）を洗浄されたガラス基板上に５０００ｒｐｍで７秒間スピンコート塗布した。貧溶媒の滴下を４５０μＬのトルエンを用いて，スピンコート塗布が終わる３秒前に行った。その後，基板をホットプレート上で，３５℃にて５分，４５℃にて５分，及び７０℃にて２０分，アニール処理した。アニール処理後，$MASnI_3$フィルム上に50 mg/mL PMMAのクロロベンゼン(PhCl)溶液を１５００ｒｐｍで４５秒間スピンコート塗布した。

[0152] 実施例16：$FASnI_3$（実施例12:SnI_2・2DMSOを原料として）

$FASnI_3$フィルムサンプルの作成

SnI_2・2DMSO (793.2 mg，1.5 mmol)とヨウ化ホルムアミジン(FAI，258.0 mg，1.5 mmol) (1:1 molar ratio)とを出発物質として用いて，１．５Ｍの$FASnI_3$を得た。これらの粉末は，25 ℃ にて30分かけ，3:1の容積比でDMF (0.75 mL): DMSO (0.25 mL)混合溶媒に溶解させた。濾液はPTFEフィルター（ポアサイズ０．４５μｍ）により濾過した。その後，200 μLの濾液を洗浄されたガラス基板上に４０００ｒｐｍで６０秒間スピンコート塗布した。貧溶媒の滴

下を４５０μＬのトルエンを用いて，スピンコート塗布が終わる５秒前に行った。その後，基板をホットプレート上で，３５℃にて５分，４５℃にて５分，及び７０℃にて２０分，アニール処理した。アニール処理後，$FASnI_3$フィルム上に50 mg/mL PMMAのPhCl溶液を１５００ｒｐｍで４５秒間スピンコート塗布した。

[0153] 実施例17：$FASnI_3$（実施例12:SnI_2・2DMSOと昇華精製しただけのSnI_2を原料として）

10 mol%のSnF_2を伴う$FASnI_3$フィルムサンプルの作成

$FASnI_3$フィルムと類似の方法で，SnI_2・2DMSO (793.2 mg, 1.5 mmol)とヨウ化ホルムアミジン(FAI, 258.0 mg, 1.5 mmol, TCI) (1:1 molar ratio)粉末を出発物質として，SnF_2(23.5 mg, 0.15 mmol)と，25 ℃ にて3:1の容積比でDMF (0.75 mL): DMSO (0.25 mL)混合溶媒に溶解させた。0.45 μmのフィルターで濾過した後，200 μLの濾液（200 μL）を洗浄されたガラス基板上に４０００ｒｐｍで６０秒間スピンコート塗布した。貧溶媒の滴下を４５０μＬのトルエンを用いて，スピンコート塗布が終わる５秒前に行った。その後，基板をホットプレート上で，３５℃にて５分，４５℃にて５分，及び７０℃にて２０分，アニール処理した。アニール処理後，$FASnI_3$フィルム上に50 mg/mL PMMAのPhCl溶液を１５００ｒｐｍで４５秒間スピンコート塗布した。

[0154] 実施例18：$MASnI_3$の結晶サンプルの作成

SnI_2・DMF(445 mg, 1.00 mmol) 及び MAI (158 mg, 1.00 mmol)をエタノール(3 mL)に溶解させ，この反応混合物を８０℃にて３０分撹拌した。この薄緑色の溶液を黒緑色の結晶性粉末(355 mg, 0.667 mmol, 67%)を得るため冷却した。この結晶性粉末は濾過によって集められ，エタノールで洗浄され，真空で乾燥された。

[0155] 実施例19：$FASnI_3$の結晶サンプルの作成

$FASnI_3$の結晶サンプルの準備

$MASnI_3$と類似の方法で，SnI_2・DMF (176 mg, 0.395 mmol)及び FAI (65.4 mg, 0.380 mmol)をエタノール(1.5 mL)に溶解させた溶液から，133 mg (0.244

mmol，61%)の$FASnI_3$結晶性粉末を得た。

[0156] 図２８に，SnF_2を用いずに作成された$MASnI_3$及び$FASnI_3$の大気暴露（約15分）前（濃い実線）及び以後（薄い実線）の光ルミネセンス（ＰＬ）スペクトルを示す。大気にさらされている間，吸収測定を大気下に行った。$MASnI_3$のフィルムサンプルにはスペクトルの形状に変化が見られなかった。一方，$FASnI_3$のフィルムのスペクトルは，大気暴露後に大きな拡幅を示しており，これは表面へのPMMA保護にかかわらず$FASnI_3$フィルムの空気酸化によりサンプルが劣化したことを示す。光物理的性質への劣化効果を避けるために，１０％のSnF_2（これはサンプルの安定性を改善することで良く知られている。）を加えた$FASnI_3$のフィルムを用意した。１０％のSnF_2を加えた$FASnI_3$フィルムのＸ線回折測定により，$FASnI_3$フィルムのXRDパターンと同一のXRDパターンであることを確認した。

実施例２０

ペロブスカイト太陽電池の作成

[0157] エッチングしたＩＴＯ付ガラス基板（２５ ｍｍ×２４ ｍｍ，ジオマテック）を中性洗剤とメラニンスポンジで洗浄し，アセトン，IPAの順でそれぞれ１５分間超音波洗浄した．洗浄後、エアガンでIPAを飛ばし、１５分間のＵＶオゾン洗浄を行った． 次に，正孔輸送材料としてポリ（４－スチレンスルホン酸）をドープしたポリ（３，４－エチレン．ジオキシチオフェン）（ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳ）をスピンコート塗布した。スピンコート塗布は，スロープ1秒，１０００ｒｐｍにて10秒，その後スロープ1秒，４０００ｒｐｍにて６０秒，1秒とした。得られたフィルムを140 ℃で20分アニールした。

[0158] ＤＭＳＯ溶媒中の０．９ $MFA_{0.75}MA_{0.25}SnI_3$と１０ｍｏｌ％のSnF_2混合溶液を，スピンコート塗布した。スピンコート塗布は，スロープ５秒，５０００ｒｐｍにて６０秒，及びスロープ１秒とした。最高速度の最後2秒において，65 ° Cの３００ μＬのクロロベンゼン（Ｐｈ－Ｃｌ）を回転している基板にゆっくりと1秒間かけて滴下した．得られたフィルムを４５ ℃で１０分，６５℃で１０分以上，その後１００℃で１０分アニールすること

でペロブスカイト層を作製した.

[0159] 電子輸送材料としてフラーレンC_{60}とＢＣＰ（Bathocuproin）を真空蒸着にてペロブスカイト層上に積層させた。最後に，真空蒸着により１００ ｎｍの銀電極をつけ，ペロブスカイト太陽電池を得た.

[0160] 得られたペロブスカイト太陽電池において，電流密度－電圧特性を測定した。その結果を図29に示す。図２９は，実施例において得られたペロブスカイト太陽電池の電流密度－電圧特性を示す図面に替るグラフである。また，その特性を表1に示す。表１及び図20に示されるように，短絡電流密度J_{SC} ＝ 19．05（18．69） ｍＡ ｃｍ$^{-2}$，開放電圧V_{OC} ＝ ０．５３（０．52） Ｖ，曲線因子ＦＦ ＝ ０．71（０．72）となり，光電変換効率（ＰＣＥ） は 7.09（7.04）％であった.

[0161] [表1]

	J_{SC} (mA·cm^{-2})	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)	Rs (Ω·cm^2)	Rsh (Ω·cm^2)
–	19.05	0.53	0.71	7.09	2.6	153
–	18.69	0.52	0.72	7.04	3.0	1497

[0162] また，得られたペロブスカイト太陽電池の作用スペクトル（EQEスペクトル）を測定した。図３０は，反射率（Reflectance）、EQE、及びIQEスペクトルを示す図面に替わる写真である。EQEスペクトルより求めた短絡電流密度（Jsc）は，１８．3ｍＡ・ｃｍ$^{-2}$であり，太陽電池として機能することが分かる。

[0163] 得られたペロブスカイト太陽電池のＳＥＭ写真を撮影した。得られたＳＥＭ写真を図３１に示す。図３１に示されるように実施例で得られたペロブスカイト太陽電池は，基板上に各層が形成されていた。具体的には，ＩＴＯ基板上に，２０ｎｍのＰＥＤＯＴ／ＰＳＳ正孔輸送層，１２０－200ｎｍのペロブスカイト層，５０ｎｍのフラーレン（C_{60}）／８ｎｍのＢＣＰ電子輸送層

，及び１００ｎｍのＡｇ電極が形成されていた。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（1A）：

$SnX_n \cdot (m)L$

［式中、Xは少なくとも1種のハロゲン原子を示す。Lは極性溶媒分子を示す。nは1.5～2.5を示す。mは0.3～1.9を示す。］

で表される錯体。

[請求項2] 前記LがN,N-ジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキシドである、請求項１に記載の錯体。

[請求項3] 前記Xがヨウ素原子又は臭素原子である、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。

[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）：

$M^1X_k \cdot (m)L$

［式中、M^1はSn又はBiを示す。Xは少なくとも1種のハロゲン原子を示す。Lは極性溶媒分子を示す。kは1.5～3.5を示す。mは0.3～2.8を示す。］

で表される錯体の製造方法であって、

一般式（3）：

M^1X_k

［式中、M^1、X及びkは前記に同じである。］

で表される化合物の極性溶媒溶液に対して、貧溶媒を滴下する工程を備える、製造方法。

[請求項7] 前記貧溶媒を滴下する前に、前記極性溶媒溶液から不溶物をろ過して除去する工程

を備える、請求項６に記載の製造方法。

[請求項8] 一般式（2A）：

$RSnX_j$

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

で表され、スズ酸化物が混入していない、ペロブスカイト化合物。

［請求項9］ 一般式（2B）：

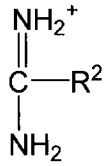
$R_2M^2BiX_i$

［式中、Rは少なくとも1種の1価のカチオンを示す。Xは少なくとも1種のハロゲン原子を示す。M^2は1価の金属を示す。iは5.0～7.0を示す。］

で表される、ペロブスカイト化合物。

［請求項10］ 前記Rが、アルカリ金属カチオン、1価の遷移金属カチオン、$R^1NH_3^+$（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、及び

［化5］



（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よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項８又は９に記載のペロブスカイト化合物。

［請求項11］ 一般式（2A）：

$RSnX_j$

［式中、Rは少なくとも1種の1価のカチオンを示す。Xは少なくとも1種のハロゲン原子を示す。jは2.5～3.5を示す。］

、又は一般式（2B）：

$R_2M^2BiX_i$

［式中、R及びXは前記に同じである。M^2は1価の金属を示す。iは5.0

～7.0を示す。]

で表されるペロブスカイト化合物の製造方法であって、

請求項６又は７に記載の製造方法により得られた錯体と、

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、及び必要に応じて一般式（5）：

M^2X

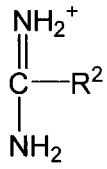
[式中、M^2及びXは前記に同じである。]

で表される化合物とを、反応させる工程

を備える、製造方法。

[請求項12] 前記Rが、アルカリ金属カチオン、1価の遷移金属カチオン、$R^1NH_3^+$（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、及び

[化6]



（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よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、

請求項１１に記載の製造方法。

[請求項13] 前記反応は、極性溶媒中で行われる、請求項１１又は１２に記載の製造方法。

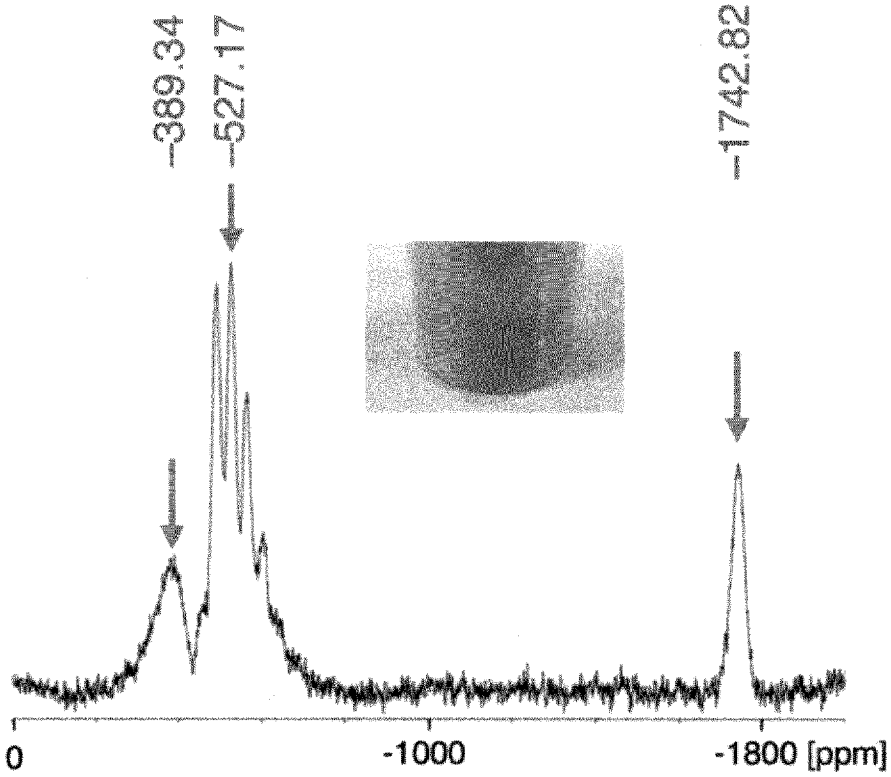
[請求項14] 前記反応を行う前に、前記極性溶媒の溶液から不溶物をろ過して除去する工程

を備える、請求項１３に記載の製造方法。

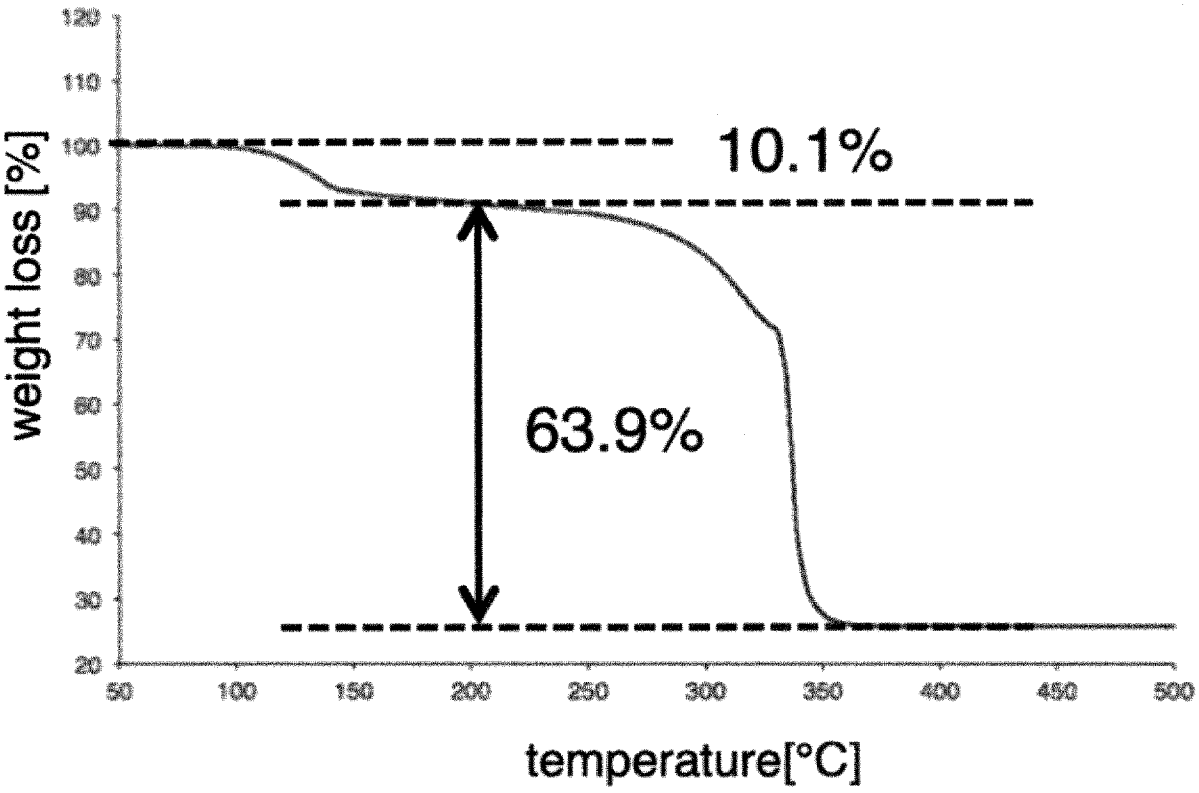
[請求項15] 前記反応は、加熱下に行われる、請求項１１～１４のいずれかに記載の製造方法。

［請求項16］　請求項１～５のいずれかに記載の錯体又は請求項８～１０に記載のペロブスカイト化合物を用いたペロブスカイト型太陽電池。

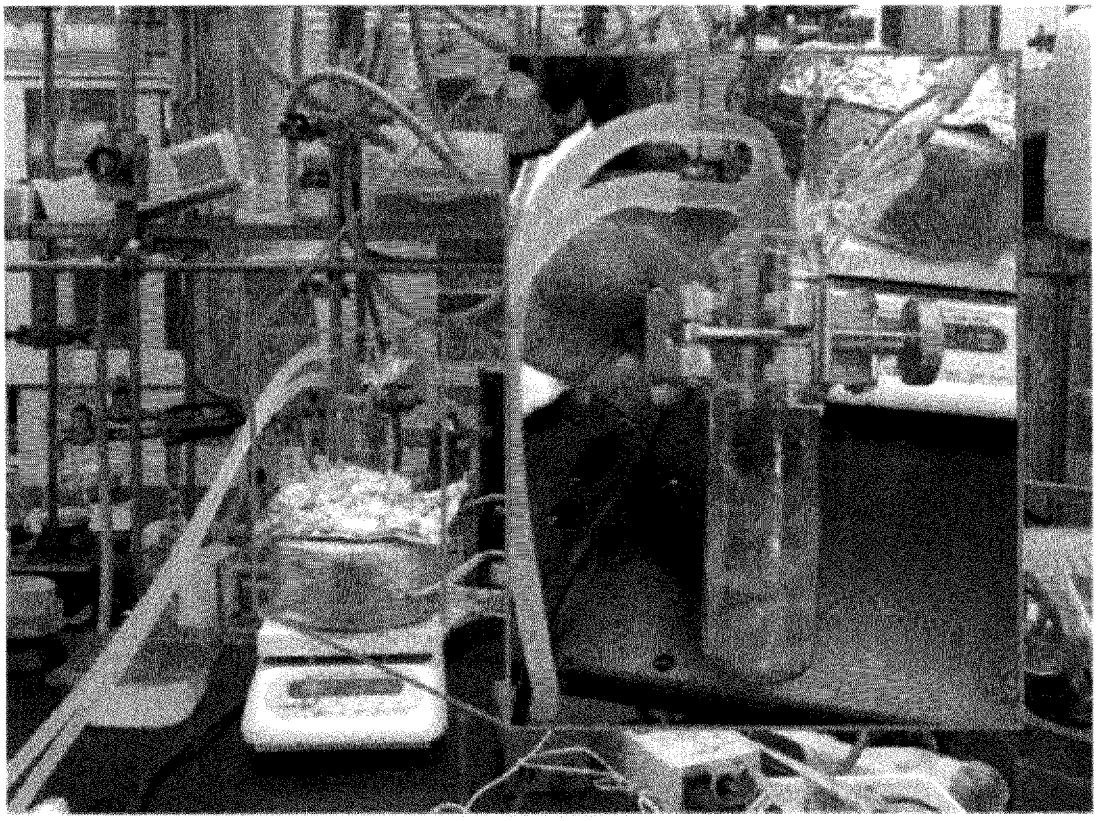
[図1]


-389.34
-527.17
-1742.82
0
-1000
-1800 [ppm]

[図2]


weight loss [%]
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10.1%
63.9%
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
temperature[°C]

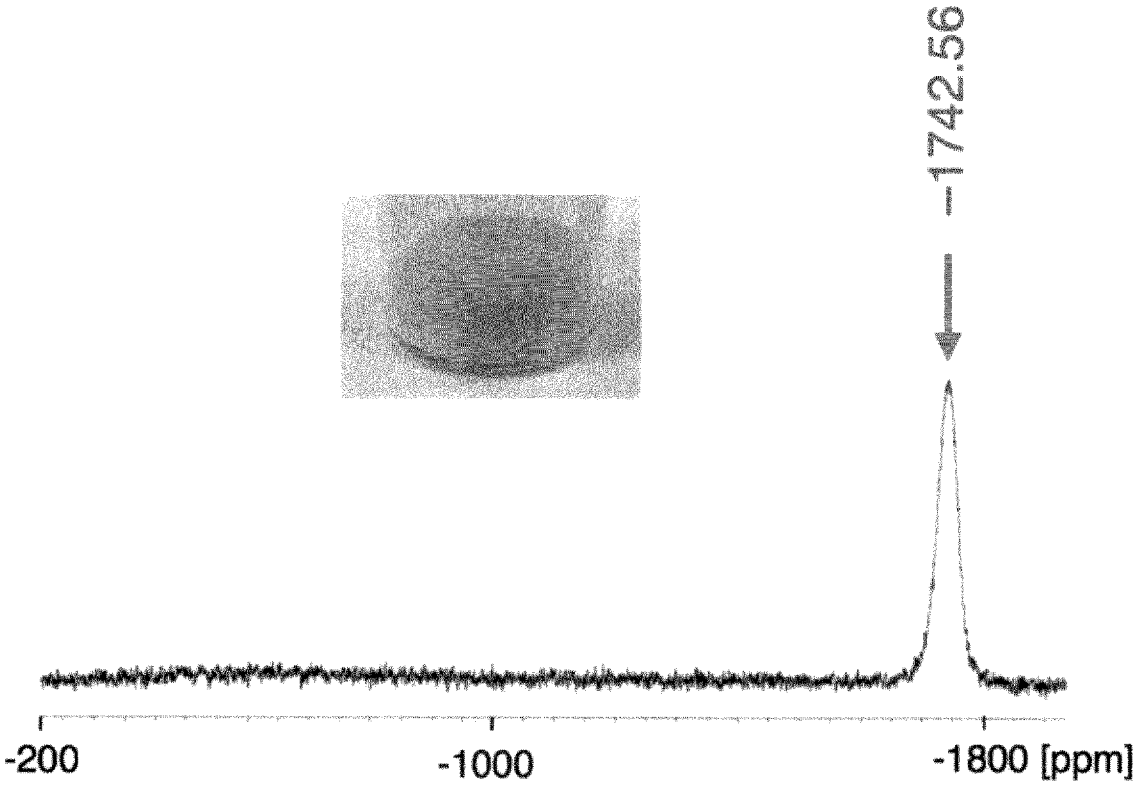
[図3]



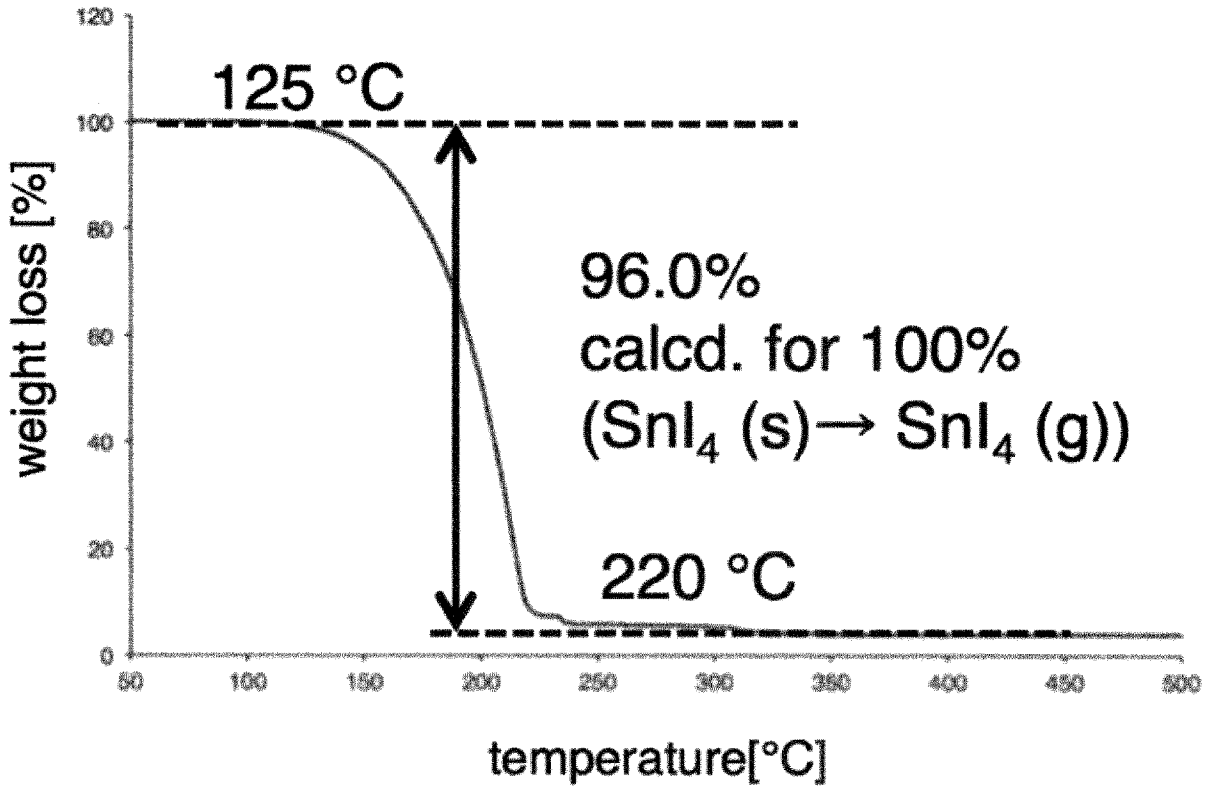
[図4]



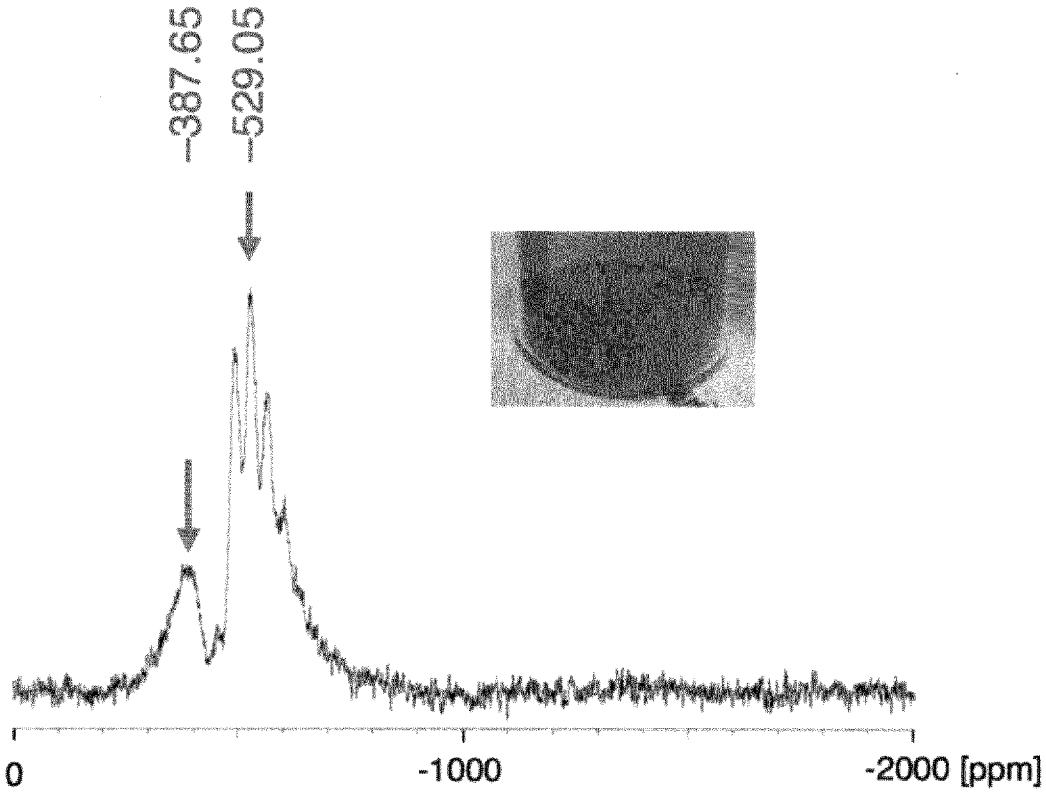
[図5]


-1742.56
-200
-1000
-1800 [ppm]

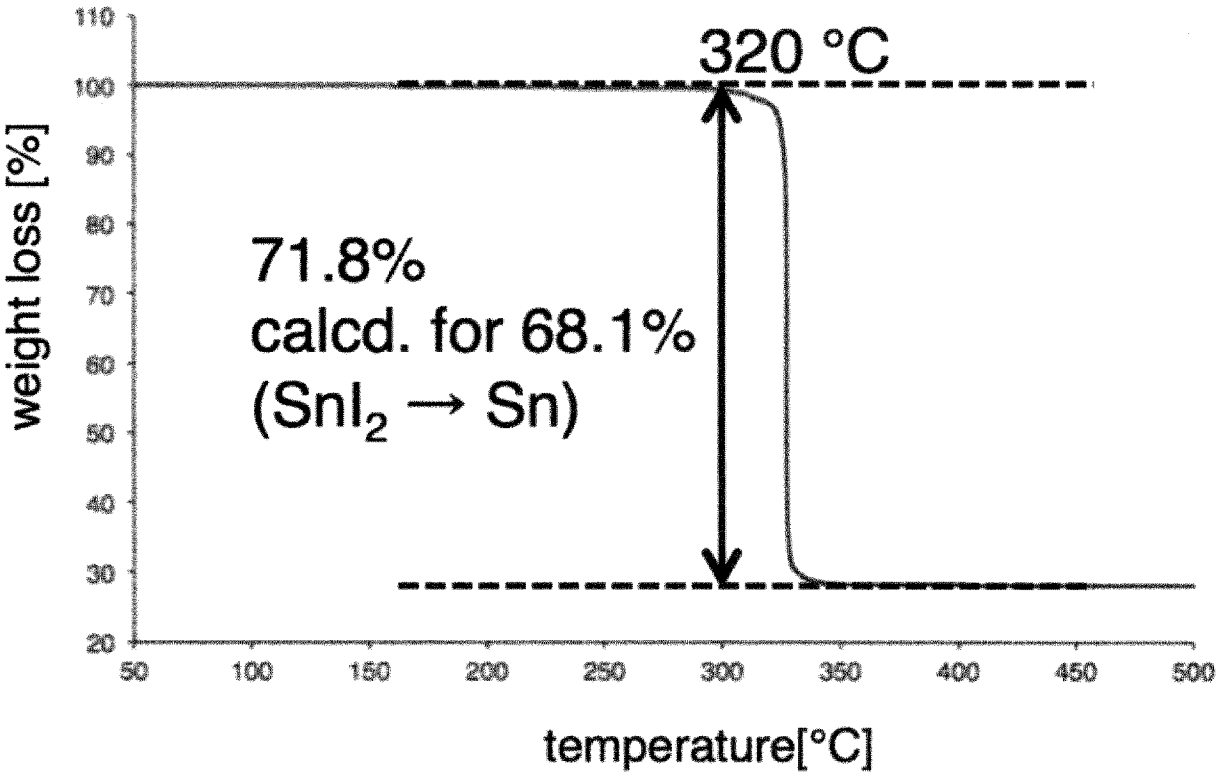
[図6]


125 °C
96.0%
calcd. for 100%
(SnI4 (s)→ SnI4 (g))
220 °C
weight loss [%]
temperature[°C]
120
100
80
60
40
20
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500

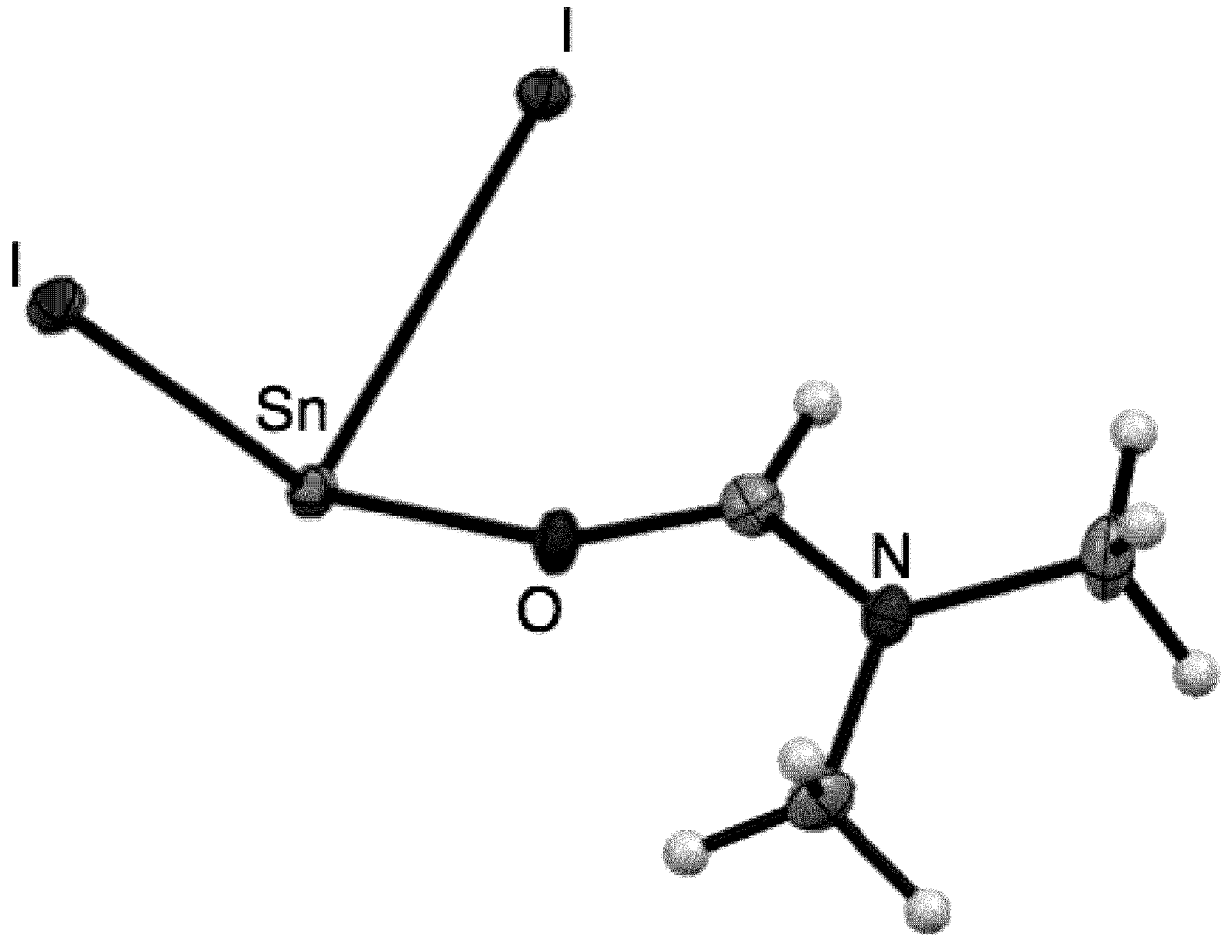
[図7]


-387.65
-529.05
0
-1000
-2000 [ppm]

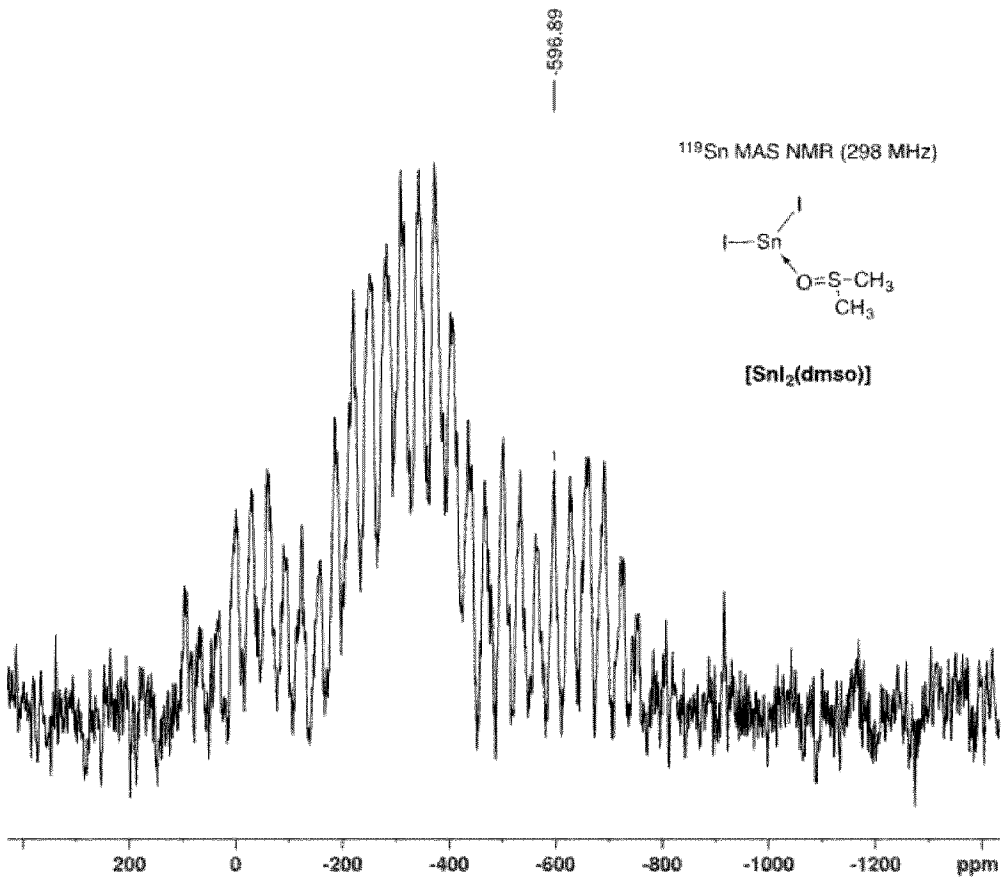
[図8]


320 °C
71.8%
calcd. for 68.1%
(SnI2 → Sn)
weight loss [%]
temperature[°C]
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500

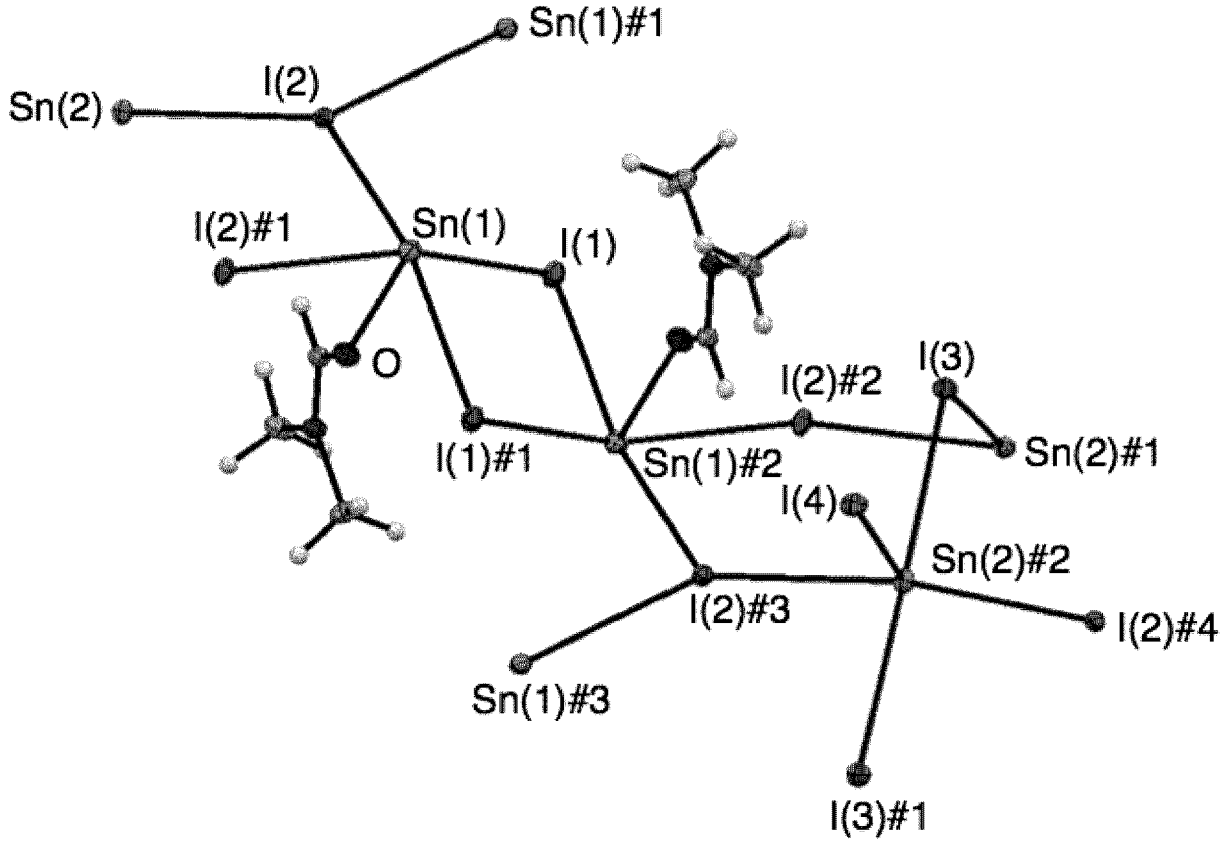
[図9]



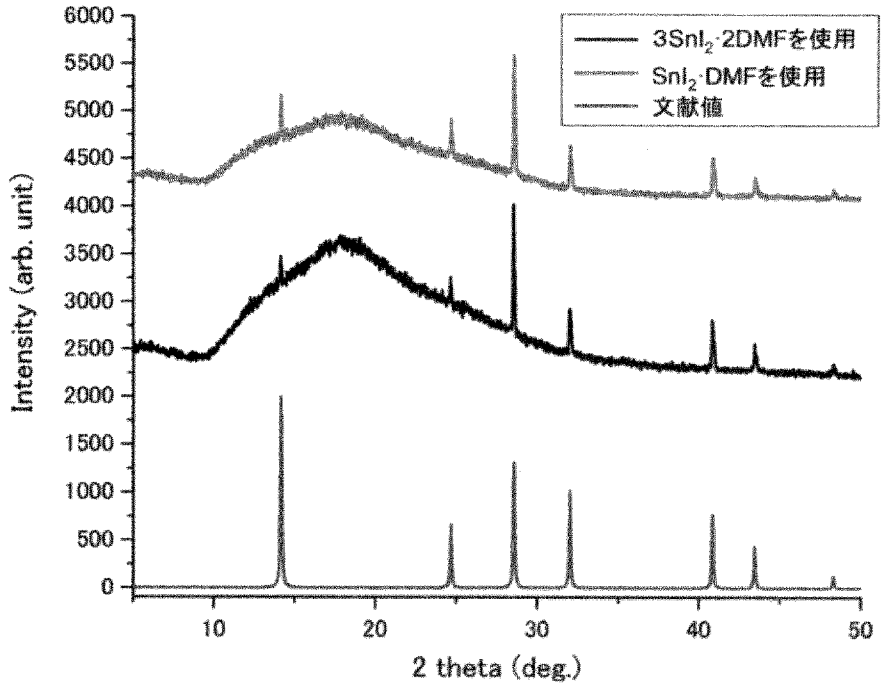
[図10]


-596.89
^{119}Sn MAS NMR (298 MHz)
I
I—Sn
O=S–CH$_3$
CH$_3$
[SnI$_2$(dmso)]
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
-1200
ppm

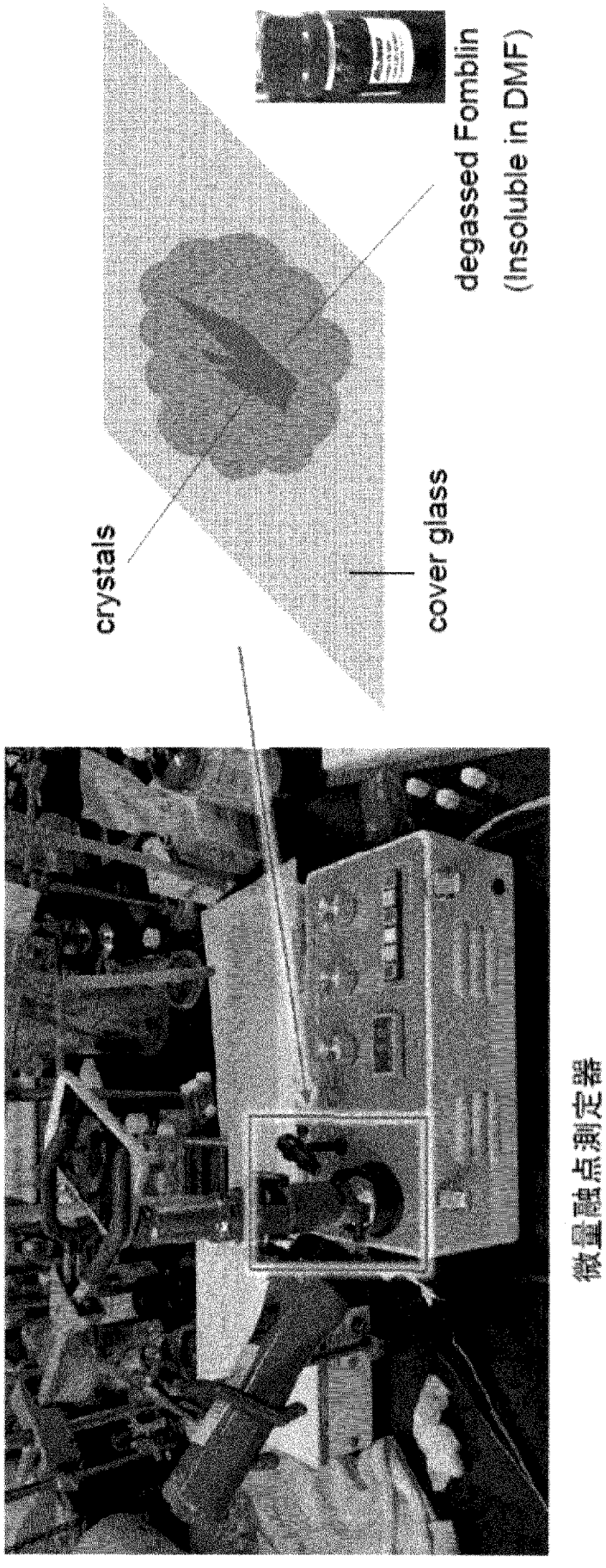
[図11]


Sn(1)#1
Sn(2)
I(2)
I(2)#1
Sn(1)
I(1)
O
I(3)
I(2)#2
I(1)#1
Sn(1)#2
Sn(2)#1
I(4)
Sn(2)#2
I(2)#3
I(2)#4
Sn(1)#3
I(3)#1

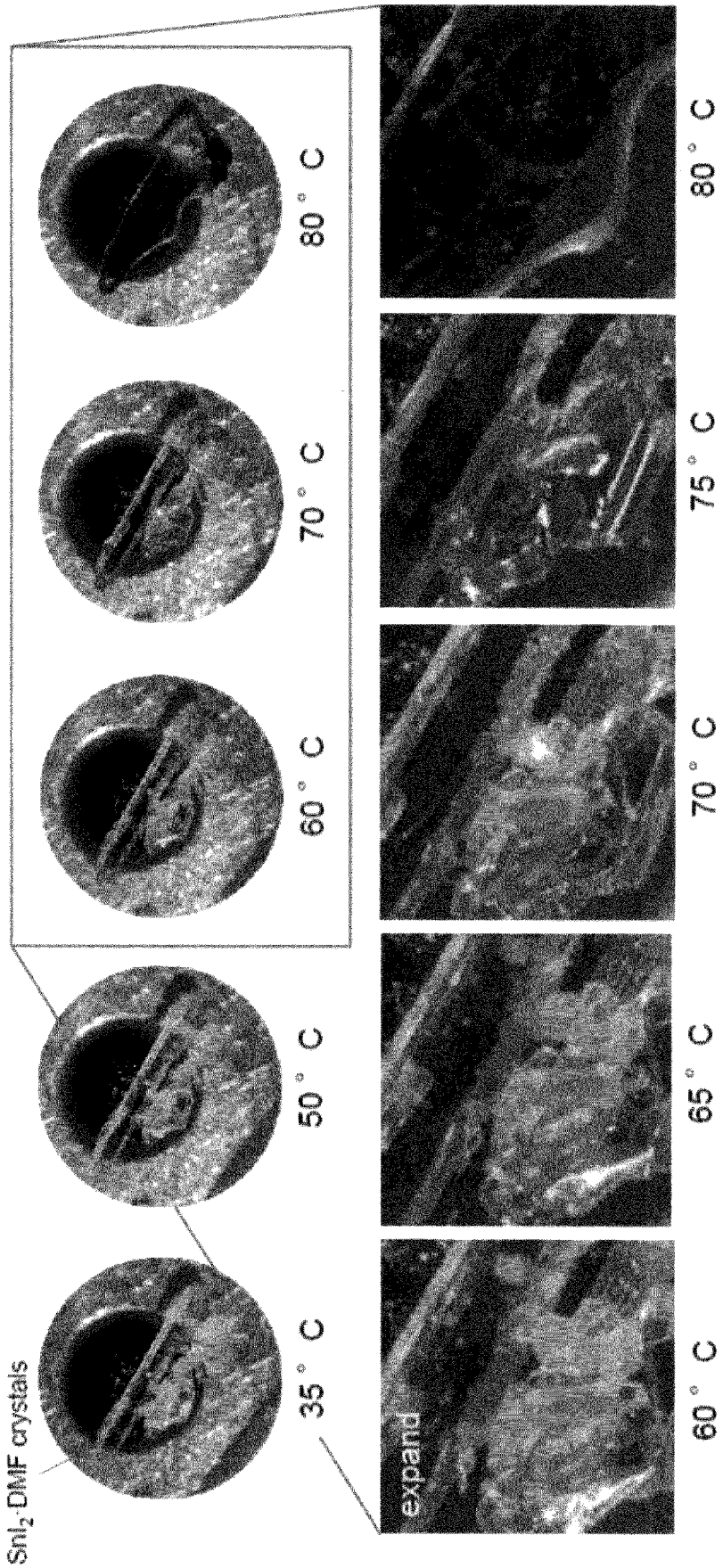
[図12]


3SnI2·2DMFを使用
SnI2·DMFを使用
文献値
Intensity (arb. unit)
2 theta (deg.)
6000
5500
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50

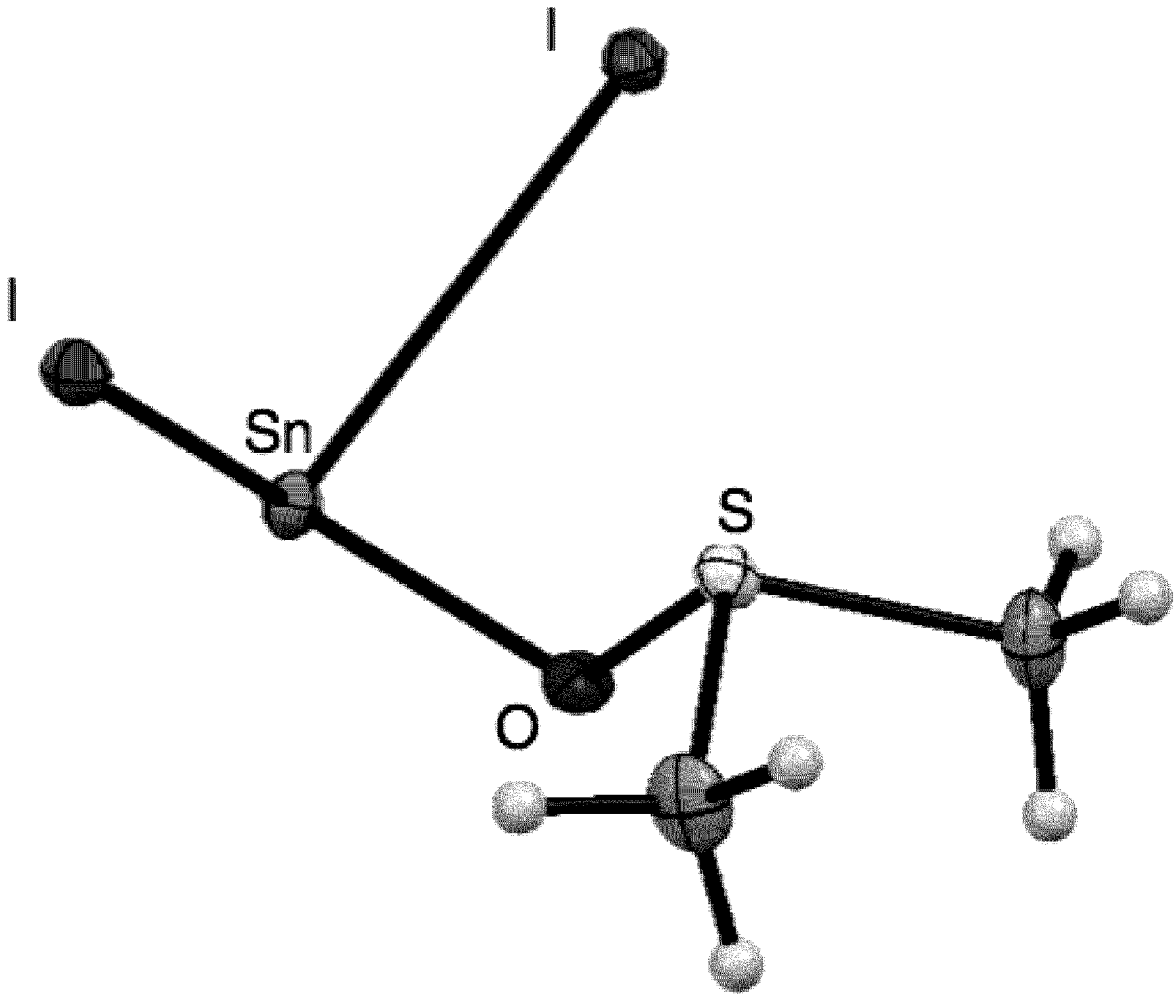
[図13]


crystals
cover glass
degassed Fomblin
(Insoluble in DMF)
微量融点測定器

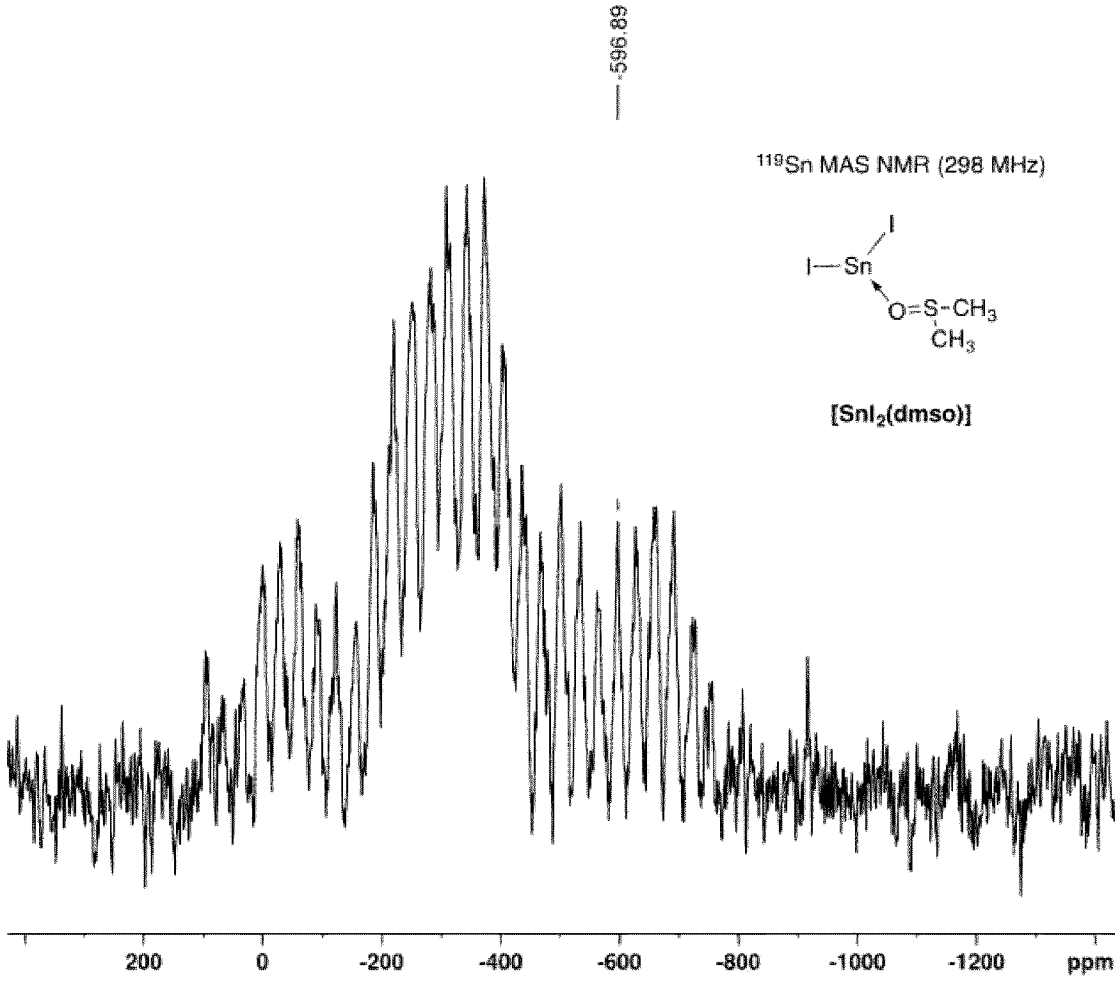
[図14]


SnI_2·DMF crystals
35 ° C
50 ° C
60 ° C
70 ° C
80 ° C
expand
60 ° C
65 ° C
70 ° C
75 ° C
80 ° C

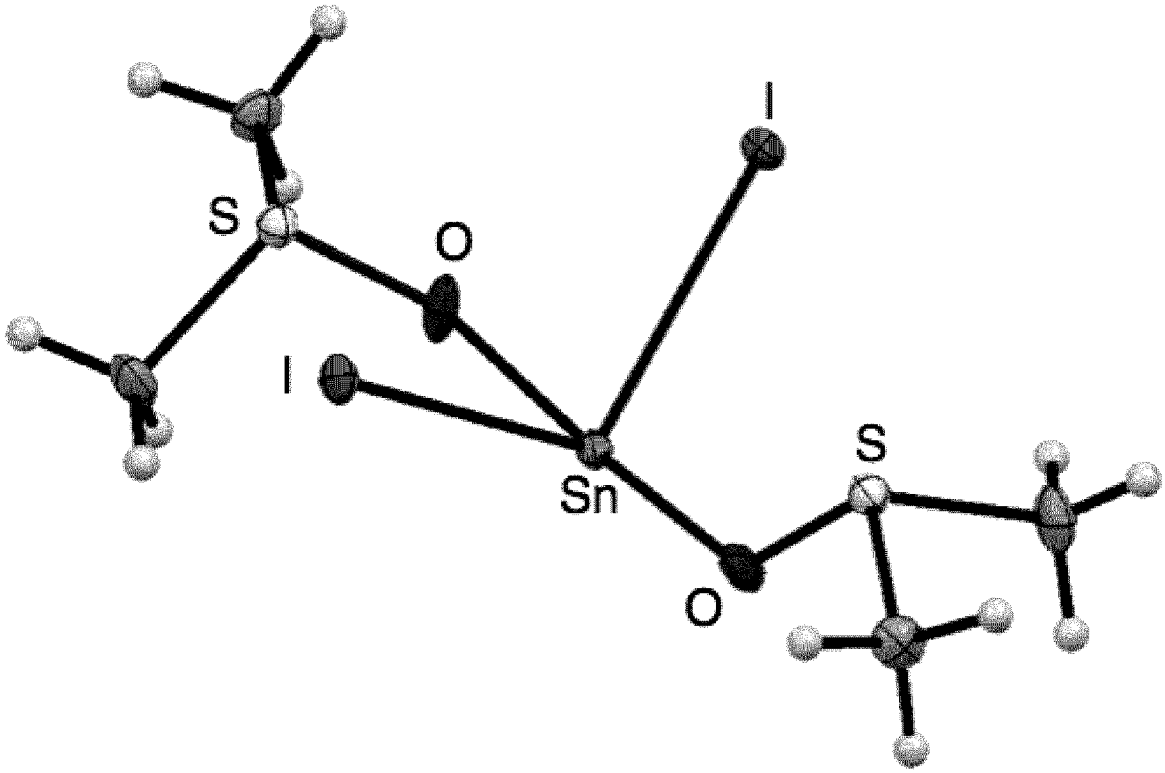
[図15]



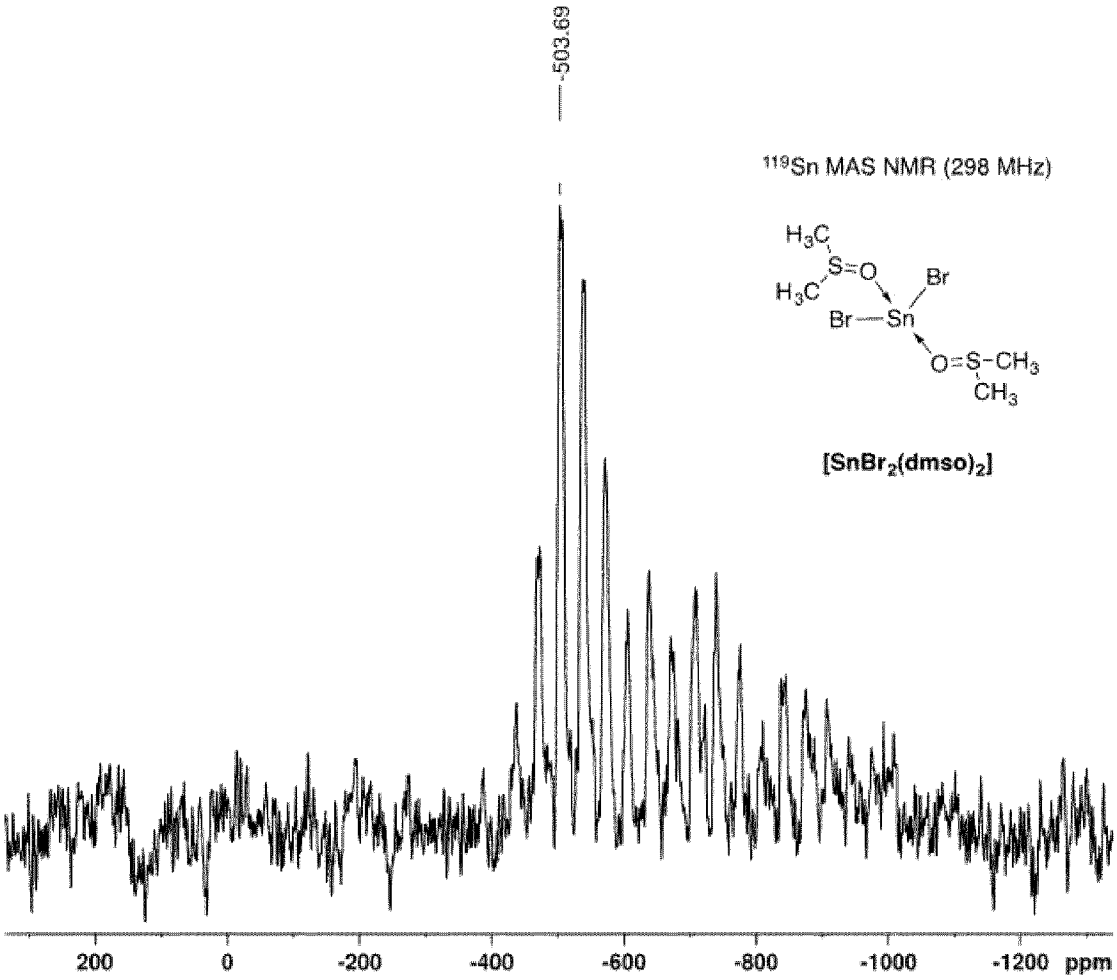
[図16]


-596.89
^{119}Sn MAS NMR (298 MHz)
I
I—Sn
O=S-CH$_3$
CH$_3$
[SnI$_2$(dmso)]
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
-1200
ppm

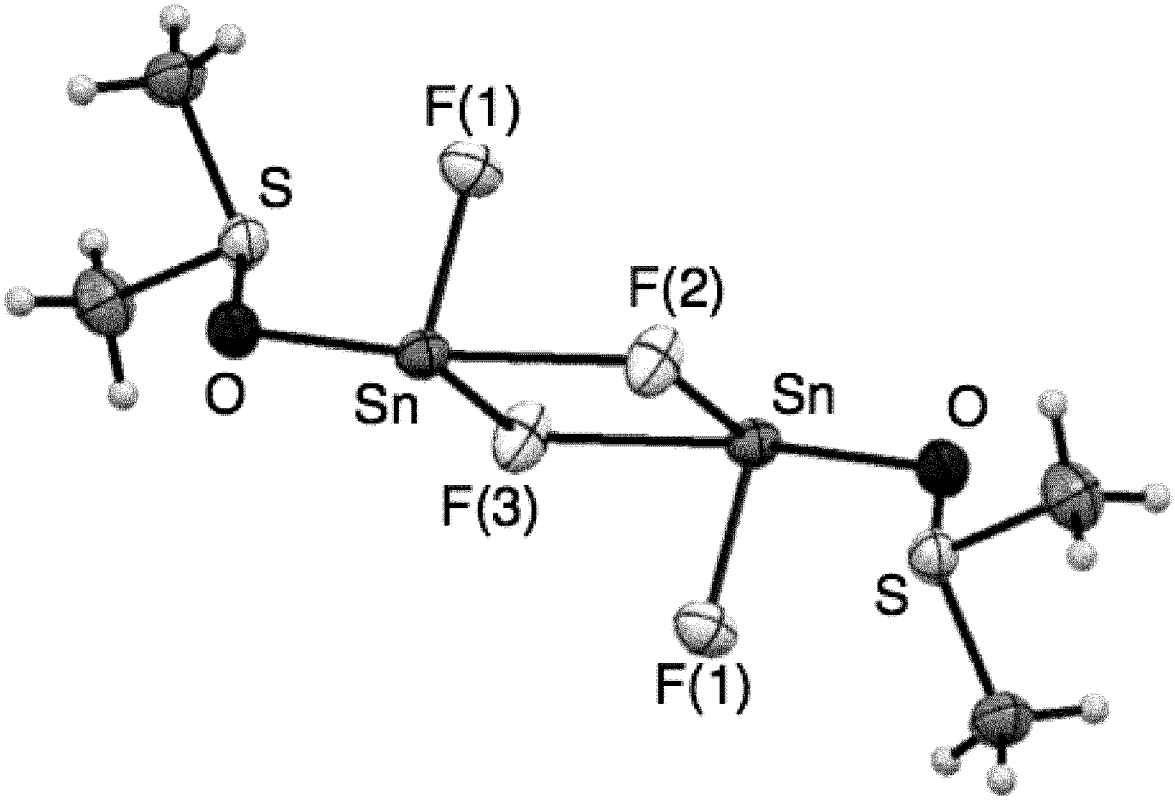
[図17]



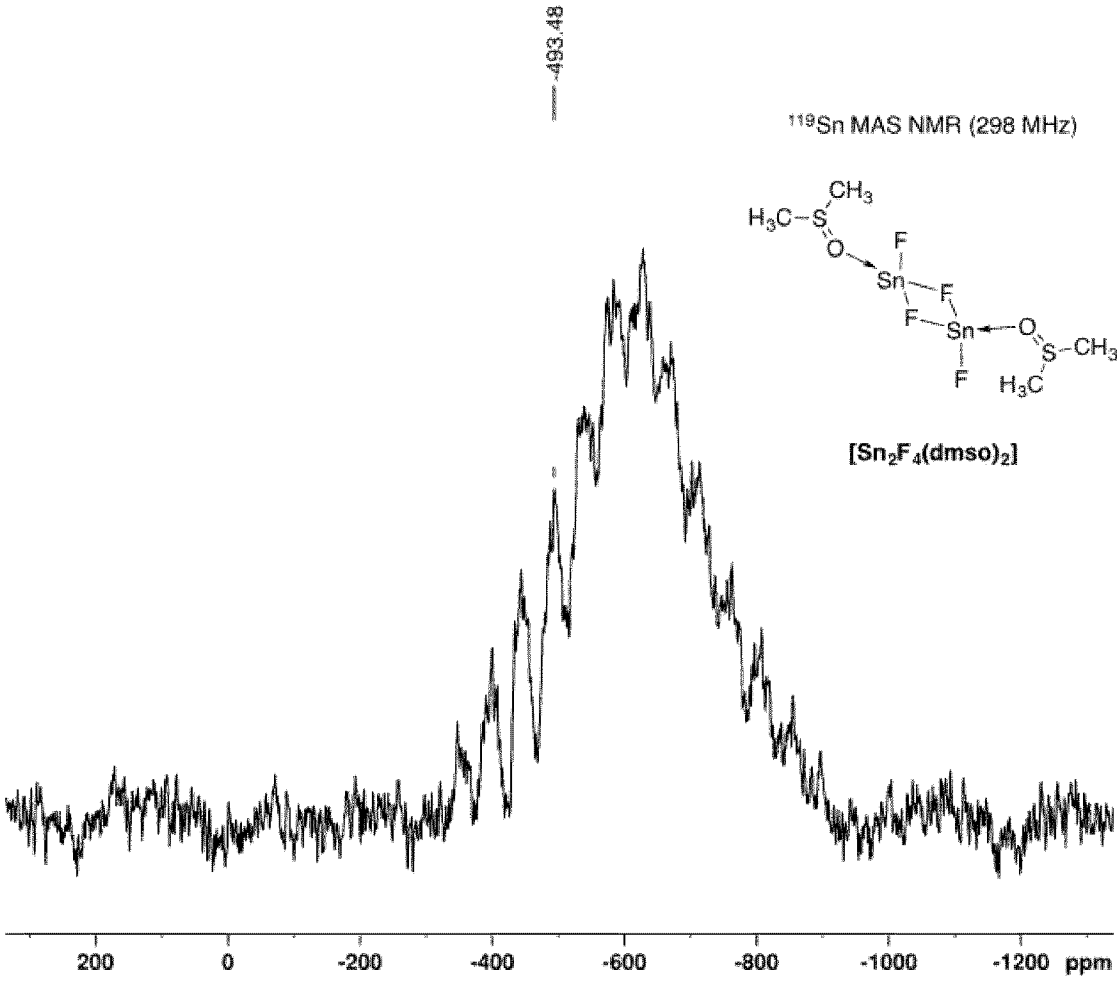
[図18]


-503.69
^{119}Sn MAS NMR (298 MHz)
H_3C
S=O
H_3C
Br
Br—Sn
O=S−CH_3
CH_3
[$SnBr_2(dmso)_2$]
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
-1200
ppm

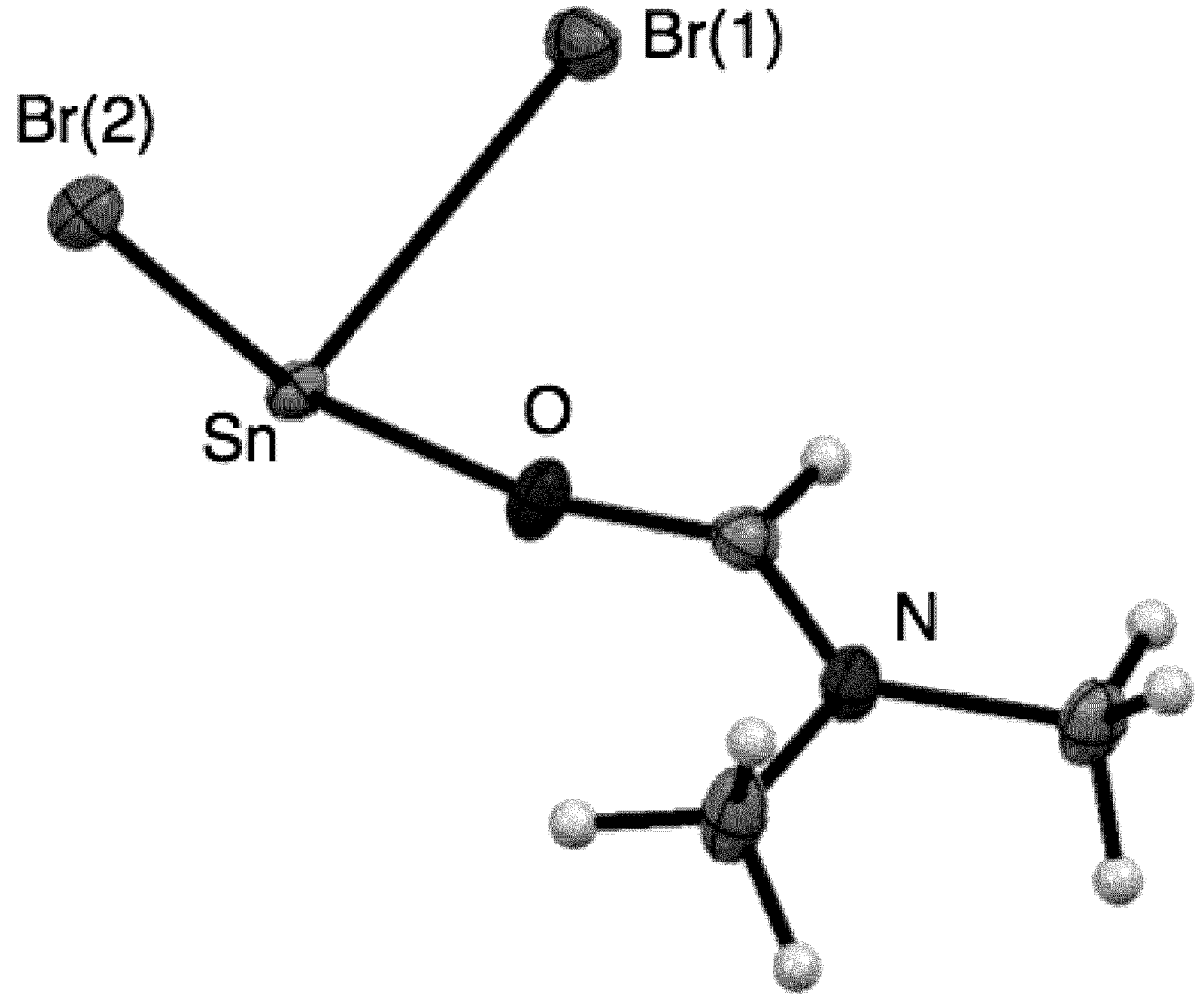
[図19]



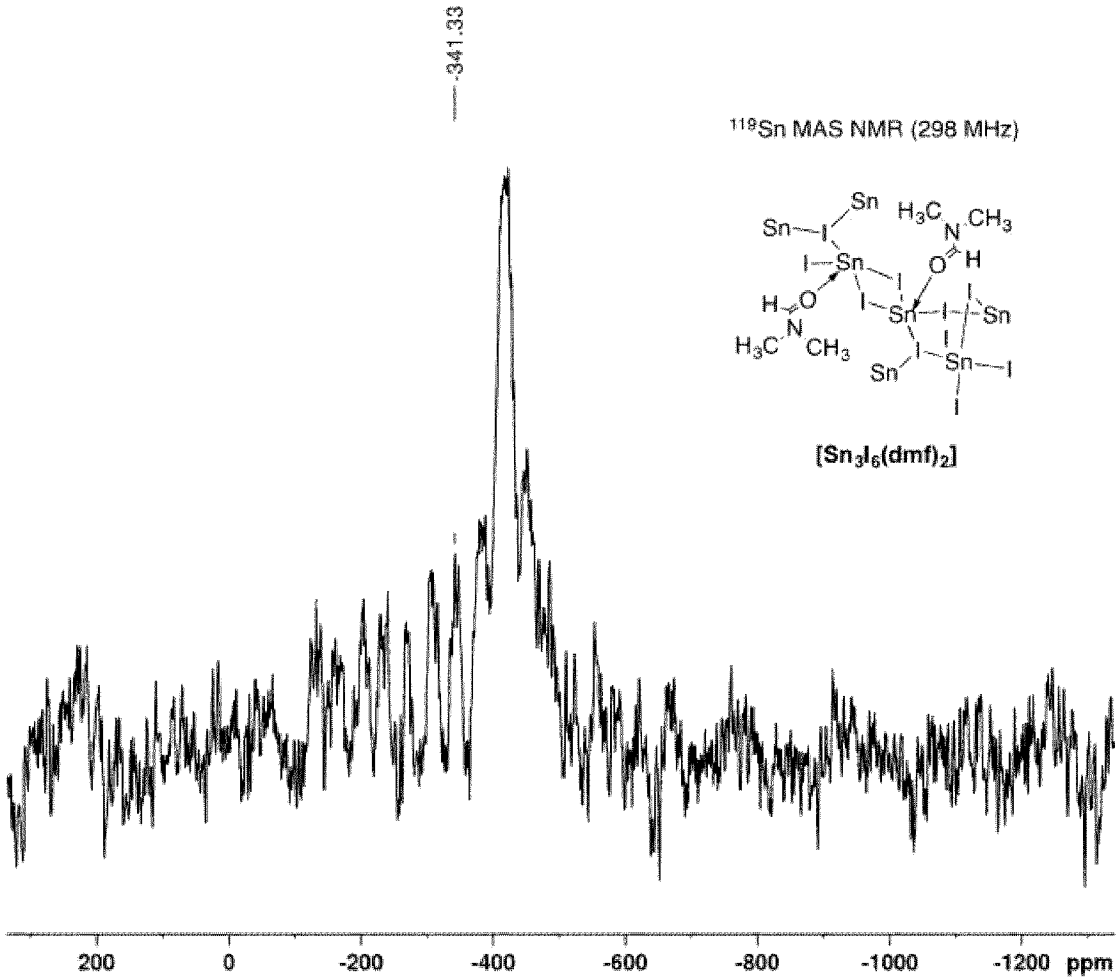
[図20]


-493.48
^{119}Sn MAS NMR (298 MHz)
$[Sn_2F_4(dmso)_2]$
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
-1200
ppm

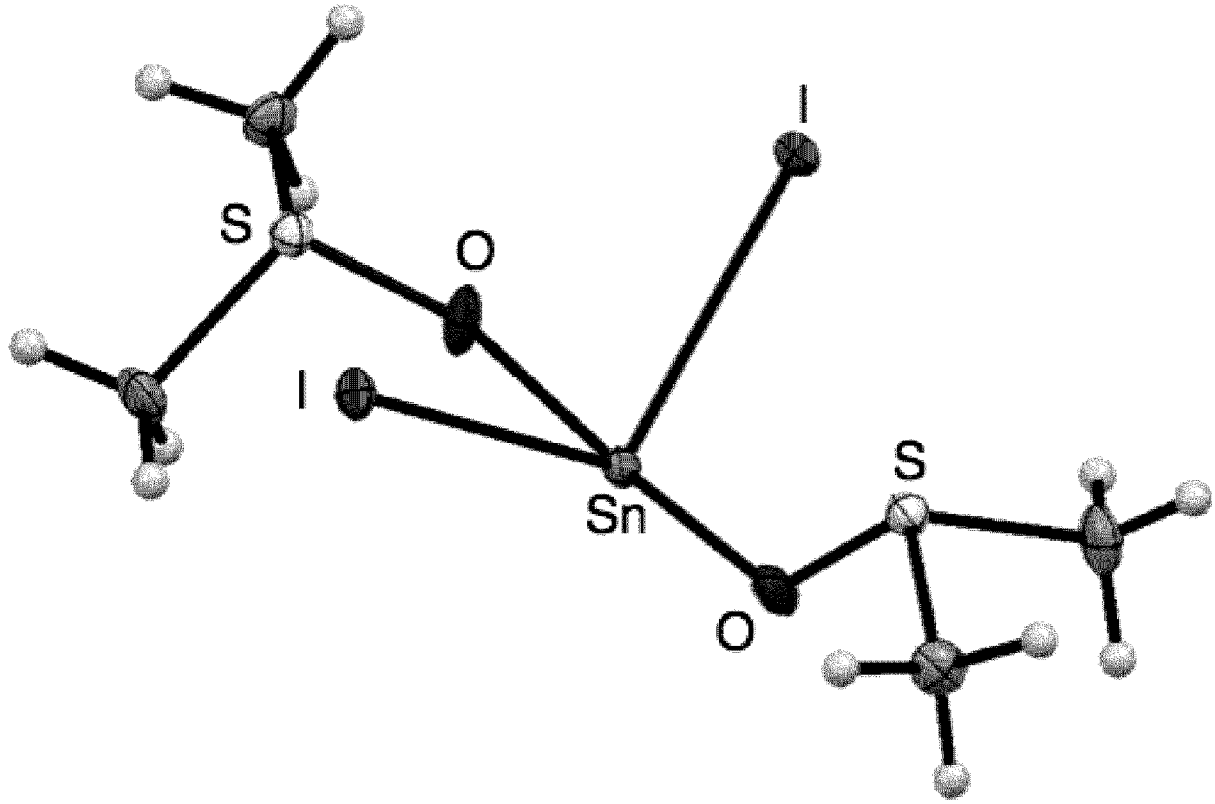
[図21]



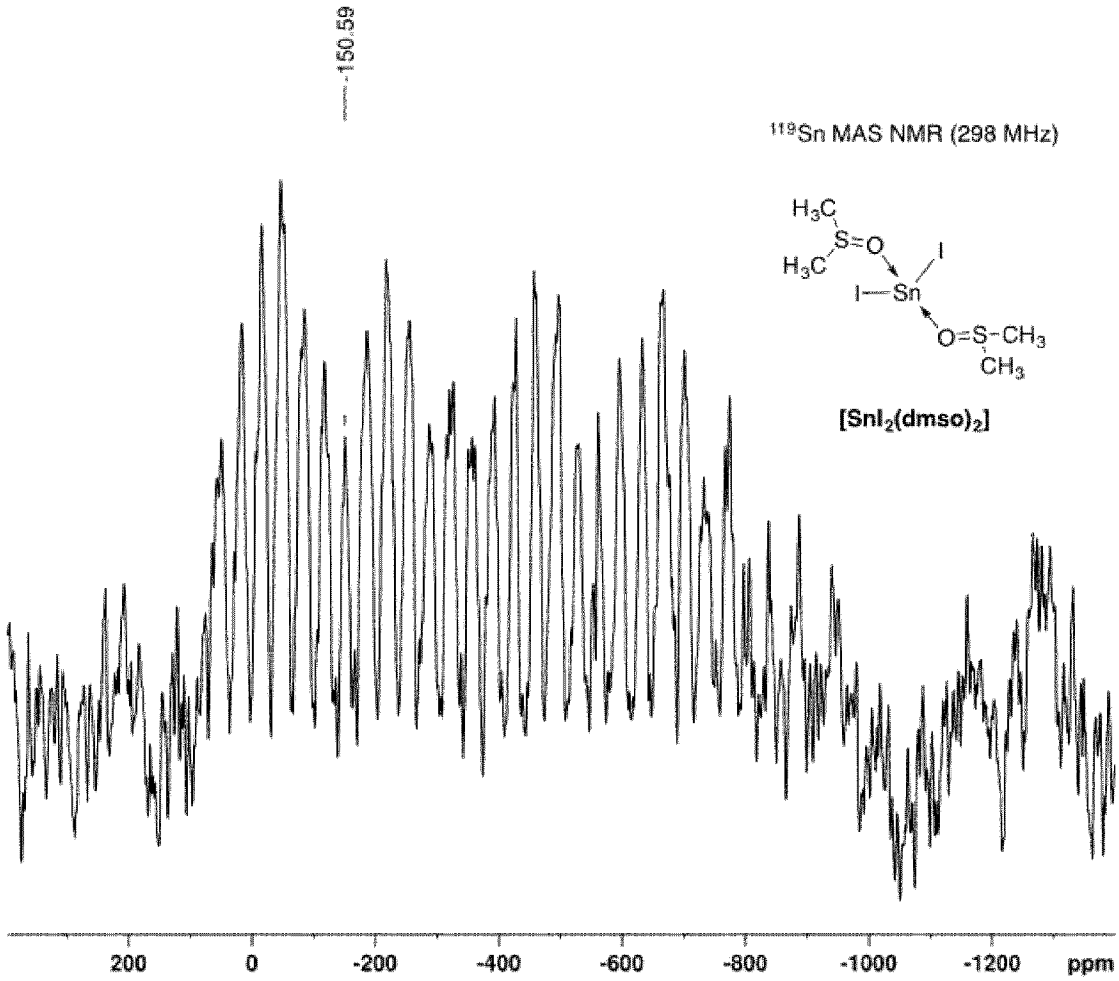
[図22]


-341.33
^{119}Sn MAS NMR (298 MHz)
$[Sn_3I_6(dmf)_2]$
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
-1200
ppm

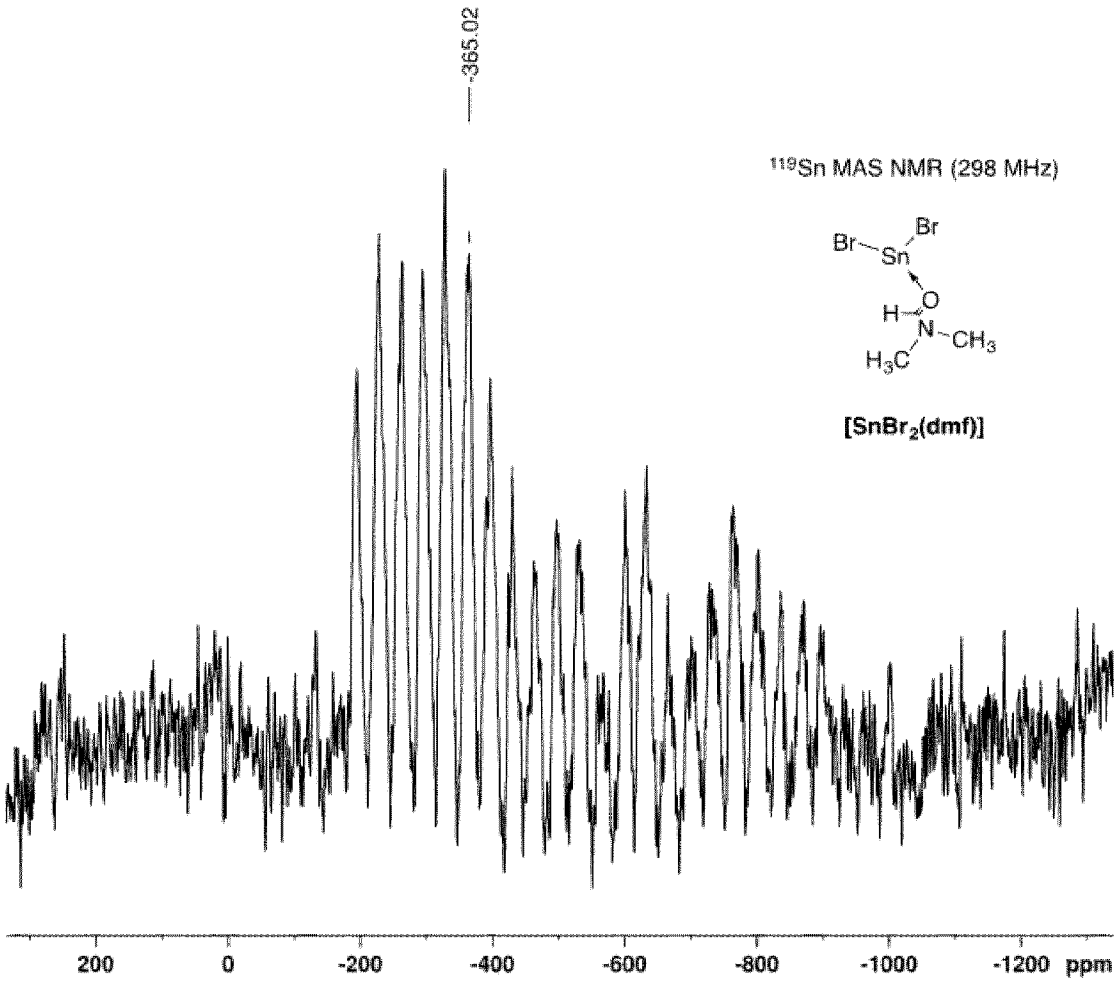
[図23]



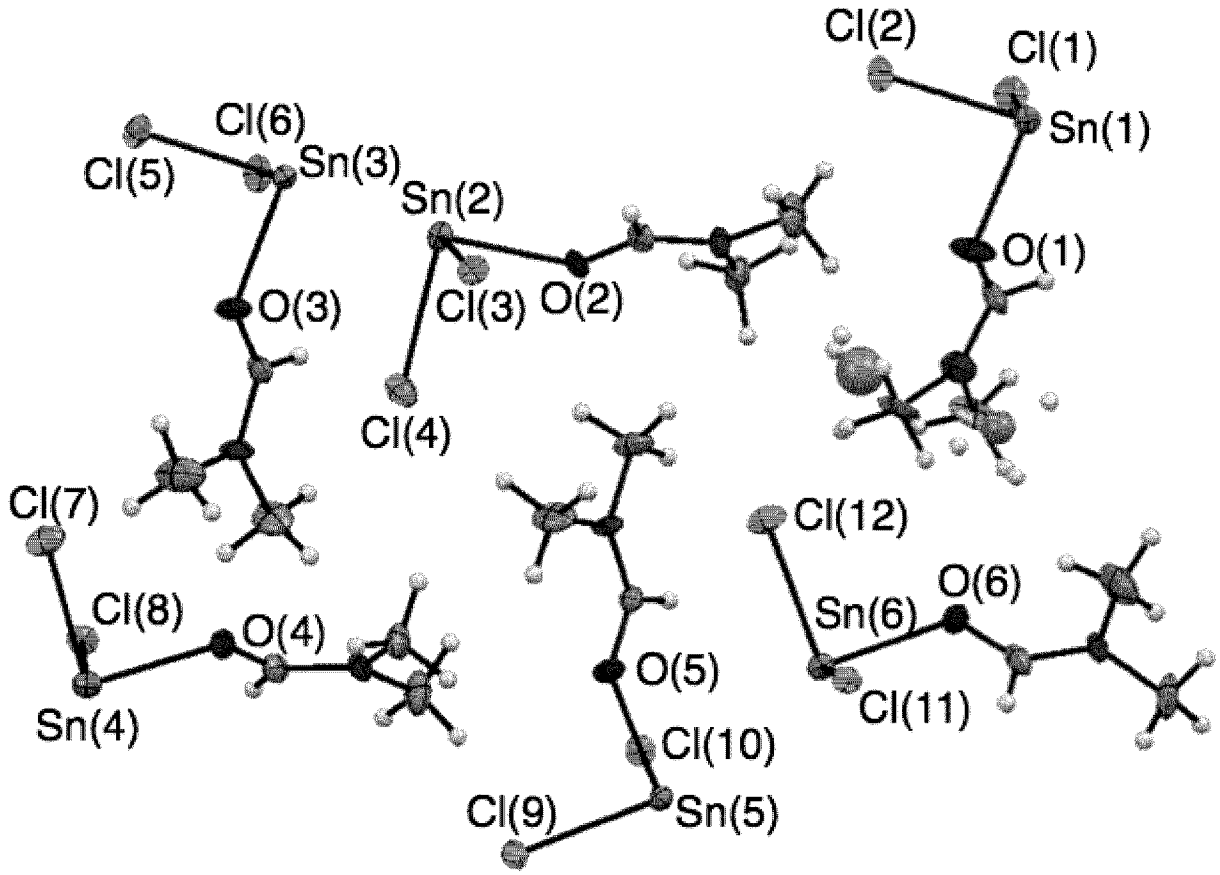
[図24]


-150.59
^{119}Sn MAS NMR (298 MHz)
H_3C
S=O
H_3C
I
I—Sn
O=S−CH_3
CH_3
$[SnI_2(dmso)_2]$
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
-1200
ppm

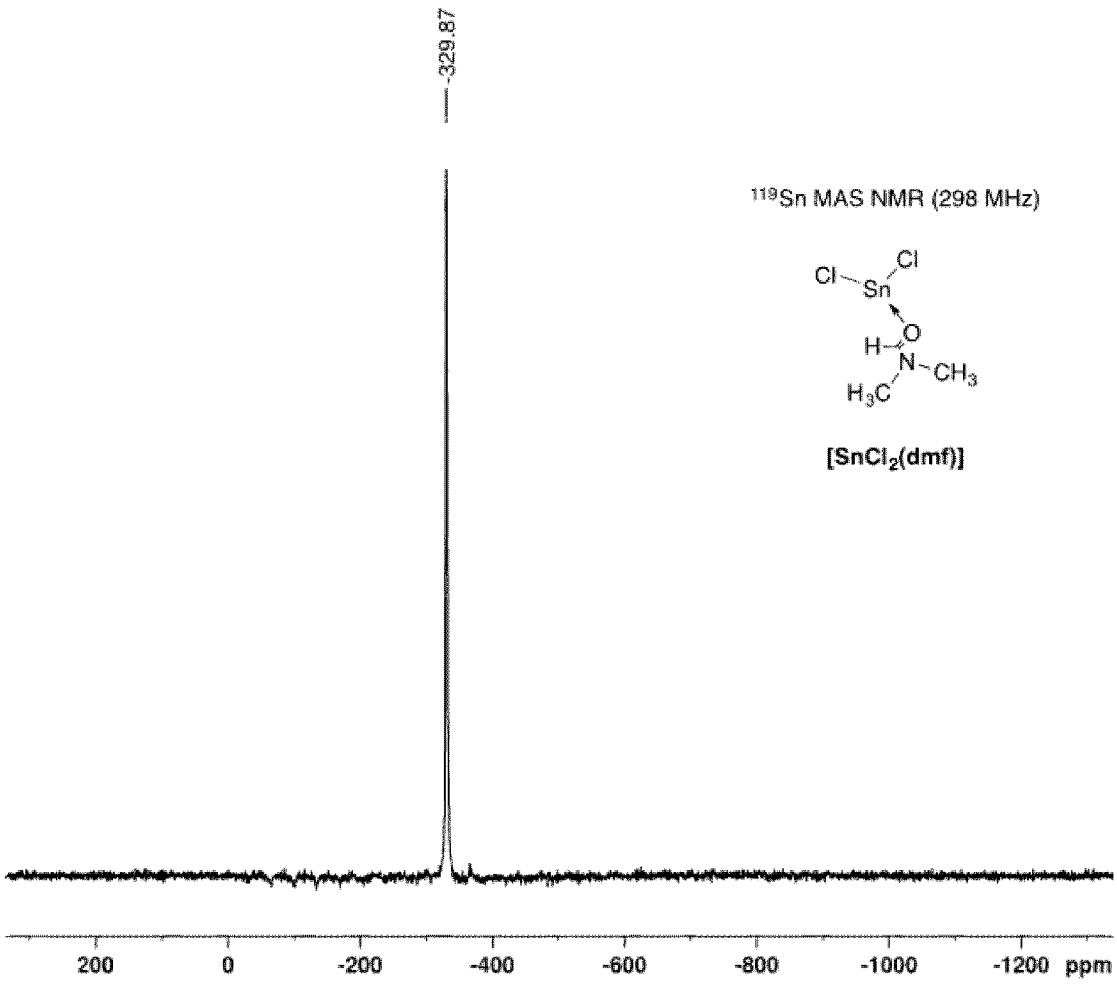
[図25]


-365.02
^{119}Sn MAS NMR (298 MHz)
Br
Br
Sn
O
H
N
CH$_3$
H$_3$C
[SnBr$_2$(dmf)]
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
-1200
ppm

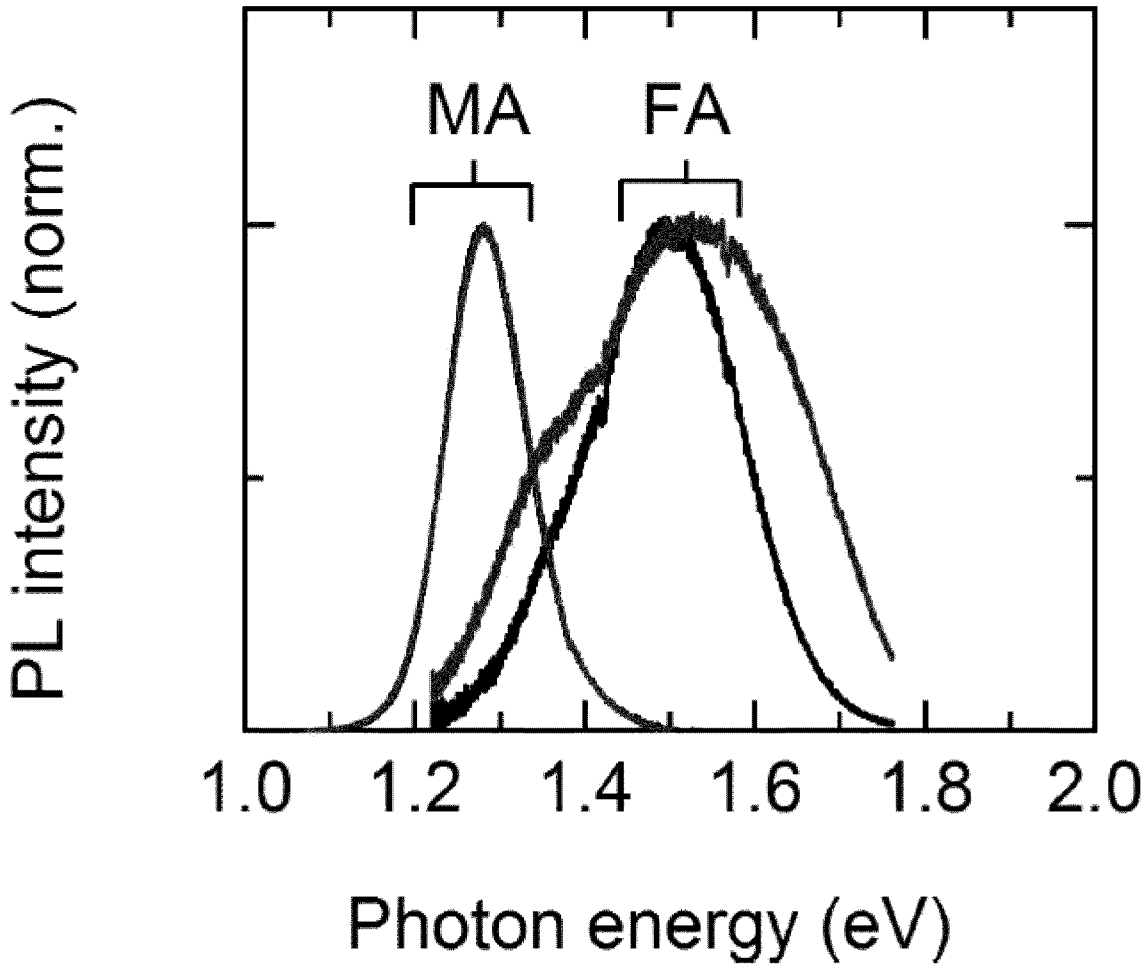
[図26]


Cl(2)
Cl(1)
Sn(1)
Cl(6)
Cl(5)
Sn(3)
Sn(2)
O(1)
O(3)
Cl(3)
O(2)
Cl(4)
Cl(7)
Cl(12)
O(6)
Cl(8)
Sn(6)
O(4)
O(5)
Sn(4)
Cl(11)
Cl(10)
Cl(9)
Sn(5)

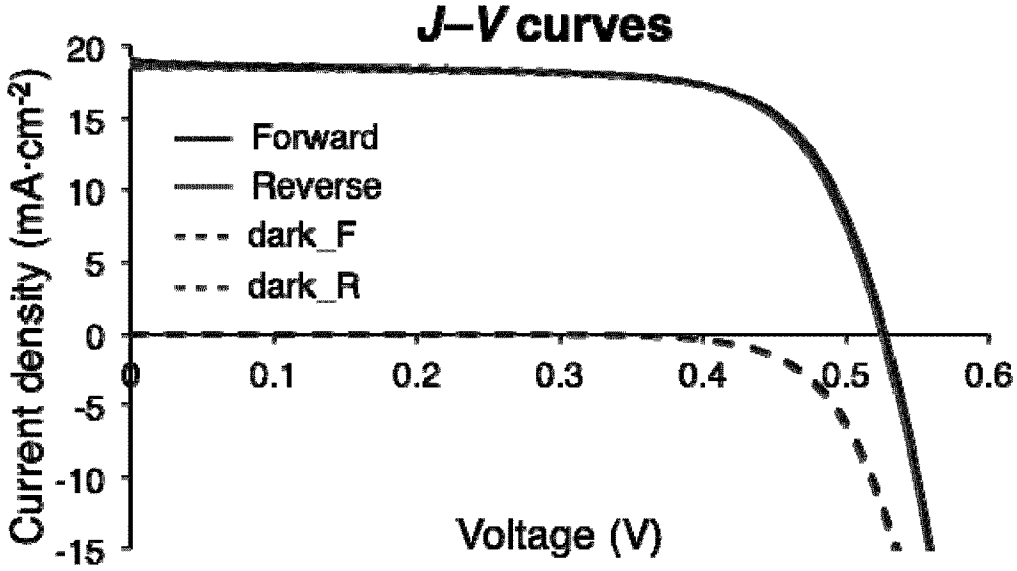
[図27]


-329.87
^{119}Sn MAS NMR (298 MHz)
Cl
Cl
Sn
O
H
N
CH$_3$
H$_3$C
[SnCl$_2$(dmf)]
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
-1200
ppm

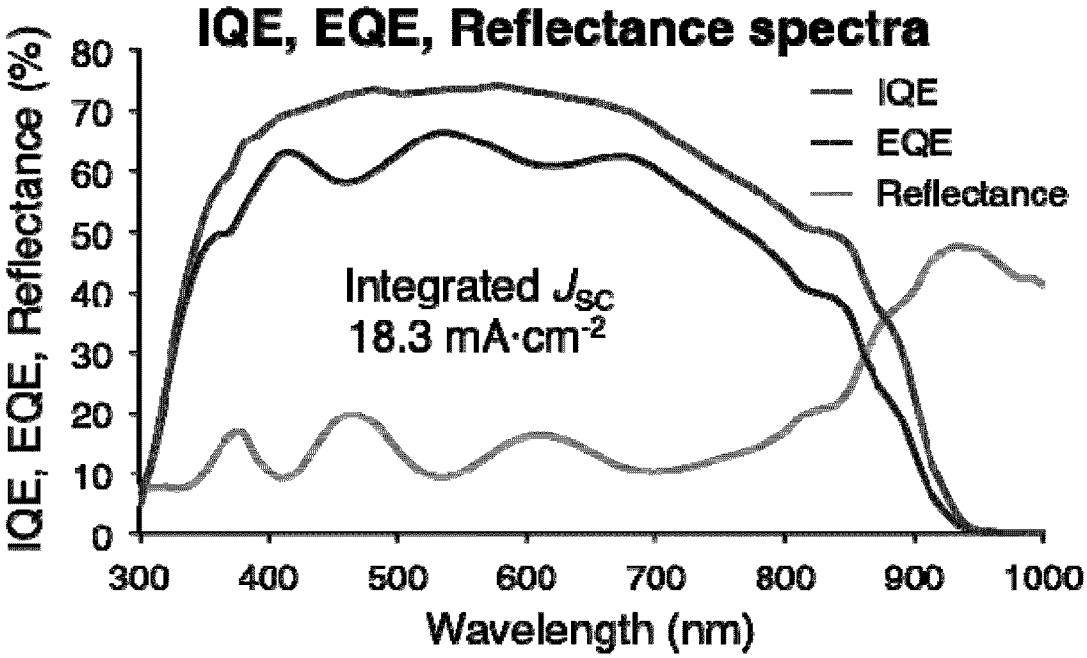
[図28]


MA
FA
PL intensity (norm.)
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
Photon energy (eV)

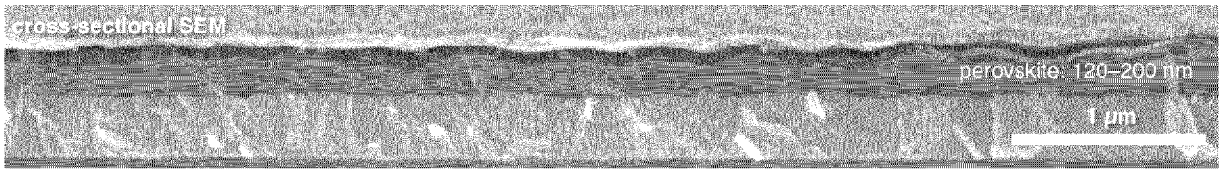
[図29]


J–V curves
Forward
Reverse
dark_F
dark_R
Current density (mA·cm-2)
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
Voltage (V)

[図30]


IQE, EQE, Reflectance spectra
IQE
EQE
Reflectance
Integrated J_{SC}
18.3 mA·cm^{-2}
IQE, EQE, Reflectance (%)
Wavelength (nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
300
400
500
600
700
800
900
1000

[図31]


cross-sectional SEM
perovskite: 120–200 nm
1 μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/002571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C07C233/03(2006.01)i, C01G19/04(2006.01)i, C01G29/00(2006.01)i, C07C317/04(2006.01)i, C07F7/22(2006.01)i, H01L51/44(2006.01)i, C07F9/94(2006.01)n
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)
Int.Cl. C07C233/03, C01G19/04, C01G29/00, C07C317/04, C07F7/22, H01L51/44, C07F9/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Y. OGOMI et al., "Near IR sensitive Sn based perovskite solar cells with high current density reaching 30mA/cm^2", IEEE Conference Proceedings, 2016, pp.0808-0811	1-3, 5, 16
Y	W. S. YANG et al., "High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange", SCIENCE, 2015, pp. 1234-1237	1-3, 5, 16
X	F. HAO et al., "Solvent-mediated crystallization of $CH_3NH_3SnI_3$ films for heterojunction depleted perovskite solar calls", Journal of American Chemical Society, 2015, pp. 11445-11452	8, 10, 16
X	A. J. DENNINGTON et al., "Synthesis and structure of pseudo-three dimensional hybrid iodobismuthate semiconductors", Dalton Transactions, 28 November 2016, pp. 17974-17979	9
P, X	M. OZAKI et al., "Solvent-Coordinated Tin Halide Complexes as Purified Precursors for Tin-Based Perovskites", ACS OMEGA, 20 October 2017, pp. 7016-7021	1-8, 10-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 March 2018 (13.03.2018)	27 March 2018 (27.03.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００２５７１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C233/03(2006.01)i, C01G19/04(2006.01)i, C01G29/00(2006.01)i, C07C317/04(2006.01)i, C07F7/22(2006.01)i, H01L51/44(2006.01)i, C07F9/94(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C233/03, C01G19/04, C01G29/00, C07C317/04, C07F7/22, H01L51/44, C07F9/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	Y.OGOMI et al., Near IR sensitive Sn based perovskite solar cells with high current density reaching 30mA/cm^2, IEEE Conference Proceedings, 2016, PP.0808-0811	1-3,5,16
Y	W.S.YANG et al., High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, SCIENCE, 2015, PP.1234-1237	1-3,5,16

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１３．０３．２０１８	２７．０３．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　５２７５
佐溝　茂良
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	F.HAO et al., Solvent-mediated crystallization of $CH_3NH_3SnI_3$ films for heterojunction depleted perovskite solar calls, Journal of American Chemical Society, 2015, PP.11445-11452	8,10,16
X	A.J.DENNINGTON et al., Synthesis and structure of pseudo-three dimensional hybrid iodobismuthate semiconductors, Dalton Transactions, 2016.11.28, PP.17974-17979	9
P,X	M.OZAKI et al., Solvent-Coordinated Tin Halide Complexes as Purified Precursors for Tin-Based Perovskites, ACS OMEGA, 2017.10.20, PP.7016-7021	1-8,10-16