

## 2025年度 新産業創出研究会「研究成果報告書」

### 「スリットダイコーティングによる大面積ペロブスカイト太陽電池薄膜の開発」

[岡山大・研究准教授] [鈴木弘朗]  
[タツモ株式会社・参事] [村田和康]

#### 1. はじめに

ペロブスカイト(PVK:Perovskite)太陽電池は、シリコン系太陽電池(光電変換効率約25%)や化合物系太陽電池に匹敵する高い変換効率を示す次世代太陽電池として注目されている。研究室レベルの単接合セルでは、すでに26.95%の変換効率が報告されており[Adv. Energy Mater. 15, 2502835 (2025).],世界的に熾烈な研究開発競争が展開されている。

PVK太陽電池の発電層は、図1に示す $ABX_3$ 型結晶構造を有することを特徴とし、Aサイト( $CH_3NH_3$ ,  $CH_2(NH_2)_2$ , Csなど陽イオン), 中心にBサイト(Pb, Sn), 面心の位置にXサイト(I, Br, Clなどハロゲン元素)が配置している。この構造により、優れた光吸収特性、適切なバンドギャップ、可変な組成設計が可能となり、高効率化が実現されている。

さらに、PVK太陽電池は現在主流のシリコン系太陽電池のような高温・真空プロセスを必須とせず、溶液塗布プロセスで作製できる点に大きな利点がある。そのため、製造コストの低減に加え、軽量化・フレキシブル化が可能であり、これまで設置が困難であった建築外装材や曲面構造物などへの応用が期待されている(図2)。太陽電池市場は2035年に現在の10倍以上の年間8,300億円規模へ拡大すると予測されており(富士経済, 2022年), 其中でPVK太陽電池は主要技術の一つになると見込まれている。

一方で、実用化に向けた課題も明確である。第一に耐環境性能であり、水分や酸素との反応による性能劣化が問題となる。第二に大面積化である。小面積セルでは高効率が達成されているものの、面積拡大に伴い膜厚や結晶性の不均一が生じ、変換効率が低下する傾向がある。したがって、大面積化に対応した高精度な塗布技術の確立が不可欠である。

これまで研究代表者は、図3に示すスピンコーティング法により2cm角基板上でPVK発電層を形成し、高効率かつ耐環境性を向上させるため、ベンゾフェノン(BP)添加技術を確認してきた[ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 45177-45189 (2023)]. BP添加により、結晶成長制御および界面安定化が促進され、耐環境性の向上が実証されている。

本研究では、これまで小面積で確立してきたBP添加技術を、大面積基板へ展開することを目的とする。

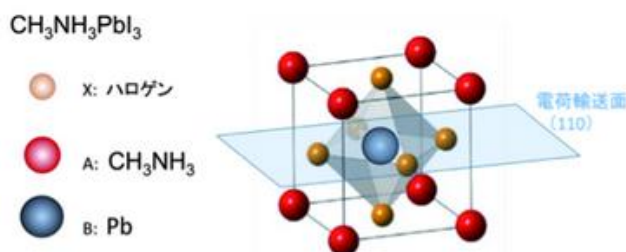


図1. 太陽電池に用いるペロブスカイト結晶構造

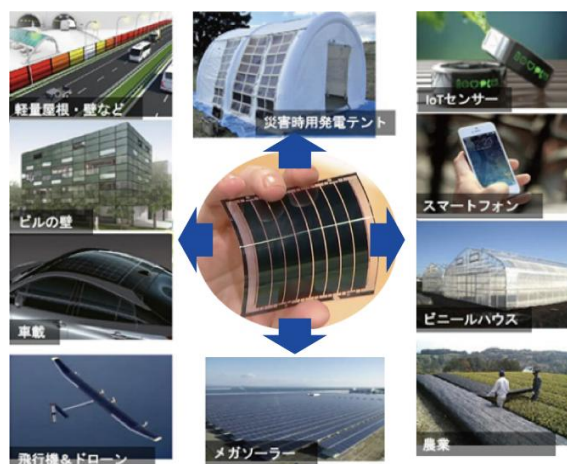


図2. 広範な社会実装が期待されている

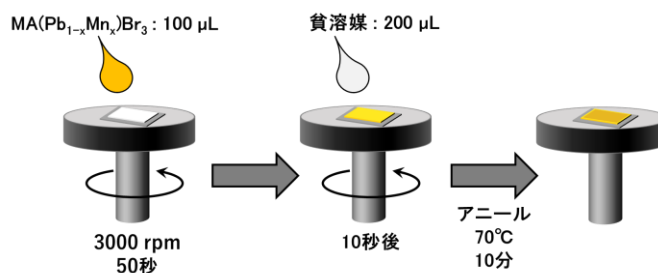


図3. スピンコーティング法によるPVK薄膜形成

具体的には、スリットダイコーティング法を応用し、10 cm 角基板への均一な PVK 発電層成膜を実現する。これにより、高効率と耐環境性を両立した大面積 PVK 太陽電池の製造プロセス確立を目指す。

## 2. 概要

本研究では、メチルアンモニウムヨウ化鉛 (MAPbI<sub>3</sub>) ペロブスカイト太陽電池の発電層を大面積連続塗布および量産プロセスへの展開するため、スリットダイコーティングによる成膜技術を確認し、高い変換効率で耐環境性に優れた大面積 PVK 太陽電池を実現する。PVK 太陽電池導入の普及で、気候変動やエネルギー問題等の社会的課題の解決に貢献し、持続可能な社会実現に繋がる。

## 3. 研究成果および今後の課題

アセトンおよびメタノールで超音波洗浄した 10 cm 角ガラス基板に対し、エキシマ UV (172 nm) を照射することで表面の有機汚染物を除去するとともに、MAPbI<sub>3</sub> 前駆体溶液に対する濡れ性を制御した。これにより、大面積基板上で均一な塗布が可能な表面状態を形成した。その後、図 4 に示すスリットダイコーター (タツモ株式会社製) を用い、吐出レート 17.4 μL/s、塗布速度 30 mm/s、塗布ギャップ 200 μm の条件で前駆体溶液を塗布し、膜厚約 870 nm の大面積 MAPbI<sub>3</sub> 発電層を形成した。

成膜後は、貧溶媒ジエチルエーテルを用いたアンチソルベント処理 (図 3: 貧溶媒法) を行った。従来のラボレベルでは、スピンコーティング中に貧溶媒を滴下する手法が一般的であるが、基板サイズの拡大に伴い滴下タイミングおよび拡散制御が困難となる。そこで本研究では、基板を貧溶媒中に浸漬する手法を採用し、その後の乾燥工程と組み合わせることで急速な結晶化を誘起した。乾燥工程としては、①窒素ブロー乾燥、および②100 °C・10 min のホットプレートアニール (一段階法) の 2 条件を比較検討した。貧溶媒浸漬後にアニールを行うことで、前駆体溶液中の溶媒が迅速に除去され、ペロブスカイト結晶の均一な核生成と成長が促進される。その結果、微細かつ高密度なナノ結晶からなる発電層が形成される。なお、全てのプロセスは温度 20 °C、湿度 35 % の大気雰囲気下で実施しており、特別なグローブボックス環境を用いずに成膜した。

貧溶媒浸漬工程においては、基板を溶液へ導入する際の浸漬角度や挿入速度によって、結晶化挙動に差異が生じることが明らかとなった。具体的には、基板を水平に近い状態で急速に浸漬した場合と、傾斜角をつけて徐々に浸漬した場合とで、結晶粒径や膜の均一性に違いが観察された。この結果は、浸漬時に生じる液体の流動状態や液面の移動挙動が、前駆体溶液中の溶媒置換速度および核生成密度に影響を及ぼしていることを示唆している。すなわち、アンチソルベントと前駆体溶液との界面で起こる瞬間的な溶媒交換過程が、最終的な結晶構造を支配している可能性が高い。本知見は、大面積基板における結晶化制御には、単に溶媒組成や温度条件だけでなく、流体力学的要因の最適化が重要であることを示しており、今後のプロセス設計における重要な検討課題である。

成膜後の薄膜について X 線回折測定を行った結果、図 5 に示すようにいずれの乾燥条件においても MAPbI<sub>3</sub> に特有の回折ピーク (2θ=14.1°, 28.4°, 31.8°) が明瞭に観測された。これらはそれぞれ (110), (220), (310) 面に対応するピークであり、良好な結晶相が形成されていることを示している。一般に、スピンコート法における貧溶媒滴下プロセスでは、反応が不完全な場合に未反応の PbI<sub>2</sub> が残留し、2θ=12.6°

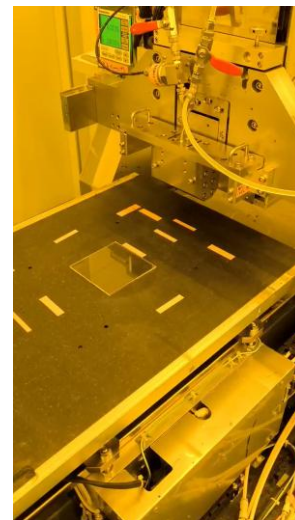


図 4. 実験に用いたスリットダイコーター

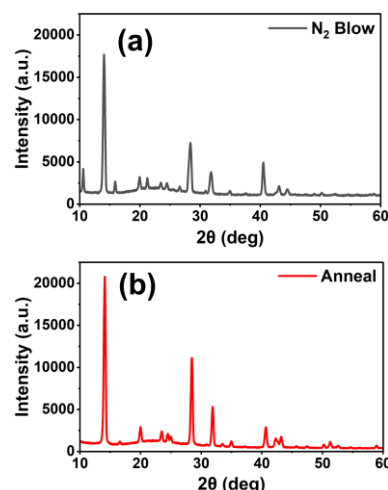


図 5. X 線回折測定結果. (a) 乾燥工程①, (b)乾燥工程②

付近にピークが現れることがある。しかし、本研究で作製した薄膜では、いずれの乾燥条件においても  $\text{PbI}_2$  のピークは観測されなかった。

図 6 に、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) により評価した  $\text{MAPbI}_3$  発電層の表面形態を示す。いずれの乾燥条件においても、均一に分布した微細な  $\text{MAPbI}_3$  ナノ結晶が観察され、緻密な結晶集合体からなる連続膜が形成されていることが確認された。顕著なピンホールや大きな空隙は観察されず、大面積成膜においても良好な被覆性が維持されている。また、結晶粒径や表面粗さに関しても、両乾燥条件間で明確な差異は認められなかった。このことは、貧溶媒浸漬法によって初期核生成が十分に制御されており、その後の乾燥工程が結晶成長挙動に大きな影響を与えていない可能性を示唆している。

紫外可視分光法 (Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy: UV-Vis) により測定した光吸収スペクトルを図 7(a) に示す。いずれの乾燥条件においても、約 780 nm 付近に明瞭な吸収端が観測され、 $\text{MAPbI}_3$  特有の強い可視光吸収特性が確認された。得られた吸光度から吸収係数  $\alpha$  を算出し、直接遷移型半導体としての関係式を用いて Tauc plot (図 7(b)) を作成した [Phys. Status Solidi (b) 15, 627-637 (1966)]. 直線近似した領域を横軸と外挿した結果、成膜した  $\text{MAPbI}_3$  層のエネルギーバンドギャップは  $E_g = 1.60$  eV であることが分かった。また、乾燥条件の違いによる  $E_g$  の顕著な変化は認められず、光学特性が安定していることが確認された。

$\text{MAPbI}_3$  発電層表面に Ag 電極を蒸着し、Glass/PVK/Ag からなる 2 端子構造デバイス (図 8 の挿入図) を作製した。本構造において、暗状態および疑似太陽光照射下での電流-電圧 (I-V) 特性を測定し、発電層の光応答特性を評価した。図に示すように、乾燥工程② (100 °C・10 min) では、暗電流は nA オーダーであったのに対し、光照射下では  $\mu\text{A}$  オーダーの電流が観測された。すなわち、光照射によって約 3 桁の電流増加が確認され、光励起キャリアが生成・輸送されていることが明確に示された。この結果は、本研究で形成した  $\text{MAPbI}_3$  層が発電層として機能していることを示している。一方、乾燥工程① (窒素ブロー乾燥) では、暗状態と光照射下での電流値に顕著な差は見られず (乾燥工程①のデバイスより一桁小さい電流)、光応答は限定的であった。これは、窒素ブロー乾燥では結晶内部あるいは粒界における欠陥準位やトラップ準位が十分に低減されていない可能性を示唆している。アニール工程により結晶性の向上や界面欠陥の低減が進み、キャリア輸送特性が改善された結果、明確な光電流が得られたと考えられる。

#### 4. おわりに

本研究では、これまでスピンコーティング法で確立してきた  $\text{MAPbI}_3$  発電層形成技術を、大面積化および連続成膜に適したスリットダイコーティング法へ展開することを目的として、成膜条件の最適化および薄膜特性の評価を行った。貧溶媒浸漬法と適切な乾燥工程を組み合わせることで、膜厚約 870 nm の均一な  $\text{MAPbI}_3$  薄膜を安定して形成できることを確認した。X 線回折測定では  $\text{MAPbI}_3$  特有の回折ピークのみが明瞭に観測され、不純物相 ( $\text{PbI}_2$ ) の残留は認められなかったことから、高純度かつ高結晶性の発電層が得られていることが示された。さらに、UV-Vis 測定および Tauc プロット解析より、バンドギャップは約 1.60 eV と求められ、太陽電池用途に適した光学特性を有することが明らかとなった。Ag 電極を蒸着した 2 端子構造デバイスにおいては、アニール工程を施した薄膜で暗電流に対して約 3 桁大きい光電流が観測され、実際に光応答特性を示すことを確認した。以上の結果から、スリットダイコーティング法により高品

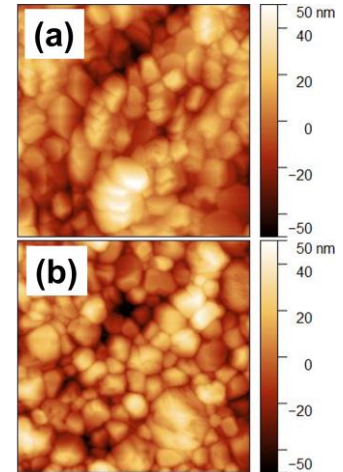


図 6. AFM 像. (a)乾燥工程①, (b)乾燥工程②

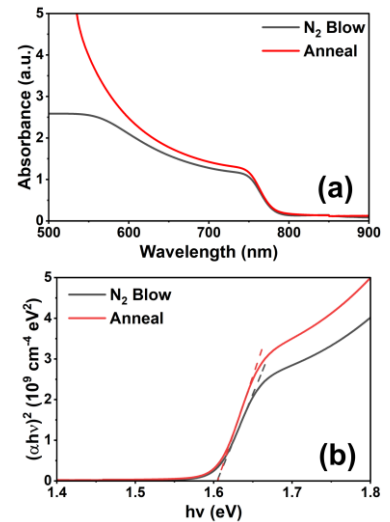


図 7. (a)光吸収スペクトル, (b) Tauc plot. 黒線:乾燥工程①, 赤線:乾燥工程②

質な MAPbI<sub>3</sub> 発電層を形成できることが実証された。本成果は、将来的な大面積化および連続製造プロセスへの展開を可能にする基盤技術を示すものであり、製造工程の簡素化およびコスト低減の観点からも重要な意義を有する。

#### 5. 本研究の今後の計画

今後は、スリットダイコーティング法による MAPbI<sub>3</sub> 発電層のさらなる薄膜化を目指し、成膜条件の最適化を継続する。あわせて、透明導電膜付きガラス基板上に正孔輸送層 (HTL) を形成した後、MAPbI<sub>3</sub> 発電層および電子輸送層 (ETL) を順次成膜し、太陽電池デバイスを作製して、その光電変換特性を評価する。さらに、将来的な量産プロセスを見据え、HTL、MAPbI<sub>3</sub> 発電層、ETL の各層をスリットダイコーティング法のみで連続的に成膜可能か検討し、大面積ペロブスカイト太陽電池作製プロセスの確立を目指す。

#### 6. その他

(1) 出願特許(タイトル・出願番号・発明者・特許権者など)

現時点ではなし

(2) 投稿論文(タイトル・学会名等)

現時点ではなし(学会発表準備中)

(3) 本研究会の参加企業・団体名

タツモ株式会社

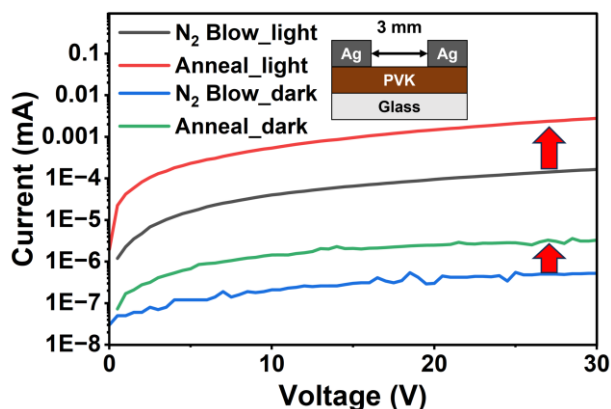


図 8. I-V 特性. 暗状態 (N<sub>2</sub> Blow\_dark (乾燥工程①), Anneal\_dark (乾燥工程②)), 疑似太陽光照射下 (N<sub>2</sub> Blow\_light (乾燥工程①), Anneal\_light (乾燥工程②)), 挿入図は 2 端子構造デバイス構造



競輪の補助事業

この報告書は、競輪の補助により作成しました。

<https://jka-cycle.jp/>