

多層一括成膜による ペロブスカイト太陽電池の高速製造

埼玉大学 大学院理工学研究科

数理電子情報部門

助教 石川 良

2025年10月21日

ペロブスカイト太陽電池(PSC)とは

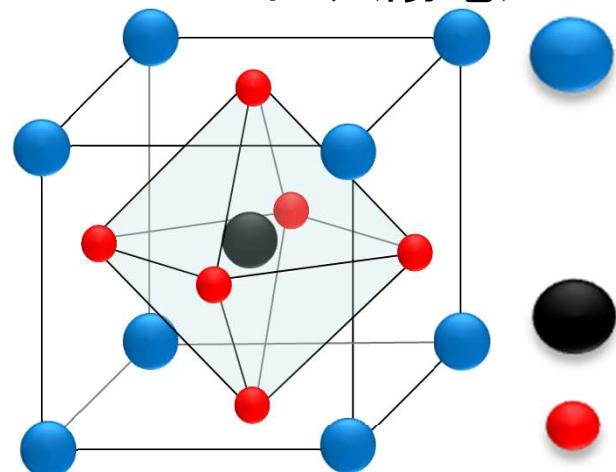
ペロブスカイト: 結晶構造の一つ

例 チタン酸バリウム(BaTiO_3)

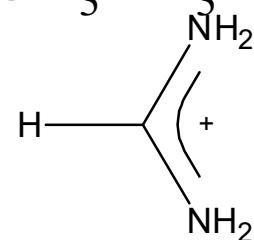
アルキルアンモニウム塩: AX 、ハロゲン化金属: BX_2

→ 有機・無機ペロブスカイト: ABX_3

→ ペロブスカイト太陽電池



A: $\text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{K}^+, \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ (MA)
 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA)



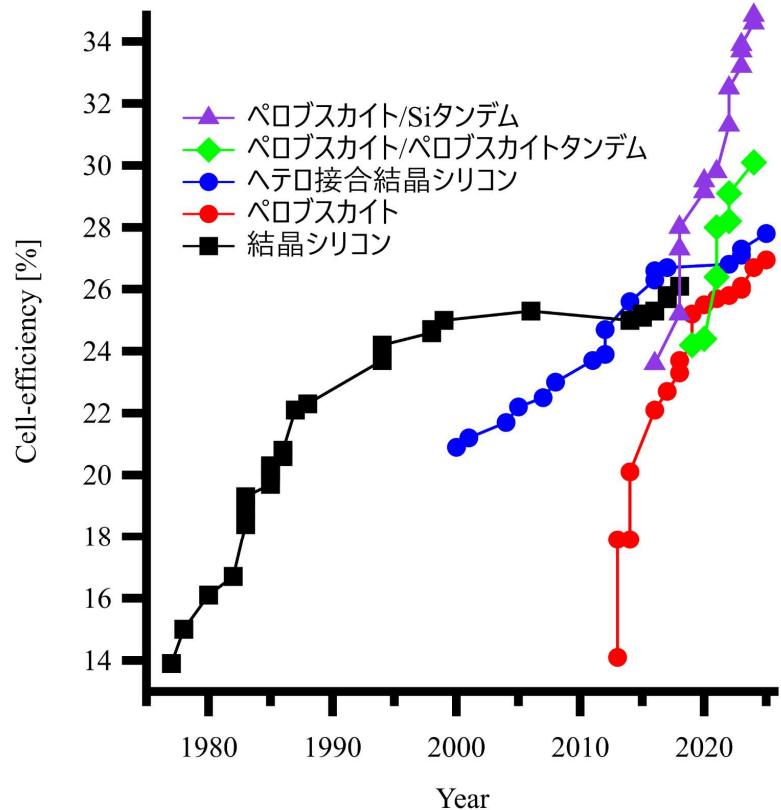
B: $\text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$

X: $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$

材料代: 安価 数百円/g(有機半導体 数万~数十万円/g)

安価な溶液プロセス(スピンドルコート法等)で低温(100~150°C)で成膜可能

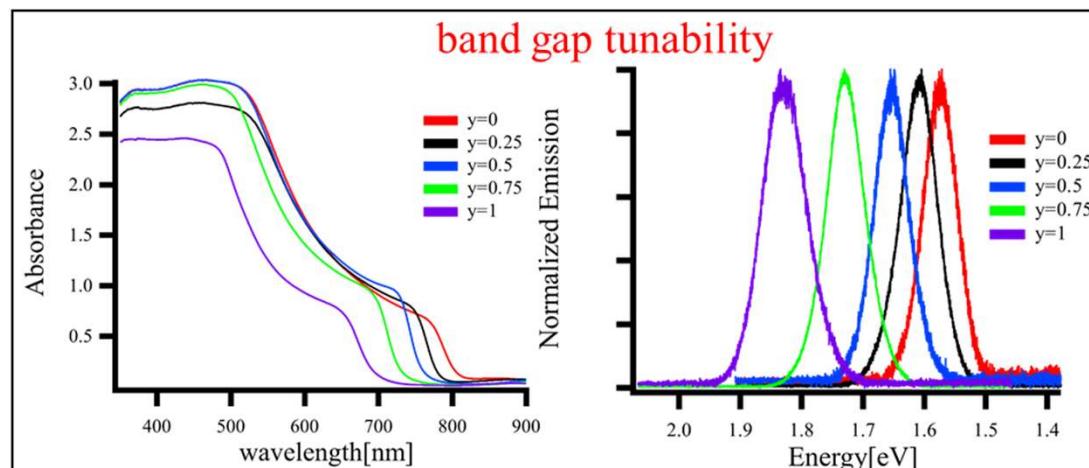
ペロブスカイト太陽電池(PSC)の特徴



1. 高効率: 光電変換効率(PCE)

セルサイズ: PSC、結晶シリコンに匹敵

2. バンドギャップ可変: ABX_3 組成調整



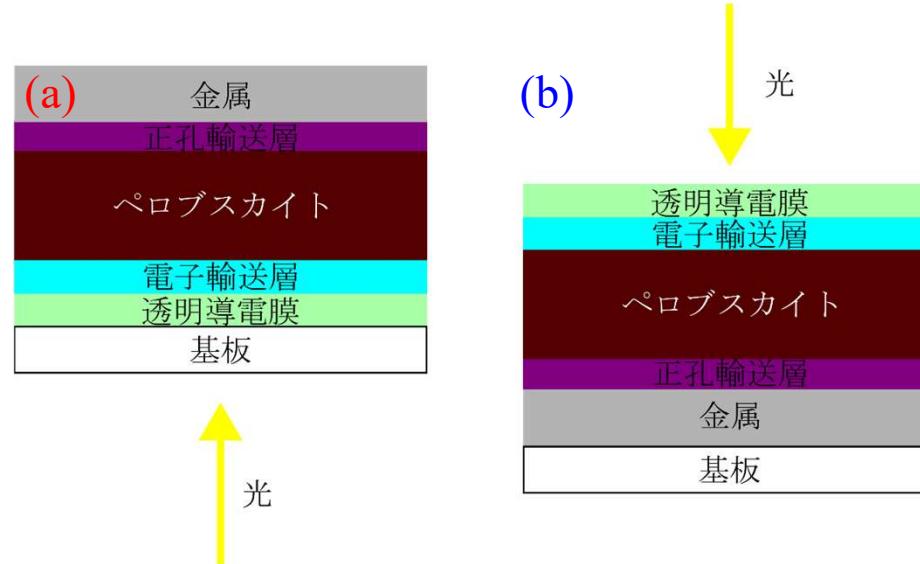
タンデムの上部素子への適用

ペロブスカイト/Si タンデム太陽電池 PCE 34.8%

ペロブスカイト/ペロブスカイトタンデム太陽電池 PCE 30.1%

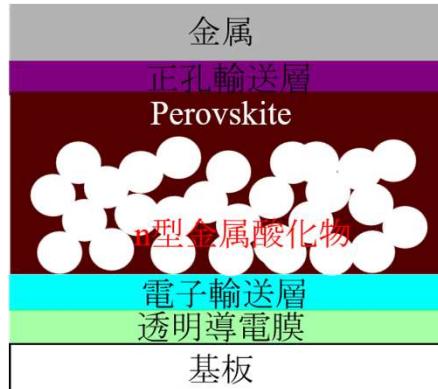
	ペロブスカイト セル (フィルム)	ペロブスカイト ミニモジュール (フィルム)	ペロブスカイト モジュール (フィルム: ロールtoロール)	結晶シリコン (モジュール)
PCE [%]	27.0 (25.0)	23.2 (17.5)	19.2 (15.0)	27.3
面積 [cm ²]	0.06 (0.1)	20.25 (117)	1027 (900)	243.1

ペロブスカイト太陽電池の構造1

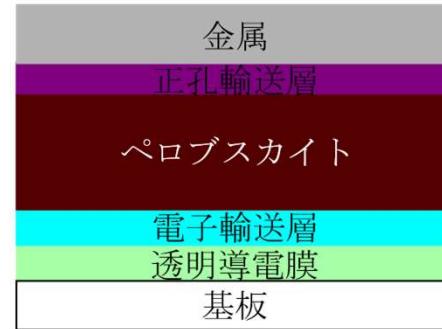


- (a) スーパーストレート型: ペロブスカイト太陽電池の主流
(b) サブストレーント型: 基板の光吸収無し、CIGSの主流
- ペロブスカイト層上(イオン結晶)に
低温で低抵抗率な透明導電膜(TCO)の成膜が必要
TCO: FTO(フッ素ドープ酸化錫)、ITO(酸化インジウム錫)が主流

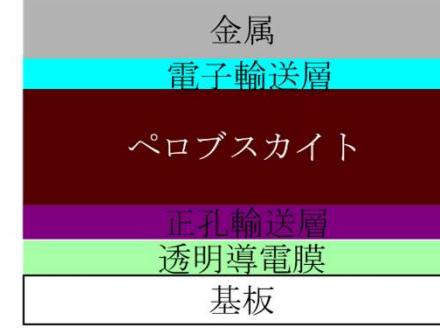
ペロブスカイト太陽電池の構造2



(a)



(b)



(c)

(a) ナノ構造型: 色素増感太陽電池由来

最初のペロブスカイト太陽電池

最高効率 26.5% Q. Liu et al., Nat Energy 9, 1506–1516 (2024)

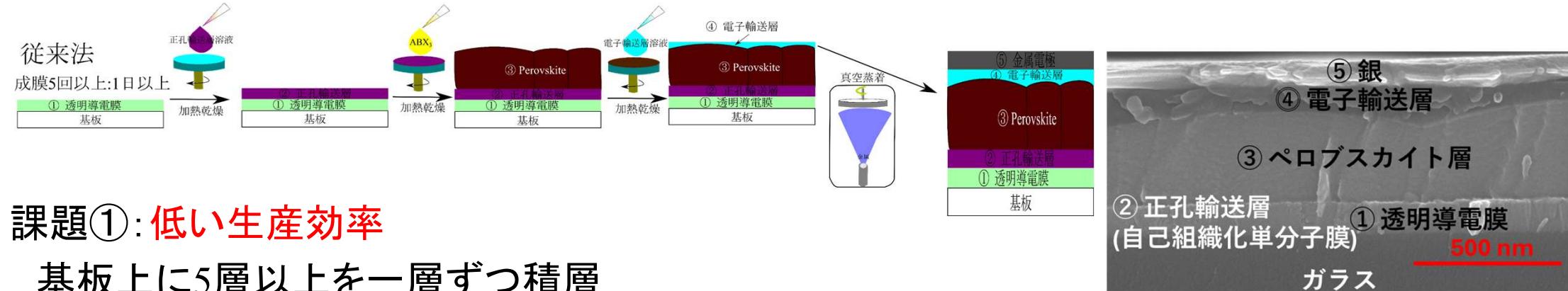
(b) 平面ヘテロ接合(n-i-p)型: 低温プロセス可能

最高効率 26.7% Z. Qu, et al., Nat Commun 15, 8620 (2024)

(c) 逆構造(p-i-n)型: 有機薄膜太陽電池由来、低温プロセス可能

最高効率効率 27.0% W. Jiang et al., Nature DOI 10.1038/s41586-025-09509-7 (2025)

従来のペロブスカイト太陽電池 の作製工程と課題



課題①：低い生産効率

基板上に5層以上を一層ずつ積層

→ 多数の製造装置が必要、製造時間の増大

成膜・加熱を複数回:成膜時間が長い

下地を損傷・浸食しない直交溶媒・プロセス条件(雰囲気・熱など)

課題②：高コスト

多段階のプロセスと多数の製造装置

有機半導体材料(正孔・電子輸送)などの材料費用

	短期 2025年～	中期 2030年～	長期 2040年～
LCOE均等化発電原価 (円/kWh)	Si太陽電池より高価格20～	14～20	10～14

次世代型電池・価格戦略（経産省次世代型太陽電池戦略2024年11月）

新技術の特徴

多層一括成膜技術：光吸収層であるペロブスカイト層など主要3層を一括で塗布・成膜
ペロブスカイト前駆体に3層の材料を混ぜ合わせて自己組織化・偏析により3層一括形成

本方式
1時間以下

① 透明導電膜
基板



①生産性向上

：製造時間を大幅短縮

（1日以上 → 1時間未満）

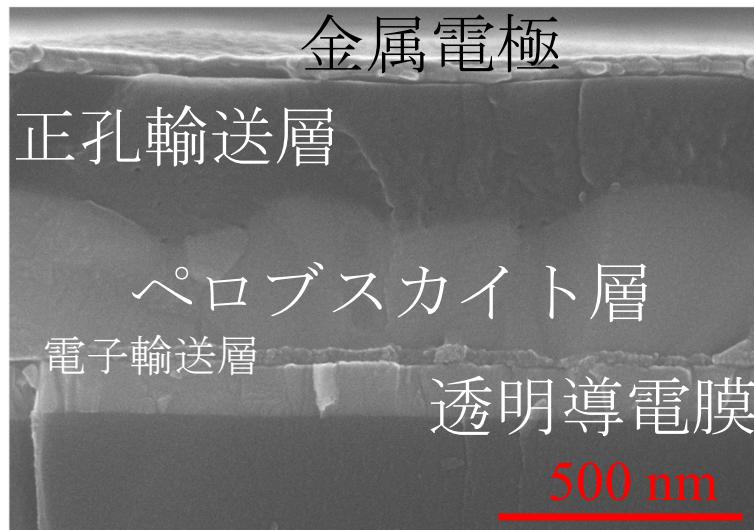
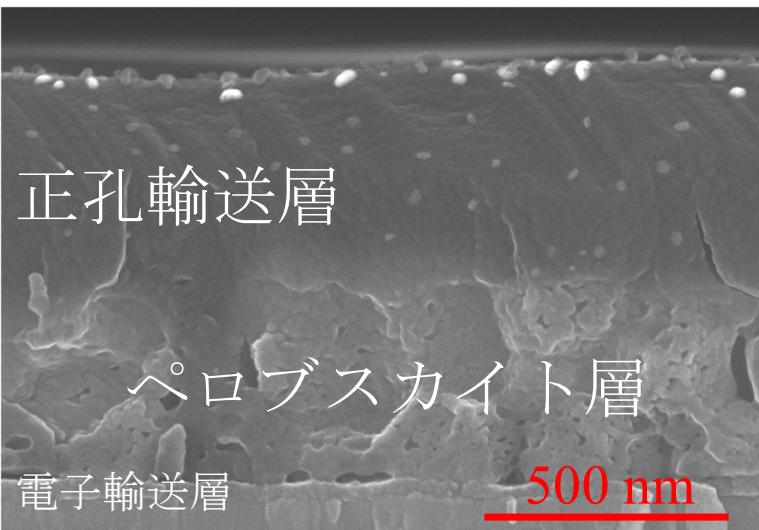
→ 成膜回数を劇的に削減

（5回以上 → 3回程度へ）

②コスト削減

- ・製造装置数削減→設備投資費用低下
- ・塗布・加熱乾燥減→エネルギーコスト削減
- ・電子輸送層の極薄化→材料コスト低減

ペロブスカイト層の膜質

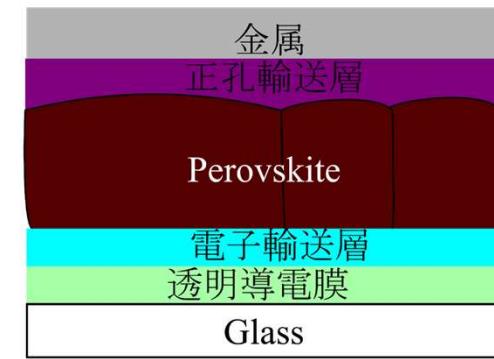
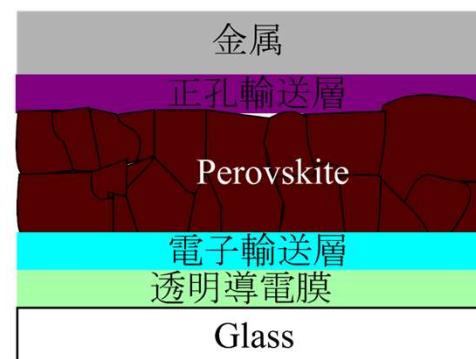
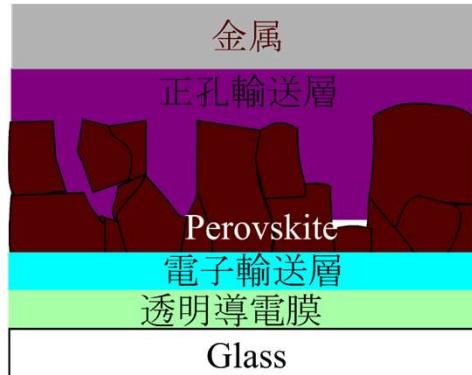


有機・無機ペロブスカイト
直接遷移型半導体
→ 膜厚: 数百 nm

凝集体・空孔



太陽電池: 短絡、性能低下

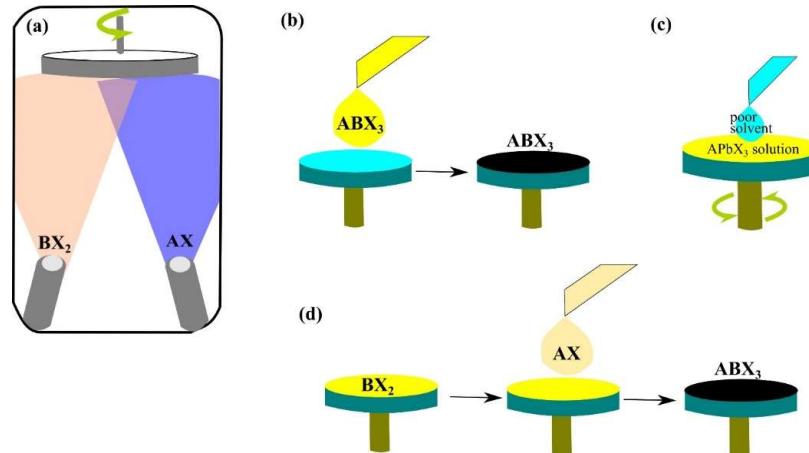


グレイン境界: キャリヤトラップ、劣化要因 → 大粒径・高結晶性薄膜

ペロブスカイト成膜手法

一段階法:一度の成膜で ABX_3 薄膜を成膜

二段階法: BX_2 成膜後、 BX_2 薄膜とAXを反応 $\rightarrow ABX_3$ 薄膜



(a) 一段階真空蒸着: 高コスト、AX: 蒸気圧高 \rightarrow 蒸着制御難

\rightarrow PbX_2 蒸着・大気圧(減圧)でAX蒸気と反応: 二段階法、赤外線レーザー蒸着

(b) 一段階法: 均一薄膜を得るのが困難

(c) アンチソルベント法: **主流、技術的に難、貧溶媒使用量多**

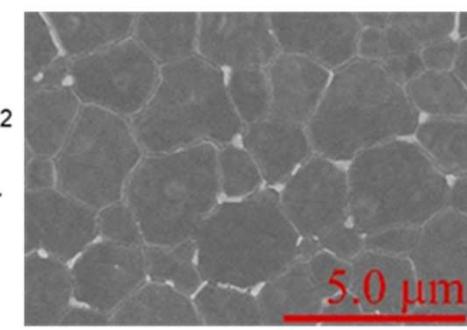
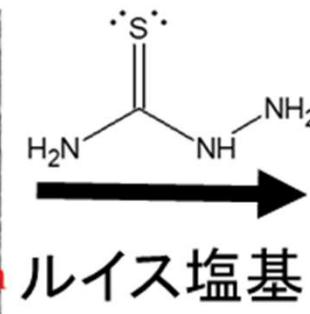
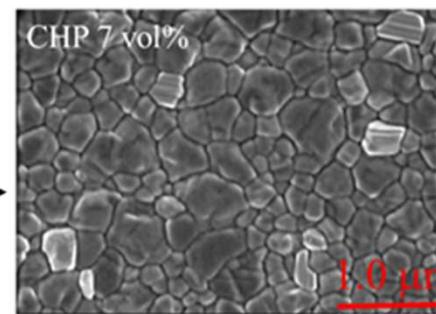
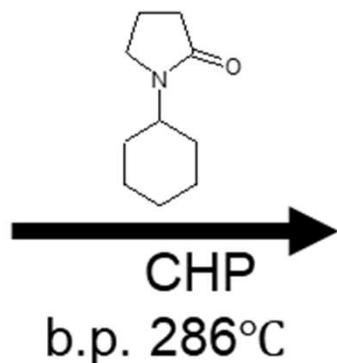
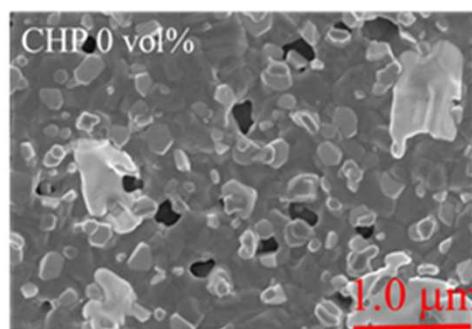
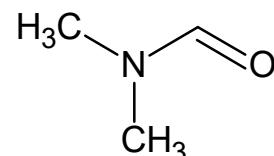
(d) 二段階法: 成膜時間が長い、パラメーターが多くなる

高沸点溶媒・ルイス塩基による 膜形態:結晶性制御

有機・無機ペロブスカイト溶液の主な溶媒

ジメチルホルムアミド(DMF)

沸点 153 °C、蒸気圧(室温) 4×10^2 Pa



[R. Ishikawa et al.,](#)

[Chem. Lett. 47, 905–908 \(2018\)](#)

[R. Ishikawa et al.,](#)

[Thin solid films. 679, 27-34 \(2019\)](#)

1-シクロヘキシル-2-ピロリドン(CHP)

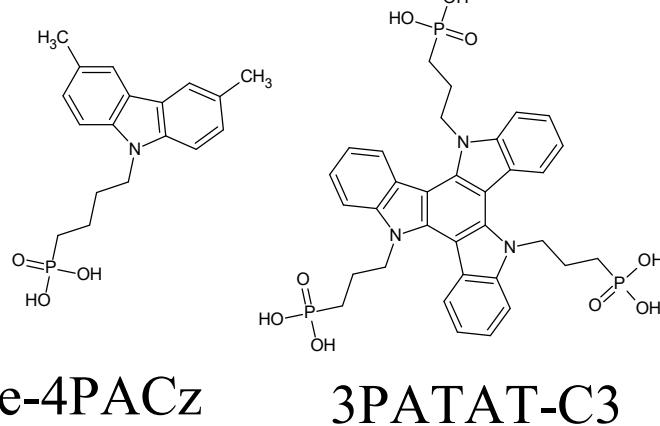
沸点 286 °C、 蒸気圧(室温) 7 Pa

CHP:DMFと構造類似、

有機・無機ペロブスカイトを適度に可溶

正孔輸送層(p)- ペロブスカイト層(i)－括形成

ホスホン酸:透明導電膜と 強固な共有結合形成 → 自己組織化材料(SA)



ITO 接触角 7.9°

3PATAT-C3 60.2°



SAM
+ペロブスカイト前駆体溶液
↓
正孔輸送層形成
+ペロブスカイト層形成
Q. Tan et.al,
Nature 620 (2023) 545–551.
X. Zheng et.al,
Nat Energy 8 (2023) 462-472.

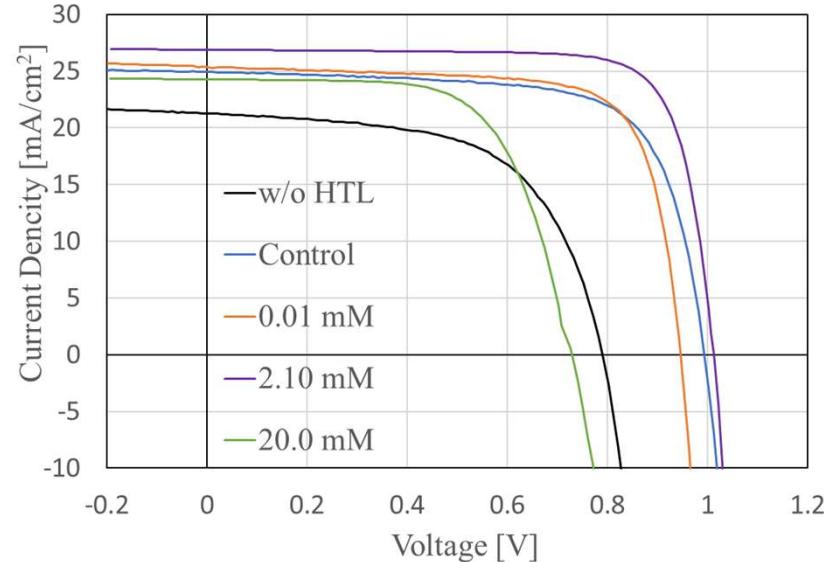
p-i一括形成太陽電池



順次成膜

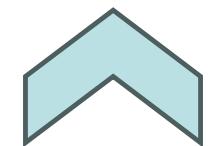


p-i一括成膜
均一性良好



PCE
順次成膜(Control)

17.6%



p-i一括成膜(2.1 mM)
21.4%

	PCE [%]	FF [%]	J_{sc} [mA/cm²]	V_{oc} [V]
w/o HTL	10.1	59.9	21.3	0.79
Control	17.6	71.1	24.9	0.99
0.01 mM	17.8	74.3	25.4	0.95
2.10 mM	21.4	78.7	26.8	1.01
20.0 mM	11.5	65.1	24.3	0.73

D. Tomita et al.,
Org. Electronics.
145, 107296 (2025)

電子輸送層(ETL)材料溶解度

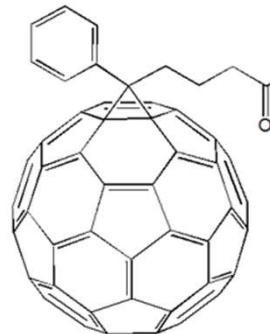
・ フラーレン系 ETL



溶解度:

- 6.15 mg/mL (CB)
- 0.027 mg/mL (DMF)

D. Boucher et al., *J. Phys. Chem. B* 120, 11556–1156 (2016)

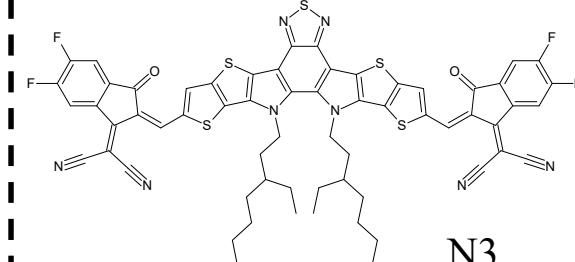


溶解度:

- 50 mg/mL (CB)
- < 5 mg/mL (DMF)

Y. Li et al., *J. Am. Chem. Soc.* 137, 15540–15547 (2015)

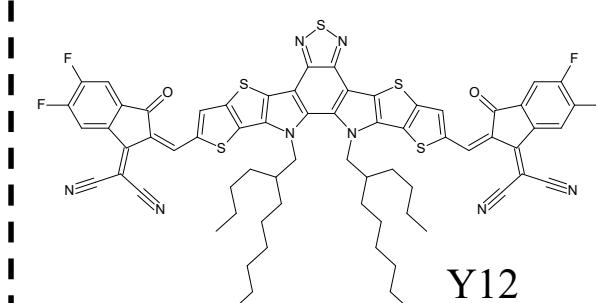
・ 非フラーレン系(NFA) ETL



N3

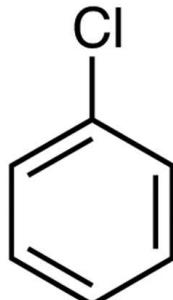
溶解度:

< 1 mg/mL (DMF)



Y12

Z. Li et al., *Adv. Energy Mater.* 15, 2402920 (2024)

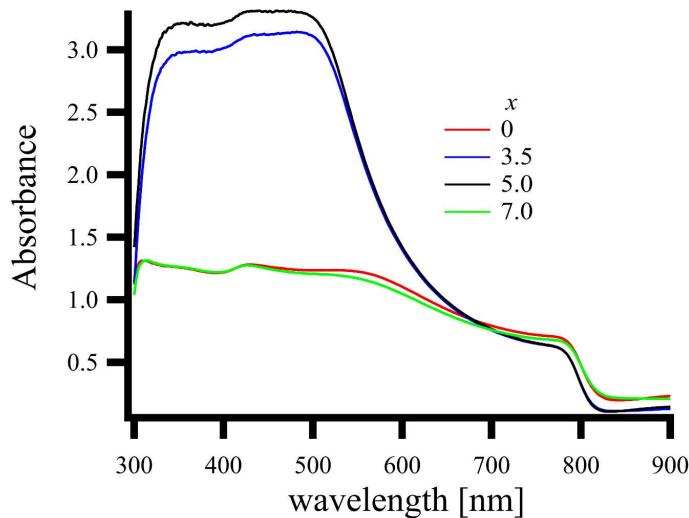
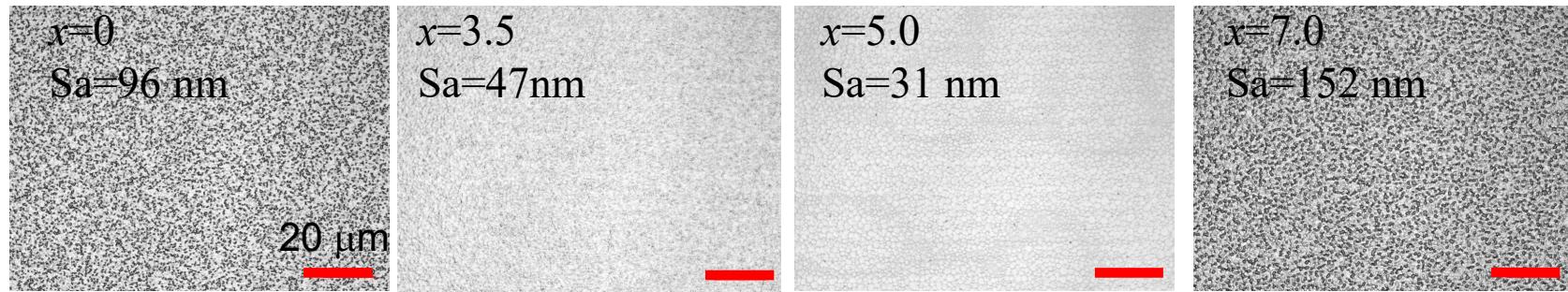


クロロベンゼン (CB)
ETL成膜時の溶媒
ペロブスカイトの貧溶媒

DMF:ETL材料の溶解度低

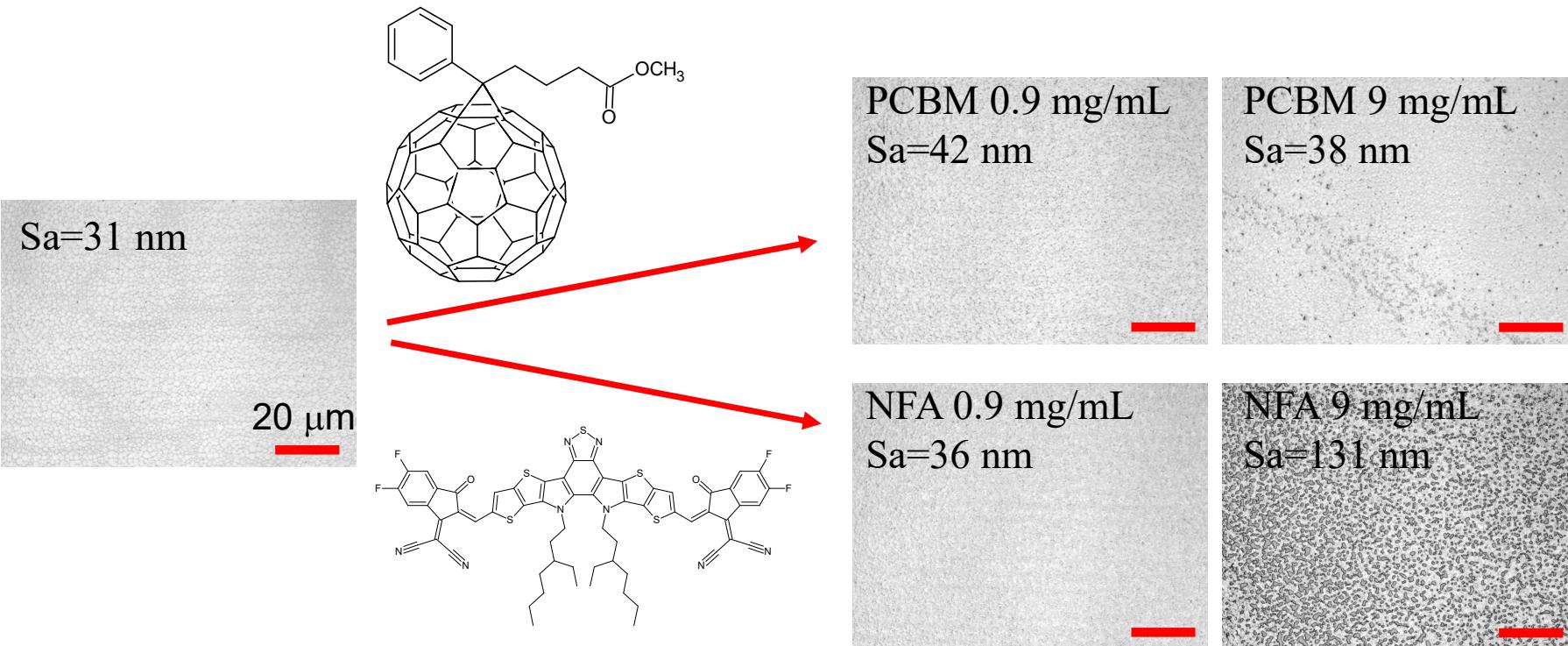
3混合溶媒系 ペロブスカイト薄膜(CHP量変化)

(DMF:CB 1:1 v/v):CHP $100-x:x$ v/v



- CHP 添加なし($x = 0$)
吸光度:低、表面:荒い
- CHP 添加($x = 3.5 \sim 5.0$)
吸光度:高、表面粗さ低下:96 → 36 nm
- CHP添加量増大($x = 7.0$) → 不均一薄膜
最適CHP($x=5.0$)添加 → 均一薄膜

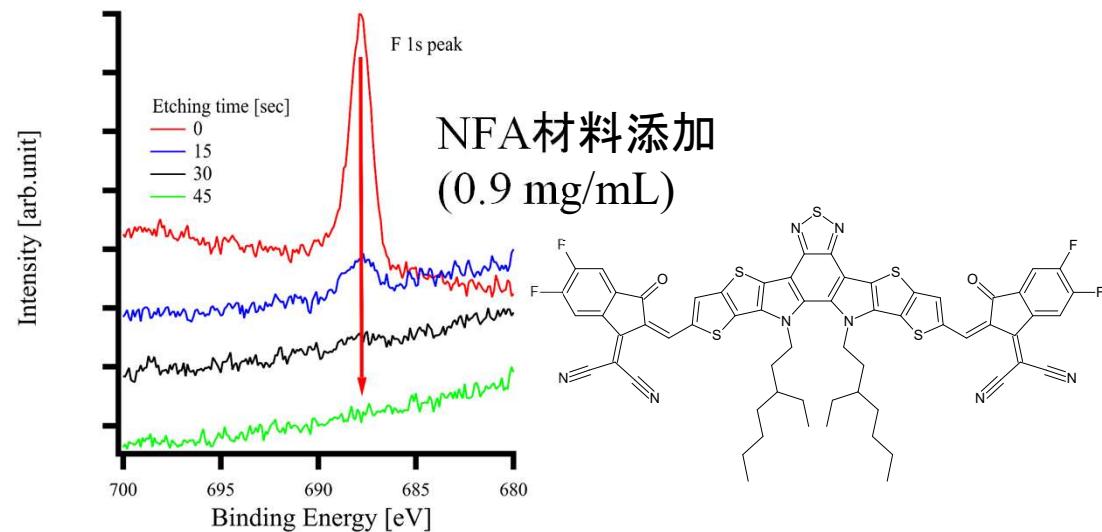
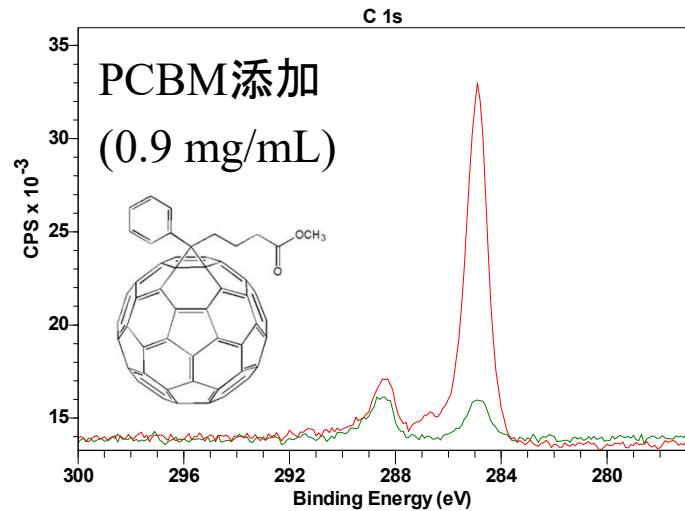
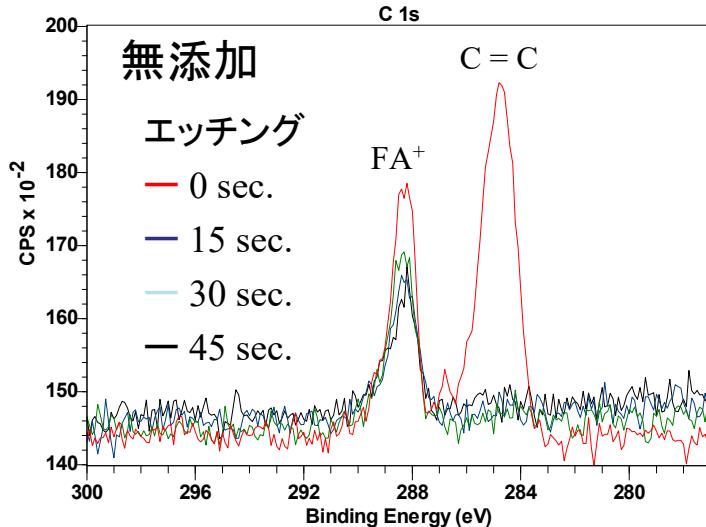
ETL材料添加 ペロブスカイト薄膜



- 3混合溶媒系ETL材料添加
添加量($\doteq 1 \text{ mg/mL}$):均一ペロブスカイト薄膜
添加量増大(9 mg/mL):不均一薄膜

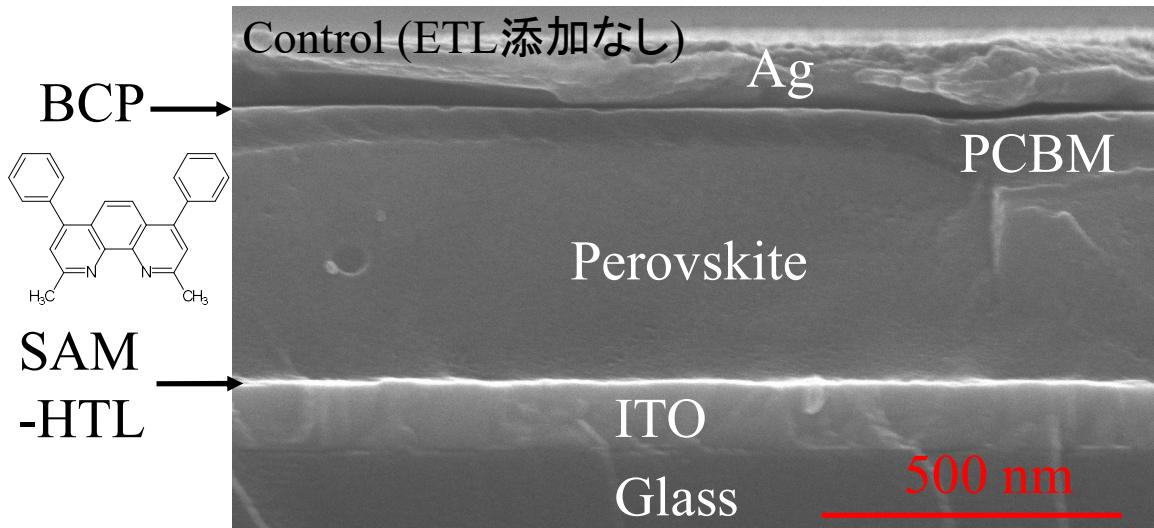
X線光電子法: 深さ方向分析

エッティング速度
0.2 nm/sec
(ポリマー時)

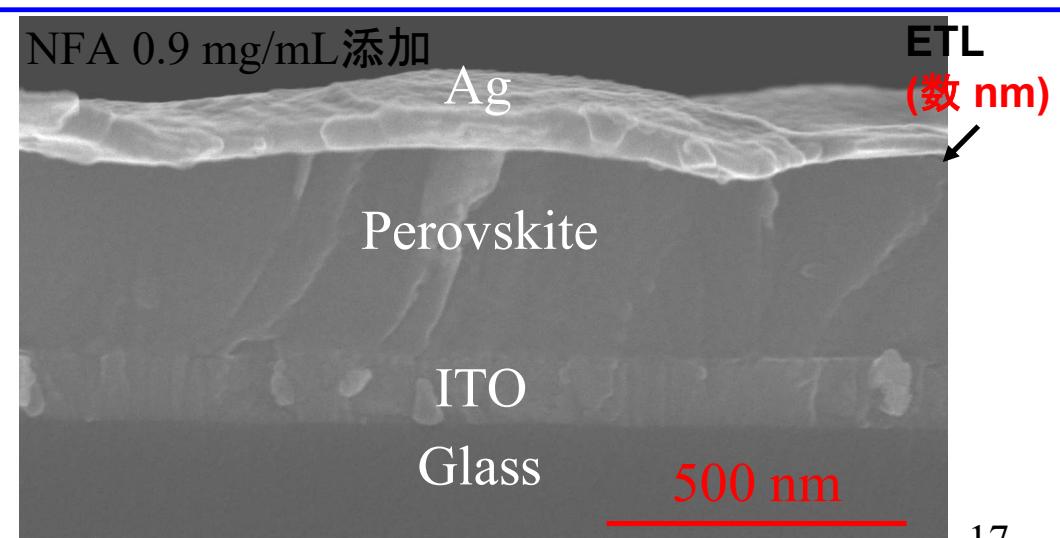
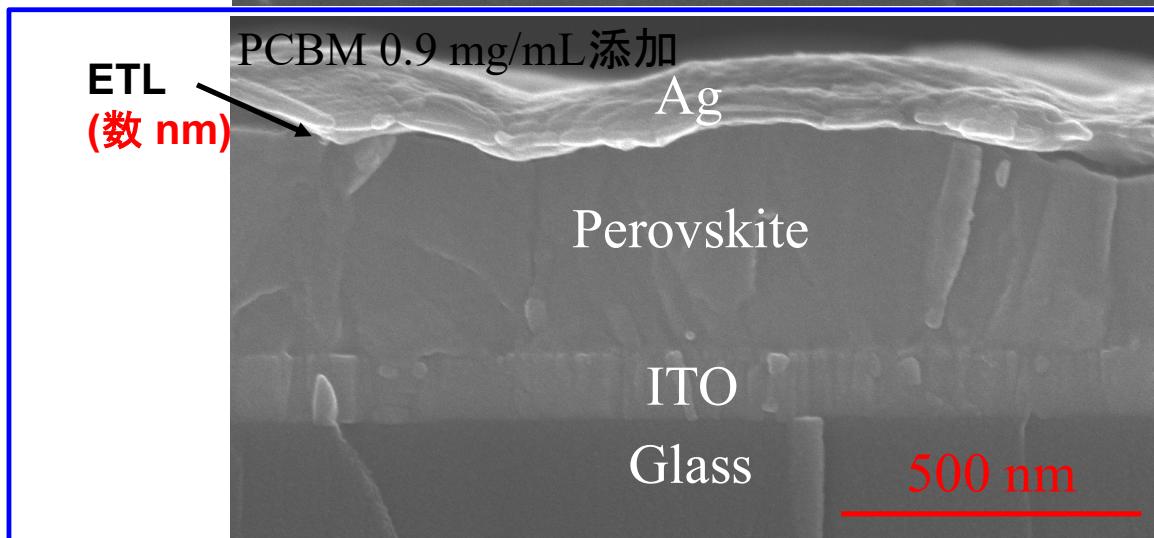


- **PCBM添加:**
エッティング前後のC=Cピーク増大
→ 膜表面近傍に集中?
- **NFA材料添加:**
膜表面にのみFピーク
→ 表面への析出が確認
→ i-n一括成膜実現

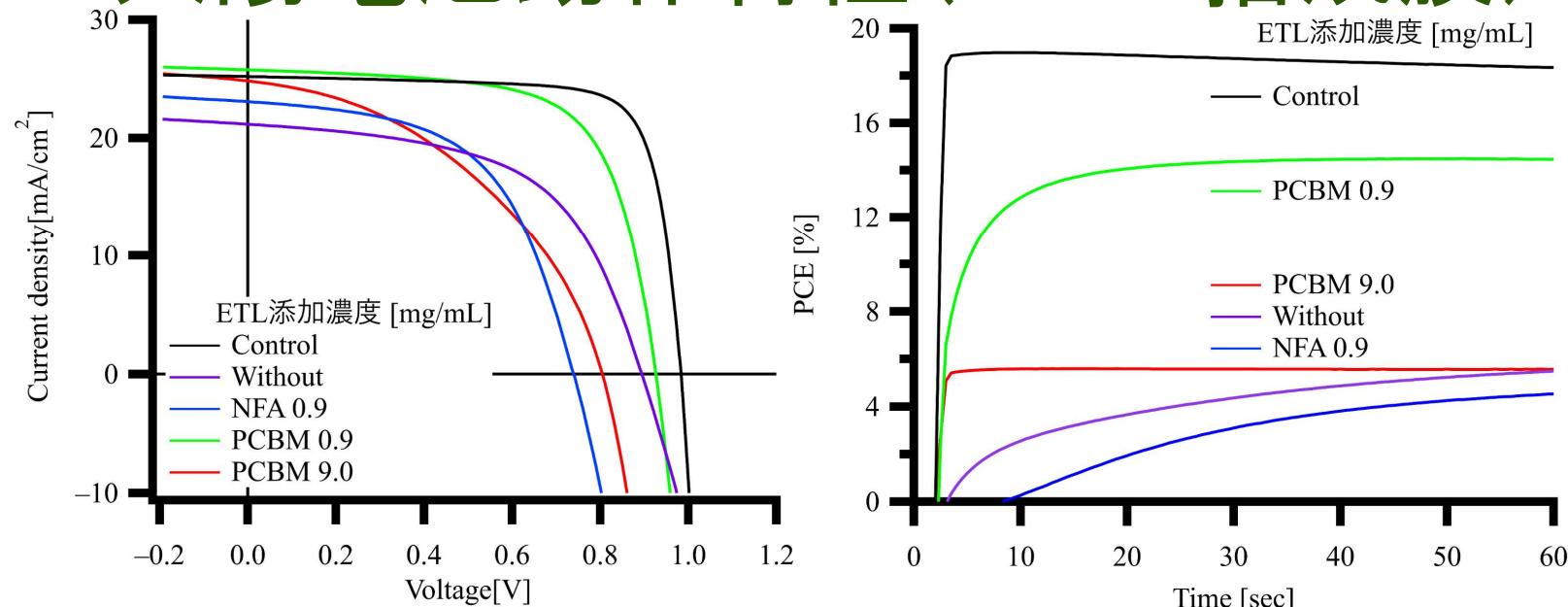
太陽電池断面SEM



i-n-i一括成膜
電子輸送層材料(n型有機半導体)
3層(p,i,n)で最も高価
(¥22,000~132,000/g)
→ 極薄化により材料コスト低減



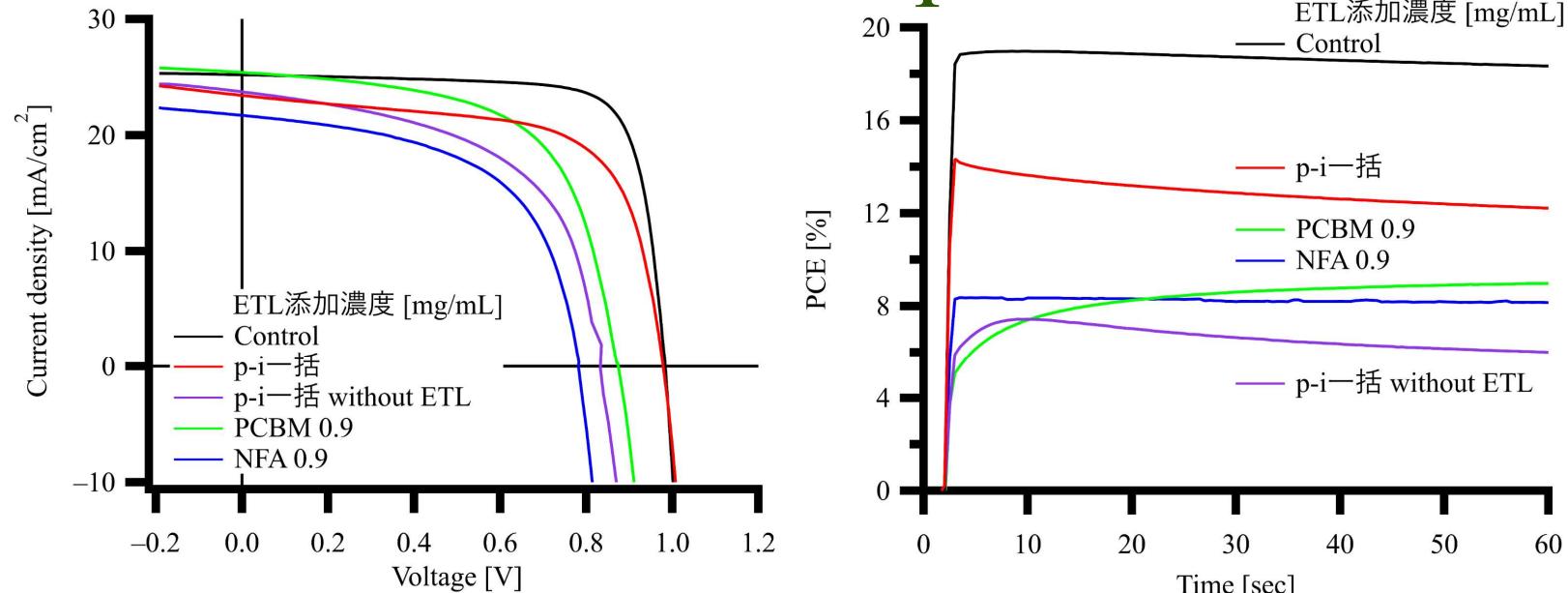
太陽電池動作特性(i-n 一括成膜)



ETL添加濃度[mg/mL]	Jsc[mA/cm ²]	Voc[V]	FF[%]	PCE[%]	SPO[%]
Control	25.6	0.984	75.6	19.1	18.3
Without	21.1	0.895	55.8	10.6	5.5
NFA:0.9	23.1	0.740	55.0	9.40	4.5
PCBM:0.9	25.8	0.926	67.2	16.0	14.5
PCBM:9.0	24.8	0.805	42.9	8.57	5.6

- PCB M 0.9 mg/mL 添加 全性能因子向上
PCE(SPO) 16.0(14.5%)達成
- NFA 添加、PCBM 9 mg/mL 全性能因子低下

太陽電池動作特性(p-i-n 一括成膜)



ETL添加濃度[mg/mL]	Jsc[mA/cm ²]	Voc[V]	FF[%]	PCE[%]	SPO[%]
Control	25.6	0.984	75.6	19.1	18.3
p-i-括	23.3	0.979	65.8	15.1	12.2
p-i-括 without ETL	23.7	0.835	55.2	10.9	6.0
PCBM:0.9	26.2	0.870	59.2	13.5	9.0
NFA:0.9	21.7	0.782	56.5	9.59	8.1

- PCB M 0.9 mg/mL 添加
3層一括成膜
PCE(SPO) 13.5(9.0%)
太陽電池としての動作確認
- 3混合溶媒系
p-i-括成膜に課題

想定される用途 実用化に向けた課題

想定される用途

ペロブスカイト太陽電池の製造だけでなく

有機・無機ペロブスカイトを用いた発光ダイオードやX線検出器にも適用可能性

実用化に向けた課題

- ・3層一括成膜で太陽電池動作実証済み
- ・今後、条件の最適化やパッシベーション技術の導入により
従来の順次成膜に匹敵・上回る特性(耐久性含む)実現
- ・バーコートやダイコートなど大面積成膜に適した手法での成膜技術の確立

企業への貢献・PRポイント・期待

貢献・PRポイント

- ・高速かつ低成本な製造技術の提供

従来1日以上必要だった成膜プロセスを1時間未満に短縮し、製造コスト削減に直結

- ・材料コストの低減：電子輸送層を極薄化し、材料費を最大10分の1まで削減可能。

- ・大面積化への展開可能性

：塗って加熱乾燥するのみなのでバーコートやダイコート方への適用可能性

企業への期待

- ・本手法は極薄電子輸送層でペロブスカイト太陽電池動作可能

溶解度があまり高くないが移動度や耐久性に優れた電子輸送層材料が使用できる可能性

- ・3混合溶媒系に適した自己組織化正孔輸送材料

上記の材料を有する企業との共同研究を希望

- ・大面積成膜に適した技術を持つ企業との共同研究を希望

本技術に関する知的財産権

発明の名称:ペロブスカイト太陽電池の製造方法、
ペロブスカイト太陽電池および
ペロブスカイト太陽電池製造用塗布液

出願番号:特願2025-139291

出願人:国立大学法人埼玉大学

発明者:石川 良

お問い合わせ先

埼玉大学

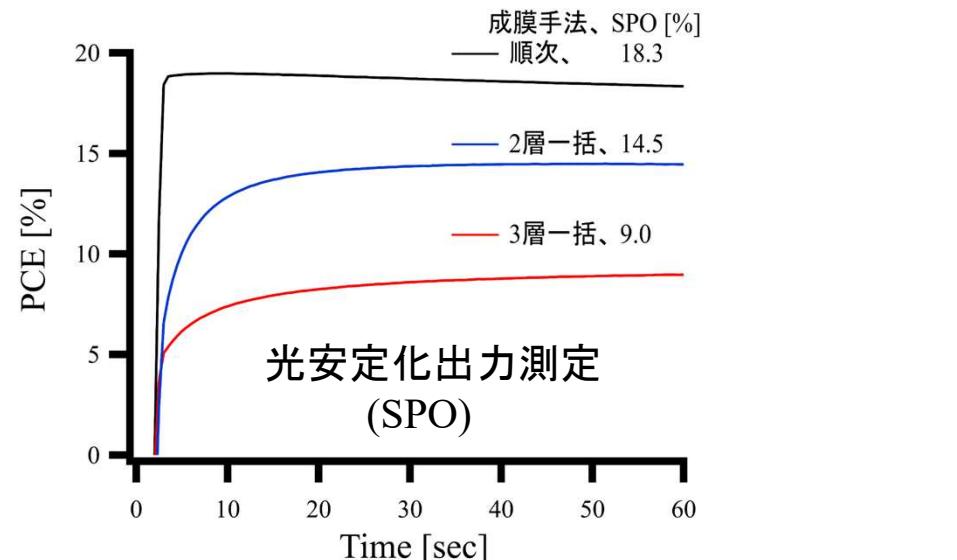
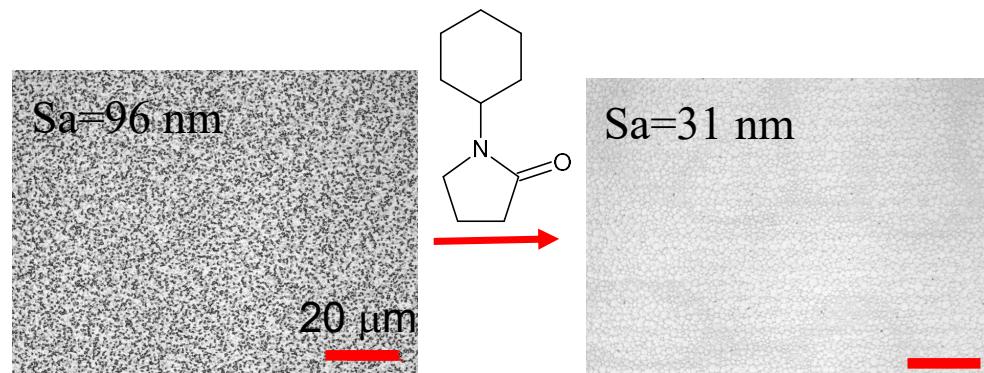
研究機構オープンイノベーションセンター

TEL: 048-858-3849

E-mail: oic-info@gr.saitama-u.ac.jp

結論

ペロブスカイト前駆体-n型有機半導体両者が溶解する3混合溶媒
→ 塗って加熱乾燥のみで均一ペロブスカイト薄膜



3混合溶媒系:n型有機半導体添加

→ n型有機半導体がペロブスカイト表面に偏析、電子輸送層として機能
ホスホン酸、n型有機半導体添加 → p-i-n 3層一括成膜形成・太陽電池動作