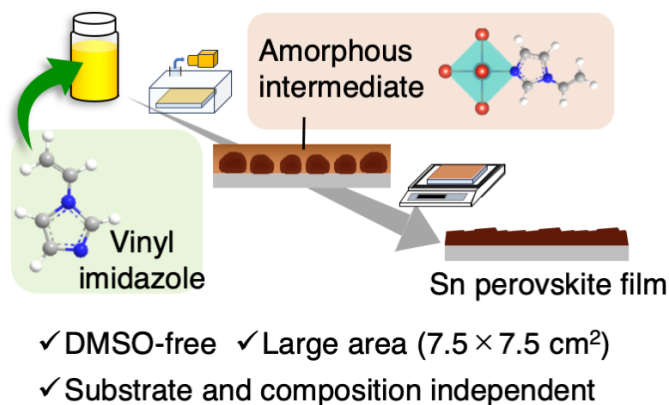


## 汎用性の高い高品質スズペロブスカイト薄膜の作製法を開発 —下地の濡れ性に依存せず、大面積塗工も可能—

### 概要

京都大学化学研究所の原田 布由樹 博士課程学生、中村 智也 助教、若宮 淳志 教授、金子 竜二 元 特定助教（現・株式会社エネコートテクノロジーズ）、Shuafeng Hu 元 博士課程学生らの研究グループは、高品質なスズペロブスカイト半導体薄膜を作製するための、汎用性の高い塗布成膜法を開発しました。

スズペロブスカイト半導体は鉛フリー型材料として期待されていますが、均一で高品質な薄膜が作製しにくいことが、鉛フリー型太陽電池の高性能化を妨げるボトルネック課題となっていました。本研究では、実用的なサイズにも利用できる塗布成膜法として、1-ビニルイミダゾールを結晶成長制御の添加剤に利用した真空乾燥法（V-CGR 法）を用いた、均一で高品質なスズペロブスカイト半導体薄膜を作製する手法を開発しました。これにより、これまで困難であった疎水性の単分子膜（MeO-2PACz や 2PACz）上への成膜も可能となり、7.5 cm 角の大面積基板でも均一で高品質なスズペロブスカイト薄膜が作製できるようになりました。本成果は、2025 年 9 月 19 日（現地時刻）に米国化学会誌「*ACS Energy Letters*」にオンライン掲載されました。



## 1. 背景

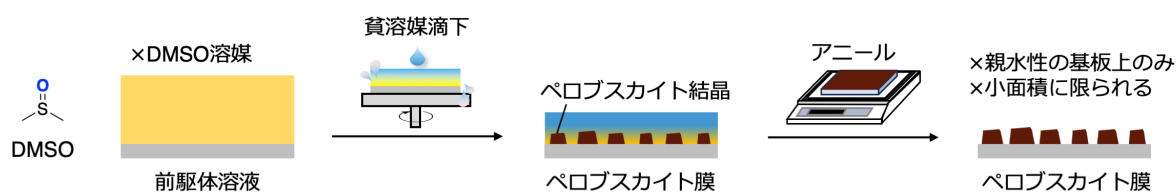
ペロブスカイト太陽電池は、塗布プロセスで作製できる次世代太陽電池として注目されています。しかし、従来の高効率ペロブスカイト半導体材料には鉛 (Pb) が含まれており、環境負荷の観点から鉛フリー材料の開発が求められています。スズ (Sn) を用いたペロブスカイト半導体は有望な代替候補材料ですが、光電変換効率は鉛系よりも低く、作製できるセルの大きさも  $1\text{ cm}^2$  以下に限られていました。

その要因の一つとして、スズペロブスカイトと鉛ペロブスカイトの結晶化メカニズムの違いが挙げられます。ペロブスカイトの薄膜は通常、スピコート中にペロブスカイトを溶かさな溶媒 (アンチソルベント) を滴下することで作製されます。この過程において、鉛ペロブスカイトは溶媒と錯体を形成した中間相を経由して結晶化する場合が多いですが、スズペロブスカイトは前駆体溶液から直接結晶化します (図 1a)。そのため、ピンホールのないスズペロブスカイト膜を得るためには、それぞれのペロブスカイト組成に合わせて、アンチソルベントの種類・使用量・温度・滴下のタイミングといった複雑な条件を厳密に最適化する必要がありました。さらに、基板の濡れ性の影響を受けやすく、鉛系で用いられる疎水性の単分子正孔回収層の上では、均一で高性能なスズペロブスカイトの薄膜の作製は困難でした。

## 2. 研究手法・成果

これに対し、当研究グループは、前駆体インクの塗布後の乾燥過程で、非晶質の中間相を経由してスズペロブスカイト薄膜を形成する「結晶成長制御剤を用いた真空乾燥法 (vacuum-quenching with crystal growth regulator; V-CGR 法)」を開発しました。本手法では、スズイオンに強い配位力をもつイミダゾール誘導体 (1-vinylimidazole) をペロブスカイトの結晶成長制御剤として前駆体溶液に添加し、アンチソルベント滴下の代わりに真空乾燥により溶媒を除去します (図 1b)。これにより、スズペロブスカイト微結晶の周囲を  $\text{SnI}_2$  (1-vinylimidazole) 錯体を含む非晶質の固体が覆った、平坦な中間体膜が形成され、その後の加熱過程においてイミダゾール誘導体が脱離・放出されることで、緻密で均一なスズペロブスカイト薄膜が形成されます。

### (a) 従来法：直接ペロブスカイト結晶が生成



### (b) 本手法：中間相を経由した結晶化プロセス

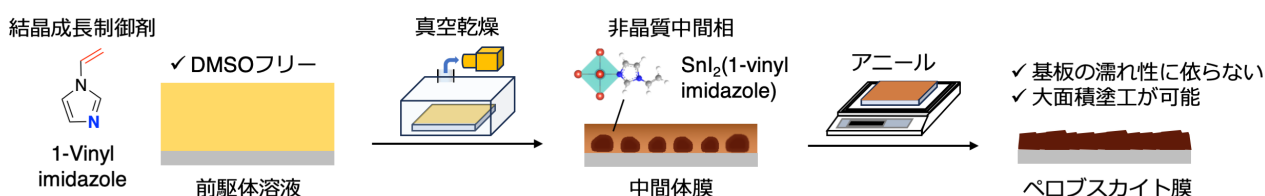


図 1. (a) 従来法 (アンチソルベント法) と (b)本研究で開発した成膜法の比較.

中間相を経由する本成膜法は、従来法と比べ基板の濡れ性の影響を受けにくいため、疎水性の高い単分子膜材料（MeO-2PACz や 2PACz）上にも緻密で均一なスズペロブスカイト半導体膜を作製することが可能になりました（図 2a）。また、酸化性のあるジメチルスルホキシド（DMSO）を溶媒として用いないことにより、スズペロブスカイト太陽電池デバイスの熱安定性が大幅に向上しました（図 2b）。さらに、アンチソルベントを用いない本手法では大面積のスズペロブスカイト薄膜の作製が可能であり、デバイス面積 21.6 cm<sup>2</sup> の 7 段モジュールの作製にも成功しました（図 2c）。

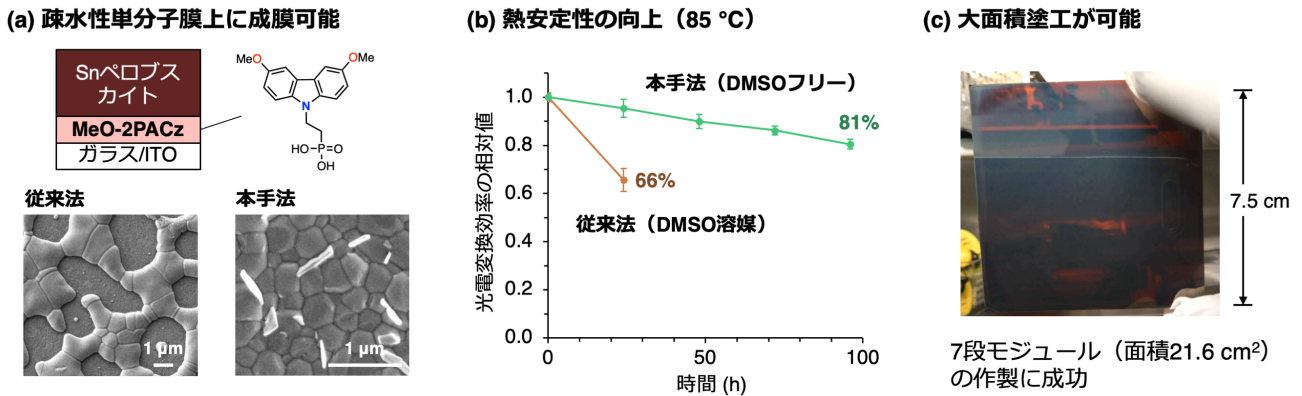


図 2. 本成膜法の特徴：(a) 疎水性単分子膜上に成膜可能，(b) DMSO フリー化により熱安定性が向上，(c) 大面積塗工に応用が可能.

### 3. 波及効果・今後の予定

本研究で開発した成膜法は、下地の種類やペロブスカイトの組成に依らず広く適用可能で、汎用性の高い手法であり、今後、スズペロブスカイト半導体を用いた鉛フリー型の機能性ペロブスカイトデバイスの開発を加速させることができます。また、本手法はダイコーターを用いた大面積塗工にも適用可能であり、ペロブスカイト薄膜の工業生産に展開でき、実用化にも直結する成膜技術として期待されます。

### 4. 研究プロジェクトについて

#### (1) 未来社会創造事業 「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域（国立研究開発法人科学技術振興機構）

「ゲームチェンジングテクノロジー」による低炭素社会の実現（探索加速型）

研究課題名：「Sn からなる Pb フリーペロブスカイト太陽電池の開発」

研究代表者：若宮 淳志（京都大学 化学研究所 教授）

研究期間：令和 4 年度～令和 8 年度

#### (2) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）

「太陽光発電主力電源化技術開発／太陽光発電の新市場創造技術開発」

研究課題名：「高自由度設計フィルム型ペロブスカイト太陽電池の基盤技術研究開発」

研究代表者：若宮 淳志（京都大学 化学研究所 教授）

研究期間：令和2年度～令和6年度

**(3) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)**

「グリーンイノベーション基金事業／次世代型太陽電池の開発」

研究課題名：「設置自由度の高いペロブスカイト太陽電池の実用化技術開発」

研究代表者：若宮 淳志（京都大学 化学研究所 教授）

研究期間：令和3年度～令和7年度

**(4) 科学研究費助成事業 基盤研究 A (独立行政法人 日本学術振興会)**

研究課題名：「Sn系ペロブスカイト半導体の薄膜界面の電子・構造制御」

研究代表者：若宮 淳志（京都大学 化学研究所 教授）

研究期間：令和6年度～令和8年度

**(5) 科学研究費助成事業 基盤研究 B (独立行政法人 日本学術振興会)**

研究課題名：「材料化学アプローチによる鉛フリーペロブスカイト太陽電池の高性能化」

研究代表者：中村 智也（京都大学 化学研究所 助教）

研究期間：令和6年度～令和8年度

**<論文タイトルと著者>**

タイトル：Substrate-Independent and Antisolvent-Free Fabrication Method for Tin Perovskite Films via Imidazole-Complexed Intermediates (イミダゾール錯体中間体を利用した、アンチソルベント不要で基板に依らないスズペロブスカイト薄膜作製法)

著者：Fuyuki Harata, Ryuji Kaneko, Shuai Feng Hu, Noboru Ohashi, Tomoya Nakamura,\* Minh Anh Truong, Richard Murdey, Atsushi Wakamiya\*

掲載誌：ACS Energy Letters, (2025), <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.5c02366>