

# 有機半導体正孔輸送層 Spiro-OMeTAD 真空蒸着膜の電子構造に対する 水蒸気雰囲気曝露の効果

## Effects of a Humid Atmosphere on the Spiro-OMeTAD Thin Film as an Organic Semiconductor Hole Transporting Layer

中山泰生<sup>1,\*</sup>, 早川慧<sup>1</sup>, 土手宏樹<sup>2</sup>, 佐藤友哉<sup>2</sup>, 間瀬一彦<sup>3</sup>, 石井久夫<sup>2,4</sup>,  
Ludmila Cojocaru<sup>5</sup>, 内田聡<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 東京理科大学理工学部工業化学科, 〒278-8510 野田市山崎 2641

<sup>2</sup> 千葉大学大学院融合科学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

<sup>3</sup> 高エネルギー加速器研究機構および総合研究大学院大学, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

<sup>4</sup> 千葉大学先進科学センター, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

<sup>5</sup> 東京大学先端科学技術研究センター, 〒153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1

Yasuo Nakayama<sup>1,\*</sup>, Kei Hayakawa<sup>1</sup>, Kouki Dote<sup>2</sup>, Tomoya Sato<sup>2</sup>, Kazuhiko Mase<sup>3</sup>, Hisao Ishii<sup>2,4</sup>,  
Ludmila Cojocaru<sup>5</sup> and Satoshi Uchida<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,  
Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, 278-8501, Japan

<sup>2</sup>AIS, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

<sup>3</sup>High Energy Accelerator Research Organization and Sokendai, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

<sup>4</sup>CFS, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

<sup>5</sup>RCAST, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904, Japan

### 1 はじめに

いわゆる「ペロブスカイト太陽電池」は、2009年に初めて報告されてから[1], ごく短い期間で単素子の光電変換効率として 20%を突破する急速な進展をみせており、有力な次世代エネルギー源として大きな注目と期待を集めている。一般的なペロブスカイト太陽電池は、色素増感型太陽電池の増感色素としてペロブスカイト構造をもつメチルアンモニウム鉛トリハライドの固体を用い、素子内でアノードから色素へ電子を供給する役目を担う電解質溶液部分を有機半導体正孔輸送材料の薄膜によって置き換えた構造を有する。すなわち、この場合はペロブスカイト色素内での光吸収によって生成した正孔が正孔輸送層(HTL)を構成する有機半導体分子の最高占有準位(HOMO)へ移動し、アノードまで輸送されて取り出されることが、発電に不可欠な素過程となる。この機能を担う有機半導体正孔輸送材料として spiro-OMeTAD ( $N^2,N^2,N^2',N^2',N^7,N^7,N^7',N^7'$ -octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine; 図1) が適していることが知られており、デバイス開発において標準的に用いられている。

一方で、ペロブスカイト太陽電池の実用化へ向けでは、素子の安定性、特に湿気に対する耐久性が一つの大きな課題となっている。これまで、実際の太陽電池の動作特性やペロブスカイト色素の化学状態に対する水蒸気の影響は比較的良好に調べられてきているものの、正孔輸送を担う HTL の電子構造に対

する湿気の影響はほとんど研究されていない。そこで、本研究では真空蒸着によって形成した spiro-OMeTAD 薄膜の電子構造に対する水蒸気曝露の効果を紫外およびX線光電子分光法によって評価した。

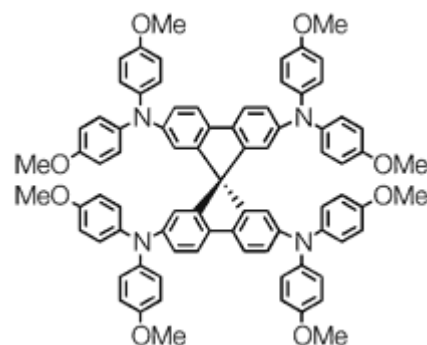


図1 : Spiro-OMeTAD の分子構造。

### 2 実験

実デバイスとして動作するペロブスカイト太陽電池[2]の上部電極(Au)表面上に、厚さ 10 nm の spiro-OMeTAD 薄膜を室温で真空蒸着して試料を作製した。この試料を大気に曝露することなく、後述の条件で紫外・X線光電子分光(UPS, XPS)測定を行った後、大気中にて 50°C に保った湯浴から発生する水蒸気に 50 分間曝露し、同じ試料に対して再度 UPS, XPS 測定を行うことで、spiro-OMeTAD HTL の電子構造に対する湿気の影響を検証した。

UPS, XPS 測定は、フォトンファクトリーBL-13Bにおいて、Gammadata-Scienta 社製の電子分析器 SES-200 を用いて実施した。UPS 測定は励起エネルギー30 eV に固定して行い、仕事関数は試料に-5 V の電圧を印加した状態で得られる 2 次電子領域の最低運動エネルギーから見積もった。この際、電子分析器の仕事関数値としては別途見積もった値(4.30 eV)を用いている。XPS は、励起エネルギー445 eV, 670 eV, および 1420 eV において行った。それぞれ、エネルギーの較正は Au $4f_{7/2}$  ピーク (結合エネルギー 83.95 eV[3]) を用いて行っている。なお、有機半導体材料の UPS, XPS 測定においては、光電子・二次電子放出に伴うチャージアップ/試料ダメージに特に注意を払う必要がある。このため、本実験では試料電流が 150 pA を超えないようにフィルタを用いて励起光量を低減している[4-7]。測定は全て垂直射出条件、室温で行った。

### 3 結果および考察

水蒸気曝露の前後における spiro-OMeTAD 薄膜の C1s および O1s XPS スペクトル変化を図2に示す。なお、各励起エネルギーにおけるそれぞれの準位の検出深度は表1のように見積もられる[8]。C1s については、主ピークの結合エネルギーは水蒸気曝露に伴って若干高結合エネルギー側へシフトするものの、概形には目立った変化はみられない。しかし、主ピークの高結合エネルギー側を詳しくみると、肩構造およびサテライト領域の全ピーク面積に対する相対強度が水蒸気曝露後に増加している。この挙動は、表面敏感条件で計測されたスペクトルにおいてより顕著に見られており、水蒸気曝露後の表面に酸化数の大きい炭素原子が増加していることを示唆される。一方、O1s については、C1s と同様に水蒸気曝露後にピークの重心が高結合エネルギー側へシフトする挙動が見られた。特に、表面敏感条件においては、水蒸気曝露前に見られていた低結合エネルギー側の肩構造が、水蒸気曝露後に消失し、全体のピーク幅が減少している。また、C1s に対する相対強度は水蒸気曝露後にむしろ減少していることが判った。この結果は、単純な水分子の表面吸着あるいは spiro-OMeTAD 分子の酸化では説明できず、水蒸気曝露によって薄膜表面の構造変化あるいは分子配座の変化が生じていることを示唆している。

表1 : Spiro-OMeTAD 固体を通過する各準位由来の光電子の非弾性散乱平均自由行程[単位: nm]。

励起エネルギー	C1s	O1s
445 eV	0.76	--
670 eV	1.36	0.70
1420 eV	3.1	2.5

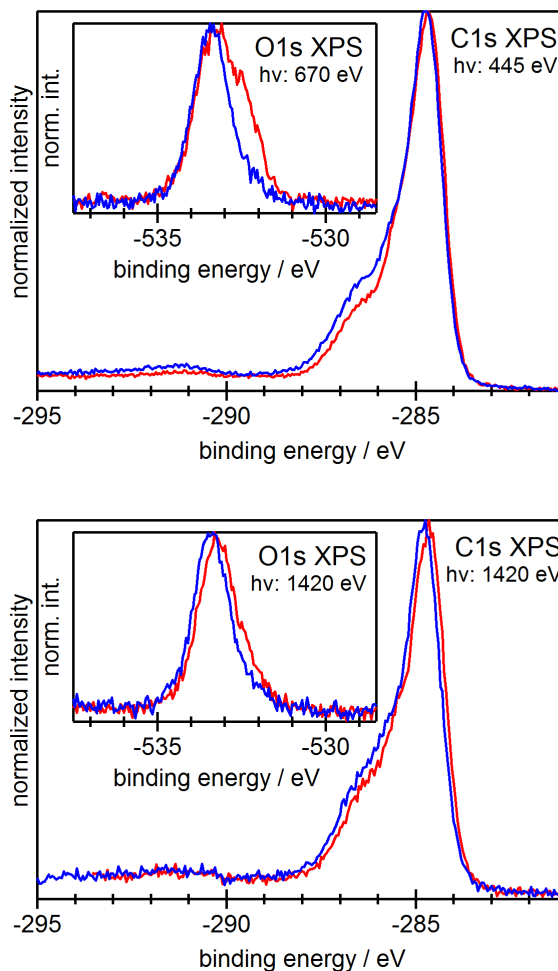


図2 : 表面敏感条件 (上段) およびバルク敏感条件 (下段) で計測した水蒸気曝露前 (赤線) および水蒸気曝露後 (青線) における spiro-OMeTAD 薄膜の C1s および O1s XPS スペクトル。

図3に、水蒸気曝露前後における spiro-OMeTAD 層の UPS スペクトル変化を示す。いずれも、量子化学計算から予測される分子軌道エネルギー分布を適当な幅のガウス関数でぼかすことで得られる「モデル状態密度曲線」とよい一致を示す。価電子軌道の上端領域をより詳しく解析すると、水蒸気曝露に伴って全体の軌道が 0.1 eV ほど低結合エネルギー側へシフトしていることがわかる。一方、試料の仕事関数は、水蒸気曝露前には 4.25 eV であったのに対し、水蒸気曝露後には 4.33 eV に増加する。すなわち、真空準位を基準に考えると、spiro-OMeTAD 層の軌道エネルギーは水蒸気曝露前後でほぼ一定に保たれる。正孔輸送準位となる spiro-OMeTAD の HOMO 準位上端のイオン化エネルギーは 4.92 ( $\pm 0.03$ ) eV と見積もられ、水蒸気曝露の有無にかかわらず、過去の報告[9]とよい一致を示すことが判った。

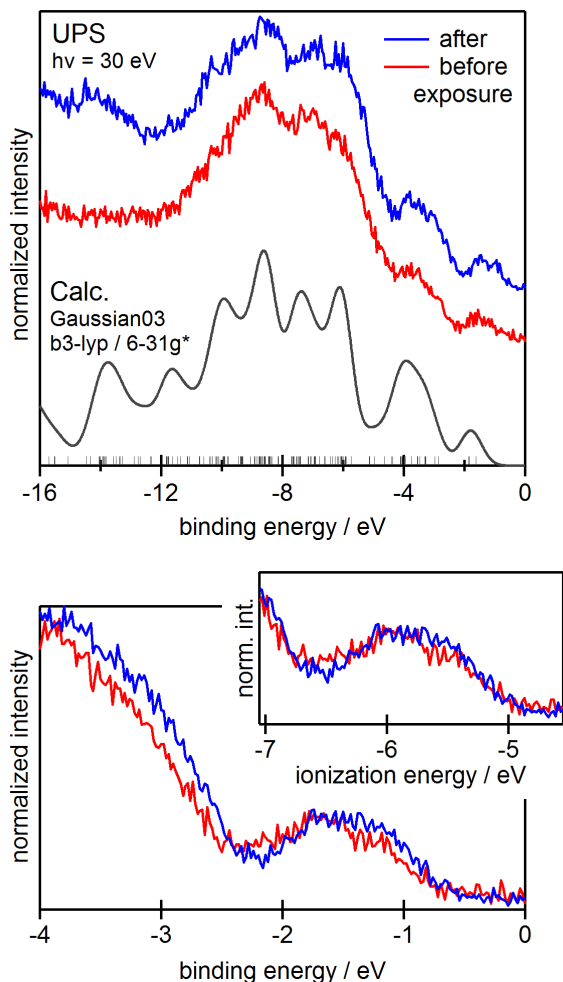


図3：（上段）水蒸気曝露前後における spiro-OMeTAD 薄膜の UPS スペクトルおよび量子化学計算から予測される spiro-OMeTAD のモデル状態密度。（下段）価電子領域上端部分の UPS スペクトル。（挿入図）エネルギー軸を真空準位基準で表示した spiro-OMeTAD HOMO 軌道領域の UPS スペクトル。

#### 4 まとめ

標準的なペロブスカイト太陽電池の HTL として用いられる有機半導体 spiro-OMeTAD の真空蒸着膜への水蒸気雰囲気曝露に伴う電子構造変化を XPS および UPS により検証した。その結果、大気曝露に伴い、①HTL 表面の若干の酸化、②表面再構成、③仕事関数の上昇が生じることを示唆する結果を得た。ただし、正孔輸送に主に寄与する spiro-OMeTAD の HOMO 準位に対しては、水蒸気曝露が大きな変化を及ぼさないことが確認された。

#### 謝辞

本研究は、科学研究費補助金 (15H05498, 25288114) の資金援助のもとで行われた。

#### 参考文献

- [1] A. Kojima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- [2] L. Cojocaru *et al.*, *Chem. Lett.* **44**, 1750 (2015).
- [3] M. Seah *et al.*, *Surf. Interf. Anal.* **26**, 642 (1998).
- [4] Y. Nakayama *et al.*, *Appl. Phys. Express* **5**, 111601 (2012).
- [5] Y. Nakayama *et al.*, *Org. Electron.* **13**, 2850 (2012).
- [6] Y. Nakayama *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 01AD03 (2014).
- [7] Y. Nakayama *et al.*, *J. Phys.: Cond. Matter* **28**, 094001 (2016).
- [8] S. Tanuma *et al.*, *Surf. Interf. Anal.* **21**, 165 (1994).
- [9] Q. Wang *et al.*, *Adv. Mater. Interf.* **2**, 1400528 (2015).

\* nkym@rs.tus.ac.jp