

真空蒸着法による鉛ハライドペロブスカイト薄膜の作製

¹理工学総合研究所、²理工学部 電気電子工学科

田中仙君^{1, 2}

概要

近年、新しい光機能性材料として、有機無機ハイブリッド材料のひとつである鉛ハライドペロブスカイトが注目されている。鉛ハライドペロブスカイトは比較的穏やかな環境で容易に結晶化するため、様々な薄膜作製方法が検討されている。本報告では、筆者らが取り組んでいる真空蒸着法による鉛ハライドペロブスカイト薄膜の作製方法のうち、(1) ハロゲン化鉛と有機分子を蒸着源として用いる二元蒸着法、(2) 鉛ハライドペロブスカイト結晶を蒸着源として用いる一元蒸着法について、それぞれの方法での成膜条件による成膜状態への影響や課題などについて紹介する。

1. はじめに

近年、次世代の太陽電池材料として注目されている有機無機ハイブリッドペロブスカイト (Hybrid organic-inorganic perovskites: HOIPs) に関する研究開発が急速な展開を見せている。HOIPs は組成式 ABX_3 で表されるペロブスカイト化合物の一種であり、特に、B サイトに鉛をもつ鉛ハライドペロブスカイト系の化合物が太陽電池の光電変換層として優れた性質を示す。図 1 は HOIPs の典型的な構造の模式図である。直方体もしくは立方体の頂点に位置する A サイトにはメチルアンモニウム (CH_3NH_3)⁺ のような有機カチオン、体心に位置する B サイトには鉛カチオン、面心に位置する X サイトにはヨウ素、臭素、塩素イオンといったハロゲンアニオンが配置する。また、各サイトに配置する構成要素は二種類上の固溶系によって構成されることもあり、それぞれの組成により非常に多様な物理的および化学的な性質が生じる。

太陽電池をはじめとする HOIPs を用いたオプトエレクトロニクス関連論文はここ数年で急激に増加しており、本や特集号、レ

ビュー論文なども多く出版されている [1-4]。そこで、ペロブスカイト太陽電池の総合的な解説はそちらに譲り、本報告では、筆者の研究室で行っている真空蒸着法による成膜技術に関する知見について紹介する。

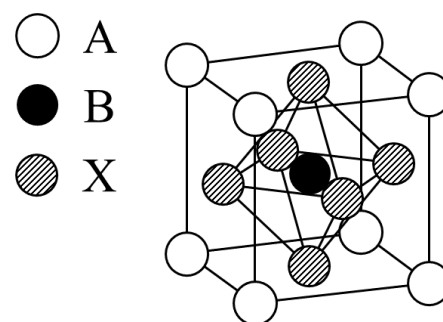


図 1 鉛ハライドペロブスカイトの典型的な構造

2. ウェットプロセスとドライプロセス

鉛ハライドペロブスカイトの特徴のひとつは様々な方法で薄膜が作製できる点である。もっとも広く用いられているのは、溶液を用いて成膜するウェットプロセスである。ハロゲン化有機分子とハロゲン化鉛は

いずれも容易に溶媒に溶解するため、これらの溶液を基板にコーティングし、結晶化させることで成膜する。コーティング方法としては、スピコートやディップコート、インクジェットプリントなどが用いられる。いずれも簡便かつ装置も比較的安価であり、技術的なノウハウの蓄積も進んでいる。これらの進展についての解説は、前述のレビューなどでも詳しい記述があるのでそちらを参照されたい。

一方で、溶液を用いないドライプロセスによる鉛ハライドペロブスカイト薄膜の成膜も可能である。ドライプロセスは、真空蒸着やキャリアガスを用いて基板上に材料を運搬し、反応させることで成膜を行う。ウェットプロセスと比較するとやや煩雑な薄膜作製プロセスとなる点や、装置の価格が高いといった点から報告例はウェットプロセスと比較すると限られている。ただし、ドライプロセスは、溶媒の影響がないため高純度化が容易、ウェットプロセスでは作製が困難な厚い膜厚や異種ペロブスカイト薄膜の積層といった構造制御が可能という利点があり[5]、今後の鉛ハライドペロブスカイト材料の応用展開を見据えると、ドライプロセスによる成膜技術のノウハウを蓄積していくことは重要である。そこで、我々がこれまでに取り組んできた真空蒸着法についての成膜技術のノウハウについて簡単に紹介する。

3. 真空蒸着の実際

真空蒸着法を行う際には、目的に適った真空系（真空チェンバと排気装置）を選択することが重要である。一般的に、真空蒸着は 10^{-3} Pa 以下程度の圧力で行うため、この程度まで排気可能な真空ポンプを使用す

る必要がある。我々は、HOIPs 材料の蒸着に、油回転ポンプと油拡散ポンプ、および液体窒素トラップを用いた排気系をもつ、アルバック機工社製の VPC-260F を用いている。この装置の組み合わせであれば、おおよそ 10^{-4} Pa 台の前半程度まで圧力を下げることができる。真空蒸着時の圧力としてはそれほど低くないが、これ以上良い真空（低い圧力）にするメリットはあまりない。なぜなら、後ほど述べるように、HOIPs 材料を蒸着する際には、有機ハロゲン化合物の蒸気圧が高いため、 10^{-2} Pa 台に近い圧力となるためである。また、真空排気装置としてターボ分子ポンプを用いることも可能であるが、これはあまりお勧めできない。というのは、昇華した有機ハロゲン化合物がターボポンプに付着することで、故障させるためである。これに対して油拡散ポンプの場合には、あまり問題にならない（少なくとも、適当な間隔で油交換をしていれば、排気能力が著しく劣化することはない）。装置の価格を考えると、油拡散ポンプを用いた排気系が第一の選択肢となる。

上記に関連して、ハロゲン化物を含む HOIPs の真空蒸着において注意しておく必要のある問題を述べておく。まず、金属の腐食の問題である。一般的に、ハロゲン元素は金属と反応しやすいため、先ほど述べた真空排気系だけでなく、チェンバ本体、膜厚センサー、真空計、基板ホルダーなどの金属部と反応する可能性がある。蒸着ごとに清掃を行うことで、大きな問題にならないことが多いが、清掃が困難で蒸着物が残ってしまうような部分があると、腐食が進行する。例えば、図2は2年間ほど使用した真空計と新品の真空計の写真である。わかりにくいかもしれないが、使用後の真空計には内壁部に錆が付着している。真空

計のように交換可能な部品の腐食は対応が比較的簡単であるが、真空チェンバ本体に致命的な腐食が起こる可能性もあり、これらに対する対策は検討しておく必要がある。また、有機ハロゲン化合物は蒸気圧が高く、ガス状となって真空チェンバ内に充満する機会が多い。このため、思わぬ場所に付着しており、意図しない蒸着源となる場合がある。特に、HOIPs 材料を蒸着した真空チェンバを用いて金や銀などの金属を蒸着しようとする、ハロゲン元素の混入が生じる場合がある。したがって、蒸着チェンバがほぼ HOIPs 材料専用になってしまう場合があるという点も考慮しておく必要がある。



図2 真空計測定子 (ULVAC M-11)
左：2年間ほど使用したもの 右：新品

3-1 真空蒸着装置内の構成

真空蒸着装置内の配置について簡単に説明する。真空チェンバ内には、通電加熱できる二つのタングステンボートが設置できるようになっている。後述する二元蒸着法の場合、一方にはハロゲン化鉛(PbCl_2 や PbI_2 など)を、もう一方には有機ハロゲン化合物(MAI やヨウ化ホルムアミジン (FAI) など)を入れる。二つのタングステンボートの間には仕切り板を設置しており、それぞれの材料がお互いのボート上に直接到達しないようにしている。基板と同じ高さに水

晶振動子式の膜厚計 (QCM) を二つ設置し、ハロゲン化鉛と有機ハロゲン化合物それぞれの蒸着速度を測定できるように配置している。ただし、有機ハロゲン化合物はガス状に真空チェンバ内でガス状になっている可能性が高く、ハロゲン化鉛測定用の QCM では両方の合計の蒸着速度を計測してしまうこともある。また、基板とタングステンボートの間にはシャッターを設置して、基板上への蒸着物の堆積を制御できる。また、基板加熱装置を用いることで、基板温度を室温 $\sim 350^\circ\text{C}$ まで加熱可能である。

3-2 二元蒸着法による成膜

HOIPs 薄膜を真空蒸着法で作製する場合、一般的には二種類の原材料を用いる。例えば、 MAPbI_3 の場合、ヨウ化メチルアンモニウム (MAI) とヨウ化鉛 (PbI_2) を原材料として用い、これらを基板上で反応させて MAPbI_3 薄膜を得る (このように、二つの蒸着元を用いて成膜するので、二元蒸着と呼ぶ)。二元蒸着には、二つの材料を同時に昇華させる共蒸着法と、順番に昇華させる二段階蒸着法がある (図 3)。筆者らの研究室でも、初めにこれらの蒸着法による HOIPs 薄膜の作製を試みた。しかし、結論から言うと、二元蒸着についてはあまりうまくいかなかった。いずれの二元蒸着法でも、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) や $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (FAPbI_3) などの薄膜を作製することはできたが、再現性に大きな問題があったからである。というのも、我々が真空蒸着に用いている装置は、金属ボートへの通電加熱によって蒸着試料を昇華させる方式のものであり、精密かつ即応的な温度制御が困難なためであった。これは、MAI のような蒸気圧の高い有機分子を再現性良く蒸着する際の重大な障

害となる。共蒸着法にしても、二段階蒸着法にしても、この弱点は大変深刻であり、同じ成膜条件で作製しているつもりでも、作製された薄膜の質に大きなばらつきができてしまった。この欠点を克服するためには、MAI の蒸着を精密に制御する必要がある。この一つの方法として、宮寺らが赤外レーザー蒸着法による MAI 蒸着量の精密制御[6]を実現させているが、我々の装置環境では実現が困難であった。

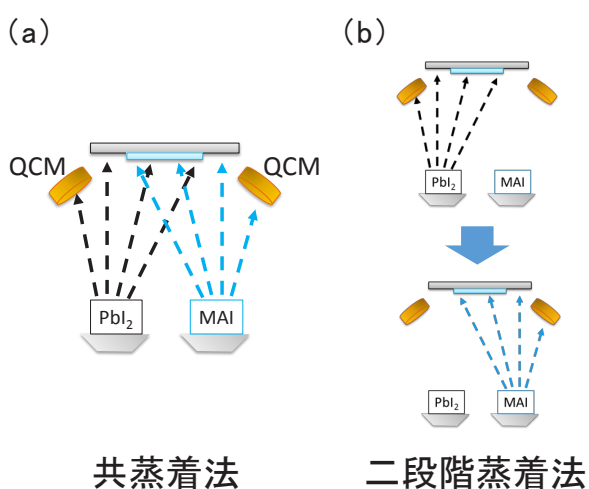


図 3 (a) 共蒸着法と (b) 二段階蒸着法の概念図。
QCM: Quartz crystal microbalance

3-2 一元蒸着法

二元蒸着法では、有機ハロゲン化合物の蒸着制御が困難であり、再現性の低さが大きな足かせとなった。この解決策として、HOIPs 結晶を蒸着源とした一元蒸着による薄膜の作製を試みた。HOIPs 結晶は Saidaminov らによって報告された逆温度結晶化法[7]によって作製した。結晶を用いる意図は、有機ハロゲン化合物とハロゲン化鉛の化学量論比が固定されることにより蒸着源の状態が原因となる成膜への影響を低減することと、蒸着源が二元から一元となることによる制御パラメータの低減である。

MAPbI₃、FAPbI₃、MAPbBr₃ の各 HOIP 結晶を蒸着源として用い、真空蒸着法によって薄膜を作製した。図 4 に MAPbI₃ 単層膜の X 線回折 (XRD) パターンを示す。良好な結晶性の薄膜が得られていることがわかる。ただし、弱いながら PbI₂ による回折ピークなども見られる。光吸収測定において 780 nm 付近に吸収端をもつ MAPbI₃ の特徴的な光吸収スペクトルが得られ、結晶を蒸着源としても薄膜が作製できることが確認できた。FAPbI₃、MAPbBr₃ についても、同様に単結晶を用いた一元蒸着によって良好な薄膜が形成できた。

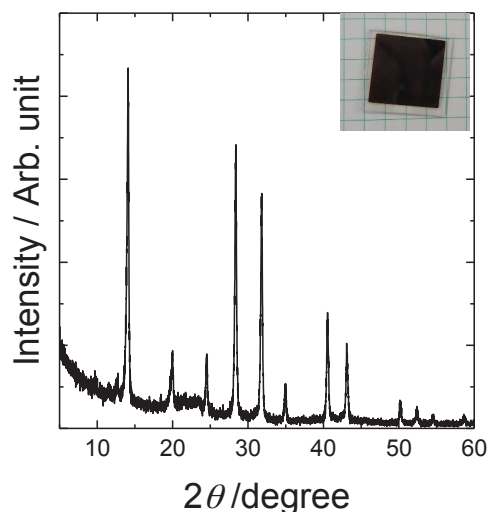


図 4 MAPbI₃ 薄膜の XRD パターン。写真は MAPbI₃ 薄膜の外観。

ここで、結晶蒸着時の成膜プロセスについて簡単に述べておく。我々と同様の手法で結晶を蒸着源として MAPbI₃ 薄膜を成膜している報告[8]では MAPbI₃ が直接昇華して基板に堆積されるとしている。一方で、MAPbI₃ ではないが、HOIP 材料を蒸着源とした薄膜の作製を試みた Mitzi らの報告[9]によると、HOIP 材料を徐々に加熱すると無機成分より有機成分が先に分解し昇華すると報告している。また、このとき十分に高い温度で急速に加熱することで分解を起こさ

ずに鉛ペロブスカイト薄膜を作製できるとしている。我々は、Mitzi らが報告しているように、有機ハロゲン化合物とハロゲン化鉛が別々に昇華して、基板上で再反応することによって HOIPs 薄膜を形成していると考えている。実際、蒸着初期には真空チェンバ内の圧力が大きく上昇し、蒸着源からの分子が直線的に到達できない位置にある QCM が応答することを観測している。これらから、現在のところ、次のような蒸着プロセスを想定している。HOIP 結晶を加熱すると、まず有機ハロゲン化合物の昇華が始まり、ガス状になって真空チェンバ内に充満する。結晶をさらに加熱することで、ハロゲン化鉛の昇華が始まる。基板上では、先に到着した有機ハロゲン化合物がある程度堆積したのち、ハロゲン化鉛の堆積が始まり、そこで再反応することで HOIP 薄膜が形成される。したがって、成膜プロセスとしては二段階蒸着法とほぼ同じであると考えられるが、結晶を蒸着源としていることで、有機ハロゲン化合物とハロゲン化鉛の堆積量や堆積速度の制御性が向上したことで、再現性良く成膜できるようになったと考えている。

5. まとめ

真空蒸着法による HOIPs 薄膜作製の一例を紹介した。一元蒸着による HOIPs 薄膜の作製法は概ね完成しつつあり、再現性の良い結果が得られるようになった。今後は、異種ペロブスカイト積層膜など、ドライプロセスの利点を生かした薄膜作製を行っていき、太陽電池をはじめとしたデバイスへの応用へと展開していく予定である。本稿を読んで、ドライプロセスによる HOIPs 薄膜の作製に興味を持たれ、さらに詳細を知りたいという方がおられれば、筆者までお

気軽にご連絡いただければと思う。
(E-mail: senku@ele.kindai.ac.jp)

謝辞

本報告で紹介した実験は、当研究室の学部生および大学院生により実施された。特に、梶川剛志氏、上山夏樹氏、坂戸雅智氏、松岡佑樹氏、松本晃尚氏、藤田和裕氏、毛利雅樹氏、牧隆介氏、若井賢吾氏、武市祐二氏、川田照和氏、岡田知恭氏らに感謝する。

参考文献

- [1] Nam-Gyu Park, Michael Graetzel, Tsutomu Miyasaka (Eds.), “Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures” Springer, 2016.
- [2] “Perovskite photovoltaics” *MRS Bulletin* vol. 40, no. 8, pp. 641-685, 2015. (ペロブスカイト特集号)
- [3] T. Song *et al.*, “Perovskite solar cells: film formation and properties,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9032-9050, 2015.
- [4] J. Nakazaki and H. Segawa, “Evolution of organometal halide solar cells” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 35, pp. 74-107, 2018.
- [5] L. K. Ono, M. R. Leyden, S. Wang, and Y. Qi, “Organometal halide perovskite thin films and solar cells by vapor deposition,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 18, pp. 6693-6713, 2016.
- [6] T. Miyadera, T. Sugita, H. Tampo, K. Matsubara, and M. Chikamatsu, “Highly Controlled Codeposition Rate of

Organolead Halide Perovskite by Laser Evaporation Method,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 39, pp. 26013-26018, 2016.

[7] M. I. Saidaminov *et al.*, “High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization,” *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 7586_1-6, 2015.

[8] P. Fan *et al.*, “High-performance perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition,” *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 29910_1-9, 2016.

[9] D. B. Mitzi, M. T. Prikas, and K. Chondroudis, “Thin Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials Using a Single Source Thermal Ablation Technique,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 542-544, 1999.