

Fe 支援化学溶液析出法による Cu_2O 薄膜の成長と表面モフォロジー

Fe-assisted Chemical Bath Deposition of Cu_2O Films and Their Surface Morphologies

愛媛大院理工¹, 愛媛大工² ○寺迫 智昭¹, 岡田 英之¹, 小原 翔平¹, 宮田 晃²

Grad. School Sci. Eng., Ehime Univ.¹, Fac. Eng., Ehime Univ.²,

◦Tomoaki Terasako¹, Hideyuki Okada¹, Shohei Obara¹, Akira Miyata²

E-mail: terasako.tomoaki.mz@ehime-u.ac.jp

【序論】酸化第一銅(Cu_2O)は、 ~ 2.1 eVのバンドギャップを有する p 型半導体材料である。特に Cu_2O を光吸収層に用い、 n 型伝導性を示すワイドギャップ酸化半導体酸化亜鉛 (ZnO) を窓層材料に用いた pn ヘテロ接合太陽電池への応用が期待されている [1]。これまでに Minami らによって銅板の熱酸化によって形成した Cu_2O 層上へのパルスレーザ堆積法、反応性蒸着法、スパッタリング法による ZnO 層の堆積によるヘテロ接合形成での太陽電池 [2]、さらにはアモルファス Ga_2O_3 層等を中間層として Cu_2O 層と ZnO 層間に挿入することでのエネルギー変換効率向上が報告されている [3]。

我々は、これまでに硝酸銅(II)三水和物 [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] (以下、“CuNit”と略する)とヘキサメチレンテトラミン (以下、“HMT”と略する)の混合水溶液あるいはアンモニア水を用いて pH 調整された CuNit 水溶液を原料に用いた化学溶液析出(CBD)法において成長中に溶液中に鉄(Fe)プレートを浸けることで Cu_2O 薄膜が成長可能であることを明らかにした [4,5]。

本講演では、Fe 支援 CBD 法による Cu_2O 薄膜の成長と CBD 溶液の pH, Fe プレートの面積、基板種の違いが薄膜の形態 (モフォロジー) に及ぼす影響について検討する。

【実験方法】基板には、表面にスパッタリング法で金(Au)薄膜を 100 nm 堆積した $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ ウェハ (Sub.I) 及び市販の $\text{Au}(100 \text{ nm})/\text{Ti}(50 \text{ nm})/\text{Si}(100)$ ウェハ (Sub.II) を用いた。Cu 原料には CuNit を用いた。CBD 溶液には、アンモニア水を滴下して pH 値を調整した CuNit 水溶液と CuNit とこれと同一濃度の HMT を溶かした混合水溶液を用いた。バス温度は 88°C とし、成長中は CBD 溶液をスターラによって攪拌した。成長時間は、10~180 min とした。

【結果と議論】CuNit と HMT の混合水溶液を用いて Sub.I 上に成長した際には、成長時間の増加もしくは溶液濃度の上昇とともに X 線回折 (XRD) パターンにおいて優先配向方向が [111] 方向から [100] 方向へと系統的に変化した。この XRD パターンの変化が薄膜を構成する結晶粒の三角形のプレート状からピラミッド状への変化を反映するものであることが走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察によって確認されている。

Fig. 1 には、CuNit と HMT の混合水溶液を用いて Sub.II 上に成長した Cu_2O 薄膜の XRD パター

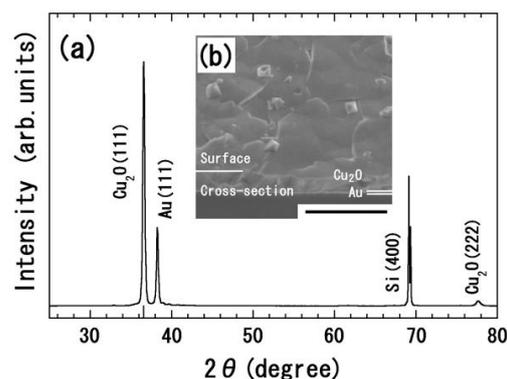


Fig. 1. (a) XRD pattern and (b) bird's view SEM image of a Cu_2O film grown on the commercial $\text{Au}/\text{Ti}/\text{Si}(100)$ substrate (Sub. II) by the Fe-assisted CBD from the mixed aqueous solution of CuNit and HMT for 120 min.

ンと SEM 像を示す。XRD パターンにおいては、基板からの $\text{Si}(400)$ ピークとシード層からの $\text{Au}(111)$ ピーク以外には $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 及び $\text{Cu}_2\text{O}(222)$ ピークのみが観察され、(111)方向に高配向した薄膜であることが分かる。また SEM 像からは比較的フラットな表面を有していることが確認される。ほぼ同じ濃度の混合水溶液を用い、同じ成長時間 120 min で Sub.I 上に成長した際には、薄膜表面にピラミッド状及び三角形プレート状結晶粒が混在していたことから、成長する薄膜の表面モフォロジーが Au シード層の表面状態に強く依存することが明らかになった。

CBD 溶液中に浸ける Fe プレートの面積を変えた成長実験からは、Fe プレート面積の増加に伴い成長速度が増加する傾向が見られた。これは、Fe プレートの表面が酸化される際に放出される電子が Cu_2O 薄膜形成に寄与するという仮説 [5] を支持するものであり、Fe プレート面積による成長速度制御の可能性を示唆するものである。

【謝辞】本研究は、八洲環境技術振興財団と科学研究費補助金 (JP17K04989) の助成のもと行われた。

【参考文献】 [1] B. K. Meyer *et al.*, Phys. Status Solidi B **249** (2012) 1487. [2] T. Minami *et al.*, Thin Solid Films **559** (2014) 105. [3] T. Minami *et al.*, Appl. Phys. Express **6** (2013) 044101. [4] 寺迫他, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14p-P10-6 (2016). [5] 寺迫他, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 16P-P8-12 (2017).