

Cu(NO₃)₂·3H₂O を Cu 原料に用いた Fe 支援 CBD 法による CuO 薄膜と Cu₂O 薄膜の選択成長

Selective Growth of CuO and Cu₂O Films by Fe-assisted CBD Using Cu(NO₃)₂·3H₂O as a Cu Precursor

愛媛大院理工¹, 愛媛大工² °寺迫 智昭¹, 大西 航暉², 岡田 英之², 小原 翔平²

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

°Tomoaki Terasako¹, Kohki Ohnishi², Hideyuki Okada², Shohei Obara²

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

【序論】 Cu₂O と CuO は、それぞれ~2.2 eV と~1.4 eV のバンドギャップエネルギーを有する *p* 型半導体材料である。特に CuO のバンドギャップエネルギーは太陽光スペクトルとの整合性が良好なことから、*n* 型伝導性を示すワイドギャップ半導体 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]。

我々は、これまでに硝酸銅(II)三水合物 [Cu(NO₃)₂·3H₂O](CuNit) とヘキサメチレンテトラミン(HMT)の混合水溶液を用いた化学溶液析出(CBD)法において溶液中に Fe プレートをつけることで Cu₂O 薄膜が成長可能であることを明らかにしている(Fe 支援 CBD 法)[2,3]。

本研究では、Fe 支援 CBD 法での Cu₂O 薄膜の成長メカニズムを明らかにするため、CBD 溶液中の pH 及び酸化還元電位(ORP)測定を行った。また CuNit と HMT の混合水溶液の代わりに CuO 薄膜成長時と同じアンモニアで pH 調整した CuNit 水溶液を用いた Fe 支援 CBD 法での Cu₂O 薄膜成長の可能性を検討した。

【実験方法】 基板には、表面にスパッタリング法で Au 薄膜を 100 nm 堆積した SiO₂/Si(100)ウェハを用いた。CBD 溶液には、①CuNit と同一濃度の HMT を溶液に加えた混合水溶液及び②アンモニア水を滴下することで pH 値を調整した CuNit 水溶液を用いた。バス温度は 88 °C とし、成長中は溶液をスターラによって攪拌した。

【結果と議論】 Cu₂O の生成メカニズムを解明するために、Fe プレートをつけた状態とつけない状態とで CuNit と HMT 混合水溶液中の溶液温度、pH 及び ORP の時間変化を観察した。pH の時間変化は、Fe プレートの有無に依らずほぼ同様な挙動を示し、時間経過とともに~5.3 に飽和した。一方、ORP は Fe プレートを溶液中につけた瞬間に急激に低下した。ORP の低下は、溶液中に浸けられた Fe プレート表面の酸化に伴う電子の放出を示唆する結果であり、この電子が Cu⁺、さらには Cu₂O の生成に寄与するものと推測される。

Fig. 1 には、pH の異なる CuNit 水溶液を用いて

Fe 支援 CBD 法で成長した薄膜の XRD パターンを示す。pH=4.7 以上で薄膜の堆積が確認された。pH=4.7 では、Cu₂O(111)ピークが支配的であり、わずかに Cu₂O(200)及び Cu₂O(220)ピークが見られる。pH=4.7 から 5.1 への上昇に伴って Cu₂O(200)ピークが強くなっている。さらに pH=6.2 及び 7.8 では Cu₂O(200)ピークが支配的である。また非常に弱いが、Cu(OH)₂(002)ピークも観察される。pH=8.1 では Cu₂O 及び Cu(OH)₂ によるピークに加えて Cu によるピークも見られる。pH=8.9 では、Cu₂O、Cu(OH)₂ 及び Cu によるピークが消失し、CuO(002)ピークが出現している。この結果は、CuO と Cu₂O の選択成長と連続成長の可能性を示唆する結果と言える。

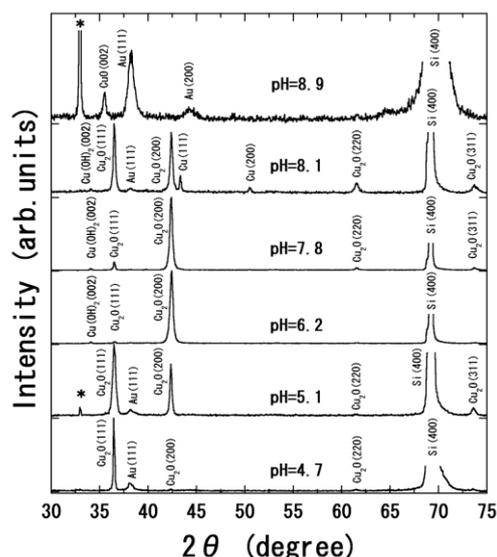


Fig. 2. XRD patterns of the films grown by Fe-assisted CBD using CuNit aqueous solutions with different pH values. The asterisk indicates the forbidden reflection peak of Si(200).

【謝辞】 本研究は、科学研究費補助金(26390029)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] 寺迫他, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 19p-P12-11(2016). [3] 寺迫他, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14p-P10-6 (2016).