

Cu₃N 薄膜及び Cu₂O 薄膜の O₂ アニール処理による電気抵抗低減 **Reduction in resistivity of Cu₃N and Cu₂O thin films by O₂-annealing**

芝浦工大¹, グリーンエレクトロニクス国際研究センター²

○(M1)伊勢真矢¹, 金井 雄介¹, 石川 博康^{1,2}

Shibaura Inst of Tech.¹, Int. Res. Center for Green Electronics²

○ M. Ise¹, Y. Kanai¹ and H. Ishikawa^{1,2}

E-mail: ma22016@shibaura-it.ac.jp

1. はじめに

CuO は p 型伝導半導体であり、そのバンドギャップ(1.3~2.1 eV)[1][2]が単接合太陽電池の理論限界変換効率曲線のピーク値 1.4 eV[3]に近く、太陽電池の p 型光吸収層への応用が期待できる。我々は有機金属気相成長(MOCVD)法により CuO 薄膜の作製を行ってきた。MOCVD 堆積 CuO 薄膜は高抵抗で明確な p 型伝導を示さず、O₂アニール処理により p 型化と低抵抗化するものの、その抵抗率は $10^2 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ と依然と高い[4]。XPS 分析の結果、酸化が不十分であることが示唆されている。

一方、CuO 薄膜は Cu 及び Cu 化合物薄膜を酸化しても作製できる。Cu₃N は 300℃前後で熱分解し比較的低温で化学的に活性な Cu を供給できる。Cu₂O は MOCVD 法で単相かつ平坦な多結晶薄膜が容易に作製できる。前者は化学的に活性な Cu により、また後者は酸化膜をさらに酸化することにより、より酸化度合いの高い CuO と低抵抗化が期待できる。本研究では両者を O₂アニール処理して CuO 薄膜を作製し、MOCVD 堆積 CuO 薄膜を含めて特性比較を行った。

2. 実験方法

Cu₃N 薄膜は Cu 板をターゲットとして用いた RF マグネトロンスパッタリング法によりガラス基板上に堆積させた。Cu₂O 薄膜は Cu(acac)₂ と O₂ ガスを原料として用いた MOCVD 法によりガラス基板上に堆積させた。その後、両薄膜共に MOCVD 装置内で O₂アニール処理を行った(500℃, 30min、以後それぞれを CuO(Cu₃N)、CuO(Cu₂O))。評価として、ノマルスキー顕微鏡および原子間力顕微鏡(AFM)による表面評価、分光光度計による光学評価、XRD による結晶評価、電気的評価として、熱起電力測定による pn 判定、また、In 電極を形成して~150℃までの I-V 特性を測定し、抵抗値のアレニウスプロットから活性化エネルギーを求めた。

3. 結果・考察

熱起電力測定では CuO(Cu₃N)および CuO(Cu₂O)共に高温側電極が負となり、どちらも p 型伝導であった。電圧の大きさでは CuO(Cu₃N)が大きかった。Fig. 1 に抵抗値/膜厚のアレニウスプロットを示す。比較のため O₂アニール処理した CuO 薄膜のデータも示した (以後 CuO)。抵抗値について、CuO(Cu₃N)が最も小さくなった。CuO(Cu₂O)は CuO と同程度であった。傾きから求めた活性化エネルギーについて、CuO(Cu₃N) は 124.8 meV と最も高い値であった。CuO(Cu₂O)と CuO と比較してその差は 5%程度であり大きな違いはなく、キャリア供給源は同一と考えている。

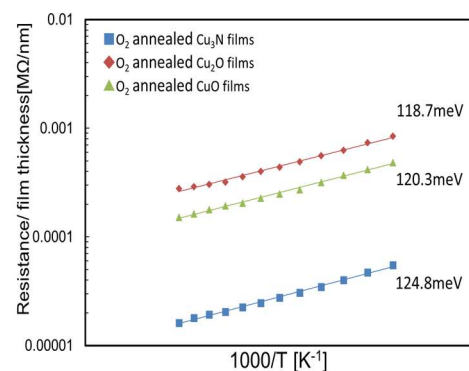


Fig. 1 Arrhenius plot of resistance of O₂ Annealed Cu₃N films, O₂ annealed Cu₂O films, O₂ annealed CuO films

- [1] 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄: 金属酸化物と複合酸化物 (講談社, 1984) pp.1-12.
- [2] 和田 隆博: 化合物薄膜太陽電池の最新技術 (シーエムシー出版, 2007) pp.198-205.
- [3] 濱川 圭弘: 太陽電池 (コロナ社, 2004) pp.35-38.
- [4] 成島光宣 他: 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集, 13a-S203-6 (2021).