# 室温での加水分解反応による $Cu_2O$ 膜形成

## $Cu_2O$ film formation by hydrolysis method at room temperature

学習院大学[1]，明治大学[2] ○(M2)大山翔平[1]，渡邉匡人[1]，肥山卓矢[2]，横川凌[2]，小椋厚志[2]

Gakushuin Univ.[1], Meiji Univ.[2] ○S. Ohyama[1], M. Watanabe[1], T. Hiyama[2], R. Yokogawa[2], A. Ogura[2]

E-mail:15141005@gakushuin.ac.jp

### 1. はじめに

近年 $Cu_2O$ は太陽電池材料や熱電変換材料として注目されており[1]，環境負荷の低い低温プロセスでの結晶成長方法が検討されている．我々は，Cu 基板を塩酸でエッチング処理をしていたところ，Cu 基板上に $Cu_2O$ 結晶が成長することを見出した．このプロセスを詳細に調べたところ，Cu と塩酸の反応により生成した CuCl の加水分解反応により $Cu_2O$ が生成されることがわかった．さらにこの反応を利用して Cu 基板上に $Cu_2O$ 膜を形成するためには温度制御が重要なことがわかり，Cu 基板上に 10μm 程度の $Cu_2O$ 膜を形成できるようになった．

### 2. 実験

10mmx10mmx0.8mm の Cu 板(純度 99.96%)をアセトン，エタノール，純水で洗浄し 5%塩酸に 5 分間浸した後，純水中で超音波洗浄を 5 分間おこない，そのまま純水中で静置した．保持温度を変えて一定時間静置した後，Cu 表面に形成した膜を X 線回折法(XRD)，SEM および SEM-EDX と XPS により構造と組成を調べた．

### 3. 結果

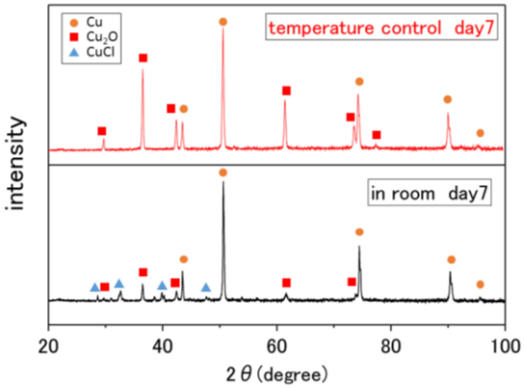


**Fig.1 XRD results of deposited films on Cu substrate under, (a) constant-temperature holding, (b) no temperature control conditions.**

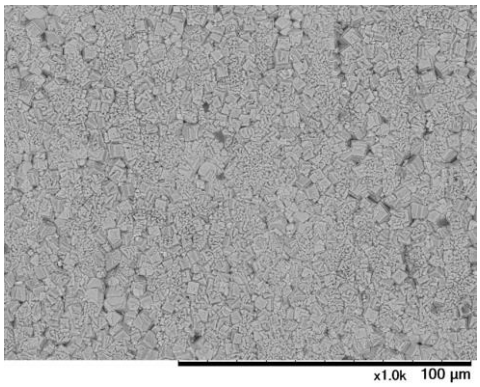


**Fig.2 SEM image of $Cu_2O$ films on Cu substrate deposited under constant temperature holding during 7days holing**

Fig.1 は一定温度になるようにして制御して形成した Cu 基板上の膜(a)と温度制御せずに形成した膜(b)の XRD 結果である．図中に，○:Cu，□:$Cu_2O$，△:CuCl の記号でそれぞれの結晶のピークを示した．Fig.1(b)の温度制御なしの場合には，Cu 基板からのピークと CuCl，$Cu_2O$ のピークが現れているが，Fig.1(a)の一定温度となるように保持した場合，$Cu_2O$ のみのピークが観られ $Cu_2O$ 単相の膜ができていることがわかる．この $Cu_2O$ 膜形成メカニズムは，塩酸に Cu 基板を浸した際に，Cu 表面で塩酸と Cu が反応し CuCl を形成し，純水に移したことで，$2CuCl+2OH^- = 2Cl^-+Cu_2O+H_2O$ [2]の加水分解反応により $Cu_2O$ が生成したと考えられる．一定温度に保持することで，$Cu_2O$ が形成される加水分解の方向のみに反応が進み $Cu_2O$ 単相膜が形成できたと考えられる．Fig. 2 は塩酸に浸してから 7 日後の Cu 基板上の $Cu_2O$ 膜の SEM の反射電子像である．Cu 基板表面は見えず，$Cu_2O$ が表面全体を覆っていることがわかり Cu 基板上に $Cu_2O$ 単相膜を形成できることが確認できた．発表では $Cu_2O$ 膜のモルホロジーについても議論する．

[1] W. Cyrus *et al.*, Environmental Science & Technology 43.6 (2009): 2072-2077.

[2] H. Liu *et al.*, J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 302–307

© 2017年 応用物理学会