OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	局在化した電気化学反応による固体表面の微細化学修飾の研究
Author(s)	杉村, 博之
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3079370
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【 35 】

氏名	杉村博之（すぎむらひろゆき）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 11500 号
学位授与年月日	平成6年6月30日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	局在化した電気化学反応による固体表面の微細化学修飾の研究
論文審査委員	(主査) 教授 増原 宏 教授 河田 聡　教授 岩崎 裕　教授 横山 正明

論文内容の要旨

本論文は，局在化した電気化学反応を利用して固体表面の微細化学機能化を同時に行う手法の開発，その局在化した電気化学反応の特徴および作製された微細な化学機能化表面の反応に関する研究をまとめたものであり，全五章から構成される。以下に各章の概要を述べる。

序章では，化学機能を集積する研究の現状と問題点を概観し，本研究において局在化した電気化学反応によって微細化学修飾を行う理由を明らかにしている。

第一章では，イオン伝導体表面に微小電極を接触させて，その結果流れるファラデー電流を検出し微小電流の位置制御を行う直接型－走査型電気化学顕微鏡（SECM）と，それによる空間的に局在化した電気化学反応の発生についてまとめている。イオン伝導性高分子膜中にドープしたメチルビオローゲンを化学変化させ形成する微細パターンを検出する技術を開発すると共に，そのパターンの形成機構を明らかにしている。また，プルシアンブルー鉄錯体の表面を直接型 SECM によって電解質水溶液中でその場観察し，直接型 SECM 像を初めて示している。

第二章では，物質とその表面に吸着した水分子層を，微小電極によって局在化させた電気化学反応によって反応させ，ナノメートルスケールの酸化膜パターンを加工することのできる走査型プローブ顕微鏡（SPM）陽極酸化に関する研究についてまとめている。金属チタン表面およびフッ酸処理によって水素終端化したシリコン表面をそれぞれ SPM 陽極酸化し，最小20nmの空間分解能で陽極酸化加工が可能であることを明らかにしている。

第三章では，チタン酸化膜の光活性の研究と，その光活性を利用した微細表面修飾に関する研究についてまとめている。チタンの自然酸化膜を走査型トンネル顕微鏡（STM）およびトンネル電流スペクトル（STS）によって評価し，試料の酸化チタン／金属チタン二層構造に由来する，電子トンネリング過程の試料電位依存性を明らかにしている。チタン自然酸化膜の半導体的性質に基づく光導電性を，光励起下での STM／STS によって評価している。また，SPM 陽極酸化による酸化チタン膜加工の精密加工，微細加工への応用について述べるとともに，さらに酸化チタン表面の光触媒活性を利用して微細に表面を化学修飾する研究についてまとめている。

終章では本研究で得られた知見について総括し，今後の課題について述べている。

論文審査の結果の要旨

固体表面上に化学的な機能をもつパターンを微小なスケールで配置し，その上で化学反応を制御遂行する集積化学システムは，新しい物質創製や化学反応研究の手段として注目されつつある。本研究は，SPM により極微小空間に局在化させた電気化学反応を駆使し，固体表面のサブマイクロメートルからナノメートルスケールの微細加工，化学修飾パターンの形成を目的としている。その主な成果を要約すると以下の通りである。

(1) 直接型 SECM により，イオン伝導性高分子膜に微細化学パターンを作製検出し，その形成機構を明らかにしている。

(2) プルシアンブルー鉄錯体薄膜の表面を直接型 SECM により電解質水溶液中でその場観察している。

(3) 金属チタンやシリコン表面を SPM チップで陽極酸化し，20nmの空間分解能で酸化物パターンを形成するとともに，吸着水の電気分解による反応メカニズムを明らかにしている。

(4) チタンの自然酸化膜を STM および STS により評価するとともに，光励起時のトンネル電流をその半導体的性質に基づいて説明している。

(5) 作製した微細化パターン形成方法がナノリソグラフィー，光触媒の設計，高分子による表面修飾へ応用できることを示している。

以上のように，本論文は局在化した電気化学反応により固体表面の微細加工と化学修飾を行う方法論の開発と，その反応に先鞭をつけたものであり，物質創製の機構解明からセンサーや分子デバイスの作製まで，応用物理学に寄与するところが大きい。よって本論文は，博士論文として価値あるものと認める。