

Title	Self-organized Formation of Layered Structures of Metals and Alloys through Coupling of Electrodeposition with Nonlinear Electrochemical Oscillations
Author(s)	酒井, 将一郎
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46794
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	酒井 将一郎
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 20403 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Self-organized Formation of Layered Structures of Metals and Alloys through Coupling of Electrodeposition with Nonlinear Electrochemical Oscillations (電析反応と非線形電気化学振動とのカップリングによる金属および合金の層状構造の自己組織化形成)
論文審査委員	(主査) 教授 中戸 義禮 (副査) 教授 松村 道雄 教授 井上 義朗

論文内容の要旨

ナノテクノロジーは 21 世紀の技術として重要視されているが、その基となる規則ナノ構造の形成については、まだ一般的に有効な手法が開発されていない。こうした背景のなか、分子系の自己組織化能を利用する方法が近年注目されている。この方法は、原子・分子レベルでの構造制御が可能で、しかも大量生産方式に適合できる可能性も有することから、光リソグラフィー法や表面プローブ法にはない大きな特徴を持つ。申請者は自己組織化能の典型的な現れである電気化学振動現象に着目し、これと金属電析反応のカップリングによる微細構造形成法を確立すべく研究を進めた。振動電析反応では、振動に伴って電極表面に形成される動的な時空間パターンの履歴が電析物に記録され、これにより微細秩序構造がボトムアップ的に形成される。

本研究では、3つの異なるタイプの振動電析系、すなわち、界面活性剤存在下における SuCu 合金の電析、鉄族金属と他元素との合金の誘起電析、オルトフェナントロリン存在下における Cu の電析について研究を行い、これまで未知であった機構を解明し、構造制御の指針を明らかにした。まず、どの系においても電流-電位曲線上に負性微分抵抗 (NDR) が存在し、これを基に自励振動が現れ、この振動に同期して層状構造が形成されることを明らかにした。ついで NDR が生じる原因を探求し、これが SuCu 電析系および Cu 電析系においてはカチオン性界面活性剤の吸着の被覆率増加による電析反応の阻害であり、鉄族合金電析系においては電析反応を促進するアニオン性吸着種の脱離であることを明らかにした。さらに、NDR を基に生じる振動では、NDR の発生機構の違いによらず、Helmholtz 層における真の電極電位が振動し、これにより SuCu 合金および鉄族合金電析系では電析物の組成が変化し、Cu 電析系では電析物の微視的形態が変化して、層状構造が形成されることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

ナノテクノロジーの基盤技術となる規則的ナノ構造形成法として、近年、分子系の自己組織化法が注目されている。

この方法は、分子レベルでの構造制御が可能で、かつ大量生産にも適合できるという大きな特徴を有するが、まだ、未開拓の領域にとどまっている。本論文は、分子系の自己組織化能の典型的な現れである電気化学振動現象に着目し、これと金属電析反応のカップリングという新しい発想のもとに、振動電析による規則的多層膜形成について行った研究の結果をまとめたものである。

本論文では、三つの異なる型の振動電析、すなわち、界面活性剤存在下での SnCu 合金の振動電析（1章）、鉄族金属と他元素との合金の誘起共析（2章）、ならびにオルトフェナントロリン存在下での Cu の振動電析（3章）が研究されている。これらの系で振動が現れることは以前より知られていたが、振動の発生機構や多層膜の形成機構は全く不明であった。本論文では、微視的規則構造の形成と制御の観点から、これらの振動電析系の機構の解明が進められ、これまで不明であった機構がすべて見事に解明されている。この成功は、申請者が振動発生ならびに多層膜形成のもとになる微分負性抵抗（NDR）に注目し、この存在と起源を種々の方法を駆使して巧みに明らかにしたことによるもので、ここに申請者の高い研究能力と独創性が明確に現れている。また、本論文では、SnCu 合金電析で 40-90 nm 周期の多層膜が mm オーダーの巨視的な範囲にわたって均一に形成されること、また工業的に重要な鉄族合金の誘起共析でもナノ周期の多層膜が均一に形成されることを明らかにし、振動電析系が規則的ナノ構造形成に有効であることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、これまで困難視されてきた振動電析系の機構を世界に先駆けて解明し、また振動電析による規則的ナノ構造形成の有効性を、実例をもって明らかにしている。これらの成果は学問的・実用的に高く評価され、国内外の関連分野に大きなインパクトを与えている。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。