

Title	Development and Mechanism of Self-Organized Formation of Highly Ordered 2D and 3D Dendritic Microstructures of Metals by Oscillatory Electrodeposition
Author(s)	深見, 一弘
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47315
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	深見 一 弘
博士の専攻分野の名称	博士 (理 学)
学位記番号	第 20732 号
学位授与年月日	平成 18 年 11 月 27 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	Development and Mechanism of Self-Organized Formation of Highly Ordered 2D and 3D Dendritic Microstructures of Metals by Oscillatory Electrodeposition (振動電析反応による 2 次元および 3 次元的な高規則性金属樹枝状構造の自己組織化形成の開拓と機構解明)
論文審査委員	(主査) 教授 松村 道雄 (副査) 教授 岩井 成憲 教授 井上 義朗 助教授 今西 哲士

論文内容の要旨

固体表面上への金属や半導体の微細秩序構造形成はナノテクノロジーの観点から注目を集めている。自己組織化を利用した微細構造形成（自己組織化法）は、原子・分子レベルでの構造形成が可能ならぬに、大量生産方式にも適合できる可能性を有することから、光リソグラフィ法や表面ブローブ法には無い特徴をもつ新規なナノ構造形成法として発展が期待されている。自己組織化法は大きく分けて、熱平衡構造に由来する静的な自己組織化構造を利用するものと、非線形ダイナミクス由来の動的な秩序構造を利用するものがある。中でも、後者は少しの条件変化で多彩な秩序構造を呈するため自己組織化法の観点から非常に興味深い。しかし、これらの構造はエネルギーの散逸過程でのみ実現される一過性のものであるため、これを実際に材料創成に利用するには、これらを固定化する新たな戦略が必要である。

この観点から、分子系の動的自己組織化の現れである電気化学振動現象に着目し、これと金属の電析反応とのカップリング（振動電析反応）による秩序構造形成を試みてきた。振動電析反応では、振動反応に伴う動的な時空間秩序の履歴が電析物の構造として固定化・記録され、微細秩序構造が電極表面（固体表面）上にボトムアップ的に自己組織化形成される。申請者は、拡散律速条件の下、電流規制下における金属電析反応において観測される電気化学振動に着目し、それに同期して金属の樹枝状結晶が振動成長することを新たに見出した。このように、樹枝状結晶が電気化学振動に同期して振動成長した結果、高度に規則化した 2 次元または 3 次元の微細周期構造が電極表面上に自己組織化形成されることを見出した。この振動現象の発現は、自己触媒的結晶成長、析出金属表面の不活性化および周期構造内部の金属イオンの枯渇といった三つの異なる因子の拮抗により説明された。この機構の妥当性は数値シミュレーションにより確認され、この振動現象が様々な金属の電析反応においてみられる一般的な現象であることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、動的自己組織化の現れである電気化学振動現象に着目し、これと金属の電析反応とのカップリング（振動電析反応）による秩序構造形成の研究に関するものである。

拡散律速条件における電流規制下での錫の電析反応を行うことにより、自発的な電位振動に同期して樹枝状結晶が振動成長すること、および、錫の微細格子構造が自己組織化形成されることを見出した。電気化学測定、表面観察の結果に基づいて、その現象が自己触媒的結晶成長と結晶表面の不活性化によるものであることを明らかにした。また、成長する錫の微細構造が、酸性溶液中では扇形の微細格子状となるのに対し、有機溶媒中では3次元の微細格子状となることを見出した。さらに、亜鉛の振動電析反応の場合には薄片状の多層構造が、鉛の場合には周期分岐を伴う針状結晶が自己組織化形成されることも見出した。

これらの様々な高規則性樹枝状結晶の析出を伴う振動電析反応について、その一般機構の解明に取り組んだ。その結果、このような振動現象が自己触媒的結晶成長、析出金属表面の不活性化および樹枝状構造内部の金属イオンの枯渇という異なる因子の拮抗により発現する現象として説明できることを明らかにした。また、数値シミュレーションにより、その機構の妥当性を確認した。

このような振動電析反応に関する理解をもとに、金の振動電析反応によって気液界面に形成される薄膜上において表面増強ラマン散乱（SERS）効果を測定し、電位振動を介して周期的に SERS 強度が分布することも見出した。

以上の様に、本論文は、金属の電析反応とのカップリング（振動電析反応）に伴った秩序構造形成電気化学的振動現象を発見し、その機構の解明を行ったものであり、自己組織化を利用した新たな微細構造形成法の発展につながる成果として高い意義が認められた。よって、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。