The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | Studies on novel spatiotemporal oscillations during electrochemical metal deposition |
| Author(s) | 長井, 智幸 |
| Citation | 大阪大学, 2008, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/48830 |
| 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</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

【79】

| | |
|---|---|
| 氏　　名 | 長　井　智　幸（ながい　ともゆき） |
| 博士の専攻分野の名称 | 博　士（理　学） |
| 学　位　記　番　号 | 第　２２１２２　号 |
| 学位授与年月日 | 平成 20 年３月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第４条第１項該当<br>基礎工学研究科物質創成専攻 |
| 学　位　論　文　名 | Studies on novel spatiotemporal oscillations during electrochemical metal deposition<br>（金属電析中に現れる新規な時空間振動現象とそのメカニズム解明） |
| 論文審査委員 | （主査）<br>教　授　松村　道雄<br>（副査）<br>教　授　宮坂　　博　　教　授　岩井　成憲　　准教授　今西　哲士 |

## 論　文　内　容　の　要　旨

多層構造やドット構造など周期性をもつ表面ナノ構造は特異的な光学、電気、磁気あるいは機械特性を持つ機能性材料として注目されている。そのようなナノ構造を作成する技術としてリソグラフィー法や表面プローブ法が確立されてきたが、生産性やコスト面での問題を抱えている。現在、これらの問題を克服できる新しい手法としてボトムアップ的な自己組織化法の発展が大きく期待されている。

申請者は動的な自己組織化現象の一つである金属の振動電析反応を主に研究してきた。この方法は、振動現象の時間秩序が電析物の空間秩序として電極（固体）表面上に記録・固定化されるため、微細秩序構造の自己組織化形成の観点から大変興味深い。しかし、振動電析反応はこれまでに多くの系で偶発的に発見されてはいるものの、その発現機構の多くは未解明のままに残されている。本論文では、未だその発現原理が解明されていない電析反応系に現れる自己組織化現象のメカニズム解明に取り組んだ。

初めに、Si 表面をテフロンで擦った後にエッチングを行うと、高度に配列したステップ構造が自己組織化形成することを見出し、そのメカニズムを解明した。そして、その表面に位置選択的に銅を無電解析出させることで銅ドット配列を作成することに成功した。また、銅イオンを含むフッ酸水溶液に p 型 Si を浸漬すると現れる銅の無電解析出に伴う浸漬電位の振動現象の研究を行い、Si 酸化物の被覆率変化によるフラットバンド電位シフトと析出物/Si 界面の接触・非接触を起因とした電位振動メカニズムを明らかにした。さらに、電位振動とメニスカス振動に同期して液液界面に２次元振動成長する Zn ディスクの析出挙動と金属電析中に電極表面においた油滴の自発的運動現象について研究を行い、これらの現象が低融点金属の析出中に電極表面の界面張力が異常に高いことで引き起こされていることを突き止め、そのメカニズムを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

申請者は動的な自己組織化現象の一つである金属の振動電析反応を主に研究してきた。析出反応では、振動現象の時間秩序が電析物の空間秩序として電極（固体）表面上に記録・固定化されるため、微細秩序構造の自己組織化形成の観点からも大変興味深い。振動電析反応はこれまでに多くの系で偶発的に発見されているものの体系的な研究はほとんど行われておらず、その発現機構の多くは未解明のままに残されている。本論文では、未だその発現原理が解明されていない電析反応系に現れる自己組織化現象のメカニズム解明に取り組んだ。

Si 表面をフッ化アンモニウムでエッチング中に、表面をテフロンで擦ると不活性なテフロンワイヤと規則的に整列したステップ構造が自己組織化形成されることを見出し、更に、無電解析出法により銅（Cu）をステップに位置選択的に析出させることで、Cu のナノドット配列が得られることを示した。また、Cu イオンを含むフッ酸水溶液に p 型シリコンを浸漬したときに、Cu の無電解析出に伴い、電極電位が規則振動およびカオス振動を示すが、振動挙動の溶液濃度依存性や表面観察などの詳しい解析から、Si 酸化物の被覆率変化によるフラットバンド電位の自己触媒的シフトと Cu 析出物と Si 表面との接触・非接触が振動発現に重要な因子であることを突き止めた。さらに、液液界面においての Zn の２次元析出反応に関しても研究を行い、界面張力を用いてメカニズムを解明した。CuSn 合金の振動電析反応に伴う電気化学反応波により電極表面に置いた油滴が動くことを見出し、そのフロント部分には大きな界面自由エネルギー勾配（界面張力勾配）が存在することを明らかにした。一方、硫酸中の単結晶 Pt（111）および Au（111）表面における水分子の吸着構造は電極電位によって大きく変化することが知られている。本研究では、こうした固体表面の吸着水の分子レベルでの構造変化により、固液界面の濡れ性が変化することを、明らかにした。これら一連の研究は、これまで分かっていなかった電析反応系における自己組織化現象の詳細なメカニズムを解明した点において価値があるものと考える。よって、本論文を博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。