

# 博士論文審査報告書

## 論 文 題 目

Nanoscale Analysis on the Reaction Mechanism of  
Reductants for Electroless Deposition Processes using  
Surface Enhanced Raman Spectroscopy  
無電解析出プロセスにおける還元剤の反応機構に対す  
る  
表面増強ラマン分光法を用いたナノスケール解析

申 請 者

Bin	JIANG
姜	彬

ナノ理工学専攻 ナノ機能表面化学研究

2013年 10月

無電解析プロセスは従来から種々の薄膜形成に用いられており、また近年では様々なナノ構造体・デバイス形成のための基盤技術として注目され、より高度な機能発現を実現するため、プロセスの一層の精密化が求められている。そのためにはプロセスにおける反応メカニズムの詳細な理解が急務となっているが、固液界面反応である本プロセスのメカニズムには不明点が未だ多いのが現状である。その解析には従来より電気化学的手法や走査プローブ顕微鏡法などが用いられているが、還元剤や添加剤など、反応に参与する種々の微量な化学種の挙動を直接その場観察するのは困難であることから、有効な解析手段が望まれている。

このような状況下、本論文では、無電解析反応系において、特に基板表面における還元剤や添加剤などの挙動を詳細に解明するため、顕微鏡表面増強ラマン散乱分光法（**SERS**）を基にした新しいその場手法の提案と、その有効性の検証を行った結果についてまとめて述べられている。

本論文は全5章から構成されている。第1章には、まず本研究の背景となる無電解析プロセスの反応メカニズムに関する従来の実験的・理論的検討例が概観されるとともに未解明の課題が示され、本研究の位置づけがなされている。また本研究で適用した解析手法の基となるプラズモンアンテナを用いた**SERS**解析法について、原理やこれまでに進められてきた検討の経緯などがまとめられている。

第2章では本研究にて確立した新規な解析手法について検討した結果がまとめて述べられている。**SERS**における表面増強効果は、**Ag**など特定の金属表面に十～百ナノメートルオーダーの微細凹凸構造が存在する場合、その形状に由来するプラズモン共鳴効果により、得られるラマンシグナルが数百～数千倍増強されるものである。その効果をより高めるため、微粒子を表面に規則的に配列形成するなどの試みがなされているが、本研究では、入射レーザー光の波長に応じたサイズの同心円状の規則構造の形成により生じる伝播型プラズモン増強効果を利用し、その構造体の中心付近に従来型よりさらに数千倍の高い増強効果が得られる「プラズモンアンテナ」を用いている。このプラズモンアンテナの適用は、増強効果の高い金属種である**Ag**を用いた例が報告されているが、無電解析反応系の解析という観点からは、同系に主に用いられている**Cu**および**Ni**など、**Ag**に比較して増強効果の低い金属種の適用を試みる必要がある。そこで本研究では同心円状の構造体をUVナノインプリント法を用いて形成した後**Cu**あるいは**Ni**で被覆することにより、高精度にプラズモンアンテナを形成できるプロセスを確立している。さらにこれを基板とする電気化学反応セルを構築し、このセルを高さ方向にサブナノメートルの分解能で高精度駆動させる機構と組み合わせ、析出反応の起きている基板すなわちプラズモンアンテナ表面近傍のみに焦点を絞った解析が可能なシステムを新たに構築した。続いてこのシステムの有効性について、

SERS による増強効果を用いない通常のラマン測定との比較から検証している。無電解析出法に適用される還元剤であるヒドラジンを対象に、まず濃度  $5.0\text{mol/L}$  の水溶液にて測定を行ったところ、通常の手法でも十分な強度のスペクトルが得られた。これはバルク溶液中の分子に由来するものであるが、 $100\text{mol/L}$  という低濃度の溶液の場合、スペクトルは得られなかった。一方、この濃度においてもプラズモンアンテナを基板に用いた場合には明瞭なスペクトルが得られ、また基板表面とヒドラジンとの結合の形成に由来するピークも確認された。さらに高さ方向を  $0.5\text{nm}$  ステップで変化させながら計測を行うことにより、このようなスペクトルは基板表面近傍に焦点が合わせられている場合のみ得られることを確認した。これらの結果から、プラズモンアンテナを適用することにより、基板表面に存在する微量な分子種の状態を、バルク溶液中に存在する同種分子の影響なくその場観察できることを明らかとした。さらに基板表面金属として、Ag のみでなく Cu においてもスペクトルが得られることを確認している。このように、本研究で新たに確立した手法は、無電解析出反応のその場観察が可能な新たな手法として新規性も高く、さらに、従来型的手法では困難であった種々の固液界面反応の解析への適用も可能な、極めて有効なものとして評価できる。

第 3 章および第 4 章においては、上記の検討で得られた手法の実際の無電解析出プロセスの解析への適用を試みた結果について述べている。まず第 3 章では、Cu 基板に対しヒドラジンとホスフィン酸の二種の還元剤を用いた場合の両者の相互作用の解析を試みている。この系は、垂直磁気異方性を有する無電解 CoNiP 薄膜を形成するために (111) 配向した Cu 下地を適用し結晶配向を制御する際、還元剤に用いられているホスフィン酸に対し Cu 表面が触媒活性を示さないため反応せず、従って金属析出が起こらないという問題を、Cu 表面において反応活性を示すヒドラジンの添加により解決したものである。この系においては、二種の還元剤を単独あるいは混合した場合の部分分極曲線の解析から、ホスフィン酸の共存によりヒドラジンの Cu 表面での反応が促進されることが示唆されているが、そのメカニズムは不明であった。そこで、上記の検討で得られた手法をこの系の解析に適用した。その結果、ホスフィン酸を単独添加した場合、上述のヒドラジンの場合とは異なり、Cu 基板との結合形成を示唆するピークは認められず、分子内結合に由来するピークのみが確認された。このことは、ホスフィン酸は Cu 基板表面近傍に存在しているものの、基板との化学的な相互作用は示さないことを示唆している。これは、上述のように、Cu 表面がホスフィン酸の反応に対し不活性であることと一致する。一方、二種の還元剤を混合した系においては、ヒドラジン由来のピークにシフトが認められた。この点について、密度汎関数法を用いた理論計算からスペクトルおよびそのシフトを予測し、得られたスペクトルとの比較検討を行った。その結果、ヒドラジン分子内の水素とホス

フィン酸分子内の酸素が相互作用し、例えば Cu-ヒドラジン-ホスフィン酸で表される構造となることがピークシフトの原因であり、またこのような構造がヒドラジンの反応を促進することが示唆された。

続いて第4章では、無電解析出反応プロセスにおいて重要な役割を担う添加剤の作用の解析への適用を試みた結果がまとめられている。無電解析出反応には様々な添加剤が用いられているが、本研究ではその典型例としてチオ尿素に着目し、無電解 NiP 系を対象に解析を行っている。Ni は Ag, Au あるいは Cu などに比較して表面プラズモン増強効果が弱いことが知られているが、本研究において開発した上記プロセスを用いてプラズモンアンテナ構造を形成することにより、0.5mmol/L という極めて低い濃度領域においても Ni 基板表面に存在するチオ尿素のスペクトルを評価可能であることを確認した。このように、無電解析出プロセスで主に用いられている Ni あるいは Cu 表面における微量化学種の挙動をその場解析できる手法を確立した点は、同プロセスの精密な解析の進展に大きく貢献する成果としても高く評価できる。さらにチオ尿素とホスフィン酸が共存する系について検討を行ったところ、上記第3章に示した例とは異なりラマンピークのシフトは認められなかった。この結果に密度汎関数法による理論解析を合わせて検討を行い、ホスフィン酸とチオ尿素は個々に Ni 表面に共吸着した状態をとり、これが特に高 pH 領域におけるホスフィン酸の反応抑制の原因であると考察している。このように、還元剤や添加剤の反応や相互作用のメカニズムを直接的に確認する手法を得たことは高く評価できる。

第5章では、研究成果を総括し、本研究成果の無電解析出反応プロセスの解析に対する有用性、さらに固液界面反応解析全般に対し期待される貢献と今後の展望がまとめて述べられている。

以上のように、本論文では、固液界面における表面反応に関与する化学種の挙動を、液中溶存種の影響を受けずに高感度でその場観察可能な新たな手法を確立し、これを用いて無電解析出反応における還元剤・添加剤の挙動解析を行った成果が示されているものであり、得られた知見は様々な固液界面反応の精密な解析に幅広く展開可能な独創的な内容と判断される。よって本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

2013年9月

審査員	(主査) 早稲田大学教授	博士(工学)早稲田大学	本間	敬之
	早稲田大学教授	工学博士(早稲田大学)	逢坂	哲彌
	早稲田大学教授	工学博士(早稲田大学)	黒田	一幸
	早稲田大学教授	工学博士(早稲田大学)	菅原	義之
	早稲田大学准教授	博士(工学)早稲田大学	門間	聰之