【117】

氏　名（本籍）	植　木　竜　一（茨 城 県）
学 位 の 種 類	博　　士（工　　学）
学 位 記 番 号	博　甲　第　6393　号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	**ガリウム触媒界面におけるグラフェン生成メカニズムとデバイス応用研究**

主　　査	筑波大学教授	博士（工学）	藤　田　淳　一
副　　査	産業技術総合研究所研究チーム長	博士（工学）	斉　藤　　毅
副　　査	筑波大学教授	理学博士	中　村　潤　児
副　　査	筑波大学教授	博士（工学）	佐々木　正　洋
副　　査	筑波大学准教授	博士（理学）	白　木　賢太郎

論 文 の 内 容 の 要 旨

液体ガリウムとアモルファスカーボン界面におけるグラフェン形成のメカニズムを解明することを目的として研究を行った。その結果、バルクの状態では炭素と非固溶とされているガリウムであるが、ナノサイズのガリウム液滴は表面数 nm の領域にのみ炭素を固溶しており、その固溶度は 50 at.%近い値であることを明らかにした。このようなガリウム表面の局所的な高濃度炭素固溶が、ガリウムと固体炭素の接触界面においてグラファイト化触媒反応を引き起こす主要因であると考えられる。また、絶縁基板上に用意した炭素材料を液体ガリウムのグラファイト化触媒作用を利用してグラフェン化することにより FET およびグラフェンナノリボンの作製に成功した。レーザーアブレーション法で作製したアモルファスカーボン薄膜を液体ガリウムの触媒作用を利用してグラフェン化したところ、その接触界面に 5 層ほどのグラフェン層が形成された。これらの触媒反応を応用して、電子線リソグラフィーにより加工したレジストチャネルパターンをグラフェン化し、さらにグラフェン FET を動作させることに成功した。作製された FET は最大 100 %の変調率を示し、移動度は 10^3 cm^2/Vs であった。合成されるグラフェンの結晶粒径は小さく、多くの結晶粒界を含んでいると予想され、移動度が強く抑制されている。また、直鎖状アミロイド蛋白線維を用いてサファイヤ基板上にグラフェンナノリボンを合成した。直径 6nm 程度のアミロイド線維は、500℃の真空熱処理によって厚さ 1nm 幅 7nm 程度のアモルファス炭素に分解する。このアモルファス炭素に Ga を作用させて 1 ～ 2 層程度のグラフェンから成るグラフェンナノリボンが合成可能であることを実証した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

グラフェンの合成においては、Fe や Ni 等各種触媒が用いられる。これらの触媒反応では、触媒金属中に固溶した炭素が飽和し、再析出時にグラフェンやグラファイトが生成されると理解されている。一方で Ga は炭素非固溶であるが、Ga と炭素の界面ではグラフェンが形成されることを論文著者らは見出した。この炭素非固溶の Ga における触媒反応を解明すべく in-situTEM 観測技術を駆使した研究の結果、Ga の最表面、

数ナノメートル領域では50at.%にも達する局所的な高濃度の炭素固溶が実現し、この最表面での過剰炭素がグラフェン生成に関与していることを世界で初めて見出した点が評価できる。これは、バルク材料としては炭素非固溶とされるGa、さらには、同様に炭素非固溶である銅を用いたグラフェン合成についても、金属触媒際表面での局所的な高濃度炭素の存在がグラフェンを生成へのドライビングフォースになっていると理解でき、触媒化学、ならびに材料工学上で価値のある知見であるとともに、今後の実用化技術としてもその進展が期待できる。さらに、論文著者らは、これらの触媒反応機構を応用して、SiO_2酸化膜上の炭素膜をグラフェン化してFET動作を実証した。また、直径数ナノメートルと極めて細い直鎖状アミロイド蛋白線維を用いて、これをサファイヤ基板上で炭素化し、Gaによる触媒反応によってグラフェンナノリボンの合成を実証した。得られたグラフェンナノリボンはラマンスペクトルの評価から、1～2層のグラフェンであり、欠陥も少ないことを示した。また合成したグラフェンナノリボンはPMMAレジストを用いて転写可能であることを実証した。従来のトップダウン型のナノ加工技術を用いても、数ナノメートルのグラフェンナノリボンを加工することは非常に困難である。自然界に存在するアミロイド線維を用いて、この加工限界を超えることができる点を実証し得た点が評価できる。

平成25年2月20日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。