

# 論文審査の結果の要旨

氏名 加藤 時穂

本論文は5章から成る。

第1章は序論として、本論文の背景及び目的が述べられている。本研究が対象とする窒素ドーピンググラフェンと単層グラファイト状窒化炭素について、その特性と応用について記述した後、これらが次世代のエレクトロニクスやエネルギー貯蔵デバイス材料として性能面、環境面、コスト面で優れている理由を述べている。続いて2次元結晶の作製手法について説明し、ボトムアップ成長手法の優位性を述べている。また、2次元結晶の転写、評価手法について、本研究で用いた手法の詳細を記している。最後に2次元結晶の作製における現状と問題点について研究例を挙げながら紹介し、本研究の意義である2次元結晶のボトムアップ成長手法の開発の必要性と解決すべき問題点を述べている。

第2章では、窒素ドーピンググラフェンの窒素導入位置の制御手法の探索について述べている。超高真空中に設置した白金単結晶を基板とし、含窒素分子を単一原料とした窒素ドーピンググラフェンの低温化学気相成長を様々な分子種についておこない、原料分子の形状が窒素ドーピンググラフェンの窒素導入位置やドーピング量に影響を与えることを見出している。さらに、グラフェン格子中の窒素置換構造を模した3種類の原料分子を用い、窒素ドーピンググラフェンにおける代表的な3つの窒素置換位置の制御に初めて成功している。この結果から、基板の触媒性と原料分子の選択により、含窒素分子の窒素原子周りの局所構造をグラフェン構造中に反映させる手法を実現している。さらに、異なる原料分子から作製した窒素ドーピンググラフェンの構造を比較することで、化学気相成長における窒素ドーピンググラフェンの成長機構を明らかにしている。

第3章では、2章で開発した手法を単層カーボンナイトライド成長に試みた結果が述べられている。原料分子にメラミン、触媒作用の異なる白金と銅の2種類の金属を基板として、成長過程における基板の影響を検討している。銅基板上ではメラミン分子による超構造の形成が高温で初めて確認されたこと、白金基板上では室温でもメラミン分子の分解が起きることなど、表面科学分野において有用な成果を得ている。これらの結果から、メラミンを主原料とした単層カーボンナイトライドの成長には、基板の触媒性の検討、分子の熱重合を閉鎖系で行う必要性など、その成長手法について明らかになった条件が述べられている。

第4章では、単層カーボンナイトライドの直接成長手法の開発について述べられている。3章で得られた知見を元に、固固界面を用いた成長手法を提案している。閉鎖的な反応場として単結晶サファイアと多結晶金薄膜の界面にメラミン原子膜を閉じ込めた積層構造を作製し、これを加熱することで界面のメラミンが重縮合して、2次元的な $\pi$ 共役系高分子構造

の形成が排他的に進行することを見出している。この全く新しい概念に基づく固固界面重縮合法によって、大面積かつ単層のカーボンナイトライドの成長を確認している。さらに、多結晶金薄膜の厚さ、メラミン薄膜の厚さを変化させた結果から、本手法における単層カーボンナイトライドの成長機構について論じている。

第5章では、第2-4章の総括を行い、主要な結果を要約し、今後の展望を述べている。

以上のように本論文では、2種類の炭素-窒素系2次元結晶のそれぞれについて、窒素導入位置を制御した窒素ドーピンググラフェンの直接成長法、そして大面積の単層カーボンナイトライド結晶のボトムアップ成長手法という新しい手法を開発している。いずれの手法も1種類の有機化合物から結晶をボトムアップ成長させる簡便なプロセスであり、結晶成長だけでなくその機構の解明にも大きく貢献している。ボトムアップ作製手法の開発は今後更なる応用が期待される2次元結晶にとって欠くことのできない技法であり、本研究の成果は2次元結晶の直接成長手法の開発において、独自性が高く先駆的な研究として学術的価値に富むものであると言える。

なお、本論文は小幡誠司氏(第2章)、今村岳氏(第2章)、依光英樹氏(第2章)、斉木幸一郎氏(第2-4章)との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析、考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって博士(理学)の学位を授けるのに十分な資格を有すると認める。