

# 論文審査の結果の要旨

氏名 赤田 圭史

本論文は7章から成る。

第1章は序論である。まず本研究が対象とするグラフェンおよび酸化グラフェン (GO) 特有の物性, およびその作製法についての説明がなされている。続いてその表面修飾による物性の変調を研究する意義, 中でも本研究が主題としている仕事関数の変調の重要性が述べられている。構造の制御された高配向熱分解黒鉛 (HOPG) を用いてグラフェン表面修飾に関する技術を確立し, 次に応用上重要な GO へと展開する本論文の構成が述べられている。

第2章では, 本研究に使用した装置と実験手法, その原理が説明されている。実験に使用した HOPG, GO 試料は RF プラズマにより表面修飾した後, 真空を破ること無く光電子分光測定をおこない, 元素組成と仕事関数を評価したこと, およびその意義が説明されている。

第3章では, HOPG の窒素ドーピングによる物性の変化を報告している。ドーピング位置と欠陥量の評価から, グラフェンは欠陥量の多寡によってドーピング位置が変化することを発見し, 事前に欠陥を導入することで従来困難であったドーピング位置の制御に成功している。ドーピング位置を変化させた試料の光電子分光スペクトルを測定してドーピング位置と仕事関数の関係を明らかにし, 本来 4.5 eV である HOPG の仕事関数を 4.3~5.3 eV の範囲で制御することに成功している。この結果はドーピング位置が物性へ与える影響を実験的に明らかにしたものであり, 得られた知見は様々な分野での応用に有用である。

第4章では, HOPG の水素プラズマによる仕事関数低減について述べられている。HOPG 表面の水素化に伴う電子供与と表面双極子層の形成により, 3.7 eV までの仕事関数低減が観測された。さらに窒素ドーピングを行った HOPG へ水素プラズマを照射し, 金属 Ca に匹敵する 2.9 eV という極めて低い仕事関数を達成している。窒素の光電子スペクトルに観測される化学シフトの詳細な解析から, ドーピングされた窒素原子に水素原子が結合したことが仕事関数低減に寄与していることを明らかにしている。窒素ドーピングしたグラフェン格子に水素プラズマを照射することにより, 従来の報告とくらべて広範囲で仕事関数を変調でき, かつ大気暴露に対しても一定の安定性を示したことは, 基礎科学上の意義に加えて応用上も高い価値を有するものである。

第5章では GO に対するプラズマ処理による表面修飾の効果を報告している。アルゴンあるいは窒素プラズマを用いると GO が室温でも還元することを実証したことは, 加熱ができない高分子基板上に成膜した GO を還元する途を拓いたものである。さらに GO の欠陥や官能基が窒素ドーピングを促進するため, HOPG への窒素ドーピング量よりも多い最大で 19% もの窒素がドーピング可能であることを示した。

第6章では窒素, 水素および酸素プラズマを用いた GO の表面修飾による仕事関数変調の機構を明らかにし, GO を電極として用いた有機トランジスタ (OFET) を作製し, 性能

の向上を報告している。応用上重要な GO の仕事関数を 3.0~5.7 eV の広範囲で変化させることに成功している。窒素・水素プラズマ処理によって仕事関数を低減した還元 GO (RGO) を実際に電極に用いて n 型有機半導体フラレン(C<sub>60</sub>) の OFET デバイスを作製し、RGO 電極を用いた場合よりも 10 倍以上高い移動度を達成している。この値は金電極を用いた場合よりも高く、プラズマ表面修飾による GO 電極の仕事関数制御の有効性を支持するものである。

第 7 章では第 3, 4, 5, 6 章の総括を行い、主な研究結果を要約している。

以上のように本論文はプラズマ処理によるグラフェン表面修飾の機構を明らかにし、その理解に基づいてグラフェン材料の新たな電子変調の手法を確立した。試料準備、表面処理方法の簡便さと効果の大きさから、本手法をデバイス電極の電子状態制御へ応用することの有用性が実証された。近年ますます広い用途へのグラフェン系材料の応用が検討されているが、本研究で明らかにした電子変調に関する知見は、それらの応用展開への多大な貢献が期待され、学術的価値に富むものであるといえる。

なお、本論文は斉木幸一郎氏 (第 3, 4, 5, 6 章)・小幡誠司氏 (第 3, 4, 5, 6 章)、今村岳氏 (第 3 章)、寺澤知潮氏 (第 3 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 (科学) の学位を授けるのに十分な資格を有すると認める。

以上 1 8 4 8 字