

京都大学	博士 (工学)	氏名	屠 宇迪
論文題目	Photo Processing and Microfabrication of Graphene Oxide (酸化グラフェンの光プロセッシングと微細加工)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、炭素系二次元材料である酸化グラフェンの光化学プロセスによる物性制御と微細加工に関する一連の研究成果をまとめたもので、全12章で構成されている。本論文の要旨を以下に示す。</p> <p>第1章は序論である。まず、低次元材料に関する研究背景を概観した上で、本研究で研究対象とする炭素系二次元材料であるグラフェン、そして、その酸化誘導体である酸化グラフェン(Graphene Oxide, GO)に関連する研究の現状と課題について述べている。加えて、本研究でGOの光化学反応を誘起するプロセス光源として用いる真空紫外光(Vacuum Ultra-Violet 光, VUV 光, 波長100~200nmのUV光)について、その特徴と材料光化学プロセスに利用する意義について述べている。</p> <p>第2章および第3章では、グラファイトからGOを生成する化学プロセスおよび、作製したGOの基本的性質について述べている。グラファイト粉末から酸化グラフェン単層シートを作製する、改良Hammar's法と呼ばれる液相化学酸化プロセスについて、その工程を第2章に詳細に記述している。本研究で使用したGOは、すべて第2章記載の工程により作製している。第3章では、GO試料の酸化と、それにより明確となったGOの構造不均一性について述べている。過マンガン酸水溶液処理によってGOをさらに酸化すると、GO単層シートに直径10nm以下の微細なエッチピットが形成されはじめる。酸化処理を継続すると、エッチピットは直径100nm以上の開口に成長する。エッチピットの発生箇所の分布は均一では無く、易酸化ドメインと耐酸化ドメインが存在することを見出した。なお、この化学的不均一性と、GO面内の導電性分布との関係について、第4章で述べている。</p> <p>第4章~第8章では、GOの光還元に関する研究成果をまとめている。まず、第4章において、GOのVUV還元に関する基礎的研究成果について述べている。10<sup>-3</sup>Pa以下の高真空下(無酸素環境)で、GOに波長172nmのXeエキシマランプ光を照射すると、GOから酸素が脱離しGO還元体(reduced GO, rGO)となること、VUV還元によってグラフェンの基本骨格を形成するsp<sup>2</sup>炭素成分が増加すること等を示した。このVUV光還元反応は、同じ照射強度で波長240nm以上のUV光を照射した場合と比べて、10倍以上高速であった。次に、VUV-rGOの導電性を、面内方向と垂直方向の双方について、電流検出原子間力顕微鏡(Current-sensing, Atomic Force Microscopy, C-AFM)によって評価した結果が、第4章と第5章に述べられている。GO面内導電性は絶縁体レベルであったが、VUV還元によって大きく改善されている。また、rGOの導電性分布は一様では無く、数nmから100nmレベルの面内不均一性があった。導電性の高い領域はsp<sup>2</sup>炭素の六員環構造が保持された領域であり、導電性の低い領域は除去されなかった酸素とsp<sup>3</sup>炭素成分を含む六員環構造が乱れた領域であると推察し、これらの領域は、それぞれ、第3章で述べた耐酸化ドメインと易酸化ドメインに相当すると考察している。第6章では、VUV還元の熱アシストによる還元度の向上について述べている。熱励起だけでは還元反応の進行が遅く還元度が低い140℃程度の温度であっても、VUV照射と熱を同時に加えることで、VUV光照射単独より高い還元度(VUV照射単独と比較して半分近い残留酸素量)が達成されることを確認した。第7章では、VUV還元rGOを動作媒体とする電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor, FET)を作製し、FET特性からrGOの電子物性を評価した結果を述べている。rGO支持基板への自己集積化単分子膜被覆によって基板表面電位が変化すると、rGO-FETの電流電圧特性が</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	屠 宇迪
<p>顕著に変化することも示した。第8章では、GOとシリコンの光化学反応について述べている。GOに含まれるエポキシ基が水素終端化シリコン表面のSi-H基と室温で光化学反応し、シリコン表面にGOが共有結合(Si-O-C)を介して固定化されることを明らかにした。その結果、GO単層シートがシリコン表面に強固に固定化される。固定化単層GOを引かし還元して得られたrGO単層膜は、透明・導電性のシリコン酸化防止膜として機能し、さまざまなシリコン光電子デバイスに応用可能であることが述べられている。</p> <p>第9章～第11章では、複数のGO微細加工プロセスについて記述している。全ての微細加工プロセスでsub-<math>\mu\text{m}</math>から<math>1\mu\text{m}</math>クラスの加工分解能を達成している。第9章では、空間選択的GO吸着によるGOマイクロパターン形成について述べている。GOはエポキシ基・カルボキシ基を多量に担持しており、アミノ基との化学親和性が高い。VUVリソグラフィ技術に基づき、基板表面にアミノ基終端化単分子膜のマイクロパターンを形成し、この基板をテンプレートにGO-アミノ基間の親和性を推進力に、空間選択的にGO単層シートを吸着固定化するプロセスを開発した。次に、第10章ではGO単層シートの気相光エッチングによる微細加工について述べている。酸素分子がVUV光を吸収すると酸素分子が解離し、極めて酸化力の強い酸素原子が発生することが知られている。そこで、酸素環境下でGOをVUV光照射することで、GO表面直上の環境酸素分子を励起し、酸化力の高い原子状酸素によってGOをフォトマスクパターンに沿って酸化エッチングするプロセスを開発した。第11章では、GOシート内部にrGOパターンを加工プロセスについて述べている。第4章で述べた、真空VUV還元プロセスを、フォトマスクを用いてパターン化し、絶縁性GOシート内に導電性rGOパターンを加工するプロセスを開発した。</p> <p>第12章は結論であり、本研究で得られた成果について要約し、今後の展開について提言を行っている。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、炭素系低次元材料である酸化グラフェン(Graphen Oxide, GO)の、真空紫外(Vacuum Ultra-Violet, VUV)光化学プロセスによる物性制御と微細加工に関する研究成果をまとめたもので、得られた主な成果は次のとおりである。

1. GO を VUV 光で高速還元するプロセスを開発した。高真空下(無酸素環境)で GO に波長 172nm の Xe エキシマランプ光を照射すると、GO から酸素が脱離し還元 GO (reduced GO, rGO) とすることに成功した。この VUV 光還元反応は、同じ照射強度での波長 240nm 以上の UV 光照射よりも、10 倍以上高速であることが明らかにされている。また、X 線光電子分光および Raman 分光によって、VUV 還元によってグラフェンの基本骨格を形成する sp<sup>2</sup> 炭素成分が増加することなど、GO の VUV 還元過程に関する詳細な知見が得られている。
2. GO/rGO の nm スケールの構造不均一性とその電子特性・化学特性との関係を明らかにしている。GO 内部には、酸素が導入され炭素 6 員環骨格構造が乱れている領域と、オリジナルのグラフェン構造が保持されている領域が混在していること、その分布が階層構造を持つことを明確に示した。後者のグラフェン・ドメインは、rGO 化した際には、高導電性領域として電流計測 AFM によって検出され、化学酸化試験によって、化学的に安定で耐酸化性が強いことが示されている。
3. GO および rGO を sub- $\mu\text{m}$  から 1 $\mu\text{m}$  クラスの分解能で微細加工する複数のプロセス技術の開発している。いずれも、グラフェン基マイクロデバイスの作成技術としての発展が期待される。A) rGO パターン描画: 成果 1 で述べた真空 VUV 還元に基づき、GO 単層シート内への rGO マイクロチャネルを微細加工した。絶縁体(GO シート)に導電性(rGO)の配線を描画することに成功している。B) アミノ基終端化マイクロパターンへの選択的 GO 吸着: アミノシラン単分子膜のマイクロパターンをテンプレートに、アミノ基と GO の化学的親和性を利用した空間選択的 GO 吸着、そして GO マイクロパターン形成に成功した。C) GO の光エッチング: 酸素環境下で GO を VUV 光照射することで、環境酸素分子の VUV 励起により発生する原子状酸素を用いて、フォトマスクパターンに沿って GO 単層シートを酸化エッチングすることに成功した。

以上のように本論文では、炭素系二次元材料である GO の微細構造を明らかにし、その導電性を回復するための VUV 還元プロセスを開発し、VUV-rGO の微細構造および電子物性に関する詳細な知見が得られている。さらに、GO および rGO を sub- $\mu\text{m}$  レベルの分解能で微細加工するプロセス技術の開発にも成功している。これらの成果は、学術上、実際上寄与するところが少なくない。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。また、平成 30 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 1 4 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める