

グラフェンを用いた電子線透過膜の開発

[1] 組織

[2]

代表者：山田 貴壽

(産業技術総合研究所ナノ材料研究部門)

対応者：増澤 智昭

(静岡大学電子工学研究所)

[2] 研究経過

低速電子線透過膜の研究・開発は、バイオイメーキング用電子顕微鏡（特に生体等に損傷を与えずに構造を観察する目的）や、殺菌や滅菌、有機物やゴムの架橋等に用いられる電子線照射装置への応用が期待されている。

グラフェンを電子顕微鏡用の透過膜に用いる報告はあるが、微生物等に損傷を与えてしまう数kV以上の高加速電圧での使用であるために、生きたままの微生物の観察等には適さない。

本プロジェクトでは、これまでの報告例に比べて2桁低い電圧である数10V以下の低加速電子線用透過窓としてのグラフェン電子透過膜の作製と、作製したグラフェン電子透過膜の電子透過特性を評価することを目的として研究を行った。

本プロジェクトは、本年度が初年度であった。

これまでに、代表者および対応者は、ダイヤモンド電子源の開発と、電子源を用いたデバイスの作製を行い、電子線技術に関して多くの知見や経験を有している。さらに、プラズマや熱を用いたCVD法による炭素材料開発にも精通している。

さらに、代表者はCVD技術や微細加工技術を駆使し、ダイヤモンド電子透過膜を作製している。しかし、ダイヤモンド薄膜が多結晶であることと、1 μm 以上の厚みであることが要因で、本プロジェクトで目標としている数10V程度の加速電圧では、ダイヤモンド電子膜を電子が透過しないという課題があった。ダイヤモンドと同じく炭素原子のみで構成されたグラフェンは、機械的強度も強く、物理的にも化学的にも安定であることから、ダイヤモンド薄膜に代わり、数10Vの低加速電圧で電子が透過でき

る。

グラフェン研究に関しては、代表者はCVD法によるグラフェン合成の面積化および高電気伝導化に取り組んできた。さらに、グラフェン系材料の電子部材や光学部材用途開発の基幹技術である層数制御や、ガラスやPETフィルム、半導体材料への転写技術を有している。これらの技術を複合し、透明導電膜を作製し、プロトタイプデバイス実証を行っている。

本プロジェクトでは、これまでの代表者と対応者の知見と経験を活かし、グラフェン電子透過膜の作製を試みた。さらに、これまでの透過膜に比べて2桁低い数10Vでの電子透過特性を評価した。

以下、研究活動状況の概要を記す。

代表者が所属する産業技術総合研究所にて、熱CVD法により得られたグラフェンを転写法により金属エンブレム上に形成することで、グラフェン電子透過膜を作製した。グラフェン電子透過膜は、CVD法により得られた多層グラフェンを、合成用基板除去後に、金属メンブレム上に張り合わせることで作製する技術を開発した。

静岡大学設置デマンタブル評価装置により、作製したグラフェン電子透過膜の電子透過特性を評価した。真空中において、電子源電流およびコレクタ電圧を制御することで、グラフェンの電子透過率特性を測定した。

平成27年9月10～12日の期間で、メンブレン構造および測定パラメータに関する打合せを持った。

平成28年2月4～6日に、電子透過特性測定および研究打合せを行った。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

本年度は、以下に示す研究成果を得た。

まず第1に、グラフェン電子透過膜の作製に成功した。金属触媒上に合成したグラフェンを用いて、開口率を制御した金属メンブレン上へ転写する技術

を開発した。ガラスや PET フィルム上への転写技術を応用し、金属表面への前処理を最適化し、密着性を解決した。

この構造により、擬似的なグラフェン自立体構造の形成ができ、グラフェンのみの電子透過率を測定することが可能となった。

第2に、穴の直径を変えることで開口率の異なるメンブレンを作製した。穴の直径を 1, 2, 4 μm とすることで、それぞれの開口率を 24.4, 28.3, 34.9% とした。グラフェンを形成しない場合に、全ての開口率において、10V 以下の加速電圧で電子が透過することが確認された。グラフェンを形成しないメンブレンの透過特性を基準とすることが可能となった。

第3に、数 10V 以下の加速電圧で作製したグラフェン電子透過膜の電子透過特性の測定に成功した。透過特性は、加速電圧を高くすることで透過電子電流が高くなることを見出した。1 μm 厚みのダイヤモンド薄膜に比べて、2 桁以上小さな加速電圧にて、電子透過特性を測定出来たことは、バイオイメージング等の低加速電子線機器用途に相応しいことが実証できた。

第4に、電子透過特性がグラフェン電子透過膜の開口率に依存することもわかった。開口率が高くなると、グラフェン電子透過膜の透過電子電流が高くなることが明らかになった。

(3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトの研究成果によって、ナノ炭素材料、真空ナノエレクトロニクス、計測・分析技術という3つの研究分野の融合領域の開拓が期待できる。新しい評価・分析手法を開発することで、新規現象の発見や理解が可能となり、上述の3研究領域ばかりでなく、生物や医療分野への貢献も期待できる。グラフェン等の炭素材料合成の知見と経験を有する代表者と、センサ関連の技術を有する対応者の共同研究により、研究が活性化し、興味深い成果を得ることは出来た。

ナノ炭素材料開発とその応用探索は、天然資源を豊富に有さない日本の産業育成にとって、魅力的な技術である。本プロジェクトで開発したグラフェン/金属積層構造形成技術は、電子デバイスや透明導電膜以外のグラフェン応用探索への横展開への発展が期待され、既存電子デバイスでは実現困難な新しい

構造のデバイス開発の波及効果が予測される。さらに、既存電子デバイスとの融合による高機能化も期待できる。

二次元マッピング等のイメージングによる可視化等による分析・計測技術の発展により、材料開発は大きく進展した。電子顕微鏡用のグラフェン電子透過膜の開発により、微生物を生きたまま観察することが可能となり、生物や医療分野の発展に貢献する技術である。

新たに、加温が困難な食品等の殺菌や滅菌技術としての可能性も期待できる。さらに、空港や港での貨物に対しても適応が考えられる。このように低加速領域で利用可能なグラフェン電子透過膜は、安心安全社会構築に有意義な技術である。

ナノ炭素材料開発と応用、生物や医療分野用途の顕微鏡、安心安全社会に向けた殺菌・滅菌技術は、新産業育成や雇用拡大への期待も高まっている。

[4] 成果資料

(1) T. Masuzawa et al., 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (2016年7月11-15日, バンクーバー) にて発表予定。

出張報告

氏名：山田 貴壽

所属：産業技術総合研究所ナノ材料研究部門

期間：平成27年9月10～12日

用務先：静岡大学浜松キャンパス

用務内容：グラフェン電子透過膜用金属メンブレンの設計に関して打合せを行い、開口率や穴径を決定した。さらに、デマンタブル評価装置の測定パラメータの確認を行い、測定手順を議論した。

主たる対応者：増澤 智昭

氏名：山田 貴壽

所属：産業技術総合研究所ナノ材料研究部門

期間：平成28年2月4～6日

用務先：静岡大学浜松キャンパス

用務内容：作製したグラフェン電子透過膜の電子透過特性をデマンタブル評価装置により測定した。

主たる対応者：増澤 智昭