

令和 4 年 6 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K20920

研究課題名(和文)宇宙の謎をひも解け!グラフェンを用いた究極の超高透過率 X線光学素子開発

研究課題名(英文)Revealing mysteries of the Universe with atomically-thin graphene X-ray filters

研究代表者

三石 郁之(Mitsuishi, Ikuyuki)

名古屋大学・理学研究科・講師

研究者番号：90725863

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文):インハウスでの開発体制を構築し、基本的な素子製作工程を確立した。結果、直径100 μm程度の単層グラフェン自立膜の製作に成功した。これは高開口効率素子の実現に向け大きな前進であった。さらには製作素子に対し音響耐性評価および透過率測定試験を実施し、直径10 μm程度の単層自立膜に対しH-IIAロケット認定試験レベルへの耐性、およびC吸収端近傍を除く100-500 eV帯域にて単層換算にて期待通りの高い(>98%)透過率を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高い機械強度や電磁波・流体・電子などへの高い透過・不透過特性はグラフェンのユニークな物性の一つであり、これらの長を活かすことができれば様々な組み合わせに対し高いコントラストを可能にする広義の高感度フィルターが実現できる。これが実現できれば飛翔体搭載用素子のみならず、検出器窓やサンプル試料ホルダなど様々な地上装置への実装等が可能となり、宇宙物理学はもちろん、医学・生物学・分析科学分野等への多大な貢献が期待できる。

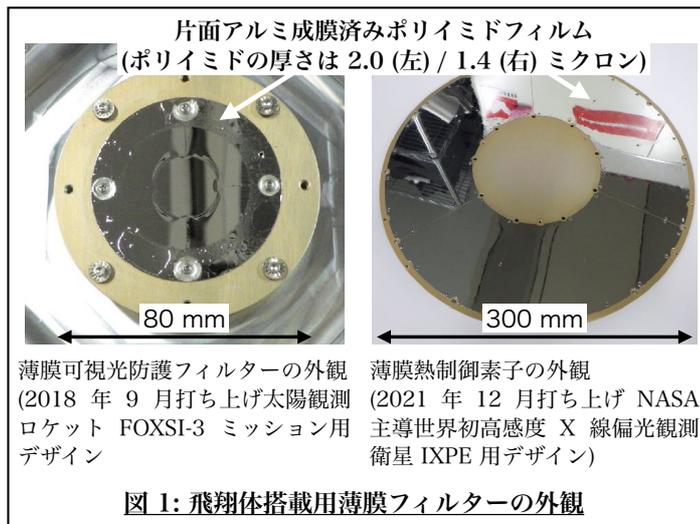
研究成果の概要(英文):We established development systems capable of in-house production processes and conducted acoustic pressure tolerance tests and transmission measurements. Consequently, we fabricated a free-standing single-layer graphene layer with a diameter of 100 μm successfully. Moreover, it is found that the acoustic vibration tolerance with a qualification level of the H-IIA rocket was confirmed for free-standing single-layer graphene films with a diameter of 10 μm and very high transmission more than approximately 98% was also confirmed for single-layer free-standing graphene films at an energy range between 100 and 500 eV except a C absorption edge structure.

研究分野：X線天文学

キーワード：グラフェン X線 光学素子 飛翔体

### 1. 研究開始当初の背景

薄膜素子開発は多岐にわたる幅広い分野でニーズが高く、その応用用途は宇宙開発にまでわたる。ロケットや人工衛星などの飛翔体観測が求められる X 線天文分野においても活躍の場が多く、例えば絶対零度に近い軌道上（宇宙空間）において室温程度の打ち上げ時温度に保つための熱制御素子や、検出器のノイズ源となる紫外線・赤外線・可視光などをカットするための可視光防護フィルターにも欠かせない（図 1 参照）。また検出器ノイズ抑制のために、近年では例えば 1 K 以下の極低温環境下で動作させるものもある。これにより、検出器以外のところで発生したアウトガス（化学汚染物質）が周囲より温度の低い検出器面に選択的に付着し、著しくその性能を劣化させる事態まで発生している。この劣化を抑えるためにも薄膜素子が利用されている。いずれにしても各々の打ち上げ（例えば振動や衝撃）・軌道上環境（例えば原子状酸素や紫外線、熱）への耐性と同時に、高い X 線透過率が要求される。この X 線透過率（=素子の厚さ）は X 線光子の集光力に直結するため、飛翔体寿命（例えば典型的なミッション費用と寿命は、人工衛星で >100 億で数年程度）を左右する重要な設計パラメータとなる。特に波長 1 ナノメートル程度以下の軟 X 線帯域では深刻な問題となり、その改善が急務となっている。最も薄い飛翔体用熱制御素子として、現在多くは高い耐熱性と機械強度をもつポリイミドが採用されているが、製膜時の工学的な理由からその厚さは >100 ナノメートル程度に制限され、この厚さでも天文学的に重要な軽元素からの特性 X 線を含む波長 4 ナノメートル付近での透過率は吸収端構造のため <60% となる。



### 2. 研究の目的

そこで申請者は、現存する物質の中で最も薄く（3 Å）、機械強度に非常に優れる（鋼の 100 倍以上）グラフェン超薄膜に着目し、従来品を二桁以上凌駕するサブナノメートル厚世界最薄究極の超高透過率光学素子の実現を目指す。グラフェン素子が完成すれば、波長 4 ナノメートルでも >95% の超高透過率（バルクの炭素から推定）が期待される。軟 X 線を用いた観測は、太陽系スケールを遥かに超えた遠方宇宙観測（例えばダークマター分布の間接的観測や宇宙大規模構造を形成する銀河団やブラックホール等の観測）はもちろん、太陽コロナ起源や地球磁気圏および超高層地球大気密度分布の可視化、生命の誕生に必要な惑星大気の有無およびその組成を調べることに有用な観測手法であり、幅広いコミュニティから注目されている。本研究の目的は、超薄膜を用いた革新的軟 X 線用光学素子の基礎開発を完遂し、地球・宇宙観測用飛翔体や地上装置への搭載を目指すことで、地球・宇宙物理学から医学・生物学分野までにわたる様々な学術領域における研究課題への取り組みに貢献することである。

### 3. 研究の方法

グラフェンの応用を考えると、開発上の課題は軟 X 線感度を大幅に向上させるためどこまで薄い膜が使えるか、その機械強度の評価が最も重要となる。それは衛星搭載部品として要求される打ち上げ時の過酷な振動・衝撃環境に耐えなければならないからである。製作方法の課題として、1 原子分（3 Å 程度）の非常に薄いグラフェンを触媒金属から剥がし、基板に貼り付ける（転写）プロセスの確立が挙げられる。現在は商用グラフェンを購入し、様々なパターンを持つ石英基板への転写に成功しており、これらの製作工程の条件出し、そして製作された素子に対する耐圧性評価やその他の宇宙環境耐性評価試験を実施し、その耐性を定量的に評価する。

### 4. 研究成果

本研究期間における主な成果項目としては以下となる。

- (1) インハウスでの開発環境の構築および基本的な製作工程の確立
- (2) 高感度化に向けた大口径自立膜の製作
- (3) 静加圧試験による耐圧性評価の実施

- (4) 音響耐性評価の実施
- (5) 極端紫外から軟 X 線帯域における透過率の取得
- (6) 極低温環境耐性の評価

(1) について、化学分野や材料分野を専門とする共同研究者らの協力のもと、インハウスでの開発体制構築を目指した。結果、最も重要なグラフェンの転写工程を含む素子の基本製作工程を確立するに至り、以後、(2)-(6)の成果を創出することができた。加えて、学内設備等を有効活用しながらその評価システムの構築にも成功した。

(2) については、高感度素子の実現に向け、グラフェン自立膜の大口径化が重要となる。しかしながら、非常に高いグラフェンの機械強度により大きな自立膜の実現が期待される一方、転写工程により予想以上の負荷が素子にかかり、例えば商用の単層グラフェン自立膜では直径 10  $\mu\text{m}$  程度以下にとどまる。そこで我々は独自の転写工程の条件出しを進め、図 2 のような直径 100  $\mu\text{m}$  を超える大口径単層グラフェン自立膜の製作に成功した。現在はさらに浸漬温度・濃度・時間や溶解液の選定や溶解方法についての条件出しを進め、最終的には直径  $\gg 100 \mu\text{m}$  となる大口径サンプルの実現を目指す。ただし、単層グラフェンを積層することにより機械強度が上がることを我々自身で確認しているため、フィルター機能の感度とのトレードオフではあるが、積層グラフェンを用いた検討も併せて進めていきたいと考えている。

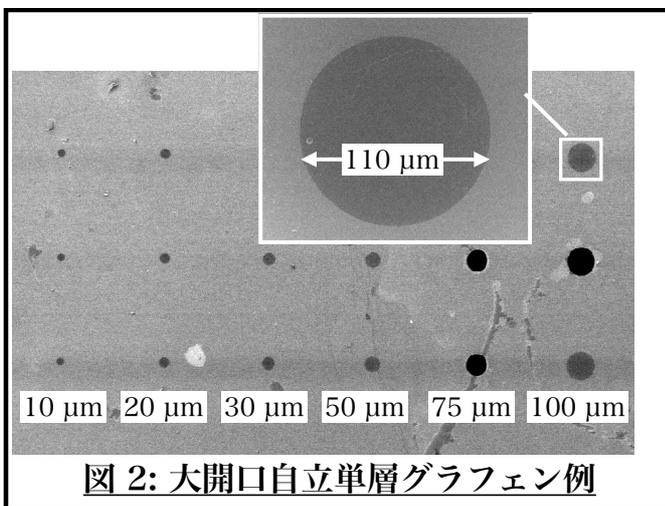


図 2: 大開口自立単層グラフェン例

(3) については、最も重要な性能評価試験の一つである耐圧評価試験を実施した。図 3 に試験セットアップや基板パターン例を載せるが、ガスの流入出のバランスを適切に調整することで、静加圧環境を実現している。一つの基板に複数の穴が開いており、一度の試験で歩留まりを評価することができる。試験時間は各工程 60 秒とし、0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 atm の加圧レベルを採用し、加圧試験前後で電子顕微鏡による評価を行い表面状態を調査した。結果、単層グラフェン自立膜については 0.5 atm 程度、2 層グラフェン自立膜については 1.0 atm の耐圧性を有することが分かった。どちらも直径は 10  $\mu\text{m}$  である。特に 2 層グラフェン自立膜については 1.0 atm の差圧環境下での耐久性評価も実施し、48 hrs 以上破れることがないことも確認した。また 30-60 層の超薄膜グラファイトサンプルについても 0.5 atm の耐圧性を示した。穴直径は 70  $\mu\text{m}$  であった。ただし、耐圧性は当然穴径に大きく依存すること、転写時のシワや製膜時の触媒金属の多結晶構造に沿った破れも多く見られたことから、高感度化に向け、デザインパラメータの最適化、転写工程の改善と膜質の向上が重要となることが分かった。

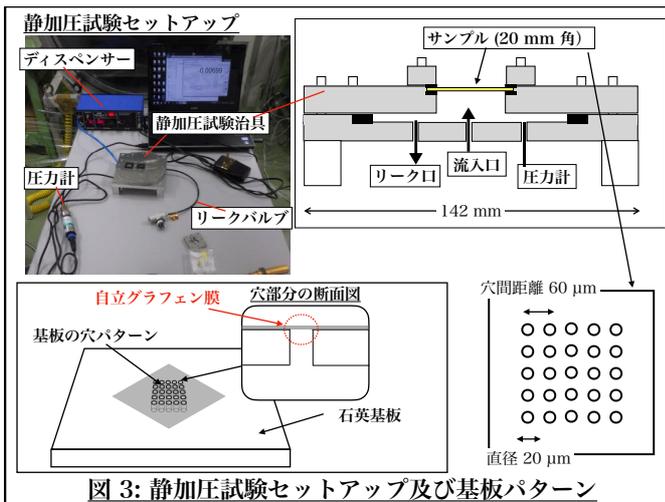
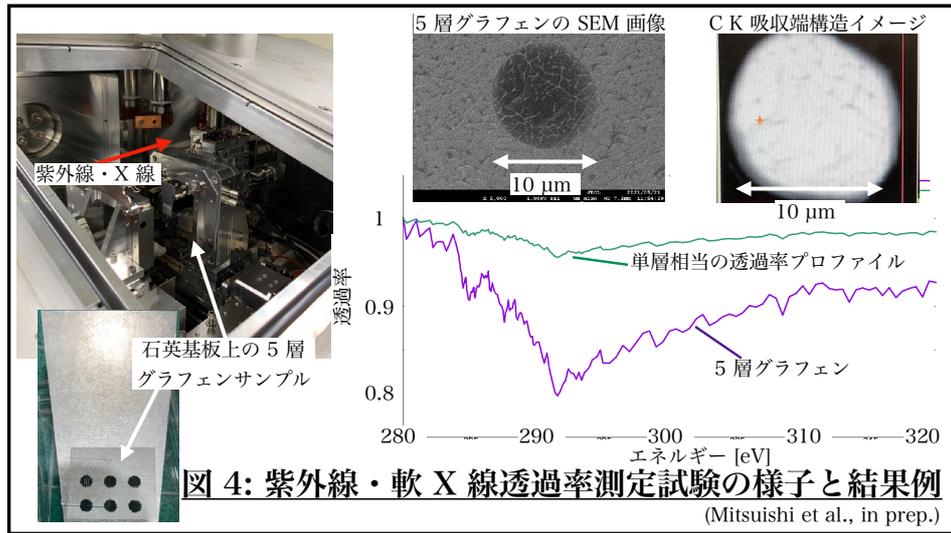


図 3: 静加圧試験セットアップ及び基板パターン

(4) については、耐圧性評価試験の一つである音響試験を実施した。(3) と比較すると全音圧レベルは決して高くはないが、動圧となるため負荷のかかり方が異なる。H-IIA ロケットの認定試験レベルである 140.5 dB 80 秒の加音を実施し、(3) で用いた全てのサンプルに対し試験前後での基板とグラフェンの剥離や破れなどの変化がないことを確認した。

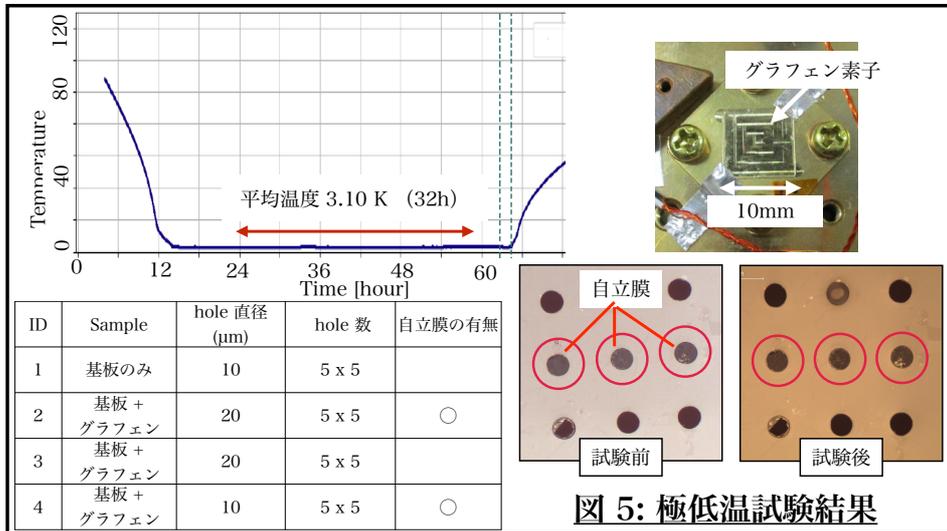
(5) については、最も重要な原理実証試験の一つである透過率測定試験についてである。C 吸収端構造近傍の実験データは複数あるものの、それ以外のエネルギー帯のデータベースが見つからないこと、転写時の支持剤の残渣等による透過率の減少が報告されているため、自身のサンプルに対し評価試験を実施した。ここでは装置の精度を考慮し、まずは 5 層グラフェンサンプルを製作し、100-500 eV 帯域を 40 eV ピッチで測定した。結果、C 吸収端近傍を除き 89-98% 程度の非常に高い透過率を示した。また吸収端構造においてもおよそ 80% 以上の値を示した。これらは単層に換算すると 95% 程度以上の非常に高い透過率に相当する (図 4 参照)。

(6) については、超精密 X 線分光装置マイクロカロリメータを想定しての極低温環境に対する耐性を評価した。X 線マイクロカロリメータは X 線天文学において今後台頭するであろう超精密分光器であり、 $\ll 1$  K という極低温



環境下での動作によりフォノンノイズを極限にまで抑える。しかしながら極低温下の素子部までいくつものシールドを用意する必要があり、ここで入射窓として薄膜フィルタが複数枚使用されるため、この薄膜によって軟 X 線感度が大きく制限されてしまっている。そこで我々は図 5 のように 3K

環境下でグラフェン素子を 32 hrs 程度さらし、その表面状態を観察した。結果、自立膜構造にも破れが生じることもなく、基板を含め全ての自立膜に対し大きな破損・破壊が起こらなかったことを確認した。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 三石郁之, 柏倉一斗, 丹羽由美, 小川ともよ, 田原謙, 堀田貴都, 北浦良, Pablo Solis-Fernandez, 河原憲治, 吾郷浩樹, 谷口卓郎, 野本憲太郎, 小高大樹
2. 発表標題 超薄膜グラフェンを用いた飛翔体搭載用 軟 X 線光学素子の開発 (3)
3. 学会等名 日本天文学会2020年秋季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三石郁之, 柏倉一斗, 丹羽由美, 小川ともよ, 田原謙, 北浦良, Pablo Solis-Fernandez, 河原憲治, 吾郷浩樹, 谷口卓郎, 野本憲太郎, 小高大樹
2. 発表標題 グラフェン超薄膜を用いた高機能汎用型光学素子の開発
3. 学会等名 日本天文学会2021年春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三石郁之, 柏倉一斗, 丹羽由美, 小川ともよ, 田原謙, 北浦良, Solis-Fernandez, 河原憲治, 吾郷浩樹, 谷口卓郎, 野本憲太郎, 小高大樹
2. 発表標題 グラフェン超薄膜を用いた高機能汎用型光学素子の開発
3. 学会等名 第21回 宇宙科学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丹羽由美, 柏倉一斗, 小川ともよ, 田原謙, 北浦良, 三石郁之, 河原憲治, 吾郷浩樹, 谷口卓郎, 野本憲太郎, 小高大樹
2. 発表標題 飛翔体搭載用グラフェン超薄膜光学素子の開発
3. 学会等名 2021年 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三石郁之、柏倉一斗、丹羽由美、小川ともよ、田原譲、北浦良、Pablo Solis-Fernandez、河原憲治、吾郷浩樹、谷口卓郎、野本憲太郎、小高大樹
2. 発表標題 グラフェン超薄膜を用いた 高性能汎用型光学素子の開発
3. 学会等名 高エネルギー宇宙連絡会研究会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 グラフェン層とアルミ層を備えるフィルムおよびその製造方法	発明者 三石郁之、中山恵理子、北浦良、堀田貴都	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-1598	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関