

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6224573号
(P6224573)

(45) 発行日 平成29年11月1日 (2017. 11. 1)

(24) 登録日 平成29年10月13日 (2017. 10. 13)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 B 32/205 (2017. 01)	CO 1 B 32/205
CO 1 B 32/154 (2017. 01)	CO 1 B 32/154
HO 1 J 37/295 (2006. 01)	HO 1 J 37/295
HO 1 J 37/20 (2006. 01)	HO 1 J 37/20 A

請求項の数 12 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2014-244984 (P2014-244984)
 (22) 出願日 平成26年12月3日 (2014. 12. 3)
 (65) 公開番号 特開2015-107913 (P2015-107913A)
 (43) 公開日 平成27年6月11日 (2015. 6. 11)
 審査請求日 平成29年1月26日 (2017. 1. 26)
 (31) 優先権主張番号 13195596.5
 (32) 優先日 平成25年12月4日 (2013. 12. 4)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 501233536
 エフ イー アイ カンパニ
 F E I COMPANY
 アメリカ合衆国 オレゴン 97124-
 5793 ヒルズボロ ドーソン・クリ
 ク・ドライブ 5350 エヌイー
 (73) 特許権者 512054067
 マックス ブランク ゲゼルシャフト ツ
 ール フォーデルング デル ヴィッセン
 シャフテン
 ドイツ連邦共和国 80539 ミュンヘ
 ン, ホーフガルテンシュトラッセ 8
 (74) 代理人 100107766
 弁理士 伊東 忠重

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ結晶カーボン自立薄膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナノ結晶グラファイト自立薄膜の製造方法であって：

- ー アモルファスカーボン自立薄膜を供する工程；
 - ー 不活性雰囲気中で又は真空中で前記自立薄膜を高温にまで局所的に加熱する工程；及び、
 - ー 前記自立薄膜を冷却する工程；
- を有し、前記工程の結果、ナノ結晶グラファイト自立薄膜が生成される、方法。

【請求項 2】

前記局所的に加熱する工程が、前記自立薄膜にレーザービームを照射することによって実行される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記レーザーの波長、前記レーザーの出力、前記の照射された領域のサイズ、及び、前記薄膜の厚さが、前記自立薄膜が、局所的に0.1MW/m²～20MW/m²を吸収するようなものである、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

局所的に加熱する間、前記自立薄膜の温度が、局所的に1000K乃至3700Kにまで上昇する、請求項1乃至3のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

10

20

前記自立薄膜が少なくとも1秒間局所的に加熱される、請求項1乃至4のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記自立薄膜が、1 μ m未満の厚さを有する、請求項1乃至5のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

前記自立薄膜が、500K未満の環境中で冷却可能である、請求項1乃至6のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

前記自立薄膜が、1ms以内に1000K未満の温度に冷却可能である、請求項1乃至7のうちいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項9】

前記自立薄膜が、TEMグリッドによって支持される、請求項1乃至8のうちいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

非回折電子ビーム又は回折電子ビームを通過させる1つ以上の孔を前記膜内に生成する追加工程をさらに有する請求項1乃至9のうちいずれか一項に記載の方法であって、当該追加工程の結果、透過型電子顕微鏡用位相板又は位相マスクが生成される、方法。

【請求項11】

ナノ結晶グラファイトの自立薄膜を含む又はナノ結晶グラファイトの自立薄膜からなる透過型電子顕微鏡用位相マスク。 20

【請求項12】

請求項11に記載の位相マスクを含む透過型電子顕微鏡。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノ結晶グラファイト自立薄膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

非特許文献1に記載されているように、アモルファスカーボン自立薄膜はたとえば、ゼルニケ位相板中の材料として透過型電子顕微鏡(TEM)内で用いられている。 30

【0003】

透過型電子顕微鏡(TEM)では、試料は、たとえば40keV～400keVの選択可能なエネルギーを有する電子ビームにその試料を通過させることによって撮像される。所謂弱い位相の試料—たとえば生体試料—については、ほとんどの電子が妨害(散乱)されずに試料を通過する一方で、一部の電子は弾性的又は非弾性的に散乱される。弾性的に散乱される電子は回折像を生成する。画像は、弾性的に散乱された電子と非弾性的に散乱された電子(回折ビームと非回折ビーム)との干渉によって生成される。

【0004】

画像中での低空間周波数のコントラスト伝達関数(CTF)がゼロ(に近い値)となる結果、大きな対象物/構造の視認性が低くなるという問題が発生する。これは、カメラ又は画像平面内の蛍光スクリーンが、強度変化に敏感だが、衝突電子ビームの位相変化には敏感ではないために引き起こされる。 40

【0005】

この解決法は、回折面(又は回折面に対して共役な面)内で位相板を用いることである。位相板は、回折ビームと非回折ビームとの間に位相差を導入する。複数の種類の位相板が存在するが、ゼルニケ位相板は本発明にとって特に興味深い。ゼルニケ位相板では、非回折ビームの位相は変化しないままで、かつ、回折ビームの位相は、これらのビームにたとえばアモルファスカーボン膜を通過させることによって変化する。薄膜は均一な膜であることが好ましい。回折面内での結晶は、複数の別々な方向での電子ビームのBragg反射 50

を引き起こす。その結果複数の重なり合った試料の画像で構成される最終画像が生成される。しかもマイクロメートルサイズの各異なる結晶ドメインは、通過する電子に対して各異なる位相シフトを誘起することで、画像生成は複雑又は妨害される。従って（ほとんど）結晶が存在しないアモルファス膜が用いられる。

【0006】

位相板によって位相差が導入されることで、CTFの正弦状の挙動は余弦状に変化する。つまり低空間周波数でコントラストが最大になる。位相板及びコントラスト改善装置に関するより詳細な説明については、非特許文献1を参照のこと。

【0007】

アモルファスカーボン自立薄膜の欠点は、電子が照射されたときに膜のバルク又は表面の電子構造が変化することである。これについては特許文献1でより詳細に説明され、ここではボルタ効果と呼ばれている。その結果、照射された膜の一部は所謂「フットプリント」（ビームが相対的に大きな照射量を与える領域）を示し、かつ、位相板用の材料として用いられるときには、膜の「フットプリント」部分を通過する電子ビームは、フットプリントが生成されないビームの他の部分を通過するビームとは異なる位相シフトを受ける。

【0008】

フットプリントは時間と共に一時間～数日のオーダーで一消えることに留意して欲しい。従って特許文献1に記載のボルタ位相板が用いられても良いが、ボルタ位相板は時間的に安定ではない。

【0009】

厚さが1nm～5μmのアモルファスカーボン自立薄膜は、たとえばアリゾナカーボンホイール株式会社から市販されていて、2007年8月14に作られた以下のサイト(<http://www.emgrid.com.au/pdf/ACF-Metals-Products.pdf>)に掲載されている（より詳細には第1段落でもっと詳細には段落1.1）に記載され、かつ、たとえば英国のアガーサイエンティフィック社によって販売されている(<http://www.agarscientific.com/ultra-smooth-carbon-films.html>)。

【0010】

結晶カーボン薄膜を用いるとき、結晶に起因する位相変化を回避するため、結晶サイズは、回折面で結晶源のサイズよりも小さいことが好ましい。現在のTEMでは、回折面でのこの結晶源のサイズは30nm程度であり得る。

【0011】

よって非常に小さな結晶—100nmよりもはるかに小さい所謂ナノ結晶カーボン(NCC)—を有するカーボン膜から位相板を生成する必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】欧州特許出願EP13165356号明細書

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】“Phase Contrast Enhancement with Phase Plates in Biological Electron Microscopy”, ナガヤマ他(K. Nagayama et al.), Microscopy Today誌、第18巻、第4号、2010年7月、pp.10–13

【非特許文献2】“Electron Vortex Beams with High Quanta of Orbital Angular Momentum”, マクモラン他(B. J. McMorran et al.), Science誌、第331巻、第192号、2011年、pp.192 – 195

【非特許文献3】“Diamond-like amorphous carbon”, ロバートソン(J. Robertson), Materials Science and Engineering誌、第37巻、2002年、pp.129–281

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0014】

本発明は、ナノ結晶グラファイト(NCG)の自立薄膜の製造方法を提供することを意図している。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記目的のため、本発明の方法は、以下の工程を有することを特徴とする。

- ー アモルファスカーボン自立薄膜を提供する工程、
- ー 不活性雰囲気又は真空中で前記自立薄膜を高温にまで局所的に加熱する工程、及び、
- ー 前記自立薄膜の冷却を可能にする工程

その結果、ナノ結晶グラファイト自立薄膜が生成される。

10

【0016】

本願発明者等は、前記自立膜がグラファイトの性質、つまりナノ結晶グラファイト(NCG)の自立膜であるという意見を持っている。よってこれらの膜は「熱処理された膜」とも呼ばれ得る。しかし前記膜はナノ結晶カーボンでなければならない。さらには、NCGはナノ結晶カーボン(NCC)でもある。

【0017】

前記薄膜に炭素が加えられる訳でなければ、アブレーションも起こらず、かつ、本発明は、前記薄膜の位相変化にのみ依拠することに留意して欲しい。

【0018】

前記薄膜はキャリアーたとえばTEMグリッドーによって支持されていることにも留意して欲しい。当業者は、前記キャリアが指示している部分は加熱されないか、又は、ほとんど加熱されないことを理解する。従って「局所的に加熱」とは、本願においては、前記キャリア構造によって支持される前記膜の一部を含まないことと解されなければならない。またはるかに小さな領域が、NCG薄膜の利用に依存して加熱されて良い。

20

【0019】

好適には前記加熱はレーザーを用いて行われる。

【0020】

たとえば10~100mWの出力のレーザーたとえば赤外レーザー、可視光レーザーを用いることは、拡張されたスポット（つまり焦点から外れている）へ集束されるときに、前記ホイルを容易に加熱する方法であることがわかった。

30

【0021】

前記レーザーの波長、前記レーザーの出力、前記の照射された領域のサイズ、及び、前記薄膜の厚さは、前記自立薄膜が、好適には $0.1\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 20\text{mW}/\text{cm}^2$ で、より好適には $0.75\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 12\text{mW}/\text{cm}^2$ を吸収するように値でなければならない。

【0022】

実験は、これらの条件下で、前記自立薄膜の温度がNCGの生成を起こすことを示した。しかし出力密度があまりに高過ぎる（約 $20\text{MW}/\text{cm}^2$ 超）と、（約3700Kで）過剰な揮発が起こる。その結果数秒以内に前記膜内に孔が生成されてしまう。

【0023】

このことは、約 $20\text{MW}/\text{cm}^2$ の出力密度では、約3700Kの温度に到達し、かつ、 $P \sim T^4$ であると仮定すると、「通常の」加熱は（ $0.1\text{MW}/\text{cm}^2$ にて）1000K～（ $20\text{MW}/\text{cm}^2$ にて）3700Kで、より好適には（ $0.75\text{MW}/\text{cm}^2$ にて）1625K～（ $12\text{MW}/\text{cm}^2$ にて）3250Kである。

40

【0024】

前記薄膜は、あまりに薄いので部分的に透明であることに留意して欲しい。透明度はまた、入射（レーザー）光の波長にも依存する。よって加熱条件は、前記膜に入射する出力ではなく吸収された出力で表されるのが最善である。

【0025】

前記膜は少なくとも1秒間加熱されることが好ましい。それにより前記ホイル内に与えられたエネルギーの微細制御が実現され得る。

【0026】

50

好適には前記薄膜の厚さは、1 μm 未満で、より詳細には250nm未満で、最も詳細には50nm未満である。

【0027】

位相板については、前記膜の厚さは理想的には、80keVの電子で $\lambda/2$ の位相シフトを生じさせる19.9nmであるか、200keVの電子で $\lambda/2$ の位相シフトを生じさせる27.6nmであるか、300keVの電子で $\lambda/2$ の位相シフトを生じさせる30.8nmでなければならない。またこれらの理想値からあまり離れていない厚さもまた、大きな構造のコントラスト伝達を顕著に改善されることにも留意して欲しい。

【0028】

たとえば上述した厚さの3倍の厚さを有するホイルは、3 $\lambda/2$ の位相シフトを生じさせ、かつ、CTFの絶対値を等しくするので、厚いホイルが用いられて良い。しかし熱いホイルはまた、より多くの散乱を生じさせてしまうので、コントラストの損失を生じさせてしまう。

10

【0029】

前記膜を他の目的に用いるとき、たとえば試料キャリア内のキャリア膜として、又は、環境セル内の気密膜として用いられるとき、前記ホイルは、たとえば前記ホイルの強度によって支配される他の好適厚さを有して良い。

【0030】

前記自立膜は、500K未満でより詳細には室温の環境中で冷却可能である。

【0031】

20

NCGを得るため、前記ホイルは、十分低い温度に冷却されなければならないと考えられている。実験は、再現性良くNCGホイルを製造するのに室温又さらには500Kの環境中での前記ホイルの冷却十分であることを示した。

【0032】

前記ホイルは、1ms以内で、より詳細には0.25ms以内で1000K未満の温度に冷却可能であることが好ましい。

【0033】

前記薄膜が冷却される期間は重要であると考えられる。急冷は、大きな結晶ドメインの成長を抑制する。薄膜の冷却が、2500Kから1250Kへの冷却では0.1msのオーダーで、2500Kから1000Kへの冷却では0.2msのオーダーで、かつ、2500Kから500Kへの冷却では1.5msのオーダーであることが計算によって示されている。これは、熱放射に対して透過性を有しない程度に十分厚い膜を仮定している。これが当てはまらない場合、これらの冷却時間は「最悪の場合の」数値であると予想される。

30

【0034】

前記自立膜は、TEMグリッド、より詳細には金属又はシリコンを含むTEMグリッドによって支持されて良い。

【0035】

標準的なサイズー電子顕微鏡の世界においてーを有するグリッドによって前記薄膜を支持することで、ロッド等の位置設定を簡単に妨害してしまう。

【0036】

40

当該方法は、非回折電子ビームを通過させる1つ以上の孔を前記膜内に生成する追加工程を有して良い。その結果、透過型電子顕微鏡(TEM)用位相板又は位相マスクが生成される。

【0037】

ここで、TEM内で用いられるための位相板又は位相マスクが生成される。前記孔は、非回折電子ビーム又は回折電子ビームを通過させる。前記孔は、集束イオンビームミリングによって、燃えることで孔が生成される出力密度にて前記膜上にレーザービームを集束させることによって、又は、エッチャントガスーたとえば水蒸気ーの存在する中で前記膜上に電子ビームを集束させることによって生成されて良い。

【0038】

50

本発明の態様では、透過型電子顕微鏡(TEM)用部品は、ナノ結晶グラファイトを含む又はナノ結晶グラファイトからなる部品である。

【0039】

前記部品は、位相板、位相マスク、及び、試料キャリアからなる群から選ばれる部品であって良い。

【0040】

NCGから生成される部品—位相板、位相マスク、又は試料キャリア（TEM用試料グリッドを含む）—は、他の材料の部品よりも良好な特性を示し得る。その理由は、前記NCGから生成される部品が、微結晶グラファイトの課題も、アモルファスカーボンの課題（「フットプリント」）も生じさせることなく、カーボンの特性（たとえば低X線生成係数、低後方散乱係数）を併せ持つからである。フットプリントが存在しないということは、局所電場が存在しない、つまりはこれらの局所電場によって生じる収差及び偏向も存在しないことを意味する。

【0041】

位相マスクはたとえば、従来のTEMで可能な解像度よりも顕著に高い解像度の画像を生成することが可能な螺旋形状の電子ビームを生成するのに用いられることに留意して欲しい。それにより弱い位相の対象物—たとえばバクテリア及びタンパク質—の信号対雑音比が増大した画像の取り込みが可能となる。位相マスク及び螺旋形状の電子ビームに関するさらなる情報はたとえば、非特許文献2で見つけられる。

【0042】

ナノ結晶カーボン内に孔を生成することができることで、境界周辺での接触電位が（ほとんど）変化しない孔が生成される。その結果前記境界による偏向は（ほとんど）生じない。

【0043】

透過型電子顕微鏡は、NCGを含む/NCGからなる部品を有して良い。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】透過型電子顕微鏡の一部を概略的に示している。

【図2】ゼルニケ位相板を概略的に示している。

【図3】ナノ結晶グラファイト層を概略的に示している。

【図4A】アモルファスカーボン薄膜の回折パターンを示している。

【図4B】処理された薄膜の回折パターンを示している。

【図5A】「フットプリント」を有するアモルファスカーボン膜を示している。

【図5B】「フットプリント」の存在しないレーザー処理された膜を示している。

【発明を実施するための形態】

【0045】

ここで本発明について図を用いて説明する。図中、同一の参照番号は対応する部位を指称する。

【0046】

図1は、透過型電子顕微鏡の一部を概略的に示している。

【0047】

たとえば40~400keVの選択可能なエネルギーを有する平行電子ビームが、光軸100に沿って進行する。電子ビームは、電子源（図示されていない）によって生成され、かつ、収束光学系（図示されていない）によって平行ビームへ変換される。収束光学系はビーム形を変化させることができる。よってビームは、位置設定ユニット106によって対物レンズ108内で位置設定される試料104上に入射する。電子の波動的性質に起因して、電子の一部は、ビーム112A及び112B内で試料によって散乱される。これらのビーム及び非散乱電子の中心ビームは、回折面114内で集束される。よって回折面内では、試料のフーリエ表現が利用可能である。回折面は、回折レンズ110によって結像される。それにより画像平面116内で試料の拡大像が生成される。

【0048】

図2は、ゼルニケ位相板を概略的に示している。

【0049】

ゼルニケ位相板は、小さな孔を有する材料の薄膜200で構成される。孔の直径は典型的には $1\mu\text{m}$ 以下で、材料は典型的にはカーボンである。カーボンを通過する際の電子の波長は、真空中を通過するときよりも短い。その結果、電子ビーム112Aと112Bは、カーボン膜を通過した後、孔を通過するビーム102と比較して位相シフトされる。ここでほとんど散乱されない電子ビーム（孔に近いビーム112Aと112B）は、画像平面116内で非散乱電子ビーム102と干渉するとき、位相シフトが導入されなかったときに起こる状況とは対照的に、コントラスト伝達関数は大きな値をとる。よって系内に光学収差が存在しないと仮定すると、コントラスト伝達関数はゼロとなる。

10

【0050】

位相板は、高精度ホルダ上の回折面内に設けられることに留意して欲しい。あるいはその代わりに、位相板は回折面内に設けられず、その面の画像－好適には拡大像－内に設けられる。それにより位相板の位置設定が容易になる。

【0051】

図3は、ナノ結晶グラファイト層を概略的に示している。

【0052】

NCGの格子が炭素原子からなる六角形から構築される。ここでは原子は○で表されている。原子は一の面内に存在する（グラファイトは、互いの上部に積層された多くの面を有する）。最も重要な格子定数は、 $d_1=0.213\text{nm}$ と $d_2=0.123\text{nm}$ である。 d_1 の距離が狭くなる結果、図4Aと図4Bに図示された回折パターン中の円402が小さくなる。他方 d_2 の距離が狭くなる結果、図4Aと図4Bに図示された回折パターン中の円404は大きくなる。

20

【0053】

通常のグラファイトカーボンもまた、様々な積層された層間の間隔に起因して、 0.334nm に実質的なピーク/リングを示すことに留意して欲しい。明らかにこの3D層は、NCGにおいては支配的ではなく、又は、完全に存在さえしない。図3Bの回折像に係るリングが存在しないことは、グラファイトで起こっているように、互いの上部にはカーボン膜が積層されていないことの証明である。

【0054】

30

非特許文献3の特に154頁には、 0.334nm のリングが層間散乱に関連づけられ、かつ、これはグラファイト構造内での明確な層秩序が存在するときにはしか見えないと述べていることに留意して欲しい。ロバートソンは、構造因子 $S(k)=2\pi/d$ を用いている。従って $1.9/\text{\AA}$ ($19/\text{nm}$)は $3.3\text{\AA}$ (0.33nm)に対応する。このことから、このリングが存在しないことで、係る秩序が存在しないことが示唆されることが理解できる。

【0055】

図4Aは、アモルファス薄膜の回折パターンを示している。非散乱電子とわずかに散乱した電子を表す大きな中心スポット400が存在する。拡散リングは402は、互いに約 0.22nm 離れている構造で散乱される電子を表す。リング402は明確ではない。このことは、アモルファス材料で予想され得るように秩序が（ほとんど）存在せず、これらの構造の相互の距離が相対的に大きく変化していることを示唆している。リングが高い強度で点又は弧を示さないということは、アモルファス材料の他の特徴でもある散乱の回転選択性が存在しないことを示唆している。リング404は、約 0.122nm の小さな格子間隔 d_2 を表している。対象物406は、画像センサへの過照射及び/又は損傷を回避するように中心ビームを阻止する遮断針（の画像）である。

40

【0056】

図4Bは処理後の薄膜の回折パターンを示している。

【0057】

リングは図4Aよりも明確である。回折パターンを詳細に解析すると、複数のリングは、 0.211nm (100%)、 0.122nm (50%)、 0.107nm (7%)の格子間隔と、 0.081nm 、 0.071nm 、及び 0.06

50

2nmでのピーク（すべて5%未満）に対応することがわかった。

【0058】

図5Aは、「フットプリント」を有するアモルファスカーボンを示している。

【0059】

図5Aは、貫通孔502を有するアモルファスカーボン膜500を示している。膜上には電子ビームが照射された結果、「フットプリント」504が生成された。これらの「フットプリント」は、カーボン膜内での電子構造の（一時的な）変化から生じ、約1日で消滅すると考えられる。

【0060】

図5Bはレーザー処理されたカーボン膜を示している。

10

【0061】

図5Bに図示された膜は、図5Aに図示された膜と本来同一である。しかしこの膜はレーザー処理されている。「フットプリント」は視認されない。しかし熱処理は、機械的変形を誘起した。

【0062】

アモルファスカーボンの図4Aの回折パターンと比較すると、リングと中心スポットがはるかに明確になっている。リング502と504は粒状性を示していない。このことから、多くの結晶が、互いにランダムな向きに存在していることが示唆される。実験は、これが100nm程度の小さなビーム径にも当てはまることを示した。

【0063】

20

厚さ20nmのアモルファスカーボン膜が、走査電子顕微鏡の排気された試料チャンバ内に設けられた実験が行われた。係るホイルが最初にTEM内で検査され、その後図4Aに示された回折パターンが記録された。

【0064】

ホイルは、10mWの出力と785nmの波長を有するレーザービームによって加熱された。それにより25 μm ～100 μm の直径を有するスポットが加熱された。これらの条件と膜の厚さでは、ホイルはこの出力のうちの10%を吸収する。その結果、吸収された出力密度は、0.78MW/cm²（スポット径は100 μm ）～12MW/cm²（スポット径は25 μm ）となる。数秒間ホイルを加熱した後、レーザービームの照射が止められ、ホイルは、試料チャンバ内で室温にまで冷却可能となった。その後ホイルの条件がTEM内で調査され、図4Bの回折パターンが記

30

【0065】

加熱されない膜は汚染されているので、膜は加熱前に清浄化されることが好ましいことに留意して欲しい。アモルファスカーボン以外の構造でカーボンによる汚染が起こる結果、厚さにばらつきのある膜が生成され、非アモルファスカーボン膜は非NCGカーボン膜に変換されることが示唆される。集束レーザービームもまた、膜表面上に可動性の汚染物を照射することで、ある種のアモルファスカーボンが大きく増大し、結果として局所的に大きな厚さの変化が起こると考えられている。加熱ホルダの温度を250℃に加熱することが最適であると思われる。よって加熱は、真空中での約250℃の温度での予備加熱によって実行されることが好ましい。

40

【0066】

プラズマ清浄も可能であるが、エッチングによって膜の厚さが容易に変化してしまう恐れがあることに留意して欲しい。このため、プラズマ清浄は、清浄化にとっては好ましくない選択肢だが、薄膜の厚さを微調整するための候補ではある。

【0067】

実験中、NCGの位相板は、ナノ構造の損失又は他の劣化を起こすことなく、500℃(250℃)よりもわずかに高い温度で拡張された期間用いられることに留意して欲しい。従って0.25ms秒以内に膜を2000K乃至2500Kから1000Kへ冷却することは十分速いと考えられる。これは、加熱レーザーを止めて、膜を室温又はそれよりもわずかに高い温度（たとえば500K）の環境で冷却することを可能にすることによって実現され得る。

50

【符号の説明】

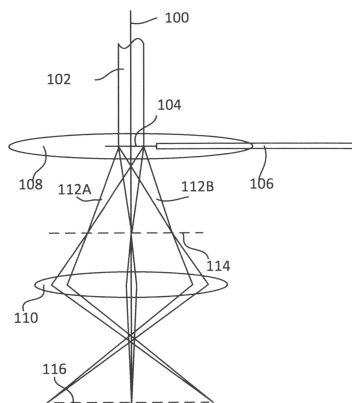
【 0 0 6 8 】

- 100 光軸
- 102 非散乱電子ビーム
- 104 試料
- 106 位置設定ユニット
- 108 対物レンズ
- 110 回折レンズ
- 112A 電子ビーム
- 112B 電子ビーム
- 114 回折面
- 116 画像平面
- 200 薄膜
- 400 中心スポット
- 402 円
- 404 円
- 406 対象物
- 500 アモルファスカーボン膜
- 502 貫通孔
- 504 フットプリント

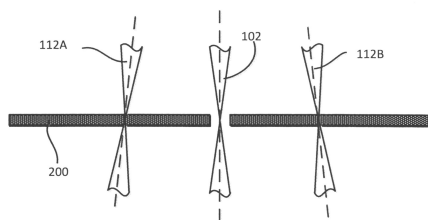
10

20

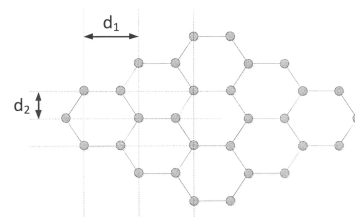
【図 1】



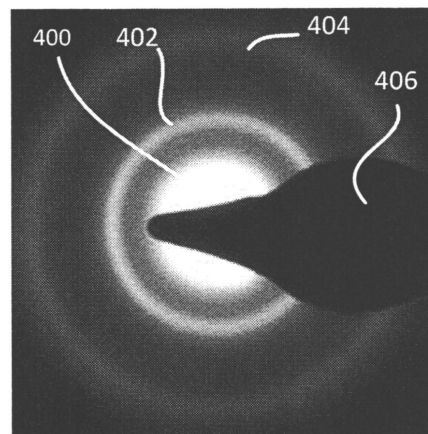
【図 2】



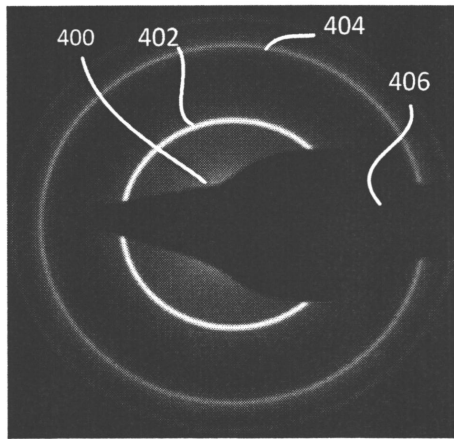
【図 3】



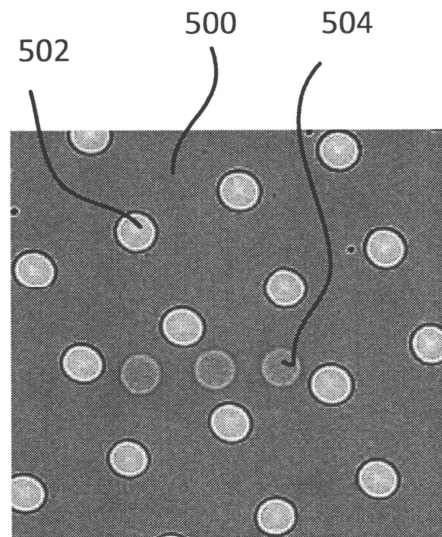
【図 4 A】



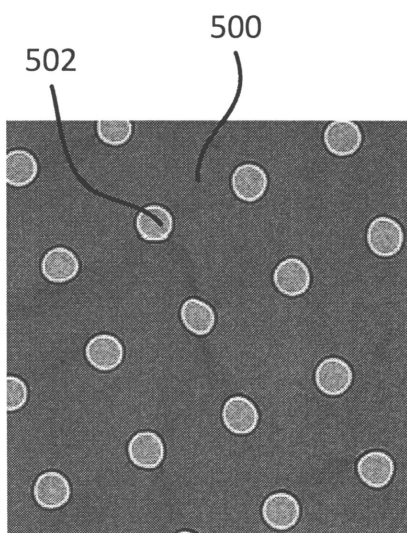
【図 4 B】



【図 5 A】



【図 5 B】



フロントページの続き

- (74)代理人 100070150
弁理士 伊東 忠彦
- (74)代理人 100091214
弁理士 大貫 進介
- (72)発明者 バート ブイス
オランダ国, 5 6 4 6 イェーエー エイントホーフェン, カヌニケンスヴェン 2 8
- (72)発明者 ラドスティン ストヤノフ ダネフ
ドイツ連邦共和国, 8 1 3 7 5 ミュンヘン, アウフ デフ フォーゲルヴィーゼ 6
- (72)発明者 カシム ステファン サデル
オランダ国, 6 8 6 5 エーエール ドールウェルト, バフラーン 1 2

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2013/0313428 (US, A1)
独国特許出願公開第102011014399 (DE, A1)
米国特許出願公開第2001/0038909 (US, A1)
国際公開第2010/090343 (WO, A1)
国際公開第2013/096036 (WO, A1)
国際公開第2011/102473 (WO, A1)
特開2013-121894 (JP, A)
特開2011-026194 (JP, A)
特開2013-164419 (JP, A)
米国特許出願公開第2012/0261588 (US, A1)
米国特許出願公開第2011/0200787 (US, A1)
Xin-Hao LI et al., Synthesis of Monolayer-Patched Graphene from Glucose, Angewandte Chemie International Edition, 2012年, Volume 51, pp. 9689-9692
Andrey TURCHANIN et al., Conversion of Self-Assembled Monolayers into Nanocrystalline Graphene: Structure and Electric Transport, ACS Nano, 2011年, Volume 5, Issue 5, p. 3896-3904

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 32/00-32/991
H01J 37/00-37/36
DWPI (Derwent Innovation)
JSTPlus/JST7580 (JDreamII)
Caplus/REGISTRY (STN)