

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-528144

(P2018-528144A)

(43) 公表日 平成30年9月27日(2018.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1B 32/194 (2017.01)</b>	CO1B 32/194	4G077
<b>C3OB 29/64 (2006.01)</b>	C3OB 29/64	4G146
<b>CO1B 32/186 (2017.01)</b>	CO1B 32/186	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2018-505614 (P2018-505614)	(71) 出願人	596134851 ロッキード・マーチン・コーポレーション アメリカ合衆国、メリーランド州 208 17、ベセスダ、ロックレッジ・ドライブ 6801
(86) (22) 出願日	平成28年4月14日 (2016.4.14)	(74) 代理人	100091982 弁理士 永井 浩之
(85) 翻訳文提出日	平成30年3月29日 (2018.3.29)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/027603	(74) 代理人	100082991 弁理士 佐藤 泰和
(87) 国際公開番号	W02017/023376	(74) 代理人	100105153 弁理士 朝倉 悟
(87) 国際公開日	平成29年2月9日 (2017.2.9)	(74) 代理人	100120617 弁理士 浅野 真理
(31) 優先権主張番号	62/201,539		
(32) 優先日	平成27年8月5日 (2015.8.5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	62/201,527		
(32) 優先日	平成27年8月5日 (2015.8.5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	15/099,269		
(32) 優先日	平成28年4月14日 (2016.4.14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェン系材料の穿孔可能なシート

(57) 【要約】

単層グラフェンを含んでなり、単層グラフェンに複数の孔を形成するのに好適なグラフェン系材料のシートを提供する。一態様で、グラフェン系材料のシートは、化学蒸着に続いて一つ以上の調整工程により形成される。さらなる態様では、グラフェン系材料のシートが、非グラフェン性炭素系材料を含み、非グラフェン性炭素系材料の量、移動度及び/又は揮発度により特徴づけられる。

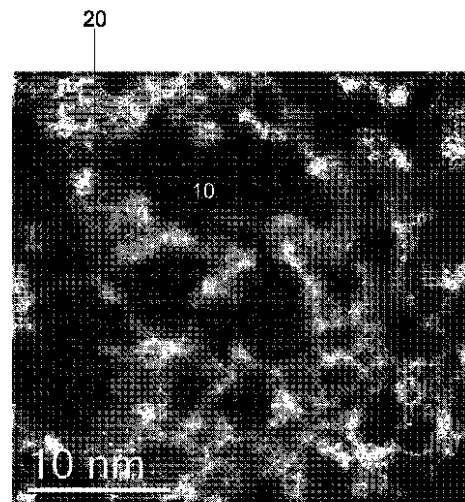


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

グラフェン系材料の単層を含んでなるグラフェン系材料のシートであって、前記層が環境に暴露した 2 つの対向表面を有し、前記層は  $10 \text{ eV} \sim 100 \text{ keV}$  のイオンエネルギー及び  $1 \times 10^{13} \text{ イオン/cm}^2 \sim 1 \times 10^{21} \text{ イオン/cm}^2$  のフルエンスにより特徴づけられるイオン照射にかけられてグラフェン系材料の前記シートが穿孔されるグラフェン系材料のシートと、

前記グラフェン系材料のシートの前記表面と接触する非グラフェン性炭素系材料と、を含んでなり、および

前記グラフェン系材料と前記非グラフェン性炭素系材料との間の接触面積が、前記グラフェン系材料のシートの前記表面の面積で 10 % を超え、80 % 未満であり、前記非グラフェン性炭素系材料が実質的に限られた移動度により特徴づけられ、

グラフェン系材料の前記層中にある前記孔が、 $0.3 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$  から選択された平均細孔サイズ、及び  $2 / \text{nm}^2 \sim 1 / \mu\text{m}^2$  から選択された孔の密度を有することを特徴とする、選択的透過性を与えるメンブラン。

## 【請求項 2】

前記単層グラフェン系材料が、1 マイクロメートルのオーダーにある長距離格子周期性により特徴づけられる無秩序の程度を有する、請求項 1 に記載のメンブラン。

## 【請求項 3】

前記孔が、前記グラフェン系材料のシートの前記面積の 0.1 % 以上に対応する面積をカバーしている、請求項 1 に記載のメンブラン。

## 【請求項 4】

前記孔が、前記グラフェン系材料のシートの前記面積の 10 % 以上に対応する面積をカバーし、前記シートの少なくとも一つの横方向寸法が  $10 \text{ nm} \sim 10 \text{ cm}$  である、請求項 1 に記載のメンブラン。

## 【請求項 5】

前記孔が、変動係数  $0.1 \sim 2$  を有する細孔の分布により特徴づけられる、請求項 1 に記載のメンブラン。

## 【請求項 6】

$1 \sim 100 \text{ nm}$  のドメインサイズ及び  $1 \mu\text{m}$  以上の長距離秩序の平均サイズを含んでなるナノ結晶として形成されたグラフェンドメインをさらに含んでなる、請求項 1 に記載のメンブラン。

## 【請求項 7】

少なくとも 2 つの表面を有する単層グラフェン、及び

前記単層グラフェン上に形成された非グラフェン性炭素系材料

を含んでなるグラフェン系材料のシートであって、前記単層グラフェンの前記表面の 10 % を超え、80 % 未満が前記非グラフェン性炭素系材料により被覆され、前記非グラフェン性炭素系材料が実質的に限られた移動度により特徴づけられる、グラフェン系材料のシート。

## 【請求項 8】

少なくとも 2 つの表面を有する単層グラフェン、及び

前記単層グラフェン上に形成された非グラフェン性炭素系材料

を含んでなるグラフェン系材料のシートであって、前記単層グラフェンの前記表面の 10 % を超え、80 % 未満が前記非グラフェン性炭素系材料により被覆され、前記非グラフェン性炭素系材料が実質的に不揮発性である、グラフェン系材料のシート。

## 【請求項 9】

少なくとも 2 つの表面を有する単層グラフェン、及び

前記単層グラフェン上に形成された非グラフェン性炭素系材料

を含んでなるグラフェン系材料のシートであって、前記単層グラフェンの前記表面の 10 % を超え、80 % 未満が前記非グラフェン性炭素系材料により被覆され、前記グラフェン

10

20

30

40

50

系材料のシートへの、 $10\text{ eV} \sim 100\text{ keV}$ のイオンエネルギー及び $1 \times 10^{13}$ イオン/ $\text{cm}^2 \sim 1 \times 10^{21}$ イオン/ $\text{cm}^2$ のフルエンスにより特徴づけられるイオン照射に対する暴露により、前記グラフェン系材料のシートが穿孔される、グラフェン系材料のシート。

【請求項 10】

少なくとも2つの表面を有する単層グラフェン、及び前記単層グラフェン上に形成された非グラフェン性炭素系材料を含んでなるグラフェン系材料のシートであって、前記単層グラフェンの前記表面の10%を超え、80%未満が前記非グラフェン性炭素系材料により被覆され、前記グラフェン系材料のシートが、紫外放射線及び酸素含有ガスに対する、 $10 \sim 100\text{ mW/cm}^2$ の照射強度で60～1200秒間の暴露により、前記グラフェン系材料のシートが穿孔される、グラフェン系材料のシート。

10

【請求項 11】

前記孔が、 $2/\text{nm}^2 \sim 1/\mu\text{m}^2$ から選択された孔の密度により特徴づけられる、請求項9又は10に記載のグラフェン系材料のシート。

【請求項 12】

前記穿孔面積が、前記グラフェン系材料のシートの前記面積の0.1%以上に対応する、請求項9又は10に記載のグラフェン系材料のシート。

【請求項 13】

前記孔が、前記グラフェン系材料のシートの前記面積の10%以上に対応し、前記シートの少なくとも一つの横方向寸法が $10\text{ nm} \sim 10\text{ cm}$ である、請求項9又は10に記載のグラフェン系材料のシート。

20

【請求項 14】

前記孔の平均細孔サイズが、 $0.3\text{ nm} \sim 1\mu\text{m}$ から選択される、請求項9又は10に記載のグラフェン系材料のシート。

【請求項 15】

前記孔が、変動係数0.1～2により特徴づけられる分散を有する細孔の分布により特徴づけられる、請求項9又は10に記載のグラフェン系材料のシート。

【請求項 16】

前記孔が、 $0.2\text{ nm}^2 \sim 0.25\mu\text{m}^2$ から選択された前記孔の平均面積により特徴づけられる、請求項9又は10に記載のグラフェン系材料のシート。

30

【請求項 17】

前記非グラフェン性炭素系材料が、前記単層グラフェンの前記表面の少なくとも一つと物理的に接触している、請求項7～16のいずれか1項に記載のグラフェン系材料のシート。

【請求項 18】

前記非グラフェン性炭素系材料が、前記単層グラフェンの前記表面の10～80%をカバーする、請求項7～17のいずれか1項に記載のグラフェン系材料のシート。

【請求項 19】

前記非グラフェン性炭素系材料が、長距離秩序を示さない、請求項7～18のいずれか1項に記載のグラフェン系材料のシート。

40

【請求項 20】

前記非グラフェン性炭素系材料が、炭素、水素及び酸素を含んでなる元素組成物を有する、請求項7～19のいずれか1項に記載のグラフェン系材料のシート。

【請求項 21】

前記非グラフェン性炭素系材料が、無定形炭素、一種以上の炭化水素、酸素含有炭素化合物、窒素含有炭素化合物又はそれらの組合せを含んでなる分子組成物を有する、請求項7～19のいずれか1項に記載のグラフェン系材料のシート。

【請求項 22】

前記非グラフェン性炭素系材料が、10%～100%炭素を含んでなる、請求項7～19

50

のいずれか 1 項に記載のグラフェン系材料のシート。

【請求項 23】

前記非グラフェン性炭素系材料が、非炭素元素をさらに含んでなる、請求項 7 ~ 19 のいずれか 1 項に記載のグラフェン系材料のシート。

【請求項 24】

前記非炭素元素が、水素、酸素、ケイ素、銅及び鉄からなる群から選択される、請求項 23 に記載のグラフェン系材料のシート。

【請求項 25】

前記単層グラフェンが、1 マイクロメートル以上の長距離秩序用の平均サイズドメインにより特徴づけられる、請求項 7 ~ 24 のいずれか 1 項に記載のグラフェン系材料のシート。

10

【請求項 26】

前記単層グラフェンが、1 マイクロメートルのオーダーにある長距離格子周期性により特徴づけられる無秩序の程度を有する、請求項 7 ~ 24 のいずれか 1 項に記載のグラフェン系材料のシート。

【請求項 27】

前記単層グラフェンが、1%未満の格子欠陥の含有量により特徴づけられる無秩序の程度を有する、請求項 7 ~ 24 のいずれか 1 項に記載のグラフェン系材料のシート。

【請求項 28】

前記シートの前記厚さが 0.3 nm ~ 10 nm である、請求項 7 ~ 27 のいずれか 1 項に記載のグラフェン系材料のシート。

20

【請求項 29】

前記シートの少なくとも一つの横方向寸法が 1 cm を超える、請求項 7 ~ 28 のいずれか 1 項に記載のグラフェン系材料のシート。

【請求項 30】

グラフェン系材料のシートの調整方法であって、前記グラフェン系材料のシートを 200 ~ 800 の温度、 $10^{-7}$  torr ~ 大気圧の圧力で、2 時間 ~ 8 時間加熱する工程を含んでなる、方法。

【請求項 31】

グラフェン系材料のシートの調整方法であって、紫外光に、距離 6 mm における強度 10 ~ 100 mW/cm<sup>2</sup> で、60 ~ 600 秒間、酸素含有ガスの存在下で暴露する工程を含んでなる、方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、「グラフェン系材料の穿孔可能なシート」と題する米国仮出願第 62 / 201, 539 号、2015 年 8 月 5 日提出、及び「グラフェン系材料の穿孔シート」と題する米国仮出願第 62 / 201, 527 号、2015 年 8 月 5 日提出、の優先権の利益を主張するが、それらの両内容共、この参照により開示に含まれる。本願と同時期に、同じ 2 つの仮出願の優先権の利益を主張する、「グラフェン系材料の穿孔シート」と題する他の米国特許出願は、出願番号第          /          号であり、その内容はこの参照により開示に含まれる。

40

【発明の背景】

【0002】

その様々な形態で、主としてその、高い電気的及び熱的伝導値、優れた平面内機械的強度、及び独特な光学及び電子的特性の好ましい組合せのために、グラフェンは、数多くの用途に使用するための広範囲な関心を集めている。穿孔グラフェンは、ろ過用途への使用が提案されている。

【従来の技術】

【0003】

50

酸素 ( $O_2$ ) への暴露により開口部又は孔をグラフェンに形成する方法は、Liu et al., Nano Lett. 2008, Vol. 8, no. 7, pp. 1965 - 1970 に記載されている。そこに記載されている様に、20 ~ 180 nm 範囲の開口部又は孔を通して、1 気圧 (atm) のアルゴン中、350 Torr の酸素を 500 で 2 時間使用し、単層グラフェン中にエッチングする。グラフェン試料は、Kish グラファイトの機械的剥離により製造することが報告されている。

【0004】

別の方法は、Kim et al. 「大面積、半導体ナノ穿孔グラフェン材料の製造及び特性」、Nano Letters 2010 Vol. 10, No. 4, 3月1日, 2010, pp. 1125 - 1131 に記載されている。この参考文献は、反応性イオンエッチング (RIE) を使用してパターン化するのに好適なマスクを形成する自己集合性重合体の使用を記載している。P (S - ブロック MMA) ブロック共重合体が、除去により RIE 用のバイアスを形成する PMMA カラムの列を形成する。グラフェンが機械的剥離により形成されることが報告されている。

10

【発明の概要】

【0005】

幾つかの実施態様は、単層グラフェンを含んでなるシートを提供し、シートは、単層グラフェン中に複数の孔を形成するのに好適である。シートは、マクロスケールのシートでよく、シートの少なくとも一つの横方向寸法が 1 mm を超える、1 cm を超える、又は 3 cm を超える。

20

【0006】

幾つかの実施態様は、グラフェン系材料のシートを提供し、グラフェンの単層が、表面、及び該単層グラフェン上にある非グラフェン性炭素系材料を有する。幾つかの実施態様では、グラフェンの単層が、少なくとも2つの表面及び該単層グラフェン上にある非グラフェン性炭素系材料を含んでなり、該単層グラフェンの該表面の 10% を超え、80% 未満が該非グラフェン性炭素系材料により被覆されていてよい。幾つかのさらなる実施態様では、該非グラフェン性炭素系材料が、実質的に限られた移動度により特徴付けられる。さらなる実施態様では、該非グラフェン性炭素系材料が、実質的に不揮発性でよい。

【0007】

幾つかの実施態様では、マクロスケールシートが、イオンに対するシートの暴露により、孔の形成に好適である。幾つかのさらなる実施態様では、マクロスケールシートが、紫外光及び酸素含有ガス、例えば空気、に対するシートの暴露により、孔の形成に好適である。穿孔されたシートは、る過用途を含む様々な用途を有するが、これらに限定するものではない。幾つかの実施態様では、吊り下げられたマクロスケールシート、及び単層グラフェンを含んでなるマクロスケールシートの製造方法を提供する。

30

【0008】

幾つかの実施態様では、マクロスケールシートが、単層グラフェンを含んでなるグラフェン系材料のシートでよい。幾つかの実施態様では、グラフェン系材料のシートが、単層グラフェン、多層グラフェン、又はそれらの組合せを含んでなる。幾つかの実施態様では、グラフェン系材料のシートが、化学蒸着 (CVD) に続いて少なくとも一つの追加調整又は処理工程により形成される。幾つかの実施態様では、調整工程が、熱処理、UV - 酸素処理、イオン線処理、又はそれらの組合せから選択することができる。幾つかの実施態様では、熱処理が、温度 200 ~ 800、圧力  $10^{-7}$  torr ~ 大気圧で、2 時間 ~ 8 時間加熱することを含む。幾つかの実施態様では、UV - オゾン処理が、150 nm ~ 300 nm の光、及び 6 mm 距離における強度  $10 \sim 100$  mW/cm<sup>2</sup> 又は  $100 \sim 1000$  mW/cm<sup>2</sup> に、60 ~ 600 秒間暴露が関与する。幾つかの実施態様では、UV - 酸素処理を、室温で、又は室温より高い温度で行うことができる。幾つかのさらなる実施態様では、UV - 酸素処理を、大気圧 (例えば 1 atm) 又は真空下で行うことができる。幾つかの実施態様では、イオン線処理が、グラフェン系材料の、イオンエネルギー 50 eV ~ 1000 eV (前処理用) 及びフルエンス  $3 \times 10^{10}$  イオン/cm<sup>2</sup> ~  $8 \times$

40

50

$10^{11}$  イオン/cm<sup>2</sup> 又は  $3 \times 10^{10}$  イオン/cm<sup>2</sup> ~  $8 \times 10^{11}$  イオン/cm<sup>2</sup> (前処理)のイオンに対する暴露を含むことができる。幾つかのさらなる実施態様では、イオンの供給源が、平行、例えばブロードビーム又はフラッドソース、でよい。幾つかの実施態様では、イオンが、希ガスイオン、例えばXe<sup>+</sup>でよい。幾つかの実施態様では、一つ以上の調整工程を行い、グラフェン系材料を基材、例えば成長基材、に取り付けることができる。

#### 【0009】

幾つかの実施態様では、化学蒸着に続くグラフェン系材料のシートが、少なくとも2つの表面を有するグラフェンの単層及び単層グラフェンの該表面上にある非グラフェン性炭素系材料を含んでなる。幾つかの実施態様では、非グラフェン性炭素系材料が、2つの表面の一つ又は両表面上に位置することができる。幾つかのさらなる実施態様では、さらなるグラフェン性炭素が、単層グラフェンの表面(複数可)上に存在することができる。

10

#### 【0010】

幾つかの実施態様では、グラフェン系材料のシートを調整する方法が、非グラフェン性炭素系材料が単層グラフェンの表面(複数可)を被覆する程度を下げるか、又は該非グラフェン性炭素系材料の移動度を下げるか、又は該非グラフェン性炭素系材料の揮発度を下げるか、又はそれらの組合せである。幾つかの実施態様では、10%を超え、80%未満、20%を超え、80%未満、40%を超え、80%未満、又は60%を超え、80%未満の単層グラフェンの表面(複数可)が、追加調整工程(複数可)に続いて、非グラフェン性炭素系材料により被覆される。幾つかの実施態様では、グラフェン系材料のシートが、調整工程(複数可)後に、穿孔されない。幾つかの実施態様では、調整/処理プロセスが、材料におけるドメインサイズ又は欠陥の程度に実質的に影響しないことがある。例えば、調整処理の前又は後の該単層グラフェンは、1マイクロメートル以上の長距離秩序、1マイクロメートルのオーダーの長距離格子周期性に対する平均サイズドメインを特徴とする、及び/又は格子欠陥の1%含有量未満を特徴とする無秩序の程度を有する。

20

#### 【0011】

幾つかの実施態様では、非グラフェン性炭素系材料が、少なくとも50%の炭素、10%の炭素~100%の炭素又は20%~100%の炭素を含んでなることができる。幾つかの実施態様では、該非グラフェン性炭素系材料が、さらに非炭素元素を含んでなることができる。幾つかの実施態様では、該非炭素元素が、水素、酸素、ケイ素、銅、鉄、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、ホウ素、及び窒素、及びそれらの組合せからなる群から選択することができる。一実施態様では、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、ホウ素、及び窒素は、痕跡量でのみ存在する。幾つかの実施態様では、該非グラフェン性炭素系材料が、炭素、水素及び酸素を含んでなる元素組成物を有することができる。幾つかのさらなる実施態様では、該非グラフェン性炭素系材料が、無定形炭素、一種以上の炭化水素、酸素を含む炭素化合物、窒素を含む炭素化合物、又はそれらの組合せを含んでなる分子組成物を有することができる。幾つかのさらなる実施態様では、非炭素元素、例えばホウ素又はケイ素、が、格子中の炭素に置き換わる。幾つかの実施態様では、該非グラフェン性炭素系材料が、長距離秩序を示さないことがある。幾つかの実施態様では、非グラフェン性炭素系材料が、該単層グラフェンの該表面の少なくとも一つと物理的に接触することができる。幾つかの実施態様では、非グラフェン性炭素系材料の特徴が、少なくとも一つの調整プロセス後に決定されることがある。

30

40

#### 【0012】

幾つかの実施態様は、支持構造の上に吊り下げられたグラフェン系材料のシートを提供する。様々な実施態様では、CVDグラフェン又はグラフェン系材料が、その成長基材(例えばCu)から解放され、支持グリッド、メッシュ又は他の多孔質支持構造に移行することができる。幾つかの実施態様では、多孔質支持構造が、重合体、金属又はセラミックでよい。幾つかの実施態様では、支持構造が、グラフェン系材料のシートの少なくとも一部が支持構造から吊り下げられる様に形成することができる。例えば、グラフェン系材料のシートの少なくとも一部は、支持構造と接触していなくてよい。幾つかの実施態様では

50

、吊り下げられた区域が、10 nmを超え、10マイクロメートル未満、場合により10マイクロメートルを超えることができる。幾つかの実施態様では、少なくとも2つの表面を有する単層グラフェン、及び該単層グラフェン上に形成された非グラフェン性炭素系材料を含んでなるグラフェン系材料のシートであって、該単層グラフェンの該表面の10%を超え、80%未満が該非グラフェン性炭素系材料で被覆され、該グラフェン系材料のシートの、イオンエネルギー範囲が10 eV ~ 100 keV及びフルエンス $1 \times 10^{13}$  イオン/cm<sup>2</sup> ~  $1 \times 10^{21}$  イオン/cm<sup>2</sup>を特徴とするイオンへの暴露が、該グラフェン系材料のシートに穿孔することができる、グラフェン系材料のシートを提供する。幾つかのさらなる実施態様では、単層グラフェンの少なくとも一部が吊り下げられてよい。幾つかのさらなる実施態様では、イオンの供給源とグラフェン系材料のシートとの間にマスク又はテンプレートが存在しなくてよい。幾つかのさらなる実施態様では、イオンの供給源が平行、例えばブロードビーム又はフラッドソースでよい。幾つかの実施態様では、イオンは、Xe<sup>+</sup>イオン、Ne<sup>+</sup>イオン、又はAr<sup>+</sup>イオンからなる群から選択された希ガスイオンでよいか、又はヘリウムイオンである。

10

#### 【0013】

幾つかの実施態様では、イオンが、Xe<sup>+</sup>イオン、Ne<sup>+</sup>イオン、又はAr<sup>+</sup>イオンからなる群から選択され、イオンエネルギーが、5 eV ~ 50 eVであり、イオン線量が $5 \times 10^{14}$  イオン/cm<sup>2</sup> ~  $5 \times 10^{15}$  イオン/cm<sup>2</sup>である。幾つかの実施態様では、イオンエネルギーが、1 keV ~ 40 keVであり、イオン線量が $1 \times 10^{19}$  イオン/cm<sup>2</sup> ~  $1 \times 10^{21}$  イオン/cm<sup>2</sup>である。これらのパラメーターは、He<sup>+</sup>イオンに使用できる。幾つかの実施態様では、イオン照射の際にバックグラウンドガスが存在し得る。例えばグラフェン系材料のシートは、分圧 $5 \times 10^{-4}$  torr ~  $5 \times 10^{-5}$  torrの酸素、窒素又は二酸化炭素を含んでなり、総圧 $10^{-3}$  torr ~  $10^{-5}$  torrの環境中でイオンに暴露することができる。幾つかのさらなる実施態様では、イオン照射条件が、バックグラウンドガスが存在する場合、イオンエネルギー範囲100 eV ~ 1000 eV、イオン線量 $1 \times 10^{13}$  イオン/cm<sup>2</sup> ~  $1 \times 10^{14}$  イオン/cm<sup>2</sup>を含むことができる。準中性プラズマをこれらの条件下で使用できる。

20

#### 【0014】

幾つかのさらなる実施態様では、少なくとも2つの表面を有する単層グラフェン、及び該単層グラフェン上に形成された非グラフェン性炭素系材料を含んでなるグラフェン系材料のシートであって、該単層グラフェンの該表面の10%を超え、80%未満が、非グラフェン性炭素系材料により被覆され、該グラフェン系材料のシートの、紫外放射線及び酸素含有ガスに対する、照射強度10 ~ 100 mW/cm<sup>2</sup>で、60 ~ 1200秒間暴露が、該グラフェン系材料のシートに穿孔することができる、グラフェン系材料のシートを提供する。幾つかの実施態様では、単層グラフェンの少なくとも一部が吊り下げられる。幾つかのさらなる実施態様では、イオンの供給源とグラフェン系材料のシートとの間にマスク又はテンプレートが存在しなくてよい。

30

#### 【0015】

幾つかの実施態様では、グラフェン系材料のマクロスケールシートが、該グラフェン系材料のシートの該面積の10%を超える、又は15%を超える、孔の形成に好適である。組合せで、シートの少なくとも一つの横方向寸法が、10 nm ~ 10 cm、又は1 mmを超える ~ 10 cm以下、又はここに記載する横方向寸法でよい。幾つかの実施態様では、細孔径の平均が0.3 nm ~ 1 μmでよい。幾つかの実施態様では、細孔径の変動係数が0.1 ~ 2でよい。幾つかの実施態様では、穿孔した(孔)面積が、該グラフェン系材料のシートの該面積の0.1%以上に相当することができる。幾つかの実施態様では、孔が、 $0.2 \text{ nm}^2$  ~  $0.25 \text{ μm}^2$ の範囲から選択された該孔の平均面積を特徴とすることができる。

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0016】

図1は、調整処理後のグラフェン系材料を例示する透過電子顕微鏡(TEM)画像であ

50

る。

【0017】

図2は、調整処理後のグラフェン系材料を例示する別のTEM画像である。

【発明の詳細な説明】

【0018】

グラフェンは、炭素原子が拡張 $sp^2$ 混成炭素平面格子を形成する縮合6員環の単一の原子的に薄いシートまたは数枚の層状シート（例えば、約20以下）内に存在する炭素の形態である。グラフェン系材料は、単層グラフェン、多層グラフェン又は相互連結した単層又は多層グラフェンドメイン、及びそれらの組合せを含むが、これらに限定するものではない。幾つかの実施態様では、グラフェン系材料が、単層又は多層グラフェンシートを積み重ねることにより形成された材料も含む。幾つかの実施態様では、多層グラフェンが、2~20層、2~10層又は2~5層を含む。幾つかの実施態様では、多層グラフェンの層が、積み重ねられているが、z方向（基底平面に対して直角）には、薄いグラファイト結晶より、秩序づけの程度は低い。

10

【0019】

幾つかの実施態様では、グラフェン系材料のシートが、単層又は多層グラフェンのシート、又は複数の相互連結した単層又は多層グラフェンのドメインを含んでなるシートでありえるが、これは、例えば小角電子回折、透過電子顕微鏡、等、の公知の方法により、観察することができる。幾つかの実施態様では、多層グラフェンドメインが、2~5層又は2~10層を有する。本明細書で使用する時、ドメインとは、原子が実質的に結晶格子中に一様に秩序付けられている材料の区域を指す。ドメインは、その境界の内側では一様であるが、隣接する区域とは異なっている場合がある。例えば、単結晶材料は、秩序づけられた原子の単一ドメインを有する。幾つかの実施態様では、少なくとも幾つかのグラフェンドメインが、1~100nm又は10~100nmのドメインサイズを有するナノ結晶である。幾つかの実施態様では、少なくとも幾つかのグラフェンドメインが、100nm~1ミクロン、又は200nm~800nm、又は300nm~500nmのドメインサイズを有する。幾つかの実施態様では、多層グラフェンのドメインが、隣接するドメインと重なり合っていてよい。各ドメインの端の結晶の欠陥により形成される結晶粒界は、隣接する結晶格子間で分化してもよい。いくつかの実施形態では、第一結晶格子は、2つの格子が、結晶格子方向が異なるように、シート平面に垂直な軸まわりの回転により、第二結晶格子に対して回転してもよい。

20

30

【0020】

幾つかの実施態様では、グラフェン系材料のシートが、単層又は多層グラフェンのシート、又はそれらの組合せを含んでなる。幾つかの実施態様では、グラフェン系材料のシートが、単層又は多層グラフェンのシート、又はそれらの組合せである。幾つかの実施態様では、グラフェン系材料のシートが、複数の、相互連結した単層又は多層グラフェンドメインを含んでなるシートである。幾つかの実施態様では、相互連結されたドメインが、一つに共有結合して、シートを形成する。シート中のドメインが、結晶格子の向きで異なっている場合、そのシートは、多結晶質である。幾つかの実施態様では、該単層グラフェンが、長距離秩序の平均サイズドメインが1 $\mu$ m以上であることを特徴とする。幾つかの実施態様では、該単層グラフェンが、結晶学的欠陥間の平均距離が100nmであることを特徴とする欠陥の程度を有する。

40

【0021】

幾つかの実施態様では、グラフェン系材料のシートの厚さが0.3~10nm、0.34~10nm、0.34~5nm、又は0.34~3nmである。幾つかの実施態様では、厚さが、単層グラフェン及び非グラフェン性炭素の両方を含む。

【0022】

いくつかの実施形態では、グラフェン系材料のシートは、内因性欠陥または自然欠陥を含んでなる。内因性欠陥または自然欠陥は、グラフェン系材料シートまたはグラフェンシートに選択的に導入される穿孔と対照的にグラフェン系材料の製造に起因し得る。このよ

50



うな内因性欠陥または自然欠陥としては、格子異常、細孔、裂け目、亀裂またはしわが挙げられるが、これに限定されない。格子異常としては、6員以外の炭素環（例えば、5員、7員または9員環）、空孔、格子内欠陥（格子内の非炭素原子の取込みを含む）、および結晶粒界を挙げることができるが、これに限定されない。穿孔は、内因性欠陥もしくは自然欠陥または結晶粒界のためにグラフェン格子中の開口部と区別されるが、平均細孔径等の最終膜の試験および特徴付けは、それらが全て存在するので、起源に関わらず全ての開口を包含する。

#### 【0023】

幾つかの実施態様では、グラフェンが、主としてグラフェン系材料からなる材料である。例えば、グラフェン系材料は、少なくとも20%グラフェン、30%グラフェン、又は少なくとも40%グラフェン、又は少なくとも50%グラフェン、又は少なくとも60%グラフェン、又は少なくとも70%グラフェン、又は少なくとも80%グラフェン、又は少なくとも90%グラフェン、又は少なくとも95%グラフェンを含んでなる。幾つかの実施態様では、グラフェン系材料が、30%~95%、又は40%~80%、50%~70%、60%~95%、又は75%~100%から選択された範囲のグラフェンを含んでなる。グラフェン系材料中のグラフェンの量は、透過電子顕微鏡検査、又はTEMが効果的ではない場合、別の類似の測定技術を含む、公知の方法を利用して、原子百分率として測定する。

10

#### 【0024】

幾つかの実施態様では、グラフェン系材料のシートが、グラフェン系材料のシートの少なくとも一つの表面上に位置する非グラフェン性炭素系材料をさらに含んでなる。幾つかの実施態様では、シートが、2つの基礎面（例えば、シートの上及び底面、対向面）及び側面により例示される。さらなる実施態様では、シートの「底」面が、シートがCVD成長する間に基材と接触する面であり、シートの「自由な」面が、「底」面と対向する面である。幾つかの実施態様では、非グラフェン性炭素系材料が、シートの一又は両基底表面（例えばシートの基材側及び/又はシートの自由表面）上に位置することができる。幾つかのさらなる実施態様では、グラフェン系材料のシートが、少量の一個以上の他の材料、例えば一個以上の粉塵粒子又は類似の汚染物、を表面上に含むが、これらに限定するものではない。

20

#### 【0025】

幾つかの実施態様では、非グラフェン性炭素系材料の量が、グラフェンの量より少ない。幾つかのさらなる実施態様では、非グラフェン性炭素材料の量が、グラフェンの量の3~5倍であり、これは、質量に換算して測定する。さらに幾つかの実施態様では、非グラフェン性炭素材料が、0%~80%の範囲から選択された該グラフェン系材料の質量による百分率により特徴づけられる。幾つかの実施態様では、非グラフェン性炭素系材料によるシートの表面被覆が、0を超え、80%未満、5%~80%、10%~80%、5%~50%、又は10%~50%である。この表面被覆は、投影を与える透過電子顕微鏡で測定できる。幾つかの実施態様では、グラフェン系材料におけるグラフェンの量が、60%~95%、又は75%~100%である。グラフェン系材料におけるグラフェンの量は、公知の方法、好ましくは透過電子顕微鏡検査、を使用するか、又はTEMが効果的ではない場合、他の類似の技術を使用して、質量百分率として測定する。

30

40

#### 【0026】

幾つかの実施態様では、グラフェン系材料のシートを構成する層が、グラフェン系材料のシートの表面上に位置する非グラフェン性炭素系材料をさらに含んでなる。幾つかの実施態様では、非グラフェン性炭素系材料が長距離秩序を有しておらず、アモルファスとして分類される。幾つかの実施態様では、非グラフェン性炭素系材料が、炭素及び/又は炭化水素以外の元素をさらに含んでなる。幾つかの実施態様では、非グラフェン性炭素に取り込むことができる非炭素元素が、水素、酸素、ケイ素、銅、及び鉄を含む。幾つかのさらなる実施態様では、非グラフェン性炭素系材料が、炭化水素を含んでなる。幾つかの実施態様では、炭素が、非グラフェン性炭素系材料における主要材料である。例えば、非グ

50

ラフェン性炭素系材料が、幾つかの実施態様では、少なくとも30%炭素、又は少なくとも40%炭素、又は少なくとも50%炭素、又は少なくとも60%炭素、又は少なくとも70%炭素、又は少なくとも80%炭素、又は少なくとも90%炭素、又は少なくとも95%炭素を含んでなる。幾つかの実施態様では、非グラフェン性炭素系材料が、30%~95%、又は40%~80%、又は50%~70%から選択された炭素の範囲を含んでなる。非グラフェン性炭素系材料における炭素の量は、公知の方法を使用して、好ましくは透過電子顕微鏡を使用するか、又はTEMが効果的ではない場合、他の類似の技術を使用して、原子百分率として測定する。

#### 【0027】

幾つかの実施態様では、非グラフェン性炭素系材料の表面移動度により、本願に記載される穿孔パラメーターで照射した場合、非グラフェン性炭素系材料が、穿孔プロセスにより最終的に穿孔が行われる様な表面移動度を有する。特定の意見に捕らわれたくはないが、孔形成は、光線により誘発されてグラフェンシートから炭素が除去され、非グラフェン性炭素により、孔区域に炭素が熱的に補充されることに関連すると考えられる。補充プロセスは、穿孔の際に系に入るエネルギー及び引き起こされる非グラフェン性炭素系材料の表面移動度によって異なる。孔の形成には、グラフェンの除去速度が、非グラフェン性炭素の孔充填速度より高い。これらの競合する速度は、非グラフェン性炭素フラックス（移動度〔粘度及び温度〕及び量）及びグラフェン除去速度（粒子質量、エネルギー、フラックス）によって異なる。

#### 【0028】

幾つかの実施態様では、非グラフェン性炭素系材料の揮発度が、グラフェン系材料のシートを500に4時間、真空中で又は不活性ガスを含む大気圧で、加熱することにより得られる揮発度より少ない。

#### 【0029】

グラフェン系の穿孔に使用するのに好適な穿孔技術は、イオン系穿孔方法及びUV-酸素系方法を含む。

#### 【0030】

イオン系穿孔方法は、グラフェン系材料をイオンの方向性供給源で照射する方法を包含する。幾つかのさらなる実施態様では、イオン供給源が、平行である。幾つかの実施態様では、イオン供給源が、ブロードビーム又はフラッドソースである。ブロードフィールド又はフラッドイオン供給源は、焦点に集めるイオン光線と比較して、著しく低下したイオンフラックスを与えることができる。グラフェン又は他の2次元材料の穿孔を誘発するイオン供給源は、一般的にイオンフラッドソース（ion flood source）とも呼ばれる、ブロードイオンフィールドを与えると考えられる。幾つかの実施態様では、イオンフラッドソースが、焦点を結ぶレンズを含まない。幾つかの実施態様では、イオン供給源が、大気圧未満、例えば $10^{-3} \sim 10^{-5}$  torr又は $10^{-4} \sim 10^{-6}$  torr、で操作する。幾つかの実施態様では、環境が、酸素（ $O_2$ ）、窒素（ $N_2$ ）又は二酸化炭素（ $CO_2$ ）のバックグラウンド量（例えば $10^{-5}$  torr）も含む。幾つかの実施態様では、イオンビームが、材料の層（複数可）表面に対して直角（入射角0度）であるか、又は入射角が0~45度、0~20度、0~15度又は0~10度でよい。幾つかのさらなる実施態様では、イオンへの暴露が、プラズマへの暴露を含まない。

#### 【0031】

幾つかの実施態様では、UV-酸素系穿孔方法は、グラフェン系材料が、紫外（UV）光及び酸素含有ガスに同時に暴露される方法を含む。オゾンは、酸素含有ガス、例えば酸素又は空気、のUV光への暴露により発生し、その場合、グラフェン系材料が酸素に暴露される。オゾンは、オゾン発生装置により供給してもよい。いくつかの実施形態では、UV-酸素系穿孔法は、グラフェン系材料を原子酸素に暴露することをさらに含む。好適なUV光の波長は、波長300nm未満又は150nm~300nmを含むが、これらに限定するものではない。幾つかの実施態様では、強度が、距離6mmで10~100mW/cm<sup>2</sup>、又は距離6mmで100~1000mW/cm<sup>2</sup>である。例えば、好適な光は、

10

20

30

40

50

水銀放電ランプ（例えば約185nm及び254nm）により放射される。幾つかの実施態様では、UV/オゾン洗浄が、室温又は室温を超える温度で行う。幾つかのさらなる実施態様では、UV/オゾン洗浄が、大気圧（例えば1気圧）又は真空下で行う。

#### 【0032】

穿孔は、本明細書に記載の通りの大きさにして、所与の応用のため、化学種（原子、分子、タンパク質、ウイルス、細胞、その他）の所望の選択的透過性を提供する。選択的透過性は、多孔性材料または穿孔した2次元材料が、他の化学種より容易にまたはより速く1つ以上の化学種の通過（または輸送）を可能にする傾向に関する。選択的透過性により、異なった通過又は輸送速度を示す化学種の分離が可能である。2次元材料では、選択的透過性は、開口部の寸法又はサイズ（例えば直径）及び化学種の相対的な有効サイズに10

#### 【0033】

幾つかの実施態様では、孔の特徴的なサイズが、0.3~10nm、1~10nm、5~10nm、5~20nm、10nm~50nm、50nm~100nm、50nm~150nm、100nm~200nm、又は100nm~500nmである。幾つかの実施態様では、平均細孔サイズが規定された範囲内である。幾つかの実施態様では、シート又は層における孔の70%~99%、80%~99%、85%~99%又は90~99%が20

#### 【0034】

細孔が意図的に形成されているナノ材料は、穿孔されたグラフェン、穿孔されたグラフェン系材料、穿孔された2次元材料、等と呼ばれる。穿孔されたグラフェン系材料は、非炭素原子が細孔の縁部に取り入れられている材料を含む。細孔の特色及び他の材料の特色は、サイズ、面積、ドメイン、周期性、変動係数、等との関連を含む様々な様式で特徴づけられる。例えば、細孔のサイズは、例えば図1及び図2に示す様に、透過電子顕微鏡により得るのが好ましい画像を利用する定量画像解析により、TEMが効果的ではない場合、走査電子顕微鏡等により、評価することができる。材料の存在及び非存在の境界は、細孔の輪郭を確認する。特に指定されない限り、サイズ測定を最小の寸法により特徴付けられる画像化した細孔の輪郭に対して、期待される化学種の形状フィッティングにより決定してもよい。例えば、いくつかの実施形態では、形状は円形または楕円形であり得る。円形状は、その径と同等の一定で最小寸法を示す。楕円形の幅はその最小寸法である。特に指定されない限り、これらの例における形状フィッティングの径および幅測定がサイズ測定を提供する。30

#### 【0035】

試験試料の各細孔サイズを測定して、試験試料内の細孔サイズの分布を決定する。他のパラメーター、例えば面積、ドメイン、周期性、変動係数、等も測定できる。大きなメンブランから複数の試験試料を採取し、結果の整合性がメンブラン全体を適切に特徴づけることを決定してもよい。その様な例では、試験試料でメンブランの性能を試験することにより、結果を確認することができる。例えば、メンブランを横切って特定の大きさの化学種の輸送を制限すべきであることを測定が示す場合、性能試験は試験化学種での検証を提供する。あるいは、細孔測定が調和的細孔径、面積、ドメイン、周期性、変動係数、その他を決定することの指標として性能試験を利用してもよい。40

#### 【0036】

幾つかの実施態様では、穿孔が、変動係数0.1~2により特徴づけられる分散を有する細孔の分布により特徴づけられる。孔のサイズ分布は、狭くてよく、例えば変動係数2未満に限られる。幾つかの実施態様では、孔の特徴的な寸法が、用途により選択される。円形状適合が関与する幾つかの実施態様では、各細孔の等価直径が、等式  $A = d^2 / 4$  から計算される。別の状況では、面積が形状適合の関数である。細孔面積を等価細孔直40

径の関数としてプロットすると、細孔サイズ分布が得られる。細孔サイズの変動係数は、ここでは細孔サイズの標準偏差と、試験試料を横切って測定した細孔サイズの平均との比として計算することができる。孔の平均面積は、試験試料を横切って測定した細孔の平均測定面積である。

#### 【0037】

幾つかの実施態様では、孔の面積の比と、シートの面積の比を使用して、孔の密度としてシートを特徴づけることができる。試験試料の面積を、試験試料にわたる平らな面積として取ることができる。追加シート表面の面積は、しわのために、他の非平面特徴として除外することができる。特性の記述は、表面にあるくずの様な特徴を除いて、孔の密度として、孔の面積と試験試料の比に基づいて行うことができる。特性の記述は、孔の面積と、シートの吊り下げられた面積の比に基づくことができる。他の試験と同様に、複数の試験試料を取り、試験にわたって整合性を確認してもよく、性能試験により検証することができる。孔の密度は、例えば  $\text{nm}^2$  分の  $2 (2 / \text{nm}^2 \sim \text{分の} 1 (1 / \mu\text{m}^2))$  でよい。

10

#### 【0038】

幾つかの実施態様では、穿孔された面積が、シート面積の  $0.1\%$  以上、 $1\%$  以上又は  $5\%$  以上、シート面積の  $10\%$  未満、シート面積の  $15\%$  未満、シート面積の  $0.1\% \sim 15\%$ 、シート面積の  $1\% \sim 15\%$ 、シート面積の  $5\% \sim 15\%$  又はシート面積の  $1\% \sim 10\%$  を含んでなる。幾つかのさらなる実施態様では、孔は、該グラフェン系材料のシートの面積の  $10\%$  を超えて、又は  $15\%$  を超えて配置される。マクロスケールシートは、巨視的であり、肉眼により観察できる。幾つかの実施態様では、シートの少なくとも一つの横方向寸法が  $1\text{cm}$  を超える、 $1\text{mm}$  を超える、又は  $5\text{mm}$  を超える。幾つかのさらなる実施態様では、シートは、グラフェンフレークの製造に使用される公知のプロセスで、グラフェンの剥離により得られるグラフェンフレークより大きい。例えば、シートは、約  $1\text{マイクロメートル}$  より大きい横方向寸法を有する。さらなる実施態様では、シートの横方向寸法が  $10\text{cm}$  未満である。幾つかの実施態様では、シートが、 $1\text{mm}$  より大きく、 $10\text{cm}$  未満の横方向寸法（例えば、シートの厚さに対して直角）を有する。グラフェン系材料の化学蒸着成長は、典型的には、炭素含有前駆物質材料、例えばメタン、及び成長基材の使用が関与する。幾つかの実施態様では、成長基材が金属成長基材である。幾つかの実施態様では、金属成長基材が、グリッド又はメッシュではない、実質的に連続的な金属の層である。グラフェン及びグラフェン系材料の成長と相容性がある金属成長基材には、遷移金属及びそれらの合金が挙げられる。幾つかの実施態様では、金属成長基材が、銅系又はニッケル系である。幾つかの実施態様では、金属成長基材が、銅又はニッケルである。幾つかの実施態様では、グラフェン系材料が、金属基材から、成長基材の溶解により取り出される。

20

30

#### 【0039】

好ましい実施態様は、下記の非限定的な例によりさらに理解される。

#### 【実施例】

#### 【0040】

図1は、調整処理後のグラフェン系材料を例示する透過電子顕微鏡画像である。

40

#### 【0041】

図2は、調整処理後のグラフェン系材料を示す別の透過電子顕微鏡画像である。

#### 【0042】

グラフェン系材料は、化学蒸着を使用して合成した。合成後、この材料を、銅成長基材上で、イオン線に暴露したが、イオンは、Xeイオンであり、 $500\text{V}$ 、 $80$  で、 $1.25 \times 10^{13}$  イオン/ $\text{cm}^2$  のフルエンスであった。次いで、グラフェン系材料をTEMグリッドに移し、吊り下げたまま、大気圧で大気ガスで、ここに記載する紫外UVパラメーターで  $120$  秒間処理を受けた。グラフェン系材料は、 $160$  で約6時間焼き付けてから、画像撮影した。図1及び図2で、ラベル10は、単層グラファイト区域を示し、ラベル20は、大部分非グラファイト性炭素系材料を示す。

50

## 【 0 0 4 3 】

開示は、開示された実施態様を参照して記載してあるが、当業者は、これらの記載が、開示を例示しているだけであることに容易に気が付く。開示の精神から離れることなく、様々な修正が可能であることが分かる。開示を修正して、これまで記載されていないが、開示の精神及び範囲に対応する、多くの変形、変更、代替案又は等価配置を取り入れることができる。さらに、開示の様々な実施態様が記載されているが、開示の特徴は、記載する実施態様の幾つかだけを含むことが理解される。従って、この開示は、先行する説明により制限されるものではない。

## 【 0 0 4 4 】

他に指示がない限り、記載又は例示する成分の各化学式又は組合せを使用して、実施態様を行うことができる。化合物の具体的な名称は、当業者が同じ化合物に異なった名称を付けることが知られているので、代表であることを意図している。化合物が、例えば化学式又は化学的名称で、その化合物の特定の異性体又は鏡像異性体が特定されない様に記載されている場合、その説明は、記載される化合物の各異性体及び鏡像異性体を個別に、又は組合せで含むことを意図している。当業者は、特別に例示されるもの以外の方法、装置要素、出発材料及び合成方法は、過度の実験に向かうことなく、実施態様の実行に使用できることを理解する。あらゆるその様な方法、装置要素、出発材料及び合成方法の全ての公知の機能的等価物は、実施態様に含まれることを意図している。明細書に範囲が与えられている時は常に、例えば温度範囲、時間範囲、組成物範囲、すべての中間体範囲及び準範囲、並びに与えられた範囲に含まれる個々の値は、開示に含まれることを意図している。マーカッシュ群又は他の群がここで使用される場合、その群の個々の構成員及びその群の可能な全ての組合せ及び準組合せは、開示に個別に含まれることを意図する。

10

20

## 【 0 0 4 5 】

本明細書で使用するとき、「含んでなる(備える)(comprising)」は、「含む(including)」、「含む(containing)」、または「により特徴付けられる(characterized by)」と同義であり、非排他的またはオープンエンドであり、追加の、記述していない要素または方法工程を排除しない。本明細書で使用するとき、「からなる(consisting of)」は、クレーム構成要件に規定されていないいずれもの要素、工程または成分を排除する。本明細書で使用するとき、「から本質的になる(consisting essentially of)」は、クレームの基本的および新規な特徴に実質的に影響しない材料または工程を排除しない。特に、組成物の構成要素の記載またはデバイスの要素の記載において、用語「含んでなる(備える)(comprising)」の本明細書中のいずれもの記述は、記述された構成要素または要素から本質的になるおよびからなるこれらの組成物および方法を包含すると理解される。本明細書中適切に例証として記載された本発明を、本明細書に特に開示されていないいずれもの要素または要素、限定または限定(複数)の非存在下で適切に実施することができる。

30

## 【 0 0 4 6 】

使用された用語および表現を、記載および非限定の用語として使用し、示され記載された特徴またはその部分のいずれもの均等物を除外するような用語および表現を使用する意図はないが、様々な修飾がクレームされた本発明の範囲内で可能であると認識される。従って、いくつかの実施形態は具体的に開示されているが、当業者は開示された本明細書中の概念の修飾および変化形を頼りにすることができ、このような修飾および変化形は附属のクレームにより規定された本発明の範囲内であると考えられることを理解するべきである。

40

## 【 0 0 4 7 】

概して、本明細書で使用する用語および言い回しは、その当技術分野で認識される意味を有し、当業者に公知の標準的教科書、ジャーナル文献および文脈により見出すことができる。前述の定義は、本発明との関連でその特定の使用を分類するために提供される。

## 【 0 0 4 8 】

50

本願を通して全ての参照文献、例えば発行された、又は公布された特許又は等価物を含む特許文書、特許出願出版物、及び非特許文献文書又は他の供給源試料、は、各参照文献が、少なくとも部分的に本願における開示と矛盾しない程度に、ここにその全文を参照により含める（例えば、部分的に矛盾する参照文献は、部分的に参照文献と矛盾する部分を除いて、参照文献として含める）。

【0049】

本明細書中に言及した全特許および出版物は、本発明が関係する当業者のレベルを示す。本明細書で引用した参考文献は、当技術分野の、場合によっては、その出願日の技術水準を示すためにその全文を参照することにより本明細書に組み入れられ、この情報は、必要に応じて、従来技術である具体的実施形態を除外（例えば、請求権を放棄）するために本明細書で使用することができるものとする。例えば、化合物がクレームされる場合、本明細書で開示された参考文献（特に、参照した特許文書）中で開示された特定の化合物を含めて従来技術で公知の化合物が請求項に含まれることを意図していないことを理解すべきである。

10

【図1】

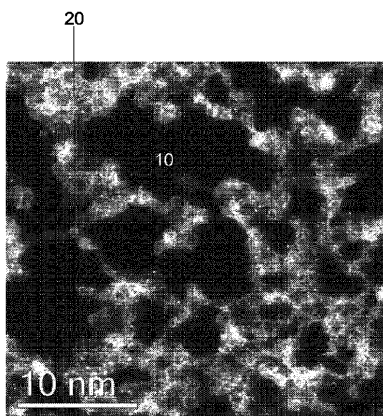


FIG. 1

【図2】

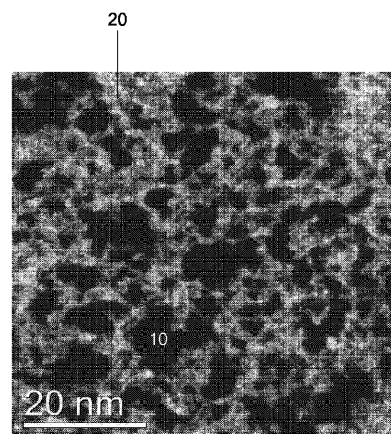


FIG. 2

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/US2016/027603</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C01B 31/04(2006.01)i, B01J 19/08(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, B82Y 30/00(2011.01)n, B82Y 40/00(2011.01)n, B01D 39/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B 31/04; H01M 8/02; B01D 67/00; B01J 19/08; B82B 1/00; B82Y 30/00; B82Y 40/00; B01D 39/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: graphene, single layer, sheet, chemical vapor deposition, CVD, pore size, density, perforation, amorphous carbon, ion bombardment, noble gas		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	O' HERN, SEAN C. et al., "Selective ionic transport through tunable subnanometer pores in single-layer graphene membranes", Nano Letters, 2014, Vol. 14, No. 3, pages 1234-1241, SI pages 1-20 See abstract; pages 1235-1239; figures 1-4(d); SI page 10; and table S4	1-16, 30, 31
A	DONG, XIAOCHEN et al., "Growth of large-sized graphene thin-films by liquid precursor-based chemical vapor deposition under atmospheric pressure", Carbon, 2011, Vol. 49, No. 11, pages 3672-3678 See abstract; and page 3675, lines 1-13.	1-16, 30, 31
A	SUN, ZHENGZONG et al., "Growth of graphene from solid carbon sources", Nature, 2010, Vol. 468, No. 7323, pages 549-552 See abstract; and pages 549-551.	1-16, 30, 31
A	NANDAMURI, G. et al., "Chemical vapor deposition of graphene films", Nanotechnology, 2010, Vol. 21, No. 14, pages 1-4 See abstract; and pages 1 and 2.	1-16, 30, 31
A	US 2015-0196879 A1 (HELMHOLTZ-ZENTRUM DRESDEN-ROSSENDORF E.V. et al.) 16 July 2015 See abstract; and paragraphs [0011]-[0024].	1-16, 30, 31
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 22 July 2016 (22.07.2016)		Date of mailing of the international search report <b>22 July 2016 (22.07.2016)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongse-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer CHO, Han Sol Telephone No. +82-42-481-5580

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
**PCT/US2016/027603****Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: 24  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
Claim 24 refers to one of claims which are not drafted in accordance with PCT Rule 6.4(a).
  
3.  Claims Nos.: 17-23, 25-29  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/US2016/027603**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2015-0196879 A1	16/07/2015	CN 104640618 A EP 2866923 A1 WO 2014-001522 A1	20/05/2015 06/05/2015 03/01/2014

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100126099

弁理士 反町 洋

(72)発明者 ジェイコブ、エル・スウェット

アメリカ合衆国メリーランド州、ベセスダ、ロックレッジ、ドライブ、6801

(72)発明者 ピーター、ブイ・ベッドワース

アメリカ合衆国メリーランド州、ベセスダ、ロックレッジ、ドライブ、6801

(72)発明者 スコット、イー・ハイゼ

アメリカ合衆国メリーランド州、ベセスダ、ロックレッジ、ドライブ、6801

(72)発明者 スティーブン、ダブリュ・シントン

アメリカ合衆国メリーランド州、ベセスダ、ロックレッジ、ドライブ、6801

(72)発明者 サラ、エム・サイモン

アメリカ合衆国メリーランド州、ベセスダ、ロックレッジ、ドライブ、6801

Fターム(参考) 4G077 AA03 BA02

4G146 AA01 AA19 AB07 AC03A AC04A AC27A AD01 AD19 AD21 AD26

BC09 CB08 CB11 CB14 CB16