

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203971 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 5/18 (2006.01) B32B 9/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/011525

(22) 国際出願日: 2024年3月23日(23.03.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-047649 2023年3月24日(24.03.2023) JP

(72) 発明者; および

(71) 出願人: 渡辺 剛志 (WATANABE Takeshi) [JP/JP]; 〒2525258 神奈川県相模原市中央区淵野辺5丁目10番1号 青山学院大学相模原キャンパス内 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 黄 晋二 (KOH Shinji); 〒2525258 神奈川県相模原市中央区淵野辺5丁目10番1号 青山学院大学相模原キャンパス内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 松崎 隆 (MATSUZAKI Takashi); 〒1000014 東京都千代田区永田町2丁目17番17号アイオス永田町318 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

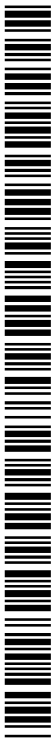
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LAMINATE COMPRISING TWO-DIMENSIONAL LAYERED SUBSTANCE AND POROUS FILM, METHOD FOR TRANSFERRING LAMINATE, AND METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATE

(54) 発明の名称: 二次元層状物質および多孔質膜を含む積層体、積層体の転写方法、および、積層体の製造方法

(57) Abstract: [Problem] The present invention addresses the problem of providing: a method whereby it is possible to easily transfer a high-quality two-dimensional layered substance to a desired substrate without requiring floating on the surface of water and without causing damage during the transfer process; and a laminate that is used in the method. [Solution] The present invention provides a laminate comprising a two-dimensional layered substance and a porous film laminated on the two-dimensional layered substance, the laminate being capable of self-support while maintaining a planar structure in the atmosphere.

(57) 要約: 課題: 本発明の課題は、水面に浮かべる必要なく、かつ、転写プロセスにおいてダメージが生じることなく簡単に高品質な二次元層状物質を所望の基板に転写できる方法、および、それに用いる積層体の提供にある。解決手段: 本発明は、二次元層状物質と二次元層状物質上に積層した多孔質膜とからなる積層体であって、大気中において平面構造を維持したまま自立可能な積層体を提供する。



WO 2024/203971 A1

明 細 書

発明の名称：

二次元層状物質および多孔質膜を含む積層体、積層体の転写方法、および、積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、微細孔を有する多孔質膜が積層されたグラフェン膜を含む積層体、当該積層体の転写方法、および、当該積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] グラフェンは光学的透明性と高い電気伝導性など優れた特性を有するため、透明導電膜等への応用が期待されている。グラフェンの作製法には様々な手法があるが、高品質のグラフェン膜を大面積で作製可能な化学気相成長法（CVD）が応用する上で有用な方法である。グラフェンのCVD成長では、炭素源であるメタンなどのガスを原料にして、銅などの触媒金属基板上にグラフェンを成膜する。このグラフェンを透明導電膜や様々なデバイスに応用するためには、触媒金属基板から所望の基板に転写する必要がある。グラフェンは原子一層の厚みのシート材料であり、単独では自立できない。そのため、グラフェンを転写するには触媒金属上にグラフェンが存在する状態で所望の基板と接着させるか、一度ポリマーなどをグラフェン上に塗るなど転写支持膜を利用する方法がある。どちらの方法においても金属触媒基板の剥離または溶解のプロセスが必要となる。この転写プロセスの必要性が、グラフェンの産業応用を妨げている理由の1つといえる。煩雑さの問題に加えて、グラフェンに破れなどの損傷やポリマー残渣などが生じやすいといった問題がある。

[0003] 典型的なCVDグラフェンの転写では、ポリメチルメタクリレート（PMMA）が転写支持膜として利用される。この方法では、PMMA溶液をスピンコートするなどして、金属触媒（銅）上のグラフェンの上に、PMMA膜を形成し、その後、銅のエッチング液にPMMAとグラフェンと銅の積層体

を浮かべる。このとき、銅側がエッチング液と接するようにしてエッチング液に浮かべて銅をエッチングする。銅がすべてエッチングされた後に、残ったPMMA／グラフェンの積層体を純水のプールに移して浮かべる。必要に応じて、この純水プールへの移送を繰り返してグラフェンを洗浄する。その後、純水に浮かべたPMMAとグラフェンの積層体を所望の基板ですくいあげる。これを乾燥後、アセトンなどの溶剤を用いて積層体の最表面に存在するPMMAを溶解し除去することで、所望の基板上へのグラフェンの転写が完了する。なお、水面に浮かべたPMMAとグラフェンとからなる積層体を所望の基板ですくい上げずに、ピンセット等を用いて水面から直接積層体を引き上げようとする、PMMA膜内部の応力や水の表面張力が作用し、積層体がしわだらけとなりグラフェンにダメージが生じてしまう。すなわち銅基板を取り除いた後のPMMA膜を転写支持膜とするグラフェンは、所望の基板への転写プロセス前および転写プロセス中において水面に浮かべている必要があり、大気中において自立することができない。このように上記転写プロセスにおける純水に浮かべるプロセスの存在が、グラフェンの製造における量産性や再現性を低下させている主な原因の一つであった。

[0004] 先行研究として、より簡便な転写プロセスや、より簡便にグラフェンの転写を可能とする積層構造が提案されている。

例えば、非特許文献1は市販のラミネーターとポリビニルアルコール（PVA）フィルムを利用したグラフェンの転写法を報告している。この方法では、CVD法により銅箔上に作製したグラフェンとPVAフィルムを重ねて、ラミネーターに通すことでグラフェンとPVAフィルムを圧着させ、その後、銅箔からPVAフィルムを機械的に剥離するとグラフェンも一緒に銅箔から剥離される。このグラフェンとPVAの積層体を所望の基板（文献ではSiO₂/Si基板）に重ねてラミネーターに通すことで、グラフェンを転写する。その後、PVAフィルムを熱水で溶解させて除去する方法である。この方法は水面に浮かべた積層体をすくい取る工程は含まないが、銅とグラフェンを機械的に剥離するためグラフェンへのダメージを避けることが困難で

ある。他の手法としては、電気化学転写と機能性テープを利用した手法が提案されている。非特許文献2では、ポリオレフィン上にUV感応接着物質がコートされたUVテープを銅上のグラフェンと接触させ、UVを照射することで、UVテープとグラフェンと銅箔とからなる積層体を作製している。電気化学転写法によりUVテープ／グラフェン積層体を銅箔から剥離することで、水に浮かべることなく転写することが可能な積層体を作製している。この積層体を所望の基板に貼り付けて90℃に加熱するとテープがグラフェンから剥離し、転写が完了する。この転写手法は支持材の溶解を伴わない転写方法であり、支持材であるUVテープをグラフェン膜から剥離するプロセスは、機械的な剥離法の一つといえる。

[0005] このように、従来のグラフェンの転写方法は水に浮かべるプロセスを必須とするものであるか、または、グラフェンへのダメージが入りやすい機械的剥離法を利用したもの、もしくは、グラフェンに転写材の残渣が残ってしまうものであった。よって、水面に浮かべる必要なく、かつ、ダメージが生じることなく簡単に高品質なCVDグラフェンを所望の基板に転写できる方法が求められていた。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1：A. Shivayogimath et al., “Do-It-Yourself Transfer of Large-Area Graphene Using an Office Laminator and Water,” *Chemistry Materials*, 31, pp. 2328-2336 (2019)

非特許文献2：M. Nakatani et al., “Ready-to-transfer two-dimensional materials using tunable adhesive force tapes,” *Nature Electronics*, 7, 119-130

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、水面に浮かべる必要なく、かつ、転写プロセスにおいて

ダメージが生じることなく簡単に高品質なグラフェンなどの二次元層状物質を所望の基板に転写できる方法、および、それに用いる積層体の提供にある。

課題を解決するための手段

[0008] 上述の通り、例えばPMMA膜を転写支持材としたPMMA膜とグラフェン膜とからなる積層体を水面に浮かべている状態から大気中にピンセットなどでつまみ上げるとグラフェンに不可逆な変形が生じる。またその他従来の転写プロセスにおいて生じるグラフェンへのダメージは、機械的剥離法における局所的な外力の集中や、転写支持材内部の応力（引張応力）が主な原因である。転写支持材となるポリマーを金属触媒上のグラフェン膜にキャストした後に溶媒が蒸発しポリマー体積の収縮が生じると、転写支持材の片側表面がグラフェン／銅箔に拘束されているため転写支持材には引張応力が生じることになる。また溶着などのために加熱プロセスが入ることでもポリマーの変形が生じ、グラフェンとの接触箇所に変形が生じればグラフェンにダメージが入る一因となる。この転写支持膜の引張応力は、転写支持材を拘束している基板（グラフェン／銅箔）に対しては圧縮の力を与える。つまりグラフェン／銅箔には圧縮応力が生じていることになる。銅をエッチング後の、転写支持材とグラフェン膜とからなる積層体では、大気中では原子1層分の厚みのグラフェン以外に転写支持膜の変形を拘束するものがなくなるため、グラフェンは大きな圧縮応力を受けることとなるため、簡単にしわくちゃになると考えられる。従来の方法では、積層体に応力が生じているが、積層体の平面構造を維持させるために水と空気の界面を利用しているといえる。すなわちPMMA／グラフェンが疎水性であることや水の大きな表面張力が、転写支持膜の収縮しようとする力に対抗していると考えられる。

[0009] 従来のPMMA転写法で必要となる水面に浮かばせるプロセスを回避するには、転写支持材とグラフェンとからなる積層構造体が大気中で自立し、不可逆な変形が生じないものであればよい。またその積層構造体の状態でグラフェンに破れがほとんどないこと、また最終的に転写支持材を除去する過程

においてもグラフェンにダメージが入らないことが必要となる。

[0010] 本発明者らは上記課題の解決のため、多孔質膜とグラフェンとからなる積層体の作製を試みた。その結果驚くべきことに、触媒金属の銅箔をエッチング後の積層体は大気中で平面構造を維持したまま自立可能であり、かつ、当該積層体中のグラフェンには破れが極端に少なかった。さらにこの積層体を所望の基板に貼り付けた後に多孔質膜を溶解することで、水面に浮かべる工程なしに、所望の基板へのダメージの少ない高品質なグラフェンの転写が可能であった。

本発明は上記知見に基づき完成された発明であり、以下の態様を含む：

[0011] 本発明の一態様は、

〔1〕二次元層状物質と前記二次元層状物質上に積層した多孔質膜とからなる積層体であって、

大気中において平面構造を維持したまま自立可能な、積層体に関する。

ここで、本発明の積層体は一実施の形態において、

〔2〕上記〔1〕に記載の積層体であって、

乾燥した状態にあることを特徴とする。

また本発明の積層体は一実施の形態において、

〔3〕上記〔1〕または〔2〕に記載の積層体であって、

前記多孔質膜が平均孔径20nm以上の細孔を有することを特徴とする。

また本発明の積層体は一実施の形態において、

〔4〕上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の積層体であって、

多孔質膜の膜表面に対する孔の面積比が20%以上であることを特徴とする。

また本発明の積層体は一実施の形態において、

〔5〕上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の積層体であって、

前記多孔質膜の膜厚が100nm以上であることを特徴とする。

また本発明の積層体は一実施の形態において、

〔6〕上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の積層体であって、

前記多孔質膜が、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ポリエーテルスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、再生セルロース、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、酸化アルミニウム、グラスファイバー、石英ファイバー、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、および、セラミックからなる群より選択される材料からなる膜または前記群より選択される2種類以上の材料からなる混合膜である、積層体。

また本発明の積層体は一実施の形態において、

〔7〕上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の積層体であって、

前記多孔質膜が、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、および、ポリメチルメタクリレートからなる群より選択される材料からなる膜または前記群より選択される2種類以上の材料からなる混合膜であることを特徴とする。

[0012] また本発明は別の態様において、

〔8〕上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の積層体を所望の基板に転写する方法であって、

(a) 前記積層体の二次元層状物質側を前記所望の基板の所望の位置に接着する工

を含む、転写方法に関する。

ここで本発明の転写方法は一実施の形態において、

〔9〕上記〔8〕に記載の転写方法であって、

前記工程(a)の後、

(b) 前記積層体の多孔質膜を、溶剤を用いて取り除く工程をさらに含むことを特徴とする。

また本発明は別の態様において、

〔10〕上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の積層体を製造する方法であって、

(i) 金属触媒基板上にCVD法により二次元層状物質を形成する工程と

(i i) 二次元層状物質上に多孔質膜をさらに形成して積層体を作製する工程と

(i i i) 前記金属触媒基板をエッチングにより除去する工程とを含む、

積層体の製造方法に関する。

ここで本発明の積層体の製造方法は一実施の形態において、

〔 1 1 〕 上記〔 1 0 〕に記載の積層体の製造方法であって、

前記工程 (i i) における前記二次元層状物質上への多孔質膜の形成が相転換法により行われることを特徴とする。

また本発明の積層体の製造方法は一実施の形態において、

〔 1 2 〕 上記〔 1 0 〕または〔 1 1 〕に記載の積層体の製造方法であって、

前記工程 (i i) において、多孔質膜の形成に用いるポリマーを溶解する溶媒が、前記ポリマーに対する良溶媒と貧溶媒とを含む混合溶媒であることを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明の積層体によれば、水面に浮かべる必要なく、かつ、転写プロセスにおいてダメージが生じることなく簡単に高品質な二次元層状物質を所望の基板に転写できる。また本発明の積層体は大気中に自立可能なため、保管や移送を簡便に行うことができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図 1 は本発明に係る積層体の一実施の形態を示す模式図である。積層体は多孔質膜と二次元層状物質とからなる。

[図2A]図 2 A は本発明に係る積層体の転写方法の一実施の形態におけるスキームを示す。図 2 A は、メンブレン上に積載した積層体（多孔質膜／二次元層状物質）に対し、積層体上に基板 1 1 を被せて基板 1 1 に積層体 1 を転写する方法を示す。

[図2B]図 2 B は本発明に係る積層体の転写方法の一実施の形態におけるスキームを示す。図 2 B はメンブレン上に積載した積層体を基板上に転写する方

法を示す。

[図2C]図2Cは本発明に係る積層体の転写方法の一実施の形態におけるスキームを示す。図2Cは、メンブレンを用いずに直接基板上に積層体を転写する方法を示す。

[図2D]図2Dはアセトンの蒸気を積層体に曝露して多孔質膜を溶解除去する概要図を示す。

[図3A]図3Aは本発明に係る積層体の製造方法の一実施の形態におけるスキームを示す。

[図3B]図3Bは従来のPMMAを転写支持膜として用いるグラフェン電極の製造スキームを示す。

[図4]図4は下記実施例1で作製した多孔質膜／グラフェン積層体の多孔質膜表面のSEM画像を示す。

[図5]図5は下記実施例1で作製した多孔質膜／グラフェン積層体の多孔質膜表面に存在する孔の孔径に関するヒストグラムを示す。

[図6]図6は下記実施例1で作製した多孔質膜／グラフェン積層体の多孔質膜表面に存在する孔の孔径に関するヒストグラムを示す。

[図7]図7(a)は下記実施例3で行った、PMMA膜／グラフェン膜積層体をメンブレン上に掬い取り乾燥させた状態を撮影した画像を示す。一方、図7(b)はセルロース混合エステル／グラフェン膜積層体をメンブレン上に掬い取り乾燥させた状態を撮影した画像を示す。

[図8]図8は下記実施例5で作製したセルロース混合エステル膜表面のSEM像を示す。図8(a)はアセトン溶媒を用いて作製したセルロース混合エステル膜表面のSEM像であり、図8(b)はアセトン／ホルムアミド混合溶媒を用いて作製したセルロース混合エステル膜表面のSEM像を示す。

[図9]図9は下記実施例5においてキャスト法により作製した6種類の多孔質膜／グラフェン積層体の多孔質膜表面のSEM画像を示す。図18(a)～(f)におけるセルロース混合エステル溶液の濃度と超純水への浸漬の有無の条件は以下のとおり：(a) 4質量%・浸漬なし、(b)は4質量%・

浸漬あり (c) 8 質量%・浸漬なし、(d) 8 質量%・浸漬あり (e) 12 質量%・浸漬なし (f) 12 質量%・浸漬あり。

[図10]図10(a)は下記実施例5で作製した多孔質セルロース混合エステル膜／グラフェン膜／石英基板積層体のラマンスペクトルを示す。図10(b)は、多孔質セルロース混合エステル膜を取り除いた石英ガラス基板上のグラフェン膜のラマンスペクトルを示す。

[図11]図11は下記実施例6で作製した多孔質セルロース混合エステル膜／グラフェン膜／銅箔からなる積層体におけるセルロース混合エステル膜のSEM画像を示す。図11(a)は積層体中のセルロース混合エステル膜作製時のアプリケーションのギャップ高さが25 μm のもののSEM画像を示す。また図11(b)～(d)はそれぞれ、積層体中のセルロース混合エステル膜作製時のアプリケーションのギャップ高さが50 μm 、75 μm 、100 μm のもののSEM画像を示す。

[図12]図12は下記実施例7で作製したセルロース混合エステル膜であって、アプリケーションのギャップ高さを300 μm として作製したセルロース混合エステル膜を撮影した画像を示す。

[図13]図13は下記実施例7で作製したセルロース混合エステル膜（アプリケーションのギャップ高さ100 μm 、200 μm 、または、300 μm にて作製）をスライドガラスに転写した状態を撮影した画像を示す。

[図14]図14は下記実施例7で作製した銅箔上に成長させたグラフェンの上に形成したセルロース混合エステル膜（アプリケーションのギャップ高さ100 μm 、200 μm 、または、300 μm にて作製）を撮影した画像を示す。

[図15]図15は下記実施例8で作製した積層体であって、6種類の多孔質膜のいずれかを銅箔／グラフェン膜上に形成した際の積層体を撮影した画像を示す。

[図16]図16は下記実施例8で作製した積層体であって、酢酸セルロース膜、ニトロセルロース膜、または、セルロース混合エステル膜を銅箔／グラフ

エン膜上に形成した際の多孔質膜表面のSEM像を示す。

[図17]図17は下記実施例8で作製した積層体であって、PMMA膜、PVDF膜、または、PES膜を銅箔／グラフェン膜上に形成した際の多孔質膜表面のSEM像を示す。

[図18]図18は下記実施例9で作製した多孔質膜／グラフェン膜／石英基板積層体を撮影した画像を示す。

[図19]図19は下記実施例10で行った積層体の製造方法において、エッチング液から積層体を回収する作業を撮影した画像を示す。図19左図は積層体をメンブレンフィルターを用いて回収する工程であって、エッチング液面に浮かんでいる積層体の支持膜側にメンブレンを接触させ積層体を引き上げる工程を示す。図19中央図はメンブレンフィルターに付着している積層体を水槽に浸けて洗浄する工程を示す。図19右図はメンブレンフィルター上で積層体を乾燥させる（グラフェン面が上側）工程を示す。

[図20]図20は下記実施例10で作製した多孔質膜／グラフェン膜積層体であって、メンブレンフィルター上に静置した積層体を撮影した画像を示す。多孔質膜としてCN、MCE、PMMA、PVDF、PESを用いた。

[図21]図21は下記実施例10で作製した多孔質膜／グラフェン膜積層体のグラフェン表面のSEM像を示す。多孔質膜としてCN、MCE、PMMA、PVDF、PESを用いた。

[図22]図22は下記実施例11で行ったグラフェン／多孔質膜自立積層体の石英ガラスに転写した際の各工程を撮影した画像を示す。図20（1）は、メンブレンフィルター上に置いたグラフェン／多孔質膜自立積層体を示す。図22（2）および（3）は多孔質膜の下に敷かれたメンブレンフィルターを純水で湿らせた状態を示す。図22（4）は積層体のグラフェン膜上に純水を滴下した状態を示す。図22（5）および（6）は、積層体上に4つ角に金／クロム（5mm×5mm）が蒸着された20mm×20mmの石英基板を重ねた状態を示す。

[図23]図23は下記実施例11で作製した石英基板上のグラフェン膜のラマ

ンスペクトルを示すグラフである。

[図24]図 2 4 は下記実施例 1 1 で作製した石英基板上のグラフェン膜のラマン分光測定時の光学顕微鏡画像を示す

[図25]図 2 5 は下記実施例 1 2 で作製した SiO_2/Si 基板上の単層グラフェン膜を撮影した画像を示す。

[図26]図 2 6 は下記実施例 1 2 で行った転写プロセスにおける各工程を撮影した画像を示す。

[図27]図 2 7 は下記実施例 1 3 で測定した水／グリセリン溶液中の P V D F /グラフェン／石英基板積層体の透過率スペクトルを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の一態様は、二次元層状物質と前記二次元層状物質上に積層した多孔質膜とからなる積層体であって、大気中において平面性を維持したまま自立可能な積層体を提供する。

本態様に係る積層体の一実施の形態を図 1 に示す。図 1 に示すように、積層体 1 は、二次元層状物質 2 と多孔質膜 3 とから構成される。

本発明の積層体を構成する多孔質膜は膜内部の孔が均一に分布しているため、内部応力が局所的に集中せずに均等に分散される。内部応力が内部の空間によって分散されることで応力が緩和され、積層体の構造全体の安定性が向上する。また外部からの圧力に対しても孔が変形することで応力が分散されるため、多孔質膜自体が変形にも強い構造である。本発明の積層体においては転写支持膜として多孔質膜を利用するものである。

また本発明の積層体に用いることのできるセルロース混合エステル膜やニトロセルロースなどの多孔質膜は、アセトンなどの溶媒に良く溶解するため、ポリマー残渣の極めて少ない転写膜を得ることが可能となる。また、転写支持材が多孔質膜であるため、転写支持材を溶解する過程で溶媒が転写支持材に容易に浸透することができ、転写支持材を迅速かつ二次元層状物質上からほぼ完全に除去することが可能となる。

[0016] 本明細書において二次元層状物質とは、原子単位の薄い層を形成すること

が可能な物質をいう。そのような二次元層状物質としては、以下に限定されないが、グラフェン、ドーパされたグラフェン、酸化グラフェン、水素化グラフェン、フッ化グラフェン、六角硼窒化物、モリブデン硫化物、酸化バナジウム、シリコン、共有結合性有機構造体、層状遷移金属ダイカルコゲナイド（例えば、 MoS_2 、 TiS_2 など）、二次元酸化物（例えば、酸化グラフェン、 NiO_2 など）、層状のグループIVおよびグループIII-金属カルコゲナイド（例えば、 SnS 、 PbS 、 GeS など）、シリセン、ゲルマネン、およびグループIV元素とグループIII-V元素の層状二元化合物（例えば、 SiC 、 GeC 、 SiGe ）などを挙げることができる。

[0017] 二次元層状物質は単層であっても複数の層より形成されていても良い。複数層の二次元層状物質を透明導電膜として利用する場合に光透過性の観点から2〜3層からなることが好ましいがこれに限定されない。

[0018] また二次元層状物質は連続膜であることが好ましい。連続膜とは膜に孔や破れがなく膜を構成する成分が連続的に連なっている状態にある膜をいう。二次元層状物質が連続膜であることにより均一な表面を有し、シート抵抗を低くできるため好ましい。

本明細書において二次元層状物質が連続膜であるとは、積層体中の二次元層状物質が多孔質膜表面に連続膜として形成および接着していることを意味する。二次元層状物質がパターンとして多孔質膜表面に転写されている場合には、当該パターンを構成する各二次元層状物質が連続膜として多孔質膜表面に接着している。本発明の積層体は、連続膜である二次元層状物質を所望の基板へ連続膜として転写可能なものである。

二次元層状物質が連続膜であるとは、多孔質膜表面の特定の領域（たとえば多孔質膜表面全体またはその一部）に二次元層状物質を転写した際に、当該特定の領域における二次元層状物質の被覆率が95%以上であることをいう。好ましい実施の形態において二次元層状物質の被覆率は96%以上、97%以上、98%以上、99%以上、または、99.5%以上である。

被覆率の測定方法としては、二次元層状物質／多孔質膜からなる積層体を

S i O₂/S i 基板上に転写し、多孔質膜を除去した後、二次元層状物質の光学顕微鏡像を撮影し、単層部分の色の割合から算出する方法に加えてラマンマッピングを組み合わせて測定することができる。

[0019] 本明細書において二次元層状物質が単層であるというとき、多層の二次元層状物質を一部に含むが、実質的に二次元層状物質が単層で形成されているものを含む。実質的に二次元層状物質が単層で形成されているとは、例えば、二次元層状物質上の多層の二次元層状物質被膜面積が15%以下、10%以下、5%以下、3%以下であるものをいう。二次元層状物質上の多層の二次元層状物質被膜面積が3%以下であるというとき、二次元層状物質内の単層の二次元層状物質による被膜率は97%以上である。

[0020] 好ましい実施の形態において、二次元層状物質はグラフェンである。二次元層状物質がグラフェンである場合、グラフェン膜は、グラフェンの炭素原子を窒素やホウ素などで置換することや分子吸着を用いてドーピングされていても良い。多層グラフェン膜においては、層間に金属塩化物等がインターカレーションされていても良い。

[0021] 二次元層状物質やグラフェン膜の形成方法は当業者に公知であり（例えばT. Watanabe et al., “Single-layer graphene as a transparent electrode for electrogenerated chemiluminescence biosensing”, *Electrochemistry Communications*, 138, 107290 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.1>（参考文献1）参照）、例えば化学気相成長法（CVD）により形成することが好ましい。なお積層体1が機能する限りにおいて公知の機械的剥離法、化学的剥離法、SiC熱分解法、酸化グラフェンの還元法などで形成したグラフェン膜を用いることもできる。

[0022] 多孔質膜3は、二次元層状物質2の第一の表面上に積層している。多孔質膜3は、二次元層状物質2の表面全体を覆うように積層していても良いし、表面の一部を覆うように積層していても良い。多孔質膜3は、金属触媒基板上に成長させた二次元層状物質を、所望の基板へ転写するために金属触媒基板をエッチングにより除去した後、二次元層状物質を大気中において形状

を保持できるように支持できるものであることが好ましい。

[0023] 多孔質膜3の膜厚は100nm以上とすることが好ましい。膜厚が100nmより薄いとCVD法により形成した二次元層状物質の支持力が不十分となり転写時に破れが生じる可能性が高くなる。好ましい実施の形態において、多孔質膜3の膜厚下限は100nm以上であり、より好ましい実施の形態において、1 μ m以上である。さらに好ましい実施形態は5 μ m以上である。また好ましい実施の形態において、多孔質膜3の膜厚上限は300 μ m以下であり、より好ましい実施の形態において100 μ m以下である。膜が厚くなると多孔質構造であっても、支持材の残留応力が大きくなり、転写後の二次元層状物質の質が損なわれる。

[0024] 本発明に用いることのできる多孔質膜3としては、以下に限定されないが、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ポリエーテルスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、再生セルロース、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、酸化アルミニウム、グラスファイバー、石英ファイバー、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、および、セラミックからなる群より選択される材料からなる膜または前記群より選択される2種類以上の材料からなる混合膜などを挙げることができる。溶剤に溶けやすい多孔質膜という観点からは、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、および、ポリメチルメタクリレートからなる群より選択される材料からなる膜または前記群より選択される2種類以上の材料からなる混合膜などを挙げることができる。さらに多孔質膜3は2種類以上の多孔質膜の積層物であってもよい。

2種類以上の材料からなる混合膜としては、酢酸セルロースとニトロセルロースの混合物であるセルロース混合エステルを好適に挙げることができる。例えば、酢酸セルロースとニトロセルロースとの混合膜を用いる場合、多孔質膜の形成に用いる酢酸セルロースとニトロセルロースとを含む混合溶液における重量比は1:1~1:3の範囲とすることが好ましく、特に1:2

以上がより好ましい。多孔質膜3として好ましくは、ニトロセルロース、酢酸セルロース、セルロース混合エステルを挙げることができる。

[0025] 積層体を所望の基板上へ転写した後、多孔質膜は溶剤で溶かすことができる。よって好ましい実施の形態において、多孔質膜は溶剤に溶けやすい材料からなる膜であり、そのような多孔質膜としては例えば、ニトロセルロース、酢酸セルロース、セルロース混合エステル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンを挙げることができる。溶剤に溶けやすい多孔質膜を用いることで、転写後の二次元層状物質から多孔質膜を取り除く際の二次元層状物質へのダメージを抑えることができ、また二次元層状物質膜上に多孔質膜の残渣が残らない点において好ましい。

[0026] 以下に限定されないが、多孔質膜3の平均孔径は20nm~20 μ mとすることが好ましい。20nm未満となると応力緩和機能が低下することとなり好ましくない。20 μ mを超えると多孔質膜の密度が低くなり二次元層状物質を転写する際の支持力が弱くなり膜の破れが多くなると考えられ、好ましくない。好ましい実施の形態において、多孔質膜3の平均孔径は200nm~10 μ mである。多孔質膜3の平均孔径とは、多孔質膜表面上に存在する細孔の孔径の平均値とする。細孔の孔径の平均値は、例えば、多孔質膜の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)等により観察し、無作為に選択した数百程度(例えば、300個)の孔の面積をそれぞれ測定する。各孔の面積から、孔が円であったと仮定したときの直径を孔径としてそれぞれ算出し、それらの平均値を、表面平均孔径とすることができる。

[0027] 以下に限定されないが、多孔質膜3は二次元層状物質と多孔質膜との界面の面積に対する孔の面積比が20%以上であることが好ましい。二次元層状物質と多孔質膜との界面の面積に対する孔の面積比が20%未満となると応力緩和機能が低下し二次元層状物質へのダメージが入りやすくなり好ましくない。二次元層状物質と多孔質膜との界面の面積に対する孔の面積比の上限は、多孔質膜3が二次元層状物質2を転写支持膜としての機能を果たす限り制限されないが、例えば80%以下とすることができる。好ましい実施の形

態において二次元層状物質と多孔質膜との界面の面積に対する孔の面積比は25%以上であり、より好ましい実施の形態において膜表面に対する孔の面積比は30%以上である。多孔質膜3の二次元層状物質と多孔質膜との界面の面積に対する孔の面積比とは、多孔質膜における一つの表面の幾何学的面積に対する当該表面上に存在する全ての細孔の面積の合計値の比を指す。当業者であれば二次元層状物質の細孔の面積を公知の手法で測定することができる。例えば二次元層状物質がグラフェンである場合、細孔の面積は、グラフェン側からグラフェン膜／多孔質膜界面の多孔質膜の構造をSEM等を用いて観察することで測定する。

[0028] 一実施の形態において、二次元層状物質が単層グラフェンの連続膜の場合、本発明に係る積層体において単層グラフェン膜の電気抵抗は $500\ \Omega/\text{sq}$ 以下とすることができる。より好ましい実施の形態において単層グラフェン膜の電気抵抗は $400\ \Omega/\text{sq}$ 以下、 $300\ \Omega/\text{sq}$ 以下である。さらに好ましい実施の形態において単層グラフェン膜の電気抵抗は $200\ \Omega/\text{sq}$ 以下である。シート抵抗は、比抵抗／膜厚で定義される実質的な導電膜としての電気抵抗である。積層体の電気抵抗はvan der Pauw法により測定することができる。

[0029] 本発明の別の態様は、上記の積層体を所望の基板に転写する方法を提供する。当該転写方法は、以下の工程を含む：

(a) 積層体の二次元層状物質側を所望の基板の所望の位置に接着する工程
本発明の転写方法によれば、二次元層状物質を水面に浮かべる必要がなく、所望の基板の所望の位置に二次元層状物質を容易に転写することができる。

[0030] 本発明の転写方法は、(a) 積層体の二次元層状物質側を所望の基板の所望の位置に接着する工程を含む。

「所望の基板」としては、二次元層状物質が接着でき、多孔質膜を溶解する溶剤に耐性を有するものである限り限定されない。そのような基板としては、透明絶縁基板、 SiO_2/Si 基板などを挙げることができる。また基板

が有する形状は平面に限定されず、基板は曲面を有していても良い。また本発明の転写方法は転写の工程において積層体を水面に浮かべる必要がないため、基板は窓ガラスのように建築物などに固定されている（例えば垂直方向に固定されている）ものでも良い。

[0031] 本発明に用いることのできる透明絶縁基板としては、以下に限定されないが、石英、ガラス、その他の透明ガラス材、サファイアガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ナイロン類、ポリ塩化ビニル、ポリイミド等を挙げることができる。

[0032] また「所望の位置」とは、所望の基板上において二次元層状物質を転写したい位置をいう。従来の転写方法においては、水面上に積層体を浮かべ、所望の基板で積層体を掬い上げる必要があったため精密な転写位置の調節が困難であった。一方、本発明の転写方法によれば、積層体自体が大気中で自立できるため、基板上の所望の位置に容易に転写することができる。また本発明の転写方法によれば、従来困難であった大面積の二次元層状物質を所望の基板上に転写することができる。

二次元層状物質が大面積を有するというとき、例えば 5 cm^2 以上をいうことができる。好ましい実施の形態において、本発明の積層体を用いた転写後のグラフェン膜は 10 cm^2 以上の面積を有し、より好ましくは 25 cm^2 以上の面積を有する。

[0033] 積層体の二次元層状物質側を所望の基板の所望の位置に接着するには、積層体の二次元層状物質側および／または基板を予め水などの溶媒を微量に滴らし、積層体と基板とを接触させれば良い。積層体と基板との接触後は、静置または人為的に水などの溶媒を乾燥させることが好ましい。人為的に乾燥させるとは、以下に限定されないが、インキュベーターやブローなどを用いて加熱や送風を行うことを含む。

積層体と基板との接着に用いる水などの溶媒としては、積層体と基板との間に生じるファンデルワールス力による接着を促すことができるものであれば制限されない。このような溶媒としては、多孔質膜を溶かす性質を有さず

、かつ、揮発性のものが好ましい。以下に限定されないが例えば、水、ヘキサン、ヘプタン、イソブタノール、ジエチルエーテル、トルエンなどを挙げることができる。

[0034] 本発明の積層体は所望の基板へ転写後、多孔質膜を除去せずに用いても良く、多孔質膜を除去した二次元層状物質として用いても良い。多孔質膜を除去せずに二次元層状物質と多孔質膜とからなる積層体として使用する場合、目的の素子（基板）に応じては積層体が透明であることが好ましい。このために多孔質膜の空隙を、多孔質膜を構成する物質、あるいは多孔質膜を構成する物質と同じ屈折率の他の種類の物質で満たしてもよい。多孔質膜が可視光波長域に吸収帯を有さない場合には積層体は透明となる。

[0035] 多孔質膜を構成する物質と同じ屈折率の他の種類の物質で満たす方法としては、例えば多孔質膜の屈折率と一致した屈折率を有する溶媒で多孔質膜の空隙を満たす方法を挙げることができる。当業者であれば、多孔質膜の屈折率と一致する屈折率を有する溶媒を適宜準備または調整することができる。このような溶媒としては、以下に限定されないが、グリセリンと水の組み合わせのような屈折率の異なる溶媒を組み合わせ、その組成比率を多孔質膜の屈折率と一致するように調整すればよい。用いることのできる溶媒は積層体の電極としての使用を阻害するものでなければ限定されない。

[0036] また本発明の転写方法は一実施の形態において、工程（a）の後、（b）積層体の多孔質膜を、溶剤を用いて取り除く工程を含むことができる。

多孔質膜を溶かす溶剤は、多孔質膜を溶かすことができる公知の溶剤を用いることができ、多孔質膜に応じて適宜選択することができるこのような溶剤としては、アセトン、酢酸などのケトン類やアルコール類、またはそれらの組み合わせを用いることができる。これらの溶媒に積層体を浸漬させてもよいし、これらの溶媒を加熱して、溶媒の蒸気を積層体に曝露して多孔質膜を溶解除去させてもよい。

[0037] 本発明に係る積層体の転写方法に関し、一実施の形態のスキームを図2A～Cに示す。

図2 Aは、メンブレン8上に積載した積層体1（多孔質膜／二次元層状物質）に対し、積層体1上に基板11を被せて基板11に積層体1を転写する方法を示す。より具体的には、メンブレン8上に積載した積層体1を水で湿らせ、基板11を積層体1上に接着させる。接着させた基板11と積層体1とメンブレン8とを上下逆さまにし、さらにメンブレン8を水で湿らせる。その後、メンブレン8を積層体1から剥がすことで、基板11へ積層体1を転写させる。その後は任意で積層体1中の多孔質膜3を除去することで、基板11へ二次元層状物質2の転写を行うことができる。

図2 Bは、メンブレン8上に積載した積層体1を基板11上に転写する方法を示す。基板11の所望の位置を水で湿らせ、当該基板11と積層体1中の多孔質膜3とが接触するように積層体1を積載したメンブレン8を基板11と接着させる。次いでメンブレン8をさらに水で湿らせ、メンブレン8を取り除くことで基板11上に積層体1を転写する。その後は任意で積層体1中の多孔質膜3を除去することで、基板11へ二次元層状物質2の転写を行うことができる。

図2 Cは、メンブレンを用いずに直接基板11上に積層体1を転写する方法を示す。基板11の所望の位置を水で湿らせ、当該基板11と積層体1中の多孔質膜3とが接触するように積層体1を基板11と接着させ基板11上に積層体1を転写する。その後は任意で積層体1中の多孔質膜3を溶剤を用いて除去することで、基板11へ二次元層状物質2の転写を行うことができる。

また図2 Dは、アセトンの蒸気を積層体1に曝露して多孔質膜3を溶解除去する概要図を示す。

[0038] 本発明の別の態様は二次元層状物質と多孔質膜とからなる積層体の製造方法を提供する。当該積層体の製造方法は、以下の工程を含む：

- (i) 金属触媒基板上にCVD法により二次元層状物質を形成する工程
- (ii) 二次元層状物質上に多孔質膜をさらに形成して積層体を作製する工程

(i i i) 金属触媒基板をエッチングにより除去する工程

[0039] 従来、二次元層状物質としてグラフェン膜を有する電極を製造する際、金属触媒基板に形成したグラフェン膜上に転写支持膜としてPMMA膜を形成させ、金属触媒基板のエッチングおよび所望の基板への転写の後、PMMA膜を除去する工程を含んでいた。この方法では、金属触媒基板のエッチングの後、グラフェン膜と転写支持膜とからなる積層体を水面に浮かべておく必要があるため、その後の基板への転写も一連の作業として行う必要があった。しかしながら本発明の積層体の製造方法によれば、得られた積層体は大気中で自立可能であり、また、水面から掬い上げた大気中においてもその形状を保持できるため、金属触媒基板のエッチングと基板への転写を一連の工程として行う必要がない。すなわち、積層体の所望の基板への転写を好ましいタイミングで行うことができる。

本発明に係る製造方法のスキームの一例を図3Aに示す。図3Aに示す実施の形態では、金属触媒基板4上に二次元層状物質2を形成し、次いで二次元層状物質2上に多孔質膜形成用溶液3'をアプリケーションにより塗布する。得られた積層体を、超純水を含む水槽へ移し、多孔質膜の形成を促す。得られた積層体1''(多孔質膜/二次元層状物質/金属触媒基板;湿潤状態)を乾燥させ、乾燥後の積層体1'(多孔質膜/二次元層状物質/金属触媒基板)をエッチング槽中のエッチング液に浮かべることで金属触媒基板をエッチングする。最終的に、エッチング液から積層体1を回収することで積層体を製造することができる。図3Aに示す実施の形態においてはメンブレン8を用いて積層体1を回収する。

[0040] 従来の転写支持膜を用いるグラフェン電極の製造スキームを図3Bに示す。図3Bに示すように、従来のPMMAを転写支持膜とするグラフェン膜の転写方法では、エッチング槽7(その後の洗浄用の水槽)から直接PMMA積層体(PMMA/グラフェン膜)を基板11で掬い上げる必要がある。PMMA積層体10'を基板11で掬い上げた後、PMMAは除去される。

また従来のPMMAを転写支持膜とするグラフェン膜の転写方法では、P

MMA除去後のグラフェン膜表面にPMMA残渣が生じていた。このような残渣はグラフェン膜の特性に好ましくない影響を与える。一方、本発明の製造方法は溶剤により容易に溶解する多孔質膜を用いることができ、この場合には上記問題を回避することができる。

[0041] 本発明に係る積層体の製造方法は、(i) 金属触媒基板上にCVD法により二次元層状物質を形成する工程を含む。金属触媒基板15上にCVD法により二次元層状物質2を形成する方法は公知であり、例えば上記参考文献1を参照して実施することができる。本発明に用いることのできる金属触媒基板15は限定されず二次元層状物質2の形成に利用される公知の基板を用いることができる。好ましくは、銅基板、ニッケル基板、コバルト基板、イリジウム基板、白金基板、金基板、それらの合金基板を挙げることができる。また耐熱性基板にこれらの金属が蒸着された基板を用いてもよい。

[0042] 工程(i)により金属触媒基板上に二次元層状物質を形成した後は、(ii) 二次元層状物質上に多孔質膜をさらに形成する工程を行う。

多孔質膜3を二次元層状物質に形成する方法は限定されず、スピコート法、スプレーコーティング法、アプリケーションャーやバーコーターを使用した相転換法、蒸着などの公知の手法を用いることができる。以下、スピコート法により多孔質膜を形成する方法について説明する。

[0043] 多孔質膜3の原料となるポリマーを溶媒に溶解し、多孔質膜形成用溶液を調製する。ポリマーは形成したい多孔質膜3に応じて適当なものを選択することができる。多孔質膜3の形成のために用いるポリマーは一種類でもよく、二種以上を用いてよい。

スピコート法により多孔質膜3を形成する際には、溶媒の選択や溶媒中のポリマーの濃度、スピコーターの回転速度、溶液の粘度、ポリマーの平均分子量（粘度に影響）などの条件により多孔質膜の膜厚および平均孔径が変化することが知られている。当業者であれば、用いるポリマーや溶媒により所望の膜厚および平均孔径を有する多孔質膜を形成できるように適宜前記の条件を設定することができる。以下にスピコート法により多孔質膜3を

形成する条件を例示として記載するが、これらに限定されない。

[0044] 溶媒はポリマーを溶解でき、スピンコート法により多孔質膜を形成できるものであれば制限されない。溶媒としては例えば、アセトン、メタノール、ジエチルエーテル、酢酸エチルなどを用いることができる。溶媒は低沸点のものが好ましい。好ましい実施の形態において、溶媒は100℃以下の沸点を有するものであり、より好ましい実施の形態において溶媒は80℃以下の沸点を有するものである。一般に低沸点の溶媒の蒸発速度は速いため、低沸点の溶媒を用いると溶液中のポリマーの析出速度が高くなり、ポリマーがランダムに析出することで多孔質構造が形成されることとなり、好ましい。

溶媒中のポリマーの濃度は0.5～20質量%とすることができる。

スピンコーターステージ上に金属触媒基板15とグラフェン膜2との積層体を固定し、グラフェン膜2の表面かつ中心付近に調製した多孔質膜形成用溶液を滴下する。滴下する多孔質膜形成用溶液はグラフェン膜2を十分に覆う量であればよい。スピンコーターの回転速度や回転時間は所望の多孔質膜を形成できる限りにおいて制限されない。例えば回転速度を200～5000rpmとすることができ、またスピンコーターの回転時間を10～120秒とすることができる。その後、溶媒が残留している場合には加熱による乾燥を行う。

[0045] 好ましい実施の形態において、多孔質膜3はアプリケーターなどを用いてキャストし相転換法により二次元層状物質上に形成することができる。

相転換法は、高分子などの材料をある制御された条件のもとで液相状態から固相状態に相転換する際に多孔化する方法である。代表的な相転換法には、非溶媒誘起相分離法と熱誘起相分離法がある。非溶媒誘起相分離法には、非溶媒あるいは貧溶媒を含む高分子溶液中の溶媒が蒸発することによって高分子の溶液状態が不安定になり、非溶媒存在下で高分子が析出する現象と、非溶媒が高分子と接触して高分子溶液中の溶媒が非溶媒に抽出されると同時に非溶媒が高分子溶液中に進入することによって高分子溶液が不安定となり高分子が析出する現象がある。前者を乾式相転換法、後者を湿式相転換法と

よぶ。また両者を組み合わせた乾湿式相転換法がある。相転換法による多孔質膜の形成手法は公知であり、例えばMasahiro Tamura, Tadashi Uragami, Mizuho Sugihara, “Permeation Characteristics on Cellulose Nitrate–Cellulose Acetate Blend Polymer Membranes,” Journal of the Japan Society of Colour Material Vol. 50 (6), 317–322 (1977)を参照することができる。非溶媒誘起相分離法は、液相中で良溶媒と貧溶媒との溶媒交換過程を利用して多孔質構造を形成するため、急速な溶媒蒸発などに伴う無理な体積収縮などを起こさずに多孔質膜を形成することができ、多孔質膜形成時に生じるグラフェンとの接触界面におけるグラフェンへのダメージを小さくすることができる。

相転換法に用いる溶媒はスピンコート法と同様のものを用いることができる。また溶媒中のポリマーの濃度は0.5～20質量%とすることができる。

[0046] 工程 (i i) により二次元層状物質上に多孔質膜を形成した後、 (i i i) 金属触媒基板をエッチングにより除去する工程を行う。金属触媒基板 15 を除去する方法は公知の手法を採用することができる。例えば金属触媒基板 15 に銅箔を用いる場合、過硫酸アンモニウム水溶液、硝酸鉄 (III) 水溶液などの公知の溶液でエッチングすることが可能である。エッチングは積層体を銅箔表面がエッチング液と接触するようにエッチング液面に浮かべればよい。また積層体をエッチング液中に浸漬させて金属触媒基板をエッチングしても良い。本発明の積層体は機械的強度が高いため、エッチング液に浸漬させても低いシート抵抗を維持することができる。

[0047] 金属触媒基板 15 において多孔質膜 3 を形成していない裏面にも二次元層状物質が生成している場合には、金属触媒基板 15 をエッチングする前に酸素プラズマ処理などを用いて裏面の二次元層状物質の除去を行う。二次元層状物質を除去した側の面をエッチング液に接触させるように多孔質膜 3 / 二次元層状物質 2 / 金属触媒基板 15 をエッチング液に浮かべて金属触媒基板 15 を除去する。金属触媒基板 15 の除去後、多孔質膜 3 と二次元層状物質

2とからなる積層体は純水プールの水面に移すことで洗浄する。洗浄工程は3回以上行うことが好ましい。この純水に浮かべた積層体1を任意のメンブレンなどで掬い上げる。掬い上げた後、積層体1を乾燥させて積層体の製造が完了となる。

[0048] 以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されない。

[0049] (実施例1. グラフェン膜および多孔質膜からなる積層体の製造)

本実施例では、単層グラフェン膜とセルロース膜（多孔質膜）とからなる積層体（以下、多孔質膜／グラフェン積層体」ともいう）を以下のようにして製造した。

グラフェンの化学気相成長（CVD）の成長用の金属触媒基板として銅箔（厚さ35 μ m）を用意した。CVDによるグラフェン膜形成の前に、銅箔を純水、エタノール、および、アセトンに順に浸漬し、超音波処理を行い、銅箔表面の洗浄を行った。その後、銅箔を熱CVD炉に移し、水素を流入し、水素雰囲気全圧700Pa、1000 $^{\circ}$ Cの条件で銅基板の水素アニール処理を30分間行った。その後、メタンを流入し、メタン2sccm及び水素20sccmの流量で、1000 $^{\circ}$ C、全圧750Paで10分間グラフェンのCVD成長を実施した。

[0050] スピンコート法を用いて、銅箔上に形成されたグラフェン膜上に多孔質膜を作製した。

グラフェン転写の支持層には、ニトロセルロース（CN）、酢酸セルロース（CA）、またはニトロセルロースと酢酸セルロースの混合膜（セルロース混合膜）を用いた。多孔質膜形成用の溶液の原料として、ニトロセルロース（ナカライテスク、品番24728-34）、酢酸セルロース（Sigma-Aldrich、品番419028）と溶媒であるアセトンとを用意した。酢酸セルロースまたはニトロセルロースの含有量が2質量%になるように、酢酸セルロースまたはニトロセルロースとアセトンとを混合して多孔質膜形成用の溶液を調製した。またニトロセルロースと酢酸セルロースの両方

の合計含有量が2質量%であって、ニトロセルロースと酢酸セルロースの質量比が3 : 1、1 : 1、1 : 3となるように、ニトロセルロースと酢酸セルロースとアセトンとを混合して組成の異なる3種類のセルロース混合溶液を調製した。比較用の試料として、従来のグラフェン転写の支持膜として利用されてきたPMMA溶液を用意した。PMMA (Sigma-Aldrich、品番182265)の含有量が4質量%となるように、溶媒である乳酸エチルに溶解してPMMA溶液を調製した。

次に、銅箔上に形成されたグラフェン膜上に多孔質膜形成用の溶液を滴下し、2000rpmの条件にてスピコートを行い、ニトロセルロース膜、酢酸セルロース膜、または、セルロース混合エステル膜を形成した。また同様の条件にて、銅箔上に形成されたグラフェン膜上に転写支持膜であるPMMA膜を形成した。多孔質膜または転写支持膜を形成後、銅箔の裏側に形成された不要なグラフェン膜を酸素プラズマ処理により除去した。これにより多孔質膜／グラフェン膜／銅箔からなる積層体を得た。また比較例としてのPMMA膜（転写支持膜）／グラフェン膜／銅箔からなる積層体を得た。

[0051] エッチング槽を用意し、槽内に25℃、硝酸鉄(III)水溶液(0.5mol/L)の銅エッチング溶液を貯留した。銅エッチングを行う多孔質膜／グラフェン膜／銅箔からなる積層体のサイズは15mm×10mmとした。銅エッチング溶液に積層体を銅箔が溶液と接触するように浮かべて、5時間のエッチングにより積層体の銅箔を除去した。これにより多孔質膜とグラフェン膜とを備える多孔質膜／グラフェン膜積層体を得た。また比較例としてのPMMA膜（転写支持膜）／グラフェン膜積層体を得た。

[0052] 作製した多孔質膜／グラフェン膜積層体の多孔質膜表面をSEM(FE-SEM、ZEISS社製)を用いて観察し、撮影したSEM画像から孔径や孔が表面を占める割合を測定した。SEM観察に用いた試料は、スピコート後の銅箔上に形成された多孔質膜／グラフェン膜積層体の多孔質膜表面に白金を3nmコートした試料である。同様に、比較例としてのPMMA膜の表面の観察も行った。図4にSEM像を示す。PMMA膜は平滑な表面を有

しており、孔のない緻密な膜構造を形成していた。CN膜とCA膜は孔を有するが、孔径の小さなもので構成されており、100nm以上のサイズの孔は見られなかった。またCA膜は孔の密度が低い表面を有していた。作製したすべてのセルロース混合膜は多孔質構造を有しており、ニトロセルロースの質量比が高くなるほど孔直径が大きくなる傾向が観察された。SEM画像で認識可能なすべての孔の直径を、スケールバーを基準にして見積もった。またその孔直径データより、CN膜における多孔質膜の膜表面に対する細孔の面積比である細孔の表面占有率を算出した。混合膜については、SEM画像を白黒画像に変換後に黒い面積が占める割合を細孔の表面占有率として算出した。図5および6に各試料の細孔径分布（ヒストグラム）を示す。ヒストグラムは、図4のSEM画像上で認識可能なすべての孔の直径の値から作成されたものである。従って、孔が観測されなかったPMMA膜および孔密度の低いCA膜以外のヒストグラムを示す。CN膜は40nm以下の直径の孔のみを有し平均孔直径は17nmであった。またCN膜における孔の表面占有率は2.1%であった。CN:CA=1:3のセルロース混合膜は150nm以下の孔のみを有しており、平均孔直径は49nmであった。CN:CA=1:1およびCN:CA=3:1のセルロース混合膜は150nm以上のサイズの孔を有しており、平均孔直径はそれぞれ140nm、880nmであった。CN:CA=3:1では、直径550nm程度の大きな孔を多く有しており、1.5 μ m以上のさらに大きい孔サイズの孔分布も有する膜構造であった。またCN:CA=1:3、CN:CA=1:1およびCN:CA=3:1のセルロース混合膜における孔の表面占有率はそれぞれ38%、40%、32%であった。

[0053]（実施例2. 多孔質膜、グラフェン膜、および、透明絶縁基板からなる積層体の製造）

本実施例では、実施例1で製造した多孔質膜／グラフェン膜積層体を透明絶縁基板上に転写し、多孔質膜、グラフェン膜、および、透明絶縁基板からなる積層体を製造した。

透明絶縁基板として、石英基板（厚さ1 mm、20 mm×20 mm）を用意した。この石英基板の一部に、真空蒸着装置を用いて厚さ10 nmのクロムを蒸着し、さらにクロムの上に厚さ50 nmの金を蒸着した。この金属蒸着膜は、石英基板上に多孔質膜／グラフェン膜積層体を積層させた際の、導通用電極として機能するもので、転写したグラフェン膜を電気化学測定用電極などのデバイスとして応用する際に必要となる。

超純水を満たした水槽を用意した。銅エッチング後の、エッチング液に浮いた状態の多孔質膜／グラフェン膜積層体を水槽の水面に移して水洗した。さらに別の水槽に移すことで積層体の洗浄を繰り返した。この水洗工程を3回行った。超純水プールに浮かべた多孔質膜／グラフェン膜積層体を、予め導通用電極としてクロム及び金が蒸着された石英基板を用いて掬い上げた。この際、導通用電極の一部に多孔質膜／グラフェン膜積層体の一部が重なるように積層させた。このようにして、透明絶縁基板である石英基板、多孔質膜およびグラフェン膜からなる積層体を製造した。

[0054] 製造した積層体上の多孔質膜の厚みを、触針段差計（BRUKER社製）により計測した。2質量%の酢酸セルロースとニトロセルロース混合溶液（CN：CA＝3：1）を用いて製造した石英基板上の積層体の厚みは、約400 nmであった。一方、4質量%のPMMAを含む乳酸エチル溶液を用いて製造した積層体の厚みは約150 nmであった。

[0055] （実施例3．グラフェン／多孔質膜積層体自立膜の作製）

実施例1と同じ条件で作製したPMMA膜／グラフェン膜積層体及びセルロース混合エステル／グラフェン膜積層体（CN：CA＝3：1）をそれぞれの積層体の転写支持材がメンブレンフィルターと接するように、純水上から47 mmφのメンブレンフィルター（ADVANTEC、型番：A045 A047A）上に移しとり乾燥させた。その結果、PMMA膜／グラフェン膜積層体はしわだらけになったのに対し（図7（a））、セルロース混合エステル／グラフェン膜積層体では平面性が保持された。（図7（b））。この2種類の転写支持材における違いは、多孔質構造が積層体の内部応力を緩

和していることを反映した結果といえる。しかしながら、この積層体を用いて水に浮かべずに行う転写手法（図2A）を試みたが、グラフェンを接触させて剥がす過程で積層体が破れて基板に転写することができなかった。これは後述する実施例の厚い多孔質膜と比べて、このスピコート法で作製した多孔質膜とメンブレンフィルターとの接着が強いためであると考えられる。多孔質膜が薄いと細かな凹凸にも追従可能なフレキシブル性を有することになるため、メンブレンフィルターとの接着面積が増加し、接着力が強固になったと考えられる。

[0056]（実施例4．多孔質膜の転写支持能の検証）

本実施例では、金属触媒基板のエッチング工程またはその後の透明絶縁基板への転写工程における多孔質膜の転写支持能を検証した。

ニトロセルロースの濃度が1質量%のアセトン溶液を用いた以外は、実施例1と同様の条件でグラフェン膜上に多孔質膜を形成した。グラフェン膜上に形成した多孔質膜の厚さは100nm未満であった。多孔質膜形成後に銅箔のエッチングを行ったところ、支持力の不足により膜の破れが生じた。

また、ニトロセルロースの濃度が6質量%または酢酸セルロースの濃度が4質量%のアセトン溶液を用いた以外は、実施例1と同様の条件でグラフェン膜上に多孔質膜を形成した。グラフェン膜上に形成した多孔質膜の厚さは1μm以上であった。多孔質膜形成後の銅箔のエッチング工程ではグラフェン膜を支持することができたが、石英基板への転写後に一部石英基板からの剥離が見られた。一方で、石英基板の代わりにPET基板を用いた際には多孔質膜の厚さが1μm以上であっても剥離が生じなかった。

[0057]（実施例5．キャスト法による多孔質膜／グラフェン積層体の作製法の検討）

本実施例では、アプリケーションによるキャスト法を用いてセルロース混合エステル膜を製膜し、セルロース混合エステル膜の多孔質化方法を検討した。本実施例で使用したセルロース混合エステル膜はCA：CN＝1：2の重量比で作製した。はじめに溶媒の検討を行った。アセトン、アセトンとホル

ムアミドの混合溶媒（重量比 1 : 1）の 2 種類の溶媒に対し、12 質量%のセルロース混合エステルを溶解して多孔質膜形成用溶液を調製した。ギャップ高さ 75 μm のアプリケーター（BEVS 社 4 面式アプリケーター、幅 60 mm、型番：BEVS 1803 / 60 / F13）を用いて手動で銅基板上に溶液をキャストした。図 8 にキャスト後に乾燥させたセルロース混合エステル膜の表面の SEM 像を示す（チャージアップ抑制のため白金コートした）。アセトン溶媒を使用したときは孔構造がみられなかったのに対して、アセトン+ホルムアミド溶媒を使用したときは孔構造がみられた。アセトンは CA と CN に対して良溶媒であるのに対して、ホルムアミドが CN にのみ良溶媒であり CA に対しては貧溶媒である。アセトン/ホルムアミド混合溶媒では溶媒が蒸発する過程において、良溶媒であるアセトンが蒸発するにつれてキャスト液は次第に悪溶媒に変化し相分離される。この相分離により、アセトン/ホルムアミド混合溶媒では多孔質化されたと考えられる。この手法は乾式相転換法である。

[0058] つづいてキャスト後に超純水に浸漬させる乾湿式相転換法を検討した。同時にセルロース混合エステル溶液の溶質濃度が多孔質構造に与える影響についても評価した。セルロース混合エステルの濃度が 4、8、12 質量%となるように、CN と CA をアセトン/ホルムアミド混合溶媒（重量比 1 : 1）に溶解し、多孔質膜形成用溶液を調製した。ギャップ高さ 75 μm のアプリケーターを用いて手動で銅基板上に溶液をキャストした。キャスト後に乾燥させた試料（乾式法）と、キャスト後 60 秒後に超純水に 24 時間浸漬させてから乾燥させた試料（乾湿式法）の 2 種類を各溶質濃度で用意した。作製したセルロース混合エステルの表面に白金コートし、その表面構造を SEM により観察した。図 9 に作製した 6 種類のセルロース混合エステル膜表面の SEM 像を示す（（a）4 質量%浸漬なし（b）4 質量%浸漬あり（c）8 質量%浸漬なし、（d）8 質量%浸漬あり（e）12 質量%浸漬なし（f）12 質量%浸漬あり）。すべての溶質濃度において水に浸漬させることで孔直径が大きくなる傾向が観察された。これは、水への浸漬によりキャスト溶

液をゲル化させることによりキャスト液中の溶存溶媒が水と交換され、相転換したためである。D e k T a kにより測定した多孔質膜の膜厚を表1に示す。

[0059] 膜厚測定結果より、溶質濃度の増加および水へ浸漬することで膜厚が増加する傾向が観測された。水への浸漬により多孔質膜の厚みが顕著に増加していることから、水に浸漬した試料は空隙を多く含有していることを示している。溶質濃度の増加に伴いキャスト液に含まれる溶質量が増加するため、膜厚が増加したといえる。12質量%の水に浸漬した試料において膜厚が顕著に増加しているのは、多孔質膜形成用溶液の粘度が関係していると考えられる。粘度が高くなったことで、溶質の流動性が低下し溶質同士の凝集が抑えられた結果、アプリケーションのギャップに対する多孔質膜の厚みの収縮が抑えられたと考えられる。表2に粘度計（Anton Paar社、型番：V i s c o Q C 100、スピンドル：SC4-21）で測定した多孔質形成用溶液の粘度を示す。

[0060] [表1]

溶質濃度	水浸漬の有無	膜厚 (μm)
4 質量%	無	1.0
4 質量%	有	2.7
8 質量%	無	1.3
8 質量%	有	5.5
12 質量%	無	3.5
12 質量%	有	16

[表2]

溶液の溶質濃度	速度 /rpm	粘度 /mPa s	トルク /%
4 質量%	50	37	23.1
8 質量%	50	138	86.4
12 質量%	12	609	91.4

[0061] 次にこれらのセルロース混合エステルを用いて銅箔上に成長させたグラフェンを石英基板に転写できるかどうかを調べた。図8(a)の試料と同様にアセトン溶媒の溶液を用いて作製したセルロース混合エステル膜を支持材として、実施例2と同様の手順でグラフェンを石英基板に転写を試みた。その結果、これらの積層体は転写後の乾燥過程において石英基板から剥離してしまい、石英基板に転写することができないことがわかった。一方で、ホルムアミド／アセトン混合溶媒で調製した多孔質形成用溶液から作製した試料は、乾燥後も剥離せずに、表1の条件で作製したすべての積層体の転写に成功した。アプリケーションを用いた試料ではスピコート法に比べて厚みが増加した分、引張応力も増加すると考えられる。アセトン溶媒の溶液から作製したセルロース混合エステル膜は多孔質構造が形成されなかったのに対し、アセトン／ホルムアミド混合溶媒では膜内部全体に多孔質構造が形成されたため、この引張応力が緩和され、剥離が起きなかったと考えられる。このように支持膜を多孔質化することで厚さが10 μ m以上であっても支持膜／グラフェン積層体の剥離を起こさずに基板に転写できるようになることがわかった。

[0062] 溶質濃度12質量%の溶液を用いて純水に浸漬させて作製した支持膜を用いて石英基板上に転写した多孔質セルロース混合エステル膜／グラフェン積層体のラマンスペクトルを図10(a)に示す。1280 cm^{-1} および2950 cm^{-1} 付近にあらわれるセルロースの CH_3 および C-H 由来のピークが観測されたが、グラフェンに由来する2DピークおよびGピークは観測されなかった。これは、支持膜が多孔質かつ膜厚が厚いためレーザー光が支持膜で散乱され、グラフェンまで到達しなかったためだと考えられる。そこで、セルロース混合エステル／グラフェン積層体を熱アセトンに20分浸漬させて支持膜であるセルロース混合エステル膜を除去してからラマン分光分析を行った。図10(b)に支持膜を除去した後のグラフェンのラマンスペクトルを示す。グラフェンに由来する2DピークおよびGピークが観測され、1350 cm^{-1} 付近にあらわれる欠陥を示すDピークがほとんど観測されな

ったことから、キャスト法により作製したセルロース混合エステル膜を支持材とした場合でも高品質なグラフェンが作製できたといえる。さらに 2950 cm^{-1} 付近にあらわれるセルロースのC-H由来のピークも観測されなかったことから、熱アセトンに浸漬させることでセルロース混合エステルを完全に除去できたことがわかる。

[0063] (実施例6. セルロース混合エステル膜の相転換法による作製 厚さ変化1)

多孔質膜の厚みによる影響を評価するため、酢酸セルロース：ニトロセルロースの質量比2：1のセルロース混合エステル12質量%のアセトン－ホルムアミド混合溶液（アセトン：ホルムアミドの質量比1：1）の溶液を、4面式アプリケーション（幅60mm）のギャップ高さ、25、50、75、100 μm の条件で多孔質膜を作製した。アプリケーションによるセルロース溶液の塗布には製膜時の走行速度を制御できるコーテック社の全自動リニアモーションコーターALC-mini2を使用した。実施例1と同様に銅箔上にグラフェンを成長させた。本実験では、製膜時の走行速度を 2 mm/s に設定して4種類の厚さの異なる多孔質膜のサンプルを銅箔上に成長させたグラフェンの上に製膜した。溶液の粘性は高く（ $609\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）、グラフェン上に展開した直後に乾燥が始まるため、アプリケーションで溶液を展開後にそれ以上溶液が広がることはない。セルロース溶液を塗布後の銅箔を純水プールに移して1時間浸漬させ、純水から取り出した後に自然乾燥させた。作製した多孔質セルロース混合エステル／グラフェン積層膜の表面構造を解析するために、実施例1と同様にSEMによる膜表面の観察し、撮影した画像から平均孔径、孔の表面占有率を算出した。またアプリケーションのギャップ高さを変化させることで実際の膜厚がどのように変化するかを調査するため、レーザー顕微鏡による膜厚測定を行った。図11にセルロース混合エステル膜のSEM像を示す。それぞれのサンプルを比較すると、膜厚が増加するほどセルロースの繊維構造が太くなることが観測された。表3に膜厚、膜表面における孔の平均孔径、孔の表面占有率を示す。4種類のサンプルを

比較すると、アプリケーターのギャップ高さに応じて膜厚が増加することが観測された。また、膜厚の増加に伴って平均孔径が小さくなり、孔の表面占有率も減少した。これは、アプリケーターでセルロース溶液を塗布して水に浸漬させる際に、厚い膜では溶媒の置換が行われにくく、乾燥させた際に空隙ができにくくなるためであると考えられる。この4種類の積層体を実施例2と同様の手順で石英基板への転写を行ったところ、乾燥後もすべての膜厚の試料において膜の剥離が起こらなかった。

[0064] [表3]

ギャップ高さ/ μm	膜厚/ μm	表面平均孔直径/ nm	表面孔占有率/%
25	2.6	270	25.9
50	6.5	271	23.7
75	11.0	253	21.1
100	18.5	213	11.3

[0065] (実施例7. セルロース混合エステル膜の相転換法による作製 厚さ変化2)

さらに厚い多孔質膜を形成した場合の膜厚の影響を調べるため、実施例6と同様の溶液とマルチベアードアプリケーター（コーテック社、幅100mm、型番：MA100）を用いて、ギャップ高さ、100、200、300、400 μm の条件で、相転換法によりセルロース混合エステルを作製した。はじめにグラフェンを成長させていない銅箔上に多孔質膜を作製した。アプリケーターによる塗膜条件は、アプリケーターの種類とギャップ高さ、走行速度以外のパラメータは実施例6と同じである。本実施例のアプリケーターの走行速度は15mm/sとした。300 μm のギャップ高さで溶液を塗布した試料の、純水への浸漬、乾燥後の写真を図12に示す。基材の銅箔に大きな反りが生じていることから、膜厚が増加したことで多孔質膜内の引張応力が大きくなったことを示唆している。200 μm 以上のギャップ高さの試料においては、銅箔に反りや、一部多孔質膜の剥離がみられた。100 μm のギャップ高さの試料では、ほとんど銅箔の反りは見られなかった。こ

これらの多孔質膜（100mm×100mm）の剥離が生じていない部分を35mm×35mmにカットし、10質量%の過硫酸アンモニウム水溶液に浮かべて銅箔をエッチングし、スライドガラス（75mm×52mm、松浪硝子、品番：S9111）への転写を行った。転写後の状態を図13に示す。スライドガラスに転写後に、純水で洗浄し乾燥させた。多孔質膜が濡れていた状態では平面構造を保持したままスライドガラスに貼りついていたが、乾燥過程でギャップ高さ200μm以上の試料はスライドガラスから剥離した。100μmのギャップ高さで作製した試料のみ乾燥後も剥離せずにスライドガラスに貼りついた状態が保持された。ギャップ高さ200μmの試料は50%以上の面積が剥離し、300μm以上の試料はほぼ完全に剥離した。レーザー顕微鏡により測定した膜厚は、100μmのギャップ高さで作製した試料が37μm、200μmで作製した試料が75μm、300μmで作製した試料が157μmであった。

[0066] つづいて、同じ4種類のギャップ高さで、単層グラフェンが成長した銅箔（35mm×70mm）上に12質量%（CA：CN=1：2）のセルロース混合エステル膜を作製した。図14に水に浸漬して乾燥した後の多孔質膜の写真を示す。ギャップ高さが大きくなるに従い、銅箔の反りが増加していることがわかる。400μmの試料はクラックが生じたため、100、200、300μmの3種類の試料を20mm×20mmにカットしてスライドガラスに転写した。純水で洗浄し乾燥させた後もスライドガラスからの積層体の剥離は生じなかった。図14の写真のように大きな応力が生じているにもかかわらず、スライドガラスからの剥離が生じなかったことはグラフェン／スライドガラス界面の付着力及びグラフェン／多孔質膜界面の付着力が強いことを表している。但し、300μmのギャップ高さで作製した積層体については、銅をエッチングする前の試料の成形工程でクラックが入ったため転写後の積層体に一部破れが生じた。このように膜厚を増加させると多孔質膜の引張応力が強くなり、積層体におけるグラフェンの品質を低下させる可能性が高くなることが分かった。実施例6にも示したように、膜厚を増加さ

せると多孔質膜面に孔サイズの小さいスキン層とよばれる層が形成されやすくなる。このスキン層が多孔質膜の応力緩和機能が低下させていると考えられる。一方で、グラフェンの平滑性とフレキシブル性は基板との密着性を高め、ファンデルワールス力による接着力を向上させていることが示唆される結果が得られた。またこれらの結果は、100 μ m以下の膜厚の多孔質セルロース混合エステル膜がグラフェンとの高い接着能力を有し、また変形に対する強度が高いことを示している。従って、グラフェンの転写支持材としての機械的強度を十分に有していると見える。

[0067] (実施例8. グラフェンの転写支持用多孔質膜に適した高分子材料の検討)

CVD法により銅箔上に成長させたグラフェン上に6種類の高分子をキャストし、相転換法による多孔質化を試みた。作製した高分子膜が多孔質構造を形成しているかどうかを確認するため、高分子膜/グラフェン積層体のSEM観察を行った。高分子膜として、酢酸セルロース(CA)、ニトロセルロース(CN)、セルロース混合エステル(MCE)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエーテルスルホン(PES)を用いた。

[0068] 銅箔を110mm \times 70mmにカットし、酢酸に3分間浸漬後、純水、アセトンの順に浸漬し、その後、窒素ブローにより銅箔を乾燥させた。その後、銅箔を熱CVD炉に移し、水素を流入し、水素雰囲気全圧700Pa、1000 $^{\circ}$ Cの条件で銅基板の水素アニール処理を30分間行った。その後、メタンを流入し、メタン2sccm及び水素20sccmの流量で、1000 $^{\circ}$ C、全圧750Paで10分間グラフェンのCVD成長を実施した。このグラフェンを成長させた銅箔を110mm \times 35mmに切断した。このCVD工程を3回行い、110mm \times 35mmのグラフェンが成長した銅箔を6枚用意した。

[0069] 各種高分子膜作製の溶液の組成を表4に示す。

[表4]

材料	溶質の型番	溶質濃度	溶媒組成
CA	Aldrich 419028	12質量%	アセトン：44質量% DMSO：44質量%
CN	ナカライテスク 24728-34	12質量%	アセトン：42質量% ホルムアミド：42質量% IPA：4質量%
MCE	上記2種を混合	12質量% CA4質量% CN8質量%	アセトン：43質量% ホルムアミド43質量% IPA：2質量%
PMMA	Aldrich 182265	12質量%	アセトン：44質量% DMF：44質量%
PVDF	Aldrich 347078	12質量%	アセトン：44質量% DMF：44質量%
PSE	Aldrich 191094	16質量%	NMP：82質量% IPA：2質量%

[0070] 表4に示す高分子材料の原料をバイアル瓶に量りとり、溶媒を加えて攪拌した。PVDFとPESは溶解しにくかったため、溶解するまで55℃に保持した。グラフェンを成長させた銅箔（110mm×35mm）を全自動リニアモーションコーターのクランプ機能によりステージに固定し、マルチペーバードアプリーケーターを用いてグラフェン／銅箔上に溶液を塗布した。アプリーケーターのギャップ高さは付属のマイクロメーターの数値を160 μ mとした。銅箔の厚みが35 μ mであることから、銅箔とアプリーケーターのギャップ高さは125 μ m程度と考えられる。アプリーケーターの走行速度は15mm/sとした。各種溶液を塗布したグラフェン／銅箔をただちに純水プールに浸漬させ、30分後に取り出した。純水プールから取り出した後に、銅箔裏面のグラフェン上に付着した高分子を各種溶媒で湿らせた綿棒で除去し、酸素プラズマに曝露することで、銅箔裏面のグラフェンを除去した。その後、15mm×15mmにカットした。図15に6種類の試料の写真を示

す。P V D F、P E S、C N、M C Eを塗布した4種類の試料は、多孔質構造の形成を示唆する白色を呈していた。一方、C AとP M M Aを塗布した試料は銅箔の色が強く見えることから、高分子支持膜はほとんど透明であり多孔質構造が形成されていないと考えられる。この高分子膜／グラフェン／銅箔の積層体の高分子膜側に白金をコートし、S E M観察を行った。図16および図17にS E M像を示す。すべての高分子膜において孔が観測されたが、C A、P M M A、P E Sの表面の孔は小さく、孔が表面を占める割合は小さい。P E Sは白色を示していることから、表面にスキン層が形成されていると考えられる。他の3種類についても、表面を孔が占める割合が小さいことから、アプリケーションのギャップを高くしたことにより膜が厚くなりスキン層が形成されたと考えられる。

[0071] (実施例9. 従来法による積層体の転写と積層体の膜厚測定)

実施例8で作製した15mm×15mmの高分子支持膜／グラフェン／銅箔積層体を銅エッチング液である10質量%過硫酸アンモニウム水溶液に、銅が下側となるようにして浮かべた。実施例2と同様に、銅がすべてエッチングされてから、エッチング溶液に浮かんだ高分子支持膜／グラフェン積層体を水槽の水面に移して水洗した。さらに別の水槽に移すことで積層体の洗浄を繰り返した。この水洗工程を3回行った。純水プールに浮かべた多孔質膜／グラフェン膜積層体を、石英基板を用いて掬い上げた。この高分子支持膜／グラフェン／石英基板の積層体を自然乾燥させた。図18に石英基板上に転写した高分子支持膜／グラフェン積層体の写真を示す。C A／グラフェン積層体は乾燥過程で石英基板からの剥離が生じた。C Aの写真からは、部分的に半透明の箇所が見られることから部分的に多孔質構造を有することが示唆されるが、大部分が透明であり十分な多孔質構造が形成されなかったため引張応力が生じ、応力が石英基板とグラフェンの接着力を上回ったといえる。P M M A／グラフェン積層体は、C A以外の他4種類の支持膜／グラフェン積層体と比べると、透明性が高いが、膜全体が一様に半透明であった。

[0072] 石英基板上に転写した支持膜／グラフェン積層体の膜厚を形状解析レーザ

一顕微鏡（キーエンス、VK-X1000）で測定した。表5に5種類の積層体の膜厚を示す。CA膜は基板に転写できなかったため膜厚を測定することができなかった。同じアプリケーションのギャップ高さであっても試料によって膜厚に差が生じたのは、溶質濃度や溶液の粘度、多孔質構造の形成度合いが関係している。

[表5]

試料	膜厚 (μm)
CN	18.0
MCE	28.8
PMMA	3.2
PVDF	17.3
PES	47.0

[0073]（実施例10. グラフェン／多孔質支持膜自立積層体の作製とSEMによる構造評価）

実施例8で作製した15mm×15mmの高分子支持膜／グラフェン／銅箔積層体を、実施例8と同様に銅エッチング液である10質量%過硫酸アンモニウム水溶液に、銅が下側となるようにして浮かべた。銅がすべてエッチングされてから、図19のように水溶液に浮かんだグラフェン／高分子支持膜積層体をセルロース混合エステルメンブレンフィルター（ADVANTEC、型番：A045A047A）に支持膜とメンブレンフィルターが接するように掬い上げた。この積層体のメンブレンフィルター部分をピンセットで掴み、高分子膜／グラフェン積層体が貼り付いたメンブレンフィルターを純水プールに浸漬させ、高分子膜／グラフェン積層体を洗浄した。このとき、多孔質側が水面と接するように積層体がメンブレンから離れ、グラフェンを

上側にして水面に浮かべることができる。水槽で洗浄後、再びメンブレンと多孔質膜が接するように掬い取った。水槽に浮かんだ積層体は容易にメンブレンに移しとることが可能である。水槽から取り出した積層体はメンブレンフィルターから剥がしても折れ曲がらずに自立可能であるが、メンブレンフィルターを利用することで積層体のグラフェン側に物体を接触させることを回避できハンドリングが容易になる。図20にメンブレン上に載せたグラフェン／高分子支持膜積層体の写真を示す。PMMAを支持材とする積層体は薄く白色を呈する部分も見られたが、その大部分が透明であった。5種類のグラフェン／高分子支持膜積層体のグラフェン表面をSEMにより観察した。図21にSEM像を示す。使用した転写支持膜の高分子材料はすべて電気絶縁性であるが、グラフェンが転写されているためチャージアップを回避することができる。またグラフェンは原子1層のシートであるため電子線が透過でき支持材の高分子膜の構造を確認することができる。目視にて白色を示したCN、MCE、PVDF、PESにおいても、図16の高分子側表面のSEM像では、スキン層が形成され孔の表面占有率が低い構造であったが、グラフェン／高分子界面付近のこれらの4種類の高分子の構造は空隙を十分に有する多孔質構造であった。CN、MCE、PVDFは網目模様のネットワークが形成されていたのに対し、PESは網目というより樹状に近い模様の繊維が形成されていた。またPESに関しては、他の4種の材料と比べて観察の際にチャージアップの影響が大きく、観測が困難であったため、グラフェンの損傷が大きく電気伝導性が低くなっていることが示唆された。グラフェン／PMMA積層体のSEM像は、コントラストが小さく波打つような構造であり、PMMAがグラフェン膜を掴むようにしわを誘起しているように見える。一般に、溶液のキャストにより高分子膜を形成する場合に、溶媒の蒸発により収縮が生じると高分子中に残留応力が生じる。本研究の高分子膜形成では、溶媒の蒸発ではなく溶媒交換により固化させているが、蒸発と同様に体積収縮が生じているとみなせる。この体積収縮により残留応力が生じると、被着物つまりグラフェンを圧縮する力となる。高分子が厚くなると

、その体積収縮によって生じる応力も大きくなるため、被着物にはより大きな圧縮の力が加えられることになる。CN、MCE、PVDF、PESのSEM像においてPMMA／グラフェン界面で観察されるしわのような構造が見られないのは、グラフェンと支持膜の界面付近で多孔質構造が形成されているため、無理な体積の収縮が回避されるとともに多孔質構造が応力を緩和しているためであると考えられる。PMMA支持膜では、応力を緩和するのに十分な多孔質構造が形成されなかったと考えられる。

[0074] SEM観察の際に、試料のグラフェン層に破れが存在し、グラフェン層の下層にある高分子膜が露出している場合には、その箇所では局部的にチャージアップが強くなると考えられるが、そのような箇所はどの試料についても観測されなかった。

[0075] (実施例11. グラフェン／多孔質支持膜自立積層体の転写と4端子抵抗測定)

実施例10で作製したグラフェン／多孔質膜自立積層体を図22に示すような方法で金／クロムが蒸着された石英ガラスに転写した。図20に示すメンブレンフィルター上に置いたグラフェン／多孔質支持膜自立積層体(図22(1))の多孔質支持膜の下に敷かれたメンブレンフィルターを純水で湿らせ(図22(2)と(3))た後、積層体のグラフェン膜上に純水を滴下し(図22(4))、その上から4つ角に金／クロム(5mm×5mm)が蒸着された20mm×20mmの石英基板を重ねた(図22(5)と(6))。余分な水をベンコットなどの不織布に染み込ませ適度に乾燥させた後に、メンブレンフィルター側から水を染み込ませると容易に多孔質支持体とメンブレンフィルターを引き剥がすことが可能となる。室温で乾燥させると、図22(7)のように所望の位置に転写された多孔質膜／グラフェン積層体を得られる。

[0076] 一般的なCVDグラフェンの転写プロセスでは、実施例2のように純水ボールの水面に浮かべた支持膜／グラフェン積層体を掬い取る工程が含まれるが、本手法ではグラフェン／多孔質膜自立積層体を用意すれば、水に浮かべ

る必要なく任意の基板に任意の位置に簡便にグラフェン転写することができる。

[0077] 5種類のグラフェン／多孔質支持膜自立積層体を用いて作製したグラフェンの電気特性をvan der Pauw法による電気抵抗測定とホール効果測定装置（Nanometrics社）を用いて行った。電気特性を測定後、アセトンに浸漬し支持膜の溶解を試みた。CN、MCE、PMMAは除去できたが、PESとPVDFは完全に溶解除去することができなかった。これらの支持膜を溶解後の試料についても、ホール効果測定とラマン分光測定を行った。

[0078] その後、さらにPESは多孔質形成用溶液の溶媒として利用したNMPに浸漬し除去することができた。同じくPVDFを熱DMFに30分間浸漬したが、支持膜が視認できなくなるまで溶解することはできなかった。これらの試料の電気特性と顕微ラマン分光測定を再度行った。図23にラマンスペクトルを示す。図24にラマン分光測定時の光学顕微鏡画像を示す。表6に支持膜溶解前後の5種類の試料の電気特性を示す。なお比較として行った従来のPMMA法で転写して作製したグラフェンのシート抵抗は約 $550\ \Omega/\text{sq}$ であった。

[0079]

[表6]

試料	状態	シート抵抗 [Ω/sq]	移動度 [cm^2/Vs]	キャリア密度 [10^{13} cm^{-2}]
CN 1	支持膜付き	164.3	767	4.95
	アセトン浸漬後	178.2	715	4.90
CN 2	支持膜付き	172.8	768	4.70
MCE 1	支持膜付き	216.6	796	3.62
	アセトン浸漬後	259.4	1040	2.31
MCE 2	支持膜付き	171.9	860	4.22
PMMA	支持膜付き	3997	80.8	1.93
	アセトン浸漬後	測定不可		
PVDF	支持膜付き	802.8	139	5.60
	アセトン浸漬後	7140	14.5	6.02
PES	支持膜付き	2198	51.1	5.56
	アセトン浸漬後	測定不可		

[0080] 図23のラマンスペクトルにおいてアセトン溶解後のCN、MCE、PMMAを支持剤として作製した試料は単層グラフェン特有のスペクトルを示した。PESとPVDFを支持剤とする試料は図24に示すように残渣が多く、ラマンスペクトルにおいてグラフェン以外のピークが観測された。PVDF支持転写の試料については残渣由来のピーク強度が高く、グラフェン由来

の2Dピークが僅かに観測される程度であった。P V D F 支持転写試料のシート抵抗はアセトン浸漬後に大きく増加しているが、測定値が得られていることからアセトン浸漬後にもポリマー残渣の下にグラフェンが存在していることを表している。図24に示すDMFに浸漬後の光学顕微鏡ではグラフェンの破れが多く観察され、電気特性を測定することができなかった。P E S 支持転写試料については、支持膜を溶解前の段階でシート抵抗がM C E やC N の支持転写膜の約10倍高い値を示し、アセトン浸漬後の段階で電気特性を測定することができなかった。図24に示すように光学顕微鏡画像においては、ほぼ試料全体をP E S 残渣が覆っているように見られた。N M P に浸漬後は、P E S を溶解できたが、基板上の大部分のグラフェンが破れ、剥離していた。P E S 支持転写については、従来のすくい上げ法による抵抗測定用基板への転写も行った。この試料のシート抵抗は $791 \Omega / sq$ であったことから、水面に浮かべた状態から積層体を引き上げる過程で破れが多く発生している可能性が高いことが示唆される。図21のSEM像で示されているように、グラフェンとの接触界面におけるP E S の構造はC N 、M C E 、P V D F と異なり網目状の構造が形成されていないため、水面から引き揚げた段階でグラフェンを支持する力が不足したものと考えられる。このように支持材の多孔質構造の形成様態の違いも転写されたグラフェンの品質に影響するといえる。

[0081] C N とM C E を支持材として転写したグラフェンは、アセトン浸漬後もほぼ全面で破れがなく高い電気伝導性を維持していた。両試料において $200 \Omega / sq$ を下回るシート抵抗が得られているが、この値は単層グラフェンとしては極めて優れた低い値である。この低いシート抵抗は破れのない高品質なグラフェンが転写できている証といえる。P M M A 支持転写試料はアセトン浸漬後に目視にて残渣が確認され、熱アセトンに浸漬しても除去されなかった。アセトン浸漬後の光学顕微鏡画像において、大部分のグラフェンが破れていることがわかった。図21のSEM像から、多孔質化が不十分な厚膜が形成され、大きな引張応力が生じたことが破れの多さの原因であると考え

られる。熱アセトンに溶解されない残渣が生じたのは、破れたグラフェンに包まれたPMMAが基板表面に残ったためと考えられる。

[0082] これらの結果から、多孔質構造により応力が生じず、グラフェンを転写後に溶解が容易である、MCEまたはCNの多孔質膜がグラフェンを転写する際に最適な支持材であるといえる。さらにグラフェンとの積層体が自立可能なことから、従来では成しえなかった簡便な手法で高品質なグラフェンを転写できることが実証された。本発明はグラフェンの産業応用上、非常に価値あるものであり、グラフェンを活用するための研究を推進する大きな助けになると考えられる。

[0083] (実施例12. 多孔質膜/グラフェン積層体を利用した大面積グラフェンの転写)

本実施例では、単層グラフェン膜とセルロース膜(多孔質膜)とからなる積層体(以下、多孔質膜/グラフェン積層体)ともいう)を以下のようにして製造した。

グラフェンの化学気相成長(CVD)の成長用の金属触媒基板として銅箔(65mm×90mm、厚さ35 μ m)を用意し、実施例8と同様にCVDによるグラフェン膜形成を実施した。グラフェン膜を形成する前に、銅箔を純水、エタノール、および、アセトンに順に浸漬し、超音波処理を行い、銅箔表面の洗浄を行った。その後、銅箔を熱CVD炉に移し、水素を流入し、水素雰囲気全圧700Pa、1000 $^{\circ}$ Cの条件で銅基板の水素アニール処理を30分間行った。その後、メタンを流入し、メタン2sccm及び水素20sccmの流量で、1000 $^{\circ}$ C、全圧750Paで10分間グラフェンのCVD成長を実施した。

[0084] 相転換法を用いて、銅箔上に形成されたグラフェン膜上に多孔質膜を作製した。

グラフェン転写の支持層には、ニトロセルロース(CN)と酢酸セルロース(CA)の混合膜(セルロース混合膜)を用いた。多孔質膜形成用の溶液の原料として、ニトロセルロース(ナカライテスク、品番24728-34

）、酢酸セルロース（Sigma-Aldrich、品番419028）と溶媒であるアセトン及びホルムアミドとを用意した。酢酸セルロースの含有量が4質量%、ニトロセルロースの含有量が8質量%になるように、酢酸セルロースとニトロセルロースとを質量比1：1のアセトンとホルムアミドの混合溶媒に溶解させて多孔質膜形成用の溶液を調製した。

[0085] 次に、CVD法によりグラフェン膜が形成された表面を有する銅箔を全自動リニアモーションコーターのステージに固定し、マルチベアードアプリケーション（幅100mm）を用いてギャップ高さ100 μ m、走行速度15mm/sの条件でグラフェン上に溶液を均一に展開した。アプリケーションにより溶液が展開されたグラフェン／銅箔積層体を純水プールに浸漬させて1時間室温で放置した。多孔質膜が形成されたグラフェン／銅箔積層体を純水プールから取り出し、室温にて乾燥した後、多孔質膜が形成された表面と逆側の銅箔上に形成されたグラフェン膜を酸素プラズマ処理により除去した。つづいて、多孔質膜／グラフェン／銅箔からなる積層体を65mm×65mmにカットした。銅エッチング用溶液である10質量%の過硫酸アンモニウム水溶液をエッチング槽に貯留し、積層体を銅箔表面がエッチング液と接触するように浮かべた。約4時間後に銅が完全にエッチングされたことを確認し、エッチング槽から過硫酸アンモニウム水溶液を排出させながら純水を流入させて多孔質膜／グラフェン積層体を洗浄した。このように作製した積層体の厚みは10 μ m以上あり、純水から取り出しても破れない程度の強度を有する。この積層体を純水から取り出し後、直径90mmのメンブレンフィルター（ADVANTEC、型番：A045A090C）上に多孔質膜側がメンブレン表面と接触するように置き室温で乾燥させた。得られた積層体は、不可逆的な変形を生じることなく大気中で自立可能であった。

[0086] 積層体とメンブレンフィルターを乾燥させた後、積層体をメンブレンから剥離させ、積層体のみをハンドリングすることが可能となる。このセルロース混合エステル／グラフェン積層体を表面にクロム／金が4か所蒸着されたSiO₂/Si基板（4インチφ）に転写するため、基板に純水を滴下した後

、積層体のグラフェン膜が SiO_2/Si 基板側となるようにメンブレンフィルターごと積層体を基板の所望の位置に置いた。この時、グラフェンの4つの角が SiO_2/Si 上に蒸着された4つのクロム／金部分に接触するように配置した。水に浮かべる必要のない本転写法では、このような転写位置の微妙な調整が容易にできる。その後、メンブレンフィルターに純水を滴下して湿らせ、メンブレンフィルターを多孔質膜から剥離した。その後、 SiO_2/Si 基板上の積層体を室温で乾燥させた。積層体が転写された SiO_2/Si 基板を乾燥後に、アセトン蒸気に曝露することでセルロース混合エステル多孔質膜を溶解させた。図25にセルロース混合エステル支持膜を溶解した後の、単層グラフェンの写真を示す。本実施例に使用した SiO_2/Si 基板の酸化膜(SiO_2)層の厚みは300nmであり、単層グラフェンを可視化するのに適した酸化物の厚みであり、65mm×65mmの大きなサイズのグラフェンが転写されていることが確認できた。また一様な色を示し、残渣による色合いの変化も見られないことから本転写手法がグラフェンの破れや支持材の残渣の極めて少ない優れた方法であることが分かる。van der Pauw法により測定したシート抵抗は354 Ω/sq であった。このように低いシート抵抗が得られたことは、本発明によるグラフェン／多孔質膜積層体が、大面積のグラフェンであっても破れを極めて少なく転写可能であることを表している。図26に本実施例の転写プロセスにおける各工程を撮影した画像を示す。

[0087] (実施例13. 多孔質膜／グラフェン積層体転写膜の透明化)

実施例9と同様の手順で、ギャップ高さ100 μm のアプリケーターを用いて、キャスト法によりPVDF／グラフェン積層体電極を作製した。PVDF多孔質膜形成用溶液は、質量比1：1のアセトン／ジメチルホルムアミド(DMF)混合溶媒にPVDF(Sigma-Aldrich, 品番：347078)を12質量%となるように溶解して調製した。作製したPVDF／グラフェン／石英基板積層体をメタノールに浸漬して親水化処理した後に、水または水／グリセリン溶液を含浸させカバーガラスを載せて透過率測

定を行った。図27に透過率スペクトルを示す。PVD F膜に水を含浸させた積層体の550nmの透過率が39%であったのに対し、質量比が水：グリセリン=4：6の水／グリセリン溶液を含浸した積層体の透過率は89%となり、PVD F多孔質膜／グラフェン積層体を透明化することに成功した。

[0088] (実施例14. 多孔質膜／グラフェン積層体を利用した転写法により転写されたグラフェンのラマンマッピングによる評価)

実施例9と同様の手順で、ギャップ高さ100 μ mのアプリケーターを用いて、キャスト法により作製した20mm \times 20mmのセルロース混合エステル／グラフェン積層体を20mm \times 20mmの石英ガラス基板に転写した。アセトン蒸気を用いて多孔質膜を除去後の石英基板上のグラフェンを、WITec社のラマンイメージング顕微鏡alpha300を用いたラマンマッピングを行いグラフェンの被覆率を調べた。測定条件は、石英基板全体の20mm \times 20mmを縦横1mmごとに測定することで20マス \times 20マスのマッピング像を得た。またオートフォーカス機能を使用して測定を行った。グラフェンの存在は2Dピークの有無で判断した。マッピング像の最も外側のマスを除いた19 \times 19の361マスに対して、2Dピークが観測されなかったマスは1マスであり、セルロースのピークが観測されたマスも1マスであった。従って、転写されたグラフェンの99%以上の領域が支持膜残渣と破れのないグラフェンであることが確認された。

符号の説明

- [0089] 1 積層体 (多孔質膜／二次元層状物質)
1' 積層体 (多孔質膜／二次元層状物質／金属触媒基板)
1'' 積層体 (多孔質膜／二次元層状物質／金属触媒基板；湿潤状態)
2 二次元層状物質
3 多孔質膜
3' 多孔質膜形成用溶液
4 金属触媒基板

- 5 アプリケーター
- 6 水槽
- 7 エッチング槽
- 8 メンブレン
- 9 PMMA
- 10 PMMA積層体 (PMMA/グラフェン膜/金属触媒基板)
- 10' PMMA積層体 (PMMA/グラフェン膜)
- 11 基板

請求の範囲

- [請求項1] 二次元層状物質と前記二次元層状物質上に積層した多孔質膜とからなる積層体であって、
大気中において平面構造を維持したまま自立可能な、積層体。
- [請求項2] 請求項1に記載の積層体であって、
乾燥した状態にある、積層体。
- [請求項3] 請求項1に記載の積層体であって、
前記多孔質膜が平均孔径20nm以上の細孔を有する、積層体。
- [請求項4] 請求項1に記載の積層体であって、
多孔質膜の膜表面に対する孔の面積比が20%以上である、積層体。
- [請求項5] 請求項1に記載の積層体であって、
前記多孔質膜の膜厚が100nm以上である、積層体。
- [請求項6] 請求項1に記載の積層体であって、
前記多孔質膜が、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ポリエーテルスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、再生セルロース、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、酸化アルミニウム、グラスファイバー、石英ファイバー、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、および、セラミックからなる群より選択される材料からなる膜または前記群より選択される2種類以上の材料からなる混合膜である、積層体。
- [請求項7] 請求項1に記載の積層体であって、
前記多孔質膜が、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、および、ポリメチルメタクリレートからなる群より選択される材料からなる膜または前記群より選択される2種類以上の材料からなる混合膜である、積層体。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の積層体を所望の基板に転写す

る方法であって、

(a) 前記積層体の二次元層状物質側を前記所望の基板の所望の位置に接着する工程

を含む、転写方法。

[請求項9] 請求項8に記載の転写方法であって、

前記工程(a)の後、

(b) 前記積層体の多孔質膜を、溶剤を用いて取り除く工程をさらに含む、転写方法。

[請求項10] 請求項1～7のいずれか一項に記載の積層体を製造する方法であって、

(i) 金属触媒基板上にCVD法により二次元層状物質を形成する工程と

(ii) 二次元層状物質上に多孔質膜をさらに形成して積層体を作製する工程と

(iii) 前記金属触媒基板をエッチングにより除去する工程とを含む、

積層体の製造方法。

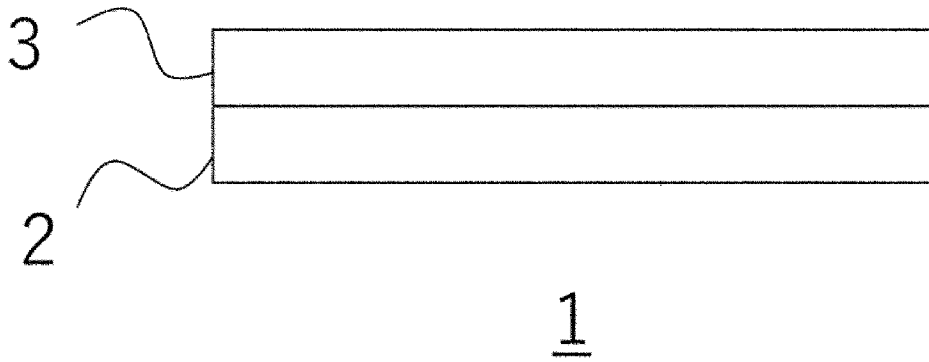
[請求項11] 請求項10に記載の積層体の製造方法であって、

工程(ii)における前記二次元層状物質上への多孔質膜の形成が相転換法により行われる、積層体の製造方法。

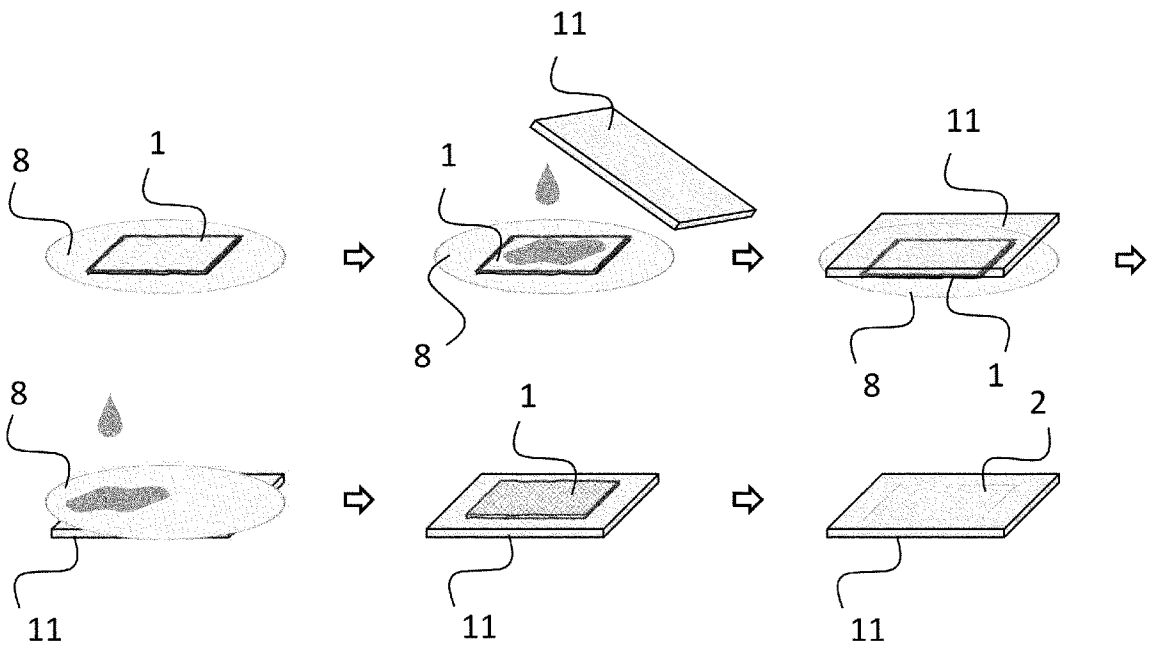
[請求項12] 請求項11に記載の製造方法であって、

前記工程(ii)において、多孔質膜の形成に用いるポリマーを溶解する溶媒が、前記ポリマーに対する良溶媒と貧溶媒とを含む混合溶媒である、製造方法。

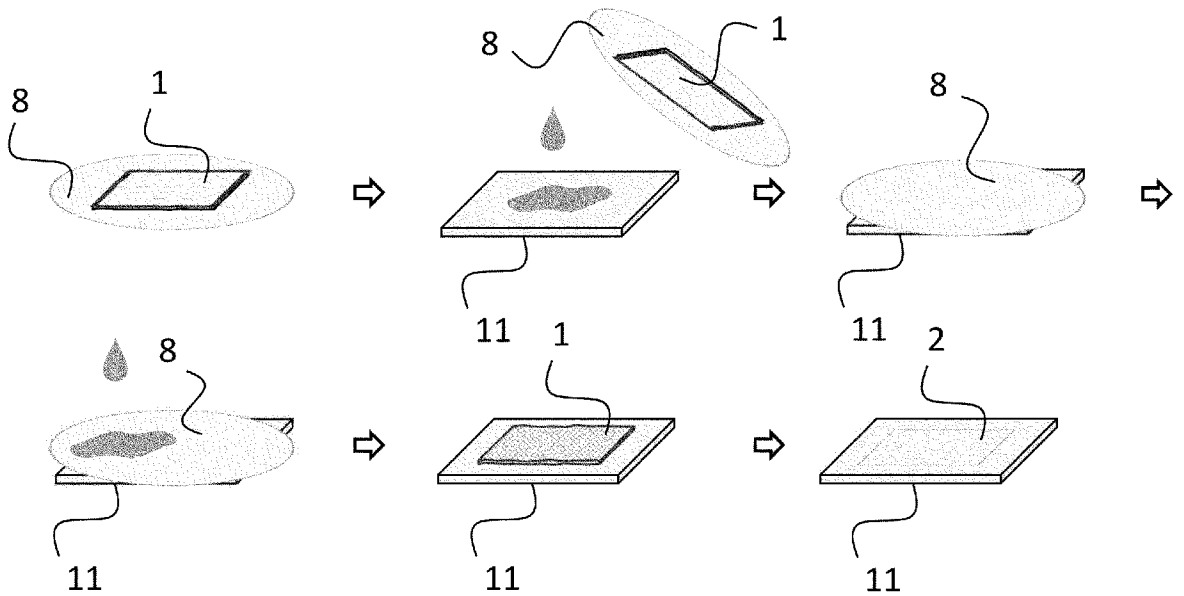
[図1]



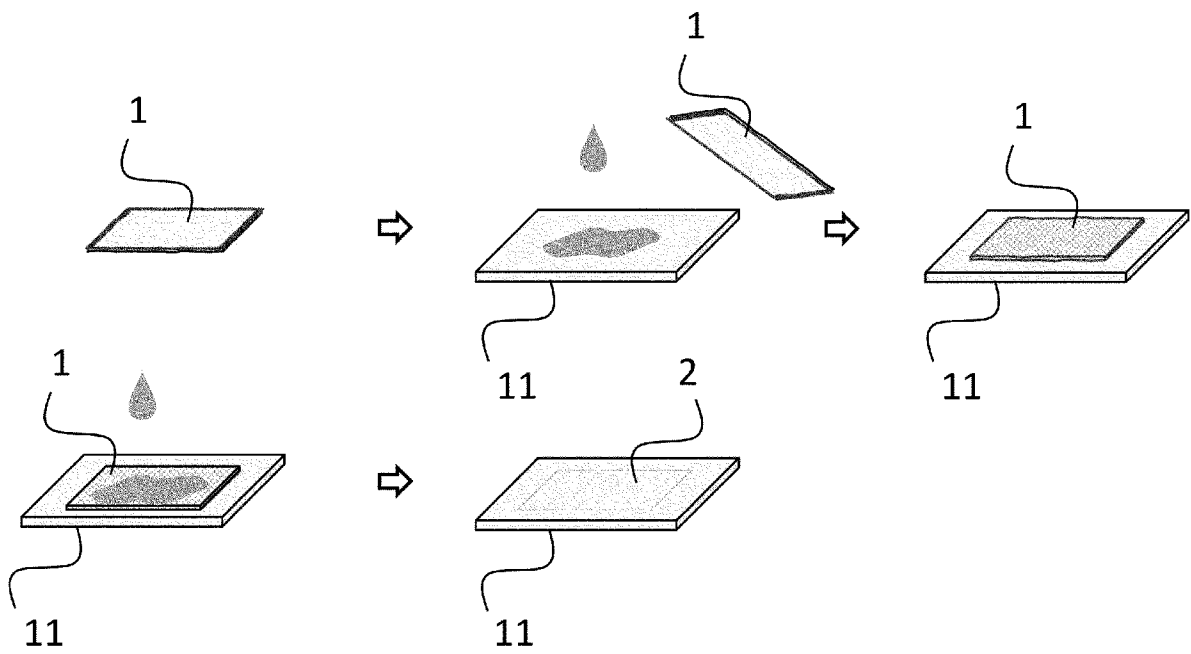
[図2A]



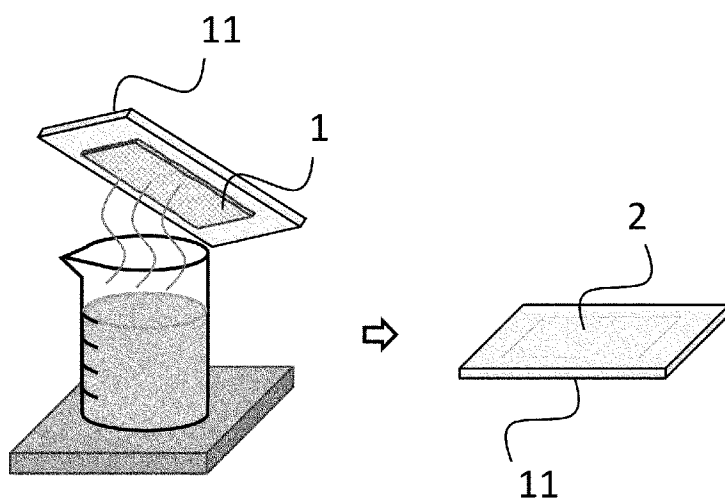
[図2B]



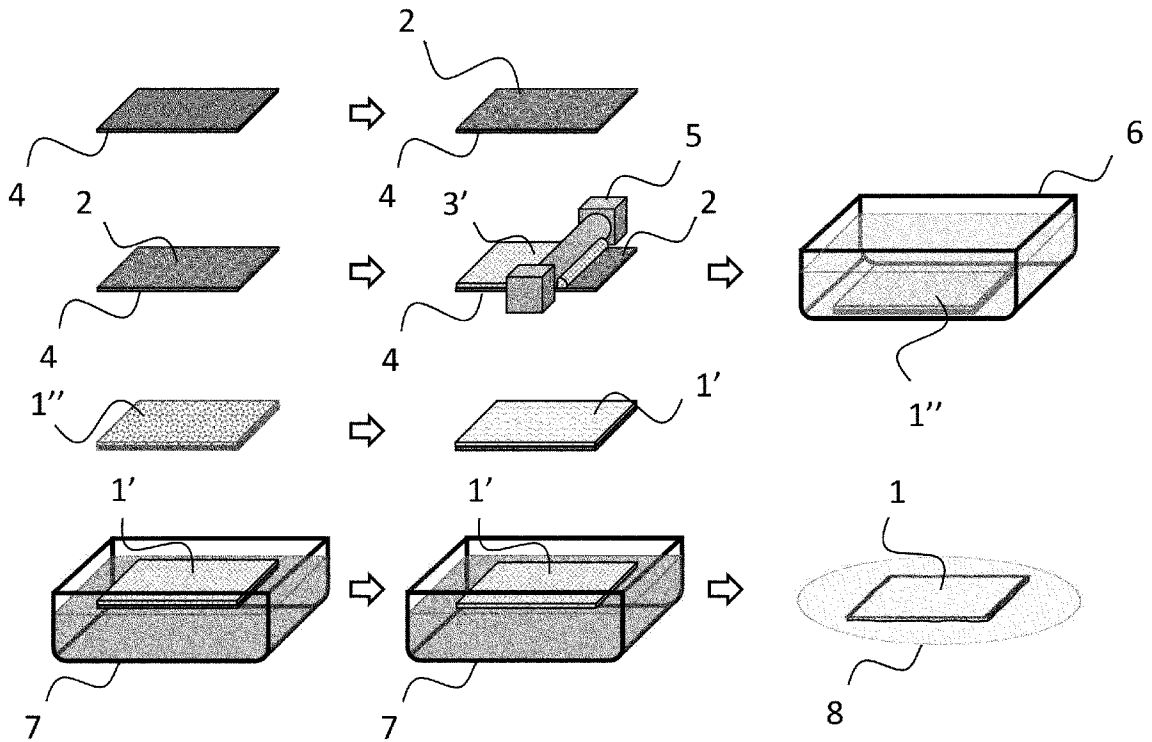
[図2C]



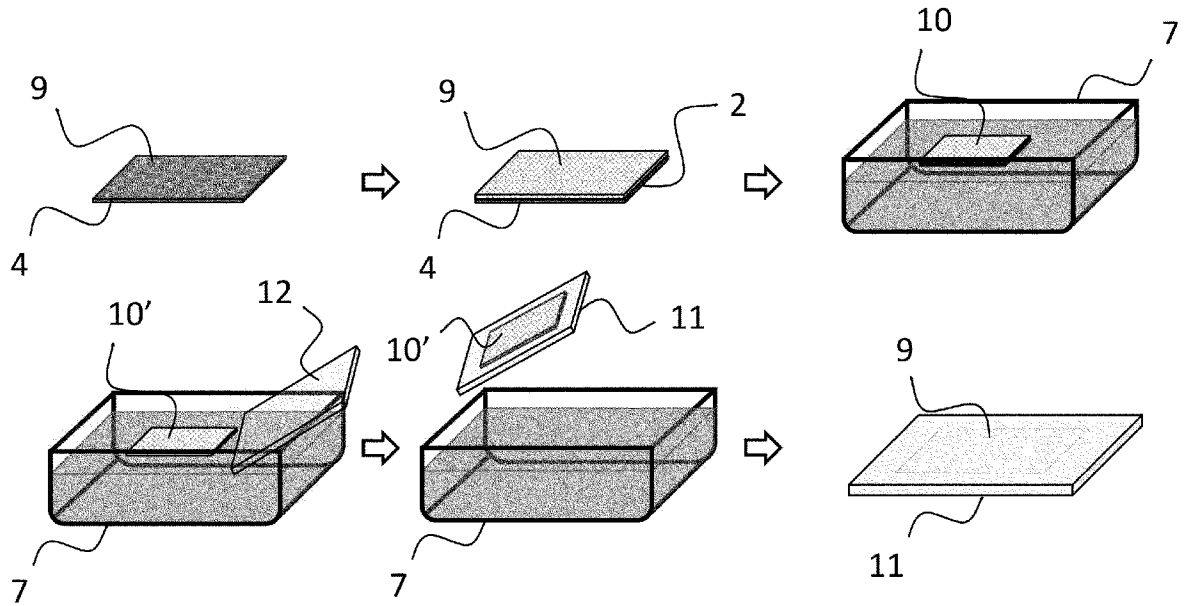
[図2D]



[図3A]

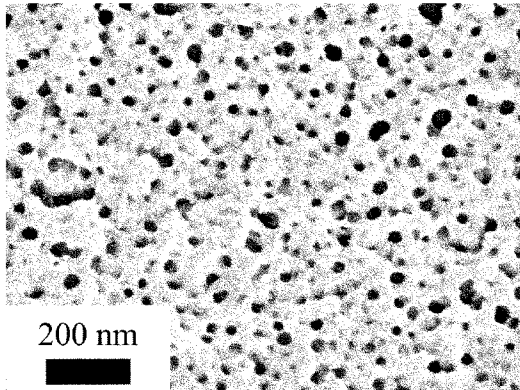


[図3B]

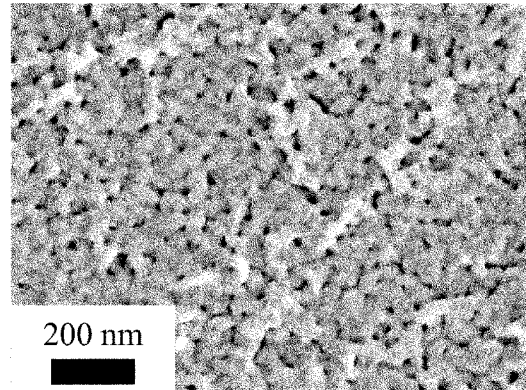


[図4]

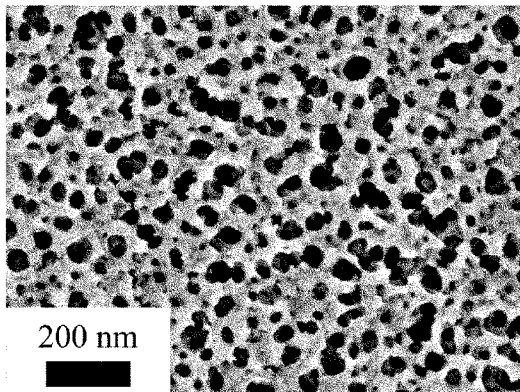
CA



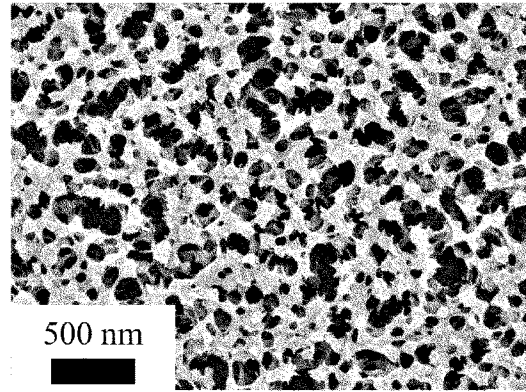
CN



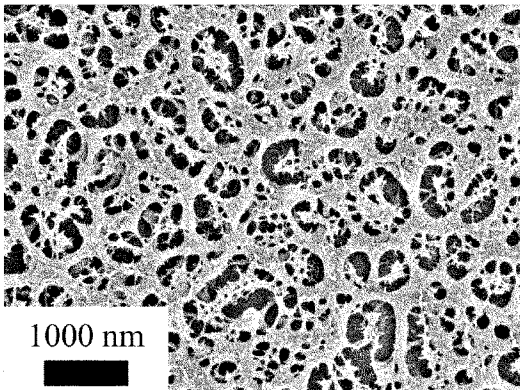
CA : CN = 1 : 3



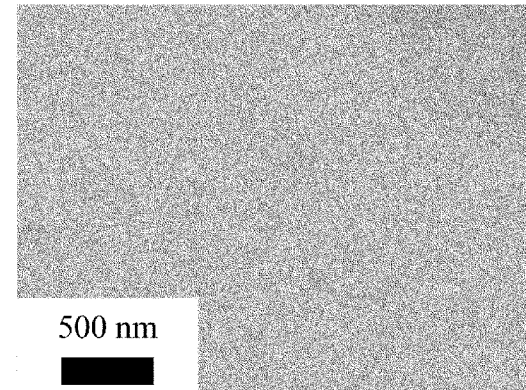
CA : CN = 1 : 1



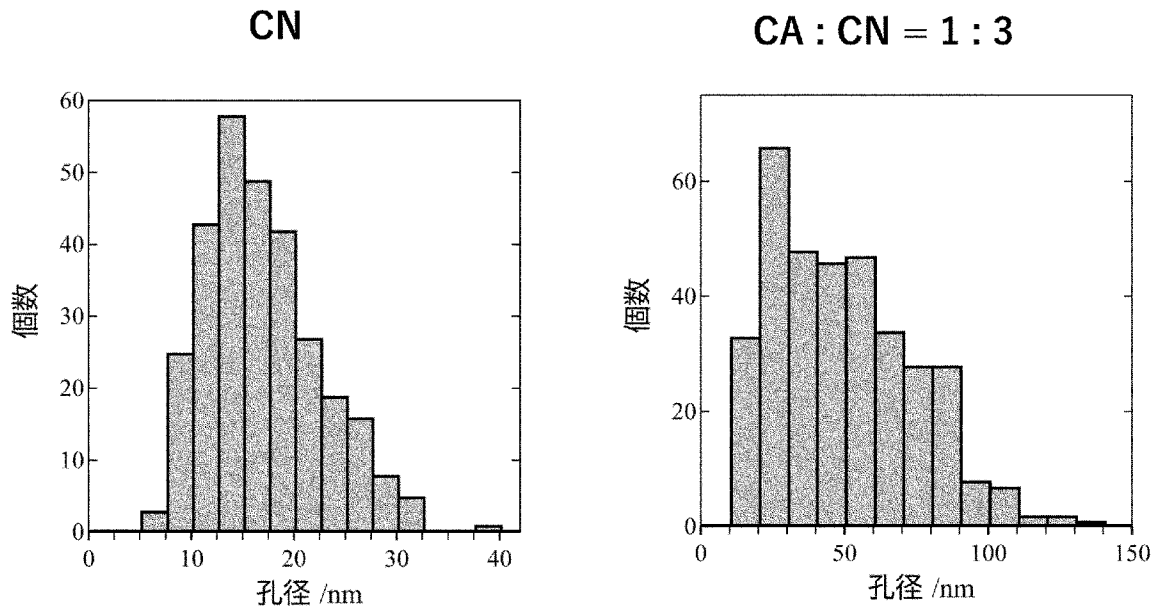
CA : CN = 3 : 1



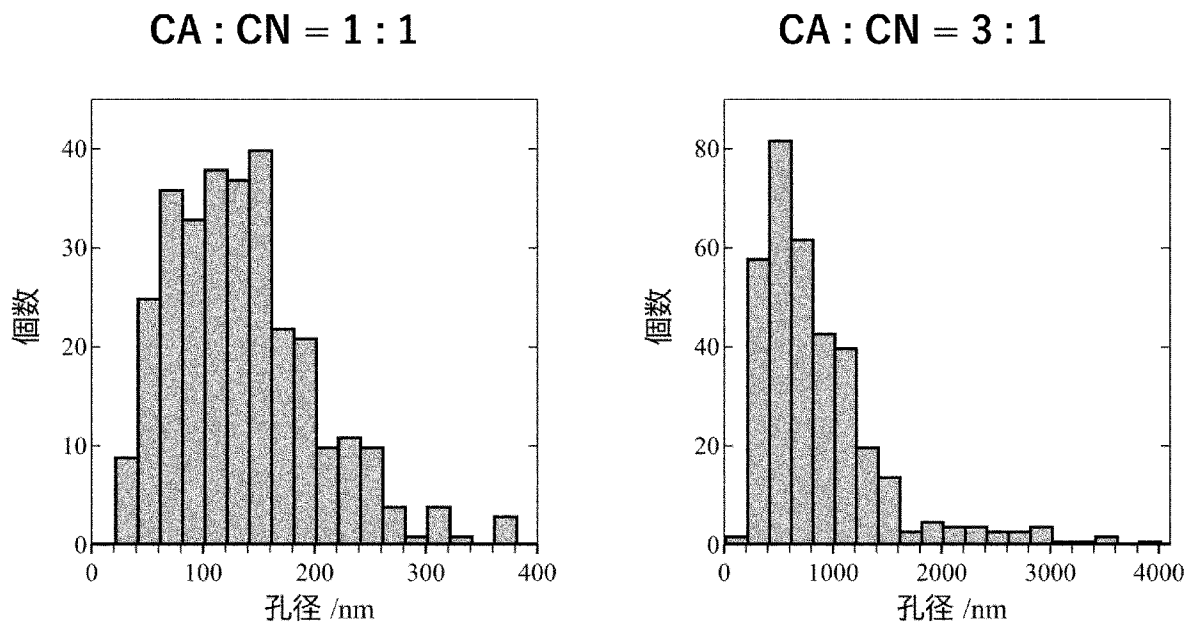
PMMA



[図5]

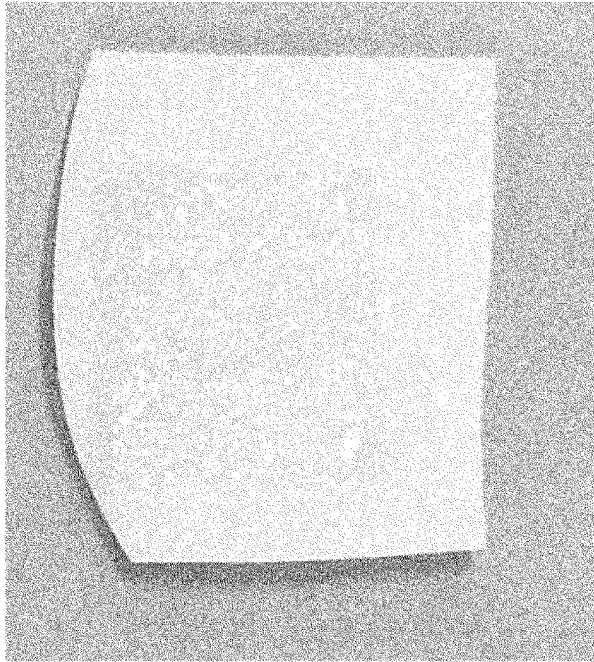


[図6]

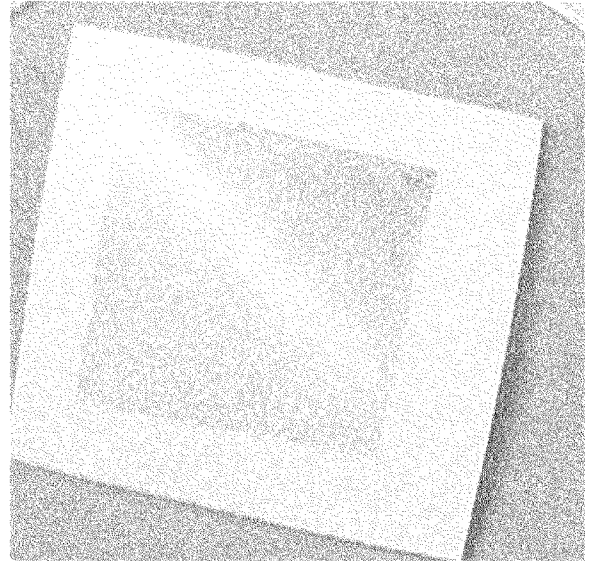


[7]

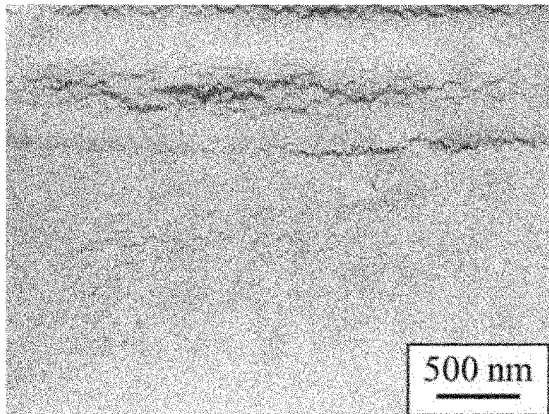
(a)



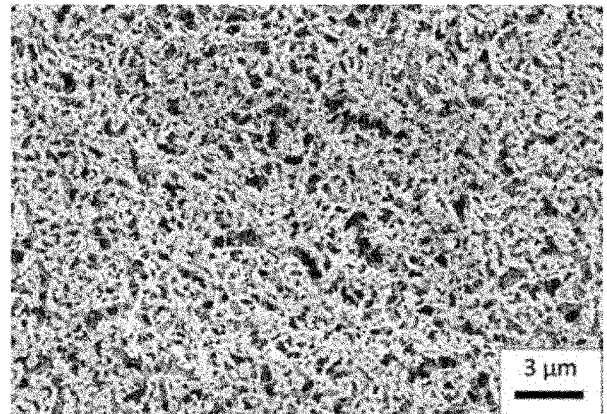
(b)

[8]

(a)

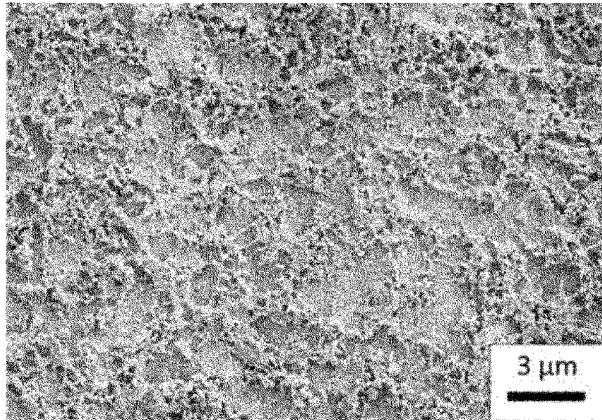


(b)

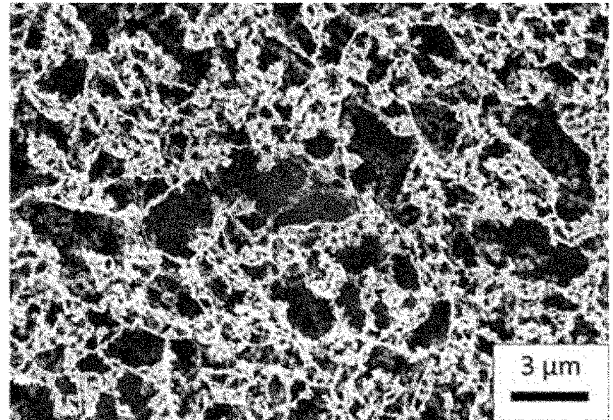


[図9]

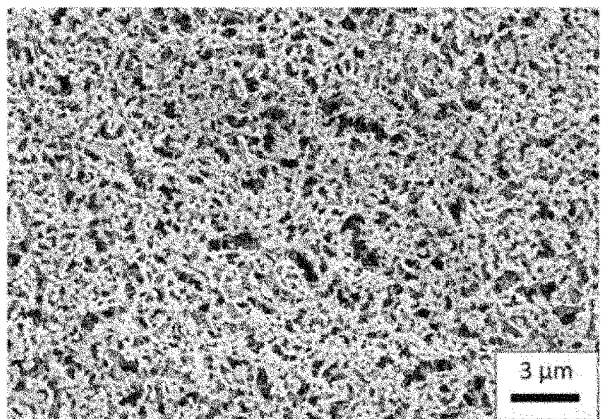
(a)



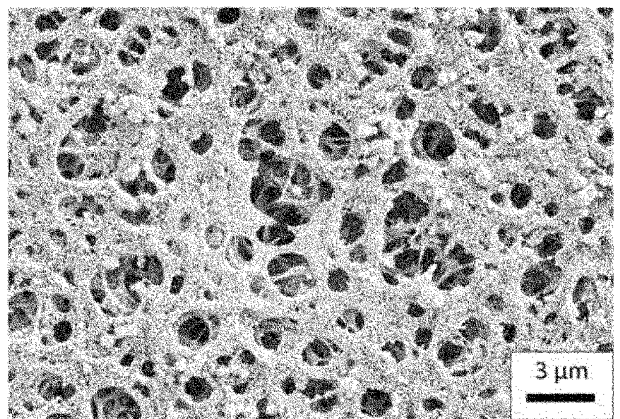
(b)



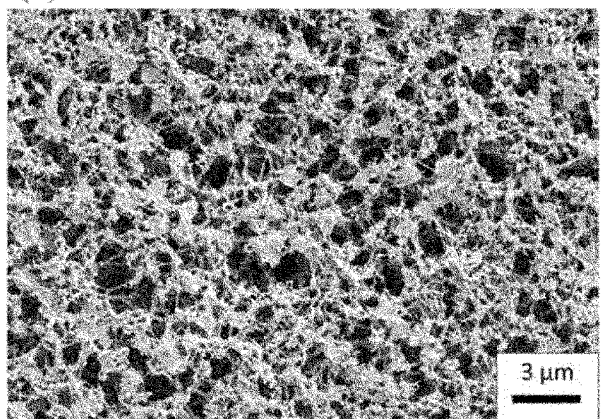
(c)



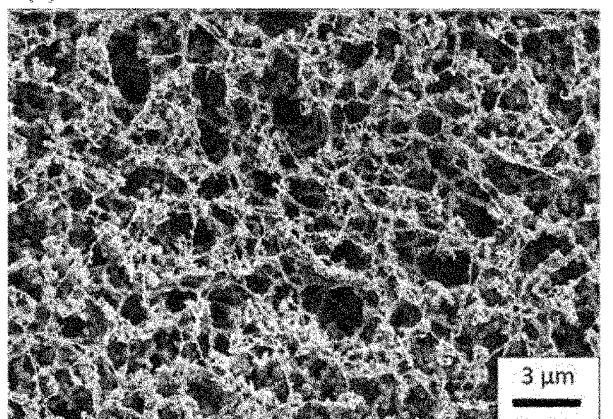
(d)



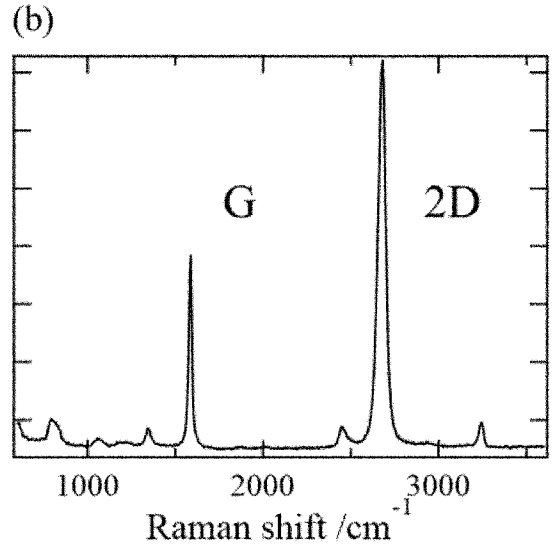
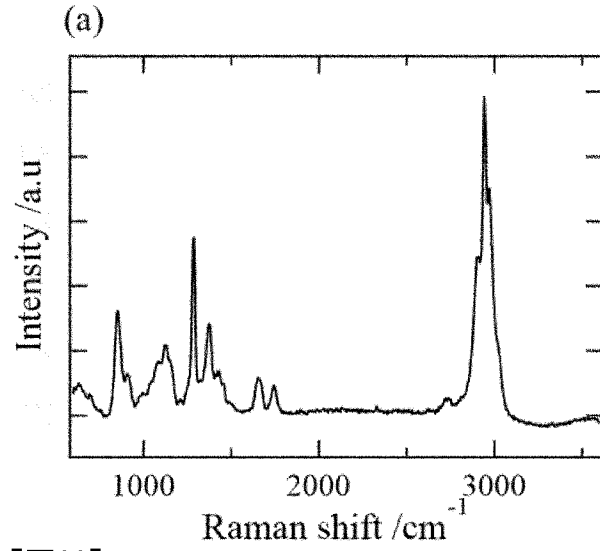
(e)



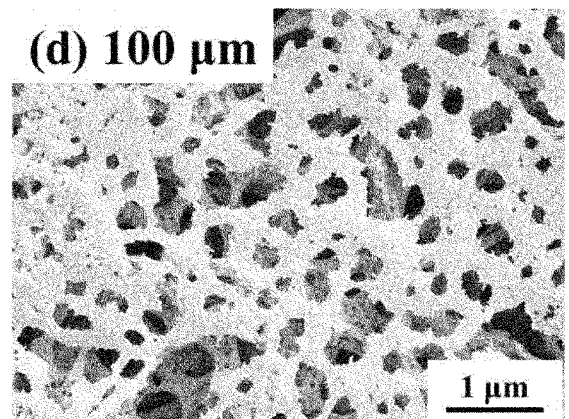
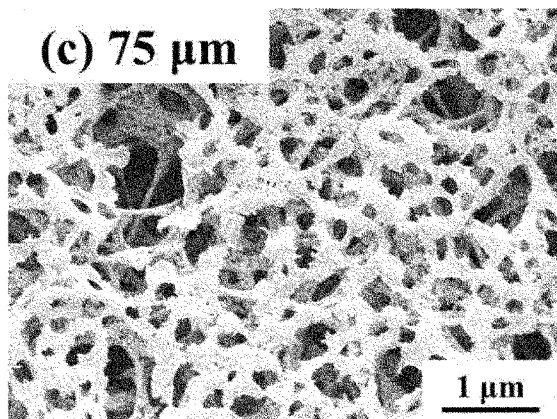
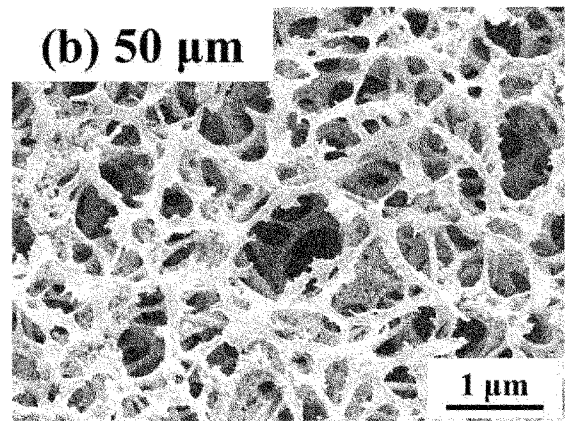
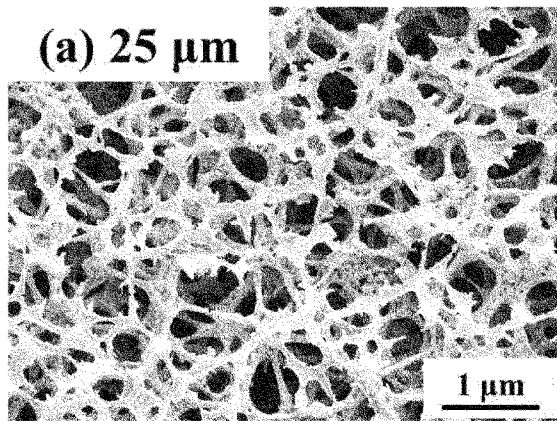
(f)



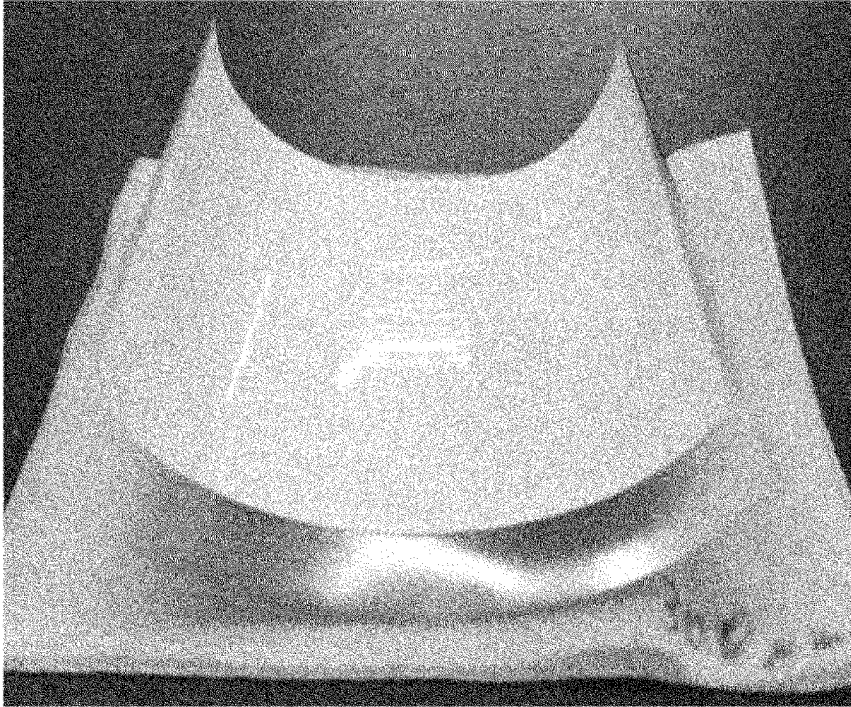
[Fig. 10]



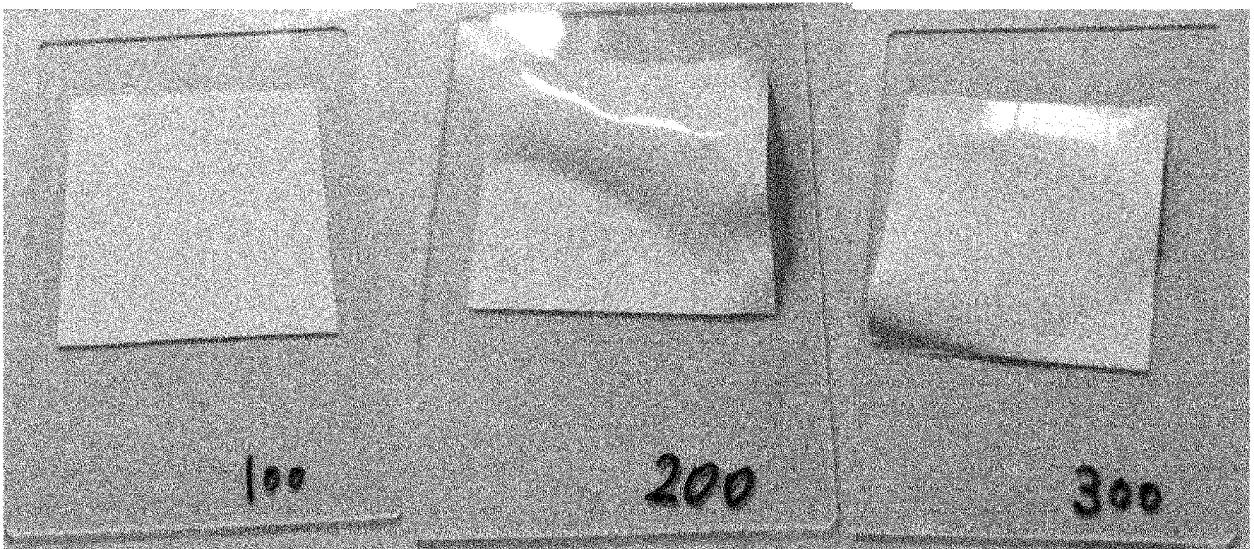
[Fig. 11]



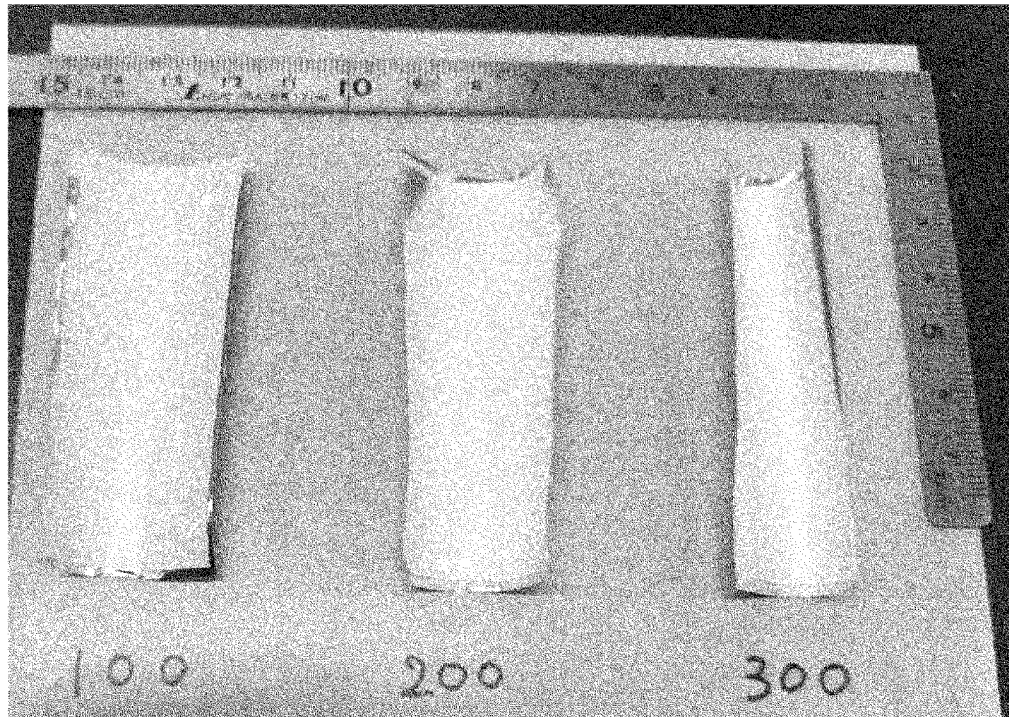
[圖12]



[圖13]



[圖14]

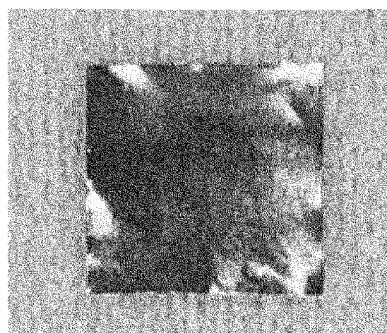


[圖15]

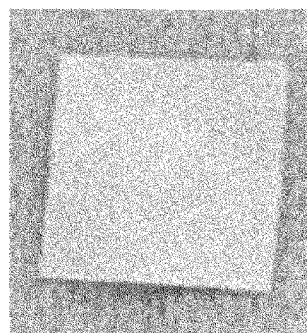
CA

CN

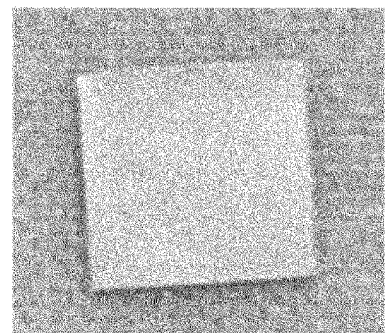
MCE



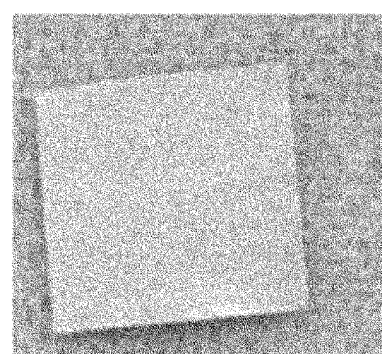
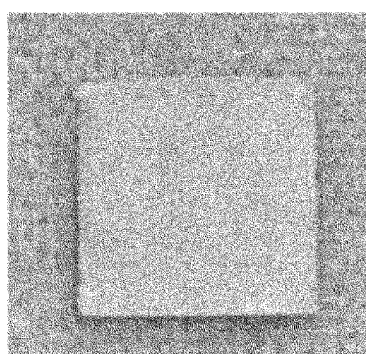
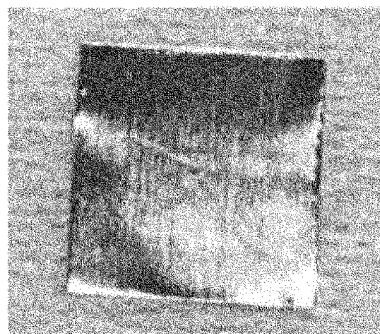
PMMA



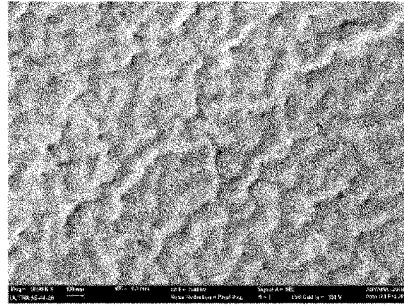
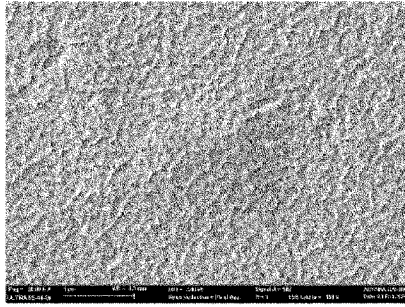
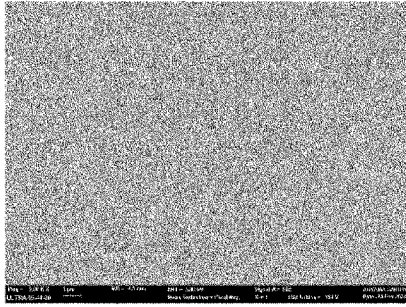
PVDF



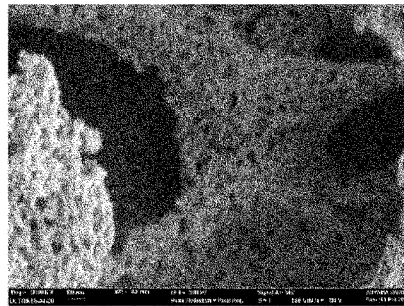
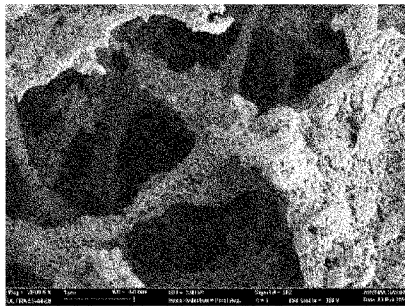
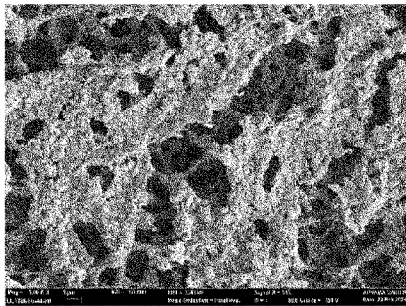
PES



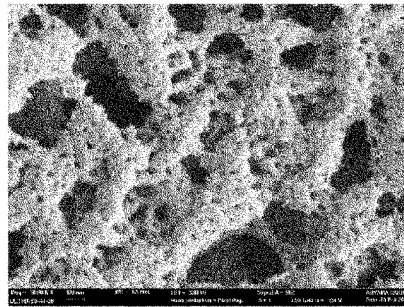
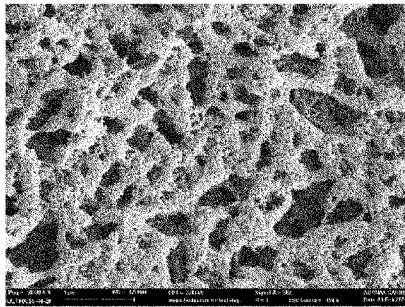
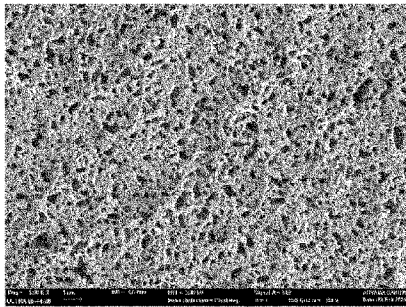
[16]
CA



CN



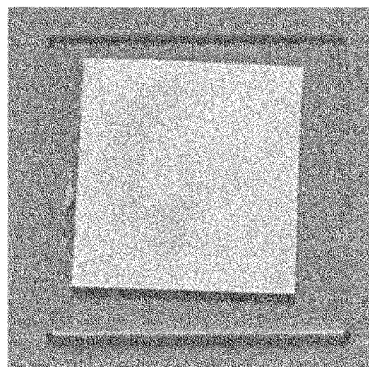
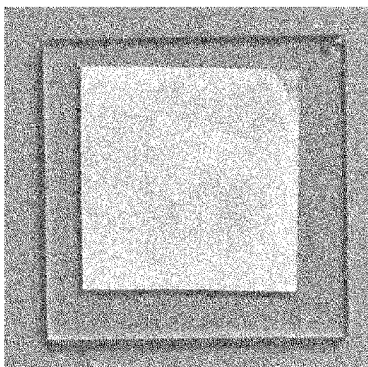
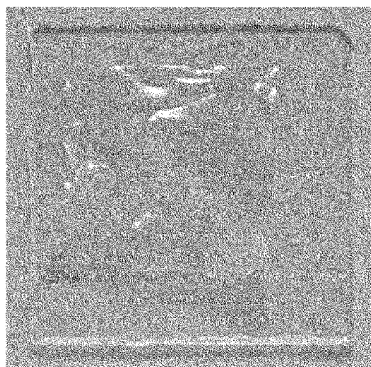
MCE



[18]
CA

CN

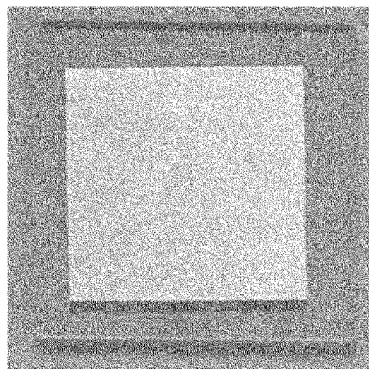
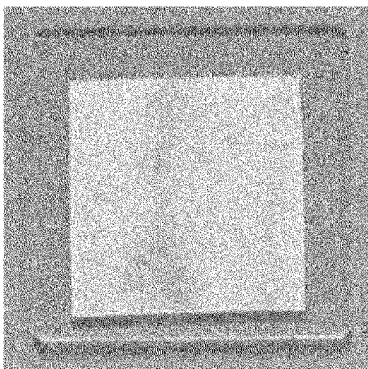
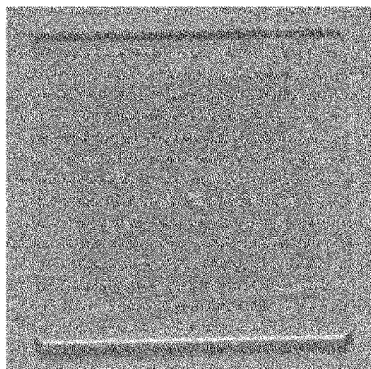
MCE



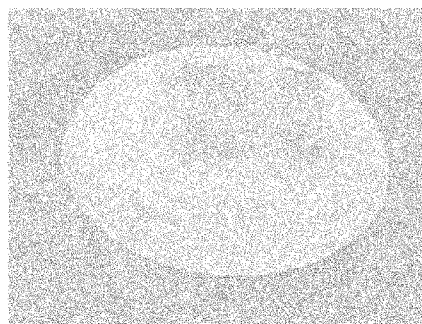
PMMA

PVDF

PES

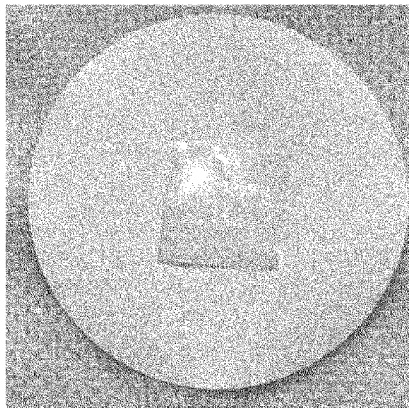


[19]

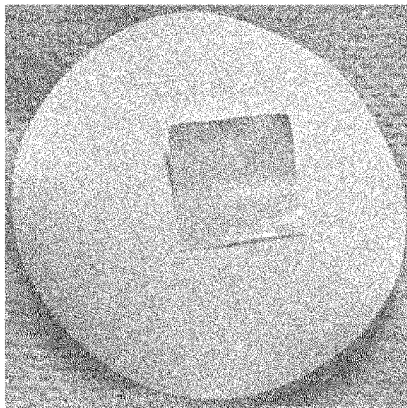


[図20]

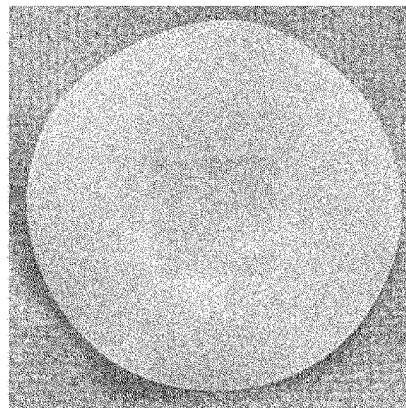
CN



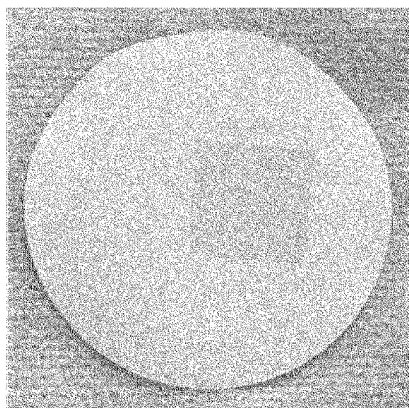
MCE



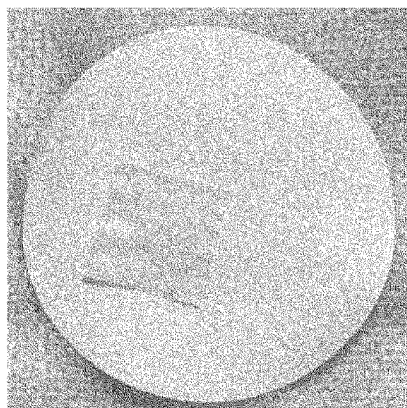
PMMA




PVDF

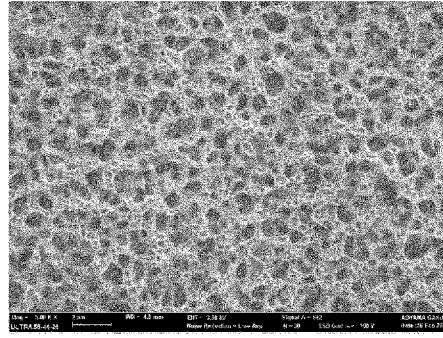
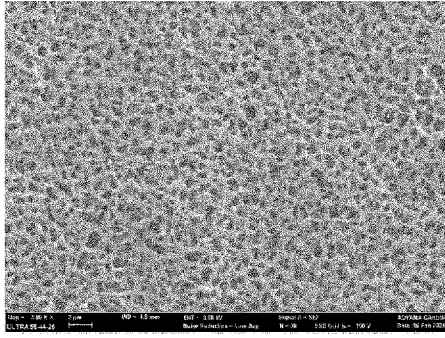


PES

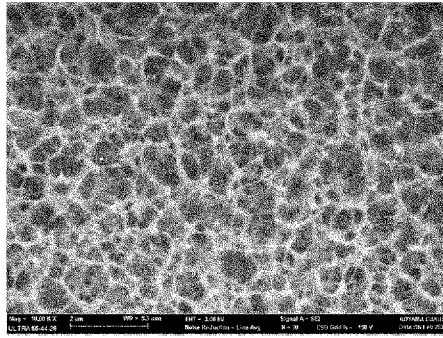
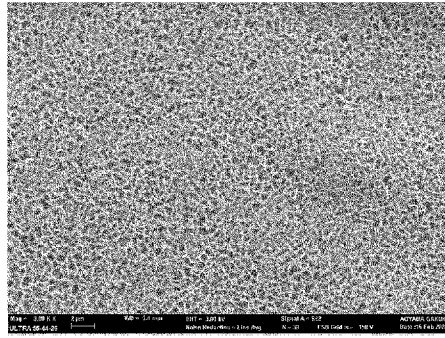


[21]

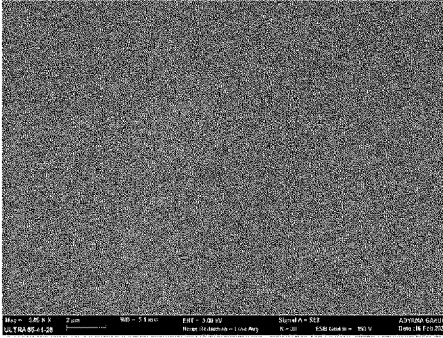
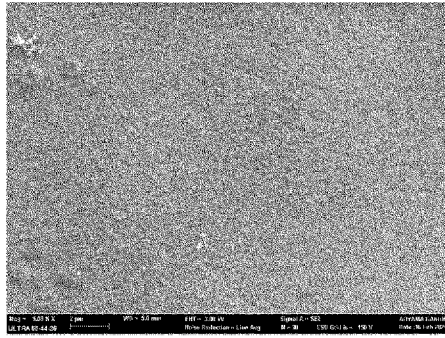
CN



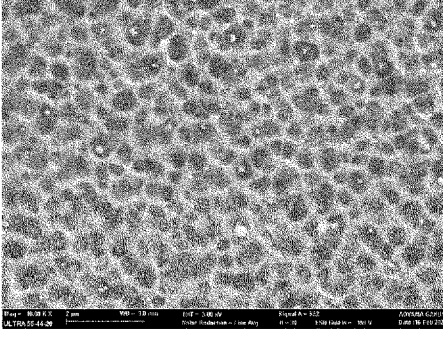
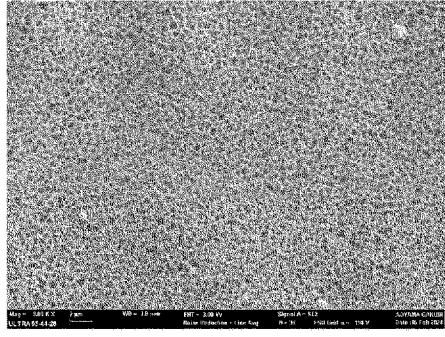
MCE



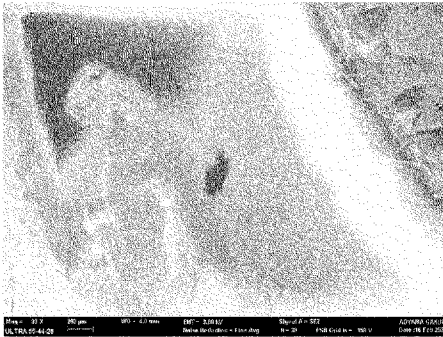
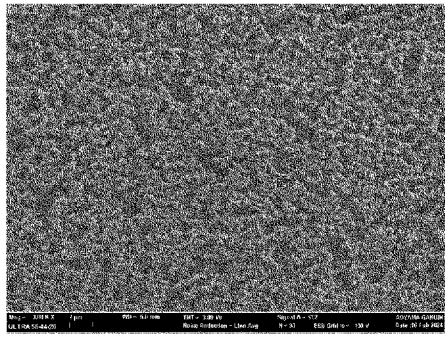
PMMA



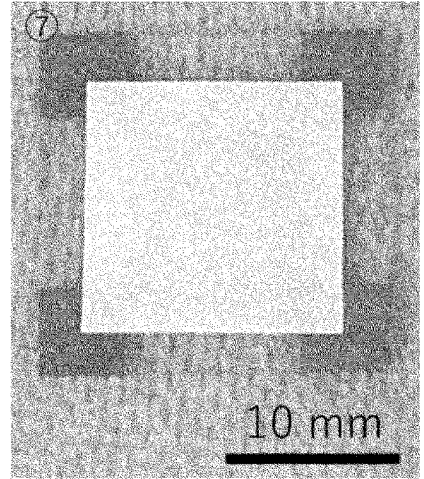
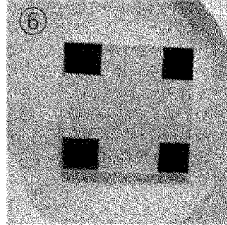
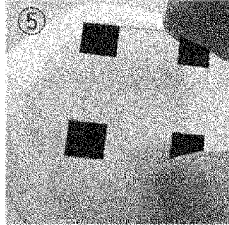
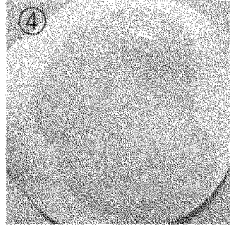
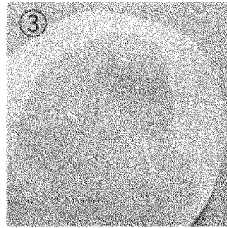
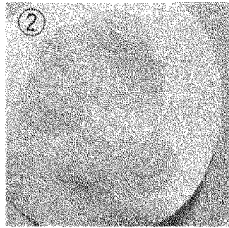
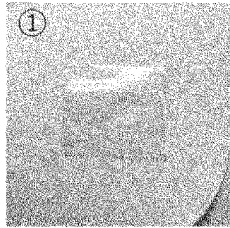
PVDF



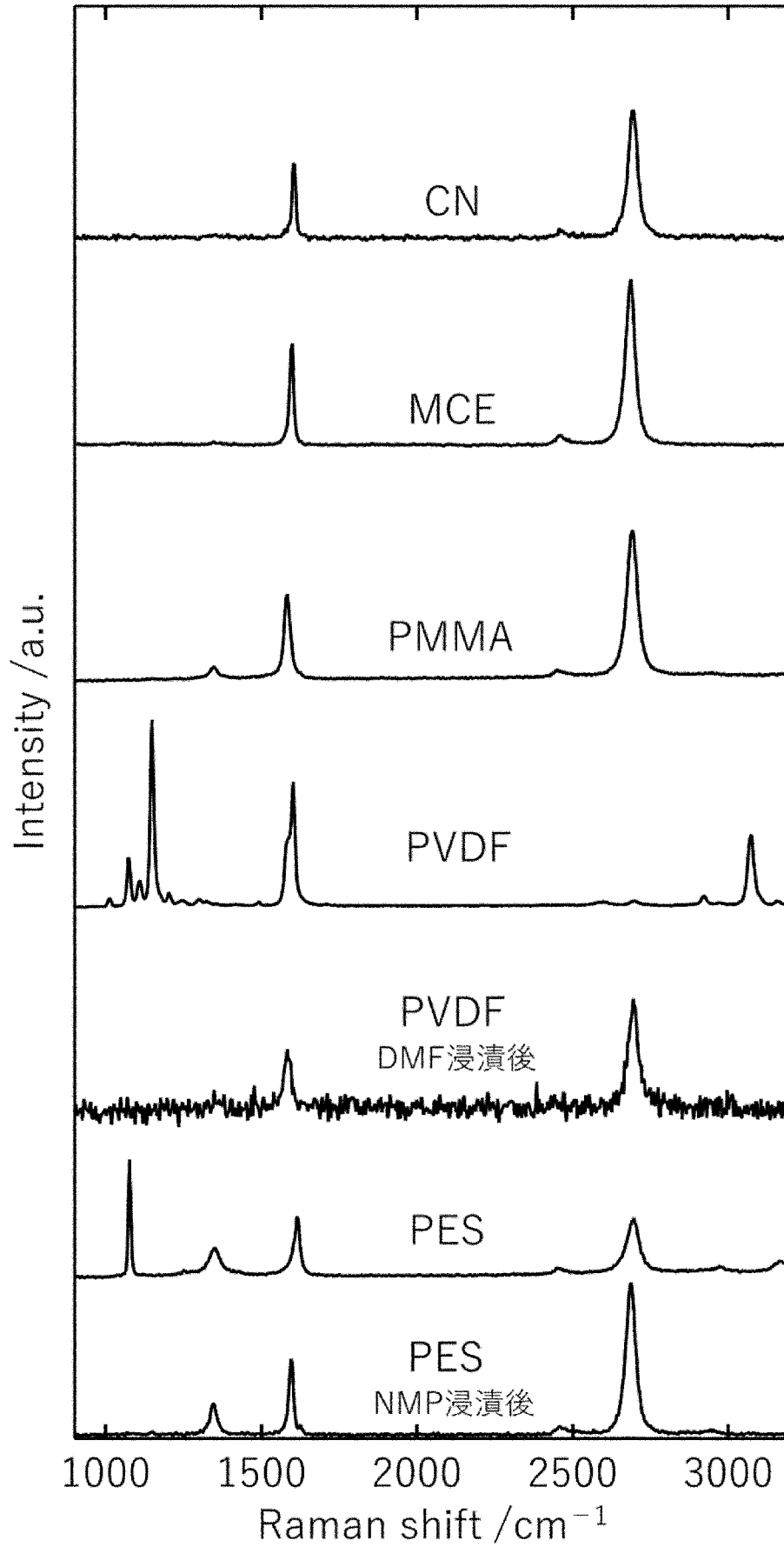
PES




[図22]

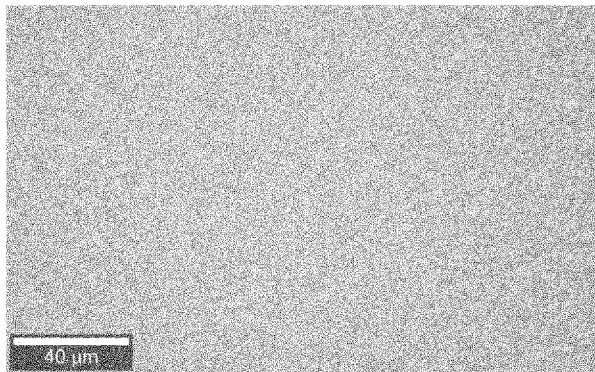


[図23]

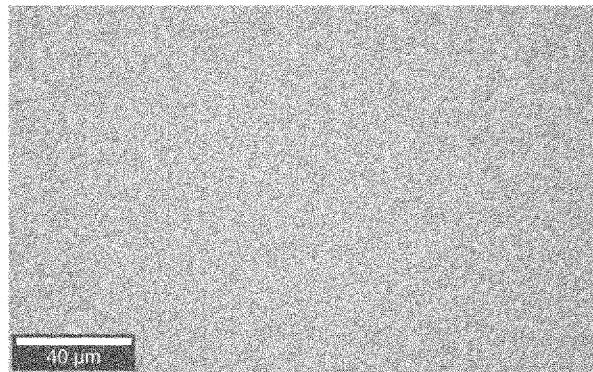


[24]

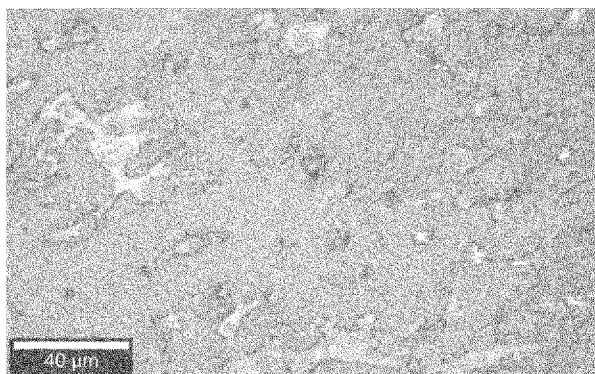
CN



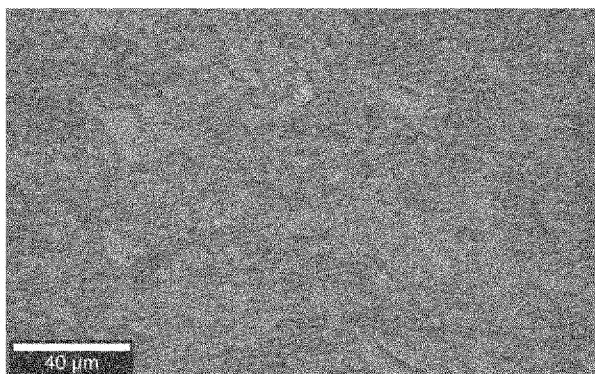
MCE



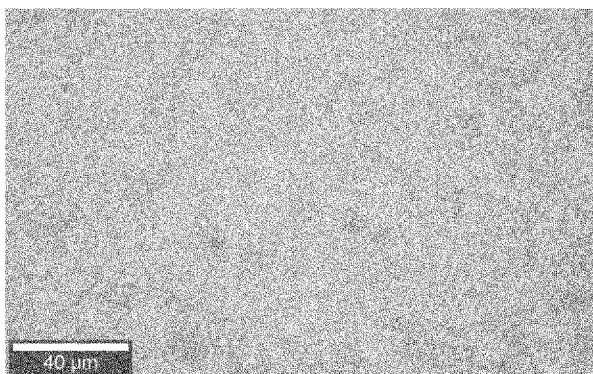
PMMA



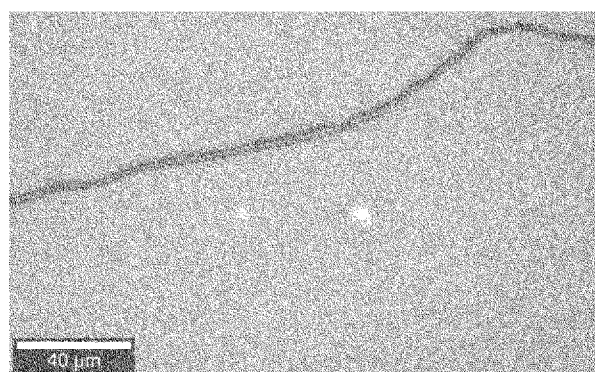
PVDF



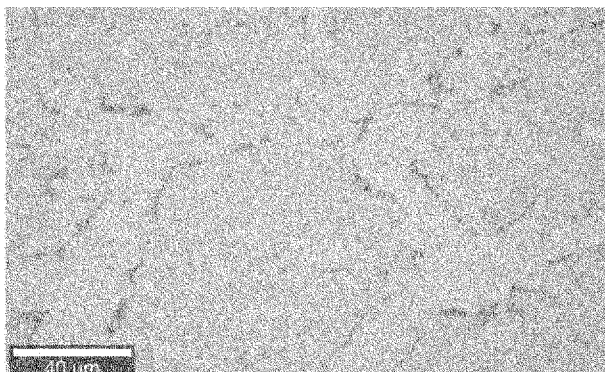
PVDF DMF 浸漬後



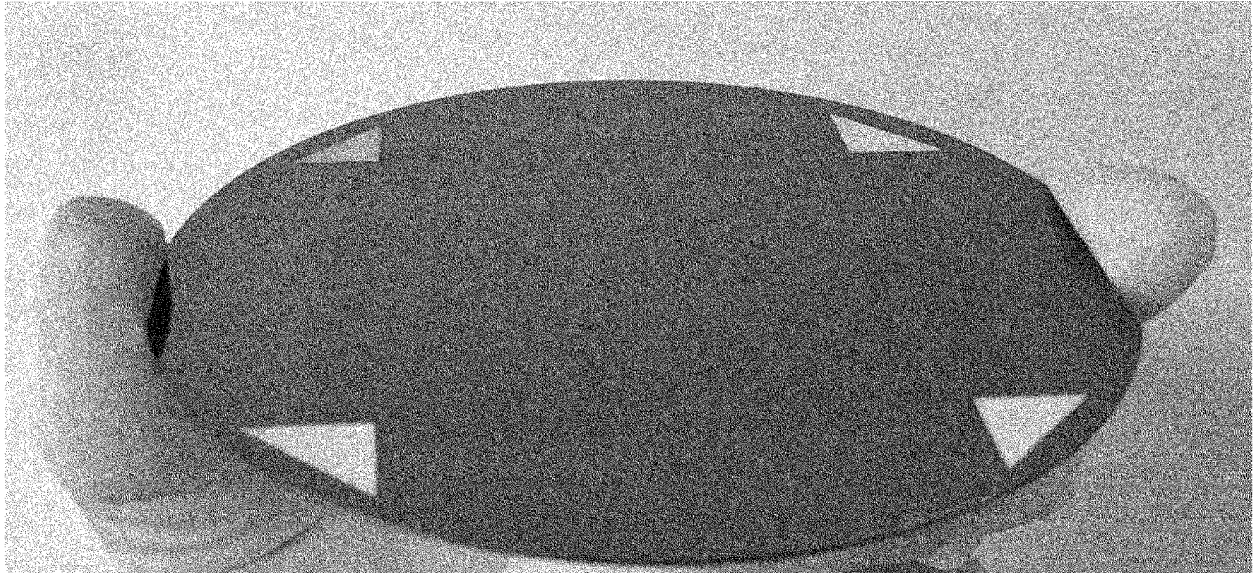
PES



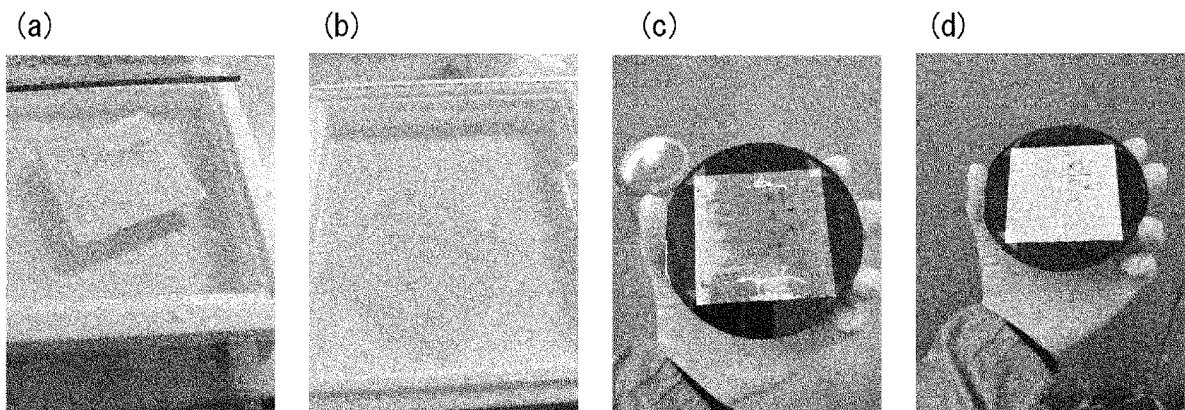
PES NMP 浸漬後



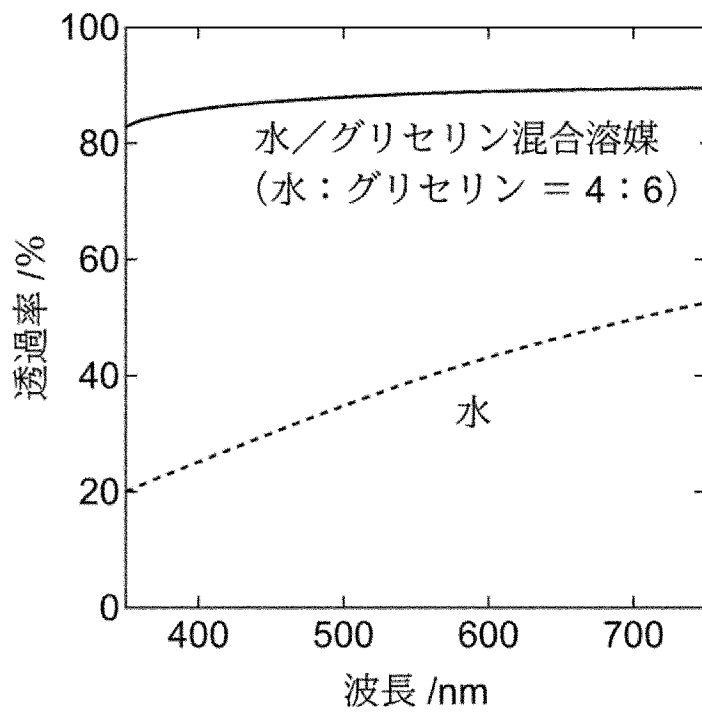
[図25]



[図26]



[図27]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/011525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 5/18</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 9/00</i> (2006.01)n FI: B32B5/18; B32B27/00 Z; B32B9/00 A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B; C01B; B01D; H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2023-507368 A (HEIQ MATERIALS AG) 22 February 2023 (2023-02-22) claims, paragraphs [0001], [0038]-[0157]	1-8, 10 1-8, 10 9, 11-12
X Y	JP 2020-509985 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 02 April 2020 (2020-04-02) claims, paragraphs [0001]-[0030], [0033]-[0261], examples	1-8 1-8, 10
X Y	JP 2021-517513 A (GAZNAT SA) 26 July 2021 (2021-07-26) claims, paragraphs [0001]-[0006], [0008]-[0080], examples	1-5, 10 1-5, 10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 June 2024		Date of mailing of the international search report 25 June 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/011525

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/184807 A1 (HEIQ MATERIALS AG) 09 September 2022 (2022-09-09)	1-10
Y	claims, pages 1-14, 18-26	1-8, 10
P, X	宮地衛, 飯塚涼, 増田竜也, 渡辺剛志, 黄晋ニ, 多孔質セルロース混合エステルを支持層とするCVDグラフェンの転写と転写膜の電気化学発光分析への応用, 第84回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 10 September 2023, 19p-P01-45, ISSN 2758-4712, (MIYACHI, Mamoru, IZUKA, Ryo, MASUDA, Tatsuya, WATANABE, Takeshi, KO, Shinji, Development of CVD graphene transfer using porous mixed cellulose ester supporting layer for electrochemiluminescence analysis applications of graphene electrodes), non-official translation (Extended Abstracts of the 84th JSAP Autumn Meeting)	1-8, 10
P, A	19p-P01-45, entire text	9, 11-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/011525

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2023-507368	A	22 February 2023	US 2023/0028773 A1 claims, paragraphs [0001], [0055]-[0219]	
				WO 2021/121952 A1	
				KR 10-2022-0112295 A	
				CN 114867549 A	
				AU 2020405679 A	
				CA 3162075 A	
JP	2020-509985	A	02 April 2020	US 2020/0261858 A1 claims, paragraphs [0001]- [0032], [0037]-[0268], examples	
				WO 2018/161116 A1	
				AU 2018229682 A	
				CN 110691756 A	
				KR 10-2020-0005532 A	
JP	2021-517513	A	26 July 2021	US 2021/0023508 A1 claims, paragraphs [0001]- [0002], [0006]-[0092], examples	
				JP 2023-174716 A	
				WO 2019/175162 A1	
				EP 3539644 A1	
				CN 111867708 A	
				KR 10-2020-0130708 A	
WO	2022/184807	A1	09 September 2022	JP 2024-508021 A claims, paragraphs [0001]- [0016], [0019]-[0121]	
				AU 2022231372 A	
				CN 116888789 A	
				CA 3205370 A	
				KR 10-2023-0154049 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 5/18(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 9/00(2006.01)n FI: B32B5/18; B32B27/00 Z; B32B9/00 A		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B; C01B; B01D; H01M		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JST7580 (JDreamII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2023-507368 A (ハイキュ マテリアルズ アーゲー) 22.02.2023 (2023-02-22) 特許請求の範囲, [0001], [0038]-[0157]	1-8, 10 1-8, 10 9, 11-12
X Y	JP 2020-509985 A (コモンウェルス サイエントフィック アンド インダストリアル リサーチ オーガナイゼーション) 02.04.2020 (2020-04-02) 特許請求の範囲, [0001]-[0030], [0033]-[0261], 実施例	1-8 1-8, 10
X Y	JP 2021-517513 A (ガズナット・エスアー) 26.07.2021 (2021-07-26) 特許請求の範囲, [0001]-[0006], [0008]-[0080], 実施例	1-5, 10 1-5, 10
X Y	WO 2022/184807 A1 (HEIQ MATERIALS AG) 09.09.2022 (2022-09-09) 特許請求の範囲, 1-14頁, 18-26頁	1-10 1-8, 10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 10.06.2024	国際調査報告の発送日 25.06.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 高崎 久子 4S 9635 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	宮地衛, 飯塚涼, 増田竜也, 渡辺剛志, 黄晋二, 多孔質セルロース混合エステルを支持層とするCVDグラフェンの転写と転写膜の電気化学発光分析への応用, 第84回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 2023.09.10, 19p-P01-45, ISSN 2758-4712 19p-P01-45の全文	1-8, 10
P, A		9, 11-12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/011525

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2023-507368 A	22.02.2023	US 2023/0028773 A1 特許請求の範囲, [0001], [0055]-[0219] WO 2021/121952 A1 KR 10-2022-0112295 A CN 114867549 A AU 2020405679 A CA 3162075 A	
JP 2020-509985 A	02.04.2020	US 2020/0261858 A1 特許請求の範囲, [0001]- [0032], [0037]-[0268], 実 施例 WO 2018/161116 A1 AU 2018229682 A CN 110691756 A KR 10-2020-0005532 A	
JP 2021-517513 A	26.07.2021	US 2021/0023508 A1 特許請求の範囲, [0001]- [0002], [0006]-[0092], 実 施例 JP 2023-174716 A WO 2019/175162 A1 EP 3539644 A1 CN 111867708 A KR 10-2020-0130708 A	
WO 2022/184807 A1	09.09.2022	JP 2024-508021 A 特許請求の範囲, [0001]- [0016], [0019]-[0121] AU 2022231372 A CN 116888789 A CA 3205370 A KR 10-2023-0154049 A	