

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-502742
(P2025-502742A)

(43)公表日 令和7年1月28日(2025.1.28)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
C O 1 B	32/18 (2017.01)	C O 1 B	32/18		2 G 0 6 0
G O 1 N	27/02 (2006.01)	G O 1 N	27/02	D	4 B 0 2 9
G O 1 N	27/30 (2006.01)	G O 1 N	27/30	B	4 B 0 3 3
G O 1 N	27/333(2006.01)	G O 1 N	27/333	3 3 1 A	4 G 1 4 6
G O 1 N	27/327(2006.01)	G O 1 N	27/333	3 3 1 C	4 H 0 4 5
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全157頁) 最終頁に続く

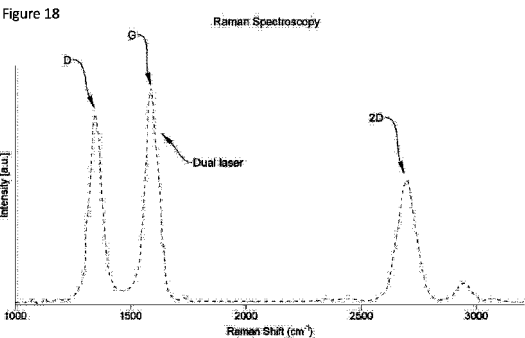
(21)出願番号	特願2024-538286(P2024-538286)	(71)出願人	524236208
(86)(22)出願日	令和4年12月21日(2022.12.21)		インテグレートッド グラフェン ホール
(85)翻訳文提出日	令和6年6月21日(2024.6.21)		ディング リミテッド
(86)国際出願番号	PCT/GB2022/053345		英国 エフケー8 2ディージェイ スタ
(87)国際公開番号	WO2023/118866		ーリング ウェルグリーンプレイス ユー
(87)国際公開日	令和5年6月29日(2023.6.29)		ロハウス
(31)優先権主張番号	2118948.5	(74)代理人	100123858
(32)優先日	令和3年12月23日(2021.12.23)		弁理士 磯田 志郎
(33)優先権主張国・地域又は機関	英国(GB)	(72)発明者	カフィオ マルコ
			英国 エフケー8 2ディージェイ スタ
(31)優先権主張番号	2202353.5		ーリング ウェルグリーンプレイス ユー
(32)優先日	令和4年2月22日(2022.2.22)		ロハウス インテグレートッド グラフェ
(33)優先権主張国・地域又は機関	英国(GB)		ン ホールディング リミテッド内
		(72)発明者	センプル オリバー
(31)優先権主張番号	2202356.8		英国 エフケー8 2ディージェイ スタ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レーザ誘起炭素ナノ構造

(57)【要約】

炭素発泡体材料などの炭素ナノ構造を製造する方法が開示される。方法は、(a)第1のレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射し、そのサブ表面領域における炭素発泡体と、炭素発泡体上の無秩序な非晶質非グラフェン材料と、を作製する工程と、次いで、(b)第2のレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する無秩序な非晶質非グラフェン材料を除去又はアブレーションし、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、を含む。得られた炭素発泡体材料は、顕著なDピークを示し、2Dピークは、Gピークよりも顕著に小さく、ピークD：ピークG比は、ゼロを顕著に上回る。外観及びラマンシグネチャにおいて、この炭素発泡体は、炭素ナノオニオン材料と同様に見える。この炭素発泡体をバイオセンサ、スーパーキャパシタ、及び擬似キャパシタで使用することができる。

【選択図】 図18



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭素発泡体材料を製造する方法であって、

(a) 第 1 のレーザービームを使用して、前記材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射し、そのサブ表面領域における炭素発泡体と、前記炭素発泡体の上の無秩序な非晶質非グラフェン材料と、を作製する工程と、次いで、

(b) 第 2 のレーザービームを使用して、前記炭素発泡体の上方に位置する前記無秩序な非晶質非グラフェン材料を除去又はアブレーションし、前記炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、を含む、方法。

第 1 のレーザービームパラメータ及び制御スキーム

10

【請求項 2】

前記第 1 のレーザービームが、第 1 の帯域で動作し、前記第 2 のレーザービームが、第 2 の帯域で動作する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記第 1 のレーザービーム及び前記第 2 のレーザービームが、異なるレーザーシステムによって発生される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 1 のレーザービーム及び前記第 2 のレーザービームが、同じレーザーシステムによって発生される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記サブ表面領域又は被包された領域を照射する前記第 1 のレーザービームの前記パラメータが、強度、波長、パルス周波数、パルス持続時間、パルスプロファイル、走査速度、焦点距離、前記サブ表面領域又は被包された領域で生じる熱、のうちの 1 つ以上を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記第 1 のレーザービームの前記レーザーパラメータを変えることが、前記炭素発泡体材料の特性を改変し、異なる用途に最適化された特性を有する炭素発泡体が生成されることを可能にする、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記第 1 のレーザービームの前記レーザーパラメータを変えることが、以下の炭素発泡体材料特性又はパラメータ：存在する炭素ナノ構造のタイプ、欠陥のサイズ、欠陥の分布、欠陥の程度、欠陥のタイプ、ラマン D 及び 2 D ピークの、ラマン D 及び 2 D ピークの相対サイズ、厚さ又は深さ、可撓性、粘着性、多孔性、導電性、静電容量、有機溶媒及び水性溶液の吸収、親水性、EMI シールド、電極品質、濡れ性、接触角、防汚、のうちの 1 つ以上を改変する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記前駆体材料の表面への実質的なガス逃げ経路が、前記第 1 のレーザービームによって作製されない、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記第 1 のレーザービームが、前記サブ表面領域又は被包された領域で 500℃よりも高い温度を生じて、炭素発泡体を形成する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 10】

前記第 1 のレーザービームのパルス持続時間が、1 ns～10 μs であり、約 5×10^7 °C/秒～ 2×10^{12} °C/秒の加熱速度を与える、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 1 のレーザービームの出力が、8～20ワットの典型的な動作範囲内にあり、12W が最適である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記第 1 のレーザービームの焦点距離が、50 mm～400 mm の典型的な動作範囲内に

50

ある、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記第1のレーザビームのパルス周波数が、50kHz～500kHzである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記第1のレーザビームのパルス周波数が、1kHz～2MHzである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記第1のレーザビームの波長が、0.7μm～2.5μmである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

第1のレーザが、9cm/秒～40cm/秒、又はこれらの範囲の±50%で走査される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

前記第1のレーザビームの前記パラメータが、焦点パラメータを含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記第1のレーザビームの前記パラメータが、回折パラメータを含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記第1のレーザビームの前記パラメータが、干渉パターンパラメータを含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

前記第1のレーザビームの焦点が、前記炭素前駆体材料の前記深さを通して移動して、前記炭素前駆体の前記サブ表面領域又は被包された領域に炭素発泡体を生じる、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

前記第1のレーザビームの前記焦点が、前記炭素前駆体材料の前記深さを通して少なくとも約50μm移動して、前記炭素前駆体の前記サブ表面領域又は被包された領域に炭素発泡体を生じる、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 22】

前記第1のレーザビームの前記焦点が、前記炭素前駆体材料の前記深さを通して少なくとも100μm移動して、前記炭素前駆体の前記サブ表面領域又は被包された領域に炭素発泡体を生じる、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

前記第1のレーザビームが、前記炭素前駆体材料を横断して、走査して、例えばラスタ走査するか又は横方向に移動して、所望のパターンを形成する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 24】

前記第1のレーザビームが、前記炭素前駆体材料を横断して、走査するか、又は横方向に移動して、重複しない領域又は線を含む所望のパターンを形成する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

前記第1のレーザビームが、必要とされるパターン及び深さの炭素発泡体を作製されるまで、前記炭素前駆体材料内の複数の異なる深さに配置された焦点又は強度最大値で、繰り返し、前記炭素前駆体材料を横断して、走査される（例えば、ラスタ走査される）か、又は横方向に移動する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 26】

前記第1のレーザビームが、1.7mm/秒～3550m/秒、又はより典型的には35mm/秒～350mm/秒の走査速度で走査され、前記走査が、1インチ当たりのパル

10

20

30

40

50

ス数（PPI）が100～10000（個々のおよそのポリイミドシートのサイズ220mm×180mmの製造に関連する）であるようなものであり得る、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項27】

前記第1のレーザビームが、前記炭素前駆体材料による吸光度が実質的にゼロ、又は非常に低い波長を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項28】

前記第1のレーザビームが、前記炭素前駆体材料による非常に低い吸光度を有する波長を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項29】

前記炭素前駆体材料の1cm当たりの放射線吸光度（底10）が、50未満、又は20未満、又は10未満である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項30】

前記第1のレーザビームが、IRレーザである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項31】

前記第1のレーザビームが、0.7μm～2.5μmの波長を有するIRレーザである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項32】

前記第1のレーザビームが、0.75μm～1.40μmの波長を有するIRレーザである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

サブ表面領域又は被包された領域の属性

【請求項33】

前記炭素前駆体材料中の前記サブ表面領域又は被包された領域の所望の深さが、前記第1のレーザビームの焦点をその深さを通して移動させることによって達成される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項34】

前記サブ表面領域又は被包された領域が、前記炭素前駆体材料の表面の少なくとも10μm下方にある、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項35】

前記サブ表面領域又は被包された領域が、前記炭素前駆体材料の前記表面の少なくとも20μm下方にある、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項36】

前記サブ表面領域又は被包された領域が、前記炭素前駆体材料の前記表面の少なくとも30μm下方にある、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項37】

前記サブ表面領域又は被包された領域が、前記炭素前駆体材料の前記表面の少なくとも40μm下方にある、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項38】

前記サブ表面領域又は被包された領域が、前記炭素前駆体材料の前記表面の少なくとも50μm下方にある、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項39】

従来のグラフェン発泡体とは異なり、前記サブ表面領域又は被包された領域が、約50μmを超える厚さであり得る、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項40】

前記サブ表面領域又は被包された領域が、10μm～200μmの厚さを有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項41】

前記サブ表面領域又は被包された領域が、前記入射レーザに面する前記炭素前駆体材料の前記表面の下方の異なる深さにあり得、丁度これらの深さにおいて、前記サブ表面領域

10

20

30

40

50

又は被包された領域が、レーザ強度又は他のレーザパラメータ、及び使用される炭素前駆体材料の選定などの、様々な要因の関数である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 2】

前記サブ表面領域又は被包された領域が、前記炭素前駆体材料の総厚さの少なくとも 1 %、又は前記炭素前駆体材料の総厚さの少なくとも 10 %、又は前記炭素前駆体材料の総厚さの少なくとも 20 %、又は前記炭素前駆体材料の総厚さの少なくとも 30 %、又は前記炭素前駆体材料の総厚さの少なくとも 40 %である、前記炭素前駆体材料の前記表面の下方の距離にある、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 3】

前記サブ表面領域又は被包された領域が、前記第 1 のレーザビームの最小断面の中心に中心がある空間の体積であり、前記体積が、この中心から 500 ミクロン以内、又はこの中心から 100 ミクロン以内、又はこの中心から 1 ミクロン以内である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

炭素前駆体材料

【請求項 4 4】

前記炭素前駆体材料が、実質的に熱硬化材料で作られている、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 5】

前記炭素前駆体材料が、実質的に非熱可塑性材料で作られている、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 6】

前記炭素前駆体材料が、熱硬化フィルムである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 7】

前記熱硬化フィルムが、ポリイミドフィルムである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 8】

前記炭素前駆体が、ポリイミドフィルムである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 9】

前記炭素前駆体が、ポリイミドフィルムであり、前記第 1 のレーザの前記波長が、 $0.7\ \mu\text{m}$ ~ $2.5\ \mu\text{m}$ の範囲内にある、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5 0】

前記炭素前駆体が、少なくとも 50 質量%の炭素、又は少なくとも 75 質量%の炭素、又は少なくとも 90 質量%の炭素である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5 1】

前記炭素前駆体が、フィルム又はシートである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5 2】

前記炭素前駆体材料が、可撓性である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5 3】

前記炭素前駆体材料が、スクリーン印刷層などの印刷層である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5 4】

前記炭素前駆体材料が、 $5\ \mu\text{m}$ よりも大きい、又は $5\ \mu\text{m}$ ~ $120\ \mu\text{m}$ の、又は $120\ \mu\text{m}$ よりも大きい厚さを有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5 5】

前記炭素前駆体材料が、実質的に平面状又は平坦であり、前記第 1 のレーザビームに対して垂直に配向される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 56】

前記炭素前駆体材料が、ホモジニアスである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 57】

前記炭素前駆体材料が、ヘテロジニアスであり、いくつかの異なる材料を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 58】

前記炭素前駆体が、炭素前駆体で作られていない基材上に支持される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 59】

前記第1のレーザービームの波長における前記炭素前駆体材料の吸収係数が、低い、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 60】

前記第1のレーザービームに対する前記炭素前駆体材料の前記吸収係数が、 50 cm^{-1} 未満、又は 20 cm^{-1} 未満、又は 10 cm^{-1} 未満である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 61】

前記第2のレーザービーム又はアブレーションレーザービームに対する前記炭素前駆体材料の前記吸収係数が、 300 cm^{-1} 未満である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 62】

前記第2のレーザービーム又はアブレーションレーザービームに対する前記炭素前駆体材料の前記吸収係数が、 $300 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 63】

前記炭素前駆体材料が、(ASTM D5470に従った方法を使用して) 1.0 W/m K 未満の熱伝導率を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 64】

前記炭素前駆体材料が、(ASTM D5470に従った方法を使用して) 0.5 W/m K 未満の熱伝導率を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 65】

前記炭素前駆体材料が、前記レーザービームの1つ以上の前記波長で実質的に光学的に透明である基材上に取り付けられる、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 66】

炭素前駆体材料炭素源が、1つ以上のポリマーを含むか、又は1つ以上のポリマーから形成されている、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 67】

前記炭素前駆体材料が、以下の材料：ポリイミド（例えば、ポリ（4,4'-オキシジフェニレン-ピロメリチミド）、別名ポリイミド）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリ（メタクリル酸メチル）（PMMA）（例えば、スプレーコーティングされたPMMA）、ポリウレタン（PU）、ポリエステル、ビニルポリマー、炭化ポリマー、フォトレジストポリマー、アルキド、尿素-ホルムアルデヒド、のうちの1つ以上を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 68】

前記炭素前駆体が、以下の材料：ポリ（アミン酸）（例えば、アリール含有ポリ（アミン酸））（例えば、ポリ（ピロメリト二無水物-c-o-4,4'-オキシジアニリン）、アミン酸-別名ポリアミック酸）、二無水物（例えば、アリール二無水物）（例えば、ピロメリト二無水物）、前記ポリ（アミン酸）の誘導体、前記二無水物の誘導体（例えば、ピロメリト二無水物の誘導体）、のうちの1つ以上を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 69】

10

20

30

40

50

前記炭素前駆体が、以下の材料：芳香族材料（例えば、芳香族ポリマー）、ヘテロ芳香族材料（例えば、ヘテロ芳香族ポリマー）、芳香族部分を含有するポリマー、環式材料（例えば、環式部分を含有するポリマー）、ヘテロ環式材料（例えば、ヘテロ環式部分を含有するポリマー）、ヘテロ芳香族材料（例えば、ヘテロ芳香族部分を含有するポリマー）、のうちの１つ以上を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7 0】

前記炭素前駆体が、芳香族結合、又はヘテロ芳香族結合、又はヘテロ結合（例えば、イミド結合）、のうちの１つ以上を含有する材料を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

前記炭素前駆体材料を支持する基材

10

【請求項 7 1】

前記炭素前駆体が、基材上に、又は基材に隣接して位置付けられる、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7 2】

前記炭素前駆体が、前記基材の「上方」に位置付けられる（例えば、前記炭素前駆体が、前記基材よりもレーザ源に近く位置付けられる）、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7 3】

前記炭素前駆体が、前記基材の「下方」に位置付けられる（例えば、前記炭素前駆体が、前記基材よりも前記レーザ源から遠く位置付けられる）、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 7 4】

前記基材が、プラスチック本体、フィルム、又は箔である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7 5】

前記基材が、可撓性である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7 6】

前記基材が、ポリイミド回路基板である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7 7】

前記基材が、前記第 1 のレーザビームの非常に低い吸光度を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 7 8】

前記基材が、前記第 1 のレーザビームの 1 つ以上の前記波長で実質的に光学的に透明である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7 9】

前記基材が、前記第 1 のレーザビームの 60 % 超を吸収する、前記第 1 のレーザビームの高い吸光度を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8 0】

前記基材が、前記第 1 のレーザビームの 60 % 超を吸収する、前記第 1 のレーザビームの高い吸光度を有し、かつ少なくとも 10 W / m K の熱伝導率を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 8 1】

前記炭素前駆体材料の前記表面が、前記レーザビームによって無秩序な非晶質非グラフェン物質に変換され、その無秩序な非晶質非グラフェン物質が前記基材に粘着又は結合し、したがって、3D炭素材料発泡体を前記基材に間接的に付着させる、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8 2】

前記基材が、以下の：ケイ素（Si）、二酸化ケイ素（SiO₂）、窒化ガリウム（GaN）、ヒ化ガリウム（GaAs）、酸化亜鉛（ZnO）、のうちの１つ以上から形成されている、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 8 3】

前記基材が、シリコンウエハである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8 4】

前記基材が、二酸化ケイ素ウエハである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8 5】

前記基材が、ケイ素及び二酸化ケイ素の両方を含むウエハである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8 6】

前記基材が、炭素源である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8 7】

前記基材が、炭素源ではなく、例えば、金属、誘電体材料、スクリーン印刷された誘電体材料である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

前記レーザービームが入射する前記表面での炭化

【請求項 8 8】

前記炭素前駆体材料の前記表面が、前記第 1 のレーザービームによって、無秩序な非晶質非グラフェン物質に変換される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8 9】

前記無秩序な非晶質非グラフェン物質が、前記炭素前駆体材料の総厚さの約 1 %、又は約 1 % 未満、又は約 5 % 未満、又は約 10 % 未満である、前記炭素前駆体材料の前記表面からの厚さを占める、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9 0】

前記無秩序な非晶質非グラフェン物質が、前記炭素前駆体材料の前記表面から少なくとも 10 μm である厚さを占める、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9 1】

前記無秩序な非晶質非グラフェン物質が、前記無秩序な非晶質非グラフェン物質の外表面から炭素前駆体材料の本体内に、10 μm 以下の深さまで、又は 20 μm 以下の深さまで、又は 30 μm 以下の深さまで、又は 40 μm 以下の深さまで、又は 50 μm 以下の深さまで、又は 100 μm 以下の深さまで延在する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

前記炭素前駆体材料を支持する基材との物理的界面での炭化

【請求項 9 2】

前記炭素前駆体が、基材上に、又は基材に隣接して位置付けられる、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9 3】

前記炭素前駆体材料が、前記レーザービームのパラメータによって定義される深さまで、前記基材との前記物理的界面で、前記レーザービームによって、無秩序な非晶質非グラフェン物質に変換される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9 4】

前記無秩序な非晶質非グラフェン物質が、前記炭素発泡体に粘着するか、又は別様に付着する 1 つの領域にあり、かつ前記基材に粘着するか、又は別様に付着する別の領域にあり、したがって、前記炭素発泡体に安定性を与える、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9 5】

前記無秩序な非晶質非グラフェン物質が、前記炭素前駆体材料の総厚さの約 1 %、又は約 1 % 未満、又は約 5 % 未満、又は約 10 % 未満である、前記基材との前記炭素前駆体材料の前記界面から測った厚さを占める、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9 6】

前記無秩序な非晶質非グラフェン物質が、前記基材との前記炭素前駆体材料の前記界面から少なくとも 10 μm である厚さを占める、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9 7】

10

20

30

40

50

前記無秩序な非晶質非グラフェン物質が、前記基材との前記炭素前駆体材料の前記界面から、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の深さまで、又は $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の深さまで、又は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の深さまで、又は $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下の深さまで、又は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の深さまで、又は $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の深さまで延在する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

前記アブレーションレーザビーム又は第2のレーザビーム

【請求項98】

前記第2のレーザビームのパラメータが、強度、波長、パルス周波数、パルス持続時間、パルスプロファイル、走査速度、焦点距離、前記サブ表面領域又は被包された領域で生じる熱、のうちの1つ以上を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項99】

前記第2のレーザパラメータを変えることが、前記炭素発泡体材料の特性を改変し、異なる用途に最適化された特性を有する炭素発泡体が生成されることを可能にする、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項100】

前記第2のレーザビームの前記レーザパラメータを変えることが、以下の炭素発泡体材料特性又はパラメータ：存在する炭素ナノ構造のタイプ、欠陥のサイズ、欠陥の分布、欠陥の程度、欠陥のタイプ、ラマンD及び2Dピークの、ラマンD及び2Dピークの相対サイズ、厚さ又は深さ、可撓性、粘着性、多孔性、導電性、静電容量、有機溶媒及び水性溶液の吸収、親水性、EMIシールド、電極品質、濡れ性、接触角、防汚、のうちの1つ以上を改変する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項101】

前記第2のレーザビームが、CO₂レーザである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項102】

前記第2のレーザビームが、前記炭素発泡体を露出させるプロセスの一部として前記炭素発泡体を改変する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項103】

前記第2のレーザビームが、前記炭素発泡体を露出させるプロセスの一部として前記炭素発泡体のモルフォロジーを改変する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項104】

前記第2のレーザビームが、同じ領域、及び／又は重複する領域、及び／又は重複しない領域を横断して走査されるように自動制御される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項105】

前記非晶質非グラフェン物質をアブレーションする前記第2のレーザビームの前記波長が、 $8\text{ }\mu\text{m}$ ～ $15\text{ }\mu\text{m}$ である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項106】

前記第2のレーザビームが、遠IRレーザ、又はUVレーザ、又は可視光レーザである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項107】

前記第2のレーザビームが、 50 kHz ～ 500 kHz のパルス周波数と、 9 cm/秒 ～ 40 cm/秒 の走査速度と、を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項108】

前記炭素前駆体材料の前記吸収係数が、前記第2のレーザビームに対して 100 cm^{-1} 超、又は前記第2のレーザビームに対して 200 cm^{-1} 超である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項109】

前記炭素前駆体材料の前記吸収係数が、前記第2のレーザビームに対して $300\pm50\text{ cm}^{-1}$ である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項110】

10

20

30

40

50

レーザ出力が、8～20ワットの典型的な作動範囲内にあり、12Wが最適である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項111】

前記第2のレーザの焦点距離が、50mm～400mmの典型的な作動範囲内にある、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項112】

前記第2のレーザビームが、重複しない領域又は線を含むパターン（例えば、ラスタ）で走査される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項113】

前記第2のレーザビームが、前記第1のレーザビームの走査パターンと一致するパターンで走査される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項114】

前記第2のレーザビームが、合焦されない、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項115】

前記第2のレーザビームが、炭素前駆体材料の前記被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する前記レーザビームと同じである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項116】

製造プロセスが、（a）前記第1のレーザビームが製造現場で炭素前駆体材料のサブ表面領域を照射して、未完成の炭素発泡体製品を生成する工程と、（b）前記未完成の炭素発泡体製品が、顧客によって制御される製造現場に移送される工程と、（c）前記レーザアブレーション又は処理が、顧客によって制御される製造現場で行われる工程と、を伴う3段階プロセスである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

前記炭素発泡体

【請求項117】

前記炭素発泡体が、多層ツイスト炭素発泡体若しくはターボストラティック炭素発泡体であるか、又は多層ツイスト炭素発泡体若しくはターボストラティック炭素発泡体を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項118】

前記炭素発泡体が、非グラフェン炭素発泡体であるか、又は非グラフェン炭素発泡体を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項119】

前記炭素発泡体が、炭素ナノオニオン、炭素ナノホーン、炭素ナノチューブ、炭素ナノドット、ナノダイヤモンド、及びフラーレン、又はこれらのいずれかの組み合わせなどの、炭素質ナノ構造を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項120】

前記炭素発泡体が、約50μmの厚さである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項121】

前記炭素発泡体が、約50μm～300μmの厚さである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項122】

前記炭素発泡体が、高い電気化学反応性をもたらす欠陥の空間分布を有する炭素発泡体であるか、又は高い電気化学反応性をもたらす欠陥の空間分布を有する炭素発泡体を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項123】

前記炭素発泡体が、高い電気化学反応性をもたらす空孔位置基底面欠陥を有する炭素発泡体であるか、又は高い電気化学反応性をもたらす空孔位置基底面欠陥を有する炭素発泡体を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項124】

10

20

30

40

50

前記炭素発泡体が、25 : 1 ~ 50 : 1 の炭素 : 酸素比を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 125】

前記炭素発泡体が、高速電子移動定数を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 126】

前記炭素発泡体が、従来のレーザプロセスを使用して作られた従来のグラフェン発泡体と比較した以下の特性：より容易に制御される厚さ又は深さ、従来のレーザプロセスを使用して作られた非常に脆いグラフェンと比較してより大きい可撓性、下にある可撓性基材へのより強い粘着性、より高い多孔性、より高い導電率、増加した静電容量又は電荷蓄積、有機溶媒及び水性溶液のより速い吸収、より高い親水性、約 20 ° 未満の接触角、強化された防汚特性、より高い EMI シールド、強化された電極品質、のうちの 1 つ以上を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

10

バイオセンサのユースケース

【請求項 127】

前記炭素発泡体が、バイオセンサとして官能化される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 128】

前記炭素発泡体が、標的又は分析物に特異的である受容体を追加することによって、バイオセンサとして官能化される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 129】

前記炭素発泡体が、電気化学的グルコースモニタリングのための可逆的ポリマー置換センサ機構を有するバイオセンサとして官能化される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 130】

前記可逆的ポリマー置換センサが、前記炭素発泡体を含む電極上に吸着されているグルコース用のピレン誘導体化ポロン酸化学受容体を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 131】

前記炭素発泡体が、標的又は分析物に特異的である受容体と、前記受容体が前記炭素発泡体に付着することを可能にするリンカーと、を追加することによって、バイオセンサとして官能化される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 132】

前記リンカーが、ナノ粒子、ポリマー、ポリマーブラシ、リガンド、1 つ以上の官能基を含む有機化合物、前記炭素発泡体に共有結合若しくは非共有結合した分子、又はそれらの混合物から選択される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 133】

前記リンカーが、ポリマー、好ましくは（メタ）アクリレートポリマー、1 つ以上の官能基を含む有機化合物、カルボジイミド、ジアゾニウム化合物、又はそれらの混合物から選択される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 134】

前記 1 つ以上の官能基が、酸素、窒素、硫黄、ハロゲン化物、ヒドロキシル、カルボニル、カルボキシル、アミン、アミノ、アミド、親水性ポリマー、又はそれらの混合物から独立して選択され、任意選択で、直鎖、分枝鎖、若しくは環式アルキル、アルキレニル、アルキニル、アリール残基、アクリル、アシル、アシルオキシ、アルコキシ、アルキレンオキシ、又はそれらの混合物と組み合わせて選択される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 135】

前記有機化合物が、任意選択で 1 つ以上のヘテロ原子を含む 1 つ以上の環式部分を更に含み、前記環式部分のうちの少なくとも 1 つが、前記官能基のうちの少なくとも 1 つに直

50

接的又は間接的に結合しているか、又は前記リンカーが、前記有機化合物のエステル若しくは塩である誘導体、又は前記炭素発泡体と反応して前記有機化合物を放出する化合物である、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 136】

前記リンカーが、1-ピレン酪酸、N-ヒドロキシスクシンイミド（NHS）、ピレン-1-カルボン酸スクシンイミジルエステル、1-アミノピレン、N-（1-ピレン）マレイミド、又はそれらの混合物から選択される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 137】

前記リンカーが、 $\pi-\pi$ 相互作用によって前記炭素発泡体に結合される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 138】

前記受容体が、以下のもの：電気化学受容体、化学受容体、生体受容体、光学受容体、物理的又は機械的受容体、好ましくは生体受容体、のうちの1つである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 139】

前記受容体が、クラウンエーテル、触媒、ホウ酸、コンセプト、リガンド、アプタマー、タンパク質、酵素、抗体、抗原、微生物、核酸、脂肪酸、脂肪酸エステル、分子インプリントされたポリマー、金属有機フレームワーク、リガンド結合を形成することが可能なポリペプチド若しくはオリゴペプチド、細胞、細胞小器官、若しくは他の細胞成分、又はそれらの混合物から選択され、好ましくは、タンパク質、核酸、抗体、酵素、又はそれらの混合物から選択される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 140】

前記受容体が、免疫グロブリンA（IgA）、グルコースデヒドロゲナーゼ、ストレプトアビジン、又はそれらの混合物から選択される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 141】

前記受容体が、前記リンカーに物理的、生物学的、及び／又は化学的に結合し、好ましくは化学的に結合し、より好ましくは共有結合している、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

スーパーキャパシタのユースケース

【請求項 142】

前記炭素発泡体が、電気化学キャパシタ、スーパーキャパシタ、擬似キャパシタ、又はキャパシタなどの、エネルギー貯蔵デバイスに電極を形成する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 143】

前記炭素発泡体が、擬似静電容量を提供するための金属酸化膜又は他の擬似静電容量性材料で処理される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 144】

前記炭素発泡体が、電気化学キャパシタ、スーパーキャパシタ、擬似キャパシタ、又はキャパシタなどの、エネルギー貯蔵デバイスに少なくとも1つの電極を形成し、ヒドロゲル電解質が、前記電極又は各電極を活性領域に包み込んで、強化された動作電圧ウィンドウを生成する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 145】

前記炭素発泡体が、電池に電極を形成する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 146】

前記炭素発泡体が、導電体を形成する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

前記製造プロセスの詳細

【請求項 147】

前記第1のレーザビームを使用する前に、前記炭素前駆体材料上又は前記炭素前駆体材

10

20

30

40

50

料内に電気接点をスクリーン印刷する工程を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4 8】

前記第 1 のレーザビーム及び前記第 2 のレーザビームを使用した後に、前記炭素前駆体材料上又は前記炭素前駆体材料内に電気接点をスクリーン印刷する工程を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4 9】

前記製造方法が、室温プロセスである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5 0】

前記製造方法が、周囲圧力プロセスである、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5 1】

前記製造方法が、プラスチック基材上で行われ得る、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5 2】

前記製造方法が、可撓性基材上に 3 D 炭素発泡体を作製することを可能にする、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5 3】

前記製造方法が、炭素発泡体材料を、前記炭素前駆体材料の前記被包されたサブ表面領域においてのみ作製し、前記炭素前駆体材料のいずれの表面においても作製しない、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5 4】

前記製造方法が、業界標準の低コストかつスケーラブルな (i) スクリーン印刷技術、及び (i i) コンピュータ制御されるレーザ走査技術の組み合わせを使用する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5 5】

前記製造方法が、高速、大量のリールツーリール又はリールツーシート生産を使用する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5 6】

請求項 1 に記載の工程 (a) が、1 つの製造施設で実施され、請求項 1 に記載の工程 (b) が、異なる施設で実施される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5 7】

(a) 炭素前駆体材料上又は炭素前駆体材料内に電気接点をスクリーン印刷する工程と、(b) 第 1 の帯域で動作するレーザビームを使用して、前記材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程であって、工程 (a) 及び工程 (b) は、(a) の後に (b) の順序で、又は (b) の後に (a) の順序で実施され得る、工程と、次いで、(c) 第 2 の帯域で動作するレーザビームを使用して、前記炭素発泡体と前記炭素前駆体材料の前記表面との間に位置する材料を除去又はアブレーションして、前記電気接点が接続されている前記炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

用途

【請求項 1 5 8】

少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む感知電極を含むバイオセンサを製造するために使用される場合の、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5 9】

各々が、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む、作用電極、対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサを製造するために使用される場合、前記方法が、各電極上に電気接続配線路をスクリーン印刷することと、スクリーン印刷された誘電体で前記電極及び前記接続配線路を少なく

10

20

30

40

50

とも部分的に覆うことと、を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 160】

各々が、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む、作用電極、対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサを1つの製造施設において製造するために使用される場合、前記方法が、異なる製造施設で、官能化基を前記作用電極に追加する更なる工程を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 161】

各々が、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む、作用電極、対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサを1つの製造施設において製造するために使用される場合、前記方法が、その製造施設で、官能化基を前記作用電極に追加する更なる工程を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 162】

各々が、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素を含む、作用電極及び対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサを製造するために使用される場合、前記方法が、(a) 前記基材上に炭素層をスクリーン印刷する工程と、(b) 電気接続配線路及び参照電極をスクリーン印刷する工程と、(c) 前記炭素及び前記電気接続配線路及び前記参照電極上に誘電体層をスクリーン印刷する工程と、(d) 先行製造方法請求項のいずれか一項に定義されるプロセスを使用して炭素発泡体センサ電極を作製する工程と、を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 163】

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造するために使用され、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む場合の、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 164】

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造するために使用され、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む場合、

前記方法が、各電極の少なくとも一部に電気接続配線路をスクリーン印刷する工程と、スクリーン印刷された誘電体層で前記電極及び前記接続配線路を少なくとも部分的に覆う工程と、を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 165】

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造するために使用され、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られ、かつインターディジット型パターンに配置された炭素発泡体材料を含む場合、

前記方法が、各電極の少なくとも一部の上に電気接続配線路をスクリーン印刷する工程を含み、単一の電気接続配線路が、前記電気接続配線路の両側から垂直に延在する下側にあるディジットに接続する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 166】

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造するために使用される場合、

前記方法が、(a) 電気コネクタを基材上にスクリーン印刷する工程と、(b) 前記電気コネクタ上に炭素層をスクリーン印刷する工程と、(c) 前記炭素層の少なくとも一部の上に誘電体をスクリーン印刷する工程と、(d) 少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって炭素発泡体エネルギー貯蔵電極を作製する工程と、を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 167】

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造するために使用され、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む場合、

前記方法が、前記エネルギー貯蔵電極に、金属酸化物などの擬似容量性材料の電気化学堆積プロセスを適用する工程を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 168】

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造するために使用され、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む場合、

前記方法が、低湿度であるが非不活性である環境においてイオンゲルを適用する工程を含み、前記環境中の O_2 及び H_2O のレベルが、測定され、前記エネルギー貯蔵デバイスの前記静電容量を最適化するように制御される、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 169】

導電体を製造するために使用され、前記導電体が、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む場合の、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 170】

センサとスーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスとの両方を含むデバイスを製造するために使用され、前記センサ及び前記エネルギー貯蔵デバイスの両方が、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む場合の、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 171】

電池及びスーパーキャパシタを含む集積デバイスを製造するために使用され、前記電池が、長期電力を提供し、前記スーパーキャパシタが、前記電池よりも高いレベルで短期電力を提供し、前記スーパーキャパシタが、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 172】

アンテナ及びスーパーキャパシタを含む集積デバイスを製造するために使用され、前記スーパーキャパシタが、前記アンテナに電力供給し、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む場合の、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 173】

各々が炭素発泡体材料を含む、1つ以上の電極を含むデバイスを製造するために使用され、

前記方法が、炭素前駆体フィルムを、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた前記炭素発泡体材料を製造するために必要とされる一連の動作を通して連続的に巻き付けることを含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

デバイス

【請求項 174】

少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、デバイス。

【請求項 175】

エネルギースカベンジャシステム及びスーパーキャパシタを含むデータロギングデバイスであり、前記スーパーキャパシタが、アンテナに電力供給し、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、先行デバイス請求項のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 176】

(i) 炭素前駆体フィルムと、

(ii) 前記炭素前駆体フィルムの表面上のスクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層と、

(iii) 前記スクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層上のスクリーン印刷されたコレクタ層と、

(iv) 前記コレクタ層上のスクリーン印刷された誘電体層と、

(v) 少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって前記炭素前駆体フィルムから作られた炭素発泡体材料を含むエネルギー貯蔵電極であって、前記炭素発泡体材料から前記導電性ペースト又は導電性インク層を介して前記コレクタ層に導電路が形成されている、エネルギー貯蔵電極と、を含む、スーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスである、先行デバイス請求項のいずれか一項に記載のデバイス。

10

【請求項 177】

電池及びスーパーキャパシタを含むスマートラベルであり、前記電池が、長期電力を提供し、前記スーパーキャパシタが、前記電池よりも高いレベルで短期電力を提供し、前記スーパーキャパシタが、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、

前記スマートラベルが、前記電池によって駆動されるセンサ電子装置、及び前記スーパーキャパシタによって駆動されるデータ送信機などの、電子装置を含む、先行デバイス請求項のいずれか一項に記載のデバイス。

20

【請求項 178】

電池及びスーパーキャパシタを含むスマートラベルであり、前記電池が、長期電力を提供し、前記スーパーキャパシタが、前記電池よりも高いレベルで短期電力を提供し、前記スーパーキャパシタが、少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、

前記スマートラベルが、前記電池によって駆動されるセンサ電子装置、及び前記スーパーキャパシタによって駆動されるデータ送信機などの、電子装置を含み、前記スーパーキャパシタが、前記データ送信機が基地局又はハブとのデータ接続を確立し、かつそのデータ接続が確立されるとデータペイロードを伝送することを可能にするのに十分な電力を前記データ送信機に提供する、先行デバイス請求項のいずれか一項に記載のデバイス。

30

【請求項 179】

(i) 炭素前駆体フィルムと、

(ii) 前記炭素前駆体フィルムの前記表面上のスクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層と、

(iii) 前記スクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層上のスクリーン印刷されたコレクタ層と、

(iv) 前記コレクタ層上のスクリーン印刷された誘電体層と、

(v) 少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって前記炭素前駆体フィルムから作られた炭素発泡体材料を含むエネルギー貯蔵電極であって、前記炭素発泡体材料から前記導電性ペースト又は導電性インク層を介して前記コレクタ層に導電路が形成されている、エネルギー貯蔵電極と、を含むサブアセンブリを含む、スーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスであり、

40

複数のサブアセンブリが、スタックに形成されており、隣接するエネルギー貯蔵電極が、イオンゲル電解質によって分離されている、先行デバイス請求項のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 180】

前記デバイスの上面上に位置付けられたサンプルウェルを含むマイクロ流体診断デバイスであり、少なくとも部分的に、先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって炭素前駆体フィルムから作られた参照電極、作用電極、及び対向電極が、前記サンプルウェルの下方の層にあり、参照電極、作用電極、及び対向電極の接続部が、前記参照

50

電極、前記作用電極、及び前記対向電極の下方の層にある、先行デバイス請求項のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 181】

(i) 炭素前駆体フィルムと、
(ii) 前記炭素前駆体フィルムの前記表面上のスクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層と、
(iii) 前記スクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層上のスクリーン印刷された導電層と、
(iv) スクリーン印刷された参照電極と、
(v) 前記コレクタ層上のスクリーン印刷された誘電体層と、
(vi) 少なくとも部分的に先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法によって前記炭素前駆体フィルムから作られた炭素発泡体材料を含むセンサ電極であって、前記炭素発泡体材料から前記導電性ペースト又は導電性インク層を介して前記導電層に導電路が形成されている、センサ電極と、を含むサブアセンブリを含む、ラボオンチップデバイスである、先行デバイス請求項のいずれか一項に記載のデバイス。

10

【請求項 182】

(a) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、前記材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、そのサブ表面領域に炭素発泡体を作製することと、次いで、
(b) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、前記炭素発泡体と前記炭素前駆体材料の前記表面との間に位置する材料を除去又はアブレーションして、前記炭素発泡体の少なくとも一部を露出させることと、によって製造されたレーザ誘起炭素発泡体材料を含むデバイスである、先行デバイス請求項のいずれか一項に記載のデバイス。

20

【請求項 183】

(a) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、前記材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、そのサブ表面領域に炭素発泡体を作製することと、次いで、
(b) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、前記炭素発泡体と前記炭素前駆体材料の前記表面との間に位置する材料を除去又はアブレーションして、前記炭素発泡体の少なくとも一部を露出させることと、によって製造されたレーザ誘起炭素発泡体材料を含むデバイスであり、前記デバイスが、以下のもの：ホール効果センサ、例えばロボティクス用の触覚センサ、感染症センサ、バイオセンサ、定常監視化学センサ、グルコース監視センサ、乳酸センサ、ガス検出センサ、自己充電ハイブリッドエネルギー発生デバイス、グリーンガス変換デバイス、例えば水素燃料電池である燃料電池、ガス透過性フィルタを含むフィルタ、加熱デバイス、のうちの1つであるか、又はこれらを含む、先行デバイス請求項のいずれか一項に記載のデバイス。

30

炭素発泡体

【請求項 184】

レーザ誘起炭素発泡体であって、
(a) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、前記材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、そのサブ表面領域に炭素発泡体を作製することと、次いで、
(b) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、前記炭素発泡体と前記炭素前駆体材料の前記表面との間に位置する材料を除去又はアブレーションして、前記炭素発泡体の少なくとも一部を露出させることと、によって作られた、レーザ誘起炭素発泡体。

40

【請求項 185】

先行製造方法請求項のいずれか一項に定義される方法を使用して作られた、レーザ誘起炭素発泡体。

【請求項 186】

レーザ誘起炭素発泡体であって、前記炭素発泡体が、炭素ナノオニオン、炭素ナノホー

50

ン、炭素ナノチューブ、炭素ナノドット、ナノダイヤモンド、及びフラーレン、又はこれらのうちのいずれかの組み合わせなどの、1つ以上の炭素質ナノ構造を含む、先行製造方法請求項のいずれか一項に記載の方法を使用して作られた、レーザ誘起炭素発泡体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ターボストラティックツイスト多層炭素発泡体を含む炭素ナノ構造のレーザ誘起生成に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素ナノ構造は、魅力的であるとともに、集中的な研究の対象である。多層フラーレンとしても知られる炭素ナノオニオンは、このことの例である。「Raman spectroscopy of polyhedral carbon nano-onions」. DOI: 10.1007/s00339-015-9315-9及び更に「Carbon nano-onions: unique carbon nano-structures with fascinating properties and their potential applications」. DOI: 10.1016/j.jica.2017.07.021を参照されたい。これらの内容は参照により組み込まれる。

【0003】

別の炭素ナノ構造であるグラフェンは、長年にわたり、バイオセンサ、電気化学センシングシステム、スーパーキャパシタ、電極、及び燃料電池を含む用途について興味深いものであった。3Dグラフェンを生成する知られている方法は、WO2019/038558に記載されているレーザ誘起グラフェン生成を含む。ポリイミドフィルムなどの好適な炭素前駆体材料が支持基材上に位置付けられて、CO₂レーザで照射されると、曝露されたポリイミドフィルムの表面に3Dグラフェンが形成される。経験により、この方法によって生成された3Dグラフェンの厚さは50µm未満であることが示されており、更に、3Dグラフェン自体は脆く、下にある基材に不十分に付着することがあり、その基材から剥離し得る。したがって、3Dグラフェンは、多くの用途には適さない。

【0004】

炭素ナノ構造分野で使用される述語に関する注記：「グラフェン」という用語だけを取り上げると、「グラフェン」には多くの異なる形態があり、例えば、文献は、単層グラフェン、二層グラフェン、ターボストラティックグラフェン、グラフェン超格子、グラフェン繊維、3Dグラフェン、グラフェンエアロゲル、しわグラフェン、及び他の多くの形態について記載している。このことは、特定の用語（例えば、「3Dグラフェン」）の使用がその特定の形態のグラフェンのみへの限定を意味し得るため、定義上の課題を提示する。更に、IUPAC（International Union for Pure and Applied Chemistry（国際純正応用化学連合））は、この三次元材料には「グラファイト」という名称を使用し、個々の層の反応、構造関係、又は他の特性が論じられるときにのみ「グラフェン」という名称を使用することを推奨している。

【0005】

したがって、本明細書では、一般化された用語として「炭素発泡体」という用語を使用し、この用語は、ターボストラティックツイスト多層3D炭素材料発泡体を含む3D炭素材料発泡体などの任意の炭素ナノ構造をカバーするように広く解釈されるべきである。

【0006】

「炭素発泡体」という用語の一事例は、本明細書に記載される方法を使用して製造された材料を指し、この材料は、従来のグラフェン又は従来のグラフェン発泡体とは多少異なる特性を有する。例えば、グラフェン発泡体は、いくつかの特性を有する：グラフェン発泡体は、疎水性であり、濡れ性が低い。典型的なグラフェン発泡体のラマン分析は、以下のシグネチャを明らかにする：Dピークの不在、2DピークがGピークよりも高い、ピー

10

20

30

40

50

クD：ピークG比がゼロに近い。以下でより詳細に記載するように、本発明の実装態様で生じさせた炭素発泡体は、これらの特徴のいずれも共有せず、この炭素発泡体は20°未満の接触角を伴う親水性であり、この炭素発泡体はグラフェンの特徴的なラマンシグネチャを欠いており、この炭素発泡体は顕著なDピークを示し、2DピークはGピークよりも顕著に小さく、ピークD：ピークG比は顕著にゼロを上回る。外観及びラマンシグネチャにおいて、この炭素発泡体は、炭素ナノオニオン材料に近いように見える。したがって、「炭素発泡体」という用語は、その範囲内に、炭素ナノオニオン、炭素ナノホーン、炭素ナノチューブ、炭素ナノドット、ナノダイヤモンド、及びフラーレン、又はこれらの任意の組み合わせなどの、炭素質ナノ構造である材料も含む。

【発明の概要】

【0007】

本明細書では、炭素前駆体の表面が全くグラフェンに変換されず、代わりに、炭素前駆体のサブ表面領域又は被包された領域が、集束レーザビームによって炭素発泡体に変換される手法について記載する。

【0008】

本発明を請求項1に定義されるように、すなわち、炭素発泡体材料を製造する方法であって、

(a) 第1のレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射し、そのサブ表面領域における炭素発泡体と、炭素発泡体の上の無秩序な非晶質非グラフェン材料と、を作製する工程と、次いで、

(b) 第2のレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する無秩序な非晶質非グラフェン材料を除去又はアブレーションし、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、を含む、方法に一般化する。

【0009】

非晶質非グラフェン材料は、炭素発泡体よりもレーザビームを発生するレーザにより近いという点で、炭素発泡体の「上方」にある。本発明の一実装態様は、炭素発泡体材料の生成に2つの別個のレーザが使用されることから、「デュアルレーザ」プロセスとして説明される。炭素発泡体材料は、顕著なDピークを示し、2Dピークは、Gピークよりも顕著に小さく、ピークD：ピークG比は、ゼロを顕著に上回る。外観及びラマンシグネチャにおいて、この炭素発泡体は、炭素ナノオニオン材料と同様に見える。この炭素発泡体をバイオセンサ、スーパーキャパシタ、及び擬似キャパシタで使用することができる。一実装態様では、炭素発泡体は、「G i i」炭素発泡体と呼ばれる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

本発明は、以下の図に示される本発明の実装態様を参照して説明される。

【0011】

【図1】炭素前駆体として機能するポリイミド(PI)フィルムが基材上に位置付けられるときに、炭素発泡体を作製するために使用されるデュアルレーザプロセスを概略的に示す。

【図2】炭素前駆体として機能するポリイミド(PI)フィルムが基材上に位置付けられるときに、炭素発泡体を作製するために使用されるデュアルレーザプロセスを概略的に示す。

【図3】炭素前駆体として機能するポリイミド(PI)フィルムが基材上に位置付けられるときに、炭素発泡体を作製するために使用されるデュアルレーザプロセスを概略的に示す。

【図4】炭素前駆体として機能するポリイミド(PI)フィルムが基材上に位置付けられるときに、炭素発泡体を作製するために使用されるデュアルレーザプロセスを概略的に示す。

【図5】炭素前駆体として機能するポリイミド(PI)フィルムが基材上に位置付けられるときに、炭素発泡体を作製するために使用されるデュアルレーザプロセスを概略的に示す。

10

20

30

40

50

す。

【図 6】炭素前駆体として機能するポリイミド（PI）フィルムが基材上に位置付けられるときに、炭素発泡体を作製するために使用されるデュアルレーザプロセスを概略的に示す。

【図 7】デュアルレーザ法を使用して達成された炭素発泡体の固有の表面モルフォロジーを示す走査電子画像（ $\times 250$ ）。

【図 8】従来のレーザ誘起グラフェンの表面を示す走査電子画像。

【図 9】炭素前駆体として機能するPIフィルムが基材上に位置付けられていないときに、炭素発泡体を作製するために使用されるデュアルレーザプロセスを概略的に示す。

【図 10】炭素前駆体として機能するPIフィルムが基材上に位置付けられていないときに、炭素発泡体を作製するために使用されるデュアルレーザプロセスを概略的に示す。 10

【図 11】炭素前駆体として機能するPIフィルムが基材上に位置付けられていないときに、炭素発泡体を作製するために使用されるデュアルレーザプロセスを概略的に示す。

【図 12】炭素前駆体として機能するPIフィルムが基材上に位置付けられていないときに、炭素発泡体を作製するために使用されるデュアルレーザプロセスを概略的に示す。

【図 13】炭素前駆体として機能するPIフィルムが基材上に位置付けられていないときに、炭素発泡体を作製するために使用されるデュアルレーザプロセスを概略的に示す。

【図 14 A】炭素前駆体として機能するPIフィルムが基材上に位置付けられていないときに、炭素発泡体を作製するために使用されるデュアルレーザプロセスを概略的に示す。

【図 14 B】炭素前駆体として機能するPIフィルムが基材上に位置付けられていないときに、炭素発泡体を作製するために使用されるデュアルレーザプロセスを概略的に示す。 20

【図 15】デュアルレーザ法を使用して生成された炭素発泡体電極のサイクリックボルタモグラフィ（CV）グラフ。

【図 16】図 16 A：デュアルレーザ法を使用して生成された炭素発泡体電極の走査速度の関数としてのピーク分離 ΔE_p を示すグラフ。図 16 B：従来の製造されたグラフェン電極についての走査速度の関数としてのピーク分離 ΔE_p を示すグラフ。

【図 17】デュアルレーザ法を使用して生成された炭素発泡体電極と、同じく従来の製造されたグラフェン電極と、についての電気化学的インピーダンス分光結果の比較。

【図 18】図 18 A 及び B：デュアルレーザプロセスによって作られた炭素発泡体サンプルのラマン分析。図 18 C：炭素ナノオニオン材料のラマン分析。 30

【図 19】デュアルレーザ炭素発泡体及び従来のグラフェンを示す走査電子画像。

【図 20】デュアルレーザ炭素発泡体を含むバイオセンサの概略画像（炭素発泡体のこの実装態様は、G i i - S e n s と呼ばれる）。

【図 21】デュアルレーザ炭素発泡体（G i i - S e n s、G i i - S e n s +、及び P P C G i i - S e n s バリエントと称される）の詳細な処理フローチャート。

【図 22】デュアルレーザ炭素発泡体（G i i - S e n s、G i i - S e n s +、及び P P C G i i - S e n s バリエントと称される）の詳細な処理フローチャート。

【図 23】デュアルレーザ炭素発泡体（G i i - S e n s、G i i - S e n s +、及び P P C G i i - S e n s バリエントと称される）の詳細な処理フローチャート。

【図 24】デュアルレーザ炭素発泡体を含むスーパーキャパシタの概略画像（炭素発泡体のこの実装態様は、G i i - C a p と呼ばれる）。 40

【図 25】デュアルレーザ炭素発泡体を含むスーパーキャパシタの概略画像（炭素発泡体のこの実装態様は、G i i - C a p と呼ばれる）。

【図 26】デュアルレーザ炭素発泡体を含むスーパーキャパシタの概略画像（炭素発泡体のこの実装態様は、G i i - C a p と呼ばれる）。

【図 27】デュアルレーザ炭素発泡体を含むスーパーキャパシタの概略画像（炭素発泡体のこの実装態様は、G i i - C a p と呼ばれる）。

【図 28】デュアルレーザ炭素発泡体（G i i - C a p 及び G i i - C a p + バリエントと称される）についての詳細な処理フローチャート。

【図 29】デュアルレーザ炭素発泡体（G i i - C a p 及び G i i - C a p + バリエント 50

と称される) についての詳細な処理フローチャート。

【図 30】デュアルレーザ炭素発泡体を使用して作られたバイオセンサ及びスーパーキャパシタを含む集積ラボオンチップ (LoC) デバイスを通る概略断面図。

【図 31】完全に集積された LoC デバイスの分解図。

【図 32】LoC デバイスであって、LoC デバイスのディスプレイ上に定量的な結果を表示する、LoC デバイスを示す。

【図 33】Gii-Sens センサを含む環境監視デバイスの分解図。

【図 34】組み立てられた環境監視デバイスの図。

【図 35】電池 (例えば、印刷された電池又は従来の電池) 及び更には Gii-Cap スーパーキャパシタを有するデバイスを通る概略断面図。

【図 36】スマートラベルの概略図であり、これは、電池 (例えば、印刷された電池又は従来の電池) 及び更には Gii-Cap スーパーキャパシタを有する。

【図 37】炭素発泡体の三次元構造である、Gii-Thru バリエーションにおける種々の材料の基本的な層状化を示す概略断面図。

【図 38】様々な Gii-Thru Gii-Cap / Gii-Cap + 三次元スーパーキャパシタデバイスを介した概略図。

【図 39】様々な Gii-Thru Gii-Cap / Gii-Cap + 三次元スーパーキャパシタデバイスを介した概略図。

【図 40】様々な Gii-Thru Gii-Cap / Gii-Cap + 三次元スーパーキャパシタデバイスを介した概略図。

【図 41】様々な Gii-Thru Gii-Cap / Gii-Cap + 三次元スーパーキャパシタデバイスを介した概略図。

【図 42】様々な Gii-Thru Gii-Cap / Gii-Cap + 三次元スーパーキャパシタデバイスを介した概略図。

【図 43 A】デュアルレーザ炭素発泡体 Gii-Thru Cap 三次元スーパーキャパシタデバイスについての詳細な処理フローチャート。

【図 43 B】デュアルレーザ炭素発泡体 Gii-Thru Cap 三次元スーパーキャパシタデバイスについての詳細な処理フローチャート。

【図 44 A】3 サンプルアレイマイクロ流体診断デバイスで使用される Gii-Thru センサの概略図。

【図 44 B】3 サンプルアレイマイクロ流体診断デバイスで使用される Gii-Thru センサの概略図。

【図 45 A】8 サンプルアレイマイクロ流体診断デバイスで使用される Gii-Thru センサの概略図。

【図 45 B】8 サンプルアレイマイクロ流体診断デバイスで使用される Gii-Thru センサの概略図。

【図 46 A】完全に組み立てられたマルチサンプルアレイマイクロ流体診断デバイスの斜視図を示す。

【図 46 B】マルチサンプルアレイマイクロ流体診断デバイスの俯瞰図。

【図 47】マイクロ流体診断デバイスの図。

【図 48】マイクロ流体診断デバイスの図。

【図 49】高感度低コスト Gii-Thru バリエーションについての詳細な製造プロセスフロー。

【図 50】Gii 炭素発泡体のための高速リールツーリール又はリールツーシート製造システムの概略図。

【図 51】図 50 システムについての詳細なプロセスフローを示す。

【図 52】様々な倍率でデュアルレーザ炭素発泡体を示す走査電子画像。

【図 53】様々な倍率でデュアルレーザ炭素発泡体を示す走査電子画像。

【図 54】様々な倍率でデュアルレーザ炭素発泡体を示す走査電子画像。

【図 55】様々な倍率でデュアルレーザ炭素発泡体を示す走査電子画像。

【図 5 6】様々な倍率でデュアルレーザ炭素発泡体を示す走査電子画像。

【図 5 7】図 5 7 A：様々な倍率でデュアルレーザ炭素発泡体を示す走査電子画像。図 5 7 B：従来のプロセスを使用して作られた炭素ナノオニオン材料の走査電子画像。

【図 5 8】デュアルレーザプロセスを使用して作られた 8 シートの炭素発泡体についてのラマンシフトを示す。付録 1 ヒドロゲル電解質を有するスーパーキャパシタの実装態様

【図 5 9】25 mV / 秒で測定された正電圧の炭素発泡体サイクリックボルタモグラムを提示する。

【図 6 0】25 mV / 秒で測定された負電圧の炭素発泡体サイクリックボルタモグラムを示す。

【図 6 1】正電圧ウィンドウについて 0.5 mA / cm² で測定された炭素発泡体ガルバノスタティック充放電 (GCD) 曲線を示す。10

【図 6 2】負電圧ウィンドウについて 0.5 mA / cm² で測定された炭素発泡体ガルバノスタティック充放電 (GCD) 曲線を示す。

【図 6 3】5 つの 2 電極デバイスから得られた炭素発泡体ガルバノスタティック充放電 (GCD) データを示す。

【図 6 4】高 (左) 及び低 (右) 走査速度で 5 つの異なる 2 電極デバイスから記録された炭素発泡体サイクリックボルタモグラムを示す。

【図 6 5】以下のヒドロゲル電解質の性質によって異なる、5 つの追加のシステムについての炭素発泡体サイクリックボルタモグラムデータを示す：(a) 3 M の NaClO₄ 及び PVA、(b) 1 M の NaClO₄ 及び PVA、(c) 2.5 M の NaNO₃ 及び PVA、(d) 3 M の Mg (ClO₄)₂ 及び PVA、並びに (e) 5 M の NaClO₄ 及び PVP。付録 2：Gii-Cap + ヒドロゲル 20

【図 6 6】Gii-Cap + ヒドロゲルデバイスについての典型的な CV 曲線。

【図 6 7】コンディショニング後の Gii-Cap + ヒドロゲルデバイスについての典型的な GCD 曲線。

【図 6 8】Gii-Cap + デバイスについてのポストコンディショニングナイキスト (左) 線図及びボード (右) 線図を示す。付録 3 GiiCap イオンゲル

【図 6 9】GiiCap イオンゲルデバイスについての結果。

【図 7 0】GiiCap イオンゲルデバイスについての結果。

【図 7 1】GiiCap イオンゲルデバイスについての結果。30

【図 7 2】GiiCap イオンゲルデバイスについての結果。

【図 7 3】GiiCap イオンゲルデバイスについての結果。

【図 7 4】GiiCap イオンゲルデバイスについての結果。付録 4 3 ヶ月間の Gii-Sens アッセイ実現可能性の提案

【図 7 5】Gii-Sens 3D 炭素発泡体アッセイシステムについてのアッセイ手順の概略図。

【図 7 6】Gii-Sens 3D 炭素発泡体アッセイシステムについてのアッセイ手順の概略図。

【図 7 7】Gii-Sens 3D 炭素発泡体アッセイシステムについてのアッセイ手順の概略図。40

【図 7 8】Gii-Sens 3D 炭素発泡体アッセイシステムについてのアッセイ手順の概略図。

【図 7 9】Gii-Sens 3D 炭素発泡体についての表面化学を示す。

【図 8 0】Gii-Sens 3D 炭素発泡体についての表面化学を示す。

【図 8 1】Gii-Sens 3D 炭素発泡体についての表面化学を示す。

【図 8 2】Gii-Sens 3D 炭素発泡体についての標識なしアッセイ探索を示す。

【図 8 3】Gii-Sens 3D 炭素発泡体についての標識なしアッセイ探索を示す。

付録 6 ベンチマーク実験条件

【図 8 4】Gii-Sens 炭素発泡体の性能をグラフェン電極材料と比較したグラフ。

【図 8 5】Gii-Sens 炭素発泡体の性能をグラフェン電極材料と比較したグラフ。50

【図 8 6】 G i i - S e n s 炭素発泡体の性能をグラフェン電極材料と比較したグラフ。
 【図 8 7】 G i i - S e n s 炭素発泡体の性能を炭素系電極材料と比較したグラフ。
 【図 8 8】 G i i - S e n s 炭素発泡体の性能を炭素系電極材料と比較したグラフ。
 【図 8 9】 G i i - S e n s 炭素発泡体の性能を炭素系電極材料と比較したグラフ。
 【図 9 0】 G i i - S e n s 炭素発泡体の性能をスクリーン印刷された金と比較したグラフ。
 【図 9 1】 G i i - S e n s 炭素発泡体の性能をスクリーン印刷された金と比較したグラフ。
 【図 9 2】 G i i - S e n s 炭素発泡体の性能をスクリーン印刷された金と比較したグラフ。付録 7：抗ヒトプロカルシトニン（c A b）の表面固定化の最適化
 【図 9 3】抗ヒトプロカルシトニン（c A b）の表面固定化の最適化のための直接アッセイ手順を示す。
 【図 9 4】表面固定化反応の概略図。
 【図 9 5】 G i i - S e n s 電極の N H S 官能化のための R c t 信号応答及び $\Delta E p$ 信号応答を示す。
 【図 9 6】 G i i S e n s 電極上での c A b 固定化を示す。
 【図 9 7】 $100 \mu g / m l$ の c A b 表面コーティングを使用した、直接アッセイ形式の $2000 p g / m l$ からの信号応答を示す。

【0012】

G i i、G i i - S e n s、G i i - S e n s +、G i i - C a p、G i i - C a p +、G i i - T h r u、及び P P C G i i は、特許所有者の商標であること留意されたい。「G i i」は、一般に、デュアルレーザプロセスを使用して作られた炭素発泡体を指す。「G i i - S e n s」は、バイオセンサなどのセンサで使用される G i i 炭素発泡体を指す。「G i i - C a p」は、スーパーキャパシタで使用される G i i 炭素発泡体を指す。+接尾辞は、金属酸化物層又は金属酸化物フィルムで修飾された場合の G i i 炭素発泡体を指す。「G i i - T h r u」は、特定の三次元構造に配置された場合の G i i 炭素発泡体を指す。「P P C」は、様々なスクリーン印刷工程が完了した後に G i i 炭素発泡体が生産される特定の製造プロセスである、「ポスト印刷変換」を指す。

【0013】

図の索引

デュアルレーザプロセス

1 1 I R レーザ

1 2 I R レーザビーム

1 3 P I フィルムの内部

1 4 P I フィルム

1 5 基材

1 6 サブ表面炭素発泡体領域

1 7 サブ表面炭素発泡体領域の下方の無秩序な非晶質非グラフェン材料

1 8 サブ表面炭素発泡体領域の上方の無秩序な非晶質非グラフェン材料の拡張領域

2 0 C O 2 レーザ

2 1 露出した炭素発泡体領域の固有の表面モルフォロジー

バイオセンサ

2 0 1 ポリイミド基材

2 0 2 炭素発泡体作用電極

2 0 3 炭素発泡体対向電極

2 0 4 炭素発泡体参照電極

2 0 5 スクリーン印刷された銀接続配線路

2 0 6 誘電体層

2 0 7 銀接続配線路が電極と重複するエリア

G i i - C a p スーパーキャパシタ

2 4 1	炭素発泡体電極のアレイ	
2 4 2	スクリーン印刷された銀コネクタ	
2 4 3	誘電体層	
2 4 4	ポリイミド基層	
2 4 5	銅接続タブ	
2 4 6	電解質層	
2 4 7	アルミニウムラミネートヒートシールパウチ	
2 5 0	炭素発泡体ディジットの丸みを帯びた縁部	
結合されたセンサ及びスーパーキャパシタ		
3 0 1	上側ポリイミド層	10
3 0 2	G i i - S e n s バイオセンサ	
3 0 3	下側ポリイミド層	
3 0 4	スーパーキャパシタ	
3 0 5	プラスチック片	
3 0 6	マイクロチャネル	
3 0 7	コネクタ配線路	
3 0 8	可撓性電子装置	
3 1 0	誘導電カーループ	
3 1 2	G i i - C a p スーパーキャパシタ	
3 1 3	G i i - S e n s バイオセンサ	20
3 1 4	マイクロ電子装置を有するデバイス層	
3 1 5	トップパネル	
3 1 6	ディスプレイ	
3 1 7	円形分析物ウェル	
環境モニタ		
3 3 0	G i i - S e n s 炭素発泡体センサ	
3 3 1	制御電子装置	
3 3 2	P V 太陽電池	
3 3 3	G i i - C a p 炭素発泡体スーパーキャパシタ	
3 3 4	剥離可能な背部	30
結合されたスーパーキャパシタ及び電池		
3 5 1	第 1 のポリイミド層	
3 5 2	スーパーキャパシタ	
3 5 3	第 2 のポリイミド層	
3 5 4	電池	
3 5 5	B M S (電池管理システム)	
3 5 6	可撓性電子装置	
3 5 7	電気接続部	
スマートラベル		
3 6 0	可撓性電池	40
3 6 1	スーパーキャパシタ	
3 6 2	電子装置モジュール	
3 6 3	露出したラベル表面	
3 6 4	接着剤剥離ライナ 3 6 4	
G i i - T h r u キャップ		
3 7 1	P I フィルム	
3 7 2	スクリーン印刷された導電性インク又は導電性ペースト層	
3 7 3	スクリーン印刷されたコレクタ	
3 7 4	誘電体絶縁体	
3 7 5	被包された炭素発泡体層	50

3 7 6	炭素発泡体層の下の無秩序な非晶質非グラフェン層	
3 7 7	固有の表面モルフォロジー層	
3 9 0	ヒドロゲル電解質層	
3 9 1	固有の表面モルフォロジーを有する炭素発泡体層	
3 9 2	ＰＩフィルム	
3 9 3	スクリーン印刷された炭素ペースト層	
3 9 4	スクリーン印刷された銀コネクタ層	
3 9 5	銀コネクタ層のための銅タブ	
3 9 6	分配された誘電体分離層	
3 9 7	固有の表面モルフォロジーを有する第２の炭素発泡体層	10
3 9 8	ＰＩフィルム	
3 9 9	ヒドロゲル電解質層	
4 0 0	誘電体分離層	
4 0 1	スクリーン印刷された銀コレクタ層	
4 0 2	銅タブ	
4 0 3	スクリーン印刷された炭素ペースト層	
4 0 4	炭素発泡体層	
4 0 5	ＰＩフィルム	
G i i - T h r u S e n s		
3	スポットアレイマイクロ流体診断デバイス	20
4 4 0	分析物サンプルウェル	
4 4 1	積層されたウェルスペーサ層	
4 4 2	ポリイミドフィルム	
4 4 3	スクリーン印刷された導電性炭素層	
4 4 4 A	参照電極接続部	
4 4 4 B	作用電極接続部	
4 4 4 C	対向電極接続部	
4 4 7	スクリーン印刷された誘電体層	
4 4 8 A	参照電極	
4 4 8 B	作用電極	30
4 4 8 C	対向電極	
4 4 9	参照電極のスクリーン印刷された炭素層	
8	スポットアレイマイクロ流体診断デバイス	
4 5 1	積層されたウェルスペーサ	
4 5 2	８つの分析物ウェルのアレイ	
4 5 3	対向電極のためのウェル	
4 5 4	参照電極のためのウェル	
4 5 5	ポリイミド層	
4 5 6	ポリイミド層	
4 5 7	８つの作用電極	40
4 5 8	対向電極	
4 5 9	参照電極	
4 6 0	スクリーン印刷された炭素接続界面層	
4 6 1	スクリーン印刷された銀接続配線路	
4 6 2	スクリーン印刷された誘電体層	
4 7 0	最上層マイクロ流体箔	
4 7 1	中間層マイクロ流体箔	
4 7 2	印刷又は成形されたマイクロ流体チャネル	
4 7 3	接着剤を有する最下層マイクロ流体箔	
4 7 4	G i i - T h r u センサ	50

475 コネクタ
481 透明樹脂バンプコネクタ
482 トップホイル
483 透明樹脂成形マイクロ流体カード
484 マイクロ流体チャネル
485 ウェルユニット
486 G i i - T h r u センサ

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の実装態様の簡略化された概略的な段階的説明から始める。2つの段階的説明を提供する。第1のもの（図1～図6）は、炭素前駆体（例えば、この場合はK a p t o n（登録商標）フィルムなどのポリイミド（P I）フィルム）が基材上に取り付けられたときの炭素発泡体生成プロセスを高レベルで説明し、第2の段階的説明（図9～図14）は、ポリイミドフィルムが基材上に取り付けられていないときの炭素発泡体生成プロセスをカバーする。各場合で、デュアルレーザプロセスを使用し、この用語の意味を以下で説明する。

10

【0015】

第1の段階では、（図1を参照）、波長Aを有するレーザ11が、目的の用途に好適な基材15上に位置付けられたポリイミドフィルム14の内部13をレーザビーム12で照射する。このレーザは、1064nmの波長を有するI R放射を送達するパルスI Rレーザであり得る。

20

【0016】

図2に示されるように、波長Aを有するレーザ11は、サブ表面領域16が炭素発泡体に変換されるように調節される。レーザAの焦点は、ポリイミドフィルム14の内部13を徐々に移動して、炭素発泡体領域16全体を作製する。炭素発泡体領域16は、深さ又は高さが約50μm以上であり得、他の方法で可能であるよりもはるかに高い。ポリイミドフィルム14の露出した表面（すなわち、レーザビームが入射する表面）には、常に炭素発泡体を作製されないことに留意されたい。炭素発泡体16の上方の領域（すなわち、炭素発泡体領域16よりもレーザに近い）は、炭素発泡体に変換されない。炭素発泡体領域16の下方の領域17（すなわち、P Iフィルムの下面）もまた、炭素発泡体に変換されず、代わりに、下にある基材15に接着する無秩序な非晶質非グラフェン材料に変換される。

30

【0017】

図3は、捕捉されたガスに起因する内部炭素発泡体ゾーン16の上方の領域18（すなわち、炭素発泡体領域16よりもレーザに近い）で、波長Aを有するレーザ11が物理的膨張を引き起こすことを示す。この領域18は、3Dグラフェンでもポリマーでもなく、無秩序な非晶質材料である。

【0018】

第2の段階では、図4に示されるように、今度は波長Bを有するレーザ20が、炭素発泡体領域16の上方の無秩序な非晶質材料領域18上で調節される。これは、10.6μmの波長を有するC O₂レーザであり得る。

40

【0019】

図5に示されるように、波長Bを有するこのレーザ20は、炭素発泡体領域16の上方の領域18の一部又は全てをアブレーションし、下にある炭素発泡体領域16の少なくとも一部を露出させる。

【0020】

また、図6に示されるように、波長Bを有するレーザ20はまた、下にある炭素発泡体領域に固有の表面モルフォロジー21を与える。

【0021】

図1～図6に記載されるプロセスを「デュアルレーザプロセス」と称する。

50

【0022】

図7は、デュアルレーザ法を使用して達成された固有の表面モルフォロジーを示す走査電子画像（×250）である。この場合、炭素源は、最初にパルスIRレーザから1064nmの波長のIR放射で照射され、放射は炭素源に集束され、炭素源内の漸進的な深さで照射され、次いで、炭素源は、CO₂レーザから10.6μmの波長のレーザビームで照射された。この画像の炭素発泡体層のおよその厚さは、220μmである。

【0023】

図8に示される、従来のLIG法を使用して達成された表面モルフォロジー（×250）との対比は明確であり：明確なラスタ線が存在し、折り畳みがあまり絡み合っていない。この炭素発泡体の層の厚さは、50μm未満である。

10

【0024】

図7の画像から、デュアルレーザプロセスを使用して作製された材料は、従来のグラフェン発泡体と同様の表面モルフォロジーを有していないと推測することができ、この材料は、泡のような構造を有するターボストラティックツイスト多層3D炭素系材料であるように見えるが、それは、必ずしも従来の意味での「グラフェン」として通常説明されるものではない。更なる詳細が、以下の特徴Rにある。

【0025】

先の段階的説明（図1～図6）では、炭素前駆体材料（ポリイミドフィルム）が基材上に取り付けられている場合のデュアルレーザプロセスを検討した。以下の図9～図14では、ポリイミドフィルムが基材上に取り付けられていない場合のデュアルレーザプロセスを検討する。Gii-Cap（スーパーキャパシタ）及びGii-Sens（センサ）と呼ばれる2つの実装態様について後で詳細に説明する製造プロセスは、基材上に取り付けられていない標準的な220mm×180mmのポリイミドフィルムシートを使用し、このサイズは、標準的なCADプログラムによって定義される経路をトレースするレーザ彫刻、レーザ切断、レーザプロットングに典型的に使用される種類の標準的なレーザ走査デバイスに収容できる。この製造プロセスはまた、標準的なフラットベッドスクリーン印刷デバイス、及び標準的なコンベアドライヤを使用し、種々のサイズの薄いPIフィルムと重ねて容易に互換性がとれる。他のサイズのポリイミドシートにも対応できる。

20

【0026】

先述したように、波長Aを有するレーザ11（例えば、IRレーザ）は、PIフィルム14の内部13を照射し、図9に示されるように、フィルム14は、今度は基材上に取り付けられていない。フィルム14は、縁部で支持されるか、又は表面上に一時的に置かれるか、又は連続製造（例えば、リールツーリール又はリールツーシート）システムが使用されるときPIフィルムのリールの一部を形成するシートであり得る（以下の特徴Pを参照されたい）。

30

【0027】

図10に示されるように、波長Aを有するレーザ11は、サブ表面領域16が炭素発泡体に変換されるように調節される。焦点は、フィルム14を通して漸進的に移動し、炭素発泡体領域16全体を作製する。炭素発泡体領域16は、高さが約50μm以上であり得、他の方法で可能であるよりもはるかに深いか、又は高い。

40

【0028】

ポリマーフィルムの露出した表面上には、常に3Dグラフェンが作製されない。炭素発泡体の上方の領域は、3Dグラフェンに変換されない。

【0029】

図11に示されるように、捕捉されたガスに起因する内部炭素発泡体ゾーン16の上方の領域18の物理的膨張がある。この領域は、3Dグラフェンでもポリマーでもなく、無秩序な非晶質材料である。

【0030】

図12に示されるように、今度は、波長Bを有するレーザ20（例えば、CO₂）が、炭素発泡体の上方の領域18上で調節される。図13に示されるように、波長Bを有する

50

レーザ 20 は、炭素発泡体領域 16 の上方の領域 18 をアブレーションし、下にある炭素発泡体 16 の少なくとも一部を露出させる。

【0031】

ポリイミドフィルム 14 が基材上に取り付けられるときと同様に、波長 B を有するレーザ 20 はまた、図 14 に示されるように、下にある炭素発泡体 16 に固有の表面モルフォロジー 21 を与える。

【0032】

ここで、炭素発泡体生成に対するこのデュアルレーザアプローチについてのいくつかの実装態様の詳細は、次のとおりである：一例では、Nd:YAG 固体レーザは、波長 A のレーザであり、固体レーザによって生成された IR レーザ放射ビーム（1064 nm の波長）が層に垂直なポリイミド層に衝突するように位置付けられる。光学系は、IR レーザ放射レーザビームを、ポリイミド層内の最小ビーム収束体積に集束させる。

【0033】

最小ビーム収束の周りの被包された領域若しくは場所又はサブ表面領域若しくは場所では、レーザ光とポリイミドの相互作用は、炭素源の炭素化をもたらす。この炭素化は、被包された領域又はサブ表面領域における、ツイスト又はターボストラティック多層炭素発泡体などの炭素発泡体の生成をもたらす、ポリイミドフィルムの表面に無秩序な非晶質非グラフェン物質の層の生成をもたらす。

【0034】

ポリイミド層内の特定の深さに集束されたレーザビームを維持しながら、レーザは、ポリイミド層上で横方向に走査される。このようにして、完全にポリイミド炭素源内で、経路が追跡され、炭素発泡体に変換される。したがって、ポリイミドは、走査された集束された IR レーザビームによって追跡される経路に対応するパターンで炭素化されて炭素発泡体になる。

【0035】

1 つのセットアップでは、Nd:YAG IR レーザを 80 kHz の周波数でパルス化し、レーザビームが、9.4 cm/秒の速度で表面を横断して走査された。他の実施形態は、異なるパラメータを利用した。例えば、50 kHz のパルス周波数及び 35.5 cm/秒の走査速度もまた、炭素発泡体をうまく生成するために利用された。レーザ出力は、8~20 ワットの典型的な作動範囲内にあり、12 W が最適であり、レーザ焦点距離は、50 mm~400 mm の典型的な作動範囲内にある。

【0036】

ポリイミド層内の所定のエリアが集束された IR レーザビームによって上記の様態で照射されると、ポリイミドにおける被包された領域若しくは場所又はサブ表面領域若しくは場所の深さが変化し、IR レーザビームは、あるエリア上で、この場合は同じ所定のエリア上で、再び走査される。ポリイミドフィルム上のレーザの X-Y 位置を制御する標準的なコンピュータ制御レーザ走査システムを使用することができる。炭素発泡体を生成するために、同じエリア上で、集束された IR レーザ放射を 2 回以上通過させる必要がある。この実装態様では、集束された IR レーザはまた、隣接するが実質的に重複しないエリアを照射する。異なる焦点深さで、集束された IR レーザ放射で炭素源を照射するこのプロセスは、ポリイミド層の所望の深さが IR レーザ放射に曝露され、かつ被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体が形成されるまで繰り返される。しかしながら、表面層は、無秩序な非晶質非グラフェン物質である。

【0037】

第 2 の工程では、ポリイミド層を CO₂ レーザからの放射に曝露してアブレーション工程を実施し、下にある炭素発泡体の少なくとも一部を露出させ、露出した炭素発泡体に特定の表面モルフォロジーを与える。CO₂ レーザからの放射は、IR レーザで照射されたパターン又はエリアと一致するように、19 cm/秒の速度で、処理された炭素源の表面を横断して走査される。他の実施形態は、異なるパラメータを利用した。例えば、50 kHz のパルス周波数及び 35.5 cm/秒の走査速度もまた、下にある炭素発泡体をうまく

く表に出すために利用された。レーザ出力は、8～20ワットの典型的な作動範囲内にあり、12Wが最適であり、レーザ焦点距離は、50mm～400mmの典型的な作動範囲内にある。

【0038】

上記に記載したように、CO₂レーザは、表面層の無秩序な非晶質非グラフェン物質をアブレーションし、下にある炭素発泡体を露出させ、その炭素発泡体の表面モルフォロジーを改変して、標準的なレーザ誘起グラフェンと比較してより多くの欠陥を有する露出した炭素発泡体を生じ、これにより、先に記載したように、標準的なレーザ誘起グラフェンよりも優れた例外的に有用な特性が与えられる。

【0039】

出力、焦点、波長、走査速度など、レーザのいずれか又は両方（例えば、IRレーザ及びCO₂レーザ）のレーザパラメータを変えることは、炭素発泡体材料特性を変え、炭素発泡体を種々の用途に最適化された特性が製造されることを可能にする。

【0040】

デュアルレーザプロセスによって作られた露出した炭素発泡体の1つの有用な特性は、高度の濡れ性であり、疎水性にする70°～150°の接触角を有する従来のグラフェン発泡体とは対照的に、接触角を、この炭素発泡体を親水性にする20°未満にすることができる。デュアルレーザプロセスによって生成された炭素発泡体の親水性特性は、バイオセンサ（G i i - S e n s と呼ばれる実装態様）及びスーパーキャパシタ（G i i - C a p と呼ばれる実装態様）の2つの重要な用途に大いに関連する。バイオセンサの場合、高い濡れ性は、試験される液体（例えば、液体分析物）が作用電極全体に迅速かつ均一に広がることにつながり、より大きい感度、一貫性、及び速度につながる。スーパーキャパシタの場合、高い濡れ性は、電解質がスーパーキャパシタ電極をよりよく濡らし、より高い性能につながることを意味する。従来のグラフェン発泡体は、グラフェン発泡体をより大きい濡れ性にするように処理できるが、この炭素発泡体実装態様ではそのような追加の処理工程が必要ない。

【0041】

デュアルレーザプロセスによって作られた露出した炭素発泡体の別の有用な特性は、高度な防汚性であり、これにより、バイオセンサの感度が向上し、寿命が延び得る。炭素発泡体は、汚染物質又は残留物の蓄積が要素（例えば、フィルタ、電子タバコの加熱要素、電極）の性能又は寿命を損なう可能性がある用途に有用であり得、デュアルレーザプロセス要素によって作られた露出した炭素発泡体を要素に使用して、性能又は寿命の向上につなげることができる。

【0042】

このデュアルレーザ法を使用して生成された炭素発泡体電極の性能は、図15に示されるように、サイクリックボルタモグラフィ（CV）によって調査されている。よく特徴付けられたフェリシアニド／フェロシアニド酸化還元反応のサイクリックボルタメトリックプロットが、上述した方法を使用して調製された電極と、知られている従来のCO₂レーザ照射方法を使用して調製された電極と、で実施された。図15は、10mV／秒、25mV／秒、50mV／秒、75mV／秒、100mV／秒、及び150mV／秒の走査速度で得られた結果としてのCVプロットを示す。各プロットは、現在のデュアルレーザ法（明線）を使用して生成された炭素発泡体電極と、CO₂レーザ光（暗線）を用いる知られている照射方法を使用して生成された3Dグラフェン電極と、で記録されたデータを示す。負電流方向の約0.22Vのピークは、フェリシアニドからフェロシアニドへの還元に対応し、正電流方向の約0.28Vのピークは、フェロシアニドからフェリシアニドへの酸化に対応する。

【0043】

顕著な酸化還元ピークから離れて、これらのグラフから、本明細書に開示されるデュアルレーザ法を使用して生成された炭素発泡体電極を使用して記録されたCVプロットは、知られている方法によって生成された3Dグラフェン電極を使用して記録されたプロット

10

20

30

40

50

よりも矩形である外観を有することが定性的に明らかである。このことは、電圧範囲の最高部（約 0.6 V）及びより高い走査レート（例えば、100 mV/秒を参照）で最も明らかである。この増加した矩形の外観は、本デュアルレーザ法を使用して調製された電極の容量性挙動の増加を示し、この方法によって生成されたツイスト又はターボストラティック多層炭素発泡体の非常に高い表面積を反映している。

【0044】

C Vプロットから、従来の知られている方法によって生成された3Dグラフェン電極を使用して実施される測定と比較して、デュアルレーザ法によって生成された炭素発泡体電極を使用して実施される測定では、酸化及び還元のパークを分離する電圧が一貫して小さいことも明らかである。本開示の方法に従って生成された炭素発泡体電極を使用して行われたC V測定についての、走査速度の関数としてのピーク分離 ΔE_p が、図16(a)にプロットされており、知られている方法に従って生成された3Dグラフェン電極を使用して行われたC V測定については、図16(b)にプロットされている。

【0045】

このデータは、デュアルレーザ法に従って電極が調製された場合の ΔE_p の幅狭化を示す。フェリシアニド/フェロシアニド可逆性酸化還元反応などの可逆系の理論的なピーク分離パラメータは、57 mVであるが、実際には、これは、電極構造が電気化学に及ぼす影響に敏感である。サイクリックボルタメトリックプロットにおける酸化及び還元のピークの電圧分離が理論値に近いことは明らかである。このことは、知られている方法及びデュアルレーザ法の両方によって生成された電極の品質の証拠となる。更に、デュアルレーザ法によって生成された炭素発泡体電極で記録された結果によって例証される分離の低減は、このようにして生成された電極の多孔性が従来の方法によって生成された多孔性よりも改善されることを示している。

【0046】

図17は、デュアルレーザ法を使用して生成された炭素発泡体電極（正方形）を含むシステムと、知られている方法を使用して生成された3Dグラフェン電極（円）を含むシステムとの、電気化学インピーダンス分光法の結果の比較を示す。ボード線図は、周波数の関数としての位相角の変動を示す。2つのシステムの周波数応答は、明らかに異なる。具体的には、デュアルレーザ法を使用して生成された炭素発泡体電極を使用して記録された測定値は、従来の方法を使用して生成された3Dグラフェン電極を使用して記録された測定値について、約1 kHzで観察される位相角信号のピークを欠いている。デュアルレーザ法を使用して調製された電極からの応答は、高速電子移動応答を示す。違いは、デュアルレーザ法によって生成された炭素発泡体が、従来の方法によって生成された3Dグラフェンとは別異し、区別可能であるという、更なる明らかな例証である。

【0047】

更なる詳細は、図18Aから明らかである。デュアルレーザプロセスによって作られた炭素発泡体のラマンスペクトルは、図18Aに示されており、3つの主ピークを有する。特に、約1344 cm^{-1} のDピークは、格子欠陥の存在の特徴であり、約1577 cm^{-1} のGピークは、歪んだ6倍の炭素環の存在を伴う sp^2 炭素混成の特徴である。約2685 cm^{-1} の2Dピークは、3Dグラフェンにおける2次遷移の特徴であり、ここでのダブルレット構造の不在は、多層2Dグラフェン又はグラファイトでは見られるであろう平面状ABスタッキングの欠如を示す。2Dピークを、2685 cm^{-1} に中心がある単一のローレンツピーク（67 cm^{-1} の半値全幅を有する）とフィッティングさせることは、2つの方法で形成された3D炭素中に存在する炭素発泡体様層が1つのみ、又は少数であることを示す。デュアルレーザプロセスのD/Gピーク比（0.85）の分析は、以下の表1に示されるように、単一のレーザ工程を使用する従来のレーザ誘起グラフェンプロセス（0.67）と比較して、より高い欠陥密度を示す。

10

20

30

40

50

【表 1】

プロセス	D/G	2D/G	D/D'
デュアルレーザ	0.85±0.1	0.95±0.12	3.7±1.3
従来の単一レーザ	0.67±0.13	0.75±0.05	2.6±0.22

表 1

【0048】

先に述べたように、典型的なグラフェン発泡体のラマン分析は、以下のシグネチャを明らかにする：Dピークの不在、2DピークがGピークよりも高い、ピークD：ピークG比がゼロに近い。本発明の実装態様で生じさせた炭素発泡体は、これらの特性のいずれも共有せず、この炭素発泡体は、高度に親水性であり、接触角は、20°未満であり、この炭素発泡体は、グラフェンの特徴的なラマンシグネチャを欠いている：図18Aは、デュアルレーザプロセスによって作られた材料について、Dピークの存在、2DピークがGピークよりも小さく、ピークD：ピークG比がゼロを上回っていることを示す。図18Bは、デュアルレーザプロセスによって作られた炭素発泡体の別のラマン分析であり、同じくDピークの存在を示し、2DピークはGピークよりも小さく、ピークD：ピークG比はゼロを上回っている。図18Cは、炭素ナノオニオン材料のラマン分析であり、「Raman spectroscopy of polyhedral carbon nano-ions」を参照されたい。DOI：10.1007/s00339-015-9315-9、及びデュアルレーザプロセスによって作られた炭素発泡体のラマンとの類似性は明らかである。1つの合理的な解釈は、デュアルレーザプロセスによって作られた炭素発泡体は、炭素ナノオニオン材料であるか、又は炭素ナノオニオン材料を含むということである。以下の図57A及び図57Bも参照されたい。

【0049】

デュアルレーザ炭素発泡体と、単一レーザプロセスによって作られた従来のグラフェンと、の両方が、図19のSEM画像に示されるように、微多孔性構造を示す。低倍率画像は、表面モルフォロジーの明確な差異を示す。単一レーザ表面は、粗いエッジを有するより滑らかな縞模様の表面を示し、デュアルレーザプロセスによって作られた炭素発泡体は、粗い表面を示す。下記の特徴Rは、このエリアを再び採り上げる。

【0050】

重要な特徴

このセクションでは、本発明の実装態様の重要な特徴A～Rを概説する。これらの特徴は、先述のデュアルレーザ製造プロセスにおける炭素発泡体の生成を定義し、このプロセスは、従来のCVDと比較して多くの利点を有し、表2のプラスチック基材（又は実際には他の多くのタイプの基材）上への約50μm厚の炭素発泡体の1cm²の生成を比較することができる。

【表 2】

プロセス	工程数	時間	温度	圧力	コスト
CVD	6	300分	800 C	真空	\$50
デュアルレーザプロセス	1	2分	20 C	大気	\$1未満

表 2

【0051】

特徴A～Rは、拡張性が高く、収率が高く、再現性が高く、全て同じプロセスを使用する多くの異なる用途に容易に適應できる炭素発泡体製造プロセスの様々な態様を定義する。例えば、デュアルレーザ炭素発泡体は、バイオセンサ及び電気化学キャパシタ（例えば

、スーパーキャパシタ及び擬似キャパシタ用途）に特によく適する。

【0052】

バイオセンサ用途について、デュアルレーザ炭素発泡体は、従来のグラフェン発泡体と比較して以下の利点を有する：より高い電子移動速度、より高い検出感度、より大きい電気化学的活性領域、より高い再現性、より低いコスト、より高い濡れ性、より高い防汚性。バイオセンサの一実装態様は、G i i - C a pと呼ばれ、これについては以下で詳細に説明する。

【0053】

スーパーキャパシタ及び他の電子装置用途について、炭素発泡体は、従来のグラフェン発泡体と比較して以下の利点を有する：より大きい表面積、より多孔質の構造、より高い品質、より低いシート抵抗、より高い濡れ性、より高い防汚性。スーパーキャパシタの一実装態様は、G i i - C a pと呼ばれ、これについても以下で詳細に説明する。

10

特徴A～Rは、以下の4つのグループに編成される：

グループ1：サブ表面炭素発泡体

グループ2：デュアルレーザ加工

グループ3：生成物

グループ4：その他

この編成を以下のように拡張することができる：

グループ1：サブ表面炭素発泡体

特徴A：炭素前駆体材料のサブ表面領域に作製された炭素発泡体

20

特徴B：炭素前駆体材料の被包された領域に作製された炭素発泡体

特徴C：炭素前駆体材料の領域に作製された炭素発泡体、その領域には実質的なガス逃げ経路がない

特徴D：基材に粘着した非晶質非グラフェン材料

グループ2：デュアルレーザ加工

特徴E：サブ表面炭素発泡体領域をレーザアブレーションすることによって作製された炭素発泡体

特徴F：サブ表面炭素発泡体領域をレーザアブレーションすることによって作製された非グラフェン炭素発泡体

特徴G：異なる周波数帯域で動作するデュアルレーザ

30

特徴H：サブ表面炭素発泡体領域をレーザアブレーションすることによって作製された炭素発泡体に位置付けられた電気接点

特徴I：ポリイミドフィルム上の電気接点の印刷、及び次いで、露出した炭素発泡体の作製

特徴J：炭素発泡体で作られたトール配線路

特徴K：異なる製造施設での第1及び第2のレーザの適用

グループ3：生成物

特徴L1：バイオセンサ

特徴L2：スクリーン印刷技術を使用した炭素発泡体バイオセンサのスケラブルな低コスト製造

40

特徴L3：異なる製造施設でのバイオセンサへの官能化基の追加

特徴L4：バイオセンサ生成プロセスの一部としてのバイオセンサへの官能化基の追加

特徴L5：PPCを使用するバイオセンサ製造：ポスト印刷変換

特徴M1：エネルギー貯蔵デバイス

特徴M2：炭素発泡体スーパーキャパシタのスクリーン印刷層

特徴M3：炭素発泡体スーパーキャパシタ：共通コレクタ

特徴M4：炭素発泡体スーパーキャパシタ：PPC製造プロセス

特徴M5：炭素発泡体擬似キャパシタ：金属酸化物バリエーション

特徴M6：炭素発泡体スーパーキャパシタ：低湿度環境でのイオンゲルの使用

特徴N1：導電体

50

特徴 N 2 : 結合されたセンサ及びスーパーキャパシタ

特徴 N 3 : 結合されたスーパーキャパシタ及び電池

特徴 N 4 : スマートラベル

特徴 N 5 : 結合されたスーパーキャパシタ及びアンテナ

特徴 N 6 : 結合されたエネルギースカベンジャ+スーパーキャパシタ。

特徴 O 1 : 3 D 炭素発泡体構造 : G i i - C a p のための G i i - T h r u

特徴 O 2 : 3 D 炭素発泡体構造 : G i i - T h r u スタック可能 G i i - C a p / G i i - C a p +

特徴 O 3 : 3 D 炭素発泡体構造 : G i i - T h r u のための G i i - S e n s : H I S L O C

特徴 O 4 : 3 D 炭素発泡体構造 : G i i - T h r u のための G i i - S e n s : H I S L O C 製造プロセス

グループ 4 : その他

特徴 P : 炭素発泡体のスケラブルな製造 : G i i 3

特徴 Q : 様々な他の炭素発泡体用途

特徴 R : 非グラフェン炭素発泡体

次に、グループ 1 に移る。

グループ 1 : サブ表面炭素発泡体

特徴 A : 炭素前駆体材料のサブ表面領域に作製された炭素発泡体

【 0 0 5 4 】

先行技術のセクションでは、レーザ誘起グラフェンへの以前の手法が、炭素前駆体の表面層を 3 D グラフェンにどのように変換するかについて説明した。しかしながら、得られた 3 D グラフェンは、やや脆くなる可能性があり、下にある基材から剥離する場合があります、一般に、多くの実際の用途には適しておらず、更に、3 D グラフェンは、典型的には、比較的薄く、50 μ m 未満の深さである。

【 0 0 5 5 】

本明細書では、炭素前駆体の表面が全くグラフェンに変換されない代替手法を説明し、代わりに、集束レーザビーム 1 2 によって炭素発泡体 1 6 に変換されるのは、炭素前駆体 1 4 のサブ表面領域のみであり、一実装態様では、集束 I R ビーム 1 2 は、ポリイミドフィルム 1 4 の内部のサブ表面領域又は被包された領域で、1 ns ~ 10 μ s (すなわち、約 5 $\times$ 10⁷ °C / 秒 ~ 2 $\times$ 10¹² °C / 秒) の非常に短い時間で、500 °C より高い温度を生じ、この短時間の強い加熱は、このサブ表面領域又は被包された領域に炭素発泡体 1 6 を形成するのに十分である。このサブ表面領域又は被包された領域 1 6 からの実質的なガス逃げ経路はなく、ガス状生成物をサブ表面領域又は被包された領域内に制限することは、そのサブ表面領域に形成された炭素発泡体 1 6 の構造に有益に影響する。サブ表面領域のみでの炭素発泡体 1 6 の形成は、予期せぬ発見であり、ポリイミド炭素前駆体材料による 1064 nm I R 放射の非常に低い吸光度 (50 未満の 1 cm (底 10) 当たりの放射の吸光度、又は 1064 nm I R 放射の 10 未満の低い吸光度) を含むいくつかの理由で予想外であった。

【 0 0 5 6 】

表面 (例えば、レーザに直交し、レーザに面する炭素前駆体材料と炭素前駆体材料を取り囲むガス環境との間の界面) は、レーザ照射下で膨張し、炭素前駆体材料から無秩序な非晶質非グラフェン物質 1 8 に変換される。この無秩序な非晶質非グラフェン物質 1 8 は、典型的には炭素前駆体材料の総厚さの少なくとも 1 % である層を形成し、500 μ m 厚のポリイミドフィルムの場合、典型的には、上部 1 μ m ~ 10 μ m が、無秩序な非晶質非グラフェン物質 1 8 に変換され、この上面層の下方に、炭素前駆体材料の本体に、炭素発泡体 1 6 に変換される領域がある。

【 0 0 5 7 】

この炭素発泡体 1 6 の厚さは、レーザビームの焦点を炭素前駆体材料を通して漸進的に移動させることによって制御され、このプロセスを使用して、異常に厚い炭素発泡体構造

10

20

30

40

50

を作ることができる。50 μm ~ 200 μm (約) の厚い炭素発泡体配線路が達成されている。

【0058】

レーザが、図9～図14Bに示されるように宙に浮設された(すなわち、基材上に取り付けられていない)ポリイミドフィルムなどの炭素フィルム前駆体材料を照射する場合、照射後、材料を漸進的に移動させる際に、上面、すなわち、レーザに面した無秩序な非晶質非グラフェン物質18が得られ、次いで、炭素発泡体領域16が得られる。レーザビーム12は、炭素発泡体領域16が炭素発泡体に変換されていない炭素前駆体材料の上に位置するように、炭素前駆体材料の下面に概して近付かない。レーザが炭素前駆体材料の下面に近付く場合、下面に近い、及び下面における炭素前駆体は、無秩序な非晶質非グラフェン物質に変換される。

10

【0059】

同様に、図1～図6に示されるように、レーザが、基材上に取り付けられたポリイミド(PI)フィルムなどの炭素前駆体フィルムを照射すると、同じ材料のシーケンスが得られ、加えて、レーザは、通常、基材に接して存在する炭素前駆体材料の下面に近付き、下面に近い、及び下面における炭素前駆体は、次いで、無秩序な非晶質非グラフェン物質17に変換される。この無秩序な非晶質非グラフェン物質17は、基材15に粘着し、炭素発泡体領域16が、この無秩序な非晶質非グラフェン物質17に結合されていることから、炭素発泡体領域16が、それ自体は基材15に直接結合されていないが、それにもかかわらず、中間の無秩序な非晶質非グラフェン物質17を介して基材15に堅固に取り付けられるという結果となる。

20

【0060】

この手法は、グラフェン発泡体の形成を表面領域に制限する以前の手法を用いて可能であるものよりも著しく厚い炭素発泡体構造を可能にする。更に、この手法は、下にある基材に直接ではないが、より堅牢に粘着する炭素発泡体構造を可能にする。この手法では、炭素発泡体が炭素前駆体材料のいかなる表面にも生成されないことに留意されたい。代わりに、炭素発泡体は、炭素前駆体材料の内部のサブ表面領域にのみ生成される。

【0061】

以下のように一般化することができる：

炭素発泡体材料を製造する方法であって、炭素前駆体材料のサブ表面領域を照射する工程を含み、レーザビームのパラメータが、そのサブ表面領域に炭素発泡体を作製するように選択される、方法。

30

【0062】

特徴B：炭素前駆体材料の被包された領域に作製された炭素発泡体

上記の特徴Aでは、炭素発泡体をレーザ照射によって生じさせた領域を「サブ表面」領域として定義した。この領域を説明する別の方法は、それを「被包された」とみなすことであり、これは、炭素発泡体の周囲への三次元の間隔を捕捉し、炭素発泡体16は、元の炭素前駆体材料によって、及び炭素前駆体材料14の上面でのレーザ照射によって生じさせた無秩序な非晶質非グラフェン物質18によって「被包される」。

【0063】

40

以下のように一般化することができる：

炭素発泡体材料を製造する方法であって、炭素前駆体材料の被包された領域を照射する工程を含み、レーザビームのパラメータが、その被包された領域に炭素発泡体を作製するように選択される、方法。

【0064】

特徴C：炭素前駆体材料の領域に作製された炭素発泡体、その領域には実質的なガス逃げ経路がない

炭素前駆体のサブ表面領域又は被包された領域が炭素発泡体に変換され、このサブ表面領域又は被包された領域からの実質的なガス逃げ経路はなく、ガス状生成物をサブ表面領域又は被包された領域内に制限することは、その領域に形成された炭素発泡体16の構造

50

に有益に影響することを上記で確認した。

【0065】

以下のように一般化することができる：

炭素発泡体材料を製造する方法であって、炭素前駆体材料の被包されたサブ表面領域を照射する工程を含み、レーザビームのパラメータが、その領域に炭素発泡体を作製するように選択され、前駆体材料の表面への実質的なガス逃げ経路が、レーザビームによって作製されない、方法。

【0066】

特徴D：基材に粘着した非晶質非グラフェン材料

レーザ11が、基材15上に取り付けられた炭素フィルム14を照射する場合、レーザは、基材15に隣接する炭素フィルムの表面を炭化して、基材15に隣接する無秩序な非晶質非グラフェン物質17を形成し、この無秩序な非晶質非グラフェン物質17は、基材15に粘着し、内部、又はサブ表面、又は被包された炭素発泡体領域16が、それ自体はこの無秩序な非晶質非グラフェン物質17に結合されていることから、炭素発泡体領域16自体は、基材15に直接取り付けられていないが、それにもかかわらず、中間の無秩序な非晶質非グラフェン物質17を介して、基材15上に堅固に位置付けられるという結果となる。炭素発泡体領域16は、従来のレーザ誘起グラフェンと比較して、より堅固に結合されており、基材が可撓性であっても、剥離する可能性が低く、例えば、基材がしばしば薄くて可撓性のある構造であるバイオセンサ用途を可能にする。

【0067】

以下のように一般化することができる：

炭素発泡体材料を製造する方法であって、基材上に位置付けられた炭素前駆体材料の内部領域を照射する工程を含み、レーザビームのパラメータが、その領域に炭素発泡体を作製し、かつ炭素発泡体領域と基材との間に無秩序な非晶質非グラフェン材料を作製するように選択され、その無秩序な非晶質非グラフェン材料が、基材に直接粘着するか、又は別様に付着する、方法。

【0068】

グループ2：デュアルレーザ加工

特徴E：サブ表面炭素発泡体領域をレーザアブレーションすることによって作製された炭素発泡体

先の特徴A～Dは、炭素前駆体材料のサブ表面領域又は被包された領域における炭素発泡体の作製をカバーしている。炭素発泡体が露出した表面上に形成されておらず、かつ多くの用途が、炭素発泡体が露出される（例えば、生物医学的センシング用途又はスーパーキャパシタ用に官能化される）ことを必要とするため、サブ表面炭素発泡体又は被包された炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる追加の工程を実施することができる。

【0069】

IRレーザ11を使用するレーザ照射が、サブ表面炭素発泡体又は被包された炭素発泡体16上に無秩序な非晶質非グラフェン材料18を形成することを先に確認した。ここで、レーザ、典型的には遠IR CO₂レーザ20を使用して、この無秩序な非晶質非グラフェン材料18をアブレーションするか、又は別様に処理し、したがって、下にある炭素発泡体16を露出させる。この第2のレーザ20は、典型的には、最初のレーザとは異なり、集束されない。

【0070】

先述したように、標準的な220mm×180mmのポリイミドシートを使用し（ただし、他のサイズのポリイミドシートを適応させることができる）、このサイズは、標準的なCADプログラムで定義される経路をトレースするレーザ彫刻、レーザ切断、レーザプロットिंगに典型的に使用される種類の標準的なレーザ走査デバイスと、更には標準的なフラットベッドスクリーン印刷デバイス、及び標準的なコンベアドライヤと、に適応させることができる。他のサイズのポリイミドシートにも対応できる。

【0071】

この二次レーザ照射工程が、下にある炭素発泡体のモルフォロジー及び他の特性を驚くべきかつ好ましい方法で改変し、以前に観察されていないツイスト又はターボストラティック多層炭素発泡体を生じることを見出した。CO₂レーザ20のパラメータを変えることは、炭素発泡体材料特性を改変し、種々の用途に最適化された特性を有する炭素発泡体が生成されることを可能にする。

【0072】

この新たに露出した炭素発泡体は、以下の特性のうちの1つ以上を含む：

- ・容易に制御される厚さ又は深さ
- ・従来のレーザプロセスを使用して作られた非常に脆いグラフェンと比較したより大きい柔軟性。
- ・下にある任意の可撓性基材への強力な粘着
- ・高多孔性
- ・高い導電性
- ・増大した静電容量又は電荷蓄積
- ・有機溶媒及び水性溶液の迅速な吸収
- ・より高い親水性
- ・高EMIシールド
- ・強化された電極品質
- ・高い濡れ性
- ・防汚性

10

20

【0073】

デュアルレーザプロセスで使用されるレーザのいずれか又は両方のレーザパラメータを変えることによって、これらの特性のうちの1つ以上、並びに欠陥のサイズ及び範囲とラマンD及び2Dピークのサイズ（相対サイズを含む）と、を改変することが可能であることに留意されたい。このようにして、異なる用途に調節された、又は特に好適な特性を有する炭素発泡体を生成することが可能である。第2のアブレーションレーザの動作が、特に、第1及び／又は第2のレーザのパラメータを変えることによって調整できる特性を有する、使用可能な露出した炭素発泡体領域の作製を可能にし得ることは驚くべきことであった。

【0074】

以下のように一般化することができる：

炭素発泡体材料を製造する方法であって、（a）レーザビームが、炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製し、炭素発泡体の上方に無秩序な非晶質非グラフェン物質を作製する工程と、次いで、（b）無秩序な非晶質非グラフェン物質を除去し、かつ炭素発泡体の少なくとも一部を露出させるためのレーザアブレーション又は処理の工程と、を含む、方法。

30

【0075】

特徴F：サブ表面炭素発泡体領域をレーザアブレーションすることによって作製された炭素発泡体

先の特徴Eでは、炭素前駆体の被包された領域又はサブ表面領域に、レーザ11（例えば、IRレーザ）でその領域を照射することによって炭素発泡体16を形成することを説明した。その照射は、（レーザの方向に）上にある炭素前駆体材料14を無秩序な非晶質非グラフェン物質18に膨張させる。次いで、第2のレーザ20、例えばCO₂レーザで、上にある無秩序な非晶質非グラフェン物質18をアブレーションすることによって、その炭素発泡体16を露出するか、又は表に出す。この第2の照射工程は、上にある無秩序な非晶質非グラフェン物質18をアブレーションするだけでなく、したがって、下にある炭素発泡体16を露出させるだけでなく、この、下にある炭素発泡体に、非常に望ましい特性を有する予期しない異常な表面モルフォロジー21を与え、この得られた炭素発泡体は、ツイスト又はターボストラティック多層炭素発泡体であり得る。

40

【0076】

50

しかしながら、この発泡体は、グラフェン発泡体に関連付けられていない特性（広範囲の欠陥、外観、濡れ性、及びラマンスペクトル（以下の特徴Rを参照）など）を有し得るため、この特徴Fでは、この発泡体を「非グラフェン炭素発泡体」として明示的に説明する。したがって、「非グラフェン炭素発泡体」という用語は、（「炭素発泡体」という用語とは異なり）ツイスト又はターボストラティック多層グラフェン発泡体を含むグラフェン発泡体を明示的に除外するが、他の3D炭素材料発泡体をカバーするように拡張される。

【0077】

以下のように一般化することができる：

非グラフェン炭素発泡体を製造する方法であって、

（a）レーザビームが、炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、炭素前駆体材料のその被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製し、炭素発泡体の上方に無秩序な非晶質非グラフェン物質を作製する工程と、次いで、

（b）無秩序な非晶質非グラフェン物質を除去し、かつ下にある炭素発泡体の少なくとも一部を露出させ、かつその、下にある炭素発泡体の少なくとも一部を非グラフェン炭素発泡体に変換するためのレーザアブレーション又は処理の工程と、を含む、方法。

【0078】

特徴G：異なる帯域のデュアルレーザ

先の特徴E及びFでは、2つの別個のレーザ照射工程を使用し得ることを確認した。これらは、通常、2つの別個のレーザを使用して実施され、サブ表面炭素発泡体又は被包された炭素発泡体を作製する第1の工程は、典型的には、集束IRレーザ11で行われ、第2の工程は、非集束CO₂レーザ20を用いる長い波長でのレーザ照射を伴うが、他の波長（例えば、UV及び可視）も使用され得る。

【0079】

第2のレーザ20は、炭素発泡体16と表面との間に位置する材料18（例えば、無秩序非晶質非グラフェン材料）をアブレーションし、下にある炭素発泡体16を露出させる。露出した炭素発泡体16は、第2のレーザによって（例えば、その表面モルフォロジー21を）改変されてもよく、すなわち、「露出させる」という用語は、既存の炭素発泡体の少なくとも一部を表に出すだけでなく、既存の炭素発泡体の少なくとも一部を、既存のグラフェン発泡体の特性とは異なる特性を有する3D炭素材料発泡体に変換又は改変することを含むように広く解釈されるべきである。

【0080】

以下のように一般化することができる：

炭素発泡体材料を製造する方法であって、

（a）第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

（b）第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、を含む、方法。

【0081】

特徴H：サブ表面炭素発泡体領域をレーザアブレーションすることによって作製された炭素発泡体に位置付けられた電気接点

先に、ツイスト又はターボストラティック多層炭素発泡体であり得る炭素発泡体を作製する方法を確認した。この材料は優れた電気特性（導電性、静電容量など）を有するため、炭素発泡体へと1つ以上の電気接点（フレキシブル電子装置、マイクロプロセッサ、アンテナ、IoTデバイス、電気インターフェースなどの電気アイテムも含む）を取り付けたり、位置させることができる。印刷された配線路（例えば、スクリーン印刷された銀配線路）の場合、これらは、ポリイミドフィルム（又は他の好適な基材）上にスクリーン印刷され、既存の3D炭素材料発泡体上に、及び3D炭素材料発泡体へと印刷され、配線路

10

20

30

40

50

が発泡体、及び官能化層などの発泡体上に形成された任意の構造と良好な電気接触を作るようにする（例えば、分析物特有の受容体層を有するバイオセンサを形成するために炭素発泡体がどのように官能化されるかを説明する以下の特徴 L を参照）。

【0082】

以下のように一般化することができる：

炭素発泡体材料を製造する方法であって、

（a）第 1 の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

（b）第 2 の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、

（c）炭素発泡体へと 1 つ以上の電気接点を取り付けるか、印刷するか、又は位置させる工程と、を含む、方法。

【0083】

特徴 I：ポリイミドフィルム上の電気接点の印刷、及び次いで、露出した炭素発泡体の作製

特徴 H では、デュアルレーザプロセスが完了すると、既存の炭素発泡体に接触する電気接点又は回路が追加されることを確認した。例えば、単純な銀電気接点を炭素発泡体上にスクリーン印刷することができる。この特徴 I では、最初に電気接点をポリイミドフィルム上へとスクリーン印刷することによってプロセスを開始し、次いで、デュアルレーザプロセスの第 2 のレーザアブレーション工程を使用して、露出した炭素発泡体を作製することによって、プロセスを終了することを説明する。これには、スクリーン印刷プロセスが炭素発泡体を乱すか、又は破壊することができるため、いくつかの利点がある。これは、**Post Printing Conversion**（ポスト印刷変換）の略語である、「**PPC**」と呼ばれるプロセスであり、デュアルレーザプロセスの前にスクリーン印刷工程を行って、炭素発泡体を作製する。特徴 L 5 において、以下では、**PPC** プロセスを使用して製造されたバイオセンサを説明する。

【0084】

したがって、スクリーン印刷された配線路（例えば、スクリーン印刷された銀配線路）について、これらは、炭素発泡体がその後に、印刷された配線路の一端部の周りに形成されるような方法でポリイミドフィルム（又は他の好適な基材）上へとスクリーン印刷され、大きな表面、したがって非常に良好な電氣的接続性を有する接触エリアを提供する。上記の特徴 H で説明される代替プロセスと同様に、印刷された配線路は、官能化層などの発泡体上に形成された任意の構造と良好な電氣的接触を行う（例えば、分析物特異的受容体層を有するバイオセンサを形成するために炭素発泡体がどのように官能化されるかを説明する以下の特徴 L を参照）。

【0085】

代替シーケンスは、第 1 のレーザビームを使用してサブ表面の炭素発泡体を作製し、次いで、電気接点をスクリーン印刷し、次いで、第 2 のレーザビームを使用して、電気接点と良好な電氣的接触を行う方法で炭素発泡体を作製することを伴う。

【0086】

以下のように一般化することができる：

炭素発泡体材料を製造する方法であって、

（a）炭素前駆体材料上に、又は炭素前駆体材料内に電気接点をスクリーン印刷する工程と、

（b）第 1 の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程であって、工程（a）及び（b）を（a）の後に（b）の順序で、又は（b）の後に（a）の順序で実施することができる、工程と、

（c）第 2 の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料

を除去又はアブレーションして、電気接点が接続される炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、を含む、方法。

【0087】

特徴J：炭素発泡体で作られたトール配線路

サブ表面炭素発泡体領域又は被包された炭素発泡体領域の厚さが、表面層に制限される従来のグラフェン発泡体の厚さをはるかに超える可能性があることを先に確認した。第1のレーザビームのレーザ焦点を、炭素前駆体材料を通して漸進的に下に移動させて、サブ表面炭素発泡体又は被包された炭素発泡体の深い又は厚い層を作製することができる。次いで、第2のレーザ照射工程を展開し、炭素発泡体と炭素前駆体材料の表面との間に位置する材料をアブレーションし、炭素発泡体の露出した領域をもたらす。この新たに露出した炭素発泡体領域の厚さ又は深さは、少なくとも50 μm であり得、300 μm の厚さの炭素発泡体が生成されている。増加した厚さは、より良い導電率、より大きい静電容量、及びより大きい機構的完全性をもたらすことができるため、有益である。

10

【0088】

以下のように一般化することができる：

炭素発泡体材料を製造する方法であって、

(a) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

(b) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、を含み、

20

炭素発泡体が、少なくとも50 μm の厚さ又は深さである、方法。

【0089】

特徴K：異なる製造施設での第1及び第2のレーザの適用

第2のレーザから結果として得られる炭素発泡体の特定の特性又は構造は、それらが最終生成物の特徴を定義するため、機密情報であるとみなされ得る。第1のレーザビームプロセスが、炭素発泡体のサプライヤによってそのサプライヤの製造施設で実施され、次いで、サプライヤは、顧客にその炭素発泡体を供給し、次に、顧客は、第2のレーザビームを使用して、顧客自身の製造施設で最終段階を実施することがおそらく望ましい。先に述べたように、第1のレーザ及び更には第2のレーザのパラメータを変えることによって、炭素発泡体材料の特性を改変し、種々の用途に最適化された特性で炭素発泡体が生成されることが可能である。このように改変又は調節され得る典型的なパラメータとしては、強度、波長、パルス周波数、パルス持続時間、パルスプロファイル、走査速度、焦点距離、サブ表面領域又は被包された領域で生じる熱が挙げられ得る。

30

【0090】

このようにして製造プロセスを分割することによって、サプライヤは、第2のレーザアブレーションプロセスの一部として顧客によって使用される特定の製造プロセスを知ることから遮断され（例えば、第2のレーザビームのパラメータをどのように変えて、露出した炭素発泡体にそれらが必要とする特性を与えるか）、顧客は、完成品をどのように生産するかの詳細を極秘に保つことができる。

40

【0091】

したがって、製造プロセスは、以下の工程を伴う3段階プロセスである：(a) 第1のレーザビームが製造現場で炭素前駆体材料のサブ表面領域を照射して、未完成の炭素発泡体製品を生成する工程、(b) 未完成の炭素発泡体製品が、顧客によって制御される製造現場に移送される工程、及び(c) レーザアブレーション又は処理が、顧客によって制御される製造現場で行われる工程。

【0092】

加えて、この手法は、最初のレーザプロセスのみによって生成される炭素発泡体の大規模製造（例えば、特徴Pを参照）を可能にして、この材料のコストを削減し、これを、多

50

くの異なる用途及び顧客に使用することができる。第2のレーザビームを使用して生じさせたより特殊な生成物は、おそらく、第1のレーザプロセスのみによって生成される炭素発泡体よりもはるかに少ない量で製造される。したがって、この手法は、ベース材料、すなわち第1のレーザプロセスのみによって生成される炭素発泡体、のより効率的で低コストの製造を可能にする。

【0093】

以下のように一般化することができる：

デバイスを製造する方法であって、

(a) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

(b) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、を含み、

工程(a)が、1つの製造施設で実施され、工程(b)が、異なる施設で実施される、方法。

【0094】

特徴A～Kについて、以下の任意選択の特徴が特に関連する。以下の任意選択の特徴のうちのいずれか1つ以上は各々、任意の1つ以上の他の互換性のある任意選択の特徴、及び特徴A～Kのうちの任意の1つ以上と組み合わせられてもよいことに留意されたい。

【0095】

以下の分野をカバーする：

- ・製造プロセス
- ・第1のレーザビームのパラメータ及び制御スキーム
- ・サブ表面領域又は被包された領域の属性
- ・炭素前駆体材料
- ・炭素前駆体材料を支持する基材
- ・レーザビームが入射する表面での炭化
- ・アブレーションレーザビーム又は第2のレーザビーム
- ・炭素発泡体

【0096】

以下の任意選択の特徴のうちのいずれか1つ以上は各々、任意の1つ以上の他の互換性のある任意選択の特徴、及び本明細書に挙げられた他の「特徴」（例えば、特徴A～R）のうちの任意の1つ以上と組み合わせられてもよいことに留意されたい。

【0097】

上述したレーザベースの製造プロセスには、従来のCVDプロセスと比較して多くの利点があり、これらを以下の任意選択の特徴として挙げることができる：

- ・室温プロセスである。
- ・大気圧プロセスである。
- ・プラスチック基材上で実施できる（シリコンチップ製造だけでなく、任意の製造プロセスと互換性がある）。
- ・触媒なしで行える。
- ・約50 μm 厚の炭素発泡体1 cm^2 をプラスチック基材上に製造するのに約2分以下を要する。
- ・3D炭素発泡体が可撓性基材上に作製されることを可能にする
- ・グラフェン又は酸化グラフェン前駆体を必要としない。
- ・炭素発泡体材料を、炭素前駆体材料の被包されたサブ表面領域においてのみ作製し、炭素前駆体材料のいずれの表面においても作製しない。
- ・業界標準の低コストかつスケーラブルな(i)スクリーン印刷技術、及び(ii)コンピュータ制御されるレーザ走査技術の組み合わせを使用する。

- ・高速、大量のリールツーリール又はリールツーシート生産に適応させることができる。
【0098】

第1のレーザビームのパラメータ及び制御スキームは、炭素発泡体の生成に重要であり、ここでは、関連する任意選択の特徴を定義する：

- ・サブ表面領域又は被包された領域を照射するレーザビームのパラメータは、強度、波長、パルス周波数、パルス持続時間、パルスプロファイル、走査速度、焦点距離、サブ表面領域又は被包された領域で生じる熱、のうちの1つ以上を含む。

- ・レーザパラメータを変えることは、炭素発泡体材料特性を改変し、種々の用途に最適化された特性を有する炭素発泡体が生成されることを可能にする。

- ・レーザパラメータを変えることは、以下の炭素発泡体材料特性又はパラメータ：欠陥のサイズ、欠陥の分布、欠陥の程度、欠陥のタイプ、ラマンD及び2Dピークの、ラマンD及び2Dピークの相対サイズ、厚さ又は深さ、可撓性、粘着性、多孔性、導電性、静電容量、有機溶媒及び水性溶液の吸収、親水性、EMIシールド、電極品質、濡れ性、接触角、防汚、のうちの1つ以上を改変する。

- ・レーザビームは、サブ表面領域又は被包された領域に500℃よりも高い温度を生じて、炭素発泡体を形成する。

- ・レーザビームは、サブ表面領域又は被包された領域に約500℃を超える温度を生じて、炭素発泡体を形成する。

- ・レーザパルス持続時間は、約1ns～10μsであり、約 5×10^7 ℃/秒～ 2×10^{12} ℃/秒の加熱速度を与える。

- ・レーザ出力は、8～20ワットの典型的な作動範囲内にあり、12Wが最適である。

- ・レーザの焦点距離は、50mm～400mmの典型的な作動範囲内にある。

- ・レーザパルス周波数は、約50kHz～500kHzである。

- ・レーザパルス周波数は、約1kHz～2MHzである。

- ・レーザ波長は、約0.7μm～2.5μmである。

- ・レーザは、約9cm/秒～40cm/秒で走査される。

- ・レーザビームのパラメータは、焦点パラメータを含む。

- ・レーザビームのパラメータは、回折パラメータを含む。

- ・レーザビームのパラメータは、干渉パターンパラメータを含む。

- ・レーザビームの焦点は、炭素前駆体材料の深さを通して移動して、焦点が通過する炭素前駆体のサブ表面領域又は被包された領域に炭素発泡体を生じる。

- ・レーザビームの焦点は、炭素前駆体材料の深さを通して少なくとも約50μm移動して、少なくとも50μmの厚さの炭素前駆体のサブ表面領域又は被包された領域に炭素発泡体を生じる。

- ・レーザビームの焦点は、炭素前駆体材料の深さを通して少なくとも約100μm移動して、少なくとも100μmの厚さの炭素前駆体のサブ表面領域又は被包された領域に炭素発泡体を生じる。

- ・レーザビームは、炭素前駆体材料を横断して、走査する（例えば、ラスタ走査する）か、又は横方向に移動して、所望のパターンを形成する。

- ・レーザビームは、炭素前駆体材料を横断して、走査するか、又は横方向に移動して、重複しない領域又は線を含む所望のパターンを形成する。

- ・レーザビームは、必要とされるパターン及び深さの炭素発泡体を作製されるまで、炭素前駆体材料内の複数の異なる深さに配置された焦点又は強度最大値で、繰り返し、炭素前駆体材料を横断して走査される（例えば、ラスタ走査される）か、又は横方向に移動する。

- ・レーザビームは、1.7mm/秒～3550m/秒、又はより典型的には35mm/秒～350mm/秒の走査速度で走査され、走査が、1インチ当たりのパルス数（PPI）が100～10000（個々のおよそのポリイミドシートのサイズ220mm×180mmの製造に関連する）であるようなものであり得る。

- ・レーザビームは、炭素前駆体材料による吸光度が実質的にない波長を有する。

- ・レーザビームは、1 cm当たりの放射線吸光度（底10）が50未満、又は20未満、又は10未満である、炭素前駆体材料による非常に低い吸光度を有する波長を有する。
 - ・レーザビームは、IRレーザである。
 - ・レーザビームは、約0.7 μm ～2.5 μm の波長を有するIRレーザである。
 - ・レーザビームは、約0.75 μm ～1.40 μm の波長を有するIRレーザである。
- 【0099】

炭素発泡体が作製されるサブ表面領域又は被包された領域の属性を、以下の任意選択の特徴によって定義することができる：

- ・従来のグラフェン発泡体とは、異なり、サブ表面領域又は被包された領域は、約50 μm を超える厚さであり得る。
- ・炭素前駆体材料中のサブ表面領域又は被包された領域の所望の深さは、第1のレーザビームの焦点をその深さを通して移動させることによって達成される。
- ・サブ表面領域又は被包された領域は、入射レーザに面する炭素前駆体材料の表面の下方の種々の深さであり得、丁度その深さにおいて、サブ表面領域又は被包された領域は、レーザ強度、使用される炭素前駆体材料の選択などの様々な要因の関数である。例えば、サブ表面領域又は被包された領域は、炭素前駆体材料の表面の少なくとも約10 μm 、20 μm 、30 μm 、40 μm 、50 μm 以上下方にあり得る。
- ・サブ表面領域又は被包された領域は、約10 μm ～200 μm の厚さを有し得る。
- ・サブ表面領域又は被包された領域は、レーザ強度、他のレーザパラメータ、使用される炭素前駆体材料の選択などの様々な要因の関数である炭素前駆体材料の表面の下のある距離にある。例えば、サブ表面領域又は被包された領域の最上部は、炭素前駆体材料の総厚さの少なくとも1%、10%、20%、30%、40%だけ表面の下方にあり得る。
- ・サブ表面領域又は被包された領域は、第1のレーザビームの最小断面の中間点に中心がある空間の体積であり、体積は、この中間点から500若しくは又は100ミクロン以内、又は1ミクロン以内である。

【0100】

炭素前駆体材料を、以下の任意選択の特徴によって定義することができる：

- ・炭素前駆体材料は、実質的に熱硬化材料で作られている。
- ・炭素前駆体材料は、実質的に非熱可塑性材料で作られている。
- ・炭素前駆体材料は、熱硬化フィルムである。
- ・熱硬化フィルムは、ポリイミドフィルムである。
- ・炭素前駆体は、ポリイミドフィルムである。
- ・炭素前駆体は、ポリイミドポリイミドフィルムであり、第1のレーザの波長は、0.7 μm ～2.5 μm の範囲内にある。
- ・炭素前駆体は、少なくとも50質量%の炭素、又は少なくとも75質量%の炭素、又は少なくとも90質量%の炭素である。
- ・炭素前駆体は、フィルム又はシートである。
- ・炭素前駆体材料は、可撓性である。
- ・炭素前駆体材料は、スクリーン印刷層などの印刷層である。
- ・炭素前駆体材料は、5 μm 超、又は5 μm ～120 μm 、又は120 μm より大きい厚さを有する。
- ・炭素前駆体材料は、実質的に平面状又は平坦であり、第1のレーザビームに対して垂直に配向される。
- ・炭素前駆体材料は、ホモジニアスである。
- ・炭素前駆体材料は、ヘテロジニアスであり、いくつかの異なる材料を含む。
- ・炭素前駆体は、炭素前駆体で作られていない基材上に支持される。
- ・第1のレーザビームの波長における炭素前駆体材料の吸収係数は、低い。
- ・第1のレーザビームに対する炭素前駆体材料の吸収係数は、50 cm^{-1} 未満、又は20 cm^{-1} 未満、又は10 cm^{-1} 未満である。
- ・第2のレーザビーム又はアブレーションレーザビームに対する炭素前駆体材料の吸収係

数（以下のグループ 3 の特徴を参照）は、 300 cm^{-1} 未満である。

・第 2 のレーザビーム又はアブレーションレーザビームに対する炭素前駆体材料の吸収係数は、 $300 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ である。

・炭素前駆体材料は、(ASTM D5470 に従った方法を使用して) 1.0 W/mK 未満の熱伝導率を有する。

・炭素前駆体材料は、(ASTM D5470 に従った方法を使用して) 0.5 W/mK 未満の熱伝導率を有する。

・炭素前駆体材料は、第 1 及び／又は第 2 のレーザビームの 1 つ以上の波長で実質的に光学的に透明である基材上に取り付けられる。

・炭素前駆体材料炭素源は、1 つ以上のポリマーを含むか、又は 1 つ以上のポリマーから形成されている。

・炭素前駆体材料は、以下の材料：ポリイミド（例えば、ポリ（4, 4'-オキシジフェニレン-ピロメリチミド）、別名ポリイミド）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリ（メタクリル酸メチル）（PMMA）（例えば、スプレーコーティングされた PMMA）、ポリウレタン（PU）、ポリエステル、ビニルポリマー、炭化ポリマー、フォトレジストポリマー、アルキド、尿素-ホルムアルデヒド、のうちの 1 つ以上を含む。

・炭素前駆体は、以下の材料：ポリ（アミン酸）（例えば、アリール含有ポリ（アミン酸））（例えば、ポリ（ピロメリト二無水物-co-4, 4'-オキシジアニリン）、アミン酸-別名ポリアミック酸）、二無水物（例えば、アリール二無水物）（例えば、ピロメリト二無水物）、当該ポリ（アミン酸）の誘導体、当該二無水物の誘導体（例えば、ピロメリト二無水物の誘導体）、のうちの 1 つ以上を含む。

・炭素前駆体は、以下の材料：芳香族材料（例えば、芳香族ポリマー）、ヘテロ芳香族材料（例えば、ヘテロ芳香族ポリマー）、芳香族部分を含有するポリマー、環式材料（例えば、環式部分を含有するポリマー）、ヘテロ環式材料（例えば、ヘテロ環式部分を含有するポリマー）、ヘテロ芳香族材料（例えば、ヘテロ芳香族部分を含有するポリマー）、のうちの 1 つ以上を含む。

・炭素前駆体は、芳香族結合、又はヘテロ芳香族結合、又はヘテロ結合（例えば、イミド結合）、のうちの 1 つ以上を含有する材料を含む。

【0101】

基材を、炭素前駆体が上に位置付けられた表面を提示する材料と考えることができ、基材の特定の材料、厚さ、及び特性は、用途によって決定され、例えば、いくつかのセンサの場合、基材は、薄い可撓性の可塑性膜であり得、他の用途の場合、基材は、電子回路を上に取り付けることができる剛性ポリイミド基板であり得る。IRレーザは、炭素源を直接照射することができ、代替的に、IRレーザからの放射は、炭素源に到達する前に最初に基材を通過してもよく、その場合、2つの代替シナリオがあり、第 1 に、基材は、IR放射に対して実質的に透明であり、炭素発泡体形成のメカニズムは、上述したようなものである。しかし、第 2 のシナリオでは、基材は、IR放射に対して実質的に不透明であり、次いで、基材から炭素前駆体材料への急速な熱伝達は、まず、基材との界面層で無秩序な非晶質非グラフェン層を生成し、次いで、炭素発泡体が、炭素前駆体材料の内部のサブ表面領域又は被包された領域に形成される。

【0102】

炭素前駆体材料が上に位置付けられ、かつ支持され得る基材を、以下の任意選択の特徴によって定義することができる：

・基材は、プラスチック本体、フィルム、又は箔である。

・基材は、可撓性である。

・基材は、ポリイミド回路基板である。

・基材は、第 1 のレーザビームの非常に低い吸光度を有する。

・基材は、第 1 のレーザビームの 1 つ以上の波長で実質的に光学的に透明である。

・基材は、第 1 のレーザビームの 60%超を吸収する、第 1 のレーザビームの高い吸光度を有する

・基材は、第1のレーザビームの60%超を吸収する、第1のレーザビームの高い吸光度を有し、かつ少なくとも10W/mKの熱伝導率を有する。

・炭素前駆体材料の表面は、レーザビームによって無秩序な非晶質非グラフェン物質に変換され、その無秩序な非晶質非グラフェン物質が基材に粘着又は結合し、したがって、3D炭素材料発泡体を基材に間接的に付着させる。

・基材は、以下の：ケイ素（Si）、二酸化ケイ素（SiO₂）、窒化ガリウム（GaN）、ヒ化ガリウム（GaAs）、酸化亜鉛（ZnO）、のうちの1つ以上から形成されている。

・基材は、シリコンウエハである。

・基材は、二酸化ケイ素ウエハである。

・基材は、ケイ素及び二酸化ケイ素の両方を含むウエハである。

・基材は、炭素源である。

・基材は、炭素源ではなく、例えば、金属、誘電体材料、スクリーン印刷された誘電体材料である。

・炭素前駆体は、基材の「上方」に位置付けられる（例えば、炭素前駆体は、基材よりもレーザ源に近く位置付けられる）。

・炭素前駆体は、基材の「下方」に位置付けられる（例えば、炭素前駆体は、基材よりもレーザ源から遠く位置付けられる）。

【0103】

レーザビームが入射する表面の炭化を、以下の任意選択の特徴によって定義することができる：

・炭素前駆体材料の表面は、第1のレーザビームによって、無秩序な非晶質非グラフェン物質に変換される。

・無秩序な非晶質非グラフェン物質は、炭素前駆体材料の総厚さの約1%、又は約1%未満、又は約5%未満、又は約10%未満である、隣接する炭素前駆体材料の表面の下方のある厚さを占める。

・無秩序な非晶質非グラフェン物質は、炭素前駆体材料の表面の下方の少なくとも10μmである距離まで延在する。

・無秩序な非晶質非グラフェン物質は、外面から炭素前駆体材料の本体内に、10μm以下の深さまで、又は20μm以下の深さまで、又は30μm以下の深さまで、又は40μm以下の深さまで、又は50μm以下の深さまで、又は100μm以下の深さまで延在する。

【0104】

アブレーションレーザビーム又は第2のレーザビームを、以下の任意選択の特徴によって定義することができる：

・レーザビームのパラメータは、強度、波長、パルス持続時間、パルスプロファイル、走査速度、サブ表面領域又は被包された領域で生じる熱、のうちの1つ以上を含む。

・レーザパラメータを変えることは、炭素発泡体材料特性を改変し、種々の用途に最適化された特性を有する炭素発泡体が生成されることを可能にする。

・レーザパラメータを変えることは、以下の炭素発泡体材料特性又はパラメータ：存在する炭素ナノ構造の種類（例えば、炭素ナノオニオンなど）、欠陥のサイズ、欠陥の分布、欠陥の程度、欠陥のタイプ、ラマンD及び2Dピークの、ラマンD及び2Dピークの相対サイズ、厚さ又は深さ、可撓性、粘着性、多孔性、導電性、静電容量、有機溶媒及び水性溶液の吸収、親水性、EMIシールド、電極品質、濡れ性、接触角、防汚、のうちの1つ以上を改変する。

・炭素前駆体における被包された領域又はサブ表面領域の上方に形成されている非晶質非グラフェン物質をアブレーションするレーザビーム（「第2のレーザビーム」）は、CO₂レーザである。

・第2のレーザビームは、炭素発泡体を露出させるプロセスの一部として炭素発泡体を改変する。

10

20

30

40

50

- ・第2のレーザービームは、炭素発泡体を露出させるプロセスの一部として炭素発泡体のモルフォロジーを改変する。
- ・第2のレーザービームは、同じ領域、並びに／又は重複する領域及び／若しくは重複しない領域を横断して走査される（例えば、ラスタ走査される）ように自動制御される。
- ・非晶質非グラフェン物質をアブレーションするレーザービーム・波長は、 $8\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ である。
- ・第2のレーザービームは、遠IRレーザ、又はUVレーザ、又は可視光レーザである。
- ・第2のレーザービームは、 $50\ \text{kHz} \sim 500\ \text{kHz}$ のパルス周波数と、 $9\ \text{cm}/\text{秒} \sim 40\ \text{cm}/\text{秒}$ の走査速度と、を有する。
- ・炭素前駆体材料の吸収係数は、第2のレーザービームに対して $100\ \text{cm}^{-1}$ 超、又は第2のレーザービームに対して $200\ \text{cm}^{-1}$ 超である。
- ・炭素前駆体材料の吸収係数は、第2のレーザービームに対して $300 \pm 50\ \text{cm}^{-1}$ である。
- ・レーザ出力は、 $8 \sim 20$ ワットの典型的な作動範囲内にあり、 $12\ \text{W}$ が最適である。
- ・レーザの焦点距離は、 $50\ \text{mm} \sim 400\ \text{mm}$ の典型的な作動範囲内にある。
- ・第2のレーザービームは、重複しない領域又は線を含むパターンで走査される。
- ・第2のレーザービームは、第1のレーザービームの走査パターンと一致するパターンで走査される。
- ・第2のレーザービームは、合焦されない。
- ・製造プロセスは、以下の工程を伴う3段階プロセスである：（a）第1のレーザービームが製造現場で炭素前駆体材料のサブ表面領域を照射して、未完成の炭素発泡体製品を生成する工程、（b）未完成の炭素発泡体製品が、顧客によって制御される製造現場に移送される工程、及び（c）レーザアブレーション又は処理が、顧客によって制御される製造現場で行われる工程。

10

20

30

40

50

【0105】

炭素発泡体を、以下の任意選択の特徴によって定義することができる：

- ・炭素発泡体は、少なくとも $50\ \mu\text{m}$ の厚さである。
- ・炭素発泡体は、 $50\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ の厚さである。
- ・炭素発泡体は、ツイスト又はターボストラティック多層発泡体であるか、又はツイスト又はターボストラティック多層発泡体を含む。
- ・炭素発泡体は、高い電気化学反応性をもたらす欠陥の空間分布を有する炭素発泡体であるか、又は高い電気化学反応性をもたらす欠陥の空間分布を有する炭素発泡体を含む。
- ・炭素発泡体は、高い電気化学反応性をもたらす空孔位置基底面欠陥を有する炭素発泡体であるか、又は高い電気化学反応性をもたらす空孔位置基底面欠陥を有する炭素発泡体を含む。
- ・炭素発泡体は、 $25:1 \sim 50:1$ の炭素：酸素比を有する。
- ・炭素発泡体は、高速電子移動定数を有する。
- ・炭素発泡体は、以下の特性のうちの1つ以上を有する
- ・容易に制御される厚さ又は深さ
- ・従来のレーザプロセスを使用して作られた非常に脆いグラフェンと比較したより大きい柔軟性。
- ・下にある可撓性基材への強い粘着
- ・多孔性
- ・高い導電性
- ・増大した静電容量又は電荷蓄積
- ・有機溶媒及び水性溶液の迅速な吸収
- ・より高い親水性
- ・高EMIシールド
- ・強化された電極品質
- ・約 20° 以下の接触角

・炭素発泡体の特性は、以下の所望の特性又はパラメータのうちの1つ以上を有する炭素発泡体を生じる特定のレーザパラメータを選定することによって選択される：欠陥のサイズ、欠陥の分布、欠陥の程度、欠陥のタイプ、ラマンD及び2Dピークの、ラマンD及び2Dピークの相対サイズ、厚さ又は深さ、可撓性、粘着性、多孔性、導電性、静電容量、有機溶媒及び水性溶液の吸収、親水性、EMIシールド、電極品質、濡れ性、接触角、防汚。

【0106】

グループ3：生成物

特徴L1：バイオセンサ

上述したデュアルレーザ法によって作られた炭素発泡体は、多くの異なるタイプのセンサにわたる幅広い用途を有する。簡潔にするために、本明細書に記載される方法によって作られた任意の炭素発泡体又は3D炭素材料発泡体を指すために、この特徴Lの「炭素発泡体」という語句を使用する。付録1は、この分野の詳細を含み、標的又は分析物に特異的である受容体を追加することによって官能化されている炭素発泡体と、受容体が炭素発泡体に間接的に付着することを可能にするリンカーと、を含むバイオセンサをより詳細に説明している（いくつかの受容体は、表面との接触時の安定性が低いため、炭素発泡体に直接付着することができず、代わりにリンカーを炭素発泡体と受容体との間の中間体として使用する必要がある。製造中に、リンカーを最初に炭素発泡体に追加し、次いで、受容体をリンカーに追加する。）

10

【0107】

バイオセンサ用途の場合、官能化された炭素発泡体は、従来のグラフェン発泡体と比較して、以下の利点を有する：より高い電子移動速度、より高い検出感度、より大きい電気化学的活性領域、より高い再現性、より低いコスト、約20°以下の接触角での強化された濡れ性。

20

【0108】

高レベルでは、官能化された炭素発泡体は、状態の検出可能な変化を生じるその能力のためにセンサで有用であり、その高い感度は、その大きい表面積の関数である。官能化された炭素発泡体を使用して、特定の化学物質、特定のガス、機械的応力、及び温度、並びに他の変数を検出することができる。各カテゴリについて簡単に調べる。

【0109】

まず、化学センサ：化学検出システムは、標的化学物質の存在下で炭素発泡体の電氣的応答を検出することに依拠し、静電容量、電気抵抗、ボルタンメトリ、酸化還元電位、及び電荷移動抵抗の変化などの、多くの異なる検出原理を使用することができる。

30

【0110】

例えば、特定の分析物又は標的が炭素発泡体に結合すると、その結合は炭素発泡体の表面を修飾するため、その結合を検出することができる。炭素発泡体に、特定の抗体又はアプタマー（アプタマーは、タンパク質、ペプチド、炭水化物、小分子、毒素、及び生細胞を含む、特定の標的に選択的に結合することができる短い一本鎖DNA又はRNA分子である）などの生体分子が追加される。標的が存在し、かつアプタマーに結合すると、アプタマーのモルフォロジーが改変され（例えば、表面積を減少させる）、組み合わされた炭素発泡体及びアプタマー系の容量が、測定可能に減少する。

40

【0111】

この原理を使用して、高感度かつ高選択性のセンサを構築することができ、測定可能な変数（静電容量など）が定量的に減少することから、LOC（ラボオンチップ）であって、炭素発泡体とアプタマーバイオセンサだけでなく、スーパーキャパシタや炭素発泡体を電極として使用する他のエネルギーストアなどのLOC上の電源と、変数を測定し、バイオセンサ出力を計算し、かつその出力（例えば、標的の有無、又は標的の濃度）をLOCの画面に表示するための回路と、をも含む、LOCを構築することが可能であり、特徴O3（Gii-SensのためのGii-Thru:HISLOC）が、これを更に説明している。

50

【0112】

炭素発泡体センサはまた、標的の酸化還元電位を測定することができ、例えば、標的化学物質の酸化が、炭素発泡体に追加される特定の触媒によって触媒される場合、電流ピークを検出することができ、電流が典型的には標的化学物質の濃度の関数であることから、標的濃度の定量的測定が可能である。

【0113】

特定の化学物質を検出するための熱伝導率測定、温度を推測するための電気抵抗測定、物理的モーフing、又は特定の化学物質の存在下での変換、動きを検出するためのピエゾ抵抗変形などの、従来のグラフェンセンサに適用されている他の技法を全て、上述したデュアルレーザ法によって作られた炭素発泡体センサに適用することができる。

10

【0114】

デュアルレーザ法によって生成された炭素発泡体の非常に大きい電気化学的活性領域及び高速電子移動速度を利用する重要な用途は、バイオセンシングに最適化された電気分析センシング電極（実装態様は、「G i i - S e n s」と呼ばれる）である。

【0115】

電気分析センシング電極を、例えば、ポイントオブケア診断デバイスで使用することができ、感知電極は、非常に高い感度、信頼性、純度、濡れ性、及び導電率を有する。

【0116】

図20Aは、G i i - S e n sと呼ばれるバイオセンサの斜視図である。このアセンブリは、ポリイミド基材201、G i i炭素発泡体で作られた作用電極202、G i i炭素発泡体で作られた対向電極203、スクリーン印刷された銀-塩化銀で作られた参照電極204、3つのスクリーン印刷された銀接続配線路205、及びスクリーン印刷された誘電体層206で構成されている。

20

【0117】

図20B～図20Dは、4つの主要な製造段階を示す。図20Bは、デュアルレーザプロセスが、ポリイミド基材201を前駆体として使用して、G i i炭素発泡体作用電極202（面積は、 18.94 mm^2 である）及び対向電極203（面積は、 20.84 mm^2 である）を作製する工程1を示す。

【0118】

図20Cは、銀-塩化銀参照電極204（面積は、 8.99 mm^2 である）がポリイミド基材201上にスクリーン印刷される工程2を示す。

30

【0119】

図20Dは、銀接続配線路205がポリイミド基材201上にスクリーン印刷される工程3を示し、これらは、電気接点領域207で炭素発泡体電極と重複する。銀配線路面積は、 $1 \times 18.85\text{ mm}^2$ であり、3つの場合は、 $3 \times 56.55\text{ mm}^2$ である。下にある炭素発泡体電極との重複面積は、 $1 \times 2.21\text{ mm}^2$ であり、3つの場合は、 $3 \times 6.63\text{ mm}^2$ である。

【0120】

図20Eは、誘電体層206が炭素発泡体電極202、203、204及び銀接続配線路205上にスクリーン印刷される工程4を示す。電極の活性領域は、以下のとおりである：作用電極202： 12.64 mm^2 、対向電極203： 14.18 mm^2 、参照電極204： 2.59 mm^2 銀接続配線路205の露出面積は、 $1 \times 7.15\text{ mm}^2$ 及び $2 \times 21.45\text{ mm}^2$ である。

40

【0121】

図20Fは、上述した工程1のデュアルレーザプロセスを使用して、100個の炭素発泡体作用電極及び対向電極のアレイが作製された単一のポリイミドシートを示す。このシートは、標準的なスクリーン印刷及びレーザ走査装置での取り扱いを可能にするために、標準タイプのポリイミドシート、 $220\text{ mm} \times 180\text{ mm}$ であり、これは、A5サイズ又は他の好適なサイズにすることができる。

【0122】

50

図 20 G 及び図 20 H は、工程 4 が完了した後のシートの最終形態を示す。100 個の個々のユニットを切断し、100 個の完成した G i i - S e n s バイオセンサに組み立てることができる。

【0123】

G i i - S e n s 感知電極の 1 つの具体的なユースケースは、電気化学的グルコースモニタリングのための可逆的ポリマー置換センサ機構である。このユースケースのためのグラフェンセンサが提案されており、「Polymer indicator displacement assay: electrochemical glucose monitoring based on boronic acid receptors and graphene foam competitively binding with poly-nordihydroguaiaretic acid」 Wik e l e y e t a l . D O I : 10 . 1039 / d1an01991k を参照。本稿では、グルコースのためのピレン誘導体化ボロン酸化学受容体がグラフェン発泡体電極上に吸着することについて説明している。グラフェン発泡体電極上へのノルジヒドログアイアレチン酸 (NHG) の自発的な酸化重合は、ボロン酸受容体に共有結合した酸化還元活性フィルム (ポリ NHG) をもたらす。ポリ NHG の酸化により、ボロン酸受容体が溶液相からグルコースと相互作用するように遊離し、これは、還元されたポリ NHG がボロン酸官能基に再結合するときに競合結合に起因して検出される。センサは、フルクトースグルコースの予想されるボロン酸選択性を示す。ポリ NHG の非結合及び結合についてのポルタンメトリックピーク下の電荷の比率は、pH 7 バッファ水溶液中の 1 ~ 50 mM グルコースのほぼ直線的な分析範囲を有するグルコースセンシングに用いられる。

【0124】

G i i - S e n s 感知電極の実装態様は、グラフェンセンサなどの電流感知電極と比較して多くの利点を有する：

- ・増幅フリー、酵素フリー、ラベルフリーの電気化学バイオセンシングを使用して検出限界を下げる
- ・強化された再現性
- ・有用なダイナミックレンジを最適化する
- ・バックグラウンドノイズを最小限に抑える
- ・プロトコル時間及び操作を削減する
- ・低コスト製造のためにスケーラブル
- ・高い感度及び選択性
- ・定量的なデジタル結果を与える
- ・特定のパターン、例えば、小型化された集積されたデバイスを可能にするインターディジット型パターンに印刷することができる
- ・既存のバイオ認識及び試験フォーマット (例えば、E L I S A、P C R、R T - P C R) を、性能品質を損なうことなく電気化学的マイクロ流体 P O C に変換することができる
- ・インピーダンススペースの測定を、非常に高い感度、信頼性、及び非常に低いバックグラウンド信号干渉で行うことができる。
- ・コストがかかる大規模な実験室試験と低感度のラテラルフロー試験とを置き換える
- ・マイクロ流体アッセイ (単一標的又はマルチ標的) 及びラボオンチップ (L O C) デバイスに実装することができる
- ・ユーザが関心のある (生体) 分子を固定化することを目的とする任意のセンサ用途に使用することができる (例えば、カルボキシル / n - ヒドロキシスクシンイミド部分をセンサ表面に追加して、その後の固定化共役化学反応のためのプラットフォームを提供することができる)
- ・幅広い診断にわたって使用することができる：P O C (ポイントオブケア) ヒト及び動物の健康、食品安全、現場環境の健康及び安全、農業の健康及び安全、これらの全てが、その純粋で高い比表面積のために、強化されたバイオセンシングの感度、選択性、再現性を有する。

10

20

30

40

50

- ・強化された濡れ性（例えば、約 20°未満の接触角）
- ・強化された防汚特性

【0125】

以下のように一般化することができる：

少なくとも部分的に上記の特徴 A～K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む感知電極を含むバイオセンサを製造する方法。

【0126】

L2：スクリーン印刷技術を使用した炭素発泡体バイオセンサのスケラブルな低コスト製造

上記では、スクリーン印刷が製造プロセスでどのように広く使用されているかを確認した。これは、周知のスケラブルで予測可能な低コストの技術である。G i i - S e n s 炭素発泡体バイオセンサの詳細な製造プロセスを図 21 に示す。

【0127】

以下のように一般化することができる：

各々が、少なくとも部分的に上記の特徴 A～K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む、作用電極、対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサを製造する方法であって、方法が、各電極上に電気接続配線路をスクリーン印刷することと、スクリーン印刷された誘電体で電極及び接続配線路を少なくとも部分的に覆うことと、を含む、方法。

【0128】

任意選択の特徴は、以下を含む：

- ・工程 1 において、デュアルレーザプロセスが、PI 基材を前駆体として使用して、炭素発泡体作用電極及び対向電極を作製する、上記に定義される方法。
- ・工程 2 において、銀-塩化銀電極などの参照電極が PI 基材上にスクリーン印刷される、上記に定義される方法。
- ・工程 3 において、銀配線路などの接続配線路が、炭素発泡体電極と重複するように PI 基材上にスクリーン印刷される、上記に定義される方法。工程 2 及び 3 の順序を逆にすることができることに注意する。
- ・工程 4 において、誘電体層が、炭素発泡体電極及び銀接続配線路の少なくとも一部の上にスクリーン印刷される、上記に定義される方法。

【0129】

他の態様は、以下のとおりである：

各々が、少なくとも部分的に上記の特徴 A～K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含み、かつ各々が、スクリーン印刷された配線路に電氣的に接続されており、またスクリーン印刷された誘電体によって少なくとも部分的に覆われている、作用電極及び対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサ。

【0130】

上記に定義されるようなバイオセンサを含むポイントオブケア診断デバイス。

【0131】

L3：異なる製造施設でのバイオセンサへの官能化基の追加

G i i - S e n s バイオセンサの場合、バイオセンサは、1つの施設で製造されるが、顧客は、異なる施設、典型的には顧客独自の施設、で生体分子が付着することができる官能化基を追加し、したがって、これらの官能化基の開発及び試験をスピードアップし、また、これらの官能化基における企業秘密及びノウハウ並びにバイオセンサの最終設計を保護する。

【0132】

以下のように一般化することができる：

各々が、少なくとも部分的に上記の特徴 A～K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む、作用電極、対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサを 1 つの製造施設において製造する方法であって、方法が、異なる製造施設で、官能化基を作

10

20

30

40

50

用電極に追加する更なる工程を含む、方法。

【0133】

L4：バイオセンサ生成プロセスの一部としてのバイオセンサへの官能化基の追加

G i i - S e n s + バイオセンサの場合、製造プロセスは、官能化基を追加することを含む。図22は、G i i - S e n s + の詳細な製造プロセスを示す。

【0134】

以下のように一般化することができる：

各々が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む、作用電極、対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサを1つの製造施設において製造する方法であって、方法が、その製造施設で、官能化基を作用電極に追加する更なる工程を含む、方法。

10

【0135】

L5：PPCを使用するバイオセンサ製造：ポスト印刷変換

G i i - S e n s 製造プロセスのPPCバリエーションを図23に示す。PPCは、P o s t P r i n t i n g C o n v e r s i o n（ポスト印刷変換）の略語であり、PPCでは、デュアルレーザプロセスの前にスクリーン印刷工程を行って、炭素発泡体を作製する。具体的な工程は、以下のとおりである：

- 1．基材（例えば、ポリイミド、）上に炭素層をスクリーン印刷する
- 2．A g / A g C l 参照電極をスクリーン印刷する
- 3．A g 電気接続配線路をスクリーン印刷する
- 4．誘電体をスクリーン印刷する
- 4．デュアルレーザプロセスを使用して基材に炭素発泡体を作製する

20

【0136】

全てのスクリーン印刷工程（1－3）を、リールツーリールプロセス又はリールツーシートプロセスを使用して行うことができ、次いで、デュアルレーザプロセスを使用して炭素発泡体を作製し、次いで、材料を平坦に保ってスタックすることができる。

【0137】

また、最初のレーザプロセス（サブ表面発泡体作製）のみを工場で行うことができ、次いで、シートを顧客に出荷し、顧客は、デュアルレーザプロセスの第2段階（レーザアブレーション）を行い、顧客は、デュアルレーザプロセスの最初のレーザプロセス工程（又は両方のレーザプロセス工程）が実施される施設とは異なる、顧客独自の製造施設で官能化基を追加することができる。代替的に、官能化を、デュアルレーザプロセスが実施される施設で行うことができる。

30

【0138】

炭素発泡体を作製する前のスクリーン印刷には、利点があり、炭素発泡体を乾燥させないため、炭素発泡体は、疎水性ではない。炭素層は、ポリイミドに形成された炭素発泡体（例えば、炭素発泡体及び非グラフェンの無秩序な非晶質発泡体）と銀接続部との間のブリッジしとして機能する。

【0139】

以下のように一般化することができる：

40

各々が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素を含む、作用電極及び対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサを製造する方法であって、方法が、（a）基材上に炭素層をスクリーン印刷する工程と、（b）電気接続配線路及び参照電極をスクリーン印刷する工程と、（c）炭素及び電気接続配線路及び参照電極上に誘電体層をスクリーン印刷する工程と、（d）上記の特徴A～Kのいずれかに定義されるプロセスを使用して炭素発泡体センサ電極を作製する工程と、を含む、方法。

【0140】

特徴M1：エネルギー貯蔵デバイス：スーパーキャパシタ

特徴A－Kのいずれかを使用して製造された炭素発泡体は、非常に大きい電気化学的活

50

性領域及び高速電子移動速度を有するため、この炭素発泡体は、キャパシタ又はスーパーキャパシタ又は擬似キャパシタの電極に理想的な材料である。

【0141】

重要な用途は、スーパーキャパシタ（実装態様は、「G i i - C a p」と呼ばれる）又は他のエネルギー貯蔵デバイス（例えば、リチウムイオン電池）である。スーパーキャパシタ及び他の電子装置用途について、炭素発泡体は、従来のグラフェン発泡体と比較して以下の利点を有する：より大きい表面積、より多孔質の構造、より高い品質、より低いシート抵抗、より高い濡れ性。

【0142】

炭素発泡体は、擬似静電容量のために（例えば、金属酸化物層又はフィルムを作製するために）G i i - C a p + と呼ばれるバリエーションで金属酸化物又は他の擬似容量性材料で処理することができ、その金属酸化物フィルムは、非常に大きい表面積及び高速表面ファラディック機構を有する。

【0143】

G i i - C a p という用語を使用する場合、コンテキストでG i i - C a p + バリエーションを特に除外していることが明確でない限り、G i i - C a p + バリエーションを含めることに留意されたい。また、「スーパーキャパシタ」という用語を使用して、（i）電極と電解質イオンとの間の相互作用なしに電荷が静電的に蓄積される電気二重層（E D L C）キャパシタと、更に（i i）電極と電解質との間に電子電荷移動がある擬似キャパシタ、及び電気二重層静電容量と擬似静電容量との組み合わせを使用する任意のエネルギー貯蔵デバイスと、の両方を含むことに留意されたい。最後に、「スーパーキャパシタ」という用語は、E D L Cスーパーキャパシタ、擬似キャパシタ、及びこれらのハイブリッドを含む、任意の電気化学キャパシタをカバーするように広範囲に解釈されるべきであることに留意されたい。G i i - C a p + バリエーションは、主に擬似キャパシタであるが、それにもかかわらず、それを「スーパーキャパシタ」と呼ぶ。

【0144】

G i i - C a p スーパーキャパシタの炭素発泡体電極は、従来のスーパーキャパシタと比較して、静電二重層静電容量及び電気化学的擬似静電容量の両方を高める。付録2は、スーパーキャパシタの更なる詳細を提供し、ヒドロゲル電解質（例えば、高モル濃度塩）が活性領域内におけるインターディジット型炭素発泡体電極を包み込んで、強化された動作電圧ウィンドウを生成する実装態様を説明する。

【0145】

E D L CスーパーキャパシタG i i - C a p 及び擬似キャパシタG i i - C a p + の実装態様には、従来の充電式電池と比較して多くの利点がある：

- ・高速充電
- ・高出力
- ・リサイクル可能
- ・非爆発性
- ・可撓性の形態及び形状
- ・通常使用温度をはるかに超える高遷移温度（例えば、90℃）を有する、室温で固体である固体ゲル電解質又は高分子電解質（例えば、イオンゲル又はヒドロゲル）を使用することができ、これにより、電解質漏れのリスクが極力抑えられる。

【0146】

ラボオンチップ（L O C）、I o Tデバイス、eモビリティ、U A V、E Vアプリケーションなどの、非常に幅広いデバイス及び電力貯蔵に必要なものにわたって使用することができる。

【0147】

以下のように一般化することができる：

スーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスであって、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素

10

20

30

40

50

発泡体材料を含む、エネルギー貯蔵デバイス。

【0148】

特徴M2：炭素発泡体スーパーキャパシタのスクリーン印刷層

図24は、Giiキャップスーパーキャパシタの分解斜視図である。これは、上述したデュアルレーザプロセスを使用して作られたスクリーン印刷された銀コネクタ242の対に接続された炭素発泡体電極241のアレイで構成されている。誘電体層243が、炭素発泡体電極241及びスクリーン印刷された銀コネクタ242上にスクリーン印刷されている。炭素発泡体電極241は、ポリイミドベース層244上に形成されている。銅接続タブ245の対は、スクリーン印刷された銀コネクタ242の対に接続されている。電解質層246が、炭素発泡体電極241を覆っている（例えば、漏れリスクを最小限に抑えるために室温でゲル又は半固体であるポリマーヒドロゲル電解質などのイオンゲル電解質であり、90℃を超えて可逆的に液化するため、製造中に液体として適用され得る）。アセンブリは、アルミニウム積層ヒートシールパウチ247内に封止される。

10

【0149】

図25は、スーパーキャパシタアセンブリの分解斜視図であり、スーパーキャパシタを形成するインターディジット型アレイの炭素発泡体電極241で構成されており、スクリーン印刷された銀コネクタ配線路242は、炭素発泡体電極241に電流を提供し、電気絶縁誘電層243によって覆われている。ポリイミドシート244は、アセンブリのベースを形成している。

20

【0150】

図26A～Hは、製造シーケンスを示す。図26Aは、デュアルレーザプロセスを使用するインターディジット型炭素発泡体電極の作製である、工程1を示す。図26Bの拡大されたエリアは、インターディジット型炭素発泡体電極をより詳細に示しており、グループAの電極は、電極の1つのセットを形成しており、グループBの電極は、電極の他のセットを形成しており、電極の2つのグループ間の容量結合は、エネルギーを貯蔵する。炭素発泡体電極のおよその厚さは、20～30μmである。

【0151】

図26Cは、銀コネクタのスクリーン印刷である、工程2を示す。1つの銀コネクタA'は、グループAの電極に電流を提供し、銀コネクタB'は、グループBの電極に電流を提供する。銀層のおよその厚さは、20～40μmであり、いくつかの層が適用され得る。

30

【0152】

「共通コネクタ」レイアウトを使用し、典型的なインターディジット型スーパーキャパシタは、2つの長い銀コネクタを有し、グラフェンディジットは、長い銀コネクタの各々の片側から延在する。長い銀コネクタは、その長さのためにかなりの抵抗を呈し、かなりの量の銀を使用する。また、コネクタの湾曲部の印刷が困難である。図26Dに示される「共通コネクタ」手法では、共有コネクタ242の両側から延在する炭素発泡体ディジットCを有し、これは、ディジットの空間利用、したがって静電容量、を最大化し、必要なコネクタ材料の量を削減し、難しい湾曲したコネクタ部を排除する。

【0153】

共通コネクタに接続する炭素発泡体ディジットの領域250は、丸みを帯びたエッジを有し、これらは、応力破壊が形成される可能性を低減し、電氣的接続の信頼性を高める。

40

【0154】

図26Fは、誘電体層243を銀コネクタ上にスクリーン印刷してそれらを電氣的に絶縁する、工程3を示し、およその厚さは、10～30μmである。

【0155】

図26Gは、銀コネクタ242に接続するために（導電性金属テープから作られた）銅接続タブ245を追加する、工程4を示す。図26Hは、インターディジット型炭素発泡体ディジット上に電解質層246を堆積させる、工程5を示す。電解質は、ヒドロゲル及び塩の組み合わせであり得る（付録2を参照）。図26Iは、アセンブリ全体をアルミニウム積層ヒートシールパウチ247にパッケージし、銅接続タブ245だけを露出させた

50

、工程 6 を示す。また、銅接続タブ 2 4 5 を追加する工程 4 は、工程 2（銀コレクタをスクリーン印刷する）の前に、及び工程 5 の後に、インターディジット型炭素発泡体ディジット上に電解質層 2 4 6 を堆積させることができることに留意されたい。

【0156】

図 2 7 は、単一のポリイミドシートが 2 2 0 mm×1 8 0 mm サイズのこれらの G i i - C a p アセンブリのうちの 6 つをどのように収容するかを示し、他のサイズ（A 4、A 5、A 6、又は A シリーズ標準サイズとは異なる）も可能である。

【0157】

詳細な G i i - C a p 製造プロセスを図 2 8 に示す。

【0158】

G i i - C a p スーパーキャパシタの 1 回の生産実行の仕様を、ヒドロゲル電解質を使用して、以下の表 3 に示す。

【表 3】

説明	EDL スーパーキャパシタ
形式	A7 V4
電圧ウィンドウ	2.5V
静電容量	4.06±0.10mF(65mA で測定)
等価直列抵抗	0.77±0.04 オーム
時定数	0.016±0.001 秒
エネルギー	0.0033±0.0001mWh(65mA で測定)
電力	355.77±9.11mW(390mA で測定)
ピーク電力	2.03W
N	6

表 3

【0159】

以下のように一般化することができる：

スーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスであって、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に上記の特徴 A～K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、

スクリーン印刷された電気接続配線路が、各電極の少なくとも一部の上に形成されており、スクリーン印刷された誘電体層が、電極及び接続配線路を少なくとも部分的に覆う、エネルギー貯蔵デバイス。

【0160】

特徴 M 3：炭素発泡体スーパーキャパシタ：共通コレクタ

上記では、「共通コレクタ」がどのように使用されているかを確認した。

【0161】

以下のように一般化することができる：

スーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスであって、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に上記の特徴 A～K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、かつインターディジット型パターンに配置されており、

スクリーン印刷された電気接続配線路が各電極の少なくとも一部の上に形成されており、単一の電気接続配線路が、電気接続配線路の両側から垂直に延在する、下にあるディジットに接続している、エネルギー貯蔵デバイス。

【0162】

特徴 M 4：炭素発泡体スーパーキャパシタ：P P C 製造プロセス

PPC（ポスト印刷変換）を図29に示す。工程は、以下のとおりである：

1. 銀コネクタが基材（例えば、ポリイミド）上にスクリーン印刷される。
2. 銀コネクタ上に炭素をスクリーン印刷し、次いで、乾燥させる。
3. 炭素層上に誘電体をスクリーン印刷し、次いで、乾燥させる。
4. デュアルレーザプロセスを使用して炭素層に炭素発泡体を作製し、炭素発泡体は、非グラフェン中間層を介して、下にあるポリイミド基材に取り付けられる。
5. 電解液を分注する。
6. 銅／アルミニウムなどのタブを追加して、銀コネクタに接触させる（工程1でもかまわない）。
7. 蓋／パウチを追加する。

10

【0163】

全てのスクリーン印刷工程（1）を、リールツーリールプロセスを使用して行うことができ、次いで、デュアルレーザプロセスを使用して炭素発泡体を作製し、次いで、材料を平坦に保ってスタックすることができる。また、最初のレーザプロセス（サブ表面炭素材料発泡体作製）のみを工場で行うことができ、その後、シートを顧客に出荷し、顧客は、デュアルレーザプロセスの第2段階（レーザアブレーション）及び工程5～7を行う。

【0164】

炭素発泡体を作製する前にスクリーン印刷することには利点があり、炭素発泡体が最初に作られた場合、炭素発泡体は鋭利な縁部を有することができ、これらの鋭利な縁部に塗布された銀スクリーン印刷層は、これらの鋭利な縁部でひび割れを起こす可能性がある。しかし、炭素発泡体を作製する前にスクリーン印刷することによって、この問題はない。また、炭素発泡体を乾燥していないため、炭素発泡体は、疎水性ではない。

20

【0165】

以下のように一般化することができる：

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造する方法であって、

方法が、（a）電気コネクタを基材上にスクリーン印刷する工程と、（b）電気コネクタ上に炭素層をスクリーン印刷する工程と、（c）炭素層の少なくとも一部の上に誘電体をスクリーン印刷する工程と、（d）少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって炭素発泡体エネルギー貯蔵電極を作製する工程と、を含む、方法。

30

【0166】

特徴M5：炭素発泡体擬似キャパシタ：金属酸化物バリエーション

金属酸化物電気化学堆積プロセス（例えば、+veの場合は MnO_x 、-veの場合は Fe_xO_x ）を使用して、 $Gii-Cap+$ バリエーションを作製し、これは、標準の $Gii-Cap$ デバイスと比較してはるかに高い静電容量である（表4を参照）。

40

50

【表 4】

説明	擬似キャパシタ
形式	A7 V4
電圧ウィンドウ	2V
静電容量	856±120mF(65mA で測定)
等価直列抵抗	0.81±0.03 オーム
時定数	4.0±0.8 秒
エネルギー	0.48±0.07mWh(65mA で測定)
電力	277.91±13.94mW(390mA で測定)
ピーク電力	1.23W
N	12

10

表 4

【0167】

この金属酸化物電気化学堆積プロセスを、G i i - C a p S u p e r c a p 製造プロセス、及び更にはP P Cプロセスに適用することができ、したがって、全てのG i i - C a p 製品を、G i i - C a p + 製品にすることもできる。詳細なプロセスフローチャートは、図 29にある。

20

【0168】

以下のように一般化することができる：

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造する方法であって、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、方法が、エネルギー貯蔵電極に、金属酸化物などの擬似容量性材料の電気化学堆積プロセスを適用する工程を含む、方法。

30

【0169】

特徴 M 6：炭素発泡体スーパーキャパシタ：低湿度環境でのイオンゲルの使用

3 V ～ 6 V の電圧を与えるイオンゲル（フュームドシリカ S i O₂ を含むイオン液体）を使用する。このイオンゲルは 90 °C 未満で固体であるため、出荷時や通常使用時に漏れることがなく、したがって、スマートラベル及び I o T デバイスに特に有用であり、90 °C を上回るとこのイオンゲルは液化し、電気化学印刷プロセスが 90 °C を超える場合に印刷できる。イオンゲルは、通常、イオン液体（例えば、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩（E M I M B F 4）にゲル形成剤（例えば、フュームドシリカ S i O₂）を加えて作られる。

【0170】

通常、製造は、O₂ 及び H₂O の存在が電圧及び安定性の低下をもたらす可能性があるため、不活性（例えば、アルゴン）雰囲気で行われる。

40

【0171】

付録 3（「G i i C a p イオンゲル」）で詳細に説明されているように、静電容量の増加と電圧の減少との最適なバランスを得る O₂ 及び H₂O レベルの最適なスイートスポット。

【0172】

以下のように一般化することができる：

スーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造する方法であって、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、

方法が、低湿度であるが非不活性である環境にイオンゲルを適用する工程を含み、環境中

50

の O_2 及び H_2O のレベルが、測定され、エネルギー貯蔵デバイスの静電容量を最適化するように制御される、方法。

【0173】

特徴M1～M6をカバーする先のセクションでは、G i i - C a p炭素発泡体スーパーキャパシタの一般的な特徴を調べた。特徴N～Sをカバーする以下のセクションでは、G i i - C a pを実装したより具体的な製品を調べる。

【0174】

特徴N1：導電体

上述したバイオセンサのようなデバイスでは、デュアルレーザ法によって作られた炭素発泡体材料からの測定信号接続を提供する導電体を加工することが可能であり、望ましく、これらの導電体は、非常に低抵抗であるため、感度が最大化される。電極（例えば、官能化されているバイオセンサ作用電極、及びスクリーン印刷されていると上述した参照電極、キャパシタプレート電極）は、この特徴N1によってカバーされる導電体の例である。また、信号及び電流を単に伝達することが主機能である電極も、例えば、バイオセンサにある上述したスクリーン印刷されたA g電気接続配線路などの従来の銀接続配線路を置き換えるために、この特徴N1によってカバーされる。

【0175】

以下のように一般化することができる：

導電体を製造する方法であって、導電体が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む、方法。

【0176】

少なくとも部分的に、上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む導電体。

【0177】

特徴N2：結合されたセンサ及びスーパーキャパシタ

上記の特徴L1～L4は、センサ電極にデュアルレーザ法で作られた炭素発泡体を使用するバイオセンサを説明している。特徴M1～M6は、電極にデュアルレーザ法で作られた炭素発泡体を使用するスーパーキャパシタ及び擬似キャパシタを説明している。

【0178】

このバイオセンサ及びこのスーパーキャパシタの両方を、検出又は測定されている変数を測定し、バイオセンサ出力を計算し、その出力をP O C診断デバイスに送信するか、又はその出力をデバイスの表示画面に表示する（例えば、標的の有無、標的の濃度）ための電子回路も含む単一の集積デバイスに結合する、高感度かつ高選択性のバイオセンサを構築することができる。

【0179】

図30は、この集積されたL O Cデバイスを通る概略断面図であり、特徴Lに説明されているように官能化された炭素発泡体バイオセンサ（G i i - S e n s）302を含む上層301と、特徴Mに説明されているようにスーパーキャパシタ304（G i i - C a p）を含む下層303と、の2つの別個のポリイミドフィルム層がある。バックツールバックポリイミド層が示されているが、それらは、並び得る。バイオセンサ302及びスーパーキャパシタ304を合わせて単一のアイテムに集積する単一のポリイミドフィルムがあり得る。

【0180】

マイクロチャネル306を有するプラスチック片305は、バイオセンサ302上に試験流体を分配するマイクロ流体システム、バイオセンサから可撓性電子装置308（例えば、標的分析物の存在下でバイオセンサの電気化学的特性の変化を測定するマイクロコントローラ、診断結果を示すディスプレイパネル、スーパーキャパシタ304から電子装置308への電力を制御する電力管理システム）への、特徴Oリードに説明されているように、サブ表面の炭素発泡体電極又は従来のコネクタ配線路307を提供する。スーパーキャパシタ304（G i i - C a p）は、（例えば、マイクロコントローラによって制御さ

れる無線誘導プロセス（図示せず）を通した）電力で充電され、バイオセンサ測定プロセス及び定量的測定が示される集積ディスプレイに電力供給する。代替的に、充電式二次電池（図示せず）又は非充電式一次電池（図示せず）は、スーパーキャパシタ304を充電することができ、次いで、スーパーキャパシタ304は、バイオセンサ測定プロセスに電力供給する。別のバリエーションは、スーパーキャパシタ304を充電し、またバイオセンサ測定プロセスに電力供給するための充電式二次電池（図示せず）又は非充電式一次電池（図示せず）用である。次いで、スーパーキャパシタ304は、LOCが従来のNFC（近距離通信）を使用するとした場合に必要とされるであろうように、ユーザがLOCに近づく必要なしに、診断プロセスを実施することができ、また結果データを無線伝送することができる自己完結型LOCデバイスになるように、無線データ伝送などの高電力プロセスに電力供給するために保存される。スーパーキャパシタ304から可撓性電子装置308までの電気コネクタ配線路は、図示されていない。

10

20

30

40

50

【0181】

完全に集積されたLOCデバイスの分解図を図31に示す。最下層から上に移ると、(i) 誘導電力ループ310、(ii) 誘導ループ310によって無線で電力供給されるGiicapスーパーキャパシタ312、(iii) Giisensバイオセンサ313、(iv) スーパーキャパシタ312及びマイクロ流体チャネルによって電力供給されるバイオセンサ用の電子装置を有する層314、(v) 同じくスーパーキャパシタによって電力供給されるディスプレイ316と、更にはサンプルが送達される円形ウェル317と、を含むトップパネル315がある。

【0182】

図32は、LOCがLOCのディスプレイに定量的な結果を表示しているところを示す。

【0183】

図33は、CO₂レベル、揮発性有機化合物、及び他の大気汚染物質などの、環境パラメータを検出するように構成されたGiisensセンサ330を含む環境監視デバイスの分解図を示す。Giisensは、バイオセンサであることに限定されず、炭素発泡体センサ電極が検出するように官能化され得る任意の分子を検出することができる。環境監視デバイスは、Giisensセンサ330及び関連する制御及び無線伝送（例えば、LoRaWAN）電子装置331、並びにPV太陽電池332及びGiicapスーパーキャパシタ333を含む。二次電池又は一次電池（印刷された電池であり得る）は、電子装置331に含まれ、PV太陽電池332と連携して、それらの電子装置に電力供給し、Giicapスーパーキャパシタ333を充電する。Giisensセンサを、温度、湿度、圧力を測定するように構成することもできる。デバイスは、デバイスを壁などに貼り付けることができるように、粘着性のある表面を表に出すために剥がすことができる背部334を有する。PV太陽電池は、電子装置331上の二次電池又は一次電池と連携して、Giicapスーパーキャパシタ333を充電するための電力を提供し、スーパーキャパシタ333は、次いで、データ伝送に必要な電力のピークバーストを提供する。このデバイスは、現行の環境モニタリングデバイスとは異なり、電池交換を全く必要とせず、永続的に設置されて、長年現場に留まることができる。このデバイスは、従来のデバイスよりも良好な信号対雑音比で大気汚染物質を検出することができる。組み立てられたデバイスを図34に示す。

【0184】

多くの他のタイプのデバイスを、炭素発泡体センサ及び炭素発泡体スーパーキャパシタと組み合わせて実装することができ、例えば、

- ・例えば無線で、データを伝送することが可能であることから利益を得る任意のバイオセンサであって、データ伝送が、スーパーキャパシタ、例えば、連続グルコースモニタ、電解質、カリウム、ナトリウム、ラクトースのレベルを感知する他のウェアラブルモニタなどの、ウェアラブル健康モニタリングデバイスによって駆動される。

- ・例えば無線で、データを伝送することが可能であることから利益を得る任意のセンサデ

バイス（すなわち、必ずしもバイオセンサではない）であって、データ伝送が、スーパーキャパシタによって駆動される。

・例えば無線で、データを伝送することが可能であることから利益を得る任意のIoTデバイスであって、データ伝送が、スーパーキャパシタによって駆動される。

・デバイスは、スーパーキャパシタによって電力供給される電子装置を含んでもよい。

・デバイスは、エネルギー貯蔵デバイス及び／又は電力デバイス電子装置を充電するための電池を含んでもよい。

・デバイスは、デバイス及び／又は電力デバイス電子装置のエネルギー貯蔵デバイス及び／又は二次電池を充電するためのPVセルを含んでもよい。

【0185】

10

以下のように一般化することができる：

センサとスーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスとの両方を含むデバイスを製造する方法であって、センサ及びエネルギー貯蔵デバイスの両方が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、方法。

【0186】

（a）少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む感知電極と、（b）スーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスと、を含む、バイオセンサなどのセンサデバイスであって、エネルギー貯蔵デバイスが、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、センサデバイス。

20

【0187】

（a）少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む感知電極と、（b）スーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスと、を含むポイントオブケア診断デバイスであって、エネルギー貯蔵デバイスが、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、ポイントオブケア診断デバイス。

【0188】

特徴N3：結合されたスーパーキャパシタ及び電池

この例では、2つの異なる電源を組み合わせることで単一のデバイスにして、統合電源又はハイブリッド電源を形成し、デバイスは、電池（例えば、印刷された電池又は従来の電池）と、デュアルレーザ法によって作られた炭素発泡体を電極に使用するスーパーキャパシタと、を有し、それらは、相補的に連携する。電池は、使い捨ての非充電式電池（「一次」電池）であることも、充電式電池（「二次」電池）であることもできる。

30

【0189】

電源は、相補的な役割を有し、電池は、スーパーキャパシタへの低速の長期充電、又は比較的lowレベルの電力を消費する電子装置の電力を提供することができ、スーパーキャパシタは、はるかに高いレベルの電力を必要とする、高速で高電力の放電及び電力供給機能（例えば、無線データ接続機能及びデータペイロード伝送機能）を提供することができる。スーパーキャパシタは、EDLスーパーキャパシタ又は擬似キャパシタ、又は任意の他の形態のエネルギー貯蔵デバイスであり得ることに留意されたい。このデバイスは、時折高い電力が必要な場合（例えば、送信機に電力供給してデータネットワークに接続し、データペイロードを送信するために）に使用できるが、デバイスは、自己完結型であり、かつ現場で数ヶ月又は数年持続する必要があるが、デバイスは、高価値資産追跡ラベルであり、情報をブロードキャストする必要があるが、従来の印刷された電池が供給できるよりも高い電力で行う必要がある。

40

【0190】

概略図を図35に示す。2つの別個のポリイミドフィルム層があり、1つの層351は、特徴Mに説明されているようなスーパーキャパシタ（G i i - C a p）352を含み、1つの層353は、印刷された電池などの電池354を含み、これは、デュアルレーザプ

50

ロセス加工炭素発泡体又は従来のプロセスを使用して作られた電極を含み得る。印刷された可撓性電池又はスーパーキャパシタのいずれかの欠陥がデバイスの却下につながることから、歩留まりが損なわれ得るが、印刷された電池 354 及びスーパーキャパシタ 352 を同じポリイミド片上に加工することも可能である。

【0191】

上述したようなサブ表面炭素発泡体電極（又は従来の印刷された電極）は、スーパーキャパシタ（G i i - C a p）352 及び印刷された電池 354 から B M S（電池管理システム）355 にリードし、B M S 355 は、可撓性電子装置 356 に電力供給し、サブ表面炭素発泡体電極又は従来のコネクタ配線路 357 は、可撓性電子装置 356 の種々の部分を接続する。B M S 355 は、電池 354 から電子装置 356 への電力の流れを制御し、電池 354 は、スーパーキャパシタ 352 をトリクル充電し得る。（スーパーキャパシタはまた、工場で一度充電され、その後再充電されないように設計された一次電源であってもよい。）

10

【0192】

電池 354 は、印刷された電池であってもよく、充電式の二次印刷電池又は使い捨ての非充電式の一次電池であってもよく、電池 354 は、スーパーキャパシタ 352 をトリクル充電し、センサ又は他のデバイス電子装置 356 に電力供給することができ、スーパーキャパシタ 352 は、次いで、データ送信機などの比較的高い電力バーストの短い要求を有する回路に電力供給する（例えば、一時的なピーク電力）。上記に述べたように、印刷された電池、スーパーキャパシタ、電子装置は全て、単一の集積デバイスの一部であることができ、例えば、単一の基材上の全て、又は別個の取り付けられた基材上の全てであることができる。

20

【0193】

バックツアバックのポリイミド層が示されているが、それらは並んでいることができ、また、電池 354 とスーパーキャパシタ 352 とを単一のアイテム上に合わせて集積する単一のポリイミドフィルムがあり得る。

【0194】

電池 354、スーパーキャパシタ 352、電子装置 356 は全て、連続又はバッチ製造プロセスの一部として 1 つ以上の基材上に形成され得る（例えば、以前に製造された電池を取り出してスーパーキャパシタと組み合わせることはない）。これにより、相互接続を製造プロセスの一体部分として構築することが可能になり、より低コスト、より高速の製造、及びより優れた性能（例えば、相互接続がより短い場合）につながる。

30

【0195】

デバイスを、スマートラベル（以下を参照）、又は I o T 環境監視デバイス（例えば、温度又は湿度センサ）、列車座席占有センサ、医療監視デバイス（例えば、連続血中グルコースモニタ）に使用することができる。より一般には、デバイスは、電池によって電力供給される電子装置を含んでもよいし、デバイスは、スーパーキャパシタによって電力供給される電子装置を含んでもよいし、デバイスは、スーパーキャパシタによって電力供給されるデータ送信機を含んでもよいし、電池は、印刷された電池であってもよいし、電池は、一次電池又は二次電池であってもよい。

40

【0196】

以下のように一般化することができる：

電池及びスーパーキャパシタを含む集積デバイスを製造する方法であって、電池が、長期電力を提供し、スーパーキャパシタが、電池よりも高いレベルで短期電力を提供し、スーパーキャパシタが、少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、方法。

【0197】

電池及びスーパーキャパシタを含む集積デバイスであって、電池が、長期電力を提供し、スーパーキャパシタが、電池よりも高いレベルで短期電力を提供し、スーパーキャパシタが、少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られ

50

た炭素発泡体材料を含む、集積デバイス。

【0198】

特徴N4：スマートラベル

1つの重要な用途は、図36に示される、左側に示される底面を有するスマートラベルであり、右側に示される、人間が読めるテキストを有する露出したラベル表面363であり、ラベルは、底面をパッケージ、コンポーネントなどに取り付けることができるように、接着剤剥離ライナ364を含む。ラベルは、ポリイミドフィルム上に印刷され、次いで、G i i - c a pスーパーキャパシタ361が同じポリイミド層（又は印刷された電池ポリイミドフィルムに接合された異なるポリイミド層）上に形成された、薄い可撓性の電池360を含む。薄い可撓性の電池は、非充電式の一次電池、又は充電式の二次電池であつてもよい。スーパーキャパシタは、データ送信機に電力供給し、印刷された電池は、センサを含むスマートラベル電子装置、及び電源管理電子装置に電力供給する。スマートラベルは、1つの表面上に人間が読める印刷された情報363を含み、裏側は、

10

【0199】

スマートラベルは、電力管理、センサ（例えば、ソリッドステート振動、温度、圧力、GPSなどのセンサ）、及びLTE送信機などのデータ伝送電子装置、又は超低コストのLoRaWan送信機を有する電子モジュール362を含む。スーパーキャパシタ361は、データ接続が確立されると有用なデータパッケージを送信するのに十分なピーク電力を提供するため、「アドバタイズ」信号にこのデータを単純に含める必要はなく、代わりに、スマートラベルは、データ受信機とのデータ接続を確立し、次いで、接続が確立されるとデータペイロードを送信することができ、したがって、そのデータが受信されたことを合理的に保証することができる。より一般には、デバイスは、電池によって電力供給される電子装置を含んでもよいし、デバイスは、スーパーキャパシタによって電力供給される電子装置を含んでもよいし、デバイスは、スーパーキャパシタによって電力供給されるデータ送信機を含んでもよいし、電池は、印刷された電池であつてもよいし、電池は、一次電池又は二次電池であつてもよい。

20

【0200】

スケーラブルな製造（例えば、低コストで何百万ものスマートラベルを製造する）のために、スマートラベルのリールツーシート製造が望ましい（以下の特徴P：G i i 3を参照）。

30

【0201】

以下のように一般化することができる：

電池及びスーパーキャパシタを含むスマートラベルであつて、電池が、長期電力を提供し、スーパーキャパシタが、電池よりも高いレベルで短期電力を提供し、スーパーキャパシタが、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、

スマートラベルが、電池によって駆動されるセンサ電子装置、及びスーパーキャパシタによって駆動されるデータ送信機などの、電子装置を含む、スマートラベル。

【0202】

特徴N5：結合されたスーパーキャパシタ及びアンテナ

40

特徴Mの先の例からのスーパーキャパシタは、アンテナに電力供給することができるが、電池と集積することはできず、例えば、このスーパーキャパシタには、太陽電池から電力供給するか、ローカルWi-Fi又は無線充電器（例えば、Qi規格）から電力を抽出することができる。

【0203】

以下のように一般化することができる：

アンテナ及びスーパーキャパシタを含む集積デバイスを製造する方法であつて、スーパーキャパシタが、アンテナに電力供給し、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、方法。

【0204】

50

アンテナ及びスーパーキャパシタを含む集積デバイスであって、スーパーキャパシタが、アンテナに電力供給し、少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、集積デバイス。

【0205】

特徴 N 6：結合されたエネルギースカベンジャ+スーパーキャパシタ。

1つの有用な特徴は、エネルギースカベンジャと炭素発泡体スーパーキャパシタを組み合わせることでデバイスにすることである。エネルギースカベンジャは、太陽電池などの固体エネルギーハーベスタ、又は振動エネルギーハーベスタ（例えば、圧電ファイバベース）、又は熱電発電機（例えば、シーベック発電機）であり得る。スーパーキャパシタは、データ送信機及びアンテナなどの比較的高い電力バーストの短い要求を有する回路に電力（例えば、一時的な電力）を提供することができる。デバイスは、一次電池（例えば、非充電式プリント電池）又は二次充電式電池を含んでもよい。

10

【0206】

エネルギースカベンジャは、スーパーキャパシタと同じ基材上にあることができ、又は別個の、しかし連結された基材上にあることができ、スーパーキャパシタは、エネルギースカベンジャと同じ側にあることができ、又は反対側にあることができる。

【0207】

電池がデバイスに含まれる場合（例えば、印刷された充電式の二次電池）、エネルギーハーベスタは電池を充電し、電池は、低電力サブシステム（例えば、センサ）に電力供給し、またスーパーキャパシタを充電し、スーパーキャパシタは、データ伝送のための一時的な高電力を提供する。代替的に、エネルギーハーベスタは、スーパーキャパシタを直接充電することができる。

20

【0208】

この手法を、スマートラベル（以下を参照）、又はIoT環境監視デバイス（例えば、温度又は湿度センサ）、列車座席占有センサ、ウェアラブル、医療監視デバイス（例えば、連続血中グルコースモニタ）に使用することができる。この手法は、デバイスに継続的に（又は高い規則性で）電力供給する必要がある場合、例えば、環境又は個人の健康状態の継続的な監視が必要とされる場合に、特に有用である。

【0209】

デバイスは、LoRaWAN又は他の超低電力送信機を含むことができる。スーパーキャパシタは、データ接続が確立されると、有用なデータパッケージを送信するのに十分なピーク電力を提供することができるため、このデータをアダプタイジング信号に単純に含める必要はなく、代わりに、スマートラベルは、データ受信機とのデータ接続を確立することができる。したがって、そのデータが受信されたことを保証することができる。

30

【0210】

より一般には、エネルギースカベンジャは、太陽電池などの固体エネルギーハーベスタ、又は振動エネルギーハーベスタ（例えば、圧電ファイバベース）、又は熱電発電機（例えば、シーベック発電機）であってもよく、デバイスは、エネルギースカベンジャによって駆動される1つ以上のセンサを含んでもよく、エネルギースカベンジャは、スーパーキャパシタを充電してもよく、デバイスは、一次電池又は二次電池を含んでもよく、デバイスは、スマートラベル、又はIoT環境監視デバイス（例えば、温度又は湿度センサ）、列車の座席占有センサ、ウェアラブル、又は医療監視デバイスであってもよい。

40

【0211】

以下のように一般化することができる：

エネルギースカベンジャシステム及びスーパーキャパシタを含むデータロギングデバイスであって、スーパーキャパシタが、アンテナに電力供給し、少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、データロギングデバイス。

【0212】

特徴 O 1：3D炭素発泡体構造：G i i - C a p のための G i i - T h r u

50

先のセクションでは、G i i - C a p スーパーキャパシタ中の炭素発泡体は、インターディジット型ディジットの単一の平面層に形成される。このセクションでは、炭素発泡体のスーパーキャパシタ電極が3D構造の平行プレートとして形成されることを可能にする炭素発泡体の三次元構造について説明し、エネルギー貯蔵は、場合によっては、インターディジット型グラフェン発泡体ディジットの単層よりも大きい。

【0213】

図37は、コア構造における種々の材料の基本的な層状化を示す。複数のスクリーン印刷工程が、P I ポリイミドフィルム371のシート上で実施される。まず、炭素インク又は炭素ペースト層372などの導体が、ポリイミドフィルム371の下面上にスクリーン印刷される。次いで、コレクタ373、例えばスクリーン印刷された銀コレクタが、炭素層372上にスクリーン印刷される。次いで、誘電体層374が、コレクタ上にスクリーン印刷される。

10

【0214】

図38は、上述したデュアルレーザプロセスを使用してポリイミドフィルム371に形成された炭素発泡体層を示し、より具体的には、I R レーザが、P I フィルム371に、被包された炭素発泡体層375を形成し、この炭素発泡体層の下方には、P I フィルム371の下面に形成されている無秩序な非晶質非グラフェン層376がある。C O 2 アブレーションレーザは、以前に被包された炭素発泡体層370を露出させ、露出した表面層377に固有のモルフォロジーを与える。

20

【0215】

この構造は、コレクタ層373から導電性インク又は導電性ペースト層372を通り、無秩序な非晶質非グラフェン層376を通り、次いで、炭素発泡体層375に至る導電性経路を提供する。このようにして、炭素発泡体375の大面积の電位を上昇させることができ、炭素発泡体375が容量性プレートとして機能することを可能にし、この構造は、半セルの一部を形成している。

【0216】

典型的な厚さは、以下のとおりである：ポリイミドフィルム371：127 μm 、炭素インク層：20 μm ；銀コレクタ層373：30 μm 、誘電体層：40 μm 、炭素発泡体層375及び無秩序な非晶質非グラフェン層376：127 μm 、固有の表面モルフォロジー層377：25 μm 。

30

【0217】

G i i - C a p + (金属酸化物電気化学堆積プロセス(例えば、+ v e の場合はM n O_x、- v e の場合はF e_xO_x-上記の特徴M2を参照)を使用し、かつ標準のG i i - C a p デバイスと比較してはるかに高い静電容量を提供するバリエーション、をG i i - T h r u で使用することができることに留意されたい。

【0218】

以下のように一般化することができ、

スーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスであって、

(i) 炭素前駆体フィルムと、

(i i) 炭素前駆体フィルムの表面上のスクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層と、

40

(i i i) スクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層上のスクリーン印刷されたコレクタ層と、

(i v) コレクタ層上のスクリーン印刷された誘電体層と、

(v) 少なくとも部分的に上記の特徴A~Kのいずれかに定義される方法によって、炭素前駆体フィルムから作られた炭素発泡体材料を含むエネルギー貯蔵電極と、を含み、導電性ペースト又は導電性インク層を介して、炭素発泡体材料からコレクタ層まで導電性経路が形成されている、エネルギー貯蔵デバイス。

【0219】

特徴O2：3D炭素発泡体構造：G i i - T h r u スタック可能G i i - C a p / G i i

50

－ C a p ＋

図 38 に記載されるいくつかの構造を互いにスタックすることが可能であり、炭素発泡体層の表面積は大きい（先述した平面状インターディジット型スーパーキャパシタの桁の表面積よりも著しく大きい）場合があることから、このことは、高性能スーパーキャパシタが生産されることを可能にする。

【 0 2 2 0 】

半セルを図 39 に示す。半セルは、ヒドロゲル電解質層 390 と、P E フィルム 392 における固有の表面モルフォロジーを有する炭素発泡体層 391 と、スクリーン印刷された炭素ペースト層 393 と、外部銅タブ 395 接続点を有するスクリーン印刷された銀コネクタ層 394 と、スクリーン印刷された誘電体分離層 396 と、P E フィルム 398 における固有の表面モルフォロジーを有する第 2 の炭素発泡体層 397 と、スタックの基部におけるヒドロゲル電解質層 399 と、を含む。これは、この構造を図 38 の概略図に関連付けるのに役立ち得る。図 40 A では、図 38 に示される 4 つの主な層、すなわち、スタック、炭素発泡体層、次いで炭素インク層、次いで銀コネクタ層、次いで誘電体層を通過して下に移る 4 つの主な層を A にまとめてグループ化する。図 40 B は、グループ A の特徴を示す、図 40 A の構造を通る断面図である。図 40 B は、同じ断面であるが、今回は、図 39 の要素の全てをラベル付けする。

10

【 0 2 2 1 】

全セルを図 41 A 及び図 41 B に示す。図 41 A では、（同じ番号付けを使用して）図 39 にも存在する特徴にのみラベル付けする。したがって、全セルは、ヒドロゲル電解質層 390 と、P E フィルム 392 における固有の表面モルフォロジーを有する炭素発泡体層 391 と、スクリーン印刷された炭素ペースト層 393 と、外部銅タブ 395 接続点を有するスクリーン印刷された銀コネクタ層 394 と、スクリーン印刷された誘電体分離層 396 と、を含む。

20

【 0 2 2 2 】

図 41 B では、ここで、追加の層を追加する。構造を通過して順次下に移動すると、スクリーン印刷された誘電体分離層 400 と、次いで、銅タブ 402 を有するスクリーン印刷された銀コネクタ層 401 と、次いで、スクリーン印刷された炭素ペースト層 403 と、次いで、P E フィルム 405 における固有の表面モルフォロジーを有する炭素発泡体層 404 と、がある。

30

【 0 2 2 3 】

図 41 C では、図 38 に示される 4 つの主な層を A にまとめてグループ化し、4 つの上層は逆の順序であり、これらを B にまとめてグループ化する。グループ A とグループ B とは、従来の電解質分注システムを使用して分注されたヒドロゲル（例えば、ポリマーヒドロゲル）電解質層 399 によって分離されている。

【 0 2 2 4 】

図 41 D は、ヒドロゲル（例えば、ポリマーヒドロゲル）電解質層 399 によって分離されたグループ A 及びグループ B の層を示す、この構造を通る断面図である。図 41 E は、同じ断面図であるが、今回は、図 38 の概略図に従って個々の層に番号が付けられている。

40

【 0 2 2 5 】

図 41 F は、組み立てられたスーパーキャパシタの斜視図である。

【 0 2 2 6 】

図 42 は、全セルスーパーキャパシタの 4 スタックを示しており、炭素発泡体層は、A に示され、ポリマーヒドロゲル電解質は、B に示されている。必要な性能を与えるために、追加のセルをスタックに追加することができる。

【 0 2 2 7 】

図 43 A は、G i i - T h r u スーパーキャパシタの詳細な製造フローを示し、図 43 B は、G i i - T h r u マルチスタックスーパーキャパシタの詳細な製造フローを示す。

【 0 2 2 8 】

以下のように一般化することができる：

50

スーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスであって、

(i) 炭素前駆体フィルムと、

(ii) 炭素前駆体フィルムの表面上のスクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層と、

(iii) スクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層上のスクリーン印刷されたコレクタ層と、

(iv) コレクタ層上のスクリーン印刷された誘電体層と、

(v) 少なくとも部分的に上記の特徴 A～K のいずれかに定義される方法によって炭素前駆体フィルムから作られた炭素発泡体材料を含むエネルギー貯蔵電極であって、炭素発泡体材料から導電性ペースト又は導電性インク層を介してコレクタ層に導電路が形成されている、エネルギー貯蔵電極と、を備えるサブアセンブリを含み、複数のサブアセンブリが、スタックに形成されており、隣接するエネルギー貯蔵電極が、イオンゲル電解質によって分離されている、エネルギー貯蔵デバイス。

10

【0229】

特徴 03：3D 炭素発泡体構造：G i i - T h r u のための G i i - S e n s : H I S L O C

図 38 に記載される G i i - T h r u 構造を、スーパーキャパシタだけでなく、バイオセンサなどの G i i - S e n s センサにも使用することができる。

【0230】

マイクロ流体については、G i i - T h r u H I S L O C (高感度低コスト) プラットフォーム手法は、液体及び炭素発泡体センサがバイオセンサデバイスの上面上にあることを可能にし、炭素発泡体センサに接続する電気接続部がバイオセンサデバイスの下面上にあることを可能にする。マイクロ流体は、従来、官能化された金電極に接続する電気コネクタが全て共平面である、官能化された金電極を使用し、G i i - T h r u バイオセンサは、これらの官能化された金電極よりもコスト、歩留まり、及び性能上の利点を有する。また、電気接続部をバイオセンサの底部又は基部に移動させることにより、小型化と P O C (ポイントオブケア) システムとの互換性を高めることが可能になる。

20

【0231】

図 44A は、3 サンプルアレイマイクロ流体診断デバイスで使用される G i i - T h r u センサを通した断面概略図である。最上位には、3 つのサンプルウェル 440 があり、分析される流体は、これらのウェル 440 の各々に流入する。ウェル 440 は、ポリイミドフィルム層 442 上に位置する積層されたウェルスペーサ層 441 における小さい開口部として形成されている。

30

【0232】

ポリイミドフィルム層 442 には、参照電極 448A、作用電極 448B、及び対向電極 448C を形成する 3 つの官能化された炭素発泡体領域が形成されており、各電極 448A～448C の上面は、ウェル 440 中に存在する分析物流体に曝露される。

参照電極 448A の基部は、A g - A g C l 層 (又はスクリーン印刷された炭素層) 449 を含んでもよく、作用電極 448B の基部には、スクリーン印刷された導電性炭素層 443 があり、対向電極 448C の基部には、別のスクリーン印刷された導電性炭素層 443 がある。このようにして、参照電極 448A は、参照電極接続部 444A と電氣的に接触しており、作用電極 448B は、作用電極接続部 444B と電氣的に接触しており、対向電極 448C は、対向電極接続部 444C と電氣的に接触している。

40

【0233】

スクリーン印刷された誘電体層 447 は、構造の基部を形成している。

【0234】

したがって、この構造について興味深いのは、電極接続部 444A～C が、従来のスクリーン印刷センサではなるであろうように、官能化された炭素発泡体電極 448A～C と共平面ではないことである。代わりに、電極接続部 444A～C は、ウェル 440 とは反対側で、官能化された炭素発泡体電極 448A～C の下方の平面内にある。この構造は、

50

小型化と P O C（ポイントオブケア）システムとの互換性との向上を可能にする。

【0235】

図44Bは、図44Aのマイクロ流体診断デバイスの等角分解図を示す。3つのサンプルウェル440は、ポリイミドフィルム層442上に位置する積層されたウェルスペース層441に位置する。参照電極448A、作用電極448B、及び対向電極448Cが示されており、参照電極448Aの端部は、A g - A g C l層又はスクリーン印刷された炭素層449によって覆われており、作用電極448B及び対向電極448Cは、スクリーン印刷された導電性炭素層443によって覆われている。上記に述べたように、参照電極448Aは、参照電極接続部444Aと電氣的に接触しており、作用電極448Bは、作用電極接続部444Bと電氣的に接触しており、対向電極448Cは、対向電極接続部444Cと電氣的に接触している。

10

【0236】

3つの官能化された炭素発泡体領域448A～Cは、異なる平面に存在する平面状四角形として示されているが、これは、図を作製するために使用されるCADの単なるアーチファクトであり、炭素発泡体領域448A～Cは、図44Aによりよく表されていることに留意されたい。スクリーン印刷された誘電体層447は、構造の基部を形成している。

【0237】

上記の図44A及び図44Bは、3スポットアレイマイクロ流体診断デバイスを示す。図45A及び図45Bに、8スポットアレイマイクロ流体診断デバイスを示す。等角図45Aでは、積層されたウェルスペース451は、作用電極のための8つの分析物ウェル452のアレイに加えて、対向電極のためのウェル453及び参照電極のためのウェル454を含み、積層されたウェルスペース451は、ポリイミド層455上に位置する。ポリイミド層456におけるG i i炭素発泡体は、8つの作用電極457及び対向電極458を形成しており、デュアルレーザプロセスを使用して作られる。炭素発泡体電極457、458は、3つの異なる平面に存在する平面状四角形として示されていることにも留意されたいが、これは、CADの単なるアーチファクトであり、炭素発泡体は、ポリイミド層455における連続領域を形成している。

20

【0238】

参照電極459は、薄いスクリーン印刷されたA g - A g C l層で覆われている。薄いスクリーン印刷された炭素接続インターフェース層460は、作用電極457及び対向電極458の下に位置し、スクリーン印刷された銀接続配線路461は、全ての電極457、458、及び459への電氣的接続を形成している。次いで、スクリーン印刷された誘電体層462は、デバイスのケースを形成している。図45Bは、図45Aのデバイスの一對の俯瞰図であり、下側の図は、下にある接続配線路経路を示す。

30

【0239】

図46Aは、完全に組み立てられたマルチサンプルアレイマイクロ流体診断デバイスの斜視図を示し、図46Bは、俯瞰図である。

【0240】

以下のように一般化することができ、

デバイスの上面に位置付けられたサンプルウェルを含むマイクロ流体診断デバイスであって、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって炭素前駆体フィルムから作られた参照電極、作用電極、及び対向電極が、サンプルウェルの下方の層にあり、参照電極、作用電極、及び対向電極の接続部が、参照電極、作用電極、及び対向電極の下方の層にある、マイクロ流体診断デバイス。

40

【0241】

図47Aは、図44Aに示されるように、複数の積層層からなるマイクロ流体診断デバイスの分解図を示し、マイクロ流体診断デバイスは、G i i - T h r uを実装した3スポットアレイ（3SA）マイクロ流体バイオセンサを含む。デバイスの最上層470は、マイクロ流体箔であり、中間層471は、接着剤を有するマイクロ流体箔であり、印刷又は成形されたマイクロ流体チャネル472を含み、最下層473は、接着剤を有するマイク

50

口流体箔である。G i i - T h r u センサ 4 7 4 は、3 スポットアレイ (3 S A) バイオセンサであり、コネクタ 4 7 5 を含む。図 4 7 B は、内部構造を示す俯瞰図である。G i i - T h r u センサ 4 7 3 は、より大きい柔軟性のために異なるバイオセンサ (例えば、8 S A) に置き換えることができる。

【0242】

図 4 8 B は、図 4 4 A に示されるように、印刷又は成形されたマイクロ流体カードからなるマイクロ流体診断デバイスの分解図を示し、マイクロ流体診断デバイスは、G i i - T h r u を実装した 3 スポットアレイ (3 S A) マイクロ流体バイオセンサを含む。このデバイスは、透明樹脂バンプコネクタ 4 8 1 と、上部箔 4 8 2 と、マイクロ流体チャネル 4 8 4 を有する透明樹脂成形マイクロ流体カード 4 8 3 と、接着剤を有するマイクロ流体箔で作られたウェルユニット 4 8 5 と、G i i - T h r u センサ 4 8 6 と、を含む。ここでも、G i i - T h r u センサ 4 8 6 を、より大きい柔軟性のために異なるバイオセンサ (例えば、8 S A) に置き換えることができ、成形されたマイクロ流体カード 4 8 3 を、異なるアッセイプラットフォームを可能にするために、異なる設計のマイクロ流体特徴に置き換えることができる。図 4 5 B は、俯瞰側面図である。

10

【0243】

特徴 O 4 : 3 D 炭素発泡体構造 : G i i - T h r u のための G i i - S e n s : H I S L O C 製造プロセス

H I S L O C 製造プロセスを、次のようにまとめることができる :

1. ポリイミドフィルムの下面上に炭素層をスクリーン印刷する。
2. 銀接続部をスクリーン印刷する。
3. 銀 / 塩化銀参照電極をスクリーン印刷する (工程 3 及び 4 は、4 の後に 3 と並べ替えることができる)。
4. 誘電体をスクリーン印刷する。
5. デュアルレーザプロセスを使用して、ポリイミドフィルムに G i i 炭素発泡体センサ電極を作製する。

20

【0244】

詳細な製造プロセスフローを図 4 9 に示す。

以下のように一般化することができる :

ラボオンチップデバイスであって、

30

(i) 炭素前駆体フィルムと、

(i i) 炭素前駆体フィルムの表面上のスクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層と、

(i i i) スクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層上のスクリーン印刷された導電層と、

(i v) スクリーン印刷された参照電極と、

(v) コレクタ層上のスクリーン印刷された誘電体層と、

(v i) 少なくとも部分的に上記の特徴 A ~ K のいずれかに定義される方法によって、炭素前駆体フィルムから作られた炭素発泡体材料を含むセンサ電極と、を備えるサブアセンブリを含み、導電性ペースト又は導電性インク層を介して、炭素発泡体材料から導電層まで導電性経路が形成されている、ラボオンチップデバイス。

40

【0245】

グループ 4

特徴 P : スケーラブルな製造 : G - i i 3

G i i - 3 は、上述した G i i ベースの材料の全てのリールツーリール又はリールツーシート生産を伴うスケーラブルな製造工場である。重要な商業的利点は、G i i 3 の製造が特注機器を必要としないことであり、G i i 3 の製造は、デュアルレーザ炭素発泡体製造のための市販のコンピュータ制御されるレーザと、従来のスクリーン印刷及び乾燥技術と、を使用し、これらは周知であり、よく理解された製造工程及び機器であり、再現性及び信頼性につながる。

50

【0246】

図50は、全体的な製造プロセスの概略図であり、図51は、詳細なプロセスフローを示す。

【0247】

以下のように一般化することができる：

各々が炭素発泡体材料を含む、1つ以上の電極を含むデバイスを製造する方法であって、

方法が、炭素前駆体フィルムを、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を製造するために必要とされる一連の動作を通して連続的に巻き付けることを含む、方法。

10

【0248】

特徴Q：他の様々なGii用途

本明細書に記載されるGii炭素発泡体を、従来のグラフェン発泡体が好適であると考えられてきた多くの用途を含む、多種多様な用途で 사용할 ことができる。

【0249】

以下のように一般化することができる：

少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含むデバイスであって、デバイスが、以下のタイプのデバイスのうちの1つである、デバイス：

- ・ホール効果センサ：炭素発泡体は、磁場への応答を示す。

20

- ・例えば、ロボット用の触覚センサ、ロボットタッチセンシングアプリケーションで使用するための piezo 抵抗式圧力センサの活性層として、構造内及び構造上にポリジメチルシロキサン (PDMS) が埋め込まれた Gii 炭素発泡体を使用するプロトタイプセンサが示されており、炭素発泡体のいくつかの層は、0～50 kPa 超の範囲にわたって 0.0418 mV / kPa の感度で圧力に対する感度を呈することができる。DOI: 10.4028 / roy94hj. 及び DOI: 1109 / CDE52135. 2021. 9455738 を参照。これらの内容は、許容される最大限の範囲を参照することによって組み込まれる。

- ・感染症センサ。

- ・Gii炭素発泡体がインターロイキン10阻害検出のためのピレンカルボン酸 (PCA) による π - π 非共有結合官能化を受ける、バイオセンサ。DOI: 10.1016 / j.bios. 2022. 114954 を参照、この内容は、許容される最大限の範囲を参照することによって組み込まれる。

30

- ・化学センサの常時モニタリング。

- ・グルコースモニタリングセンサ：電気化学的グルコースモニタリングのための可逆的ポリマー置換センサ機構が示されており、グルコースのためのピレン誘導体化ボロン酸化学受容体が、ポリノルジヒドログアイアレチン酸と競合的に結合する炭素発泡体電極に吸着される。DOI: 10.1039 / D1AN01991K を参照、この内容は、許容される最大限の範囲を参照することによって組み込まれる。

- ・乳酸センサ：合成有機受容体分子は、表面酸化還元ポリマー標識置換を使用して、競合分析物結合における官能性及び選択性を提供するために、炭素発泡体に結合したボロン酸に基づいて用いられる。DOI: 10.1016 / j.snb2022. 133089 を参照、この内容は、許容される最大限の範囲を参照することによって組み込まれる。

40

- ・過酸化水素及び酸素検出などのガス検出センサ、固有微孔性 (PIM-1) の pH7 ナノ粒子ポリマーのリン酸緩衝液に浸した Gii 炭素発泡体を使用する酸素検出。DOI: 10.1016 / j.elec om. 2022. 107394 を参照、この内容は、許容される最大限の範囲を参照することによって組み込まれる。

- ・光学検出器。

- ・自己充電式ハイブリッド発電デバイス。

- ・有用な化学物質へのグリーンガス変換。

50

- ・燃料電池、例えば水素燃料電池。
- ・ガス透過性フィルタを含むフィルタ。
- ・加熱デバイス。

【0250】

特徴R：非グラフェン炭素材料発泡体

従来のグラフェン発泡体は、走査型電子顕微鏡下では、サイズが典型的には500 μmである、大きく開いた環状構造を有するよう見える。デュアルレーザプロセスを使用して生じさせた炭素発泡体は、非常に異なって見え、図52～図57Aは、このGii炭素発泡体のSEM画像である。

【0251】

図57Bは、炭素ナノオニオンのSEMであり、「Raman spectroscopy of polyhedral carbon nano-onions」、DOI：10.1007/s00339-015-9315-9及び更に「Carbon nano-onions：unique carbon nano-structures with fascinating properties and their potential applications」。DOI：10.1016/j.ica.2017.07.021.を参照されたい。Gii炭素発泡体との類似点は明らかである。

【0252】

先に述べたように、グラフェン発泡体は、いくつかの特性を有しており、グラフェン発泡体は、疎水性であり、濡れ性が低い。典型的なグラフェン発泡体のラマン分析は、以下のシグネチャを明らかにする：Dピークの不在、2DピークがGピークよりも高い、ピークD：ピークG比がゼロに近い。しかし、デュアルレーザプロセスを使用して生じさせた炭素発泡体は、これらの特徴のいずれも共有せず、この炭素発泡体は20°未満の接触角を伴う親水性であり、この炭素発泡体はグラフェンの特徴的なラマンスペクトルシグネチャを欠いており、この炭素発泡体は顕著なDピークを示し、2DピークはGピークよりも顕著に小さく、ピークD：ピークG比は顕著にゼロを上回る。図58は、デュアルレーザプロセスを使用して作られた8つの炭素発泡体のシートのラマンシフトを示し、ラマンシグネチャの一貫性を示す。また、炭素発泡体材料は、顕著なDピークを示し、2Dピークは、Gピークよりも小さく、ピークD：ピークG比は、ゼロを上回る。先に述べたように、このラマンスペクトルは、炭素ナノオニオンと多くの共通点を有し、また、「Raman spectroscopy of polyhedral carbon nano-onions」、DOI：10.1007/s00339-015-9315-9.からの図18Cも参照されたい。Gii炭素発泡体のこの低電気抵抗炭素ナノオニオンバリアントを作製するために使用される特定のデュアルレーザパラメータが、以下の表5にある。

10

20

30

40

50

【表 5】

	第 1 のレーザ	第 2 のレーザ
レーザ加工機	S300	S300
レーザ波長(nm)	Flexx - IR 1064nm	CO2 10600nm
電力(ワット)	11	36
速度(mm/s)	810.11	188.15
PPI(1 インチ当たりのパルス)	該当なし	1000
周波数(Hz)	80000	該当なし
DPI(ドット/インチ)	1000	1000
オフセット(mm)	0	15
合格	1	1

10

表 5

【 0 2 5 3 】

以下のように一般化することができる：

少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られ、かつ接触角が 20 ° 未満の親水性の炭素発泡体材料。

20

【 0 2 5 4 】

少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られ、かつ顕著な D ピークを呈するラマンスペクトルを有する、炭素発泡体材料であって、2 D ピークは G ピークよりも小さく、ピーク D : ピーク G 比はゼロを上回る。

【 0 2 5 5 】

少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素ナノオニオン材料。

【 0 2 5 6 】

先述したデバイスのいずれか、例えば、センサ、圧力センサ、バイオセンサ、ホール効果センサ、スーパーキャパシタ、水素燃料電池、フィルタは、これらの材料の使用によって特徴付けられ得、したがって、以下に一般化することができることに留意されたい：少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られ、かつ接触角が 20 ° 未満の親水性である炭素発泡体材料を含む、デバイス。

30

【 0 2 5 7 】

少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られ、かつ顕著な D ピークを呈するラマンスペクトルを有する、炭素発泡体材料を含むデバイスであって、2 D ピークは G ピークよりも小さく、ピーク D : ピーク G 比はゼロを上回る。

【 0 2 5 8 】

少なくとも部分的に上記特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素ナノオニオン材料を含むデバイス。

40

【 0 2 5 9 】

付録 1 ヒドロゲル電解質を有するスーパーキャパシタの実装態様

付録 2 G i i - c a p + ヒドロゲル

付録 3 G i i C a p イオンゲル

付録 4 3 ヶ月間の G i i - S e n s (登録商標) アッセイ実現可能性の提案

付録 5 受容体がリンカーを介して 3 D 炭素発泡体材料に結合されているセンサ実装態様

付録 6 ベンチマーク実験条件：

付録 7 抗ヒトプロカルシトニン (c A b) の表面固定化の最適化

付録 1 ～ 7 は、G i i 炭素発泡体の具体的な実装態様について説明していることに留意さ

50

りたい。

付録 8 特徴及び任意選択の特徴の統合リスト

付録 1 ヒドロゲル電解質を有するスーパーキャパシタ実装態様

【0260】

〔背景技術〕

スーパーキャパシタは、電荷を蓄積するデバイスである。その構成及び機能の点で、スーパーキャパシタは、電解キャパシタと充電式電池との間にある。

【0261】

スーパーキャパシタの特性は、短い充電時間が必要とされるアプリケーションと、更には多数の充電／放電サイクルが使用されるアプリケーションと、では、充電式電池よりも優れている。電池と比較したスーパーキャパシタの欠点は、長期間にわたってエネルギーを貯蔵する能力がより低いことを含む。

【0262】

スーパーキャパシタの動作制限は、コンポーネントの材料特性によって課せられる。特に、スーパーキャパシタが動作することができる、すなわち、スーパーキャパシタを充電することができる最大電圧は、電解質及び／又は電極の安定性に依存する。キャパシタの最大電圧は、特に、キャパシタによって貯蔵されるエネルギーの量が電圧の二乗に比例するように、重要なパラメータである。有機電解質を有するスーパーキャパシタは、一般に、水性電解質を有するスーパーキャパシタよりも高い電圧を支持する。有機電解質を利用することによって、スーパーキャパシタ設計者は、2.5～2.7Vの作動範囲を有するデバイスを作ることができる。対照的に、水性電解質は、コスト削減及び毒性低減の理由からしばしば好ましいが、一般に、より低い作動電圧範囲を有するデバイスを作る。知られている対称型水性スーパーキャパシタは、一般的に、1.3～1.5Vよりも高い電圧を支持することができない。異なる材料の電極が使用される場合、この電圧制限は、1.8～2.0Vに達し得る。水性ベースのスーパーキャパシタの制限は、原則として1.23Vの電位差にさらされたときに発生する水の電解に起因する。しかしながら、実際には、過電位の影響を克服するために、電解が発生する前に大きな電位差が必要とされる。

【0263】

炭素に基づく電極は、その開発の初期からスーパーキャパシタに関連付けられてきた。当初、炭素は、表面積が大きい電極を製造する可能性を提供したため、電極材料として関心を集めた。電極表面におけるいわゆる二重層の重要性が認識されたのは、スーパーキャパシタデバイスの開発の後期になってからである。電極材料としての炭素の使用に関連するこの複雑でしばしば理解されていない現象は、スーパーキャパシタに関連付けられた高静電容量値の核心をなす。炭素系電極を含むスーパーキャパシタデバイスは、電極表面に二重層を伴うと考えられ、エネルギーは、静電的に貯蔵される。このようなスーパーキャパシタは、静電二重層キャパシタ、又はEDLCと称される。

【0264】

他のカテゴリのスーパーキャパシタが存在する。電気化学的擬似キャパシタは、金属酸化物電極又は導電性ポリマー電極を利用する。EDLCの静電電荷貯蔵機構とは対照的に、擬似キャパシタへの電荷蓄積は、主として電気化学的である。スーパーキャパシタの第3のタイプは、ハイブリッドキャパシタである。ハイブリッドキャパシタは、非対称電極を有する。一方の電極は、典型的には炭素であり、静電的電荷貯蔵特性を有し、他方の電極は、典型的には、リチウム含有材料又はリチウムドープ材料であり、主に電気化学的電荷貯蔵特性を呈する。

【0265】

従来、スーパーキャパシタは、1つが各電極に関連付けられた2つのキャパシタの直列接続と考えることができるものであり、そのようにモデル化される。各キャパシタは、電極と電解質との間の界面に位置付けられ、スーパーキャパシタ電極と、電解質中に存在する溶媒分子から形成された誘電体層（内部ヘルムホルツ平面と呼ばれる）と、電極上で充電するためのカウンターチャージとして電解質によって供給される電荷キャリアの層（外

10

20

30

40

50

部ヘルムホルツ平面と呼ばれる)と、から形成されている。各電極に容量システムを形成する電極、内部ヘルムホルツ平面及び外部ヘルムホルツ平面のこの三重構造は、二重層、又は電気二重層と称される。

【0266】

〔発明の概要〕

特徴の第1の態様は、2つの電極であって、各電極が本明細書に記載されるような炭素発泡体を含む(例えば、付録8の特徴A~Kを参照)、2つの電極と、イオンゲル又はヒドロゲル電解質と、活性領域で電極を包み込むイオンゲル又はヒドロゲル電解質と、を備える対称型スーパーキャパシタデバイスを提供する。

【0267】

上記の特徴の組み合わせによる対称型スーパーキャパシタデバイスが、強化された動作電圧ウィンドウを生成することを見出した。このデバイスを対称と称することは、電極が同じ材料を含み、同じ材料で構成され得ることを意味する。

【0268】

スーパーキャパシタの動作電圧ウィンドウ、又は動作のウィンドウは、そのようなデバイスの重要なパラメータであり、電解質の破壊電圧によって決定される。水性電解質ベースのスーパーキャパシタの場合、水の破壊は、一般に、動作電圧ウィンドウを制限する原因となる。

【0269】

本開示のデバイスで観測される予想外に大きい動作ウィンドウの理由は、詳細には理解されておらず、理論に何の制約もないが、例外的な特性が、炭素発泡体電極と電解質との組み合わせの結果であり、特に、これらの要素間の界面の結果であることは明らかである。

【0270】

本デバイスの大きい動作ウィンドウは、電気化学用語では、電極での予期せぬ大きい過電位と同等である。過電位は、その反応が起こるのに必要とされる特定の還元/酸化反応のための熱力学的酸化還元電位を超える電位差である。過電位は、一般に、理解されていない現象であり、それに多くの要因が寄与しているためである。例えば、過電位は、電極材料、電極モルフォロジー、及び電解質の性質に依存する。本特徴において、炭素発泡体電極によって電解質に提示される大きな表面積は、デバイスの性能において役割を果たす可能性が高いと考えられる。イオンが電解質のバルクから電極表面にどのように拡散するかということと、電極表面での電荷キャリアの関連付けられた枯渇と、は、過電位に影響を及ぼすことが知られている。これは、本デバイスにおいて役割を果たし得る。電解質中の電荷キャリアの拡散速度は、非水和イオンよりもサイズが大きい水和イオンの存在によって影響を受け得る。電荷キャリアと炭素発泡体電極のモルフォロジーとの間の相互作用から生じる過電位への影響もあり得る。イオンゲル又はヒドロゲルポリマーの存在が、電極表面への電荷キャリアの拡散にも、場合によっては立体的であり、かつ炭素発泡体モルフォロジーに関連する影響を及ぼすとも考えられている。

【0271】

ヒドロゲルは、液体成分が水であり、かつポリマー鎖のネットワークから形成され得るゲルである。誘電体がヒドロゲル電解質によって形成されたスーパーキャパシタは、水性電解質ベースのスーパーキャパシタに関連付けられた性能特性を有すると予想される。しかしながら、この期待に反して、本発明者らは、第1の態様によるスーパーキャパシタ、すなわち対称デバイス、の性能は、電極が同じ材料であり、これらの電極は、炭素発泡体を含み、ヒドロゲル電解質中に包み込まれ、水性ベースのデバイスの期待を上回ることを見出した。デバイスの動作電圧ウィンドウは、水性電解質ベースのデバイスと比較して予想外に強化される。動作のウィンドウは、有機溶媒ベースのスーパーキャパシタに似ている。

【0272】

ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリアクリレー

10

20

30

40

50

トナトリウム、アクリレートポリマー、及び親水性基が豊富なコポリマーは、ヒドロゲルで利用され得るポリマーの例である。フッ素化ヒドロゲルが使用され得る。ヒドロゲルとイオン電荷キャリアとの組み合わせは、本システムによって達成される驚くほど大きい動作ウィンドウを達成するのに役立つ。

【0273】

本開示のデバイスの電極は、基材上に位置し、電解質は、電極構造の少なくとも一部を封止する方法で電極の上に存在し、したがって、活性領域を形成する。スーパーキャパシタの活性領域は、電荷が蓄積される電解質及び電極を含むスーパーキャパシタの面積である。

【0274】

デバイスの電極は、インターディジット型の幾何学形状を有してもよく、すなわち、電極は、インターディジット型であってもよい。インターディジット型電極の幾何学形状は、スーパーキャパシタの静電容量を最大化するのに役立つ。インターディジット型電極の幾何学形状は、更に、セパレータのないデバイスを可能にする。スーパーキャパシタは、通常、電極間の短絡を防止するために、対向し合う電極間のセパレータを含む。セパレータの不在は、スーパーキャパシタデバイスの構築を容易にする。セパレータはまた、例えば、充電／放電速度の低下につながる充電フローを阻害することによって、デバイス性能に悪影響を及ぼし得る。セパレータの不在は、これらの負の性能効果を回避する。

【0275】

インターディジット型電極の幾何学形状は、対称デバイスによく適している。対向する電極の材料が、電極が同じ材料である場合とは異なる場合、インターディジット型電極の幾何学形状構造を構築することは明らかにより複雑である。電極が同じ材料である場合、電極を、1つの方法工程で、場合によってはその場で製造することができる。異なる電極材料が使用される場合、複数の製造工程が必要とされ、製造プロセスを大幅に複雑にする。

【0276】

セパレータの不在は、更に、セパレータがデバイス性能に及ぼし得る負の影響、例えば、充電／放電速度の低下につながる充電フローの阻害を除去する。

【0277】

ヒドロゲル電解質は、当該強化された動作電圧ウィンドウを生成するのに十分に高い電荷キャリアの濃度を含み得る。

【0278】

強化された動作電圧ウィンドウは、電荷キャリアの濃度に依存する可能性がある。

【0279】

電荷キャリアは、強化された動作電圧ウィンドウを支持する酸化還元電位を有し得る。

【0280】

電荷キャリアは、酸の水溶液によって、アルカリの水溶液によって、又は塩の水溶液によって提供されてもよい。使用され得る酸としては、硫酸が挙げられる。使用され得るアルカリとしては、水酸化カリウムが挙げられる。

【0281】

ヒドロゲル電解質は、ヒドロゲル及び塩の混合物を含み得る。電解質は、ヒドロゲル化ポリマーが例えばPVA又はPVPであり得る、ヒドロゲルから構成されてもよい。塩は、例えば、 NaClO_4 又は NaNO_3 又は $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ であり得る。塩のモル濃度は、例えば0.5M以上、例えば1M以上、例えば2M以上、例えば2.5M以上、例えば3M以上、例えば約5Mであり得る。塩のモル濃度は、例えば1M～10Mであり得、又は塩のモル濃度は、例えば、2.5M～7.5Mであり得る。

【0282】

使用され得る塩としては、ホスホニウム塩、過塩素酸塩、硝酸塩、及びヒ素酸塩が挙げられる。塩の例としては、硫酸ナトリウム、二硫酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸リチウム、過塩素酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、六フッ化

10

20

30

40

50

ヒ素酸リチウムが挙げられる。これらの塩の水溶液は、イオンキャリアを提供するために電解質中に使用され得る。

【0283】

電荷キャリアは、イオンであってもよい。電荷キャリアは、水和イオンであってもよい。

【0284】

水和イオンは、水性環境中のイオンである。極性水分子は、イオンの周りに配置され、イオンを中心とした水和球を形成する。本特徴で観察される驚くほど広い高められた動作電圧ウィンドウの背後にあるメカニズムの詳細はよく理解されておらず、発明者らは理論によって制約されることを望まない。それにもかかわらず、本デバイスの驚くべき有利な特性は、電極と誘電体材料との間の相乗効果の結果である。強化された性能は、当業者が電気分解が起こることを予想するであろう電圧条件下での水分解の欠如の表現である。電極と電解質との間の界面は、その性能の起点にあることが予想される。場合によっては水和している電荷キャリアのサイズと、電極に存在する細孔のサイズと、の間には、相乗的な相互作用がある可能性がある。ヒドロゲルは、ポリマー鎖のネットワークを含み、ヒドロゲルのこの鎖ネットワークはまた、水分子の分裂を引き起こす可能性のある電位差への水分子の曝露を制限する物理的（立体的）効果を有し得る。

10

【0285】

水和イオンのサイズの増加は、炭素発泡体電極の多孔質構造と組み合わせさせて、電極表面に近い拡散を妨げ、その結果、過電位が増加すると考えられる。

20

【0286】

対称型スーパーキャパシタデバイスの電極は、多孔質炭素発泡体を含み得る。任意選択で、電極は、追加の結合剤材料を含まなくてもよい。

【0287】

多孔質炭素発泡体電極は、電解質中の電荷キャリアと結合して過電位を増加させ、それによって、スーパーキャパシタの動作ウィンドウを向上させると考えられる。

【0288】

炭素発泡体は、互いに折り返されて平面シートではなく三次元構造を形成している、1つ以上の2D炭素シート（各シートは、sp²結合炭素の層である）からなる。炭素発泡体は、グラファイト又は多層2D炭素に見られる平面状炭素シートの通常のABスタッキングを欠いている。炭素発泡体材料は、典型的には、多孔質である。炭素発泡体は、高い表面積を有する。炭素発泡体の多孔性、及びその結果としての発泡体の表面積を、成長方法の様々なパラメータによって制御することができる。これは、デバイスの電極の多孔性を電極の製造プロセス中に制御することができるという利点を有する。

30

【0289】

炭素発泡体電極は、基材上であってもよい。炭素発泡体電極は、ポリイミド基材上であってもよい。ポリイミド基材は、ポリイミドであってもよい。基材は、スーパーキャパシタデバイスの基材を形成し得る。基材は、可撓性であるように十分に薄くてもよく、可撓性であるスーパーキャパシタデバイスがもたらされる。基材が、以下の材料：ポリイミド（例えば、ポリ（4,4'-オキシジフェニレン-ピロメリチミド）、別名ポリイミド）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリ（メタクリル酸メチル）（PMMA）（例えば、スプレーコーティングされたPMMA）、ポリウレタン（PU）、ポリエステル、ビニルポリマー、炭化ポリマー、フォトレジストポリマー、アルキド、尿素-ホルムアルデヒド、のうちの1つ以上を含む（例えば、から形成されている）ことが可能である。

40

【0290】

これらの基材材料を、上述したデュアルレーザプロセスを使用して炭素発泡体に変換される炭素源として利用することができる。この方法での炭素発泡体の生成を、ポリイミド基材（例えば）を放射、例えばレーザ放射で照射することによって達成することができる。これは、基材に直接取り付けられている非晶質非グラフェン物質の中間層を介して基材に間接的に化学的に固定されている炭素発泡体を生成し（本明細書の先述を参照）、堅牢

50

な構造をもたらす。したがって、電極は、基材の一部を炭素源として、すなわち、炭素発泡体を生成するための試薬として使用することによって、その場で生成される。構造は、堅牢であると同時に可撓性であることができる。可撓性デバイスは、多くの点で有利である。可撓性であるデバイスは、例えば、デバイスをロールアップすることによって、有利にパッケージ化され得る。可撓性であるデバイスを、例えば、湾曲した構造の表面に取り付けることもできる。

【0291】

基材は、実質的に平面状であってもよい。基材は、フィルム、例えば、薄膜であってもよい。基材は、 $5\mu\text{m}$ よりも大きい厚さを有してもよい。基材は、 $120\mu\text{m}$ 未満の厚さを有してもよい。基材は、 $5\mu\text{m}\sim 120\mu\text{m}$ の厚さを有してもよい。基材の厚さは、基材の表面全体にわたって実質的に均一であってもよい。基材は、可撓性であってもよい。基材は、柔軟であってもよい。

10

【0292】

基材は、第1の表面及び第2の表面を有するポリイミドテープ（例えば、ポリイミドテープ）であってもよい。

【0293】

電極は、動作電圧ウィンドウを最適化するように平衡した質量であってもよい。

【0294】

スーパーキャパシタを、直列につなぎ合わされた2つのキャパシタとみなすことができる。スーパーキャパシタの容量を最大化するには、2つの構成キャパシタの容量が等しいとよい。このことを、個々の電極の表面積を調整することによって操作することができ、したがって、溶媒和イオンの性質など、容量に寄与する他の要因を補償する。個々の電極を調整するこのプロセスは、質量平衡と呼ばれる。電極の質量平衡は、超伝導体デバイスの容量を最大化することができ、かつスーパーキャパシタの寿命を延ばすことができるという利点を有する。

20

【0295】

第2の態様では、第1の態様による対称型スーパーキャパシタデバイスを製造する方法であって、

電極が、基材上に形成され、

電荷キャリア及びヒドロゲルを含む電解質前駆体が、電極に適用され、

電解質が、前駆体から形成され、電極を活性領域中の電解質に埋め込ませる、方法。

30

【0296】

炭素発泡体の電極は、基材の一部を炭素発泡体に変換することによって（当該基材が炭素源であるか、又は炭素源を含む場合）、又は物理蒸着（PVD）、化学蒸着（CVD）、分子ビームエピタキシー（MBE）、スパッタリング、レーザ誘起成長、パルスレーザ堆積、カソードアーク堆積、スピンコーティング、ディップコーティング、又はゾルゲル法などの、化学的又は物理的堆積法を使用することによって作られ得る。このようにして、電極は、その場で基材上に生成される。

【0297】

電解質前駆体は、電荷キャリアの水溶液を調製し、かつこの水溶液をヒドロゲルと混合することによって調製され得る。電極は、レーザ放射を使用して形成され得る。

40

【0298】

電解質前駆体を調製するとき、電解質中の塩の沈殿又は結晶化が望ましくないことに留意すべきである。電解質からの塩又は任意の固体の沈殿は、デバイスのひび割れ、デバイスの他の欠陥、又はデバイスの性能の欠陥につながる可能性がある。これにより、塩溶液の濃度に上限が設けられる。過飽和塩溶液の使用を避けることが有利であり得る。正確な濃度上限は、存在する化学物質の詳細に依存し得る。過塩素酸ナトリウムについて、本発明者らは、 5M の濃度が、塩の沈殿又は結晶化を回避する電解質を生成し、また、他の特徴と組み合わせて、個々の成分の考慮から予想されるものを超える動作ウィンドウを有するスーパーキャパシタデバイスを与えることを見出した。電解質は、 4M よりも大きい濃

50

度を有する塩溶液を含んでもよい。電解質は、3 Mよりも大きい、又は2 Mよりも大きい、又は1 Mよりも大きい、又は0.5 Mよりも大きい濃度を有する塩溶液を含み得る。

【0299】

より高い濃度では、塩が電解質ゲルから容易に沈殿することが観察され、実行可能なデバイスには速すぎた。この沈殿は、水の蒸発によって引き起こされ得る。加水分解による水分損失は、別の原因である可能性がある。いずれの場合でも、本発明者らは、最大16.5 Mの過塩素酸ナトリウムの濃度を使用して電解質ゲルを形成することができるが、沈殿の問題は、10 Mを上回る全ての濃度で観察されることを見出した。

【0300】

ヒドロゲル電解質を製造する場合、塩の高モル溶液を使用してもよい。

10

【0301】

より低濃度の塩溶液は、一般に、コスト上の理由から有利である。

【0302】

炭素発泡体層は、10 μm ~ 100 μm の厚さであってもよい。これにより、デバイスの可撓性が促進される。デバイスは、よりコンパクトになるようにロールアップされてもよい。

【0303】

100 μm と1000 μm との間のギャップは、電極を互いに分離し得る。デバイスの容量は、電極間のギャップに依存しており、その結果、このギャップの調節は、蓄積され得る電荷の量に影響を与える。

20

【0304】

本デバイスの動作ウィンドウは、1.5 Vよりも大きくてもよく、又は2 Vよりも大きくてもよく、又は2.5 Vよりも大きくてもよい。

【0305】

システムの任意の1つの態様の任意選択の好ましい特徴は、システムの任意の他の態様の特徴であり得る。

【0306】

付録1 図面の説明

以下の図面を参照する：

図59は、25 mV / 秒で測定された正電圧の炭素発泡体サイクリックボルタモグラムの提示する。

30

図60は、25 mV / 秒で測定された負電圧の炭素発泡体サイクリックボルタモグラムの提示する。

図61は、正電圧ウィンドウについて0.5 mA / cm^2 で測定された炭素発泡体ガルバノスタティック充放電 (GCD) 曲線を提示する。

図62は、負電圧ウィンドウについて0.5 mA / cm^2 で測定された炭素発泡体ガルバノスタティック充放電 (GCD) 曲線を提示する。

図63は、5つの2電極デバイスから得られた炭素発泡体ガルバノスタティック充放電 (GCD) データを提示する。

図64は、高 (左) 及び低 (右) 走査速度で5つの異なる2電極デバイスから記録された炭素発泡体サイクリックボルタモグラムの提示する。

40

図65は、以下のヒドロゲル電解質の性質によって異なる、5つの追加のシステムについての炭素発泡体サイクリックボルタモグラムデータを提示する：(a) 3 MのNaClO₄及びPVA、(b) 1 MのNaClO₄及びPVA、(c) 2.5 MのNaNO₃及びPVA、(d) 3 MのMg(ClO₄)₂及びPVA、並びに(e) 5 MのNaClO₄及びPVP。

【0307】

付録1 詳細な説明

2電極スーパーキャパシタ

図26に示されるように、この特徴による典型的な炭素発泡体スーパーキャパシタデバ

50

イスは、インターディジット型炭素発泡体電極を有する。再キャップするために、ポリイミド基材は、この例では炭素発泡体で構成され、インターディジット型の幾何学形状に配置され、インターディジット型電極構造を形成するスーパーキャパシタ電極を支持する。銀集電体は、対向する各電極を電氣的に統一するのに役立つデバイスの各側面を下に走る。インターディジット型電極構造の非基材側は、ヒドロゲルで包み込まれている。ヒドロゲルを含有するためにポリイミド蓋を追加するか、又はデバイスを好適な様態で別様にパッケージすることが可能である。

【0308】

先に説明したように、炭素発泡体電極は、ポリイミド基材上に形成されてもよい。炭素源を提供する基材である好適な基材、この例ではポリイミド基材、をレーザビームに曝露することによって、炭素発泡体が基材上に作製される。このようにして生成された炭素発泡体は、基材から成長し、基材に間接的に粘着される。基材と、このようにしてその場で形成された炭素発泡体電極と、は、1つの本体を形成する。

【0309】

炭素発泡体電極は、周囲条件下で赤外線CO₂レーザを使用して生成された。基材は、公称厚さ127ミクロンの市販のポリイミドフィルムであった。1つの例は、各電極について11個の平行な炭素発泡体のストリップを有する。この数値を、明確に変えることができる。正極用の炭素発泡体ストリップは、第2の電極用の炭素発泡体ストリップからオフセットし、したがって、インターディジット型構造を形成している。

【0310】

電極寸法は、表6に示されるとおりである：

【表6】

質量平衡比率	1.18
正半セル「電極フィンガー」	
長さ(cm)	0.4
幅(cm)	0.0472
厚さ(cm)	0.005
フィンガーの数	11
露出総面積(cm ²)	0.20768
負半セル「電極フィンガー」	
長さ(cm)	0.4
幅(cm)	0.04
厚さ(cm)	0.005
フィンガーの数	11
露出総面積(cm ²)	0.176
フィンガー間の距離(cm)	0.04
総活性電極表面積(cm ²)	0.38368
総活性電極体積(cm ³)	0.0019184

表6

10

20

30

40

50

【0311】

3 電極デバイス

2 電極スーパーキャパシタデバイスに加えて、参照電極を更に含む 3 電極試験デバイスも製作されている。3 電極デバイスは、作用電極、対向電極、及び Ag / AgCl 参照電極を備える。作用電極及び対向電極の各々は、先述したように、ポリイミド基材のデュアルレーザ照明によってこの特定の実施形態で生成された炭素発泡体から作られている。このデバイスを使用して、 NaClO_4 ヒドロゲル電解質が安定している電圧範囲を判定する。3 電極デバイスを、いずれの測定が実施される前にも、加工後少なくとも 1 時間安定させたままにした。

【0312】

ヒドロゲル電解質の調製

開示される 2 電極デバイス及び 3 電極デバイスの各々は、過塩素酸ナトリウムの 5 M 溶液に基づいており、電解質は、ここに記載される様態で調製された。過塩素酸ナトリウムの 5 M 溶液は、過塩素酸ナトリウム (Sigma-Aldrich 由来の純度 98%) を脱イオン水 (使用量: 3.061 g の NaClO_4 を 5 mL の脱イオン H_2O) に溶解することによって調製された。次いで、ポリビニルアルコール (PVA、99% 加水分解、Sigma-Aldrich) を添加しながら、過塩素酸ナトリウム溶液が、120°C のホットプレート上の磁気攪拌器で攪拌された。10 mL の溶液ごとに、1.5 g の PVA が溶解された。過塩素酸ナトリウム溶液及び PVA の混合物が、ホットプレートから除去され、冷まされた。それにより、混合物は、白色の不透明なゲル状溶液を形成する。次いで、ゲル溶液が、液化して透明になるまで 120°C に加熱される。次いで、それをグラフェン電極上に堆積させる。電極表面上に堆積した後、液化ヒドロゲル電解質材料は、室温で約 5 分で固化する。電極上に堆積する電解質の量は、覆われる表面積に依存する。試験デバイスについて、150 μL の電解質が堆積された。

【0313】

3 電極デバイスからの実験結果

スーパーキャパシタから得られる性能は、最終的に電解質の安定性によって制限される。

【0314】

本システムにおける電解質の安定性を試験するために、いくつかの実験が、本明細書に記載される 3 電極デバイスを使用して実行された。微分パルスボルタンメトリ (DPV) は、最初に、サイクリックボルタンメトリ (CV) 及びガルバノスタティック充電放電 (GCD) 測定によって調査された電圧ウィンドウを選択するために使用された。

【0315】

i サイクリックボルタンメトリ

電解質の安定性を判定するために、サイクリックボルタンメトリック測定が実施された。標準的な 3 電極測定では、作用電極と参照電極との間の電位は、再度掃引される前に、開回路電位 (OCP; 公称 0 V) から所定の上限まで一定の速度で掃引された。この間、作用電極での電流応答が監視された。

【0316】

これらの測定の結果を図 59 及び図 60 に示す。図 59 は、電圧が OCP から正の方向に走査された結果を示す。

【0317】

結果の上位セットは、最大電位 1 V、1.2 V、1.3 V、及び 1.4 V の 4 つのボルタモグラムを示す。結果の下位セットは、最大電位 1.6 V のボルタモグラムを追加的に含む。上限電圧が 1.2 V を超えて増加するにつれて、サイクリックボルタモグラムの形状は、あまり「四角形様」にならなくなる。終了走査電圧が大きくなるにつれてますます顕著になる尾部は、おそらく水の電解に起因する電解質の劣化を示す。これらのボルタモグラムは、電解質が +1.2 V まで安定であることを示す。

【0318】

図 60 は、同様の結果のセットを示しているが、負電圧について取られている。これらのデータは、電解質が -1.4 V まで安定であることを示唆している。

【0319】

総合すれば、図 59 及び図 60 のデータは、 2.6 V のデバイスの作動ウィンドウを与える。これは、水性電解質を使用することから予想されるものよりかなり高い。

【0320】

i i ガルバノスタティック充電放電 (GCD) データ

ガルバノスタティック充電放電 (GCD) 測定を実施して、充電時間及び放電時間からクーロン効率を判定した。これらの測定では、電流が対向電極と作用電極との間に印加され、作用電極の電圧応答 (参照電極を基準にして) が測定される。選択された電圧ウィンドウについて $2 \times 10^{-5}\text{ A}$ (0.5 mA/cm^2) の放電電流を使用して測定された GCD 曲線を、正電圧について図 61 に示す。 1.2 V を超える曲線のプラトーは、電解質の劣化を示す。選択された負電圧ウィンドウの GCD 曲線を図 62 に示す。

【0321】

-1.6 V 及び -1.8 V までの電圧ウィンドウには顕著なプラトーが見られ、電解質の劣化を示す。 -1.4 V の電圧ウィンドウは、三角形の GCD 曲線を有し、安定性を示す。

【0322】

3 電極系でのサイクリックボルタンメトリ測定及びガルバノスタティック充電放電測定の結果を以下の表にまとめる。

【0323】

最初の表である表 7 は、正電圧ウィンドウの平均クーロン効率、面積放電静電容量、及び放電エネルギーデータをまとめたものである。

【表 7】

EW	平均クーロン効率	stdev	平均放電面積静電容量	stdev	GCD からの放電エネルギー
[V]	[%]	[%]	[mF/cm ²]	[mF/cm ²]	[J]
1	93.9	0.91	1.59	5.66E-02	3.12E-05
1.1	91.7	1.32	1.69	6.23E-02	4.02E-05
1.2	87.8	1.30	1.82	7.53E-02	5.17E-05
1.4	54.9	7.04	2.95	3.56E-01	1.14E-04
1.6	25.3	2.71	9.60	1.32E+00	4.05E-04

表 7

【0324】

2 番目の表である表 8 は、負電圧ウィンドウの平均クーロン効率、面積放電静電容量、及び放電エネルギーデータをまとめたものである。

10

20

30

40

50

【表 8】

EW [V]	平均クーロン効率 [%]	Stdev	平均放電面積 静電容量 [mF/cm ²]	stdev	GCD からの放 電エネルギー[J]
-1	87.86	9.911	1.2970	0.311	2.65E-05
-1.2	87.98	7.354	1.5103	0.577	3.84E-05
-1.4	87.04	5.636	1.8482	1.012	5.72E-05
-1.6	82.21	5.419	3.1486	2.598	1.30E-04
-1.8	67.16	17.728	5.3844	4.637	2.88E-04

表 8

【 0 3 2 5 】

これらのまとめ表において、クーロン効率は、第 2 の G C D サイクルにおいて測定された、貯蔵されたエネルギーと送達されたエネルギーとの比率であり、m F / c m² の単位での面積静電容量は、以下の式によって計算され、

【数 1】

面積静電容量

$$\left[\frac{\text{mF}}{\text{cm}^2}\right] = \frac{2 * E_{(dis) \text{ 充電 [J]}}}{A_{\text{幾何学}} [\text{cm}^2] * (EW)^2 [\text{V}^2]} * 1000$$

放電エネルギーは、G C D 曲線の充放電部分の経時的な積分である。

【 0 3 2 6 】

G C D 曲線は、+ 1 . 2 V 及び − 1 . 4 V が現実的な正及び負の電圧限界であることを示す。

【 0 3 2 7 】

電圧限界及び面積容量のこれらの値は、質量平衡が以下の式に従って計算されることを可能にする：

【数 2】

$$\frac{m^+}{m^-} = \frac{C^- \Delta E^-}{C^+ \Delta E^+}$$

式中、m⁺ = 正極の質量、m[−] = 負極の質量、C⁺ = 正極の静電容量（F）、C[−] = 負極の静電容量（F）、Δ E⁺ = 正電圧ウィンドウ限界、Δ E[−] = 負電圧ウィンドウ限界。

【 0 3 2 8 】

2 電極デバイスからの実験結果ースーパーキャパシタ性能

0 . 2 5 m A / c m² ~ 3 0 m A / c m² の範囲の印加電流密度について、2 電極スーパーキャパシタデバイスのガルバノスタティック充電放電（G C D）データが収集された。図 6 3 は、5 つの異なるデバイス（C H 1 ~ C H 5）から得られた G C D 結果をプロットしている。2 . 6 V の電圧ウィンドウを利用してこれらのデータを収集する。より高い電流密度でより高い電解質安定性が観測される。2 電極スーパーキャパシタの更なる性能データを図 6 4 に提示し、0 . 0 1 V / 秒 ~ 5 V / 秒の走査速度での本実装態様に従った 5 つの異なるデバイス（デバイス # 1 ~ # 5）から記録されたサイクリックボルタモグラ

ムを示す。

【0329】

右側の列のサイクリックボルタモグラムは、低い走査速度（ 0.01 V/秒 、 0.025 V/秒 、 0.05 V/秒 、 0.075 V/秒 、 0.1 V/秒 、 0.25 V/秒 、及び 0.5 V/秒 ）で記録され、左側の列のサイクリックボルタモグラムは、高い走査速度（ 0.75 V/秒 、 1 V/秒 、 2 V/秒 、 3 V/秒 、 4 V/秒 、及び 5 V/秒 ）で記録された。これらのデータに示される傾向は、より高い走査速度でより高い電解質安定性にある。図64に示されるサイクリックボルタモグラムの各セットにおいて、より速い走査電圧は、電圧を上昇させることと電圧を下降させることとの間の電流応答のより大きな差をもたらす。

10

【0330】

の上記開示されたデバイスに加えて、デバイスが、同様の方法であるが、（a） 3 M の NaClO_4 及びPVA、（b） 1 M の NaClO_4 及びPVA、（c） 2.5 M の NaNO_3 及びPVA、（d） 3 M の $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 及びPVA、並びに（e） 5 M の NaClO_4 及びPVPを含むヒドロゲル電解質を用いて構築された。

【0331】

これらの追加のデバイス上のサイクリックボルタメトリック測定値を図[.]10に示す。各電解質について、サイクリックボルタモグラムが、 $0\text{ V}\sim 0.7\text{ V}$ 、 $0\text{ V}\sim 0.8\text{ V}$ 、 $0\text{ V}\sim 0.9\text{ V}$ 、 $0\text{ V}\sim 1.0\text{ V}$ 、 $0\text{ V}\sim 1.2\text{ V}$ 、 $0\text{ V}\sim 1.3\text{ V}$ 、及び $0\text{ V}\sim 1.4\text{ V}$ の間で実行された。同様に、各電解質について、サイクリックボルタモグラムが、 $0\text{ V}\sim -0.7\text{ V}$ 、 $0\text{ V}\sim -0.8\text{ V}$ 、 $0\text{ V}\sim -0.9\text{ V}$ 、 $0\text{ V}\sim -1.0\text{ V}$ 、 $0\text{ V}\sim -1.2\text{ V}$ 、 $0\text{ V}\sim -1.3\text{ V}$ 、及び $0\text{ V}\sim -1.4\text{ V}$ の間で実行された。これらのデータを図65に示す。

20

【0332】

データは、各デバイスにおいて、電解質が、（d） 3 M の $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 及びPVA、並びに（e） 5 M の NaClO_4 及びPVPの各々について、 -1.4 V 及び $+1.1\text{ V}$ の限界、及び $+1.2\text{ V}$ の限界まで安定であることを示す。

【0333】

更なる変形及び修正が、本開示の範囲内で行われてもよい。

【0334】

30

付録1 概念

1. 対称型スーパーキャパシタデバイスであって、
- 2つの電極であって、各電極が、炭素発泡体材料を含む、2つの電極と、電極を活性領域に包み込むヒドロゲル電解質と、を含む、対称型スーパーキャパシタデバイス。
2. 当該ヒドロゲル電解質が、ヒドロゲルと塩との混合物を含む、概念1に記載の対称型スーパーキャパシタデバイス。
3. イオン電荷キャリアを含む、概念1又は概念2に記載の対称型スーパーキャパシタデバイス。
4. イオン電荷担体が、水和している、概念3に記載の対称型スーパーキャパシタデバイス。
5. 当該電極が、炭素発泡体を含む、先行概念のいずれか1つに記載の対称型スーパーキャパシタデバイス。
6. 当該電極が、炭素発泡体材料を含む、先行概念のいずれか1つに記載の対称型スーパーキャパシタデバイス。
7. 炭素発泡体材料が、基材上に形成されている、概念1、5、及び6のいずれか1つに記載の対称型スーパーキャパシタデバイス。
8. 基材が、ポリイミド基材である、概念7に記載の対称型スーパーキャパシタデバイス。
9. 基材が、デバイスの基材を形成している、概念7又は概念8に記載の対称型スーパー

40

50

キャパシタデバイス。

10．対称型スーパーキャパシタデバイスが、可撓性である、先行概念のいずれか1つに記載の対称型スーパーキャパシタデバイス。

11．概念1～10のいずれか1つに記載の対称型スーパーキャパシタデバイスを製造する方法であって、

電極が、基材上に形成され、

電荷キャリア及びヒドロゲルを含む電解質前駆体が、電極に適用され、

電解質が、前駆体から形成され、電極を活性領域中の電解質に埋め込ませる、方法。

12．電荷キャリアの水溶液を調製し、かつこの水溶液をヒドロゲルと混合することによって、電解質前駆体が調製される、概念11に記載の対称型スーパーキャパシタデバイスを製造する方法。

13．電極がその場で形成される、概念11又は概念12に記載の対称型スーパーキャパシタデバイスを製造する方法。

14．当該基材にレーザ放射を照射することによって、電極が形成される、概念11～13のいずれか1つに記載の対称型スーパーキャパシタデバイスを製造する方法。

【0335】

付録2：G i i - C a p + ヒドロゲル

この付録2のセクションでは、G i i 炭素発泡体が擬似容量性材料を上に堆積することができ、単一電極材料としてのG i i 炭素発泡体と比較して大幅に増強された静電容量をもたらす、理想的な基材としてのG i i 炭素発泡体の有効性を例証する。コンテキストのために、これらの炭素発泡体のみのデバイスは、 $0.25 \sim 0.4 \text{ mF} / \text{cm}^2$ 領域における全セルの特定の静電容量を示す。

【0336】

サンプル調製

擬似容量性材料の層を上にキャストするために、A7サイズのG i i - C a p が電着された。v4及びv5の両方の設計は、電着に好適であり、同様の性能をもたらす。v4サンプルの結果を、この文書に詳述する。

【0337】

6つのG i i - C a p デバイス（2行、3列）を含むシートが最初に半分に切断され、2つの3デバイスハーフシートが得られた。2枚のハーフシートが、自社製の治具に取り付けられ、電着タンクであるM i n i P l a n t 3内に配置された。サンプルが、最初にM n O x で堆積され、脱イオン水で洗浄され、続いてF e x O y を堆積された。F e x O y 堆積後、再度リンスされ、 40°C の空气中で少なくとも2時間乾燥させた。

【0338】

堆積の詳細は、以下のとおりである。酸化マンガン前駆体溶液は、酢酸マンガン四水和物（ 40 mM ）及び界面活性剤（T w e e n 20、 0.1 重量%）の混合物を含有していた。堆積は、定電流パルスによって実施された。オン時間は 0.5 秒、オフ時間は 2 秒であった。印加されたオン電流は、 744 mA （電極の公称幾何学面積に基づく $19.14 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ）であった。オフ電流は 0 mA 、すなわち開回路であった。M n O x が合計 390 サイクル（1電極当たり $3.7 \text{ C} / \text{cm}^2$ ）で堆積された。F e x O y 前駆体溶液は、 40 mM のF e - T E A 錯体（T E A はトリエタノールアミン）からなっていた。F e x O y 前駆体溶液は、F e C l 3、T E A、N a O H を含有していた。堆積はまた、定電流パルスによって実施された。オン時間は 1 秒、オフ時間は 2 秒であった。オン電流は、 233 mA （ $6 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ）であり、オフ電流は、 0 mA に設定された。堆積は、 $1,000$ サイクル実施され、1電極当たり $6 \text{ C} / \text{cm}^2$ をもたらした。

【0339】

堆積が完了し、サンプルが乾燥された後、サンプルは、個々のデバイスにシンギュレートされた。スクリーン印刷されたA g / A g C l インク（試験中に個々の電極電位を監視するために使用される）を含む準参照電極（R E）が、作動エリアの外側のデバイスの縁部のうちの1つに沿って固定された。次いで、電解質がデバイスの作動エリアに適用され

10

20

30

40

50

、RE上に拡張された。使用された電解質は、塩としての NaClO_4 、ゲル化剤としてのPVA（ポリビニルアルコール）を含有する水性ヒドロゲルであった。ヒドロゲルのストックバッチは、199.5gの NaClO_4 一水和物、256.9mlの脱イオン水、及び42.4gのPVAを含有する。混合物は、室温で固体であり、水の沸点に近い温度で液体になる。ヒドロゲルを分注するために、ヒドロゲルを94℃に加熱して液化させた。液体電解質が、活性領域及びRE上にピペットすることによって分注された（典型的には1デバイス当たり3～4ml）。次いで、サンプル上のヒドロゲルを冷却させ、約10分後に再凝固させた。固化後、過度の電解質蒸発が、ポリイミドフィルムをデバイス上に適用することによって防止された。蓋が適用されると、デバイスは、試験の準備が整った【0340】

10

電気化学試験パラメータ

生物学的VMP-3ポテンシオスタット／ガルバノスタットを使用して、サンプルが電気化学的に試験された。サンプルは、最初の性能特性評価を受け、続いて500回の充放電サイクル（コンディショニングプロトコル）を受け、最終特性評価で完了した。報告された公称値は、第2の特性評価工程で得られたものである。コンディショニングプロトコルを適用して、サンプルをより安定した一貫した性能にした。

【0341】

試験中、電圧は、セルレベル（正極と負極との間の絶対差）で制御され、最小値は0V、最大値は2Vであった。各電極と共通REとの間の電位差も測定され、個々の電極性能メトリックの計算を可能にした。

20

【0342】

2つの特性評価工程は、Ragone試験として知られている。2つの特性評価工程は、同一であり、以下で構成されていた：

a) サイクリックボルタンメトリ（CV）。使用される3つの走査速度：50、100、及び250mV／秒。走査速度ごとに5サイクルが適用された。

b) ガルバノスタティック充放電（GCD）。7つの電流密度が試験された：1、2、5、5、7.5、10、20、及び30mA／cm²（総デバイス幾何学面積＝12.96cm²に基づく）。各電流密度で5サイクルが実施された。

c) 電気化学インピーダンス分光法（EIS）。1VのDC印加電圧と及び10mVのAC信号を使用して電圧が制御される。1MHz～10mHzの領域で測定される。

30

コンディショニング工程は、10mA／cm²で500回のGCDを実施することによって達成された。

公称静電容量値は、5mA／cm²でコンディショニングした後のGCDから計算した。ESR（等価直列抵抗）が、GCDにおける放電半サイクルの開始時の電圧降下から計算された。報告されたESR値も、5mA／cm²での最終のGCDからのものである。ESRを、EISから得られるナイキスト線図から計算することもできる。得られた結果はほぼ同じである。

【0343】

結果及び結論

合計48台のデバイスの平均が考慮された。バッチ3258及び3259からのサンプルが用いられた。典型的なCV曲線を図66に示す。全セル応答（左パネル）は、準矩形の形状を示し、貯蔵メカニズムが純粋に容量性ではないことを示している。MnO_x及びFe_xO_yの両方が酸化還元活性材料であるため、このことは予想される。デバイスの静電容量の大部分は、領域0～0.5Vの全セル曲線の小さなエンベロープによって見られるように、0.5Vを上回るセル電圧に集中している。低いセル電圧でのこのより小さい静電容量の説明は、図66の右パネルに示される半セル曲線に見ることができる。このグラフから、MnO_xは正極として機能する一方、Fe_xO_yは負極であることがわかる。MnO_xは、そのCV（グレートレース）の大部分が矩形の形状によって示されるように、ほぼ理想的な擬似容量性材料である。

40

【0344】

50

一方、 Fe x O y 電極は、電位に関してより非対称な応答を示す。その静電容量の大部分は、 Ag / AgCl に対して 0 V 未満の電位に集中している。 Ag / AgCl に対して 0 V よりも大きい電位では、 Fe x O y は、これらの電位での青色トレースの小さいエンベロップによって見られるように、ほとんど静電容量を表示していない。したがって、この非対称の Fe x O y 応答は、全セルで得られた低電圧でのより小さい静電容量を説明する。

【0345】

図 66 は、 $100 \text{ mV} / \text{秒}$ で得られた、サンプル 3258-1#4 からのポストコンディショニング CV 曲線を示す。左パネルは、全セル CV を示す一方、右パネルは、全セル測定中に得られた半セル曲線を表示している。

【0346】

静電容量計算は、 GCD 曲線がより正確な値を提供するため、 GCD 曲線を使用して行われた。コンディショニング後の典型的な GCD 曲線を図 67 に示し、全セル測定値及び半セル測定値の両方が表示されている。デバイスは、準三角形の曲線を有して良好な静電容量応答を示す。全セルは、最大電圧から約 0.5 V までの線形放電を呈し、 MnOx 及び Fe x O y の擬似静電容量によって可能になるほぼ理想的な容量性挙動を示している。 CV 曲線に見られるように、 Fe x O y は、 0.5 V 未満のセル電圧でのより速い放電を説明する、電位関係に対して非対称の静電容量を示す。

【0347】

図 67 は、 $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で得られた、サンプル 3258-1#4 からのポストコンディショニング GCD 曲線を示す。全セル及び対応する半セル応答が、上のライン、中央のライン、及び下のラインにそれぞれ示されている。

【0348】

電位に関して異なる擬似容量性挙動に加えて、 MnOx 電極及び Fe x O y 電極はまた、異なるレベルの容量を示す。両方の電極は、デバイスで同じ幾何学面積を占めるが、 MnOx 電極は、デバイス内ではるかに小さい電気化学的ウィンドウを経験する（図 66 及び図 67 の最大電極電位と最小電極電位との間の差を参照）。 MnOx ウィンドウ（ $0.65 \pm 0.06 \text{ V}$ ）が小さい理由は、 Fe x O y （ $1.35 \pm 0.06 \text{ V}$ ウィンドウ）と比較してその比静電容量が大きいことである。本研究で評価したデバイスでは、コンディショニング後の MnOx 静電容量は $246.8 \pm 36.0 \text{ mF} / \text{cm}^2$ に達したが、 Fe x O y 電極の静電容量は $171.4 \pm 38.4 \text{ mF} / \text{cm}^2$ であった。したがって、これらの Gii-Cap+ デバイスは、電極寸法の観点からは対称であるが、電極組成及び電位分割の観点からは非対称である。

【0349】

全セルは、（電極と電解質カウンタイオンとの間の二重層によって形成される）実効的に直列の 2 つのキャパシタであることから、総セル静電容量は、単一の電極のものよりも低くなる。コンディショニング後の平均の全セル容量は、 $52.5 \pm 9.4 \text{ mF} / \text{cm}^2$ であった。公称容量を報告するために使用されるのと同じ電流密度（セルレベルで 64.8 mA 、 $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ）では、放電開始時の電圧降下から計算された ESR は、 $0.85 \pm 0.12 \Omega$ であった。

【0350】

図 68 に見られるように、 EIS 測定は、これらのデバイスの良好な静電容量応答を更に確認する。ナイキスト線図からは、曲線が y 軸と交差する点を特定することによって ESR を推定することが可能である。図 68 に示されるサンプルの場合、 EIS から計算された ESR は、 0.78Ω であり、同じサンプルについて GCD から計算された 0.73Ω とよく一致した。ボード線図は、種々の周波数でのデバイスの挙動に関する情報を提供する。例えば、 $100 \sim 10000 \text{ Hz}$ の高周波数では、デバイスは、 0° の位相角で、本質的に抵抗器のように機能する。周波数が低下するにつれ、位相角が増加し、より大きい静電容量寄与を示す（理想的なキャパシタは -90° の位相角を有する）。位相角が 45° マークを超えると、デバイスは、本質的に大部分が容量性であるとみなされる。した

10

20

30

40

50

がって、 45° 位相シフトが生じる時間を、デバイスの特徴的な時定数とみなすことができる。本研究のサンプルについて、平均の時定数は、 4.48 ± 1.18 秒であった。この時定数を、有効な容量性応答のためのサイクル時間閾値として理解することができる。時定数を下回るサイクル時間では、デバイスは、十分に動作しない。

【0351】

図68は、1VのDC（全セル）でポテンシオスタティックEISから得られた、サンプル3258-1#4からのポストコンディショニングナイキスト（左）線図及びボード（右）線図を示す。左パネルの挿入は、高周波数応答の拡大図を示す。

【0352】

Giiを唯一の電極材料として利用するデバイスは、 $0.25 \sim 0.4 \text{ mF/cm}^2$ の比静電容量を示すことを考慮して、擬似静電容量性材料の追加は、これらのGiiキャップのエネルギー貯蔵容量を100倍以上増加させた。更に、これらの金属酸化物の添加は、これらのデバイスのESRを著しく増加させず、高電力用途におけるそれらの有用性を維持する。電着プロセスは制御可能であり、必要に応じて、より少ない堆積材料、したがってより少ない総静電容量を有するセルの作製を可能にする。得られたデバイスは、本質的に非対称であり、 MnO_x が一次正極、 Fe_xO_y が負の対応物である。

【0353】

付録3 GiiCapイオンゲル

目標：室温の熔融塩1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（EMIMBF₄）と、GiiCap（登録商標）A7デバイスと併せてイオンゲルとして知られるフュームドシリカを「低い」湿度及び「空気のない」アルゴン雰囲気環境で含む、電解質製剤の比静電容量及び電気化学的に安定したウィンドウ（ESW）を例証する。

【0354】

実験条件：

全ての電気化学試験は、試験中に個々の電極電位を監視するためにスクリーン印刷されたAgClリンクを含む「作用」電極と「対向」電極面積比が1：2の規則的なインターディジット型A7デバイスを製造した「3電極」設定の下で行われた。

【0355】

電解質イオンゲルが調製され、空気のない環境で保管された。

【0356】

試験のためにA7デバイス上に適用する前に、イオンゲルが 90°C に加熱され、その後、薄くて一貫した層を「ドクターブレード」することによってA7上に分注された。デバイスが試験及び接続に準備が整う前に、電解質を冷却させた。

空気のないデバイスの場合、試験は、電解質が貯蔵及び分注され、デバイスが以下の電気化学試験装置に接続された同じ空気のない環境で実施された：生物学的VMP-3ポテンシオスタット。

【0357】

低湿度環境では、デバイスが20%の相対湿度に設定された湿度制御チャンバに移され、封止されて機器に接続された。

【0358】

各湿度について、整った電解質の公称文献値に近い最大電極電位（ E_{max} ）の範囲（ボルト（V））が試験された。それらは、以下であった：

正： 2.0 、 1.9 、 1.8 、 1.7 、 1.6 、 1.5

負： -2.0 、 -1.9 、 -1.8 、 -1.7 、 -1.6

【0359】

各湿度及び電極電位の組み合わせについて、 $N=8$ 個のサンプルがゼロから作られた。

【0360】

電気化学試験パラメータ：

標準的なプロトコルが使用され、試験ウィンドウは、 $0.0 - E_{\text{max}}$ V対OCVであった。OCVは、

10

20

30

40

50

0.25 V 対 AgCl / Q_{ref} として定量化された。

電気化学試験は、a) R_{agon}e 特性評価、b) 長期 (LT) サイクリング、c) R_{agon}e 特性評価 (post) の3つの段階に分けられた。

【0361】

LT サイクリングの前後両方のラゴーン特性評価は、以下を含んでいた：OCV、1時間、各々5サイクルで100、1000 mV / 秒でのサイクリックボルタンメトリ (CV)、各々10サイクルで5、10 mA / cm²でのガルバノスタティック充電放電 (GCD)、10 MHz ~ 0.01 Hz のポテンショ電気インピーダンス分光法 (PEIS)。LT サイクリングは、以下を含んでいた：5000 サイクルで750 mV / 秒の CV。

【0362】

電気化学的安定性の判定は、電極損傷及び電解質変色の視覚的死後分析、並びに LT サイクル期間にわたるクーロン効率変化の評価によるものであった。デバイス性能の判定は、5000 LT サイクル後の GCD による比静電容量から判定された。

【0363】

結論：

ESW は、サイクル数に対する LT CV サイクルのクーロン効率をプロットすることによって判定された。クーロン効率が5000 サイクルを通して一貫していた場合、サイクリング E_{max} は、所与の環境条件に対して安定していると判定されるようにした。この分析から、20% の相対湿度の空気では、イオンゲル A7 デバイスは、それぞれ、-1.6 及び +1.6 V の負及び正の電極電位で安定であることがわかった。空気のない環境では、負及び正の ESW は、それぞれ、-1.8 V 及び +1.7 V であると判定された。

【0364】

性能評価の面では、正ウィンドウでは、20% の相対湿度及び空気のないデバイスがそれぞれ 2.11 及び 1.60 mF / cm² の比静電容量を有していたことがわかった。20% 及び空気のない環境での負のウィンドウ比静電容量は、1.55 及び 2.11 mF / cm² であった。

【0365】

図 69、図 70、及び図 71 は、関連する結果である。

【0366】

図 72、図 73、及び図 74 は、更なる関連する結果である。

【0367】

付録 4 3ヶ月間の Giisens アッセイ実現可能性の提案

目的：

Giisens 3D 炭素発泡体アッセイシステムに重要な試薬を使用して、実現可能性の証明プロジェクトを提供する。

【0368】

フェーズ 1：表面不動化

目標：mAb (2) 表面不動化を最大化する。最も便利な表面化学を評価して、mAb を表面上に固定化する。

成果物：最大の表面被覆率及び選定した手順を裏付けるデータ。

【0369】

フェーズ 3：標的分析物検知範囲及び LOD

目標：電気化学イムノアッセイの手順及び結果。電気化学イムノアッセイ工程 (インキュベーション時間、濃度、体積) を確立し、最も感度の高い分析アッセイをもたらすパラメータを確立する。

【0370】

成果物：電気分析イムノアッセイの性能を裏付けるデータ。

【0371】

実験セクション

10

20

30

40

50

溶液組成物

表面化学

DMF中の10mMピレン酪酸

4mM EDC / 10mM SulfoNHS

PBS 0.1M pH7.2

読み取り

1mMのK₃Fe(CN)₆ + 0.02MのKCl中の1mMのK₄Fe(CN)₆

0.02MのPBS

【0372】

センサの変更手順

自発的な溶媒蒸発を可能にする前に、湿潤チャンバで2時間インキュベートしたセンサ表面上に10μLのPyrBuOOH

30分間15μLのEDC / NHS

1時間PBS中に10μLのA1又はC1 mAb

【0373】

電気化学技法

電気化学インピーダンス

印加電圧 = 0V

振幅 = 0.01VRMS

周波数範囲 - 5000 ~ 0.1Hz

【0374】

アッセイ手順

直接アッセイ：無標識：図75及び図76を参照されたい。

直接アッセイ：無標識及び無試薬 図77及び図78を参照されたい。

【0375】

較正プロット

・1ポイント当たりの反復数、n = 5（最小）個の異なる使い捨てセンサ（単一の読み取り、センサが配設されている）

・各較正プロットは、その後の日々に、及び異なるオペレータによって取得されたデータを含む（アッセイ間及びアッセイ内ばらつき）

【0376】

フェーズ1：表面化学

選定された表面化学は、表面固定化反応概略図を示す図79のスキームに従って、Pyr-COOH修飾グラフェン及び捕捉mAb（A1及びC1）のEDC / NHSコンジュゲーションであった。

【0377】

表面固定化mAb（A1及びC1）の濃度が、電気化学インピーダンス分光法を使用してスクリーニングされた。（実験セクションを参照）。図80（Gii-Sens（登録商標）表面上のmAb A1固定化）を参照されたい。挿入正規化信号）及び図81（Gii-Sens（登録商標）表面上のmAb C1固定化。挿入正規化信号）。

【0378】

A1及びC1の両方が、論理的な表面被覆傾向を示した。正規化された曲線に基づいて、A1は、わずかに大きい表面被覆率を示した。最適な被覆範囲は、15 ~ 250 μg / mLであるようにスクリーニングされた。その濃度範囲は、センサの最良の性能を提供するのに十分に推定された。

【0379】

フェーズ3：アッセイ及び標的分析物探索

Gii-Sens（登録商標）を感知電気化学プラットフォームとして使用するアッセイの可能性及び利益のより詳細な評価が、常に無標識アッセイ形式で実施された。

それと並行して、それはまた、実験セクションで説明されるように、インキュベーション

10

20

30

40

50

及び読み取り信号の両方に使用される溶液が単なる緩衝液であった、無試薬フォーマットを探索した。アッセイのダイナミックレンジは、その濃度範囲を拡張する可能性を見極めようとする高濃度でも探索された。

【0380】

上述した調査中に得られた興味深い結果及び一般的な時間制限に起因して、アッセイの感度は 10 pg/mL まで探索され、 1000 ng/mL までの高濃度範囲を探索することを目的とした。

【0381】

無償式アッセイ探索

前述したような無標識アッセイは、二次抗体を必要としないが、特定の電気化学的読み取り溶液を使用するアッセイで構成されていた。この調査中、その電気化学溶液もキャリア溶液として使用されたため、洗浄工程又は他のアッセイの面倒なことの必要性が排除された。

【0382】

探索された第1の濃度範囲は、A1及びC1修飾センサの両方について、 10 ng/mL ～ 10 pg/mL であった。N1抗原の変化する濃度に対するA1（上）及びC1（下）センサの無標識用量反応曲線を示す図82を参照されたい。全ての場合についての、 $60\text{ }\mu\text{g/mL}$ よりも大きい表面コーティング、及び6分のアッセイインキュベーション時間

【0383】

A1及びC1の両方は、同様の反応を示し、研究された濃度範囲について良好な予備用量反応曲線特性を達成した。

アッセイの性能を向上させる方法を更に調査するために、全体的な濃度範囲を分割し、得られた同じデータを使用して異なる感度範囲で探索した。

【0384】

無標識及び無試薬アッセイ探索

前述したような無標識アッセイは、二次抗体を必要としないアッセイからなる。無試薬の場合、全てのインキュベーション及び測定は、キャリア溶液としても機能するバッファ溶液で行われるため、電気化学的読み取り溶液の存在も不要であり、追加の洗浄工程の必要性を更に排除する。

【0385】

探索された第1の濃度範囲は、A1及びC1修飾センサの両方について、 10 ng/mL ～ 10 pg/mL であった。N1抗原の変化する濃度に対するA1（上）及びC1（下）センサの無標識及び無試薬用量反応曲線を示す図83を参照されたい。全ての場合についての、 $60\text{ }\mu\text{g/mL}$ よりも大きい表面コーティング、及び6分のアッセイインキュベーション時間

【0386】

A1及びC1の両方は、同様の反応を示し、研究された濃度範囲について良好な予備用量反応曲線特性を達成した。

【0387】

付録5 受容体がリンカーを介して3D炭素発泡体材料に結合されているセンサ実装態様
[背景技術]

センサは、変化又は反応を検出し、かつ環境からの何らかのタイプの入力に応答する分析デバイスである。近年、センサの、特異性及び感度の高さ、迅速で信頼性の高い結果、取り扱いの容易さ、ポイントオブケア診断などの、利点により、センサの使用が増加している。これらの利点に起因して、センサは、化学及び医療診断、環境影響分析、食品産業、海洋セクタなどの多様な技術分野に進出している。

【0388】

様々な形態のグラフェン及びその誘導体は、センサ、特にバイオセンサ、の生産及び開発において利用されてきた。グラフェンの電気化学的、物理的、及び化学的特性は、グラ

10

20

30

40

50

フェンをこれらの用途への関心を集める材料にする。しかしながら、従来のグラフェン（例えば、2Dグラフェン）は、その超薄型構造及び可撓性に起因して、実用化中に取り扱うことが困難であり、これにより、それは容易にカール、折り目、及び波形を生じる。これは、特にその感度に関して、センサの分析性能を著しく低下させる。今日までに、種々のタイプのグラフェン（例えば、種々のモルフォロジー、種々の表面特性、グラフェン量子ドット、酸化グラフェン、又は還元された酸化グラフェンなどの種々の官能化誘導体）を作製するために多くの戦略及び技法が実施されており、これらは、センサ間の感知性能に差を引き起こす。

【0389】

E. A. Obaje, G. Cummins, H. Schulze, S. Mahmood, M. P. Y. Desmulliez and T. T. Bachmann, *Journal of Interdisciplinary Nanomedicine*, 2016; 0(0), doi:10.1002/jin2.16は、基礎となる複合材料の機能に関連して新しく製造されたセンサの電気化学的性能を調査し、表面粗さ、濡れ、及び非特異的DNA結合の感受性などの特性を特徴付けることによって、炭素ペースト及び誘電体ペーストの選定を評価する。

10

【0390】

L. H. Hess, A. Lyuleeva, B. M. Blaschke, M. Sachsenhauser, M. Seifert, and J. A. Garrido, *ACS Appl.*

20

Materials & Interfaces, 2014, 6, 9705-9710は、ポリマー修飾CVD成長グラフェントランジスタに基づくバイオセンシングアプリケーションのためのプラットフォームを記載している。

【0391】

C. Fenzl, P. Nayak, T. Hirsch, O. S. Wolfbeis, H. N. Alshareef, and A. J. Baumeier, *ACS Sensors*, 2017, 2, 616-620は、血清分析における高感度かつ信頼性の高いバイオセンサトランスデューサとしてのレーザスクライブグラフェン(LSG)電極を記載している。

30

【0392】

S. Singal, A. K. Srivastava, S. Dhakate, A. M. Biradar and Rajesh, *RSC Advances*, 2015, 5, 74994-75003は、ヒト心臓トロポニン-Iの検出のための電気活性グラフェン多層炭素ナノチューブハイブリッド担持阻害免疫センサを記載している。

【0393】

全ての従来技術にもかかわらず、それらのグラフェンベースのセンサの感知活動を改善する必要性が継続してある。更に、それらのセンサの堅牢性、安定性、耐久性、官能化の利便性、及び／又は製造の容易さなど、それらのセンサの他の態様のうちの少なくとも1つを損なうことなく、当該センサの感度を改善することが依然として望まれている。

40

【0394】

【発明の概要】

第1の態様では、センサであって、(i)炭素発泡体電極、(ii)リンカー、及び(iii)受容体を備え、受容体が、リンカーを介して炭素発泡体電極に結合されている、センサが提供される。炭素発泡体電極は、少なくとも部分的に、上記の特徴A~Kのいずれかに定義される方法によって作られる。

【0395】

第2の態様では、(i)第1の態様に記載の炭素発泡体電極を提供する工程と、(ii)炭素発泡体電極をリンカーで処理する工程と、(iii)工程(ii)で得られたリンカー修飾炭素発泡体電極を受容体で処理する工程と、を順次を含む、第1の態様に記載のセンサを製造する方法が提供される。

50

【0396】

第3の態様では、標的を感知する方法であって、(i)第1の態様によるセンサを提供する工程と、(ii)センサを、標的を含有するか、又は含有する疑いのあるサンプルと接触させる工程と、(iii)センサの応答を測定する工程と、任意選択で、(iv)応答をサンプル中の標的のレベルと関連させる工程と、を順次を含む、方法が提供される。

【0397】

炭素発泡体材料は、典型的には、炭素発泡体に高い比表面積を有する多孔質モルフォロジーを与える折り畳まれた構造を有する。いかなる理論にも拘束されることを望まないが、センサの分析性能は、モルフォロジー及び炭素発泡体のアクセス可能な表面積によって影響を受けると考えられる。3D構造は、利用可能な表面積の増加につながり、酵素、タンパク質、核酸、及び抗体などのリンカー及び受容体が炭素発泡体に効率的に結合されることを可能にし、したがって、感受性に関してセンサ性能を改善する。

10

【0398】

追加的に、非常に厚い炭素発泡体層を有するセンサを構築することも望ましい。好ましくは、炭素発泡体の層の厚さは、50 μm を超える。炭素発泡体は多孔質であり得ることから、この厚い炭素発泡体層は、更に大きな表面積を提供することが期待され、他の従来のグラフェンベースのセンサと比較して、分析性能、特に感知特性、を向上させるのに有利である。

【0399】

リンカー

20

本特徴のコンテキストでは、炭素発泡体は、必要とされるセンサを形成するプロセスの一部としてリンカーによって修飾される。上述した炭素発泡体（例えば、折り畳まれた構造を有する厚い多孔質炭素発泡体）は、増加した表面積がリンカーとの相互作用に利用可能であることから、修飾のための改良された基部を提供し、センサの感度の向上につながる。

【0400】

次いで、修飾炭素発泡体を受容体によって処理して、センサを得る。したがって、リンカーは、炭素発泡体と受容体との間の中間体として機能する。リンカーの少なくとも一部が炭素発泡体内に配設され（例えば、分散され）ていることが可能である。リンカー全体が炭素発泡体内に配設（例えば、分散）されていることが可能である。

30

【0401】

リンカーは、ナノ粒子、ポリマー、ポリマーブラシ、リガンド、1つ以上の官能基を含む有機化合物、炭素発泡体に共有結合若しくは非共有結合した分子、又はそれらの混合物から選択され得る。典型的には、リンカーは、ポリマー、（例えば、（メタ）アクリレートポリマー）、1つ以上の官能基を含む有機化合物、カルボジイミド、ジアゾニウム化合物、又はそれらの混合物から選択される。

【0402】

典型的には、上述した有機化合物は、酸素、窒素、硫黄、ハロゲン化物、ヒドロキシル、カルボニル、カルボキシル、アミン、アミノ、アミド、親水性ポリマー、又はそれらの混合物から独立して選択され、任意選択で、直鎖、分枝鎖、若しくは環式アルキル、アルキレニル、アルキニル、アリール残基、アクリル、アシル、アシルオキシ、アルコキシ、アルキレンオキシ、又はそれらの混合物と組み合わせて選択される、1つ以上の官能基を含む。同じ実施形態では、当該任意選択の構造は、C1～C20直鎖、分枝鎖又は環式アルキル、アルキレニル、アルキニル、アリール残基、アクリル、アシル、アシルオキシ、アルコキシ、アルキレンオキシ、又はそれらの混合物であってよい。更に同じ実施形態では、任意選択で、上述の官能基を有する有機化合物は、任意選択で1つ以上のヘテロ原子を含む1つ以上の環式部分を更に含み、環式部分のうちの少なくとも1つが、当該官能基のうちの少なくとも1つに直接的又は間接的に結合しているか、又はリンカーが、そのような有機化合物のエステル若しくは塩である誘導体、又は必要とされる3D炭素発泡体と反応してそのような有機化合物を放出する化合物である。代表的に、リンカーは、本パラ

40

50

グラフで上述したような有機化合物から選択される。

【0403】

代表的に、リンカーは、1-ピレン酪酸、N-ヒドロキシスクシンイミド（NHS）、ピレン-1-カルボン酸スクシンイミジルエステル、1-アミノピレン、N-（1-ピレン）マレイミド、又はそれらの混合物から選択される。

【0404】

リンカーは、炭素発泡体に共有結合し得るか、又は非共有結合し得る。例えば、ジアゾニウム化合物（例えば、ジアゾニウム塩）は、炭素発泡体に共有結合し得る。非共有結合の場合、リンカーは、以下の： π - π 相互作用、イオン結合、水素結合、疎水性又は親水性効果、静電相互作用、ポリマーラッピング、吸着、グラフト（例えば、光グラフト）、のうちの少なくとも1つによって炭素発泡体に結合され得る。例えば、上述したような1つ以上の環式部分（例えば、1-ピレン酪酸、N-ヒドロキシスクシンイミド（NHS）、ピレン-1-カルボン酸スクシンイミジルエステル、1-アミノピレン、N-（1-ピレン）マレイミド、又はそれらの混合物）を含むリンカーは、 π - π 相互作用によって炭素発泡体に結合され得る。

【0405】

本特徴のコンテキストでは、受容体は、リンカーを介して炭素発泡体に結合される。したがって、受容体は、間接的に結合する。リンカーの少なくとも一部又は好ましくはリンカー全体が炭素発泡体内に配設（例えば、分散）される場合、受容体の少なくとも一部又は全体も炭素発泡体内に配設（例えば、分散）される。

【0406】

本明細書における「受容体」は、分析されるサンプル中に提示される標的物質（すなわち、標的）に応答することができる任意の分子を包含することを意味する。サンプルは、生体サンプル、化学サンプル、光学サンプル、物理サンプル、又は機械サンプル、典型的には生体サンプルであり得る。したがって、標的は、生物材料、化学物質又は混合物、光学オブジェクト、物理的又は機械的アイテムなど、典型的には生物材料を包含することを意味するが、これらに限定されない。「応答する」という用語は、生物学的、及び／又は化学的、及び／又は光学的、及び／又は物理的、及び／又は機械的相互作用、典型的には生物学的及び／又は化学的相互作用を含むことができるが、これらに限定されない。これらの典型的な相互作用としては、受容体と標的との間の結合、又はハイブリダイゼーション、又は疎水性効果が挙げられ得るが、これらに限定されない。

【0407】

したがって、受容体は、電気化学受容体、化学受容体、生体受容体、光学受容体、物理的又は機械的受容体のうちの1つを含むことができるが、これらに限定されない。受容体は、クラウンエーテル、リガンド、触媒、ホウ酸、炭水化物、アプタマー、タンパク質、酵素、抗体、抗原、微生物、核酸、脂肪酸、脂肪酸エステル、分子インプリントされたポリマー、金属有機フレームワーク、リガンド結合を形成することができるポリペプチド若しくはオリゴペプチド、細胞、細胞小器官、若しくは他の細胞成分、又はそれらの混合物から選択され得るが、これらに限定されない。

【0408】

典型的には、受容体は、生体受容体である（すなわち、センサは、バイオセンサである）。典型的には、受容体は、リガンド結合を形成することができるアプタマー、タンパク質、酵素、抗体、抗原、微生物、核酸、ポリペプチド若しくはオリゴペプチド、細胞、細胞小器官、若しくは他の細胞成分、又はそれらの混合物から選択される。より典型的には、受容体は、タンパク質（例えば、免疫タンパク質、非免疫タンパク質、免疫グロブリン結合タンパク質、糖結合タンパク質）、核酸、抗体、酵素（例えば、オキシドレダクターゼ酵素（好ましくはグルコースオキシダーゼ、アルコールオキシダーゼ若しくは乳酸オキシダーゼ酵素）、デヒドロゲナーゼ酵素）、又はそれらの混合物から選択される。代表的に、受容体は、免疫グロブリンA（IgA）、グルコースデヒドロゲナーゼ、ストレプトアビジン、又はそれらの混合物から選択される。

【0409】

典型的には、標的は、生体材料である。生体材料は、デオキシリボ核酸（DNA）、リボ核酸（RNA）、ペプチド、タンパク質、タンパク質複合体、核酸、抗体、抗原、脂質、脂肪酸、脂肪酸エステル、ビタミン、微生物、ミセル、細胞、細胞小器官、又は他の細胞成分、ウイルス、酵素、又はそれらの混合物を含むことができるが、これらに限定されない。典型的には、生体材料は、デオキシリボ核酸（DNA）、リボ核酸（RNA）、ペプチド、タンパク質、核酸、抗体、抗原、酵素、又はそれらの混合物から選択される。より典型的には、生体材料は、タンパク質、核酸、抗体、酵素、又はそれらの混合物から選択される。更に、本特徴のコンテキスト下で、生誕受容体及び生体材料の両方を天然に生じるか、又は合成的に生成することができることを理解されたい。

10

【0410】

受容体は、リンカーに結合することができる。受容体は、リンカーに物理的、生物学的、及び／又は化学的に結合することができる。典型的には、受容体は、リンカーに化学結合する。本明細書では、化学結合としては、共有結合、非共有結合（例えば、イオン結合）、金属結合、水素結合、キレート結合、並びにファンデルワールス力、 $\pi-\pi$ 相互作用、疎水性又は親水性効果、及び静電相互作用などの非共有相互作用が挙げられ得るが、これらに限定されない。典型的には、受容体（例えば、生体受容体）は、リンカーに共有結合する。典型的には、受容体（例えば、生体受容体）は、リンカーに含まれる1つ以上の官能基（例えば、前述したような有機化合物の官能基）に（例えば、共有結合して）結合する。例えば、生体受容体は、カルボキシル基、又はアミノ若しくはアミン、又はリンカーのアミド基（例えば、1-ピレン酪酸、N-ヒドロキシスクシンイミド（NHS）、ピレン-1-カルボン酸スクシンイミジルエステル、1-アミノピレン、N-（1-ピレン）マレイミド）に共有結合することができる。

20

【0411】

センサ

本特徴によるセンサは、典型的には、先に開示したデュアルレーザ処理方法によって生成することができる炭素発泡体の層を備える。典型的には、炭素発泡体は、50 μm 超、好ましくは100 μm 超、より好ましくは200 μm 超、更により好ましくは300 μm 超の層厚さを有する。典型的には、リンカーの少なくとも一部又はリンカー全体が、炭素発泡体内に配設（例えば、分散）される。任意選択で、受容体の少なくとも一部又は受容体全体もまた、炭素発泡体内に配設（例えば、分散）される（すなわち、リンカーの少なくとも一部、又は好ましくはリンカー全体が、炭素発泡体内に配設（例えば、分散）される）。典型的には、リンカーの少なくとも一部、及び任意選択で受容体の少なくとも一部は、炭素発泡体の全深度の1%超、好ましくは全深度の5%超、より好ましくは10%超、更により好ましくは15%超、更により好ましくは20%超である炭素発泡体（例えば、炭素発泡体層）の表面の下方の深さに配設（例えば、分散）される。典型的には、リンカーの少なくとも一部、及び任意選択で受容体の少なくとも一部は、当該炭素発泡体の表面の1 μm 超、好ましくは5 μm 超、より好ましくは10 μm 超、更により好ましくは15 μm 超、最も好ましくは20 μm 超下方の深さに配設（例えば、分散）される。リンカー全体及び任意選択で受容体全体が、当該炭素発泡体の総深さの1%超である、炭素発泡体の表面（例えば、炭素発泡体層）の下方の深さに配設（例えば、分散）されることが可能である。炭素発泡体層は、上述した範囲のいずれかの厚さ（例えば、少なくとも50 μm 超）を有することが可能である。本明細書で「分散された」は、炭素発泡体内に少なくとも部分的に配設されたリンカー（及び任意選択で受容体）分子が、炭素発泡体中に分布して、単一のクラスタ以外の複数の別個のドメインを形成することを意味する。当該ドメインが、当該炭素発泡体内で均一かつ／又は連続的に分布（例えば、均一及び／又は連続的な層として分布）することが可能である。任意の理論に拘束されることを望まないが、リンカー（及び任意選択で受容体）の変位は、炭素発泡体の改善された官能化につながると考えられているため、センサの感知活性（すなわち、感度）が向上する。

30

40

【0412】

50

追加的に、任意選択で、リンカーも受容体も、炭素発泡体（例えば、炭素発泡体層）の深さ全体にわたって配設（例えば、分散）されていない。換言すると、当該炭素発泡体のコアは、リンカー又は受容体のいずれによっても修飾されないままである。

【0413】

リンカーは、1-ピレン酪酸、N-ヒドロキシスクシンイミド（NHS）、ピレン-1-カルボン酸スクシンイミジルエステル、1-アミノピレン、N-（1-ピレン）マレイミド、又はそれらの混合物から選択され、受容体は、免疫グロブリンA（IgA）、グルコースデヒドロゲナーゼ、ストレプトアビジン、又はそれらの混合物から選択されることが可能である。

【0414】

センサはまた、基材を含むことが可能である。炭素発泡体を得るための第1の方法では、炭素源が基材上又は基材に隣接して提供される場合、最終センサは、構成部品として当該基材を含み得る。基材の使用が必要である第2の方法では、最終センサはまた、構成部品として当該基材を含み得る。いずれかの方法によって得られると、炭素発泡体は、センサ内の基材に任意選択で粘着され得る。このようにセンサに含まれる基材は、炭素発泡体の生成に使用される基材について前述した特徴のうちの1つ及び／又はそれらの特徴の可能な組み合わせのうちの1つに従った特徴を有してもよい。代替的に、センサが基材を含む必要はない。換言すると、炭素発泡体が基材に粘着して生成されても、その後の修飾のための調製の一部として、それを基材から除去してもよい。

【0415】

典型的には、本特徴によるセンサは、化学的、物理的又は機械的、生物学的、又は光学的センサであり、好ましくはバイオセンサである（すなわち、受容体が生体受容体である場合）。典型的には、センサ（例えば、バイオセンサ）は、電極又は電極デバイスとしての形態をとる。センサ（例えば、バイオセンサ）は、多電極プラットフォーム、例えば、対向電極（CE）、作用電極（WE）、及び参照電極（E又はRE）を含む3電極プラットフォームを含み得る。電極（例えば、WE）は、本特徴の修飾炭素発泡体（すなわち、リンカーを介して受容体によって修飾された炭素発泡体）で構成され得る。他の電極（例えば、CE及び／又はRE）はまた、炭素発泡体ベース、好ましくは炭素発泡体ベース、より好ましくは、いあかなる修飾もない同じ炭素発泡体ベースであってもよい。全ての電極は、同じ又は異なる寸法を有し得る。

【0416】

センサ（例えば、バイオセンサ）は、当該センサがパッケージング内に含まれ、製品が好ましくは使用説明書を含む製品として提供されてもよい。典型的には、パッケージングは、センサが含まれる一次パッケージングを含む。センサは、一次パッケージング内に含まれるアダプタ上に提供されることが可能である。一次パッケージングに好適な例は、保護カバー、ポケット、フォルダ、封筒、箱、容器、カートン、ケースなどである。任意選択で、パッケージングは、二次パッケージングを更に含む。そのような二次パッケージングは、典型的には、1つのセンサ又は複数のセンサと一緒に保持するパッケージングである。二次パッケージングのための好適な例は、プラスチックカートン、段ボールカートン、プリスターパック、箱（例えば、段ボール又はプラスチックボックス）、ケース、容器、段ボール又はプラスチッククレート、トレイ、1つ以上のエアポケットの有無にかかわらず包まれた束などである。更に任意選択で、パッケージングは、箱、ケース、カートン、容器などから選択され得る三次パッケージングを含んでもよい。好適には、上記のパッケージングのうちの少なくとも1つは、光（例えば、直射日光）、湿気、物理的及び／又は化学的損傷、及び汚染物質からセンサを保護することができる。説明書は、特徴の第3の態様に従ってセンサを使用する工程の詳細な情報を与えてもよい。説明書は、ラベル、小冊子、パンフレット、又はリーフレットの印刷された形式で提供され得る。説明書はまた、製品のパッケージング上に印刷されてもよい。

【0417】

センサの製造

第2の態様では、第1の態様によるセンサを製造する方法が提供され、工程は、(i)炭素発泡体を提供することと、(ii)炭素発泡体をリンカーで処理することと、(iii)リンカー修飾炭素発泡体を受容体で処理することと、を含む。

【0418】

方法は、炭素発泡体をリンカーで提供及び処理する前に、炭素発泡体を製造する工程を含むことが可能である。したがって、炭素発泡体は、本明細書に開示されるレーザ処理方法、典型的には第1の方法又は第2の方法、より典型的には第1の方法、のうちの1つによって生成される。そのように生成された炭素発泡体が、基材に粘着されているか、基材に取り付けられているか、又は基材上に提供されていることが可能である。典型的には、当該炭素発泡体は、工程(ii)におけるリンカーの処理の前に、当該基材から除去されてもよい。換言すると、工程(i)の炭素発泡体は、基材なしで提供される。代替的に、当該炭素発泡体は、除去される必要がない(例えば、当該炭素発泡体は、当該基材に粘着されたままである)。換言すると、工程(i)の炭素発泡体には、基材が設けられている。

10

【0419】

炭素発泡体がリンカーとともにインキュベートされることが可能である。インキュベーションが、好ましくはバッファ溶液中で行われることが可能である。追加的又は任意選択で、リンカーによる修飾は、以下の条件：光(紫外線、可視光、又は赤外線放射)、又は熱、のうちの少なくとも1つを必要とし得る。インキュベーション後、リンカー修飾炭素発泡体が洗浄されてもよい。

20

【0420】

リンカー修飾炭素発泡体を受容体とともにインキュベートされることが可能である。インキュベーション後、そのようにして得られたセンサは、使用前に洗浄され得る。洗浄後、センサが不動態化され得る。不動態化は、受容体によって官能化されていない残りの活性化部位をブロックすると理解される。

【0421】

工程(iii)におけるリンカー修飾炭素発泡体を処理するために使用される受容体。

【0422】

センサは、電極又は多電極プラットフォームを含む電極デバイスであってもよい。したがって、上述した製造工程は、電極の製造に適用可能であり得る。センサが多電極プラットフォームを含む電極デバイスである場合、上述の製造工程は、作用電極(W E)の生成に適用可能であり、方法は、対向電極(C E)及び参照電極(E又はR E)を生成する以下の追加の工程を更に含む。

30

【0423】

センサの使用

第3の態様では、センサを使用する方法であって、(i)第1の態様によるセンサを提供する工程と、(ii)センサを、標的を含有するか、又は含有する疑いのあるサンプルと接触させる工程と、(iii)センサの応答を測定する工程と、(iv)任意選択で、応答をサンプル中の標的のレベルと相関させる工程と、を順次を含む、方法が提供される。

40

【0424】

標的は、本明細書で開示される標的、典型的には本明細書で開示される生物材料であり得る。サンプルは、本明細書で開示されるサンプル、典型的には、本明細書で開示される生体サンプルであり得る。

【0425】

使用前に、センサ(例えば、バイオセンサ)を周囲条件(例えば、室温約20℃及び1大気圧)で好適に保管することができる。典型的には、センサは、乾燥条件下で保管される。使用後、センサを好適に配設することができる(すなわち、センサは、使い捨てセンサである)。

【0426】

50

センサがサンプルに浸漬されることが可能である。サンプルは、リン酸塩緩衝生理食塩水（PBS）を含有してもよい。サンプル中の標的の濃度は、少なくとも1 ppmであってもよい。平衡化時間は、少なくとも0.5分、又は少なくとも1分、又は少なくとも10分、又は少なくとも30分、典型的には2時間以下、又は1時間以下、又は40分以下であり得る。サンプルに接触した後、応答が測定される前にセンサが洗浄されることが可能である。PBSでリンスすることによってセンサが洗浄されることが可能である。洗浄後、センサが乾燥される（例えば、ガスフローによって、又は自然乾燥によって）ことが可能である。

【0427】

応答が、差動パルスボルタモグラム、及び／又はインピーダンス分光法によって測定されることが可能である。測定された応答は、サンプル中の標的のレベルに更に相関することが可能である。方法は、上記の工程（i）、（ii）、及び（iii）を含み、追加的に、（iv）センサを、既知のレベルの標的（すなわち、対照サンプル）を含有する1つ以上のサンプルと接触させる工程と、（v）それらの1つ以上の対照サンプルに対するセンサの応答を測定する工程と、（vi）標的を含有する、又は含有する疑いのあるサンプルに対する応答を、1つ以上の対照サンプルに対する応答と比較する工程と、（vii）標的を含有する、又は含有する疑いのあるサンプルに対する応答を、当該サンプル中の当該標的のレベルと相関させる工程と、を含むことが可能である。

【0428】

付録5 概念

1. センサであって、（i）炭素発泡体（ii）リンカー、及び（iii）受容体を備え、受容体が、リンカーを介して炭素発泡体に結合されている、センサ。
2. 炭素発泡体が、炭素源内の少なくとも1つの場所に赤外線放射を集中させ、それによって当該少なくとも1つの場所内で炭素発泡体を生成する方法によって得られ、当該赤外線放射が、赤外線レーザービームであるレーザービームによって提供される、概念1に記載のセンサ。
3. 赤外線放射を集中させることが、赤外線放射を回折して、そのフリンジの各々が炭素源内の場所内にある干渉パターンを形成することを含む、概念2に記載のセンサ。
4. 少なくとも1つの場所が、炭素源内で横方向に移動され、及び／又は少なくとも1つの場所が、炭素源の深さ内で移動される、概念2又は概念3に記載のセンサ。
5. 赤外線が炭素源を直接照射するか、又は赤外線が炭素源を照射する前に基材を通過し、炭素源が当該基材の表面上に又は当該表面に隣接して提供される、概念2～4のいずれか1つに記載のセンサ。
6. 炭素源が、追加の放射で追加的に照射され、この追加の照射が、炭素源内の少なくとも1つの場所に赤外線放射を集中させる工程の前に、又はそれと同時に、又はそれに続いて実施される、概念2～5のいずれか1つに記載のセンサ。
7. 追加の放射線が炭素源の表面上にラスタされる、概念6に記載のセンサ。
8. 追加の放射が、炭素源を直接照射するか、又は炭素源を照射する前に、概念5に記載されるように基材を通過する、概念6又は概念7に記載のセンサ。
9. リンカーの少なくとも一部が炭素発泡体内に配設され、好ましくは分散され、任意選択で受容体の少なくとも一部が炭素発泡体内に分散されて配設される、先行概念のいずれか1つに記載のセンサ。
10. 炭素発泡体が、50 μm 超、好ましくは100 μm 超、より好ましくは200 μm 超、更により好ましくは300 μm 超の層厚さを有する、概念2～9のいずれか1つに記載のセンサ。
11. 炭素発泡体が、基材の表面上又は表面に隣接して炭素源を提供し、かつ炭素含有材料を含む炭素源の少なくとも一部分及び／又は基材の少なくとも一部分をレーザービームに曝露し、それによって炭素源の少なくとも一部分を炭素発泡体に変換する方法によって得られる、概念1に記載のセンサ。
12. 基材が、ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ガリウム、ヒ化ガリウム、酸化亜鉛、又は代

10

20

30

40

50

替的に1つ以上のポリマーのうちの1つ以上、又は代替的に、アルミニウム、銅、金若しくは他の金属、又は当該金属の酸化物、窒化物、若しくはヒ化物から選択される1つ以上の金属を含む、概念5、8、又は11に記載のセンサ。

13. 炭素発泡体が、3%未満、好ましくは1.5%未満の原子パーセンテージの酸素、及び／又は3%未満の原子パーセンテージの窒素を含む、先行概念のいずれか1つに記載のセンサ。

14. リンカーが、ナノ粒子、ポリマー、ポリマーブラシ、リガンド、1つ以上の官能基を含む有機化合物、炭素発泡体に共有結合又は非共有結合した分子、又はそれらの混合物から選択される、先行概念のいずれか1つに記載のセンサ。

15. リンカーが、好ましくは(メタ)アクリレートポリマー、1つ以上の官能基を含む有機化合物、カルボジイミド、ジアゾニウム化合物、又はそれらの混合物から選択される、概念14に記載のセンサ。

16. 1つ以上の官能基が、独立して、酸素、窒素、硫黄、ハロゲン化物、ヒドロキシル、カルボニル、カルボキシル、アミン、アミノ、アミド、親水性ポリマー、又はそれらの混合物から選択され、任意選択で、直鎖、分枝鎖、若しくは環式アルキル、アルキレニル、アルキニル、アリール残基、アクリル、アシル、アシルオキシ、アルコキシ、アルキレンオキシ、又はそれらの混合物と組み合わせて選択される、概念15に記載のセンサ。

17. 有機化合物が、任意選択で1つ以上のヘテロ原子を含む1つ以上の環式部分を更に含み、環式部分のうちの少なくとも1つが、官能基のうちの少なくとも1つに直接的又は間接的に結合しているか、又はリンカーが、当該有機化合物のエステル若しくは塩である誘導体、又は炭素発泡体と反応して有機化合物を放出する化合物である、概念16に記載のセンサ。

18. リンカーが、1-ピレン酪酸、N-ヒドロキシスクシンイミド(NHS)、ピレン-1-カルボン酸スクシンイミジルエステル、1-アミノピレン、N-(1-ピレン)マレイミド、又はそれらの混合物から選択される、概念17に記載のセンサ。

19. リンカーが、 π - π 相互作用によって炭素発泡体に結合される、概念17又は概念18に記載のセンサ。

20. 受容体が、電気化学受容体、化学受容体、生体受容体、光学受容体、物理的又は機械的受容体、好ましくは生体受容体のうちの1つである、先行概念のいずれか1つに記載のセンサ。

21. 受容体が、クラウンエーテル、触媒、ホウ酸、コンセプト、リガンド、アプタマー、タンパク質、酵素、抗体、抗原、微生物、核酸、脂肪酸、脂肪酸エステル、分子インプリントされたポリマー、金属有機フレームワーク、リガンド結合を形成することが可能なポリペプチド若しくはオリゴペプチド、細胞、細胞小器官、若しくは他の細胞成分、又はそれらの混合物から選択され、好ましくは、タンパク質、核酸、抗体、酵素、又はそれらの混合物から選択される、請求項20に記載のセンサ。

22. 受容体が、免疫グロブリンA(IgA)、グルコースデヒドロゲナーゼ、ストレプトアビジン、又はそれらの混合物から選択される、概念21に記載のセンサ。

23. 受容体が、リンカーに物理的、生物学的、及び／又は化学的に結合し、好ましくは化学的に結合し、より好ましくは共有結合している、先行概念のいずれか1つに記載のセンサ。

24. (i) 概念1~13、19のいずれか1つに記載の炭素発泡体を提供する工程と、(ii) 概念1、14~19、23のいずれか1つに記載のリンカーで炭素発泡体进行处理する工程と、(iii) 工程(ii)で得られたリンカー修飾炭素発泡体を概念1、20~23のいずれか1つに記載の受容体で処理する工程と、を順次含む、先行概念のいずれか1つに記載のセンサを製造する方法。

25. 標的を感知する方法であって、(i) 概念1~23のいずれか1つに記載のセンサを提供する工程と、(ii) センサを、標的を含有するか、又は含有する疑いのあるサンプルと接触させる工程と、(iii) センサの応答を測定する工程と、任意選択で、(iv) 応答をサンプル中の標的のレベルと相関させる工程と、を順次含む、方法。

10

20

30

40

50

【0429】

また、この付録5に記載されているセンサは、本明細書で先述されているG i i - S e n s 炭素発泡体センサであってもよいことに留意されたい。

【0430】

付録6 ペンチマーク実験条件

0.1 M 硝酸ストロンチウム中の1 mM フェリカリウム／フェロシアン化物、及びランダムに選択された最低5回の反復数。比較技法として実施された25 mV／秒及び200 mV／秒の走査レートでのサイクリックボルタンメトリ。様々な特徴を調査し、電極材料の性能の違いを評価するための結論を導き出した。

【0431】

電気化学インピーダンス分光法は、5 mVの振幅と0.1～100 kHzの周波数で平衡電位で実施された。

センサ内蔵又は外付けの銀／塩化銀参照電極を使用した。

【0432】

G i i S e n s 炭素発泡体対従来のグラフェン電極材料

G i i S e n s 炭素発泡体センサを評価し、他の市販のグラフェンベースのセンサと比較した。図84を参照されたい。

【0433】

記録された得られた還元及び酸化ピーク電流は、幾何学面積当たりの電流密度の点で25%高い効率を示す。これは、G i i S e n s 3D炭素発泡体によって提供されるより大きな利用可能な電気化学的利用可能領域を明確に反映している。図85を参照されたい。

【0434】

サイクリックボルタンメトリから、還元－酸化ピーク分離の評価は、表面の電圧走査に対する電子酸化還元応答性と、迅速な酸化還元反応を効果的に実行する能力の尺度として解釈することができる。研究は、還元－酸化ピーク分離が70 mV未満のままであり、25 mV／秒から200 mV／秒への増加した分離を示さないことを示している。

【0435】

他のグラフェン電極表面は、還元から酸化までのより大きな電圧分離を示し、効率の低い酸化還元反応及びより速い走査速度に関連付けられた明らかな有害効果を示した。図86を参照されたい。

【0436】

異なる表面における電荷伝達抵抗の値は、G i i S e n s センサ表面において劇的な改善を示す。これは、信頼性が高く、バックグラウンド信号干渉が少ないインピーダンスベースの測定を実装するためのG i i S e n s の大きな可能性を示している。

【0437】

G i i S e n s 対他の炭素系材料

炭素系電極材料は、電気分析用途において非常に一般的である。炭素ペースト電極は、スクリーン印刷センサの一般的な材料である。それらは、製造の柔軟性と手頃な価格のため、実際のポイントオブケアアプリケーションで最も広く普及している電極表面である。一方、炭素系材料はガラス質の炭素表面であり、期待されるより良い性能を有しているが、柔軟な製造及び手頃な価格のための利用可能性は限られている。図87を参照されたい。

【0438】

G i i S e n s 炭素発泡体の性能は、同等のサイズの炭素ペースト電極で利用可能な面積を50%増加させながら、利用可能な電気化学的活性領域の点で純粋なガラス質炭素材料の性能と一致していることを示している。図88を参照されたい。

【0439】

サイクリックボルタンメトリから得られた還元酸化ピーク分離は、まず、炭素ペースト材料の性能が悪く、その表面で比較的許容される酸化還元反応をもたらすために走査速度

10

20

30

40

50

が遅いことに高い依存性を示している。G i i S e n s の応答は、どんな走査レートでも純粋なガラス質炭素の応答よりも優れており、製造条件の柔軟性と優れた性能を兼ね備えた大きな可能性を示している。図 8 9 を参照されたい。

【 0 4 4 0 】

表面電荷伝達抵抗の測定は、G i i S e n s がガラス質炭素の上のインピーダンススペースの感知表面として途方もない電位を保持し、炭素ペースト電極材料にまだ到達できないフィールドを開くことを強調するようになる。

【 0 4 4 1 】

G i i S e n s 対スクリーン印刷された金

スクリーン印刷された金センサは、実際の電気化学センシングアプリケーションでセンサ材料を実現可能にするための最も重要な特性のうちの 2 つのホストである。柔軟な加工手順及び優れた電気化学反応。スクリーン印刷された金の 2 つの市販の例を評価した。図 9 0 を参照されたい。G i i S e n s 炭素発泡体は、手頃な価格を追加しながら、これらの特性をホストすることも証明されている。

【 0 4 4 2 】

記録された還元及び酸化ピーク電流は、幾何学面積単位当たり利用可能な電気化学的活性領域の少なくとも 2 0 % の増加を示す。図 9 1 を参照されたい。

【 0 4 4 3 】

予想通り、スクリーン印刷された金は、評価されたロットの最も応答性の高い電極表面材料を示すが、G i i S e n s は、特に高速走査レートでその性能を一致させ、更には向上させる。図 9 2 を参照されたい。

【 0 4 4 4 】

スクリーン印刷された金と G i i S e n s とを比較した電極表面の電荷移動抵抗は、G i i 炭素発泡体材料の大きな可能性を強調しており、全ての場合に、それは、より低い抵抗関連値を示す。

【 0 4 4 5 】

G i i S e n s とスクリーン印刷された金との比較は、製造の容易さと優れた性能との観点から勝利の比較を示すことを目的としているのに対して、手頃な価格及びスケーラビリティは、G i i S e n s センサの決定的に有益な固有の特徴である。

【 0 4 4 6 】

結論

G i i S e n s センサの性能は、市場で入手可能な他の炭素ベースのセンサ又は更にはグラフェンセンサを上回っている。スクリーン印刷された金の表面でさえも優れた性能を発揮し、G i i S e n s 表面を究極の感知用電気化学プラットフォームとして使用することの完全な利便性に関する疑念の影を排除する。G i i S e n s は、最高の性能を維持しながら、大規模なスループット及びポイントオブケア用途に実装するための最大の感度及び柔軟性を確保しながら、電気分析用途の製造とスケーラブルな材料とに最適な選択肢を初めて示している

【 0 4 4 7 】

付録 7 抗ヒトプロカルシトニン (c A b) の表面固定化の最適化

目的：

抗ヒトプロカルシトニン (c A b) の表面固定化の最適化

結果のまとめ

- ・ 選択された表面 N H S 生成方法。既存の標準製造プロセスとのマッチング
- ・ 1 0 0 μ g / m l の c A b を使用して達成された最適な c A b 表面被覆率。
- ・ 標準のベア G i i S e n s (登録商標) センサの場合、通常の % C V は 7 % である。

この報告に示されている実験全体の全てのセンサについて、1 0 0 μ g / m l の c A b コーティングの % C V は、1 0 % である。

1 0 0 μ g / m l の c A b コーティングを使用する、直接アッセイ形式での 2 0 0 0 p g / m l の A g の正常な検出。信号出力は、1 0 % の % C V を有する。

実験セクション

溶液組成物

表面化学

NHS修飾

ピレンNHS

捕捉抗体 (cAb) :

製品名: Anti-h PCT 4004 SPTN-5

抗原 (Ag) :

製品名: 組換えPCT抗原

Echem読み取り溶液

1 mMのK₃Fe(CN)₆ + 20 mMのKCl中の1 mMのK₄Fe(CN)₆

cAb固定化溶液

1 × PBS (pH 7.2) 中の抗hPCT

抗原 (Ag) 検出溶液

1 mMのK₃Fe(CN)₆ + 20 mMのKCl中の1 mMのK₄Fe(CN)₆ + Ag

電気化学技法

電気化学インピーダンス

印加電圧: OCP

振幅: 0.01 V_{RMS}

周波数範囲: 100000 ~ 0.1 Hz

サイクリックボルタンメトリ

走査速度: 25 mV/s

開始電位: -0.3 V

上側電位: 0.6 V

V下側電位: -0.3 V

アッセイ手順

NHS固定化

- ・DMFで10 mMのPyrNHSを調製する
- ・各センサの作用電極上に10 μLをドロップキャストする。
- ・センサを気密ボックス内部に配置し、12 ~ 18時間インキュベートしたままにする
- ・PyrNHS / DMFが表面から完全に蒸発していることを確認する

cAb固定化手順

- ・NHS Gissens + センサを平坦な表面上に配置する。
- ・各センサの作用電極上に10 μLのcAbをドロップキャストする。
- ・水浴付きの密閉容器内部にセンサを2時間配置する。
- ・センサを取り外し、溶液を脱イオン水で静かにリンスしてから、N₂ガストリームで静かに乾燥させる。

アッセイ手順: 直接アッセイ1 - 図93を参照されたい。

1) cAb読み取り - EIS測定を行う前にセンサ表面に適用された電気化学読み取り溶液。

2) 溶液除去 - センサ表面から除去された溶液を電気化学的読み取り溶液。

3) t'1読み取り - EIS測定を行う前にセンサ表面に適用された抗原スパイク電気化学的読み取り溶液。溶液添加と測定との間に約1分。

4) t'2読み取り - EIS測定が行われる。溶液添加と測定との間に約6分。

5) t'3読み取り - EIS測定が行われる。溶液添加と測定との間に約11分。

電気化学的読み取り手順については、付録を参照されたい

1. 特性プロット

- ・1ポイント当たりの反復数、n = 5 (最小) 個の異なる使い捨てセンサ (単一の読み取り、センサが配設されている)

【0448】

フェーズ 1：表面化学

選定された表面化学は、以下のスキームに従ってアミド結合形成を介した c A b のコンジュゲーションに続く N H S 修飾炭素発泡体であった。図 9 4 を参照されたい：表面固定化反応の概略図。

【 0 4 4 9 】

炭素発泡体表面上の N H S 生成は、電気化学インピーダンス分光法及びサイクリックボルタンメトリを使用して監視された。図 9 5 を参照されたい： G i i S e n s （登録商標）電極の N H S 官能化のための R c t 及び Δ E p 信号応答。

【 0 4 5 0 】

ベア電極に対する R c t 及び Δ E p の増加は、炭素発泡体電極の N H S 官能化を確認する。

【 0 4 5 1 】

電気化学インピーダンス分光法を使用して、50～800 μ g / m l の範囲の c A b 濃度をスクリーニングした。図 9 6 を参照されたい： G i i S e n s （登録商標）電極上での c A b 固定化。

【 0 4 5 2 】

c A b 濃度による R c t の論理的な増加は、N H S 修飾センサ上での固定化について観測される。最適な被覆率は、N H S 電極上で 100 μ g / m l c A b と推定され、その濃度は、わずかな利得で材料を無駄にすることなく、センサの最高の性能を提供すると推定された。この濃度では、優れたレベルの再現性（% C V 3 %）が観測される。

【 0 4 5 3 】

フェーズ 2：電気化学信号

生じた電気化学信号を、直接アッセイのために評価した。これは、抗原検出を補助するための二次抗体の利用がないことを意味する。

【 0 4 5 4 】

直接アッセイの調査のために、2000 p g / m l の抗原濃度を選択した。本報告の第 1 フェーズの結果に従って、表面抗体コーティングを 100 μ g / m l に固定した。A g - A b インキュベーション時間を、調査のための予備アッセイパラメータとして選択した。図 9 7 を参照されたい：100 μ g / m l の c A b 表面コーティングを使用した、直接アッセイ形式の 2000 p g / m l からの信号応答。

【 0 4 5 5 】

100 μ g / m l の c A b は、再び、良好なレベルの再現性（% C V 8 %）を示す。平均の間の区別 c A b の R c t は明確であり、明確な定量可能な信号出力（Δ R c t）を与える。Δ R c t 信号出力はまた、各読み取り時間で % C V ≥ 10 % で許容可能なレベルの再現性を示す。1、6、及び 11 m の間の出力信号の安定性は、最初の測定後に追加の A b - A g 相互作用が起こらないことを示す。測定間の 5 分間の時間ギャップは、E I S 測定にかかる時間の長さ起因する。アッセイのインキュベーション時間は、2000 p g / m l の A g サンプルの場合、1 分と最適である。

【表 9】

cAb 濃度(μg/ml)	分析溶液	電気化学分析パラメータ	
50、100、200、400、及び 800	20mM の KCl+1mM の フェリシアニドカリウム+1mM のフェロシアニドカリウム	サイクリックボルタンメトリ 走査速度:25mV/s 電位ウィンドウ:- 0.3 - 0.6 V	EIS 印加電圧:OCP 振幅: 0.01V _{RMS} 周波数範囲:100000~0.1Hz

表 9：c A b 固定化のための重要な実験及び電気化学パラメータ

【表 10】

Ag 濃度(pg/ml)	cAb 濃度(μg/ml)	分析溶液	電気化学分析パラメータ
2000	100	20mM の KCl+1mM の フェリシアニドカリウ ム+1mM のフェロシア ニドカリウム	EIS 印加電圧:OCP 振幅: 0.01V _{RMS} 周波数範 囲:100000~0.1Hz

10

表 10 : Ag 検出のための重要な実験及び電気化学パラメータ

【0456】

付録 8

特徴及び任意選択の特徴の統合リスト

この付録 8 は、特徴及び任意選択の特徴の統合リストである。以下の特徴 A ~ R のうちのいずれか 1 つ以上は各々、任意の 1 つ以上の他の互換性のある特徴 A ~ R、及び任意選択の特徴のうちの任意の 1 つ以上と組み合わせられてもよいことに留意されたい。

20

グループ 1 : サブ表面炭素発泡体

特徴 A : 炭素前駆体材料のサブ表面領域に作製された炭素発泡体

特徴 B : 炭素前駆体材料の被包された領域に作製された炭素発泡体

特徴 C : 炭素前駆体材料の領域に作製された炭素発泡体、その領域には実質的なガス逃げ経路がない

特徴 D : 基材に粘着した非晶質非グラフェン材料

グループ 2 : デュアルレーザ加工

特徴 E : サブ表面炭素発泡体領域をレーザアブレーションすることによって作製された炭素発泡体

30

特徴 F : サブ表面炭素発泡体領域をレーザアブレーションすることによって作製された非グラフェン炭素発泡体

特徴 G : デュアルレーザ

特徴 H : サブ表面炭素発泡体領域をレーザアブレーションすることによって作製された炭素発泡体に位置付けられた電気接点

特徴 I : ポリイミドフィルム上の電気接点の印刷、及び次いで、露出した炭素発泡体の作製

特徴 J : 炭素発泡体で作られたトール配線路

特徴 K : 異なる製造施設での第 1 及び第 2 のレーザの適用

グループ 3 : 生成物

40

特徴 L 1 : バイオセンサ

特徴 L 2 : スクリーン印刷技術を使用した炭素発泡体バイオセンサのスケラブルな低コスト製造

特徴 L 3 : 異なる製造施設でのバイオセンサへの官能化基の追加

特徴 L 4 : バイオセンサ生成プロセスの一部としてのバイオセンサへの官能化基の追加

特徴 L 5 : PPC を使用するバイオセンサ製造 : ポスト印刷変換

特徴 M 1 : エネルギー貯蔵デバイス : スーパーキャパシタ

特徴 M 2 : 炭素発泡体スーパーキャパシタの詳細

特徴 M 3 : 炭素発泡体スーパーキャパシタ : 共通コレクタ

特徴 M 4 : 炭素発泡体スーパーキャパシタ : PPC 製造プロセス

50

特徴 M 5 : 炭素発泡体擬似キャパシタ : 金属酸化物バリエーション

特徴 M 6 : 炭素発泡体スーパーキャパシタ : 低湿度環境でのイオンゲルの使用

特徴 N 1 : 導電体

特徴 N 2 : 結合されたセンサ及びスーパーキャパシタ

特徴 N 3 : 結合されたスーパーキャパシタ及び電池

特徴 N 4 : スマートラベル

特徴 N 5 : 結合されたスーパーキャパシタ及びアンテナ

特徴 N 6 : 結合されたエネルギースカベンジャ+スーパーキャパシタ。

特徴 O 1 : 3 D 炭素発泡体構造 : G i i - C a p のための G i i - T h r u

特徴 O 2 : 3 D 炭素発泡体構造 : G i i - T h r u スタック可能 G i i - C a p / G i i - C a p + 10

特徴 O 3 : 3 D 炭素発泡体構造 : G i i - T h r u のための G i i - S e n s : H I S L O C

特徴 O 4 : 3 D 炭素発泡体構造 : G i i - T h r u のための G i i - S e n s : H I S L O C 製造プロセス

グループ 4 : その他

特徴 P : 炭素発泡体のスケラブルな製造 : G i i 3

特徴 Q : 様々な他の炭素発泡体用途

特徴 R : 非グラフェン炭素発泡体

【 0 4 5 7 】

特徴 A : 炭素前駆体材料のサブ表面領域に作製された炭素発泡体

炭素発泡体材料を製造する方法であって、炭素前駆体材料のサブ表面領域を照射する工程を含み、レーザビームのパラメータが、そのサブ表面領域に炭素発泡体を作製するように選択される、方法。

【 0 4 5 8 】

炭素前駆体材料のサブ表面領域を照射するように構成されたレーザビームによって作られたレーザ誘起炭素発泡体材料であって、レーザビームのパラメータが、そのサブ表面領域に炭素発泡体を生成するように選択される、レーザ誘起炭素発泡体材料。

【 0 4 5 9 】

炭素前駆体材料のサブ表面領域を照射することによって製造されたレーザ誘起炭素発泡体材料を含むデバイスであって、レーザビームのパラメータが、そのサブ表面領域に炭素発泡体を生成するように選択される、レーザ誘起炭素発泡体材料。 30

【 0 4 6 0 】

特徴 B : 炭素前駆体材料の被包された領域に作製された炭素発泡体

炭素発泡体材料を製造する方法であって、炭素前駆体材料の被包された領域を照射する工程を含み、レーザビームのパラメータが、その被包された領域に炭素発泡体を作製するように選択される、方法。

【 0 4 6 1 】

炭素前駆体材料の被包された領域を照射するように構成されたレーザビームによって作られたレーザ誘起炭素発泡体材料であって、レーザビームのパラメータが、その被包された領域に炭素発泡体を生成するように選択される、レーザ誘起炭素発泡体材料。 40

【 0 4 6 2 】

炭素前駆体材料の被包された領域を照射することによって製造されたレーザ誘起炭素発泡体材料を含むデバイスであって、レーザビームのパラメータが、その被包された領域に炭素発泡体を生成するように選択される、デバイス。

【 0 4 6 3 】

特徴 C : 炭素前駆体材料の領域に作製された炭素発泡体、その領域には実質的なガス逃げ経路がない

炭素発泡体材料を製造する方法であって、炭素前駆体材料の被包されたサブ表面領域を照射する工程を含み、レーザビームのパラメータが、その領域に炭素発泡体を作製するよ 50

うに選択され、前駆体材料の表面への実質的なガス逃げ経路が、レーザービームによって作製されない、方法。

【0464】

炭素前駆体材料の被包されたサブ表面領域を照射するように構成されたレーザービームによるレーザー誘起炭素発泡体材料であって、レーザービームのパラメータが、その領域に炭素発泡体を作製するように選択され、前駆体材料の表面への実質的なガス逃げ経路が、レーザービームによって作製されない、レーザー誘起炭素発泡体材料。

【0465】

炭素前駆体材料の被包されたサブ表面領域を照射することによって製造されたレーザー誘起炭素発泡体材料を含むデバイスであって、レーザービームのパラメータが、その領域に炭素発泡体を作製するように選択され、前駆体材料の表面への実質的なガス逃げ経路が、レーザービームによって作製されない、デバイス。

【0466】

特徴D：基材に粘着した非晶質非グラフェン材料

炭素発泡体材料を製造する方法であって、基材上に位置付けられた炭素前駆体材料の内部領域を照射する工程を含み、レーザービームのパラメータが、その領域に炭素発泡体を作製し、かつ炭素発泡体領域と基材との間に無秩序な非晶質非グラフェン材料を作製するように選択され、その無秩序な非晶質非グラフェン材料が、基材に直接粘着するか、又は別様に付着する、方法。

【0467】

基材上に位置付けられた炭素前駆体材料の内部領域を照射するように構成されたレーザービームによって作られたレーザー有機炭素発泡体材料であって、レーザービームのパラメータが、その領域に炭素発泡体を作製し、かつグラフェン領域と基材との間に無秩序な非晶質非グラフェン材料を作製するように選択され、その無秩序な非晶質非グラフェン材料が、基材に直接粘着するか、又は別様に付着する、レーザー有機炭素発泡体材料。

【0468】

基材上に位置付けられた炭素前駆体材料の内部領域を照射することによって製造されたレーザー有機炭素発泡体材料を含むデバイスであって、レーザービームのパラメータが、その領域に炭素発泡体を作製し、かつグラフェン領域と基材との間に無秩序な非晶質非グラフェン材料を作製するように選択され、その無秩序な非晶質非グラフェン材料が、基材に直接粘着するか、又は別様に付着する、デバイス。

【0469】

特徴E：サブ表面炭素発泡体領域をレーザーアブレーションすることによって作製された炭素発泡体

グラフェン材料を製造する方法であって、(a)レーザービームが、炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製し、炭素発泡体の上方に無秩序な非晶質非グラフェン物質を作製する工程と、次いで、(b)無秩序な非晶質非グラフェン物質の少なくとも一部を除去し、かつ炭素発泡体の少なくとも一部を露出させるためのレーザーアブレーション又は処理の工程と、を含む、方法。

【0470】

レーザー有機炭素発泡体であって、(a)レーザービームが、炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製し、炭素発泡体の上方に無秩序な非晶質非グラフェン物質を作製することと、次いで、(b)無秩序な非晶質非グラフェン物質を除去し、かつ炭素発泡体の少なくとも一部を露出させるためのレーザーアブレーション又は処理と、によって作られた、レーザー有機炭素発泡体。

【0471】

デバイスであって、(a)レーザービームが、炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製し、炭素

10

20

30

40

50

発泡体の上方に無秩序な非晶質非グラフェン物質を作製することと、次いで、(b) 無秩序な非晶質非グラフェン物質を除去し、かつ炭素発泡体の少なくとも一部を露出させるためのレーザアブレーション又は処理と、によって製造されたレーザ有機炭素発泡体材料を含む、デバイス。

【0472】

特徴F：サブ表面炭素発泡体領域をレーザアブレーションすることによって作製された非グラフェン炭素発泡体

非グラフェン炭素発泡体を製造する方法であって、

(a) レーザビームが、炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、炭素前駆体材料のその被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製し、炭素発泡体の上方に無秩序な非晶質非グラフェン物質を作製する工程と、次いで、

(b) 無秩序な非晶質非グラフェン物質を除去し、かつ下にある炭素発泡体の少なくとも一部を露出させ、かつその、下にある炭素発泡体の少なくとも一部を非グラフェン炭素発泡体に変換するためのレーザアブレーション又は処理の工程と、を含む、方法。

【0473】

レーザ誘起炭素発泡体であって、

(a) レーザビームが、炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、炭素前駆体材料のその被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製し、炭素発泡体の上方に無秩序な非晶質非グラフェン物質を作製する工程と、次いで、

(b) 無秩序な非晶質非グラフェン物質を除去し、かつ下にある炭素発泡体の少なくとも一部を露出させ、かつその、下にある炭素発泡体の少なくとも一部を非グラフェン炭素発泡体に変換するためのレーザアブレーション又は処理の工程と、を含む、方法。

【0474】

デバイスであって、

(a) レーザビームが、炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、炭素前駆体材料のその被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製し、炭素発泡体の上方に無秩序な非晶質非グラフェン物質を作製する工程と、次いで、

(b) 無秩序な非晶質非グラフェン物質を除去し、かつ下にある炭素発泡体の少なくとも一部を露出させ、かつその、下にある炭素発泡体の少なくとも一部を非グラフェン炭素発泡体に変換するためのレーザアブレーション又は処理の工程と、によって作られたレーザ誘起炭素発泡体を含む、デバイス。

【0475】

特徴G：異なる周波数帯域で動作するデュアルレーザ

炭素発泡体材料を製造する方法であって、

(a) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

(b) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、を含む、方法。

【0476】

レーザ誘起炭素発泡体であって、

(a) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

(b) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、によって作られた、レーザ誘起炭素発泡体。

【0477】

デバイスであって、

(a) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

(b) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、によって製造されたレーザ誘起炭素発泡体材料を含む、デバイス。

【0478】

特徴H：サブ表面炭素発泡体領域をレーザアブレーションすることによって作製された炭素発泡体に位置付けられた電気接点

炭素発泡体材料を製造する方法であって、

(a) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

(b) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、

(c) 炭素発泡体へと1つ以上の電気接点を取り付けるか、印刷するか、又は位置させる工程と、を含む、方法。

【0479】

レーザ誘起炭素発泡体であって、

(a) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

(b) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、

(c) 炭素発泡体へと1つ以上の電気接点を取り付けるか、印刷するか、又は位置させる工程と、によって作られた、レーザ誘起炭素発泡体。

【0480】

デバイスであって、

(a) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

(b) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、

(c) 炭素発泡体へと1つ以上の電気接点を取り付けるか、印刷するか、又は位置させる工程と、によって製造されたレーザ誘起炭素発泡体材料を含む、デバイス。

【0481】

特徴I：ポリイミドフィルム上の電気接点の印刷、及び次いで、露出した炭素発泡体の作製

炭素発泡体材料を製造する方法であって、

(a) 炭素前駆体材料上に、又は炭素前駆体材料内に電気接点をスクリーン印刷する工程と、

(b) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程であって、工程(a)及び(b)を(a)の後に(b)の順序で、又は(b)の後に(a)の順序で実施することができる、工程と、

(c) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、電気接点が接続される炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、を含む、方法。

【0482】

レーザ誘起炭素発泡体材料であって、

10

20

30

40

50

(a) 炭素前駆体材料上に、又は炭素前駆体材料内に電気接点をスクリーン印刷する工程と、

(b) 第1の帯域で動作するレーザービームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程であって、工程(a)及び(b)を(a)の後に(b)の順序で、又は(b)の後に(a)の順序で実施することができる、工程と、

(c) 第2の帯域で動作するレーザービームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、電気接点が接続される炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、によって作られた、レーザー誘起炭素発泡体材料。

【0483】

デバイスであって、

(a) 炭素前駆体材料上に、又は炭素前駆体材料内に電気接点をスクリーン印刷する工程と、

(b) 第1の帯域で動作するレーザービームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程であって、工程(a)及び(b)を(a)の後に(b)の順序で、又は(b)の後に(a)の順序で実施することができる、工程と、

(c) 第2の帯域で動作するレーザービームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、電気接点が接続される炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、によって製造されたレーザー誘起炭素発泡体材料を含む、デバイス。

【0484】

特徴J：炭素発泡体で作られたトール配線路

炭素発泡体材料を製造する方法であって、

(a) 第1の帯域で動作するレーザービームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

(b) 第2の帯域で動作するレーザービームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、を含み、

炭素発泡体が、少なくとも50 μm の厚さ又は深さである、方法。

【0485】

レーザー誘起炭素発泡体材料であって、

(a) 第1の帯域で動作するレーザービームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

(b) 第2の帯域で動作するレーザービームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、によって作られており、

炭素発泡体が、少なくとも50 μm の厚さ又は深さである、レーザー誘起炭素発泡体材料。

【0486】

デバイスであって、

(a) 第1の帯域で動作するレーザービームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

(b) 第2の帯域で動作するレーザービームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、によって作られたレーザー誘起炭素発泡体材料を含み、

炭素発泡体が、少なくとも50 μm の厚さ又は深さである、デバイス。

【0487】

特徴K：異なる製造施設での第1及び第2のレーザーの適用

デバイスを製造する方法であって、

(a) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

(b) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、を含み、

工程(a)が、1つの製造施設で実施され、工程(b)が、異なる施設で実施される、方法。

【0488】

レーザ誘起炭素発泡体材料であって、

(a) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

(b) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、によって作られており、

工程(a)が、1つの製造施設で実施され、工程(b)が、異なる施設で実施される、レーザ誘起炭素発泡体材料。

【0489】

デバイスであって、

(a) 第1の帯域で動作するレーザビームを使用して、材料の表面の下方の炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製する工程と、次いで、

(b) 第2の帯域で動作するレーザビームを使用して、炭素発泡体の上方に位置する材料を除去又はアブレーションして、炭素発泡体の少なくとも一部を露出させる工程と、によって製造されたレーザ誘起炭素発泡体材料を含み、

工程(a)が、1つの製造施設で実施され、工程(b)が、異なる施設で実施される、デバイス。

【0490】

特徴L1：バイオセンサ

少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む感知電極を含むバイオセンサを製造する方法。

【0491】

少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む感知電極を含むバイオセンサ。

【0492】

少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む感知電極を有するバイオセンサを含むポイントオブケア診断デバイス。

【0493】

特徴L2：スクリーン印刷技術を使用した炭素発泡体バイオセンサのスケラブルな低コスト製造

各電極が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む、作用電極及び対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサを製造する方法であって、方法が、各電極上に電気接続配線路をスクリーン印刷することと、スクリーン印刷された誘電体で電極及び接続配線路を少なくとも部分的に覆うことと、を含む、方法。

【0494】

各電極が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む、作用電極及び対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサ

10

20

30

40

50

であって、バイオセンサが、（i）各電極上にスクリーン印刷された電気接続配線路と、（ii）電極及び接続配線路を少なくとも部分的に覆うスクリーン印刷された誘電体と、を含む、バイオセンサ。

【0495】

特徴L3：異なる製造施設でのバイオセンサへの官能化基の追加

各々が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む、作用電極、対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサを1つの製造施設において製造する方法であって、方法が、異なる製造施設で、官能化基を少なくとも作用電極に追加する更なる工程を含む、方法。

【0496】

各電極が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかで定義される方法によって1つの製造施設で作られた炭素発泡体を含む、作用電極及び対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサであって、バイオセンサが、異なる製造施設で少なくとも作用電極に追加された官能化基を含む、バイオセンサ。

【0497】

特徴L4：バイオセンサ生成プロセスの一部としてのバイオセンサへの官能化基の追加

各々が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む、作用電極、対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサを1つの製造施設において製造する方法であって、方法が、その製造施設で、官能化基を作用電極に追加する更なる工程を含む、方法。

【0498】

各電極が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって1つの製造施設で作られた炭素発泡体を含む、作用電極及び対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサであって、バイオセンサが、その同じ製造施設で少なくとも作用電極に追加された官能化基を含む、バイオセンサ。

【0499】

特徴L5：PPCを使用するバイオセンサ製造：ポスト印刷変換

各々が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素を含む、作用電極及び対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサを製造する方法であって、方法が、（a）炭素前駆体基材上に炭素層をスクリーン印刷する工程と、（b）電気接続配線路及び参照電極をスクリーン印刷する工程と、（c）炭素層及び電気接続配線路及び参照電極上に誘電体層をスクリーン印刷する工程と、（d）上記の特徴A～Kのいずれかに定義されるプロセスを使用して炭素発泡体センサ電極を作製する工程と、を含む、方法。

【0500】

作用電極及び対向電極などのセンサ電極を含むバイオセンサであって、バイオセンサが、（a）炭素前駆体基材上にスクリーン印刷された炭素層と、（b）スクリーン印刷された電気接続配線路及びスクリーン印刷された参照電極と、（c）炭素層及び電気接続配線路及び参照電極上にスクリーン印刷された誘電体層と、次いで、（d）上記の特徴A～Kのいずれかに定義されるプロセスを使用して作られた炭素発泡体センサ電極と、を含む。

【0501】

特徴M1：エネルギー貯蔵デバイス

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造する方法であって、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、方法。

【0502】

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスであって、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、エネルギー貯蔵デバイス。

【0503】

10

20

30

40

50

特徴 M 2：炭素発泡体スーパーキャパシタのスクリーン印刷層

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造する方法であって、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に上記の特徴 A～K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、方法が、各電極の少なくとも一部に電気接続配線路をスクリーン印刷する工程と、スクリーン印刷された誘電体層で電極及び接続配線路を少なくとも部分的に覆う工程と、を含む、方法。

【0504】

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスであって、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に上記の特徴 A～K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、各電極の少なくとも一部の上に形成されたスクリーン印刷された電気接続配線路と、電極及び接続配線路を少なくとも部分的に覆うスクリーン印刷された誘電体層と、を含む、エネルギー貯蔵デバイス。

10

【0505】**特徴 M 3：炭素発泡体スーパーキャパシタ：共通コレクタ**

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造する方法であって、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に上記の特徴 A～K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、かつインターディジット型パターンに配置されており、方法が、各電極の少なくとも一部の上に電気接続配線路をスクリーン印刷する工程を含み、単一の電気接続配線路が、電気接続配線路の両側から垂直に延在する下側にあるディジットに接続する、方法。

20

【0506】

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスであって、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に上記の特徴 A～K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、かつインターディジット型パターンに配置されており、スクリーン印刷された電気接続配線路が各電極の少なくとも一部の上に形成されており、単一の電気接続配線路が、電気接続配線路の両側から垂直に延在する、下にあるディジットに接続している、エネルギー貯蔵デバイス。

30

【0507】**特徴 M 4：炭素発泡体スーパーキャパシタ：PPC 製造プロセス**

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造する方法であって、方法が、(a) 電気コネクタを基材上にスクリーン印刷する工程と、(b) 電気コレクタ上に炭素層をスクリーン印刷する工程と、(c) 炭素層の少なくとも一部の上に誘電体をスクリーン印刷する工程と、(d) 少なくとも部分的に上記の特徴 A～K のいずれかに定義される方法によって炭素発泡体エネルギー貯蔵電極を作製する工程と、を含む、方法。

【0508】

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスであって、(a) 基材上のスクリーン印刷された電気コネクタと、(b) 電気コレクタ上に炭素層をスクリーン印刷することと、(c) 炭素層の少なくとも一部の上に誘電体をスクリーン印刷することと、(d) 少なくとも部分的に上記の特徴 A～K のいずれかに定義される方法によって炭素発泡体エネルギー貯蔵電極を作製することと、を含む、エネルギー貯蔵デバイス。

40

【0509】**特徴 M 5：炭素発泡体スーパーキャパシタ：金属酸化物バリエーション**

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造する方法であって、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に上記の特徴 A～K のいずれかに定

50

義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、方法が、エネルギー貯蔵電極に、金属酸化物などの擬似容量性材料の電気化学堆積プロセスを適用する工程を含む、方法。

【0510】

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスであって、

(a) 上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって少なくとも部分的に作られた炭素発泡体材料からなるエネルギー貯蔵電極と、(b) エネルギー貯蔵電極に適用された、金属酸化物などの擬似容量性材料と、を含む、エネルギー貯蔵デバイス。

【0511】

特徴M6：炭素発泡体スーパーキャパシタ：低湿度環境でのイオンゲルの使用

10

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスを製造する方法であって、エネルギー貯蔵電極が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、方法が、低湿度であるが非不活性である環境においてイオンゲル電解質を適用する工程を含み、環境中の O_2 及び H_2O のレベルが、測定され、エネルギー貯蔵デバイスの静電容量を最適化するように制御される、方法。

【0512】

スーパーキャパシタ又は擬似キャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスであって、

(a) 少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料からなるエネルギー貯蔵電極と、(b) 低湿度であるが非不活性である環境に適用されたイオンゲル電解質と、を含み、環境中の O_2 及び H_2O のレベルが、測定され、エネルギー貯蔵デバイスの静電容量を最適化するように制御される、エネルギー貯蔵デバイス。

20

【0513】

特徴N1：導電体

導電体を製造する方法であって、導電体が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む、方法。

【0514】

少なくとも部分的に、上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体を含む導電体。

30

【0515】

特徴N2：結合されたセンサ及びスーパーキャパシタ

センサとスーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスとの両方を含むデバイスを製造する方法であって、センサ及びエネルギー貯蔵デバイスの両方が、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、方法。

【0516】

(a) 少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む感知電極と、(b) スーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスと、を含む、バイオセンサなどのセンサデバイスであって、エネルギー貯蔵デバイスが、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、センサデバイス。

40

【0517】

(a) 少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む感知電極と、(b) スーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスと、を含むポイントオブケア診断デバイスであって、エネルギー貯蔵デバイスが、少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、ポイントオブケア診断デバイス。

【0518】

特徴N3：結合されたスーパーキャパシタ及び電池

50

電池及びスーパーキャパシタを含む集積デバイスを製造する方法であって、電池が、長期電力を提供し、スーパーキャパシタが、電池よりも高いレベルで短期電力を提供し、スーパーキャパシタが、少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、方法。

【0519】

電池及びスーパーキャパシタを含む集積デバイスであって、電池が、長期電力を提供し、スーパーキャパシタが、電池よりも高いレベルで短期電力を提供し、スーパーキャパシタが、少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、集積デバイス。

【0520】

特徴 N 4：スマートラベル

スマートラベルを製造する方法であって、電池及びスーパーキャパシタを結合又は集積する工程を含み、電池が、長期電力を提供し、スーパーキャパシタが、電池よりも高いレベルで短期電力を提供し、スーパーキャパシタが、少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、スマートラベルが、電池によって駆動されるセンサ電子装置、及びスーパーキャパシタによって駆動されるデータ送信機などの、電子装置を含む、方法。

【0521】

電池及びスーパーキャパシタを含むスマートラベルであって、電池が、長期電力を提供し、スーパーキャパシタが、電池よりも高いレベルで短期電力を提供し、スーパーキャパシタが、少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含み、スマートラベルが、電池によって駆動されるセンサ電子装置、及びスーパーキャパシタによって駆動されるデータ送信機などの、電子装置を含む、スマートラベル。

【0522】

特徴 N 5：結合されたスーパーキャパシタ及びアンテナ

アンテナ及びスーパーキャパシタを含む集積デバイスを製造する方法であって、スーパーキャパシタが、アンテナに電力供給し、少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、方法。

【0523】

アンテナ及びスーパーキャパシタを含む集積デバイスであって、スーパーキャパシタが、アンテナに電力供給し、少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、集積デバイス。

【0524】

特徴 N 6：結合されたエネルギースカベンジャ+スーパーキャパシタ。

集積デバイスを製造する方法であって、エネルギースカベンジャシステム及びスーパーキャパシタを結合又は集積する工程を含み、スーパーキャパシタが、アンテナに電力供給し、少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、方法。

【0525】

エネルギースカベンジャシステム及びスーパーキャパシタを含むデータロギングデバイスであって、スーパーキャパシタが、アンテナに電力供給し、少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含む、データロギングデバイス。

【0526】

特徴 O 1：3D 炭素発泡体構造：G i i - C a p のための G i i - T h r u

エネルギー貯蔵デバイスを製造する方法であって、

(i) 炭素前駆体フィルムを提供する工程と、

(ii) 炭素前駆体フィルムの表面上に導電性ペースト又は導電性インク層をスクリーン印刷する工程と、

10

20

30

40

50

(i i i) スクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層上にコレクタ層をスクリーン印刷する工程と、

(i v) コレクタ層上に誘電体層をスクリーン印刷する工程と、

(v) 少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって、炭素前駆体フィルムから炭素発泡体材料を含むエネルギー貯蔵電極を作る工程と、を含み、導電性ペースト又は導電性インク層を介して、炭素発泡体材料からコレクタ層まで導電性経路が形成される、方法。

【 0 5 2 7 】

スーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスであって、

(i) 炭素前駆体フィルムと、

(i i) 炭素前駆体フィルムの表面上のスクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層と、

(i i i) スクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層上のスクリーン印刷されたコレクタ層と、

(i v) コレクタ層上のスクリーン印刷された誘電体層と、

(v) 少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって、炭素前駆体フィルムから作られた炭素発泡体材料を含むエネルギー貯蔵電極と、を含み、導電性ペースト又は導電性インク層を介して、炭素発泡体材料からコレクタ層まで導電性経路が形成されている、エネルギー貯蔵デバイス。

【 0 5 2 8 】

特徴 0 2 : 3 D 炭素発泡体構造 : G i i - T h r u スタック可能 G i i - C a p / G i i - C a p +

エネルギー貯蔵デバイスを製造する方法であって、

(i) 炭素前駆体フィルムを提供する工程と、

(i i) 炭素前駆体フィルムの表面上に導電性ペースト又は導電性インク層をスクリーン印刷する工程と、

(i i i) スクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層上にコレクタ層をスクリーン印刷する工程と、

(i v) コレクタ層上に誘電体層をスクリーン印刷する工程と、

(v) 少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって、炭素前駆体フィルムから炭素発泡体材料を含むエネルギー貯蔵電極を作る工程と、を含み、導電性ペースト又は導電性インク層を介して、炭素発泡体材料からコレクタ層まで導電性経路が形成され、

複数のサブアセンブリが、スタックに形成されており、隣接するエネルギー貯蔵電極が、イオンゲル電解質によって分離されている、方法。

【 0 5 2 9 】

スーパーキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイスであって、

(i) 炭素前駆体フィルムと、

(i i) 炭素前駆体フィルムの表面上のスクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層と、

(i i i) スクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層上のスクリーン印刷されたコレクタ層と、

(i v) コレクタ層上のスクリーン印刷された誘電体層と、

(v) 少なくとも部分的に上記の特徴 A ～ K のいずれかに定義される方法によって、炭素前駆体フィルムから作られた炭素発泡体材料を含むエネルギー貯蔵電極と、を含み、導電性ペースト又は導電性インク層を介して、炭素発泡体材料からコレクタ層まで導電性経路が形成されており、

複数のサブアセンブリが、スタックに形成されており、隣接するエネルギー貯蔵電極が、イオンゲル電解質によって分離されている、エネルギー貯蔵デバイス。

【 0 5 3 0 】

特徴 O 3 : 3 D 炭素発泡体構造 : G i i - T h r u のための G i i - S e n s : H I S L O C

デバイスの上面上に位置付けられたサンプルウェルを含むマイクロ流体診断デバイスであって、少なくとも部分的に上記の特徴 A ~ K のいずれかに定義される方法によって炭素前駆体フィルムから作られた参照電極、作用電極、及び対向電極が、サンプルウェルの下方の層にあり、参照電極、作用電極、及び対向電極の接続部が、参照電極、作用電極、及び対向電極の下方の層にある、マイクロ流体診断デバイス。

【 0 5 3 1 】

特徴 O 4 3 D 炭素発泡体構造 : G i i - T h r u のための G i i - S e n s : H I S L O C 製造プロセス

ラボオンチップデバイスを製造する方法であって、

(i) 炭素前駆体フィルムを提供する工程と、

(i i) 炭素前駆体フィルムの表面上に導電性ペースト又は導電性インク層をスクリーン印刷する工程と、

(i i i) スクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層上に導電層をスクリーン印刷する工程と、

(i v) 参照電極をスクリーン印刷する工程と、

(v) コレクタ層上に誘電体層をスクリーン印刷する工程と、

(v i) 少なくとも部分的に上記の特徴 A ~ K のいずれかに定義される方法によって、炭素前駆体フィルムから炭素発泡体材料を含むセンサ電極を作る工程と、を含み、 ; 導電性ペースト又は導電性インク層を介して、炭素発泡体材料から導電層まで導電性経路が形成される、方法。

【 0 5 3 2 】

ラボオンチップデバイスであって、

(i) 炭素前駆体フィルムと、

(i i) 炭素前駆体フィルムの表面上のスクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層と、

(i i i) スクリーン印刷された導電性ペースト又は導電性インク層上のスクリーン印刷された導電層と、

(i v) スクリーン印刷された参照電極と、

(v) コレクタ層上のスクリーン印刷された誘電体層と、

(v i) 少なくとも部分的に上記の特徴 A ~ K のいずれかに定義される方法によって、炭素前駆体フィルムから作られた炭素発泡体材料を含むセンサ電極と、を備えるサブアセンブリを含み、導電性ペースト又は導電性インク層を介して、炭素発泡体材料から導電層まで導電性経路が形成されている、ラボオンチップデバイス。

【 0 5 3 3 】

特徴 P : 炭素発泡体のスケラブルな製造 : G i i 3

各々が炭素発泡体材料を含む、1つ以上の電極を含むデバイスを製造する方法であって、

方法が、炭素前駆体フィルムを、少なくとも部分的に上記の特徴 A ~ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を製造するために必要とされる一連の動作を通して連続的に巻き付けることを含む、方法。

【 0 5 3 4 】

特徴 Q : 様々な他の炭素発泡体用途

少なくとも部分的に上記の特徴 A ~ K のいずれかに定義される方法によって作られた炭素発泡体材料を含むデバイスであって、デバイスが、以下のタイプのデバイスのうちの1つである、デバイス :

・ホール効果センサ : 炭素発泡体は、磁場への応答を示す。

例えば、ロボティクス用の・触覚センサ。ロボットタッチセンシングアプリケーションで使用するための piezo 抵抗ベースの圧力センサのアクティブレイヤーとして、構造に及び

10

20

30

40

50

その上に埋め込まれたポリジメチルシロキサン（PDMS）を含むG i i炭素発泡体を使用するプロトタイプセンサ。

- ・感染症センサ。
- ・G i i炭素発泡体がインターロイキン10阻害検出のためのピレンカルボン酸（PCA）による $\pi-\pi$ 非共有結合官能化を受ける、バイオセンサ。
- ・化学センサの常時モニタリング。
- ・グルコースモニタリングセンサ：電気化学的グルコースモニタリングのための可逆的ポリマー置換センサ機構：グルコースのためのピレン誘導体化ボロン酸化学受容体が、ポリノルジヒドログアイアレチン酸と競合的に結合する炭素発泡体電極に吸着される。
- ・乳酸センサ：合成有機受容体分子は、表面酸化還元ポリマー標識置換を使用して、競合分析物結合における官能性及び選択性を提供するために、炭素発泡体に結合したボロン酸に基づいて用いられる。
- ・過酸化水素及び酸素検出などのガス検出センサ、固有微孔性（PIM-1）のpH7ナノ粒子ポリマーのリン酸緩衝液に浸したG i i炭素発泡体を使用する酸素検出。
- ・光学検出器。
- ・自己充電式ハイブリッド発電デバイス。
- ・有用な化学物質へのグリーンガス変換。
- ・燃料電池、例えば水素燃料電池。
- ・ガス透過性フィルタを含むフィルタ。
- ・加熱デバイス。

10

20

【0535】

特徴R：非グラフェン炭素材料発泡体

少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られ、かつ接触角が20°未満の親水性の炭素発泡体材料。

【0536】

少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られ、かつ顕著なDピークを呈するラマンスペクトルを有する、炭素発泡体材料であって、2DピークはGピークよりも小さく、ピークD：ピークG比はゼロを上回る。

【0537】

少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素ナノオニオン材料。

30

【0538】

少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られ、かつ接触角が20°未満の親水性である炭素発泡体材料を含む、デバイス。

【0539】

少なくとも部分的に上記の特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られ、かつ顕著なDピークを呈するラマンスペクトルを有する、炭素発泡体材料を含むデバイスであって、2DピークはGピークよりも小さく、ピークD：ピークG比はゼロを上回る。

【0540】

少なくとも部分的に上記特徴A～Kのいずれかに定義される方法によって作られた炭素ナノオニオン材料を含むデバイス。

40

【0541】

任意選択の特徴

以下の任意選択の特徴のうちのいずれか1つ以上は各々、任意の1つ以上の他の互換性のある任意選択の特徴、及び特徴A～Rのうちの任意の1つ以上と組み合わせられてもよいことに留意されたい。

【0542】

製造プロセス

- ・製造プロセスは、室温プロセスである。
- ・製造プロセスは、周囲圧力プロセスである。

50

- ・プラスチック基材上で行うことができる（シリコンチップ製造だけでなく、あらゆる製造プロセスと互換性がある）。
- ・触媒なしで行える。
- ・製造プロセスは、約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚の炭素発泡体 1 cm^2 をプラスチック基材上に製造するのに約 2 分以下を要する。
- ・製造プロセスは、3D 炭素発泡体が可撓性基材上に作製されることを可能にする。
- ・製造プロセスは、グラフェン又は酸化グラフェン前駆体を必要としない。
- ・製造プロセスは、炭素発泡体材料を、炭素前駆体材料の被包されたサブ表面領域においてのみ作製し、炭素前駆体材料のいずれの表面においても作製しない。
- ・製造プロセスは、業界標準の低コストかつスケーラブルな（i）スクリーン印刷技術、及び（ii）コンピュータ制御されるレーザ走査技術の組み合わせを使用する。
- ・製造プロセスは、高速、大量のリールツーリール又はリールツーシート生産を使用するか、又はこの生産に適応させることができる。

10

【0543】

第1のレーザビームパラメータ及び制御スキーム

- ・第1のレーザビーム及び第2のレーザビームは、異なるレーザシステムによって発生される。
- ・第1のレーザビーム及び第2のレーザビームは、同じレーザシステムによって発生される。
- ・サブ表面領域又は被包された領域を照射するレーザビームのパラメータは、強度、波長、パルス周波数、パルス持続時間、パルスプロファイル、走査速度、焦点距離、サブ表面領域又は被包された領域で生じる熱、のうちの1つ以上を含む。
- ・レーザパラメータを変えることは、炭素発泡体材料特性を改変し、種々の用途に最適化された特性を有する炭素発泡体が生成されることを可能にする。
- ・レーザパラメータを変えることは、以下の炭素発泡体材料特性又はパラメータ：存在する炭素ナノ構造の種類（例えば、炭素ナノオニオンなど）、欠陥のサイズ、欠陥の分布、欠陥の程度、欠陥のタイプ、ラマンD及び2Dピークの、ラマンD及び2Dピークの相対サイズ、厚さ又は深さ、可撓性、粘着性、多孔性、導電性、静電容量、有機溶媒及び水性溶液の吸収、親水性、EMIシールド、電極品質、濡れ性、接触角、防汚、のうちの1つ以上を改変する。
- ・レーザビームは、サブ表面領域又は被包された領域に 500°C よりも高い温度を生じて、炭素発泡体を形成する。
- ・レーザビームは、サブ表面領域又は被包された領域に 500°C を超える温度を生じて、炭素発泡体を形成する。
- ・レーザパルス持続時間は、 $1\text{ ns} \sim 10\text{ }\mu\text{s}$ であり、約 $5 \times 10^7^\circ\text{C} / \text{秒} \sim 2 \times 10^{12}^\circ\text{C} / \text{秒}$ の加熱速度を与える。
- ・レーザ出力は、 $8 \sim 20\text{ W}$ の典型的な作動範囲内にあり、 12 W が最適である。
- ・レーザの焦点距離は、 $50\text{ mm} \sim 400\text{ mm}$ の典型的な作動範囲内にある。
- ・レーザパルス周波数は、 $50\text{ kHz} \sim 500\text{ kHz}$ である。
- ・レーザパルス周波数は、 $1\text{ kHz} \sim 2\text{ MHz}$ である。
- ・レーザ波長は、 $0.7\text{ }\mu\text{m} \sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ である。
- ・レーザは、 $9\text{ cm} / \text{秒} \sim 40\text{ cm} / \text{秒}$ （又はこれらの範囲の $\pm 50\%$ ）で走査される。
- ・レーザビームのパラメータは、焦点パラメータを含む。
- ・レーザビームのパラメータは、回折パラメータを含む。
- ・レーザビームのパラメータは、干渉パターンパラメータを含む。
- ・レーザビームの焦点は、炭素前駆体材料の深さを通して移動して、炭素前駆体のサブ表面領域又は被包された領域に炭素発泡体を生じる。
- ・レーザビームの焦点は、炭素前駆体材料の深さを通して少なくとも約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 移動して、炭素前駆体のサブ表面領域又は被包された領域に炭素発泡体を生じる。
- ・レーザビームの焦点は、炭素前駆体材料の深さを通して少なくとも $100\text{ }\mu\text{m}$ 移動して

20

30

40

50

、炭素前駆体のサブ表面領域又は被包された領域に炭素発泡体を生じる。

・レーザビームは、炭素前駆体材料を横断して、走査する（例えば、ラスタ走査する）か、又は横方向に移動して、所望のパターンを形成する。

・レーザビームは、炭素前駆体材料を横断して、走査するか、又は横方向に移動して、重複しない領域又は線を含む所望のパターンを形成する。

・レーザビームは、必要とされるパターン及び深さの炭素発泡体を作製されるまで、炭素前駆体材料内の複数の異なる深さに配置された焦点又は強度最大値で、繰り返し、炭素前駆体材料を横断して走査される（例えば、ラスタ走査される）か、又は横方向に移動する。

・レーザビームは、 $1.7\text{ mm/秒} \sim 3550\text{ m/秒}$ 、又はより典型的には $35\text{ mm/秒} \sim 350\text{ mm/秒}$ の走査速度で走査され、走査が、 1 インチ 当たりのパルス数（ PPI ）が $100 \sim 10000$ （個々のおよそのポリイミドシートのサイズ $220\text{ mm} \times 180\text{ mm}$ の製造に関連する）であるようなものであり得る。

・レーザビームは、炭素前駆体材料による吸光度が実質的にないか、又は非常に低い波長を有する。

・レーザビームは、炭素前駆体材料による吸光度が非常に低い波長を有し、 1 cm 当たりの放射線吸光度（底 10 ）が 50 未満、又は 20 未満、又は 10 未満である。

・レーザビームは、 IR レーザである。

・レーザビームは、 $0.7\text{ }\mu\text{m} \sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ の波長を有する IR レーザである。

・レーザビームは、 $0.75\text{ }\mu\text{m} \sim 1.40\text{ }\mu\text{m}$ の波長を有する IR レーザである。
【 0544 】

サブ表面領域又は被包された領域の属性

・炭素前駆体材料中のサブ表面領域又は被包された領域の所望の深さは、第 1 のレーザビームの焦点をその深さを通して移動させることによって達成される。

・サブ表面領域又は被包された領域は、炭素前駆体材料の表面の少なくとも $10\text{ }\mu\text{m}$ 下方にある。

・サブ表面領域又は被包された領域は、炭素前駆体材料の表面の少なくとも $20\text{ }\mu\text{m}$ 下方にある。

・サブ表面領域又は被包された領域は、炭素前駆体材料の表面の少なくとも $30\text{ }\mu\text{m}$ 下方にある。

・サブ表面領域又は被包された領域は、炭素前駆体材料の表面の少なくとも $40\text{ }\mu\text{m}$ 下方にある。

・サブ表面領域又は被包された領域は、炭素前駆体材料の表面の少なくとも $50\text{ }\mu\text{m}$ 下方にある。

・従来のグラフェン発泡体とは・異なり、サブ表面領域又は被包された領域は、約 $50\text{ }\mu\text{m}$ を超える厚さであり得る。

・サブ表面領域又は被包された領域は、約 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する。

・サブ表面領域又は被包された領域は、入射レーザに面する炭素前駆体材料の表面の下方の種々の深さであり得、丁度その深さにおいて、サブ表面領域又は被包された領域は、レーザ強度又は他のレーザパラメータ、使用される炭素前駆体材料の選択などの様々な要因の関数である。例えば、サブ表面領域又は被包された領域は、炭素前駆体材料の表面の少なくとも約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上下方にあり得る。

・サブ表面領域又は被包された領域は、炭素前駆体材料の総厚さの少なくとも 1% 、又は炭素前駆体材料の総厚さの少なくとも 10% 、又は炭素前駆体材料の総厚さの少なくとも 20% 、又は炭素前駆体材料の総厚さの少なくとも 30% 、又は炭素前駆体材料の総厚さの少なくとも 40% である、炭素前駆体材料の表面の下方の距離にある。

・サブ表面領域又は被包された領域は、第 1 のレーザビームの最小断面の中心に中心がある空間の体積であり、体積が、この中心から 500 ミクロン 以内、又はこの中心から 100 ミクロン 以内、又はこの中心から 1 ミクロン 以内である。

【 0 5 4 5 】

炭素前駆体材料

- ・炭素前駆体材料は、実質的に熱硬化材料で作られている。
- ・炭素前駆体材料は、実質的に非熱可塑性材料で作られている。
- ・炭素前駆体材料は、熱硬化フィルムである。
- ・熱硬化フィルムは、ポリイミドフィルムである。
- ・炭素前駆体は、ポリイミドフィルムである。
- ・炭素前駆体は、ポリイミドフィルムであり、第1のレーザの波長は、 $0.7\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ の範囲内にある。
- ・炭素前駆体は、少なくとも50質量%の炭素、又は少なくとも75質量%の炭素、又は少なくとも90質量%の炭素である。
- ・炭素前駆体は、フィルム又はシートである。
- ・炭素前駆体材料は、可撓性である。
- ・炭素前駆体材料は、スクリーン印刷層などの印刷層である。
- ・炭素前駆体材料は、 $5\mu\text{m}$ 超、又は $5\mu\text{m}\sim 120\mu\text{m}$ 、又は $120\mu\text{m}$ より大きい厚さを有する。
- ・炭素前駆体材料は、実質的に平面状又は平坦であり、第1のレーザビームに対して垂直に配向される。
- ・炭素前駆体材料は、ホモジニアスである。
- ・炭素前駆体材料は、ヘテロジニアスであり、いくつかの異なる材料を含む。
- ・炭素前駆体は、炭素前駆体で作られていない基材上に支持される。
- ・第1のレーザビームの波長における炭素前駆体材料の吸収係数は、低い。
- ・第1のレーザビームに対する炭素前駆体材料の吸収係数は、 50cm^{-1} 未満、又は 20cm^{-1} 未満、又は 10cm^{-1} 未満である。
- ・第2のレーザビーム又はアブレーションレーザビームに対する炭素前駆体材料の吸収係数は、 300cm^{-1} 未満である
- ・第2のレーザビーム又はアブレーションレーザビームに対する炭素前駆体材料の吸収係数は、 $300\pm 50\text{cm}^{-1}$ である
- ・炭素前駆体材料は、(ASTM D5470に従った方法を使用して) $1.0\text{W}/\text{mK}$ 未満の熱伝導率を有する。
- ・炭素前駆体材料は、(ASTM D5470に従った方法を使用して) $0.5\text{W}/\text{mK}$ 未満の熱伝導率を有する。
- ・炭素前駆体材料は、レーザビームの1つ以上の波長で実質的に光学的に透明である基材上に取り付けられる。
- ・炭素前駆体材料炭素源は、1つ以上のポリマーを含むか、又は1つ以上のポリマーから形成されている。
- ・炭素前駆体材料は、以下の材料：ポリイミド（例えば、ポリ（4，4'-オキシジフェニレン-ピロメリチミド）、別名ポリイミド）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリ（メタクリル酸メチル）（PMMA）（例えば、スプレーコーティングされたPMMA）、ポリウレタン（PU）、ポリエステル、ビニルポリマー、炭化ポリマー、フォトレジストポリマー、アルキド、尿素-ホルムアルデヒド、のうちの1つ以上を含む。
- ・炭素前駆体は、以下の材料：ポリ（アミン酸）（例えば、アリール含有ポリ（アミン酸））（例えば、ポリ（ピロメリト二無水物-c-o-4，4'-オキシジアニリン）、アミン酸-別名ポリアミック酸）、二無水物（例えば、アリール二無水物）（例えば、ピロメリト二無水物）、当該ポリ（アミン酸）の誘導体、当該二無水物の誘導体（例えば、ピロメリト二無水物の誘導体）、のうちの1つ以上を含む。
- ・炭素前駆体は、以下の材料：芳香族材料（例えば、芳香族ポリマー）、ヘテロ芳香族材料（例えば、ヘテロ芳香族ポリマー）、芳香族部分を含有するポリマー、環式材料（例えば、環式部分を含有するポリマー）、ヘテロ環式材料（例えば、ヘテロ環式部分を含有するポリマー）、ヘテロ芳香族材料（例えば、ヘテロ芳香族部分を含有するポリマー）、の

うちの1つ以上を含む。

・炭素前駆体は、芳香族結合、又はヘテロ芳香族結合、又はヘテロ結合（例えば、イミド結合）、のうちの1つ以上を含有する材料を含む。

【0546】

炭素前駆体材料を支持する基材

- ・基材は、プラスチック本体、フィルム、又は箔である。
- ・基材は、可撓性である。
- ・基材は、ポリイミド回路基板である。
- ・基材は、第1のレーザビームの非常に低い吸光度を有する。
- ・基材は、第1のレーザビームの1つ以上の波長で実質的に光学的に透明である。
- ・基材は、第1のレーザビームの60%超を吸収する、第1のレーザビームの高い吸光度を有する。
- ・基材は、第1のレーザビームの60%超を吸収する、第1のレーザビームの高い吸光度を有し、かつ少なくとも10W/mKの熱伝導率を有する。
- ・炭素前駆体材料の表面は、レーザビームによって無秩序な非晶質非グラフェン物質に変換され、その無秩序な非晶質非グラフェン物質が基材に粘着又は結合し、したがって、3D炭素材料発泡体を基材に間接的に付着させる。
- ・基材は、以下の：ケイ素（Si）、二酸化ケイ素（SiO₂）、窒化ガリウム（GaN）、ヒ化ガリウム（GaAs）、酸化亜鉛（ZnO）、のうちの1つ以上から形成されている。
- ・基材は、シリコンウエハである。
- ・基材は、二酸化ケイ素ウエハである。
- ・基材は、ケイ素及び二酸化ケイ素の両方を含むウエハである。
- ・基材は、炭素源である。
- ・基材は、炭素源ではなく、例えば、金属、誘電体材料、スクリーン印刷された誘電体材料である。
- ・炭素前駆体は、基材の「上方」に位置付けられる（例えば、炭素前駆体は、基材よりもレーザ源に近く位置付けられる）。
- ・炭素前駆体は、基材の「下方」に位置付けられる（例えば、炭素前駆体は、基材よりもレーザ源から遠く位置付けられる）。

10

20

30

【0547】

レーザビームが入射する表面での炭化

- ・炭素前駆体材料の表面は、レーザビームによって、無秩序な非晶質非グラフェン物質に変換される。
- ・無秩序な非晶質非グラフェン物質は、炭素前駆体材料の総厚さの約1%、又は約1%未満、又は約5%未満、又は約10%未満である、隣接する炭素前駆体材料の表面からのある厚さを占める。
- ・無秩序な非晶質非グラフェン物質は、その表面から炭素前駆体材料の本体へと少なくとも10μmである距離延在する。
- ・無秩序な非晶質非グラフェン物質は、その外面から炭素前駆体材料の本体内に、10μm以下の深さまで、又は20μm以下の深さまで、又は30μm以下の深さまで、又は40μm以下の深さまで、又は50μm以下の深さまで、又は100μm以下の深さまで延在する。

40

【0548】

炭素前駆体材料を支持する基材との物理的界面での炭化

- ・炭素前駆体材料は、レーザビームのパラメータによって定義される深さまで、基材との物理的界面で、レーザビームによって、無秩序な非晶質非グラフェン物質に変換される。
- ・無秩序な非晶質非グラフェン物質は、炭素発泡体に粘着するか、又は別様に付着する1つの領域にあり、かつ基材に粘着するか、又は別様に付着する別の領域にあり、したがって、炭素発泡体に安定性を与える。

50

- ・無秩序な非晶質非グラフェン物質は、炭素前駆体材料の総厚さの約 1 %、又は約 1 % 未満、又は約 5 % 未満、又は約 10 % 未満である、基材との炭素前駆体材料の界面から測った厚さを占める。
- ・無秩序な非晶質非グラフェン物質は、基材との炭素前駆体材料の界面から少なくとも 10 μm である厚さを占める。
- ・無秩序な非晶質非グラフェン物質は、基材との炭素前駆体材料の界面から、10 μm 以下の深さまで、又は 20 μm 以下の深さまで、又は 30 μm 以下の深さまで、又は 40 μm 以下の深さまで、又は 50 μm 以下の深さまで、又は 100 μm 以下の深さまで延在する。

【0549】

アブレーションレーザービーム又は第 2 のレーザービーム

- ・レーザービームのパラメータは、強度、波長、パルス周波数、パルス持続時間、パルスプロファイル、走査速度、焦点距離、サブ表面領域又は被包された領域で生じる熱、のうちの 1 つ以上を含む。
- ・レーザーパラメータを変えることは、炭素発泡体材料特性を改変し、種々の用途に最適化された特性を有する炭素発泡体が生成されることを可能にする。
- ・レーザーパラメータを変えることは、以下の炭素発泡体材料特性又はパラメータ：存在する炭素ナノ構造の種類（例えば、炭素ナノオニオンなど）、欠陥のサイズ、欠陥の分布、欠陥の程度、欠陥のタイプ、ラマン D 及び 2 D ピークの、ラマン D 及び 2 D ピークの相対サイズ、厚さ又は深さ、可撓性、粘着性、多孔性、導電性、静電容量、有機溶媒及び水性溶液の吸収、親水性、EMI シールド、電極品質、濡れ性、接触角、防汚、のうちの 1 つ以上を改変する。
- ・炭素前駆体における被包された領域又はサブ表面領域の上方に形成されている非晶質非グラフェン物質をアブレーションするレーザービーム（「第 2 のレーザービーム」）は、CO₂ レーザである。
- ・第 2 のレーザービームは、炭素発泡体を露出させるプロセスの一部として炭素発泡体を改変する。
- ・第 2 のレーザービームは、炭素発泡体を露出させるプロセスの一部として炭素発泡体のモルフォロジーを改変する。
- ・第 2 のレーザービームは、同じ領域、並びに／又は重複する領域及び／若しくは重複しない領域を横断して走査されるように自動制御される。
- ・非晶質非グラフェン物質をアブレーションするレーザービーム・波長は、8 μm ~ 15 μm である。
- ・第 2 のレーザービームは、遠 IR レーザ、又は UV レーザ、又は可視光レーザである。
- ・第 2 のレーザービームは、50 kHz ~ 500 kHz のパルス周波数と、9 cm / 秒 ~ 40 cm / 秒の走査速度と、を有する。
- ・炭素前駆体材料の吸収係数は、第 2 のレーザービームに対して 100 cm^{-1} 超、又は第 2 のレーザービームに対して 200 cm^{-1} 超である。
- ・炭素前駆体材料の吸収係数は、第 2 のレーザービームに対して $300 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ である。
- ・レーザー出力は、8 ~ 20 ワットの典型的な作動範囲内にあり、12 W が最適である。
- ・レーザーの焦点距離は、50 mm ~ 400 mm の典型的な作動範囲内にある。
- ・第 2 のレーザービームは、重複しない領域又は線を含むパターン（例えば、ラスタ）で走査される。
- ・第 2 のレーザービームは、第 1 のレーザービームの走査パターンと一致するパターンで走査される。
- ・第 2 のレーザービームは、合焦されない。
- ・第 2 のレーザービームは、炭素前駆体材料の被包された領域又はサブ表面領域を照射して、その被包された領域又はサブ表面領域に炭素発泡体を作製するレーザービームと同じである。

10

20

30

40

50

・製造プロセスは、以下の工程を伴う３段階プロセスである：（a）第１のレーザービームが製造現場で炭素前駆体材料のサブ表面領域を照射して、未完成の炭素発泡体製品を生成する工程、（b）未完成の炭素発泡体製品が、顧客によって制御される製造現場に移送される工程、及び（c）レーザーアブレーション又は処理が、顧客によって制御される製造現場で行われる工程。

【０５５０】

炭素発泡体

- ・炭素発泡体は、ツイスト又はターボストラティック多層発泡体である。
- ・炭素発泡体は、非グラフェン炭素発泡体である。
- ・炭素発泡体は、炭素ナノオニオン、炭素ナノホーン、炭素ナノチューブ、炭素ナノドット、ナノダイヤモンド、及びフラーレン、又はこれらのいずれかの組み合わせなどの、炭素質ナノ構造を含む。
- ・炭素発泡体は、少なくとも約５０μmの厚さである。
- ・炭素発泡体は、約５０μm～３００μmの厚さである。
- ・炭素発泡体は、ツイスト又はターボストラティック多層発泡体であるか、又はツイスト又はターボストラティック多層発泡体を含む。
- ・炭素発泡体は、高い電気化学反応性をもたらす欠陥の空間分布を有する炭素発泡体であるか、又は高い電気化学反応性をもたらす欠陥の空間分布を有する炭素発泡体を含む。
- ・炭素発泡体は、高い電気化学反応性をもたらす空孔位置基底面欠陥を有する炭素発泡体であるか、又は高い電気化学反応性をもたらす空孔位置基底面欠陥を有する炭素発泡体を含む。
- ・炭素発泡体は、２５：１～５０：１の炭素：酸素比を有する。
- ・炭素発泡体は、高速電子移動定数を有する。
- ・炭素発泡体は、従来のレーザープロセスを使用して作られた従来のグラフェン発泡体と比較した以下の特性：より容易に制御される厚さ又は深さ、従来のレーザープロセスを使用して作られた非常に脆いグラフェンと比較してより大きい可撓性、下にある可撓性基材へのより強い粘着性、より高い多孔性、より高い導電率、増加した静電容量又は電荷蓄積、有機溶媒及び水性溶液のより速い吸収、より高い親水性、約２０°未満の接触角、強化された汚染防止特性、より高いＥＭＩシールド、強化された電極品質、のうちの１つ以上を有する。

【０５５１】

バイオセンサのユースケース

- ・炭素発泡体は、バイオセンサとして官能化される。
- ・炭素発泡体は、標的又は分析物に特異的である受容体を追加することによって、バイオセンサとして官能化される。
- ・炭素発泡体は、電気化学的グルコースモニタリングのための可逆的ポリマー置換センサ機構を有するバイオセンサとして官能化される。
- ・可逆的ポリマー置換センサは、炭素発泡体を含む電極上に吸着されているグルコース用のピレン誘導体化ボロン酸化学受容体を含む。
- ・炭素発泡体は、標的又は分析物に特異的である受容体と、受容体が炭素発泡体に付着することを可能にするリンカーと、を追加することによって、バイオセンサとして官能化される。
- ・リンカーは、ナノ粒子、ポリマー、ポリマーブラシ、リガンド、１つ以上の官能基を含む有機化合物、炭素発泡体に共有結合若しくは非共有結合した分子、又はそれらの混合物から選択される。
- ・リンカーは、ポリマー、好ましくは（メタ）アクリレートポリマー、１つ以上の官能基を含む有機化合物、カルボジイミド、ジアゾニウム化合物、又はそれらの混合物から選択される。
- ・１つ以上の官能基は、酸素、窒素、硫黄、ハロゲン化物、ヒドロキシル、カルボニル、カルボキシル、アミン、アミノ、アミド、親水性ポリマー、又はそれらの混合物から独立

して選択され、任意選択で、直鎖、分枝鎖、若しくは環式アルキル、アルキレニル、アルキニル、アリール残基、アクリル、アシル、アシルオキシ、アルコキシ、アルキレンオキシ、又はそれらの混合物と組み合わせて選択される。

- ・有機化合物は、任意選択で1つ以上のヘテロ原子を含む1つ以上の環式部分を更に含み、環式部分のうちの少なくとも1つが、官能基のうちの少なくとも1つに直接的又は間接的に結合しているか、又はリンカーが、有機化合物のエステル若しくは塩である誘導体、又は炭素発泡体と反応して当該有機化合物を放出する化合物である。

- ・リンカーは、1-ピレン酪酸、N-ヒドロキシスクシンイミド（NHS）、ピレン-1-カルボン酸スクシンイミジルエステル、1-アミノピレン、N-（1-ピレン）マレイミド、又はそれらの混合物から選択される。

- ・リンカーは、 π - π 相互作用によって炭素発泡体に結合される。

- ・受容体は、以下のもの：電気化学受容体、化学受容体、生体受容体、光学受容体、物理的又は機械的受容体、好ましくは生体受容体、のうちの1つである。

- ・受容体は、クラウンエーテル、触媒、ホウ酸、コンセプト、リガンド、アプタマー、タンパク質、酵素、抗体、抗原、微生物、核酸、脂肪酸、脂肪酸エステル、分子インプリントされたポリマー、金属有機フレームワーク、リガンド結合を形成することが可能なポリペプチド若しくはオリゴペプチド、細胞、細胞小器官、若しくは他の細胞成分、又はそれらの混合物から選択され、好ましくは、タンパク質、核酸、抗体、酵素、又はそれらの混合物から選択される。

- ・受容体は、免疫グロブリンA（IgA）、グルコースデヒドロゲナーゼ、ストレプトアビジン、又はそれらの混合物から選択される。

- ・受容体は、リンカーに物理的、生物学的、及び／又は化学的に結合し、好ましくは化学的に結合し、より好ましくは共有結合している。

【0552】

スーパーキャパシタのユースケース

- ・炭素発泡体は、電気化学キャパシタ、スーパーキャパシタ、擬似キャパシタ、又はキャパシタなどの、エネルギー貯蔵デバイスに電極を形成する。

- ・炭素発泡体を金属酸化膜で処理して、擬似静電容量を提供する。

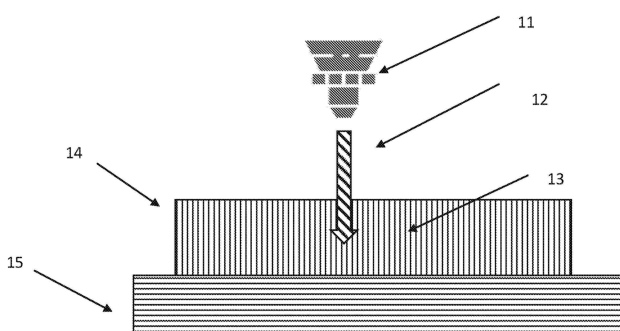
- ・炭素発泡体は、電気化学キャパシタ、スーパーキャパシタ、擬似キャパシタ、又はキャパシタなどの、エネルギー貯蔵デバイスに少なくとも1つの電極を形成し、ヒドロゲル電解質が、電極又は各電極を活性領域に包み込んで、強化された動作電圧ウィンドウを生成する。

- ・炭素発泡体は、電池に電極を形成する。

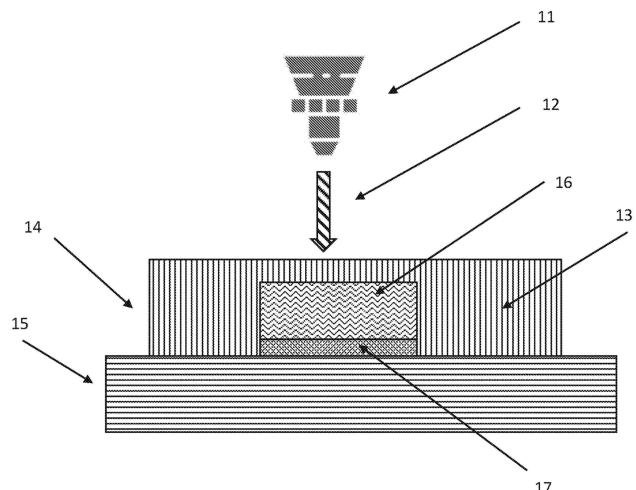
- ・炭素発泡体は、導電体を形成する。

【図面】

【図1】



【図2】



10

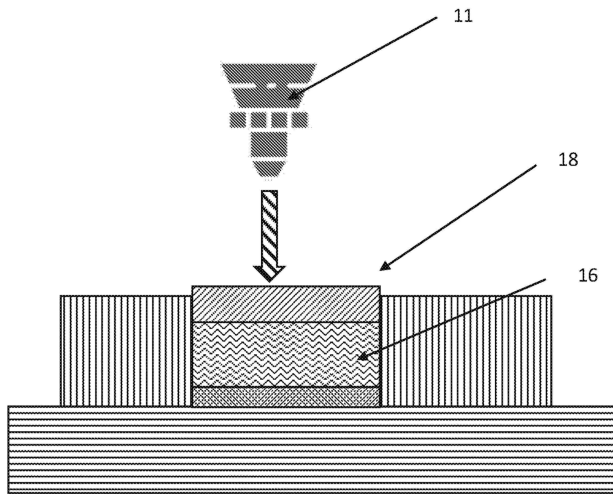
20

30

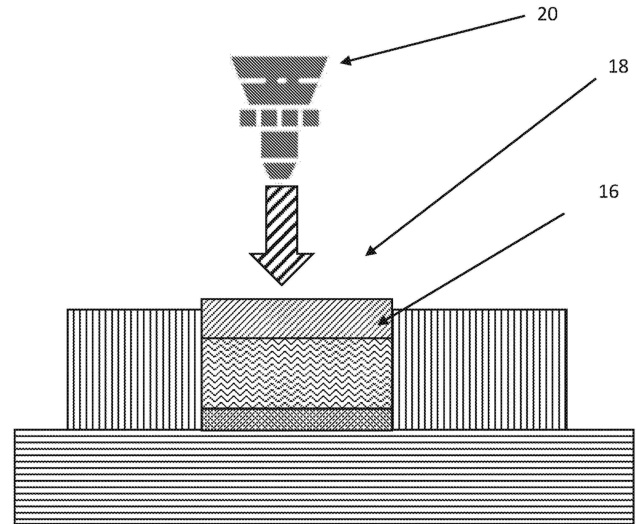
40

50

【図 3】

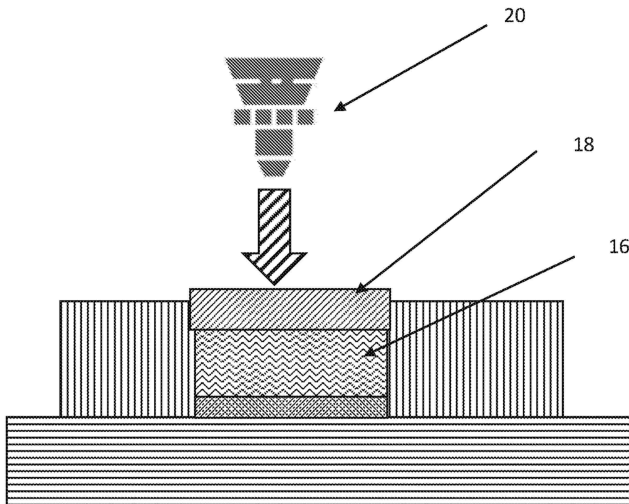


【図 4】

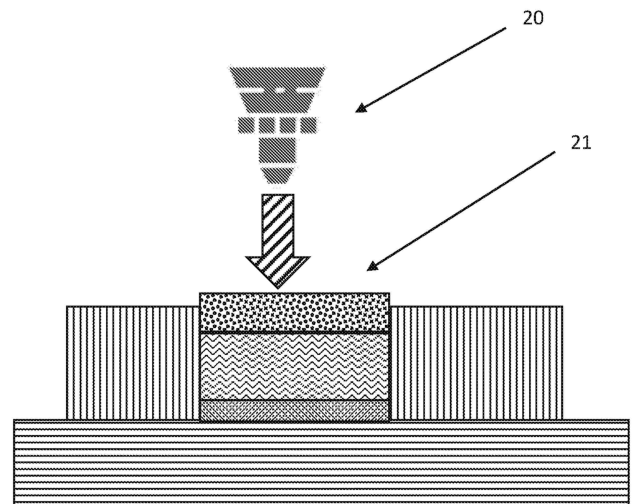


10

【図 5】



【図 6】



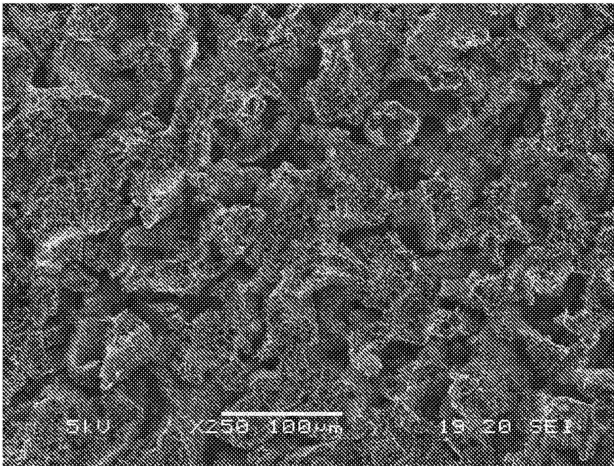
20

30

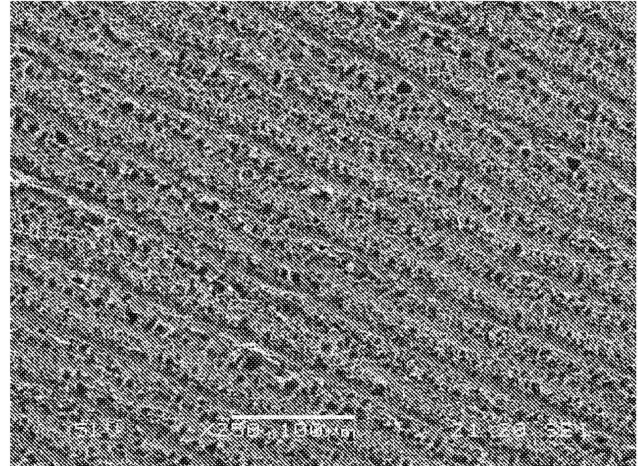
40

50

【図 7】

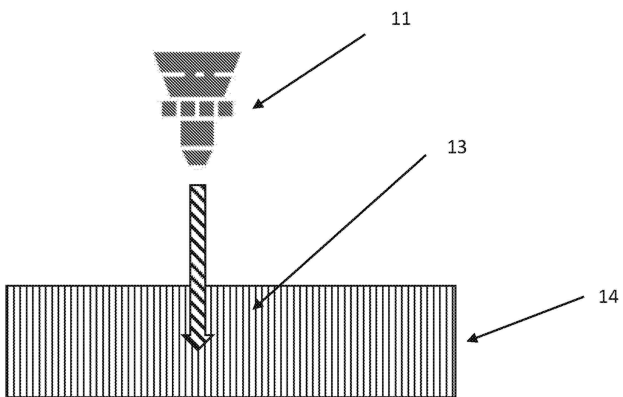


【図 8】

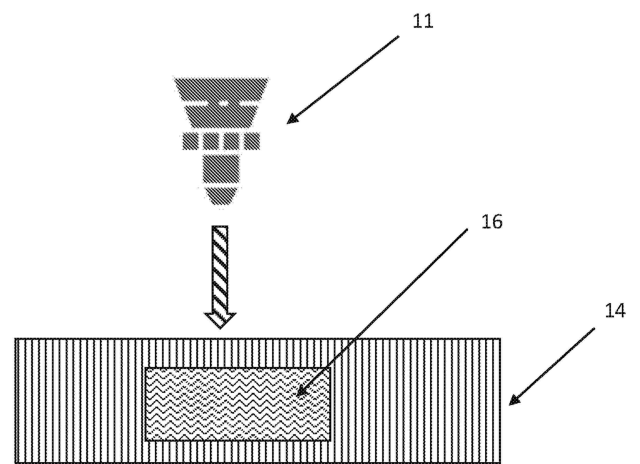


10

【図 9】



【図 10】



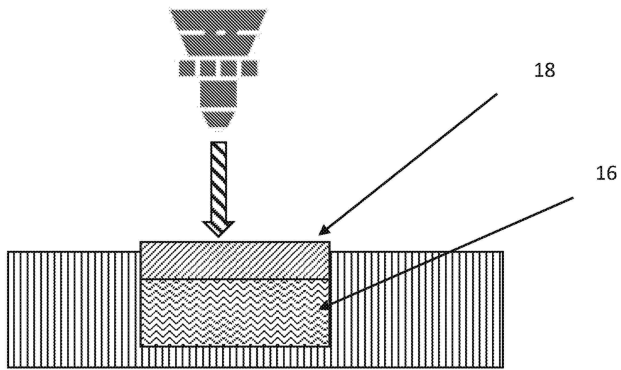
20

30

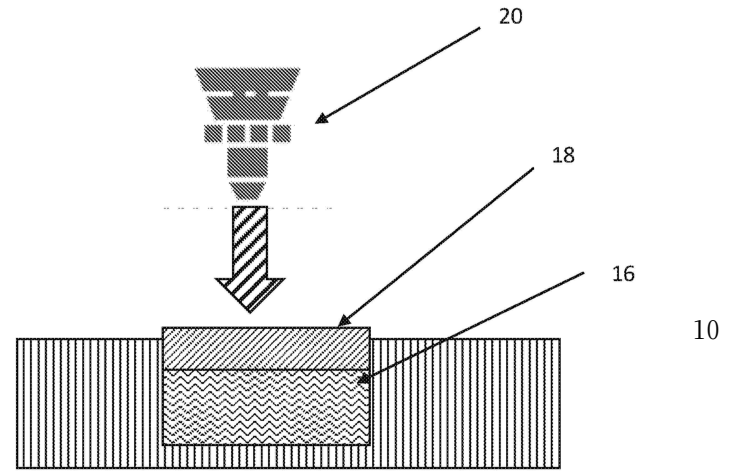
40

50

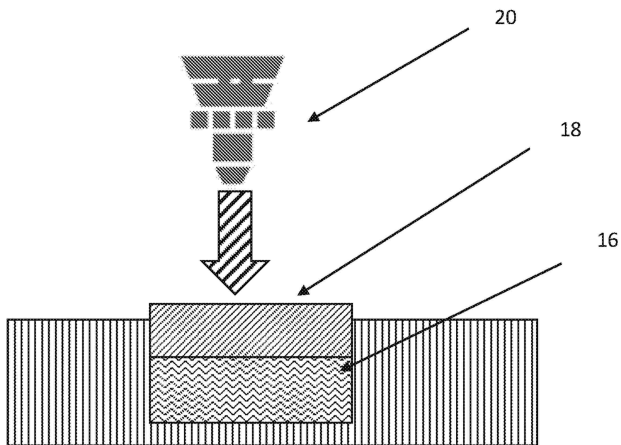
【図 1 1】



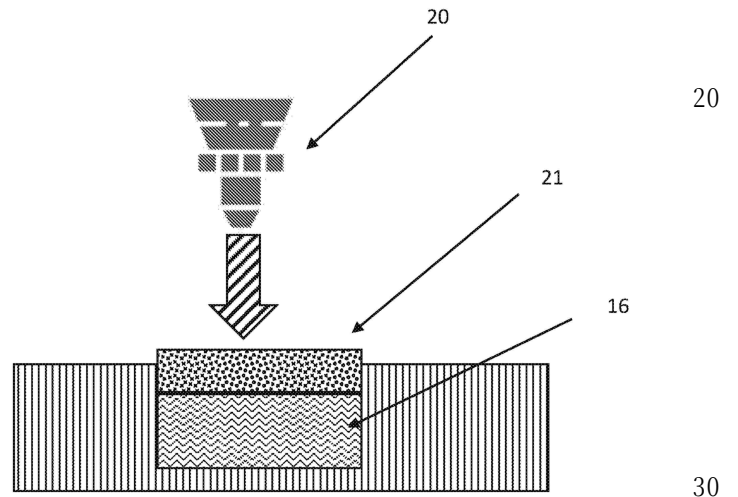
【図 1 2】



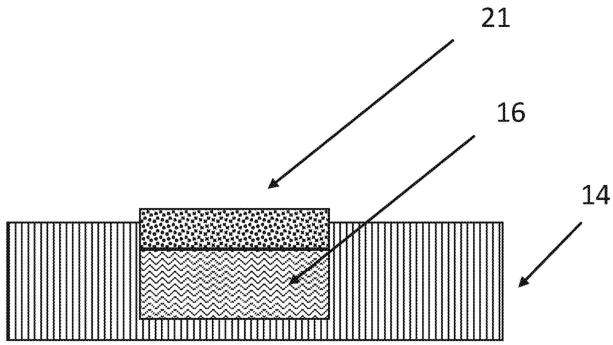
【図 1 3】



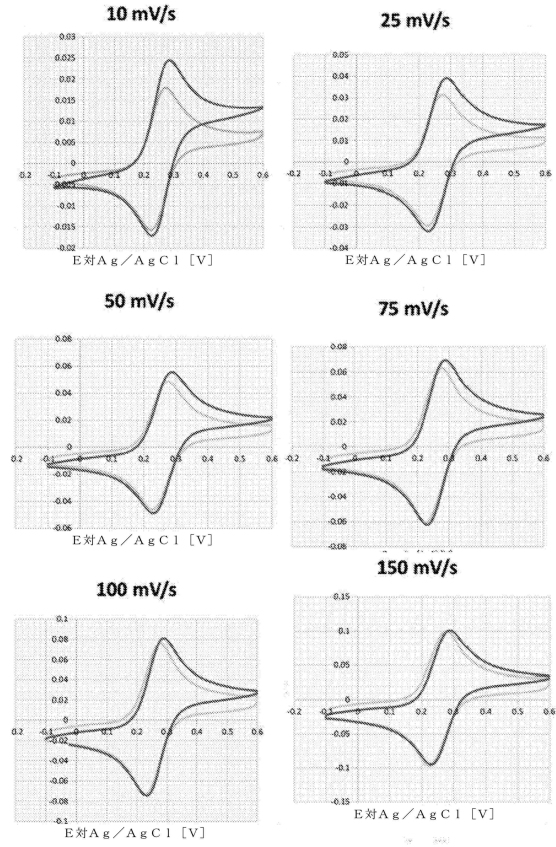
【図 1 4 A】



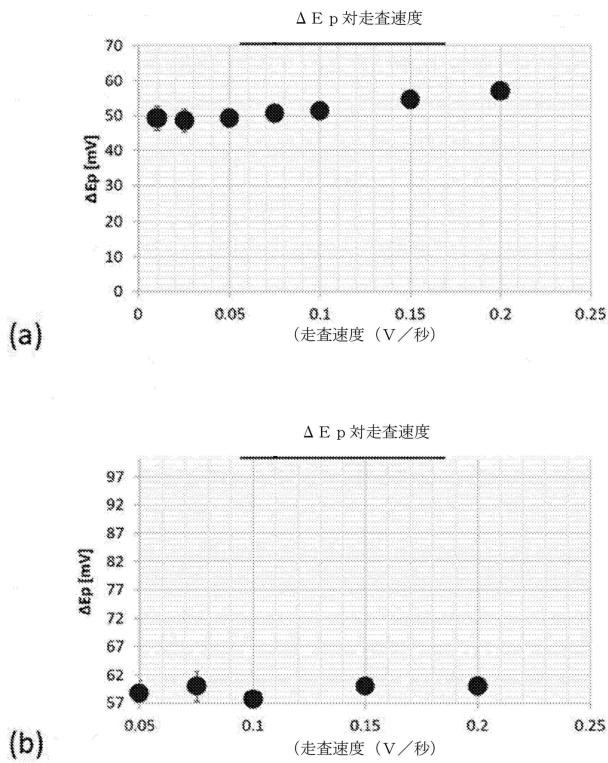
【図 14 B】



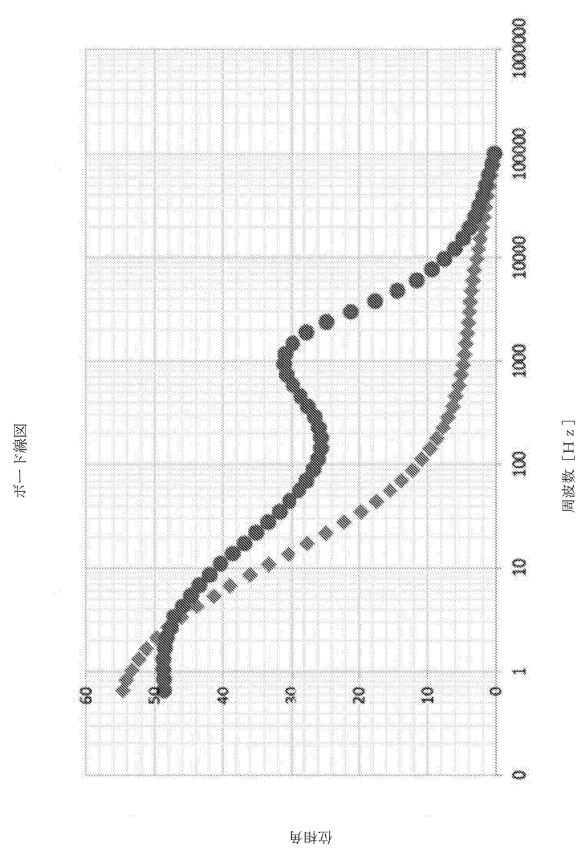
【図 15】



【図 16】



【図 17】



10

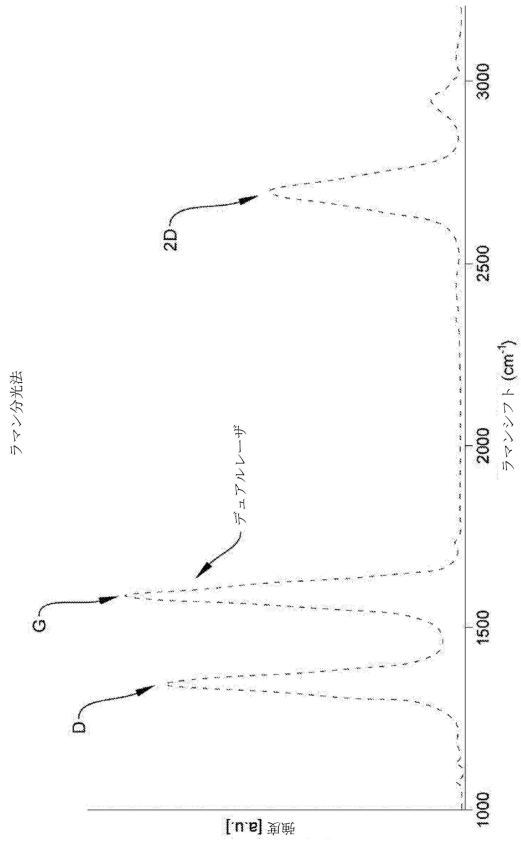
20

30

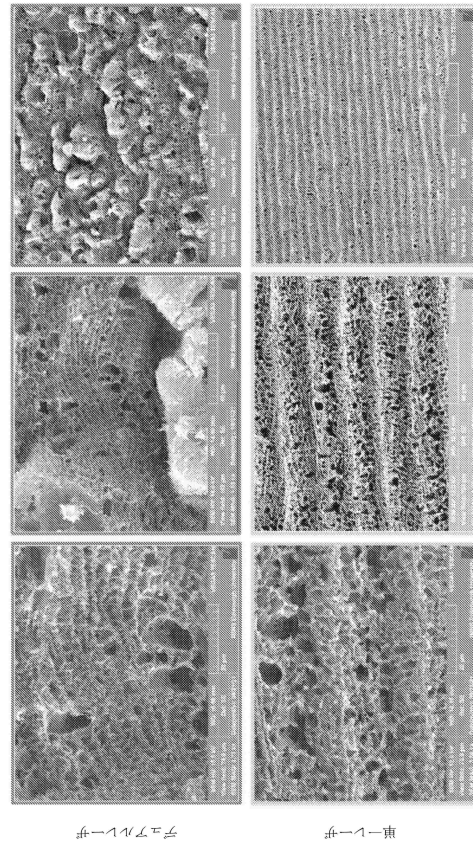
40

50

【図 18】



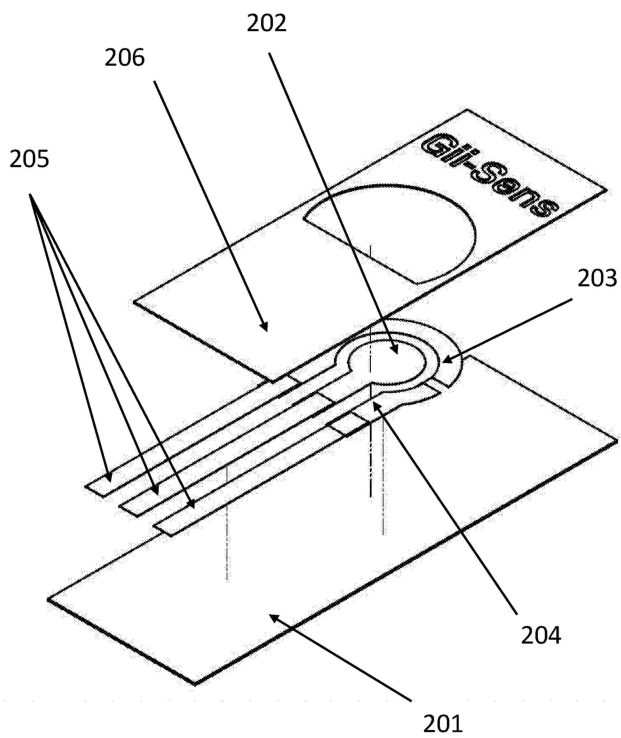
【図 19】



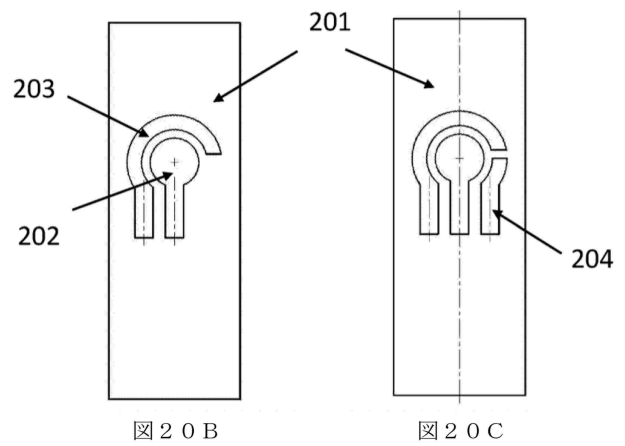
10

20

【図 20 A】



【図 20 B - C】

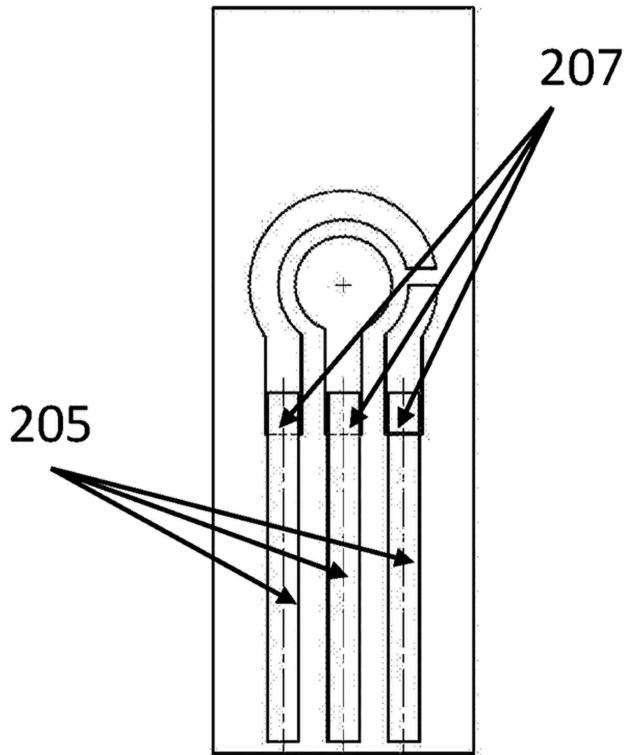


30

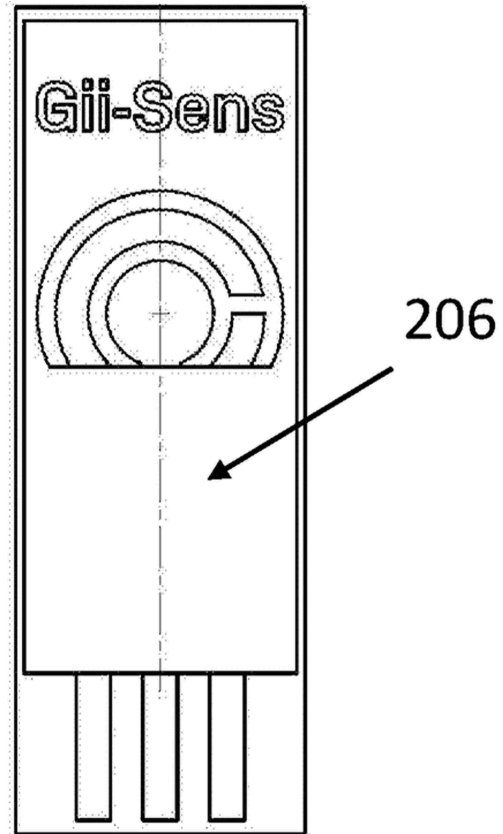
40

50

【図 20 D】



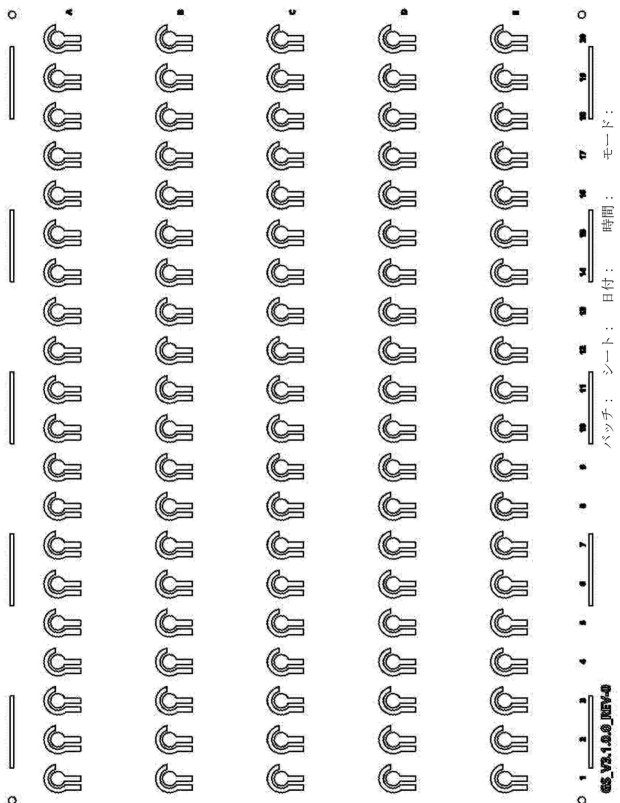
【図 20 E】



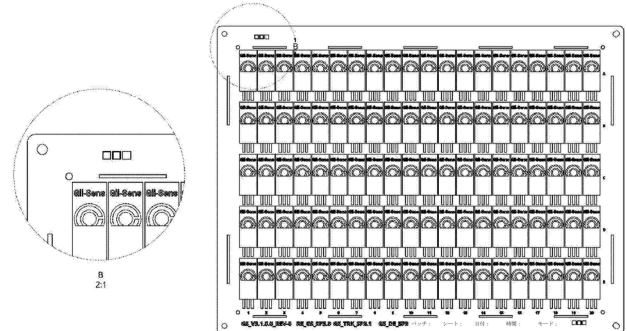
10

20

【図 20 F】



【図 20 G】

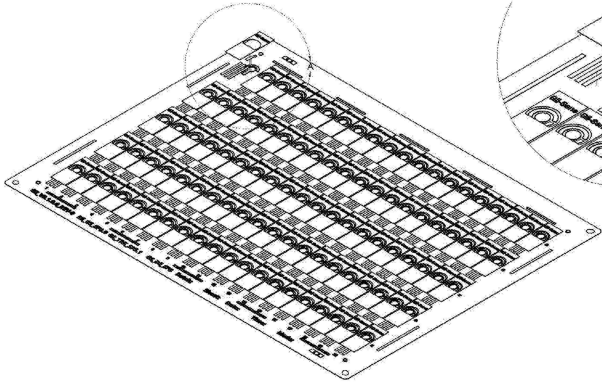


30

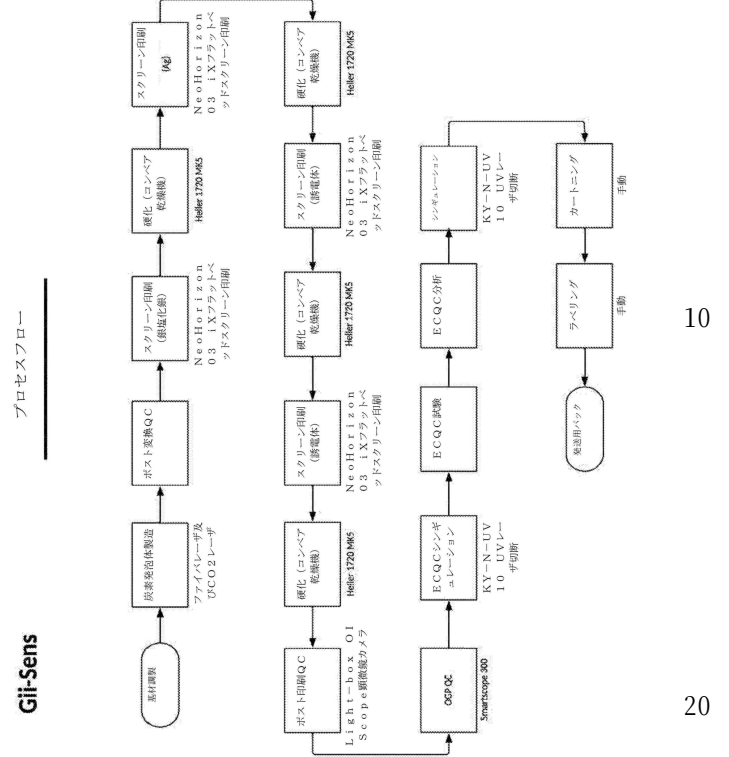
40

50

【図 20H】



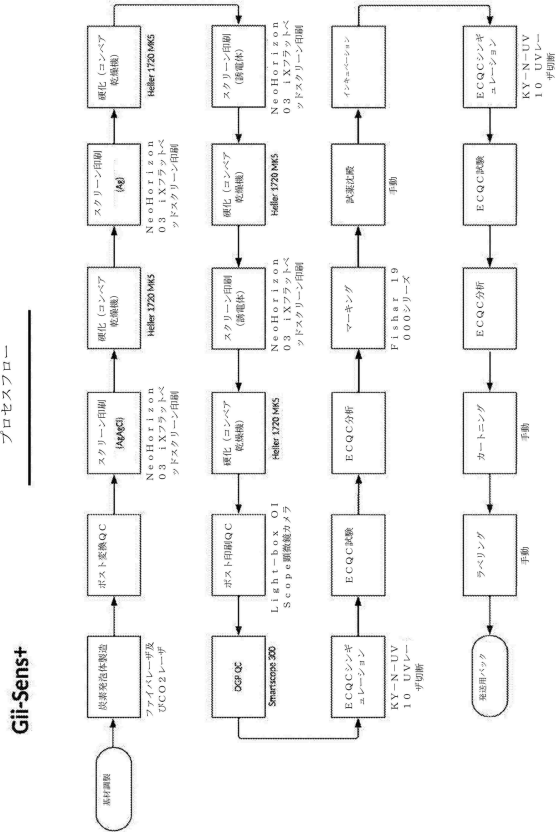
【図 21】



10

20

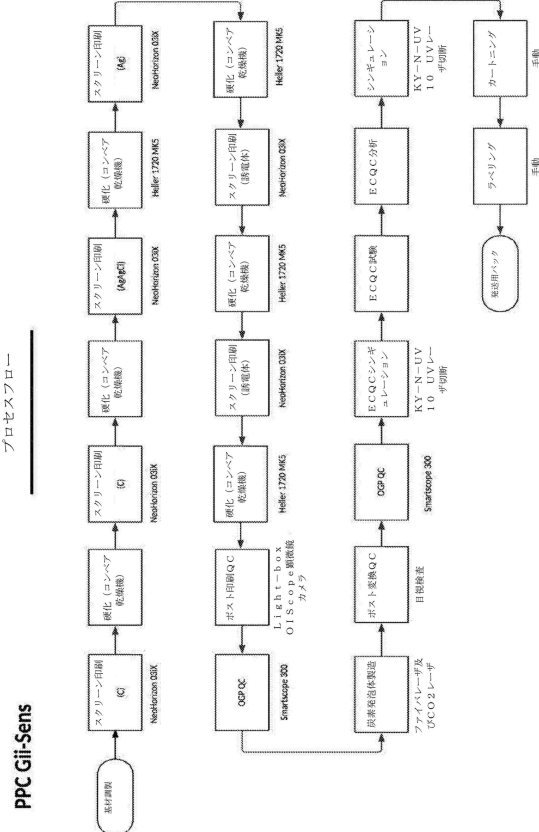
【図 22】



30

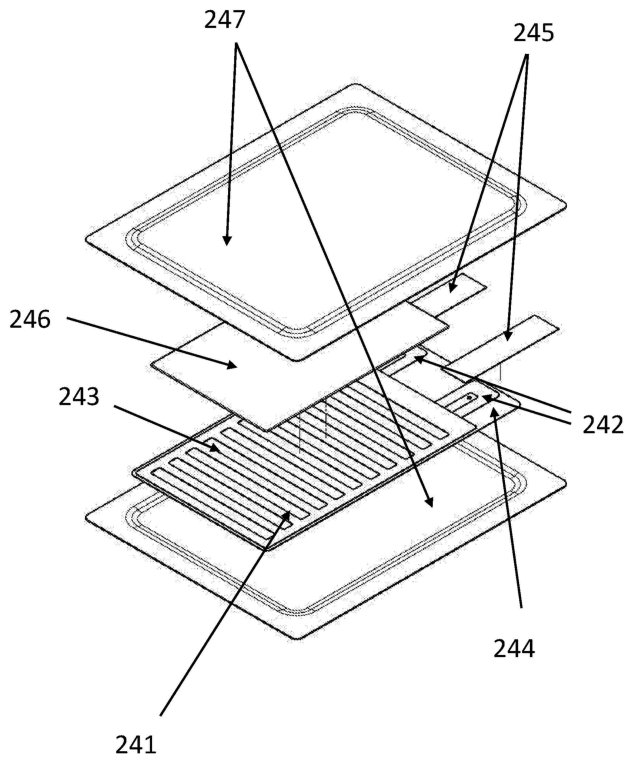
40

【図 23】

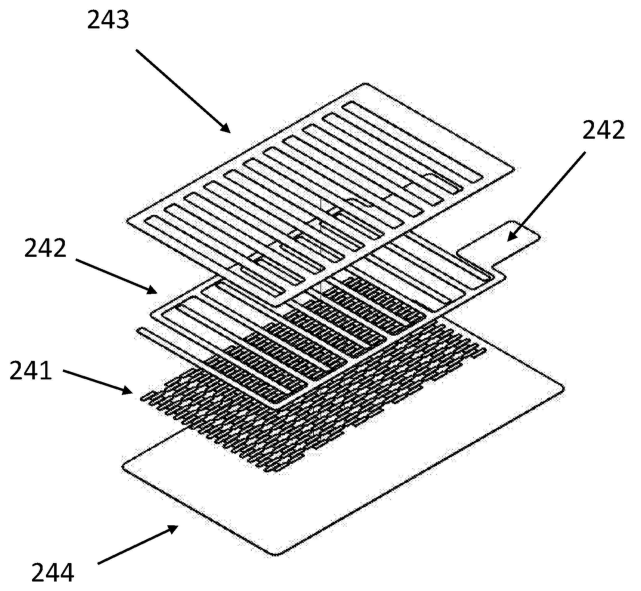


50

【図 2 4】



【図 2 5】

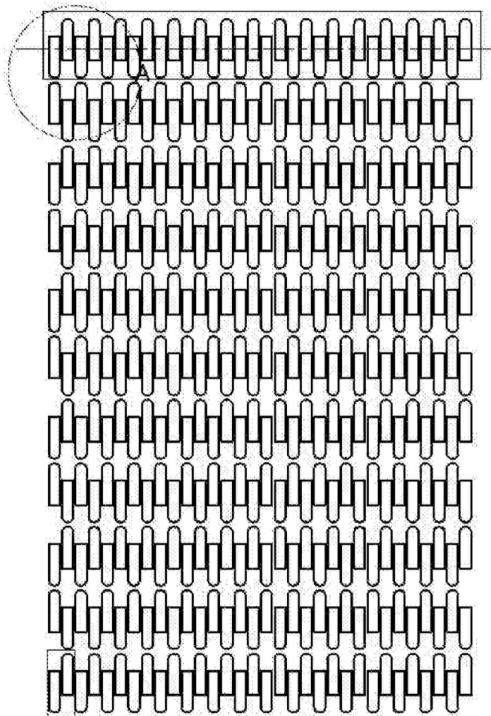


10

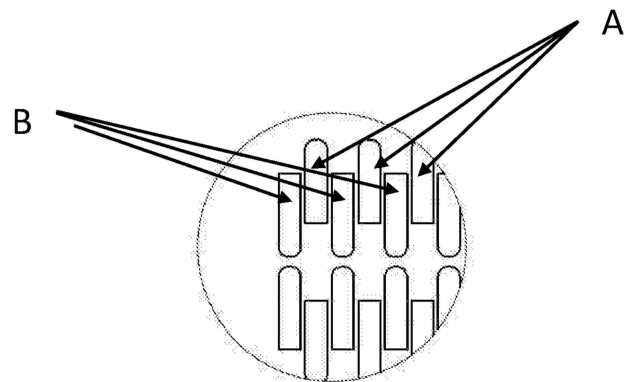
20

【図 2 6 A】

工程 1



【図 2 6 B】

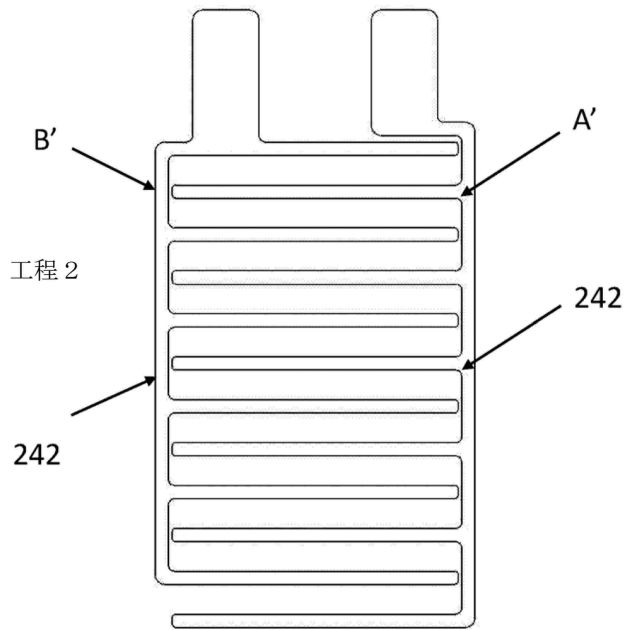


30

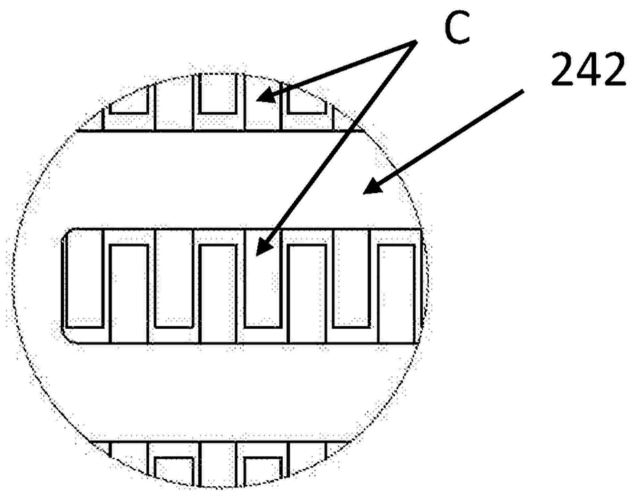
40

50

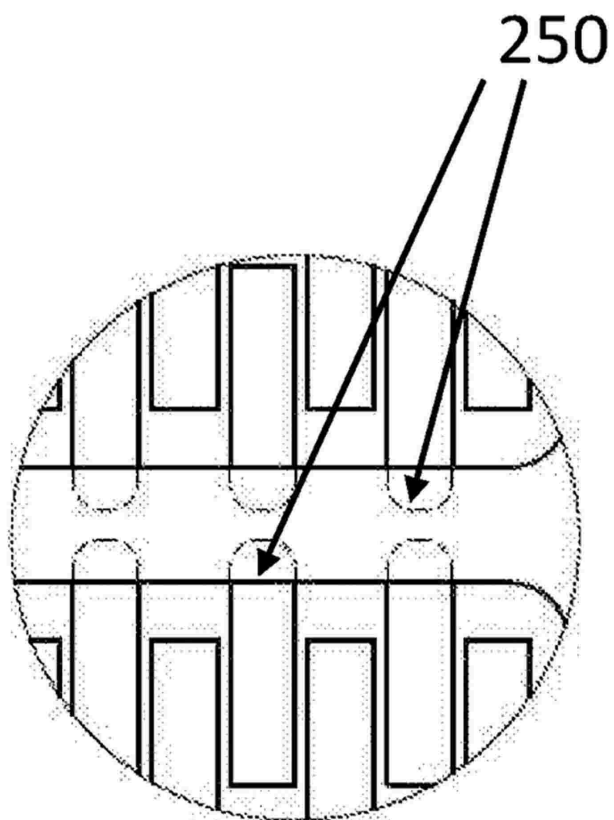
【図 2 6 C】



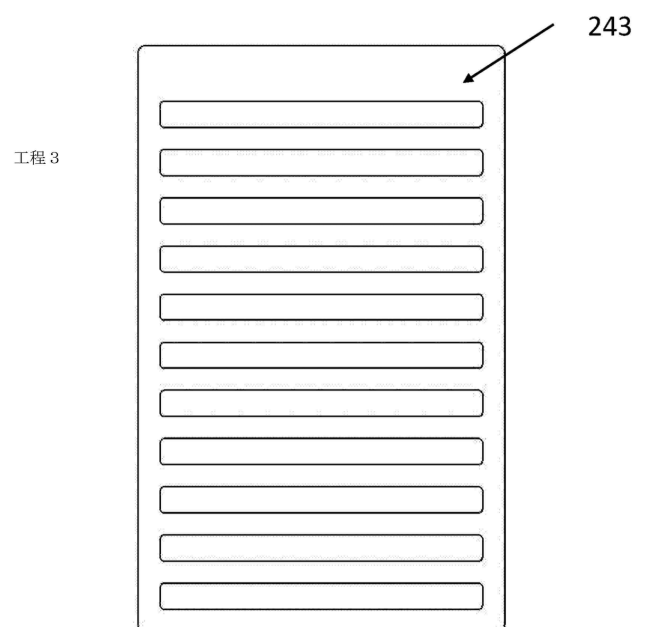
【図 2 6 D】



【図 2 6 E】



【図 2 6 F】



10

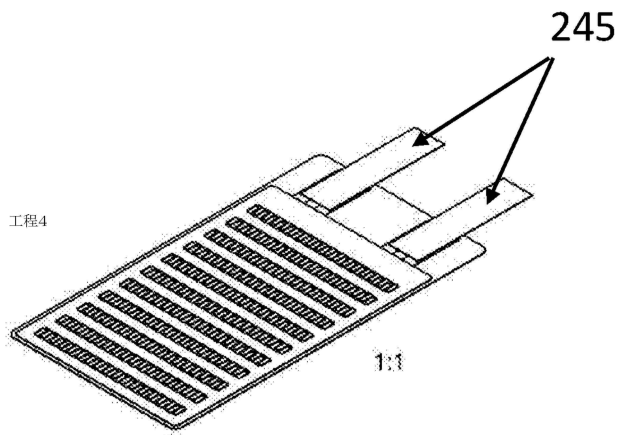
20

30

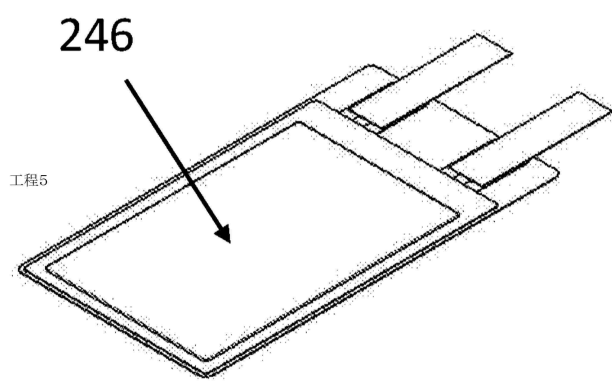
40

50

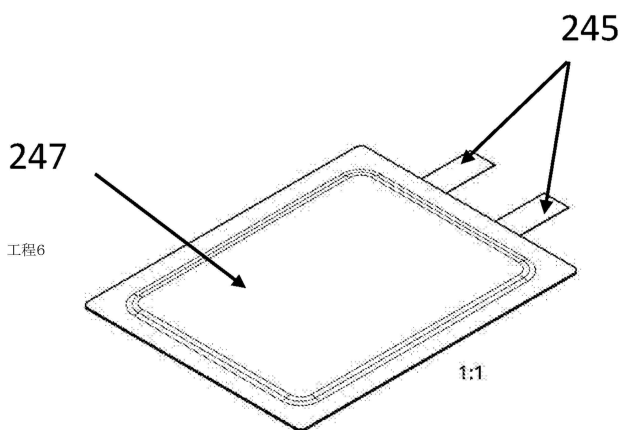
【圖 26 G】



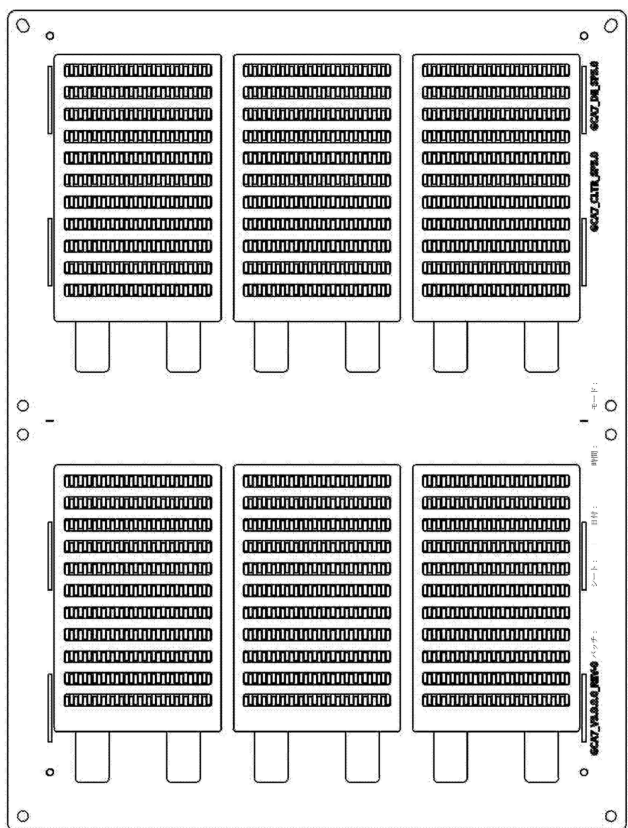
【図 26 H】



【図 26 I】



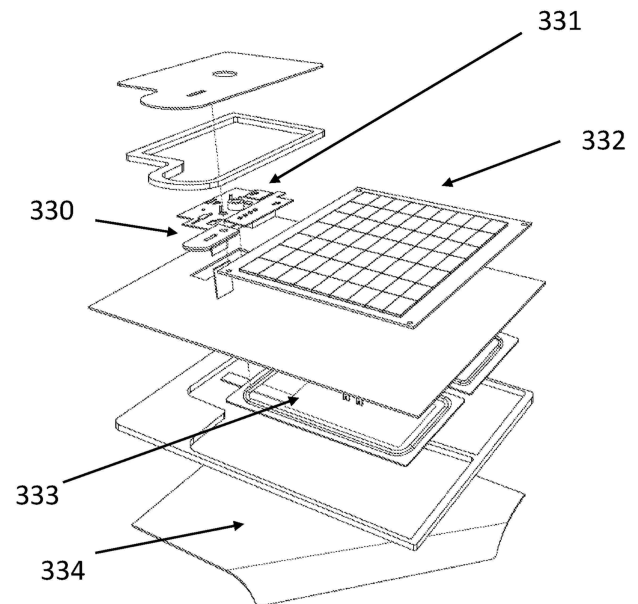
【圖 27】



【図 3 2】

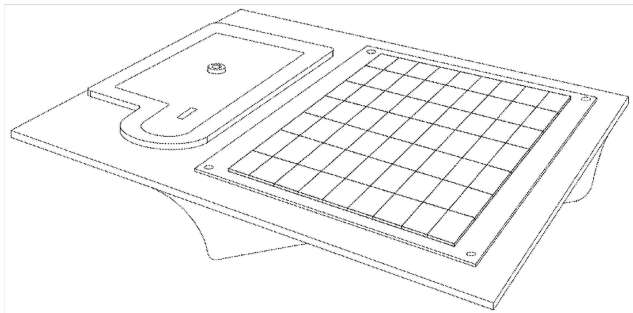


【図 3 3】

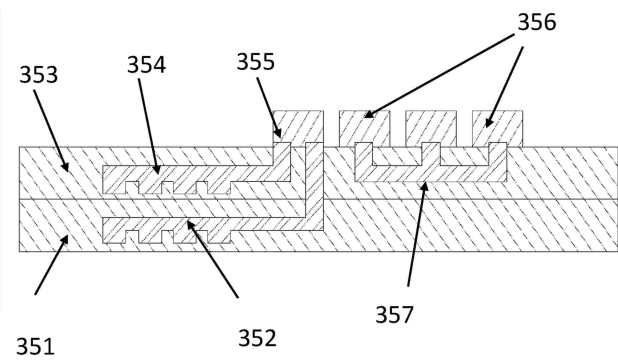


10

【図 3 4】



【図 3 5】



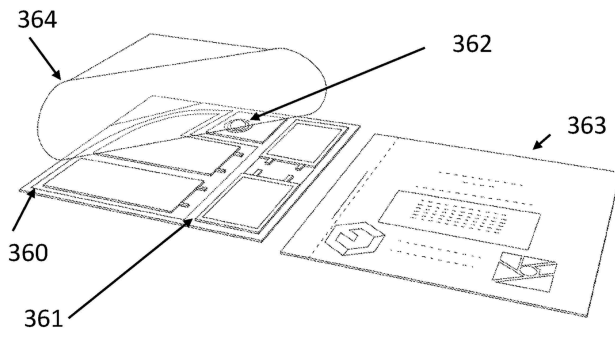
20

30

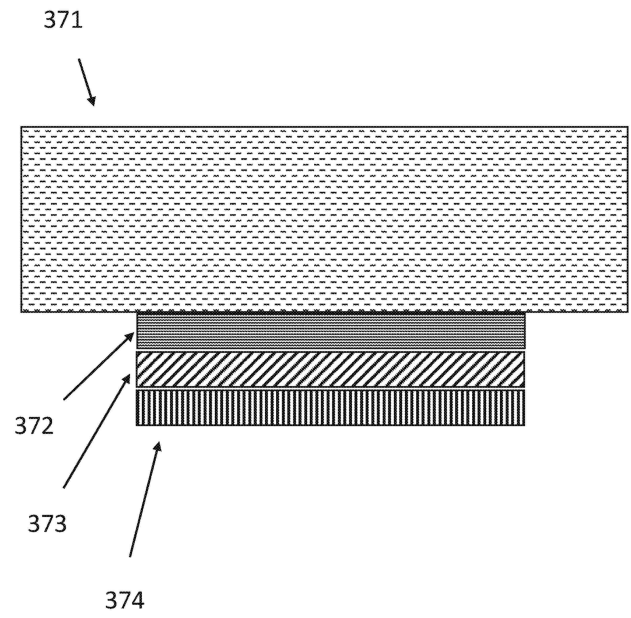
40

50

【図 3 6】



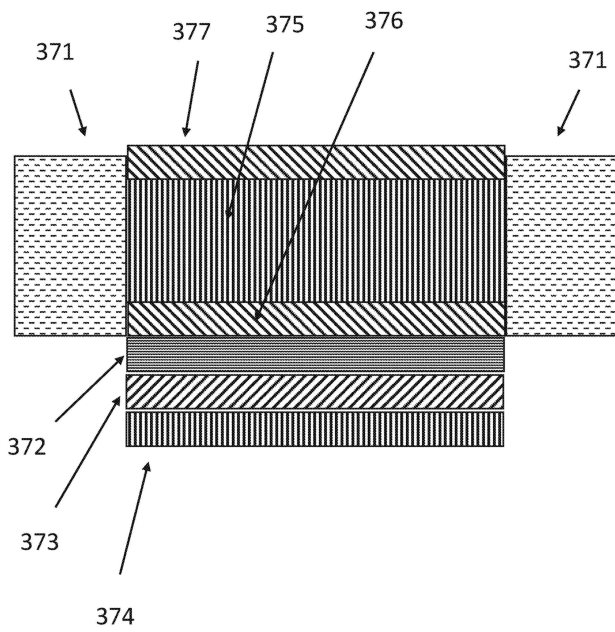
【図 3 7】



10

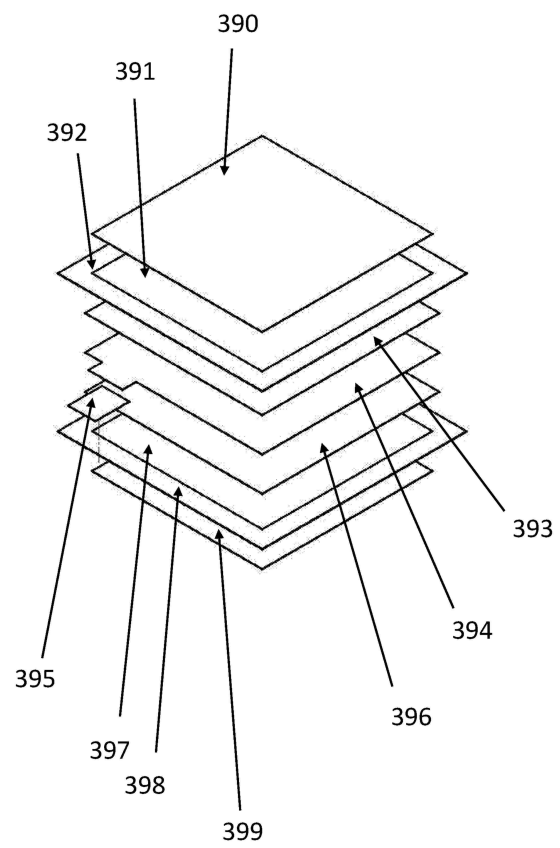
20

【図 3 8】



30

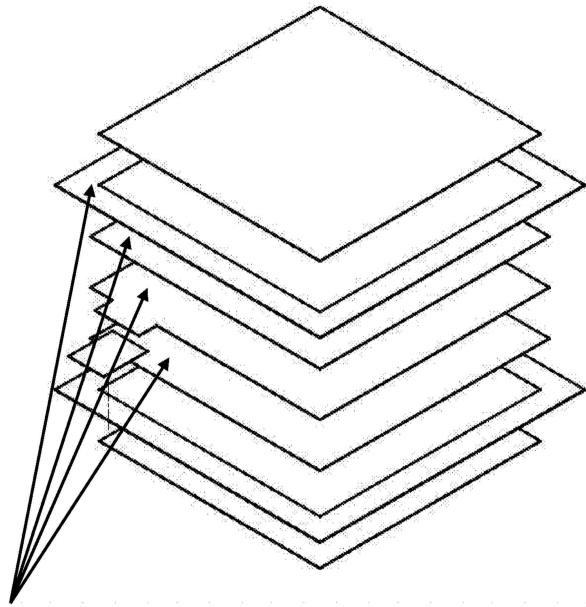
【図 3 9】



40

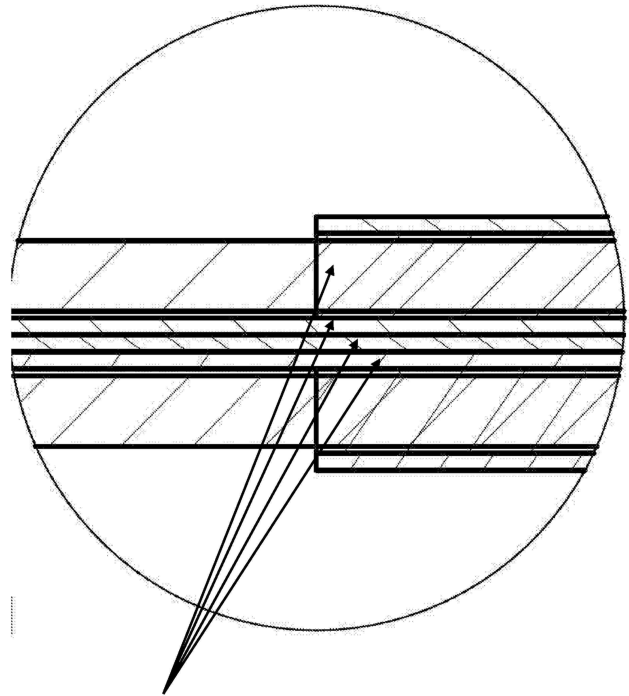
50

【図 40 A】



A

【図 40 B】

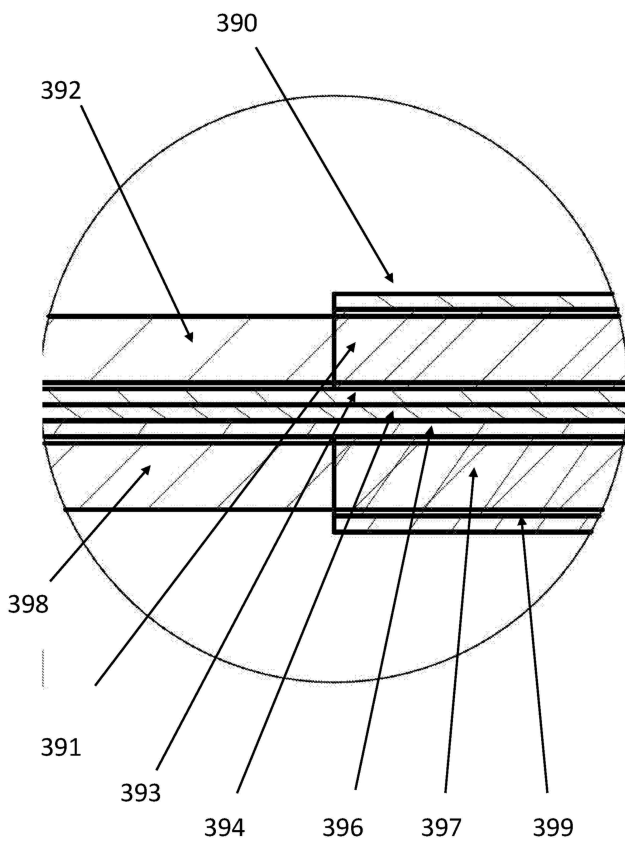


A

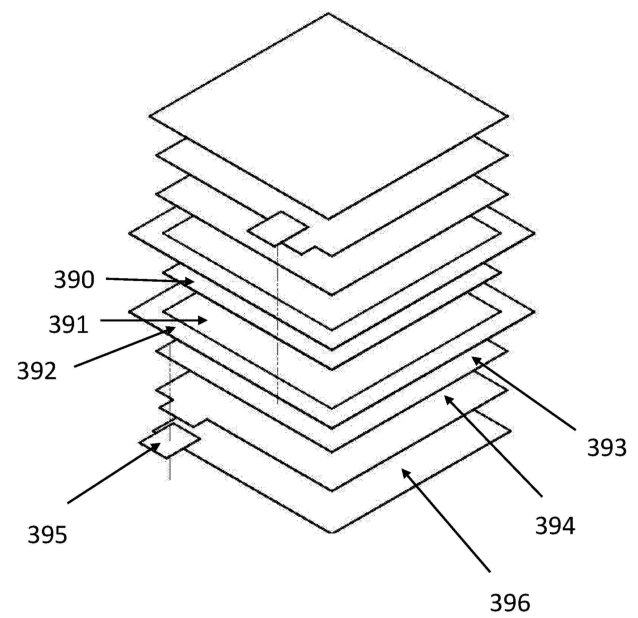
10

20

【図 40 C】



【図 41 A】

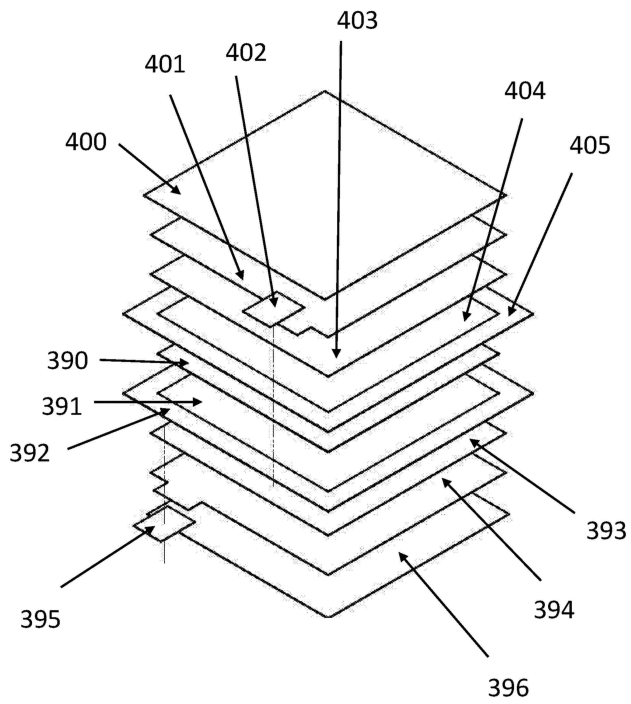


30

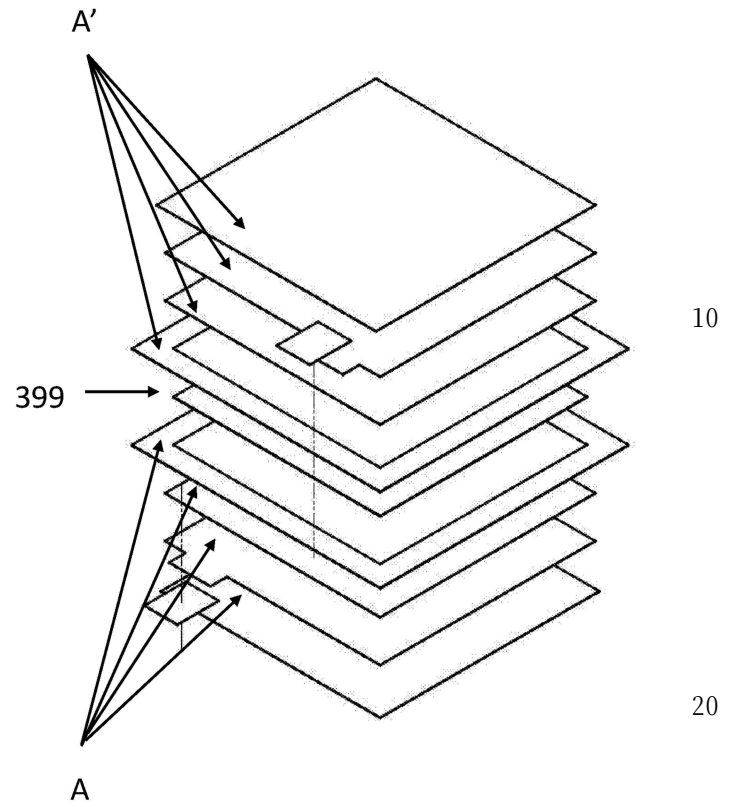
40

50

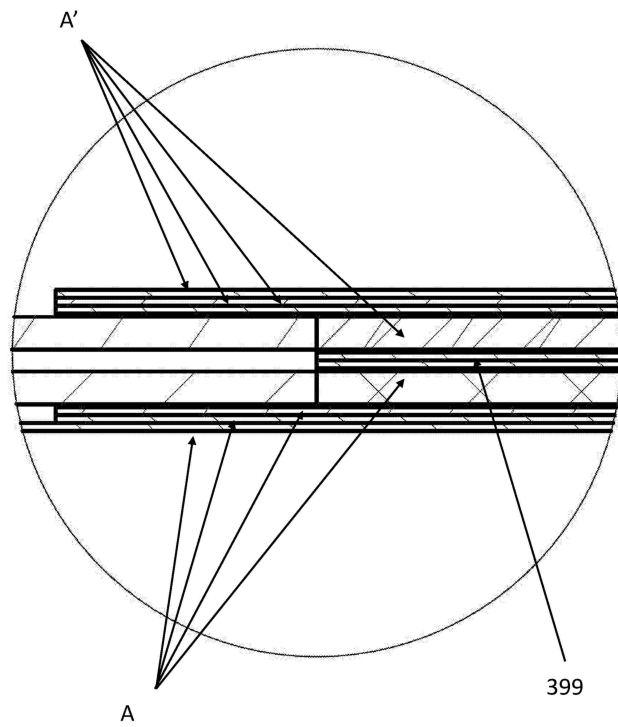
【図 4 1 B】



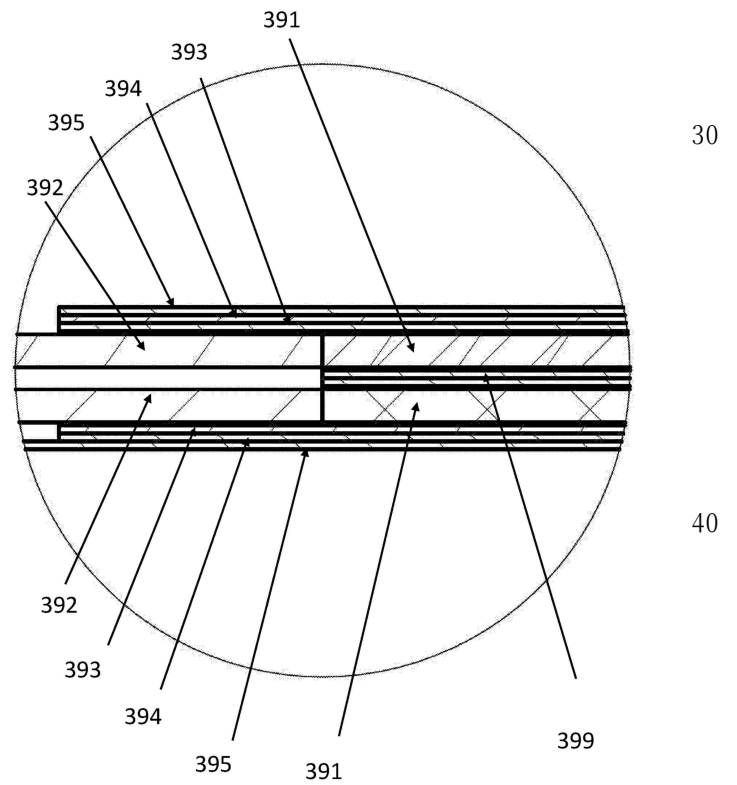
【図 4 1 C】



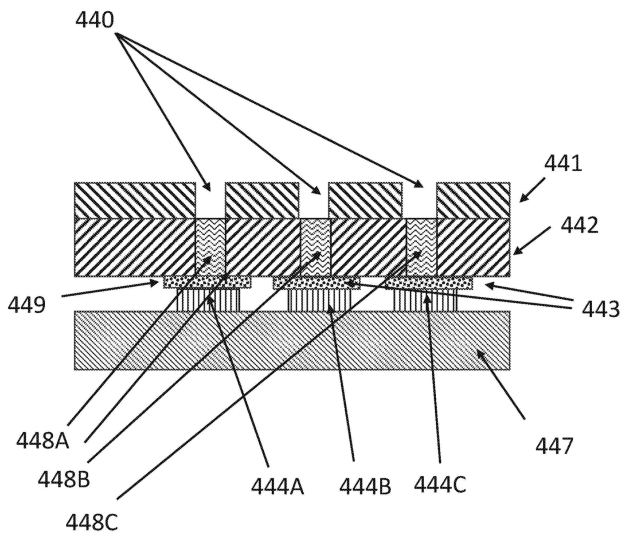
【図 4 1 D】



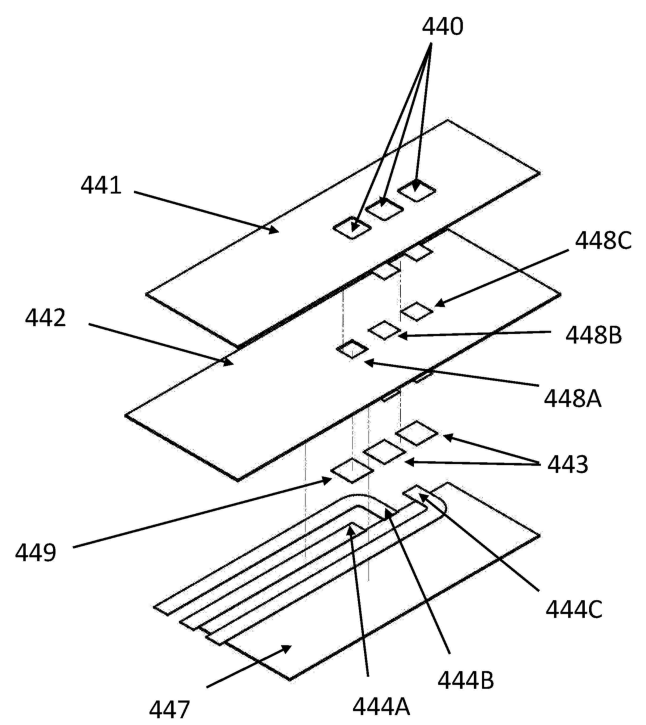
【図 4 1 E】



【図 4 4 A】



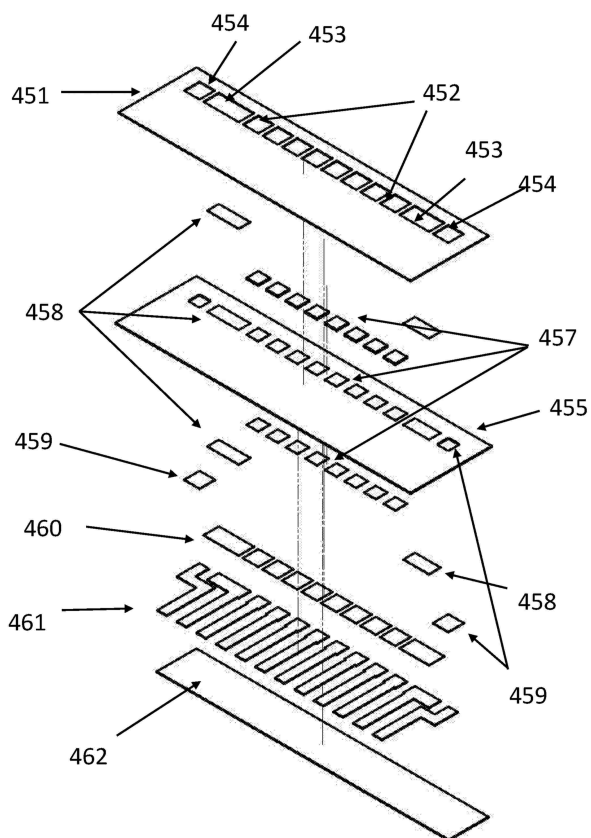
【図 4 4 B】



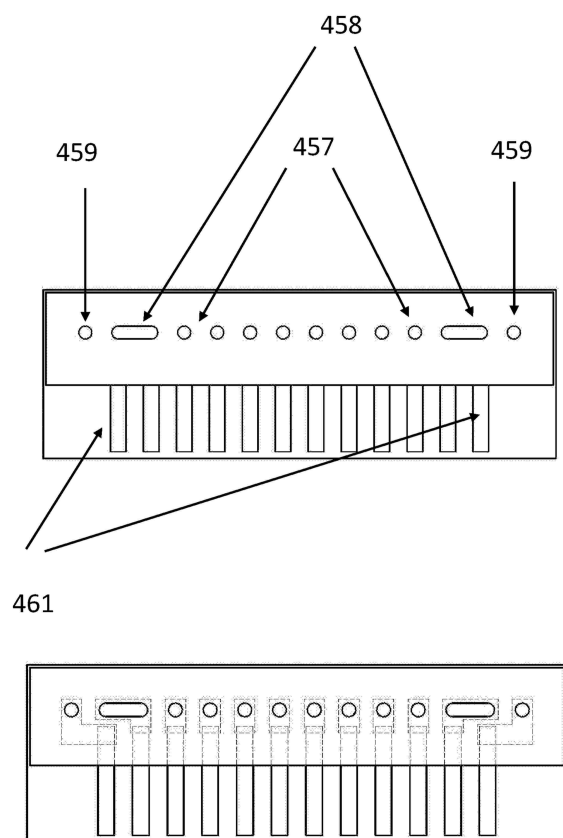
10

20

【図 4 5 A】



【図 4 5 B】

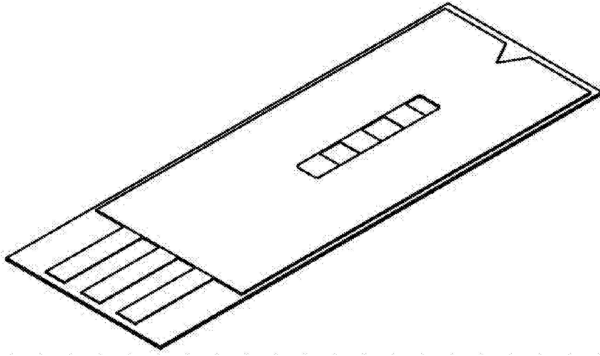


30

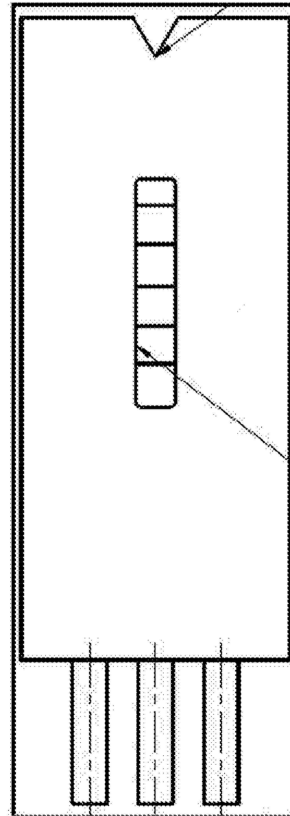
40

50

【図 46 A】



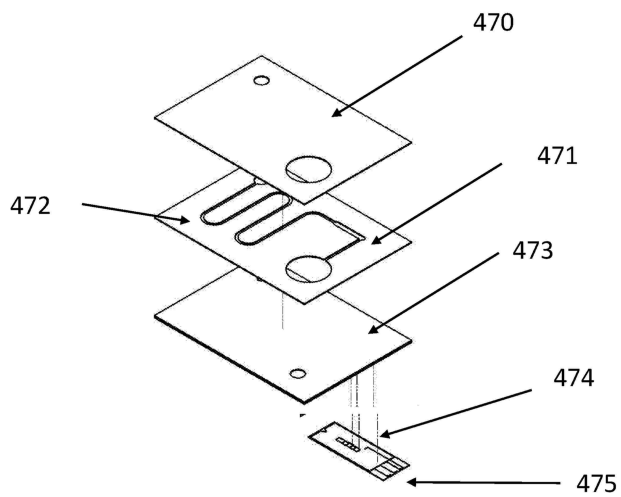
【図 46 B】



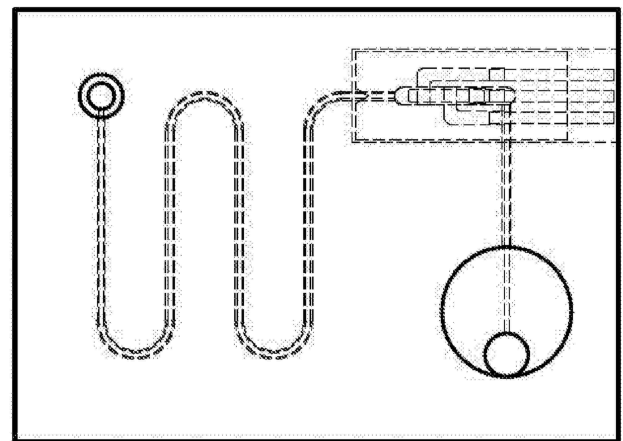
10

20

【図 47 A】



【図 47 B】

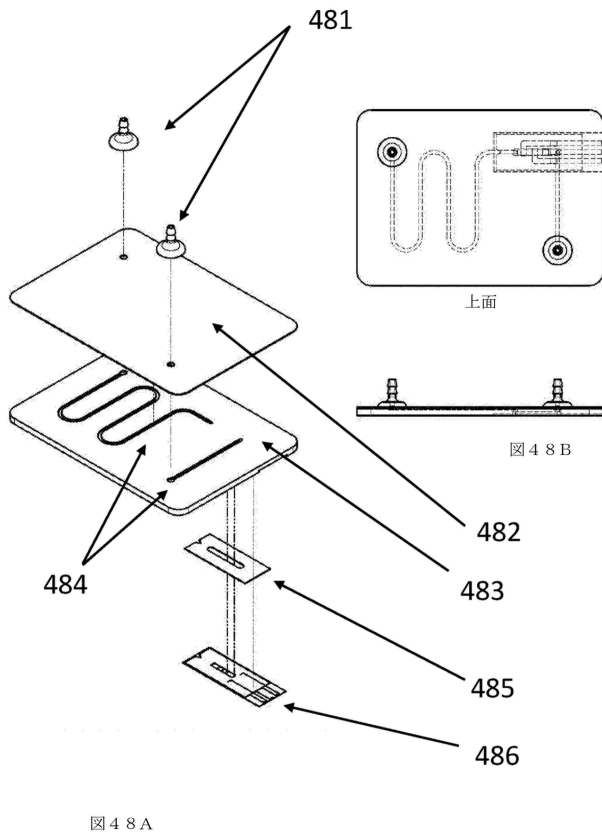


30

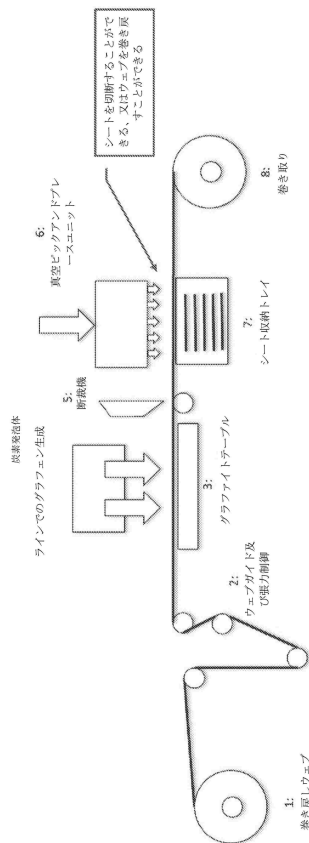
40

50

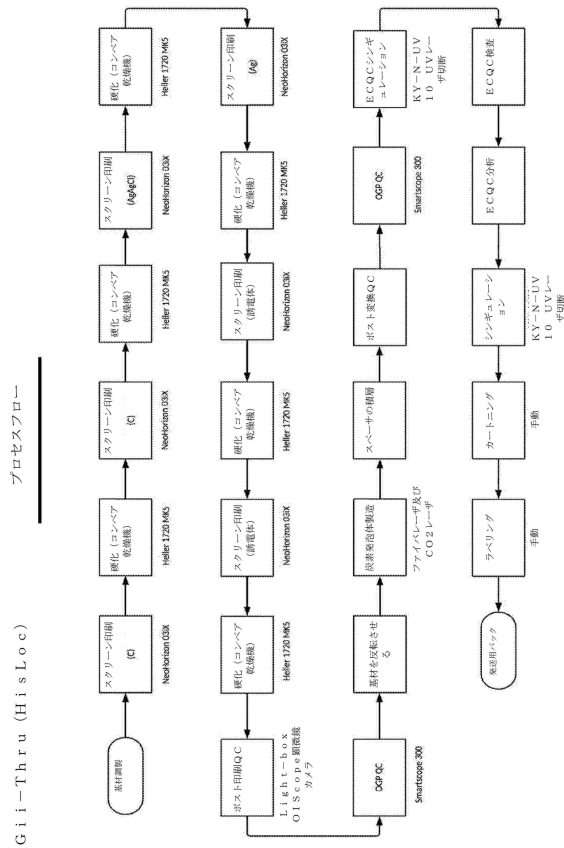
【図 48】



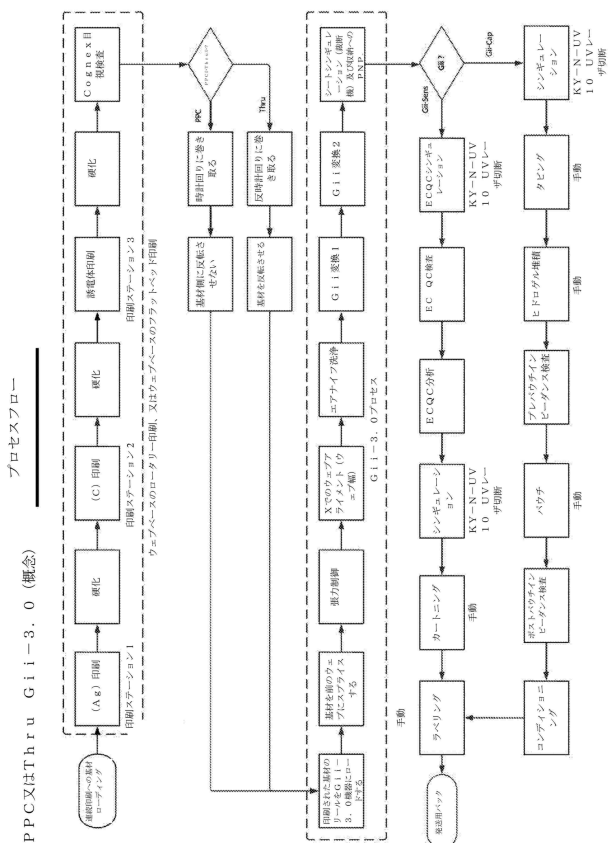
【図 50】



【図 49】



【図 51】



10

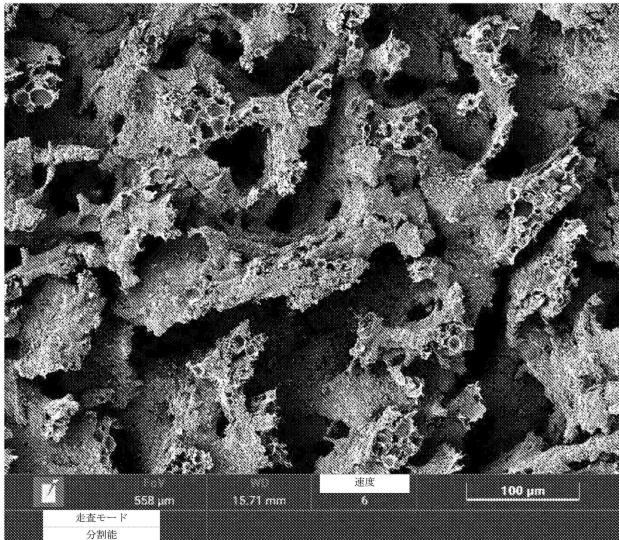
20

30

40

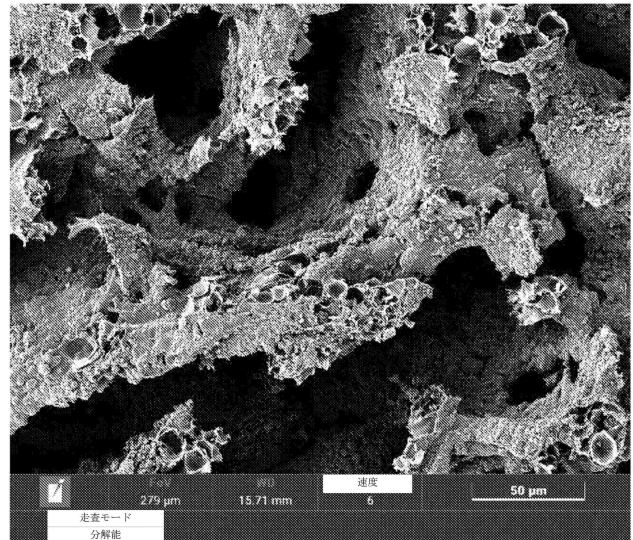
50

【図 5 2】



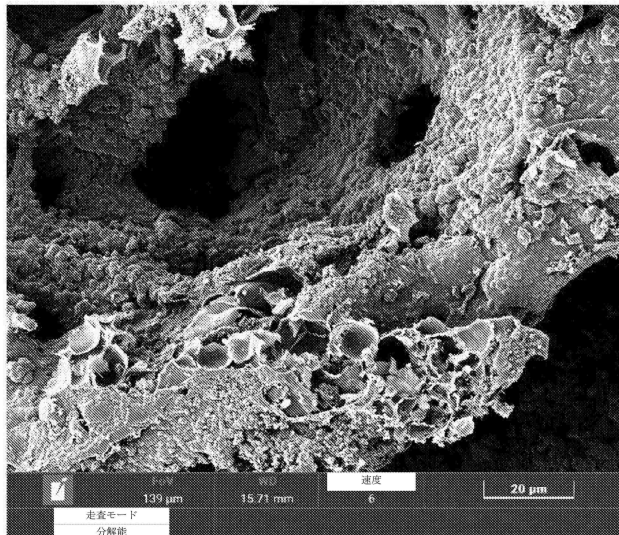
100 μm

【図 5 3】



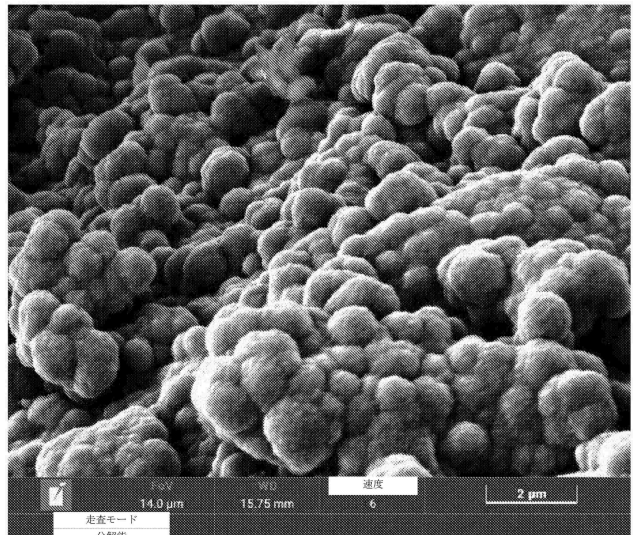
50 μm

【図 5 4】



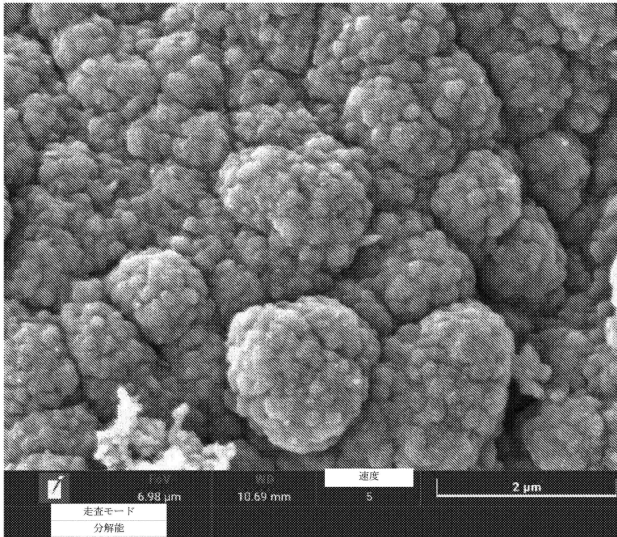
20 μm

【図 5 5】



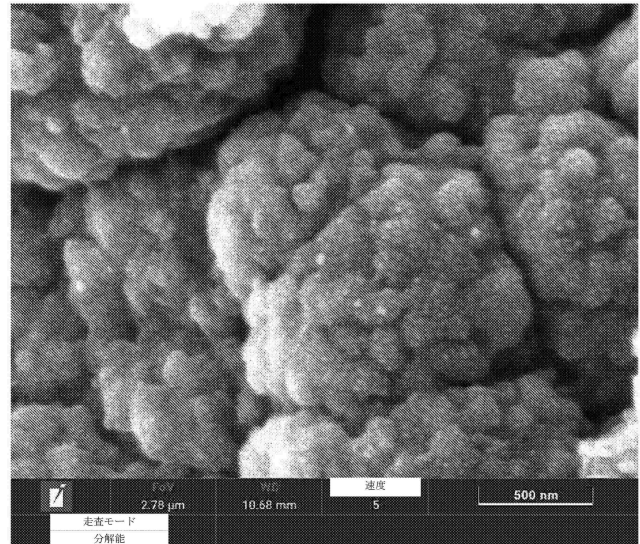
2 μm

【図 5 6】



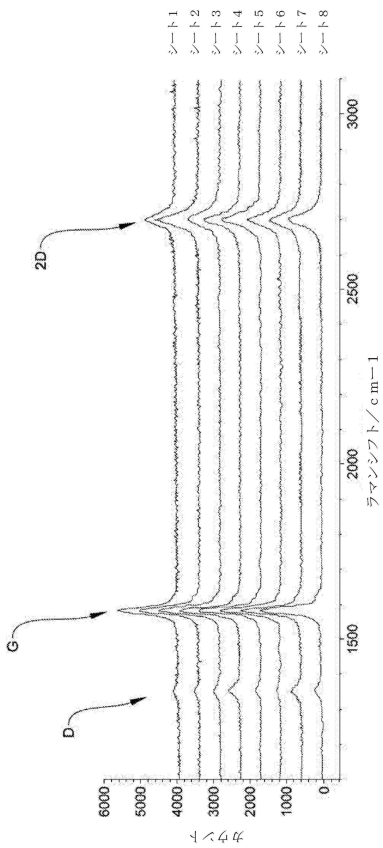
2 μm

【図 5 7】

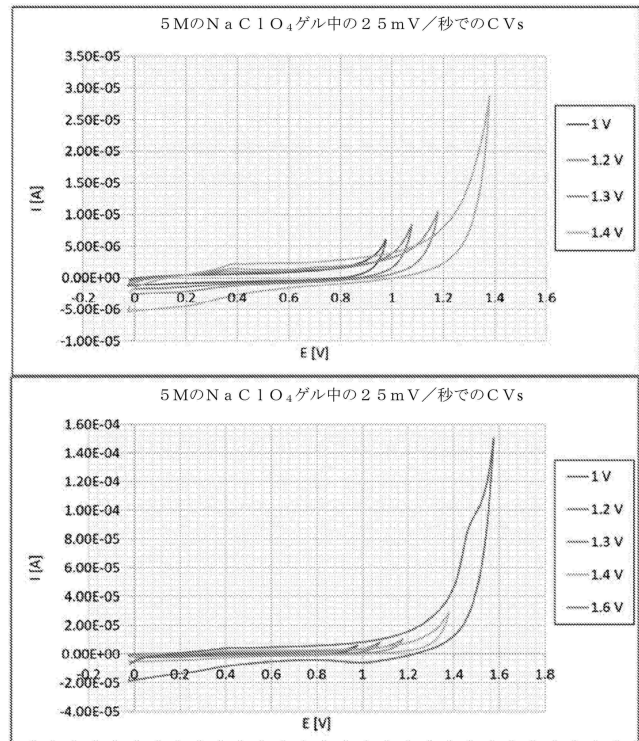


500nm

【図 5 8】



【図 5 9】



10

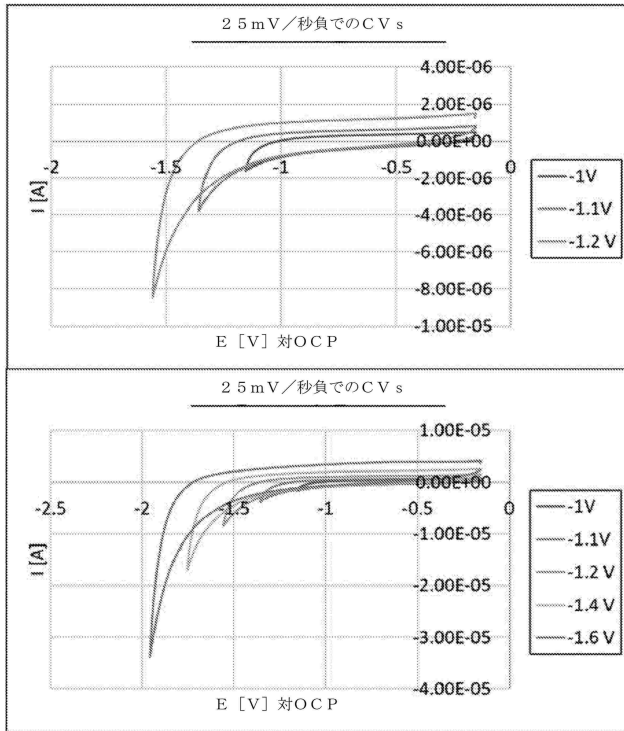
20

30

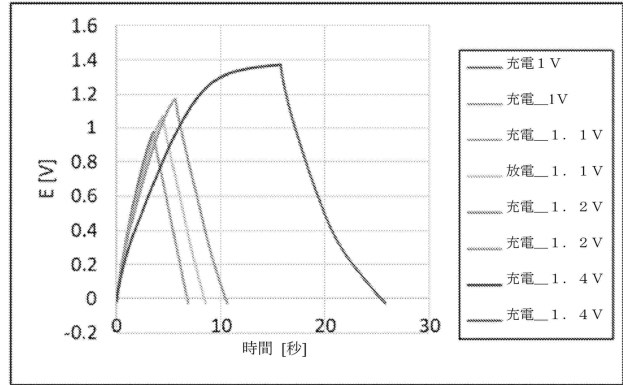
40

50

【図 6 0】



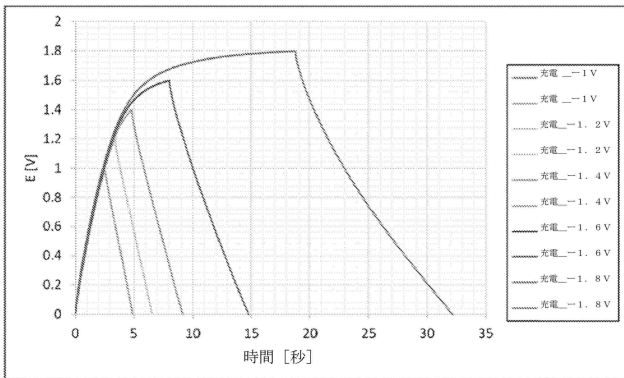
【図 6 1】



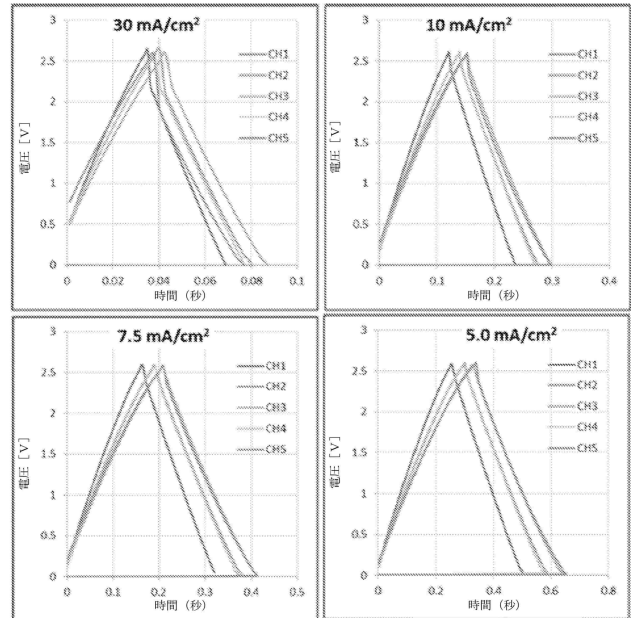
10

20

【図 6 2】



【図 6 3 - 1】

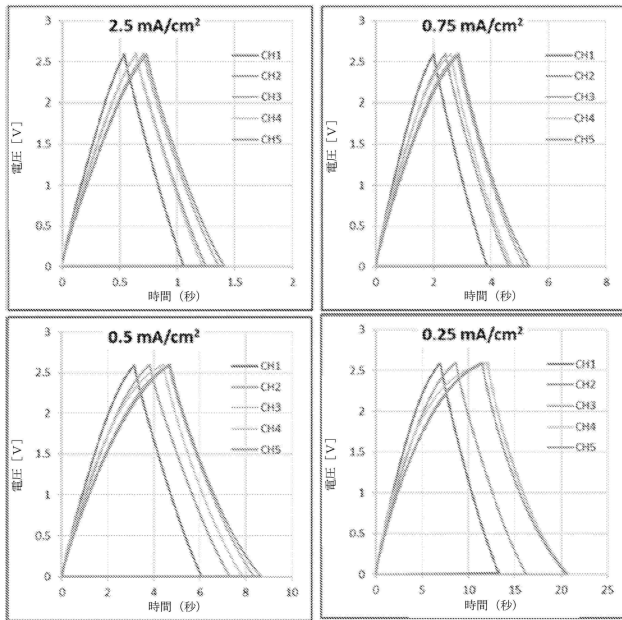


30

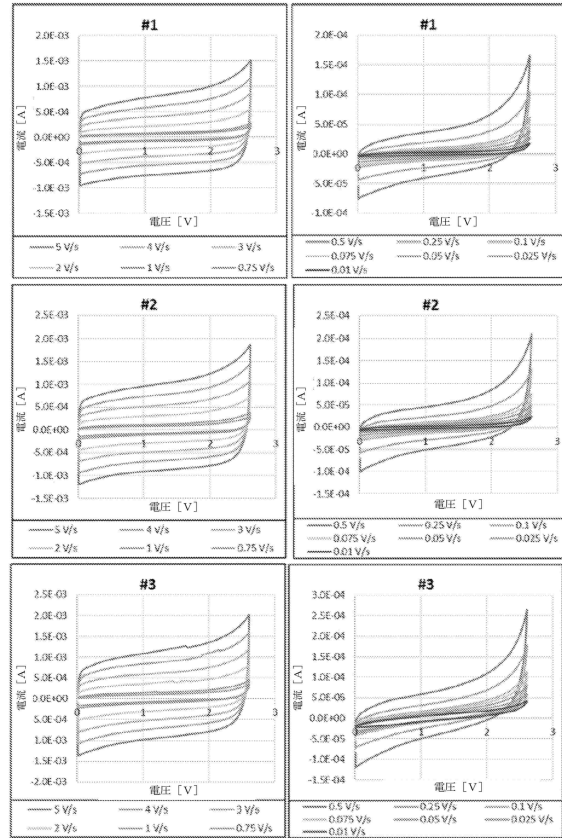
40

50

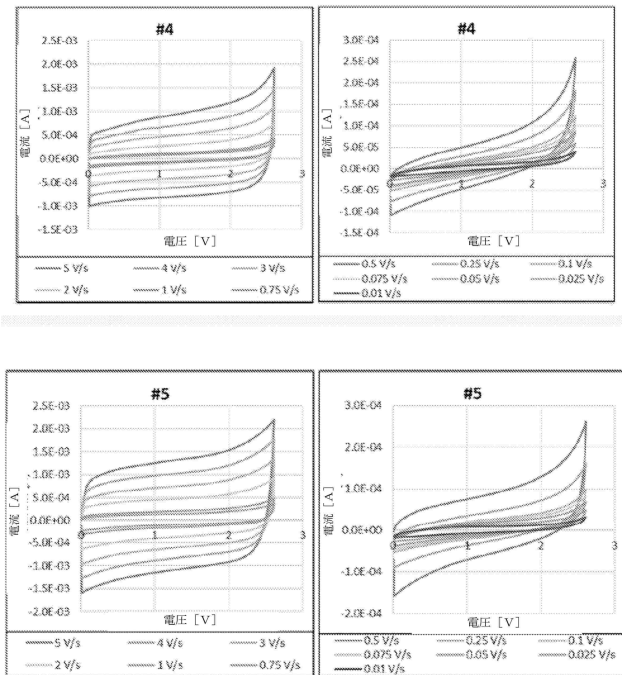
【図 6 3 - 2】



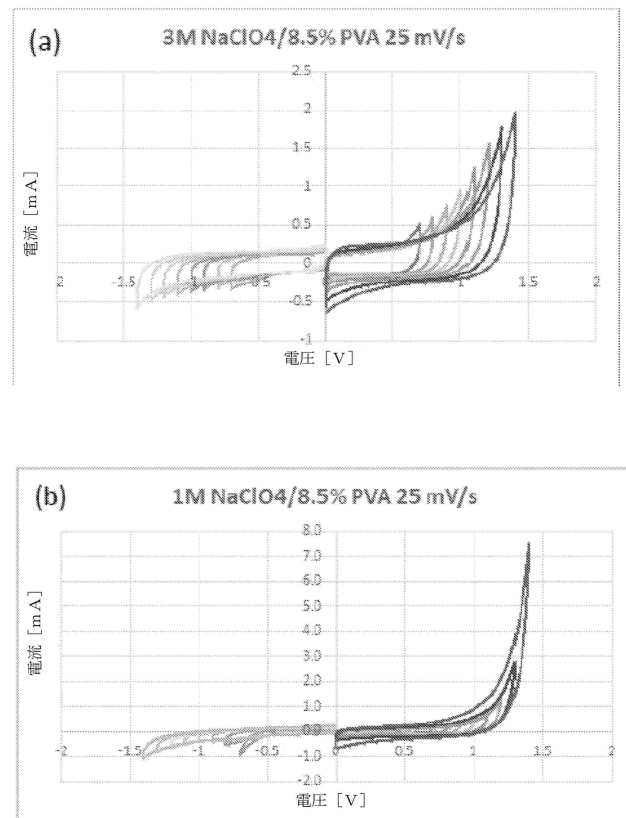
【図 6 4 - 1】



【図 6 4 - 2】



【図 6 5 - 1】



10

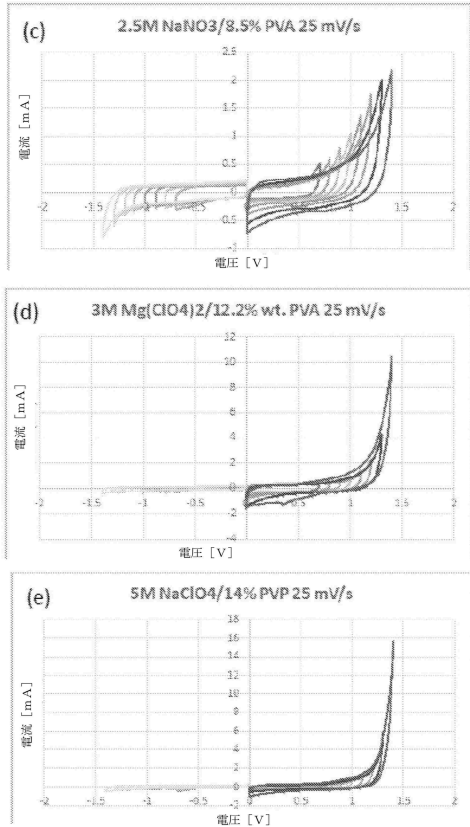
20

30

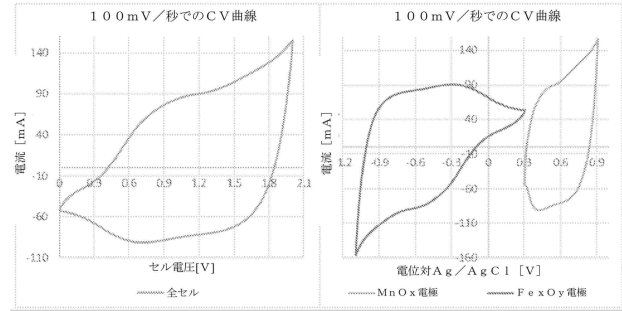
40

50

【図 65-2】



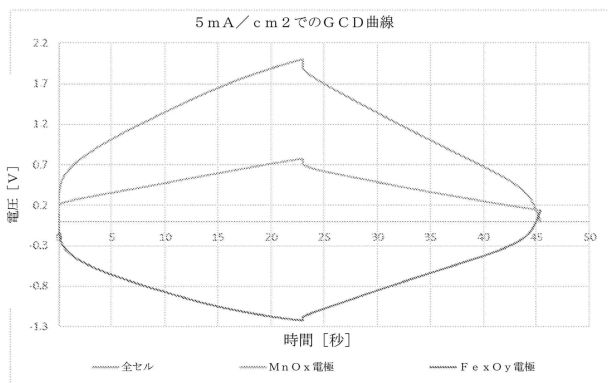
【図 66】



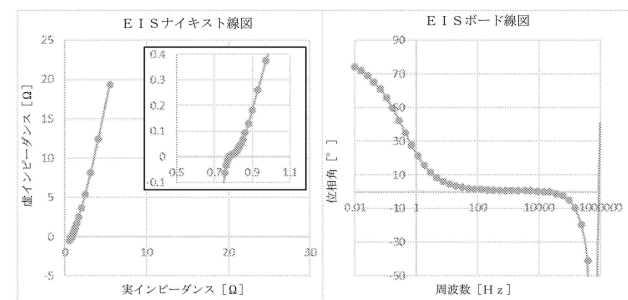
10

20

【図 67】



【図 68】

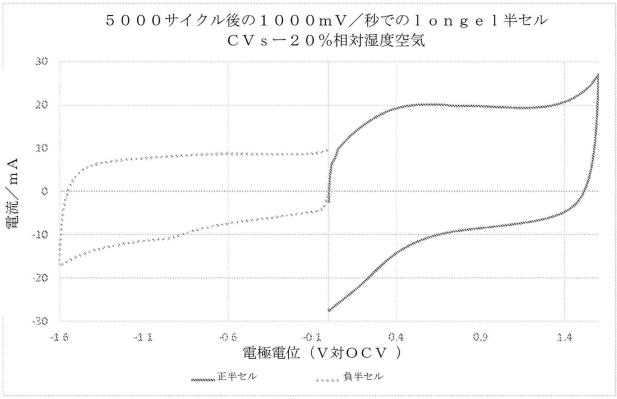


30

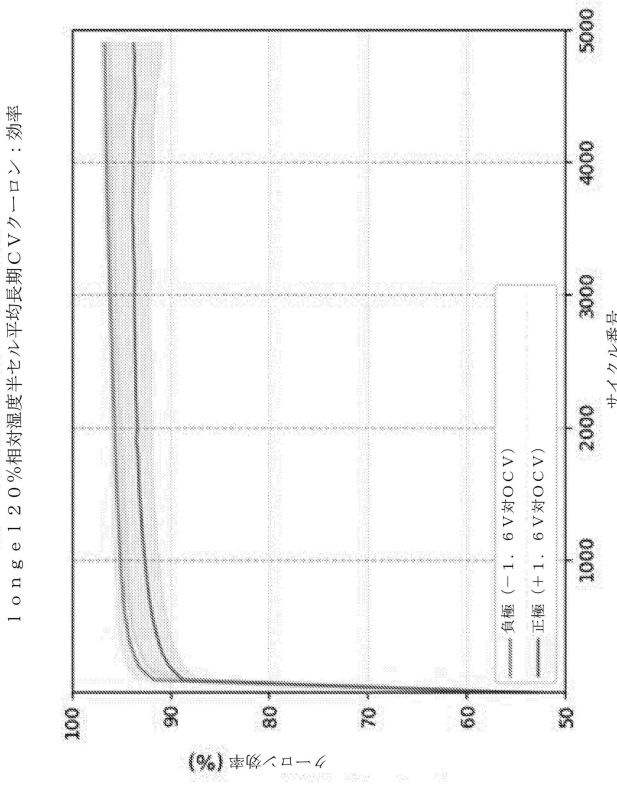
40

50

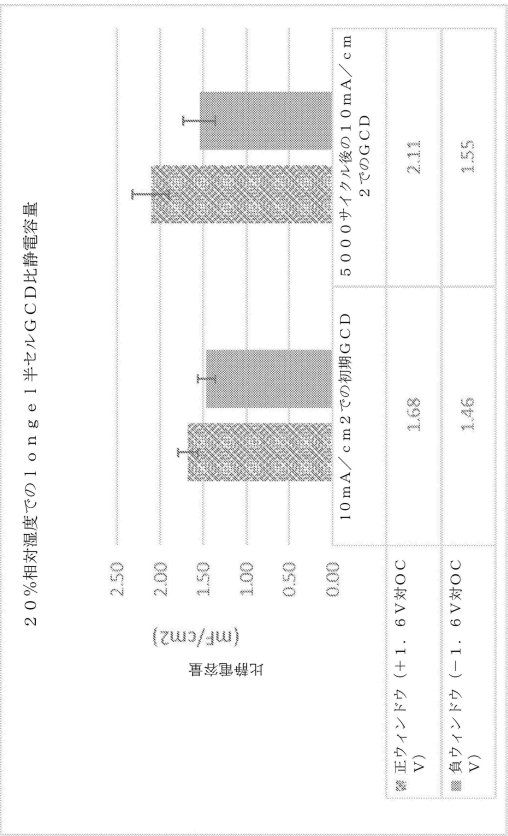
【図 69】



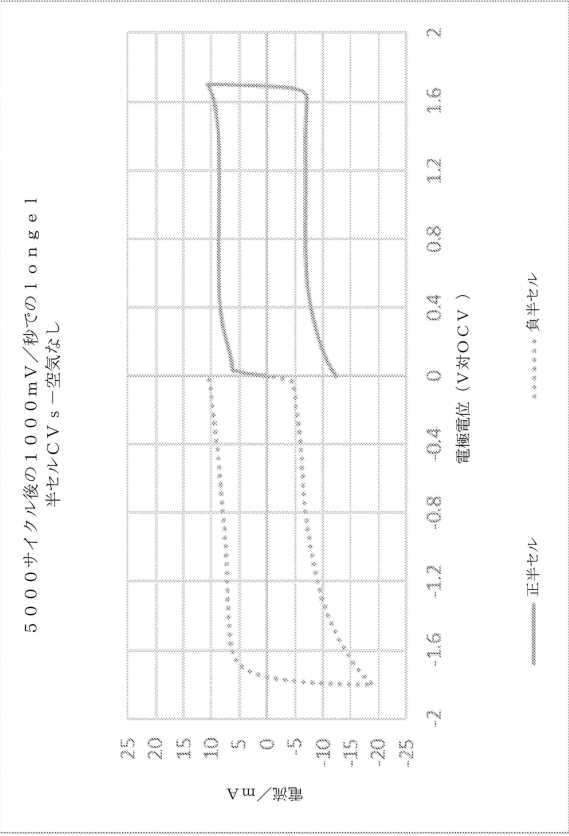
【図 70】



【図 71】



【図 72】



10

20

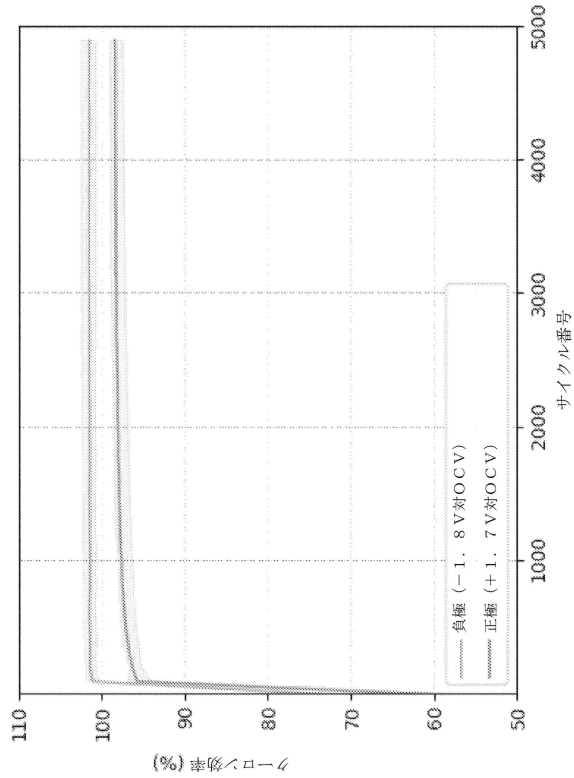
30

40

50

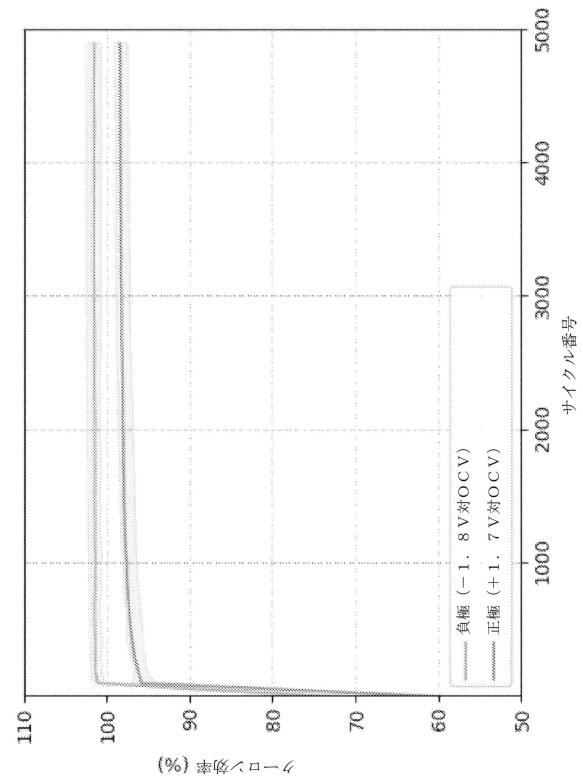
【図 7 3】

longel 空気なし環境相対湿度半セル平均長期CVクローン：効率

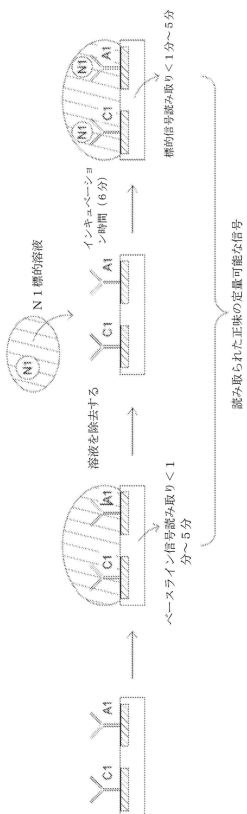


【図 7 4】

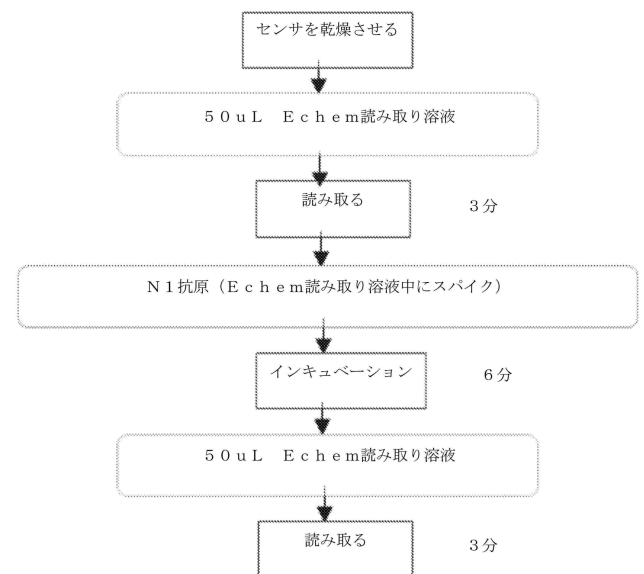
longel 空気なし環境相対湿度半セル平均長期CVクローン：効率



【図 7 5】



【図 7 6】



10

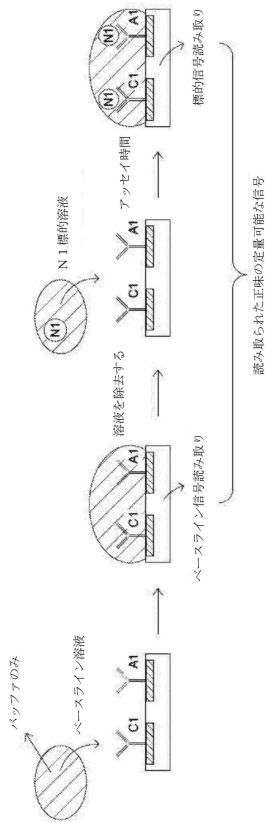
20

30

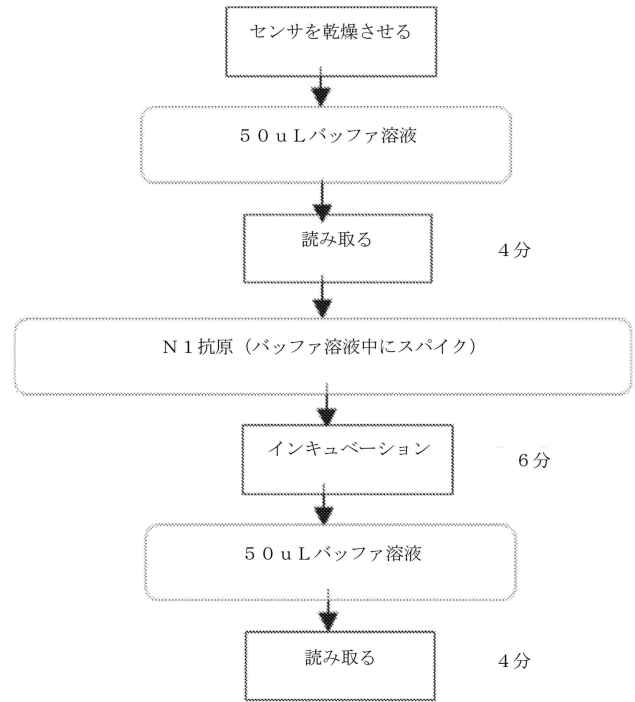
40

50

【図 77】



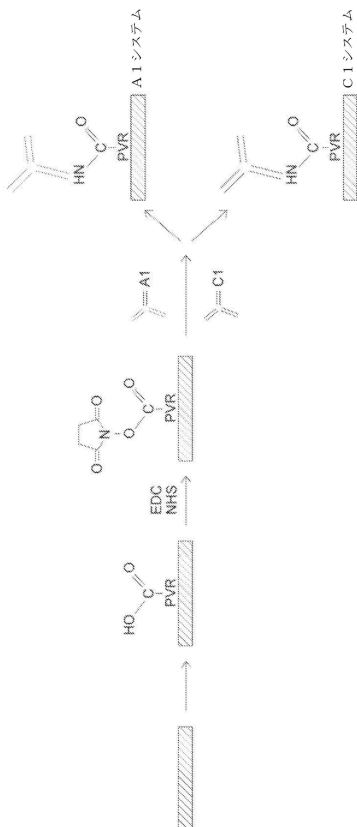
【図 78】



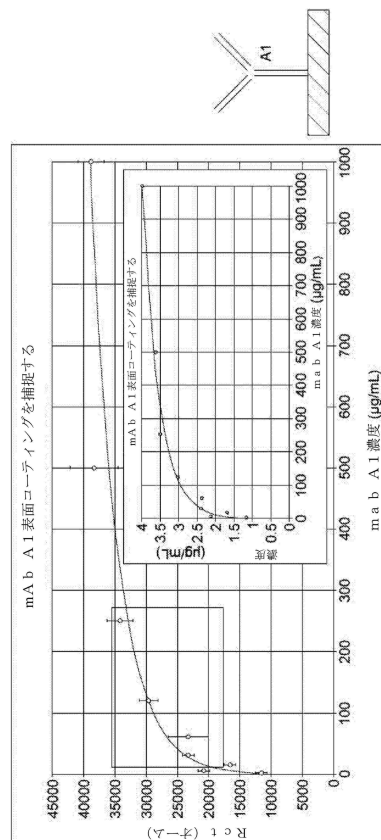
10

20

【図 79】



【図 80】

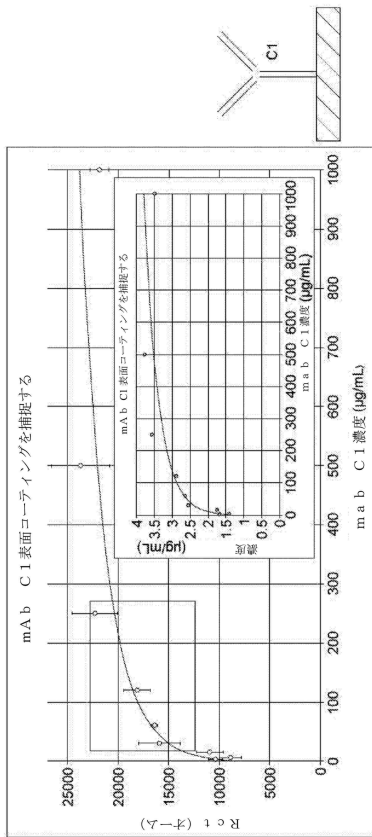


30

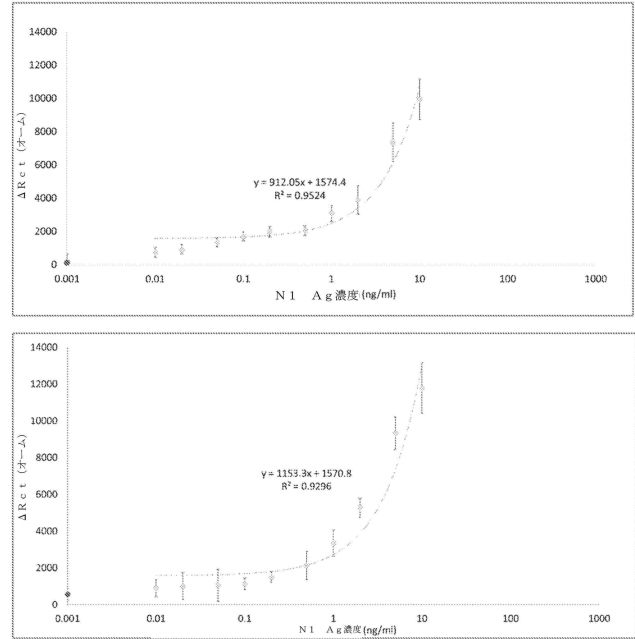
40

50

【図 8 1】



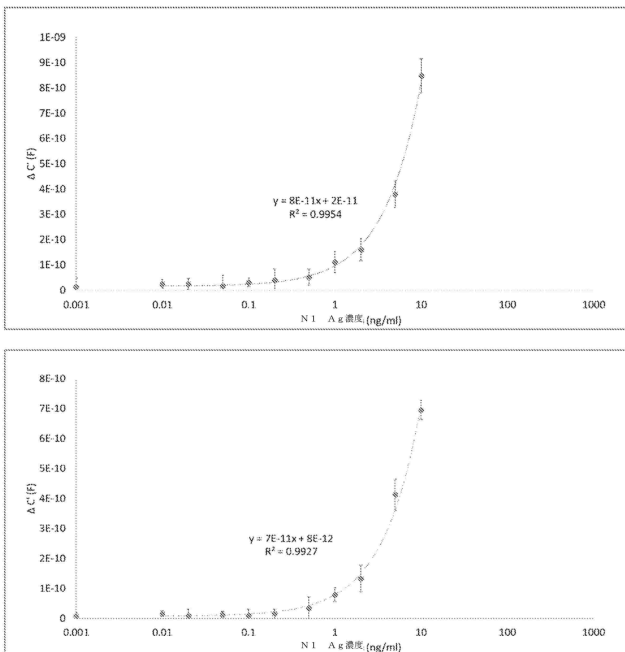
【図 8 2】



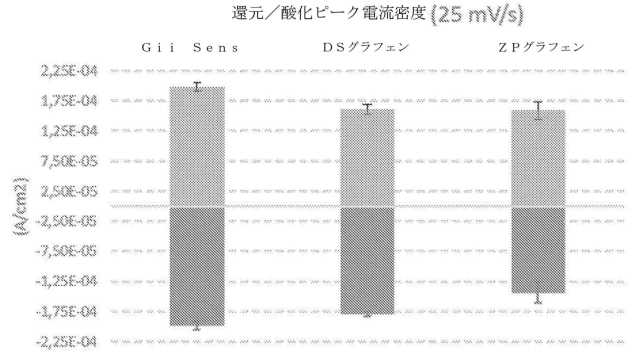
10

20

【図 8 3】



【図 8 4】

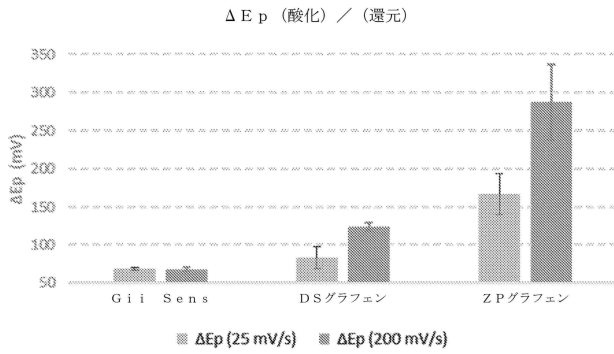


30

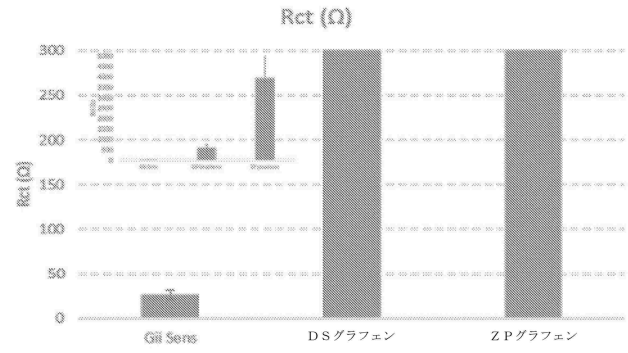
40

50

【図 8 5】

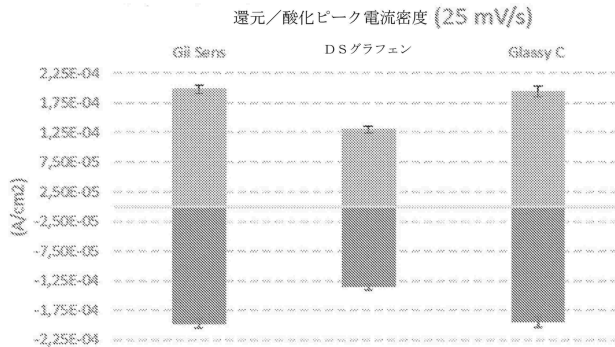


【図 8 6】

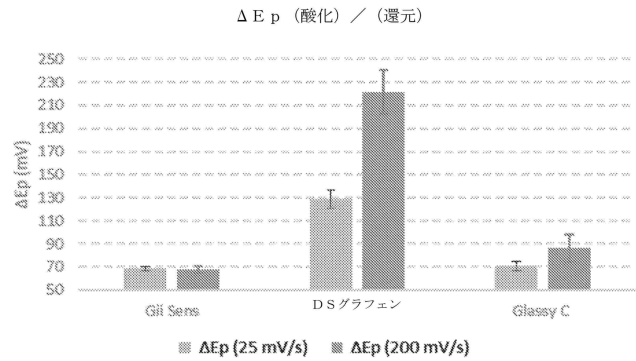


10

【図 8 7】

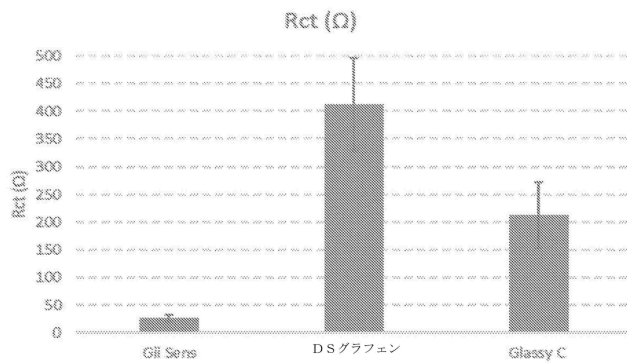


【図 8 8】

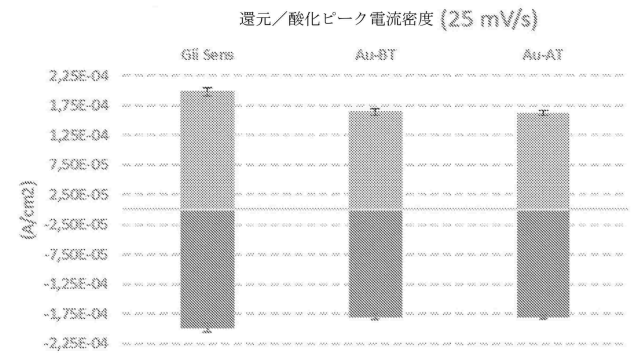


20

【図 8 9】



【図 9 0】

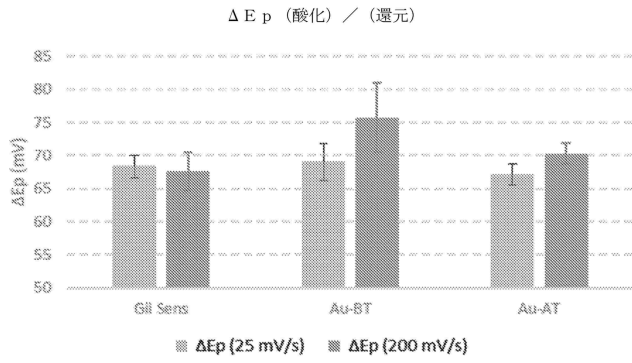


30

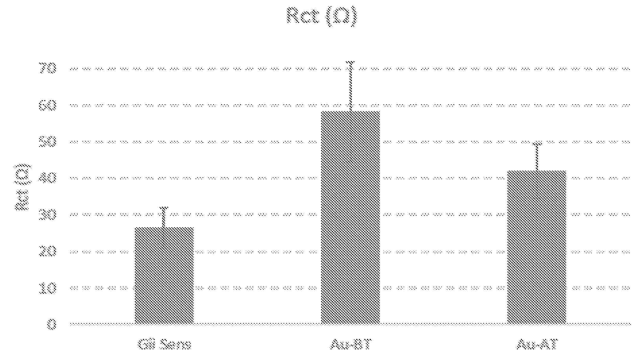
40

50

【図 9 1】

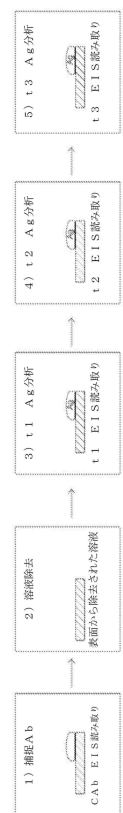


【図 9 2】

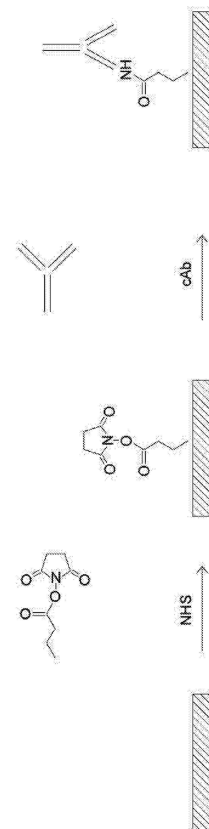


10

【図 9 3】



【図 9 4】



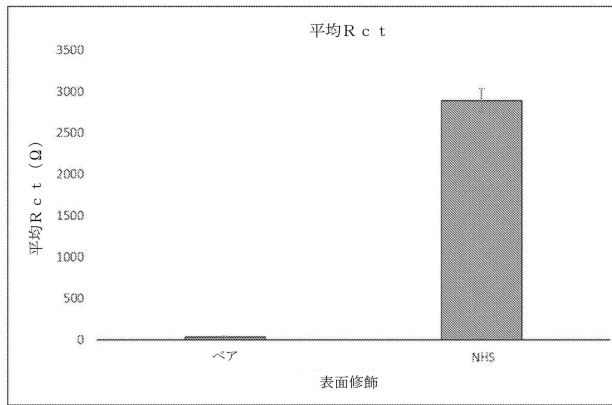
20

30

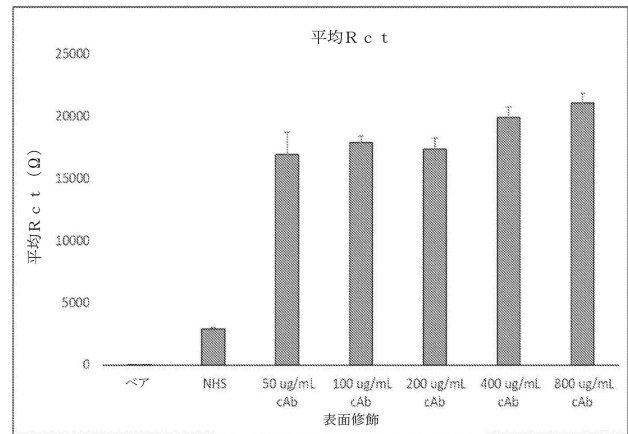
40

50

【図 9 5】

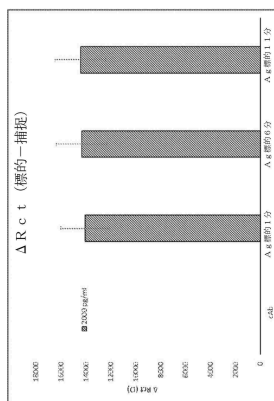


【図 9 6】

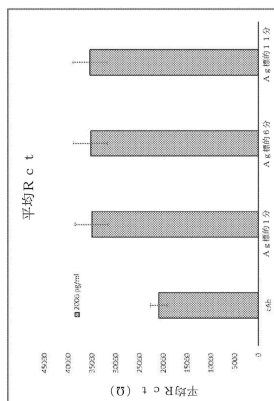


10

【図 9 7】



20



30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2022/053345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B32/15 C01B32/05 C01B32/152 C01B32/18 C01B32/182
ADD.

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)

C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RODE A V ET AL: "Formation of cluster-assembled carbon nano-foam by high-repetition-rate laser ablation", APPLIED PHYSICS A, SPRINGER BERLIN HEIDELBERG, BERLIN/HEIDELBERG, vol. A70, no. 2, 21 January 2000 (2000-01-21), pages 135-144, XP002314578, ISSN: 0947-8396, DOI: 10.1007/S003390050025 1.2 Carbon foam formation in AS ambient the whole document -----	175-187
X	EP 2 769 967 A1 (ENVIRONMENT ENERGY NANO TECHNICAL RES INST [JP]) 27 August 2014 (2014-08-27) paragraph [0026] the whole document ----- -/-	175-187

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

"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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 March 2023

Date of mailing of the international search report

20/03/2023

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer:

Straub, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2022/053345

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RO 135 060 A2 (INSTITUTUL NAT DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU FIZICA LASERILOR PLASMEI) 30 June 2021 (2021-06-30) paragraphs [0027], [0028] the whole document -----	175-187
X	LIN JIAN ET AL: "Laser-induced porous graphene films from commercial polymers", NATURE COMMUNICATIONS, vol. 5, no. 1, 1 December 2014 (2014-12-01), XP055878437, DOI: 10.1038/ncomms6714 Retrieved from the Internet: URL:http://www.nature.com/articles/ncomms6714> abstract the whole document Methods -----	175-187
Y	US 2019/308880 A1 (TOUR JAMES M [US] ET AL) 10 October 2019 (2019-10-10) claims 1,3, 6, 7, 18 the whole document -----	1-174
Y	GB 2 585 842 A (PARAGRAF LTD [GB]) 27 January 2021 (2021-01-27) page 18, line 20 - page 19, line 11 the whole document -----	1-174

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2022/053345

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2769967	A1	27-08-2014	CN 104010990 A	27-08-2014
			EP 2769967 A1	27-08-2014
			JP 6263387 B2	17-01-2018
			JP WO2013058382 A1	02-04-2015
			US 2014329076 A1	06-11-2014
			WO 2013058382 A1	25-04-2013
RO 135060	A2	30-06-2021	NONE	
US 2019308880	A1	10-10-2019	US 2019308880 A1	10-10-2019
			WO 2018017369 A2	25-01-2018
GB 2585842	A	27-01-2021	GB 2585842 A	27-01-2021
			TW 202108502 A	01-03-2021
			US 2022267896 A1	25-08-2022
			WO 2021008937 A1	21-01-2021

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
G 0 1 N	27/416 (2006.01)	G 0 1 N	27/333	3 3 1 E	5 E 0 7 8
H 0 1 G	11/36 (2013.01)	G 0 1 N	27/327	3 5 3 J	5 H 0 5 0
H 0 1 M	4/133 (2010.01)	G 0 1 N	27/416	3 3 8	
H 0 1 M	4/583 (2010.01)	H 0 1 G	11/36		
C 0 7 K	16/00 (2006.01)	H 0 1 M	4/133		
C 1 2 N	9/04 (2006.01)	H 0 1 M	4/583		
C 0 7 K	14/36 (2006.01)	C 0 7 K	16/00		
C 1 2 N	11/08 (2020.01)	C 1 2 N	9/04	D	
C 0 7 K	17/08 (2006.01)	C 0 7 K	14/36		
C 1 2 M	1/34 (2006.01)	C 1 2 N	11/08		
		C 0 7 K	17/08		
		C 1 2 M	1/34	E	
		C 1 2 M	1/34	F	

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202357.6

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202360.0

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202362.6

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202364.2

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202366.7

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202369.1

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202372.5

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202375.8

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202376.6

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関

英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202380.8

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関

英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202382.4

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関

英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202384.0

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関

英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202387.3

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関

英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202388.1

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関

英国(GB)

(31)優先権主張番号 2202389.9

(32)優先日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関

英国(GB)

(81)指定国・地域 AP(BW,CV,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,ME,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,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,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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. T W E E N

ーリング ウェルグリーンプレイス ユーロハウス インテグレートッド グラフェン ホールディング リミテッド内

(72)発明者 ケアンズ ダレン

英国 エフケー 8 2 ディージェイ スターリング ウェルグリーンプレイス ユーロハウス インテグレートッド グラフェン ホールディング リミテッド内

F ターム (参考) 2G060 AA07 AA15 AA19 AD06 AF06 AF07 AF10 AG06 AG10 FA02

FA06 GA02 JA07 KA09

4B029 AA07 BB15 BB16 CC02 FA12

4B033 NA23 NA42 NA43 NB33 NB63 ND16 NE02 NG09 NG10 NJ04
NK03

4G146 AA07 AA15 AB10 AC16A AC16B AC27A AC27B AD11 AD23 AD24
AD28 AD40 BA13 BA15 BA42 BA45 BC15 CB12 CB22 CB35 CB36

4H045 AA10 AA20 BA62 CA11 CA40 DA75 DA89 EA50

F ターム (参考)	0
5E078	AB02 BA15 BA73 BB30 BB33
5H050	AA02 BA15 CB07