

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月27日(27.01.2022)



(10) 国際公開番号

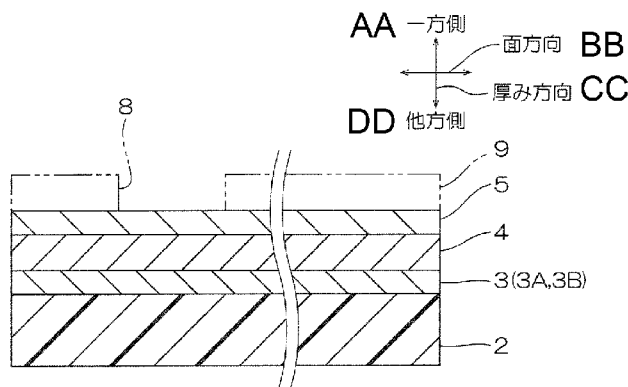
WO 2022/019299 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/027108
- (22) 国際出願日: 2021年7月20日(20.07.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-125152 2020年7月22日(22.07.2020) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 末次 智和 (SUETSUGI, Tomokazu); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
 拝師 基希 (HAISHI, Motoki); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 岡本 寛之, 外(OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁
- 目5番36号 O N E S T 新大阪スクエア3階 いくみ特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: ELECTRODE

(54) 発明の名称: 電極

図1



AA One side
BB Surface direction
CC Thickness direction
DD Other side

(57) Abstract: [Solution] This electrode is provided with a base material film, an inorganic oxide layer, a metal base layer and a conductive carbon layer sequentially toward one side in the thickness direction.

(57) 要約: 【解決手段】電極は、基材フィルムと、無機酸化物層と、金属下地層と、導電性カーボン層とを厚み方向一方側に向かって順に備える。

[続葉有]

WO 2022/019299 A1

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：電極

技術分野

[0001] 本発明は、電極に関する。

背景技術

[0002] 従来、フィルム基材と、チタン薄膜と、カーボン薄膜とを厚み方向に順に備える電極が知られている（例えば、下記特許文献1参照。）。

[0003] 特許文献1に記載の電極では、チタン薄膜によって、導電性を向上しながら、短時間における化学安定性も向上している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：WO2016/013478号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかるに、電極は、長期間、電解液に浸漬される場合ある。電極には、上記した場合の損傷を抑制することが求められる。つまり、電極には、優れた電解液耐久性が求められる。

[0006] しかし、特許文献1に記載の電極は、上記した優れた電解液耐久性を有しないという不具合がある。

[0007] 本発明は、優れた電解液耐久性を有する電極を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明（1）は、基材フィルムと、無機酸化物層と、金属下地層と、導電性カーボン層とを厚み方向一方側に向かって順に備える、電極を含む。

[0009] 本発明（2）は、前記金属下地層は、前記導電性カーボン層の炭素と炭化物を形成可能である、（1）に記載の電極を含む。

[0010] 本発明（3）は、前記無機酸化物層は、金属酸化物層または半金属酸化物層である、（1）または（2）に記載の電極を含む。

- [0011] 本発明（４）は、前記金属酸化物層と、前記金属下地層とは、同一の金属元素を含む、（３）に記載の電極を含む。
- [0012] 本発明（５）は、前記金属元素が、チタンである、（４）に記載の電極を含む。
- [0013] 本発明（６）は、前記半金属酸化物層は、二酸化ケイ素を含むことを特徴とする（３）～（５）のいずれか一項に記載の電極を含む。
- [0014] 本発明（７）は、前記金属酸化物層の厚みが、5 nm以上である、（１）から（６）のいずれか一項に記載の電極を含む。
- [0015] 本発明（８）は、電気化学測定用の電極である、（１）～（７）のいずれか一項に記載の電極を含む。

発明の効果

- [0016] 本発明の電極は、優れた電解液耐久性を有する。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]図1は、本発明の電極の一実施形態の断面図である。
- [図2]図2は、ピンホールが形成された電極の断面図である。
- [図3]図3は、比較例1の電極の断面図である。
- [図4]図4は、比較例2の電極の断面図である。
- [図5]図5 Aから図5 Bは、実施例1の電極のOM像である。図5 Aが、電解液に浸漬する前の電極を示す。図5 Bが、電解液に浸漬した後の電極を示す。
- 。
- [図6]図6 Aから図6 Bは、実施例2の電極のOM像である。図6 Aが、電解液に浸漬する前の電極を示す。図6 Bが、電解液に浸漬した後の電極を示す。
- 。
- [図7]図7 Aから図7 Bは、比較例1の電極のOM像である。図7 Aが、電解液に浸漬する前の電極を示す。図7 Bが、電解液に浸漬した後の電極を示す。
- 。
- [図8]図8 Aから図8 Bは、比較例2の電極のOM像である。図8 Aが、電解液に浸漬する前の電極を示す。図8 Bが、電解液に浸漬した後の電極を示す。

。

発明を実施するための形態

[0018] <一実施形態>

本発明の電極の一実施形態を、図1から図2を参照して説明する。

[0019] 図1に示すように、電極1は、所定の厚みを有する。電極1は、フィルム形状（シート形状を含む）を有する。電極1は、基材フィルム2と、無機酸化物層3と、金属下地層4と、導電性カーボン層5とを厚み方向一方側に向かって順に備える。具体的には、電極1は、基材フィルム2と、無機酸化物層3と、金属下地層4と、導電性カーボン層5とのみを備える。

[0020] 基材フィルム2は、所定の厚みを有する。基材フィルム2の材料としては、例えば、無機材料、および、有機材料が挙げられる。これらは、単独使用または併用できる。無機材料としては、例えば、シリコン、および、ガラスが挙げられる。これらは、単独使用または併用できる。有機材料としては、例えば、樹脂材料が挙げられる。樹脂材料としては、例えば、ポリエステル樹脂、アセテート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアリレート樹脂、および、ポリフェニレンサルファイド樹脂が挙げられる。これらは、単独使用または併用できる。

[0021] 基材フィルム2の材料として、好ましくは、有機材料が挙げられ、より好ましくは、ポリエステル樹脂が挙げられる。ポリエステル樹脂としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、および、ポリエチレンナフタレートが挙げられる。ポリエステル樹脂として、好ましくは、ポリエチレンテレフタレートが挙げられる。

[0022] 基材フィルム2の厚みは、特に限定されない。基材フィルム2の厚みは、例えば、 $2\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $20\mu\text{m}$ 以上であり、また、例えば、 $1000\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $500\mu\text{m}$ 以下である。

[0023] 無機酸化物層3は、基材フィルム2の厚み方向一方面に配置されている。

具体的には、無機酸化物層 3 は、基材フィルム 2 の厚み方向一方向の全部に接触している。無機酸化物層 3 は、所定の厚みを有する。

[0024] 無機酸化物層 3 としては、例えば、金属酸化物層 3 A、または、半金属酸化物層 3 B が挙げられる。

[0025] 金属酸化物層 3 A は、不動態である。具体的には、不動態は、金属酸化物からなる。金属酸化物としては、例えば、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化クロム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化タングステン、酸化モリブデン、および、それらの複合酸化物が挙げられる。これらは、単独使用または併用できる。好ましくは、電解液耐久性をより一層向上させる観点から、酸化チタンが挙げられる。

[0026] 半金属酸化物層 3 B は、半金属の酸化物からなる。半金属は、限定されない。半金属としては、例えば、ケイ素、アンチモン、ゲルマニウム、および、ビスマスが挙げられる。半金属として、好ましくは、ケイ素が挙げられる。具体的には、半金属の酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アンチモン、酸化ゲルマニウム、および、酸化ビスマスが挙げられる。また、半金属の酸化物は、半金属の酸化物としては、ホウケイ酸ガラスなどのガラスも挙げられる。半金属の酸化物として、好ましくは、電解液耐久性をより一層向上させる観点から、酸化ケイ素が挙げられる。酸化ケイ素としては、例えば、二酸化ケイ素（シリカ）、および、一酸化ケイ素が挙げられ、好ましくは、二酸化ケイ素が挙げられる。

[0027] 無機酸化物層 3 の厚みは、特に限定されない。無機酸化物層 3 の厚みは、例えば、1 nm 以上、好ましくは、5 nm 以上、より好ましくは、5 nm 以上であり、また、例えば、50 nm 以下、好ましくは、25 nm 以下である。

[0028] 無機酸化物層 3 の厚みが上記した下限以上であれば、面方向にわたって、無機酸化物層 3 は、均一性に優れる。面方向は、厚み方向に直交する方向である。そのため、無機酸化物層 3 は連続膜となり、電極耐久性向上の効果が期待できる。

- [0029] 一方、無機酸化物層3の厚みが上記した上限以下であれば、無機酸化物層3（とりわけ、金属酸化物層3A）は導電性にも優れる。
- [0030] 金属下地層4は、無機酸化物層3の厚み方向一方面に配置されている。具体的には、金属下地層4は、無機酸化物層3の厚み方向一方面の全部に接触している。金属下地層4は、所定の厚みを有する。
- [0031] 金属下地層4の材料は、金属である。そのような金属は、好ましくは、次に説明する導電性カーボン層5の炭素と炭化物を形成可能である。そのような金属として、具体的には、周期表における第2族元素と、第4族元素から第14族元素と、それらの合金とが挙げられる。これらは、単独使用または併用できる。
- [0032] また、金属下地層4と、金属酸化物層3Aとは、例えば、同一の金属元素を含む。
- [0033] 金属下地層4の材料としての金属として、導電性カーボン層5の化学的安定性の確保の観点から、好ましくは、第4族元素が挙げられ、より好ましくは、チタン、および、ジルコニウム挙げられ、さらに好ましくは、チタンが挙げられる。
- [0034] とりわけ好ましくは、金属酸化物層3Aと、金属下地層4とは、チタンを元素として含む。金属酸化物層3Aと、金属下地層4とは、チタンを含めば、金属酸化物層3Aと金属下地層4との密着性を向上できるので、有利である。金属酸化物層3Aがチタンを含む場合には、金属酸化物層3Aの材料は、酸化チタンである。金属下地層4の材料は、金属としてのチタンである。
- [0035] 導電性カーボン層5は、金属下地層4の厚み方向一方面に配置されている。具体的には、導電性カーボン層5は、金属下地層4の厚み方向一方面の全部に接触している。導電性カーボン層5は、所定の厚みを有する。
- [0036] 導電性カーボン層5の材料は、炭素であり、好ましくは、 sp^2 結合および sp^3 結合を有する炭素である。 sp^2 結合および sp^3 結合を有する炭素は、グラファイト型構造およびダイヤモンド構造を有する。 sp^3 結合している原子数と sp^2 結合している原子数との和に対する sp^3 結合している原子数の

比率 ($s p^3 / s p^3 + s p^2$) は、特に限定されない。上記した比率 ($s p^3 / s p^3 + s p^2$) は、例えば、0.1以上、好ましくは、0.2以上であり、また、例えば、0.9以下、好ましくは、0.5以下である。比率 ($s p^3 / s p^3 + s p^2$) は、導電性カーボン層5の厚み方向一方向をX線光電子分光法により測定して得られるスペクトルにおいて、 $s p^2$ 結合のピーク強度および $s p^3$ 結合のピーク強度に基づいて算出する。

[0037] 導電性カーボン層5の厚み方向一方向において、炭素に対する酸素の濃度比 (O/C) は、特に限定されない。上記した濃度比 (O/C) は、例えば、0.15以下、好ましくは、0.10以下であり、また、例えば、0.00超過、また、0.01以上、また、0.02以上、さらには、0.03以上である。濃度比は、導電性カーボン層5の厚み方向一方向をX線光電子分光法により測定して得られるスペクトルにおいて、C 1sのピーク面積およびO 1sのピーク面積に基づいて算出する。

[0038] 導電性カーボン層5の厚み方向一方向における表面抵抗値は、特に限定されない。導電性カーボン層5の表面抵抗は、例えば、 $1.0 \times 10^4 \Omega / \square$ 以下、好ましくは、 $1.0 \times 10^3 \Omega / \square$ 以下である。表面抵抗は、JIS K 7194に準じて、4端子法により測定することができる。

[0039] 導電性カーボン層5の厚みは、特に限定されない。導電性カーボン層5の厚みは、例えば、5nm以上、より好ましくは、10nm以上であり、また、例えば、200nm以下、より好ましくは、100nm以下である。導電性カーボン層5の厚みは、X線反射率を測定することにより算出する。

[0040] また、導電性カーボン層5と金属下地層4との間の界面には、好ましくは、炭化物層 (図示せず) が形成されている。炭化物層は、金属下地層4の金属と、導電性カーボン層5の炭素との化合物である炭化物からなる。炭化物層によって、導電性カーボン層5と金属下地層4との間の密着力が向上する。この場合には、電極1は、基材フィルム2と、無機酸化物層3と、金属下地層4と、図示しない炭化物層と、導電性カーボン層5とを厚み方向一方側に向かって順に備える。

- [0041] 次に、電極 1 の製造方法を説明する。まず、基材フィルム 2 を準備する。次いで、基材フィルム 2 の厚み方向一方側に、無機酸化物層 3 と、金属下地層 4 と、導電性カーボン層 5 とを順に形成する。
- [0042] 無機酸化物層 3 の形成方法としては、例えば、乾式方法、および、湿式方法が挙げられる。好ましくは、乾式方法が挙げられる。乾式方法としては、例えば、PVD法（物理蒸着法）、および、CVD法（化学蒸着法）が挙げられる。乾式方法として、好ましくは、PVD法が挙げられる。PVD法としては、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、レーザー蒸着法、および、イオンプレーティング法（アーク蒸着法）が挙げられる。PVD法として、好ましくは、スパッタリング法が挙げられる。スパッタリング法は、特に限定されない。例えば、スパッタリング法として、例えば、アンバランスマグネトロンスパッタリング法（UBMスパッタリング法）、大電力パルススパッタリング法、電子サイクロトロン共鳴スパッタリング法、RFスパッタリング法、DCスパッタリング法（DCマグネトロンスパッタリング法）、DCパルススパッタリング法、および、イオンビームスパッタリング法が挙げられる。
- [0043] また、スパッタリング法では、例えば、酸素および不活性ガスを含むスパッタリングガスと、無機物からなるターゲットとが用いられる。
- [0044] 不活性ガスとしては、例えば、アルゴンが挙げられる。スパッタリングガスの全流量に対する酸素の流量比は、例えば、0.01以上、好ましくは、0.05であり、また、例えば、0.5未満、好ましくは、0.2以下である。
- [0045] 無機物としては、例えば、金属、および、半金属が挙げられる。
- [0046] 金属としては、金属酸化物を形成する金属元素が挙げられる。金属としては、例えば、ニッケル、コバルト、クロム、チタン、アルミニウム、タングステン、モリブデン、および、それらの合金が挙げられる。好ましくは、化学的な安定性の観点から、チタンが挙げられる。
- [0047] 半金属としては、上記した半金属が挙げられ、好ましくは、ケイ素が挙げ

られる。

[0048] 金属下地層 4 の形成方法としては、無機酸化物層 3 の上記した形成方法と同様の方法が挙げられる。但し、金属下地層 4 をスパッタリング法で形成する場合には、酸素を含まず、不活性ガスのみを含むスパッタリングガスが用いられる。

[0049] また、ターゲット材として、好ましくは、金属酸化物層 3 A の形成で用いたターゲット材と同一のターゲット材が挙げられ、より好ましくは、チタンが挙げられる。金属酸化物層 3 A の形成と、金属下地層 4 の形成とにおいて、チタンからなるターゲットが共通できるので、製造設備の設計が容易となる。

[0050] 導電性カーボン層 5 の形成方法としては、無機酸化物層 3 の上記した形成方法と同様の方法が挙げられる。但し、導電性カーボン層 5 をスパッタリング法で形成する場合には、酸素を含まず、不活性ガスのみを含むスパッタリングガスが用いられる。導電性カーボン層 5 をスパッタリング法で形成する場合には、ターゲット材として、例えば、炭素、好ましくは、焼結カーボンが用いられる。その後、必要により、導電性カーボン層 5 を表面処理することができる。

[0051] <一実施形態の作用効果>

そして、この電極 1 は、基材フィルム 2 と、無機酸化物層 3 と、金属下地層 4 と、導電性カーボン層 5 とを厚み方向一方側に向かって順に備えるので、電解液耐久性に優れる。

[0052] しかるに、図 2 に示すように、電極 1 には、その製造に起因して、ピンホール 6 が不可避免的に形成される場合がある。ピンホール 6 は、無機酸化物層 3 と、金属下地層 4 と、導電性カーボン層 5 とを厚み方向に貫通する孔である。例えば、基材フィルム 2 を搬送中に、基材フィルム 2 の厚み方向一方向に異物（塵埃）が不可避免的に積層される（堆積される）場合に、その異物の厚み方向一方側に、無機酸化物層 3 と金属下地層 4 と導電性カーボン層 5 とが形成される。異物と基材フィルム 2 との密着力は、顕著に低いことから、

異物が、基材フィルム2の厚み方向一方向から脱離するときに、併せて、無機酸化物層3と金属下地層4と導電性カーボン層5との対応する部分も、脱離する。これによって、上記したピンホール6が不可避免的に形成されてしまう。

[0053] そして、電極1が腐食性の電解液に浸漬されると、ピンホール6に電解液が満たされる。

[0054] しかるに、図3に示すように、特許文献1のように、無機酸化物層3を備えない電極1では、太線矢印で示すように、電解液は、ピンホール6から、金属下地層4と基材フィルム2との間の界面に浸入する。そのため、金属下地層4が基材フィルム2の厚み方向一方向から剥離し易い。そのため、図3の電極1は、電解液耐久性が十分でない。

[0055] 本願において、電解液耐久性は、電極1が電解液に長期間浸漬されたときに、導電性カーボン層5が損傷し難いことを意味する。具体的には、電解液耐久性は、電極1が電解液に、例えば、5日以上、さらには、10日以上、さらには、15日以上、さらには、20日以上浸漬されたときに、導電性カーボン層5が損傷し難いことを意味する。

[0056] また、図4に示すように、無機酸化物層3と金属下地層4との形成順序を入れ替えた層構成であっても、金属下地層4が基材フィルム2の厚み方向一方向に接触している。そのため、図4の矢印に示すように、電解液は、ピンホール6から、金属下地層4と基材フィルム2との間の界面に浸入する。

[0057] しかしながら、本実施形態では、たとえ、図2に示すように、ピンホール6に電解液が満たされても、金属下地層4と基材フィルム2の間には、無機酸化物層3が設けられている。そのため、無機酸化物層3によって、金属下地層4と基材フィルム2との間に電解液が浸入することを抑制できる。つまり、無機酸化物層3が、電解液に対するバリア層として機能できる。具体的には、無機酸化物層3において、ピンホール6に臨む内周面7が、ストップ部となる。

[0058] 他方、電解液が導電性カーボン層5と金属下地層4との間の界面に浸入し

、導電性カーボン層 5 の金属下地層 4 からの剥離が懸念される。しかし、本実施形態において、導電性カーボン層 5 と金属下地層 4 との間の界面において、炭化物層が形成される。そのため、導電性カーボン層 5 と金属下地層 4 との間の密着力が向上し、上記した浸入を抑制できる。そのため、導電性カーボン層 5 の金属下地層 4 からの剥離も抑制できる。

[0059] また、金属酸化物層 3 A と、金属下地層 4 とが、同一の金属元素であれば、金属酸化物層 3 A と金属下地層 4 との密着性を向上できる。さらに、金属酸化物層 3 A と、金属下地層 4 とが、同一の金属元素からなるターゲットを用いることができるので、共通の成膜室を用いることができる。そのため、コンパクトな製造設備によって、電極 1 を製造できる。

[0060] より具体的には、金属酸化物層 3 A と、金属下地層 4 とが、ともに、チタンを元素として含めば、電極 1 の化学的安定性に優れる。さらに、金属酸化物層 3 A の形成と、金属下地層 4 の形成とにおいて、チタンからなるターゲットが共通するので、製造設備の設計が容易となる。

[0061] また、無機酸化物層 3 が半金属酸化物層 3 B であれば、そのため、半金属酸化物層 3 B によって、金属下地層 4 と基材フィルム 2 との間に電解液が浸入することを有効に抑制できる。そのため、半金属酸化物層 3 B を備える電極 1 は、優れた電解液耐久性を有する。

[0062] さらには、無機酸化物層 3 の厚みが、5 nm 以上であれば、面方向にわたる無機酸化物層 3 の均一性に優れる。

[0063] <電極 1 の用途>

電極 1 の用途は、特に限定されない。電極 1 の用途としては、例えば、電気化学測定用の電極が挙げられる。具体的には、電極 1 を作用電極として含む電気化学測定システムに備えられる。

実施例

[0064] 以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、何ら実施例および比較例に限定されない。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体

的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0065] 実施例 1

ポリエチレンテレフタレートからなる厚み 50 μm の基材フィルム 2 を準備した。

[0066] 次いで、マグネトロンスパッタリング法を用いて、酸化チタンからなる金属酸化物層 3 A（無機酸化物層 3）を、基材フィルム 2 の厚み方向一方向に形成した。マグネトロンスパッタリング法の条件は、以下の通りである。

[0067] ターゲット材：チタン

ターゲットパワー：100W

スパッタリングガス：アルゴンと酸素（流量比で、9：1）

スパッタリング室の圧力：0.2 Pa

金属酸化物層 3 A の厚みは、5 nm であった。

[0068] マグネトロンスパッタリング法を用いて、チタンからなる金属下地層 4 を、金属酸化物層 3 A の厚み方向一方向に形成した。マグネトロンスパッタリング法の条件は、以下の通りである。

[0069] ターゲット材：チタン

ターゲットパワー：100W

スパッタリングガス：アルゴン

スパッタリング室の圧力：0.2 Pa

金属下地層 4 の厚みは、12 nm であった。

[0070] DCパルススパッタリング法によって、導電性カーボン層 5 を、金属下地層 4 の厚み方向一方向に形成した。DCパルススパッタリング法の条件は、以下の通りである。

ターゲット材：焼結カーボン

アルゴンガス圧：0.4 Pa

ターゲットパワー：3.3 W/cm²

温度：120℃以下

[0071] 導電性カーボン層5の表面抵抗は、130Ω/□であった。導電性カーボン層5における比率 ($s p^3 / s p^3 + s p^2$) は、0.35であった。導電性カーボン層5において、炭素に対する酸素の濃度比 (O/C) は、0.06であった。導電性カーボン層5の厚みは、30nmであった。

[0072] これによって、基材フィルム2と、金属酸化物層3Aと、金属下地層4と、導電性カーボン層5とを厚み方向一方側に向かって順に備える電極1を製造した。

[0073] 実施例2

金属酸化物層3Aの厚みを2nmに変更した以外は、実施例1と同様に処理した。

[0074] 実施例3

金属酸化物層3Aに代えて、半金属酸化物層3Bを形成した以外は、実施例1と同様に処理した。すなわち、マグネトロンスパッタ法によって、二酸化ケイ素からなる半金属酸化物層3B（無機酸化物層3）を基材フィルム2の厚み方向一方面に形成した。マグネトロンスパッタリング法の条件は、以下の通りである。

[0075] ターゲット材：ケイ素

ターゲットパワー：700W

スパッタリングガス：アルゴンと酸素（流量比で、7：3）

スパッタリングの圧力：0.3Pa

半金属酸化物層3Bの厚みは、10nmであった。

[0076] 実施例4

半金属酸化物層3Bの厚みを5nmに変更を形成した以外はした以外は、実施例1と同様に処理した。

[0077] 比較例1

金属酸化物層3Aを形成しなかった以外は、実施例1と同様に処理した。

つまり、図3に示すように、この電極1は、基材フィルム2と、金属下地層4と、導電性カーボン層5とを厚み方向一方側に向かって順に備えた。

[0078] 比較例2

金属酸化物層3Aと、金属下地層4との形成順序を入れ替えた以外は、実施例1と同様に処理した。つまり、図4に示すように、この電極1は、基材フィルム2と、金属下地層4と、金属酸化物層3Aと、導電性カーボン層5とを厚み方向一方側に向かって順に備えた。

[0079] <評価>

各実施例から各比較例の電極1について、次の事項を評価した。それらの結果を表1に示す。

[0080] <電解液耐久性>

導電性カーボン層5の厚み方向一方面に、図1、図3および図4のそれぞれの仮想線で示すように、絶縁テープ9を貼着した。絶縁テープ9は、直径が2mmである開口部8を有する。

[0081] 電極1および絶縁テープ9を、0.1M硝酸溶液に、56日間、浸漬した。

[0082] 浸漬前後における電極1および絶縁テープ9の光学顕微鏡像（以下、OM像という）を、図5Aから図8Bに示す。なお、図5から図8は、それぞれ、実施例1から比較例2である。図5Aは、実施例1において浸漬前の電極1である。図5Bは、実施例1において浸漬後の電極1である。図6Aから図8Bは、上記した図5Aから図5Bと同様である。

[0083] 浸漬後のOM像から、以下の基準に基づいて、電解液耐久性を評価した。

[0084] ○：図5Bから分かるように、ピンホール形成に起因する損傷箇所が、ほとんど観察されなかった。

△：図6Bから分かるように、ピンホール形成に起因する損傷箇所が、わずかに観察された。

×：図7Bおよび図8Bから分かるように、ピンホール形成に起因する損傷箇所が、相当程度、観察された。

[0085] <電極特性>

各実施例から各比較例の電極1の電位窓を、ポテンショスタットを用いて測定した。これによって、電極1の電極特性を評価した。電位窓は、電圧をかけても電流が流れない電圧範囲を意味し、その範囲が広いほど、電極1の電極特性が良好であることを意味する。

[0086] 電極1を作用電極として含む電気化学測定システムを構築した。なお、この電気化学測定システムは、参照電極としてAg/AgCl電極、対極としてPt電極を含む。

[0087] その後、電極1を、0.1M硫酸溶液に浸漬した。続いて、電極1に対して、電位を掃引し、 $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に到達した際の電位の幅を電位窓と定義した。

[0088] 表1から分かるように、実施例1から比較例2のいずれにおいても、電位窓が3.7以上であることから、浸漬前の電極1の電極特性が良好である。

[0089]

[表1]

実施例・比較例	対応図	層構成	無機酸化物層		無機酸化物層の厚み [nm]	電解液耐久性	電気窓の範囲 [V]
			金属酸化物層	酸化チタン			
実施例1	図1.2	導電性カーボン層/金属下地層/無機酸化物層/基材フィルム	金属酸化物層	酸化チタン	5	○	3.8
実施例2	図1.2	導電性カーボン層/金属下地層/無機酸化物層/基材フィルム	金属酸化物層	酸化チタン	2	△	3.8
実施例3	図1.2	導電性カーボン層/金属下地層/無機酸化物層/基材フィルム	半金属酸化物層	二酸化ケイ素	10	○	3.7
実施例4	図1.2	導電性カーボン層/金属下地層/無機酸化物層/基材フィルム	半金属酸化物層	二酸化ケイ素	5	○	3.7
比較例1	図3	導電性カーボン層/無機酸化物層/金属下地層/基材フィルム	金属酸化物層	酸化チタン	5	×	3.7
比較例2	図4	導電性カーボン層/無機酸化物層/基材フィルム	金属酸化物層	酸化チタン	-	×	3.7

[0090] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0091] 電極は、例えば、電気化学測定に用いられる。

符号の説明

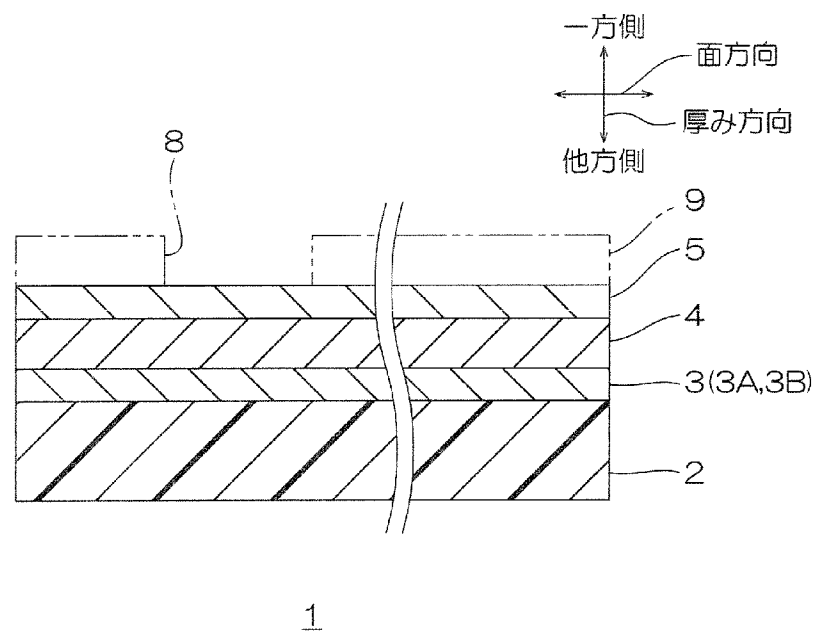
- [0092]
- 1 電極
 - 2 基材フィルム
 - 3 無機酸化物層
 - 3 A 金属酸化物層
 - 3 B 半金属酸化物層
 - 4 金属下地層
 - 5 導電性カーボン層

請求の範囲

- [請求項1] 基材フィルムと、無機酸化物層と、金属下地層と、導電性カーボン層とを厚み方向一方側に向かって順に備えることを特徴とする、電極。
- [請求項2] 前記金属下地層は、前記導電性カーボン層の炭素と炭化物を形成可能であることを特徴とする、請求項1に記載の電極。
- [請求項3] 前記無機酸化物層は、金属酸化物層または半金属酸化物層であることを特徴とする、請求項1または2に記載の電極。
- [請求項4] 前記金属酸化物層と、前記金属下地層とは、同一の金属元素を含むことを特徴とする、請求項3に記載の電極。
- [請求項5] 前記金属元素が、チタンであることを特徴とする、請求項4に記載の電極。
- [請求項6] 前記半金属酸化物層は、二酸化ケイ素を含むことを特徴とする、請求項3～5のいずれか一項に記載の電極。
- [請求項7] 前記無機酸化物層の厚みが、5 nm以上であることを特徴とする、請求項1から5のいずれか一項に記載の電極。
- [請求項8] 前記無機酸化物層の厚みが、5 nm以上であることを特徴とする、請求項6に記載の電極。
- [請求項9] 電気化学測定用の電極であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の電極。
- [請求項10] 電気化学測定用の電極であることを特徴とする、請求項6に記載の電極。
- [請求項11] 電気化学測定用の電極であることを特徴とする、請求項7に記載の電極。
- [請求項12] 電気化学測定用の電極であることを特徴とする、請求項8に記載の電極。

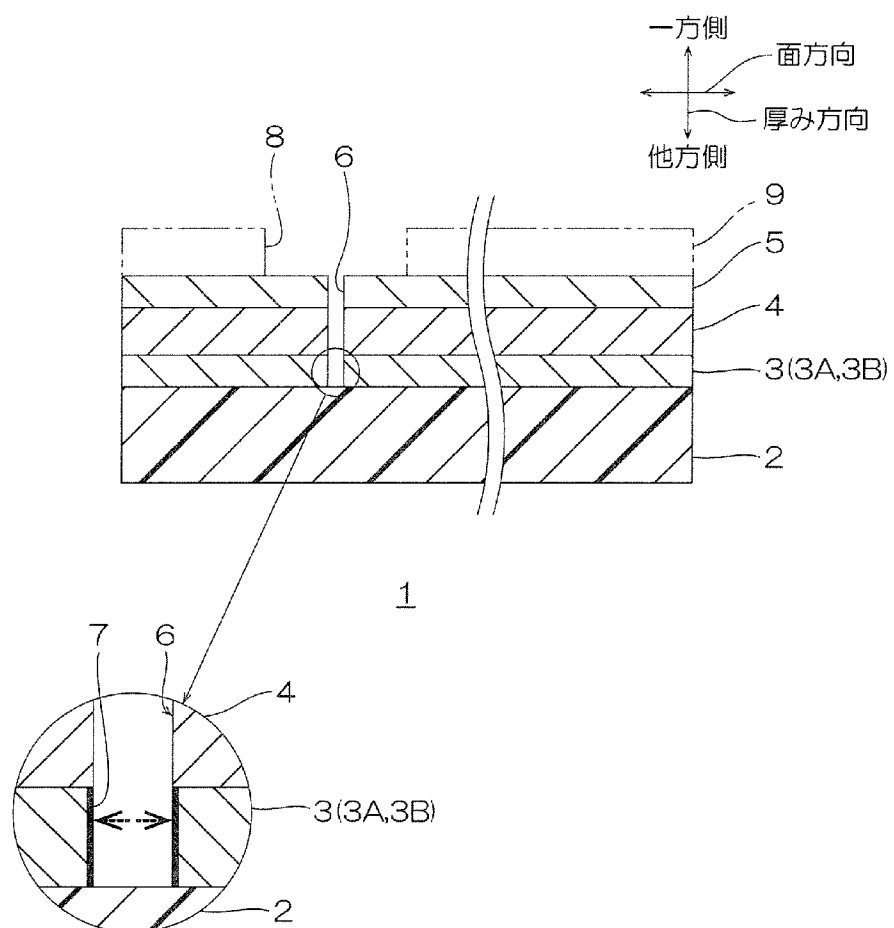
[図1]

図1



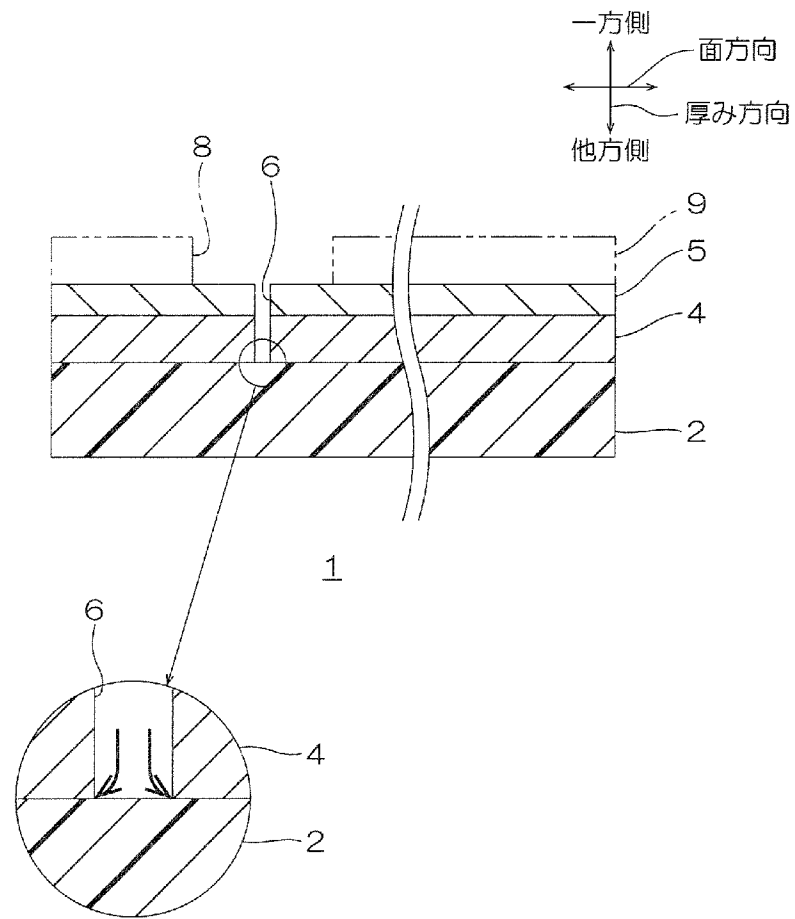
[図2]

図2



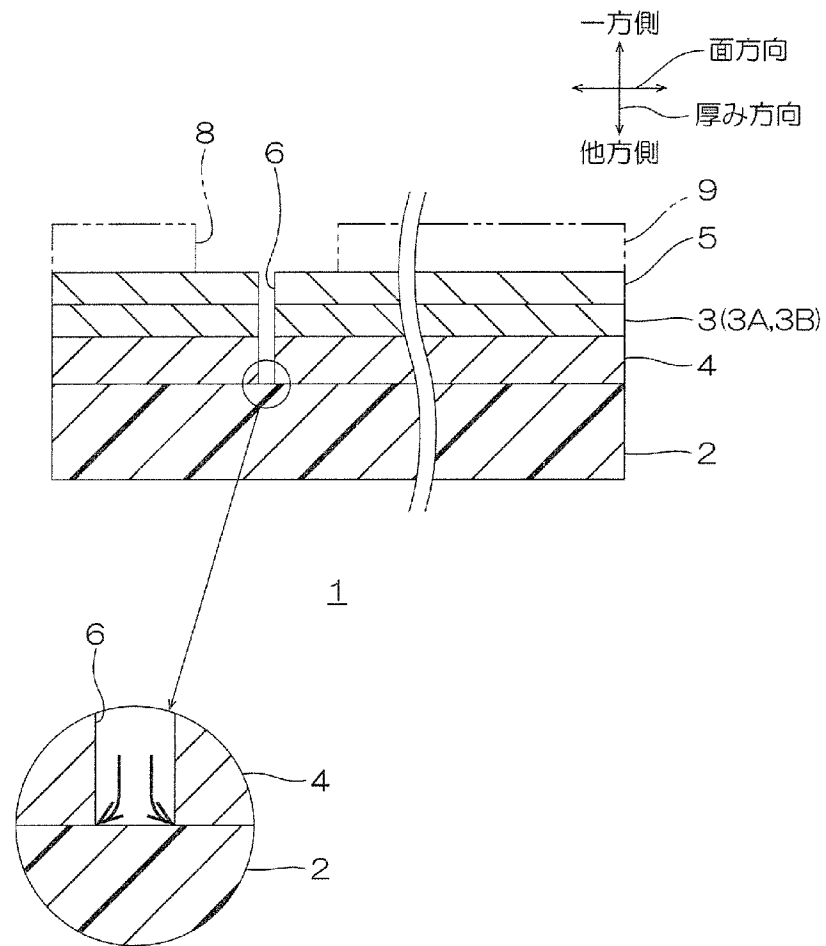
[図3]

図3


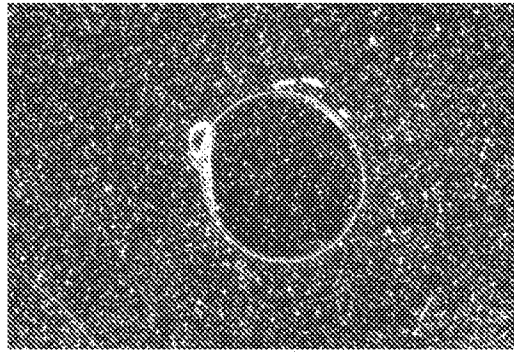

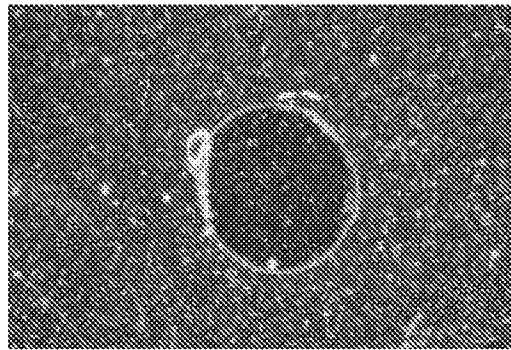


[図4]

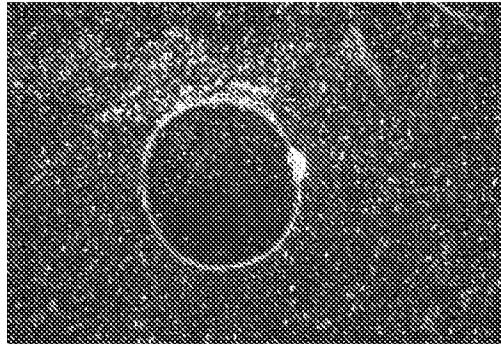
図4



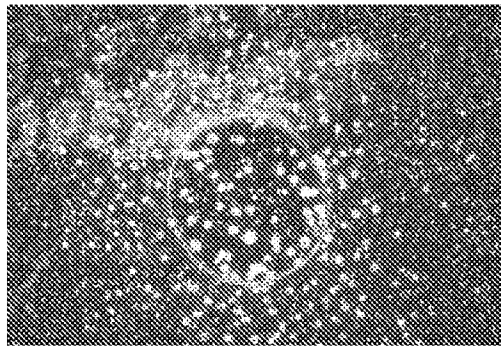
[図5]

図5A
実施例1
1mm図5B
実施例1
1mm

[図6]

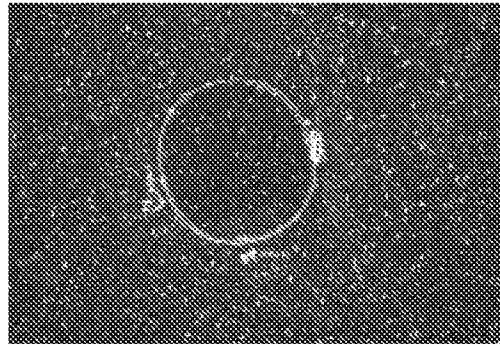
図6A
実施例2

1mm

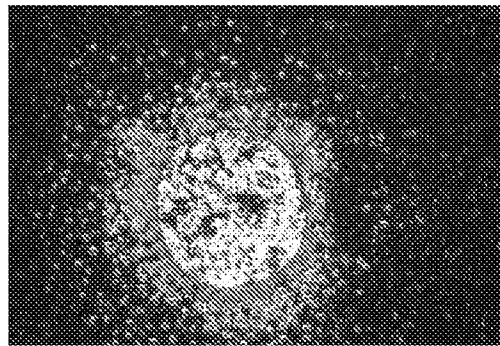
図6B
実施例2

1mm

[図7]

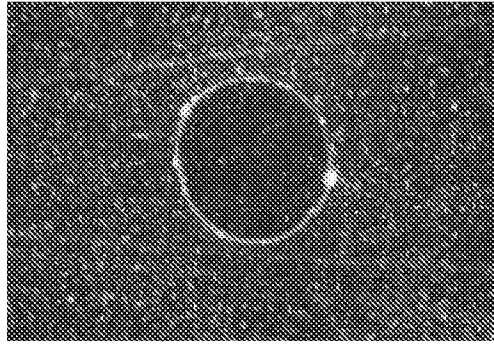
図7A
比較例1

1mm

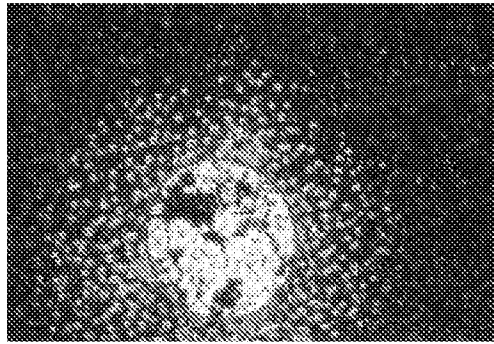
図7B
比較例1

1mm

[図8]

図8A
比較例2

1mm

図8B
比較例2

1mm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/027108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
G01N 27/30(2006.01)i FI: G01N27/30 B		
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) G01N27/00-27/49		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014/0322608 A1 (PURDUE RESEARCH FOUNDATION) 30 October 2014 (2014-10-30) paragraphs [0023], [0036], [0104]-[0110], [0326], fig. 1-3a, 6-4.4	1-3, 6-12
A	WO 2016/013478 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 28 January 2016 (2016-01-28) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2010-204029 A (KOBE STEEL, LTD.) 16 September 2010 (2010-09-16) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2013-185991 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 19 September 2013 (2013-09-19) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2019-105637 A (NITTO DENKO CORP.) 27 June 2019 (2019-06-27) entire text, all drawings	1-12
P, A	WO 2021/009845 A1 (OPTORUN CO., LTD.) 21 January 2021 (2021-01-21) entire text, all drawings	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 September 2021		Date of mailing of the international search report 05 October 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/027108

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	2014/0322608	A1	30 October 2014	WO 2013/066474 A2 WO 2014/011239 A2 CA 2845539 A1 KR 10-2014-0064872 A	
WO	2016/013478	A1	28 January 2016	US 2017/0153200 A1 entire text, all drawings KR 10-2017-0036707 A	
JP	2010-204029	A	16 September 2010	(Family: none)	
JP	2013-185991	A	19 September 2013	(Family: none)	
JP	2019-105637	A	27 June 2019	US 2021/0172897 A1 entire text, all drawings WO 2019/117112 A1 CN 111373248 A	
WO	2021/009845	A1	21 January 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/30(2006.01)i FI: G01N27/30 B		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G01N27/00-27/49 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2014/0322608 A1 (PURDUE RESEARCH FOUNDATION) 30.10.2014 (2014-10-30) [0023]、[0036]、[0104]-[0110]、[0326]、FIG.1-3a、 FIG.6-4.4	1-3,6-12
A	WO 2016/013478 A1 (東洋紡株式会社) 28.01.2016 (2016-01-28) 全文、全図	1-12
A	JP 2010-204029 A (株式会社神戸製鋼所) 16.09.2010 (2010-09-16) 全文、全図	1-12
A	JP 2013-185991 A (大日本印刷株式会社) 19.09.2013 (2013-09-19) 全文、全図	1-12
A	JP 2019-105637 A (日東電工株式会社) 27.06.2019 (2019-06-27) 全文、全図	1-12
P, A	WO 2021/009845 A1 (株式会社オプトラン) 21.01.2021 (2021-01-21) 全文、全図	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 27.09.2021	国際調査報告の発送日 05.10.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 黒田 浩一 2J 9218 電話番号 03-3581-1101 内線 3252	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2021/027108

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2014/0322608 A1	30.10.2014	WO 2013/066474 A2 WO 2014/011239 A2 CA 2845539 A1 KR 10-2014-0064872 A	
WO 2016/013478 A1	28.01.2016	US 2017/0153200 A1 全文、全図 KR 10-2017-0036707 A	
JP 2010-204029 A	16.09.2010	(ファミリーなし)	
JP 2013-185991 A	19.09.2013	(ファミリーなし)	
JP 2019-105637 A	27.06.2019	US 2021/0172897 A1 全文、全図 WO 2019/117112 A1 CN 111373248 A	
WO 2021/009845 A1	21.01.2021	(ファミリーなし)	