

(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9月29日(29.09.2022)



(10) 国際公開番号

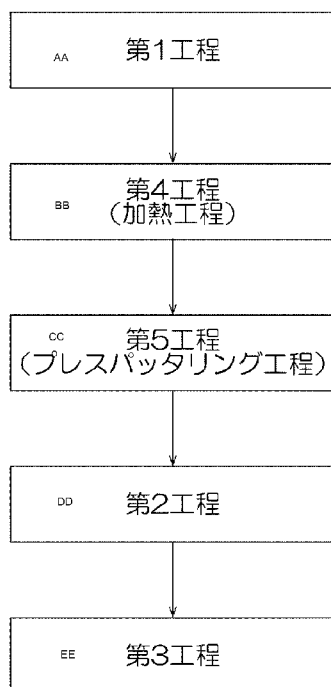
WO 2022/202941 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/06 (2006.01) G01N 27/30 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) G01N 27/48 (2006.01)
C23C 14/56 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/013729
- (22) 国際出願日: 2022年3月23日(23.03.2022)
- (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 2021-048725 2021年3月23日(23.03.2021) JP
特願 2022-046632 2022年3月23日(23.03.2022) 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). 笹原 一輝 (SASAHARA, Kazuki); 〒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 3 6 号 ONE ST 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,

(54) Title: ELECTRODE, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 電極およびその製造方法

図1



AA First step
BB Fourth step (heating step)
CC Fifth step (Pre-sputtering step)
DD Second step
EE Third step

(57) Abstract: An electrode (1) comprises a base material film (2), a metal underlayer (3), and a conductive carbon layer (4). The ratio (O/C) of oxygen to carbon is less than 0.01, as measured using X-ray photoelectron spectroscopy, at a position 4.5 nm advanced from one side to the other side of the conductive carbon layer (4) in the thickness direction.

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, 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, 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))

(57) 要約: 電極 (1) は、基材フィルム (2) と、金属下地層 (3) と、導電性カーボン層 (4) とを備える。X線光電子分光法を用いて測定される炭素に対する酸素の比であって、厚み方向における導電性カーボン層 (4) の一方向から他方側に向かって4.5 nm進んだ位置における炭素に対する酸素の比 (O/C) が、0.01未満である。

明 細 書

発明の名称：電極およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電極およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 導電性カーボン層をスパッタリングによって基材フィルムの厚み方向の一方面に配置して、電極を製造する方法が知られている（例えば、下記特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 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

[0004] 電極には、より優れた耐久性が求められる。しかし、特許文献1に記載の方法では、限界がある。なお、耐久性は、長期間保管した後でも電極性能の低下を抑止できることを含む。

[0005] 本発明は、電極活性の耐久性に優れる電極およびその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明（1）は、基材フィルムと、金属下地層と、導電性カーボン層と、を厚み方向の一方側に向かって順に備え、X線光電子分光法を用いて測定される炭素に対する酸素の比であって、厚み方向における前記導電性カーボン層の一方面から他方側に向かって4.5nm進んだ位置における炭素に対する酸素の比（O/C）が、0.01未満である、電極を含む。

[0007] 本発明（2）は、前記導電性カーボン層の一方面における炭素に対する酸素の比（O/C）が、0.1以下である、（1）に記載の電極を含む。

[0008] 本発明（3）は、前記導電性カーボン層は、sp²結合とsp³結合とを備

える、(1) または (2) に記載の電極を含む。

[0009] 本発明(4)は、(1) から(3) のいずれか一項に記載の電極の製造方法であり、基材フィルムを準備する第1工程と、金属下地層を、前記基材フィルムの厚み方向の一方面に配置する第2工程と、導電性カーボン層を、前記金属下地層の厚み方向の一方面に、水の分圧が $1.40 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の雰囲気下のスパッタリングにより、配置する第3工程とを備える、電極の製造方法を含む。

[0010] 本発明(5)は、前記基材フィルムの材料は、樹脂であり、前記第1工程の後で、前記第3工程の前に、前記基材フィルムを、減圧雰囲気下で加熱する第4工程をさらに備える、(4) に記載の電極の製造方法を含む。

[0011] 本発明(6)は、前記第1工程の後で、前記第2工程の前に、第2導電性カーボン層を前記基材フィルムの厚み方向の一方側に、スパッタリングにより配置する第5工程をさらに備え、前記第5工程と前記第2工程と前記第3工程とでは、ロールトゥーロール法で、共通するチャンバを用いる、(4) または(5) に記載の電極の製造方法を含む。

[0012] 本発明(7)は、前記第1工程では、厚み $10 \mu\text{m}$ 以上、 $500 \mu\text{m}$ 以下の前記基材フィルムを準備する、(4) から(6) のいずれか一項に記載の電極の製造方法を含む。

発明の効果

[0013] 本発明の製造方法により得られる電極は、電極活性の耐久性に優れる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、本発明の電極の製造方法の一実施形態のフローチャートである。

[図2]図2Aから図2Dは、図1に基づく製造工程図である。図2は、第1工程と第4工程とである。図2Bは、第5工程である。図2Cは、第2工程である。図2Dは、第3工程である。

発明を実施するための形態

[0015] <一実施形態>

- [0016] 本発明の電極の一実施形態を、図2Dの左側拡大図を参照して説明する。
- [0017] 電極1は、厚みを有する。電極1は、面方向に延びる。面方向は、厚み方向に直交する。電極1は、面方向に延びるフィルム形状を有する。電極1は、基材フィルム2と、金属下地層3と、導電性カーボン層4とを、厚み方向の一方側に向かって順に備える。
- [0018] 基材フィルム2は、面方向に延びるフィルム形状を有する。
- [0019] 基材フィルム2の材料としては、例えば、樹脂、および、セラミック材料（例えば、シリコン）が挙げられる。好ましくは、優れた可撓性を確保する観点から、樹脂が挙げられる。
- [0020] 樹脂としては、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（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリシクロオレフィンポリマー）、（メタ）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。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、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブ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。樹脂が、ポリエステル樹脂（より好ましくは、ポリエチレンテレフタレート）であれば、基材フィルム2の可撓性に優れる一方、後の第3工程において、雰囲気における水の分圧が高くなる傾向がある。ポリエステル樹脂は、含水率が比較的高いことに起因する。しかしながら、本実施形態では、樹脂がポリエステル樹脂であっても、第4工程（加熱工程）によって、第3工程における水の分圧が高くなることを抑制できる。
- [0021] 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、 $10\mu\text{m}$ 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。基材フィルム2の厚みが上記した範囲であれば、優れた搬送性をもって、ロールトゥーロール法を実施できる。

- [0022] 金属下地層 3 は、基材フィルム 2 の厚み方向の一方向に配置される。金属下地層 3 の材料は、限定されない。金属下地層 3 の材料としては、例えば、チタン、タンタル、クロム、モリブデン、および、タングステンが挙げられる。電極 1 の安定性の観点から、好ましくは、チタンが挙げられる。
- [0023] 金属下地層 3 の厚みは、例えば、5 nm 以上、好ましくは、6 nm 以上であり、また、例えば、50 nm 以下、好ましくは、20 nm 以下である。
- [0024] 導電性カーボン層 4 は、金属下地層 3 の厚み方向の一方向に配置される。導電性カーボン層 4 の物性は、限定されない。例えば、導電性カーボン層 4 は、 sp^2 結合と sp^3 結合とを備える。つまり、導電性カーボン層 4 は、 sp^2 結合を有する炭素および sp^3 結合を有する炭素を主成分として有する。すなわち、導電性カーボン層 4 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層である。
- [0025] sp^3 結合の原子数と sp^2 結合の原子数との合計に対する sp^3 結合の原子数の割合は、限定されない。 sp^3 結合の原子数と sp^2 結合の原子数との合計に対する sp^3 結合の原子数の割合は、例えば、0.1 以上、0.9 以下である。
- [0026] 厚み方向における導電性カーボン層 4 の一方向から他方側に向かって 4.5 nm 進んだ位置における炭素に対する酸素の比 (O/C) は、0.01 未満である。
- [0027] 厚み方向における導電性カーボン層 4 の一方向から他方側に向かって 4.5 nm 進んだ位置における炭素に対する酸素の比 (O/C) が 0.01 以上であれば、電極 1 の耐久性が低下、とりわけ、長期間保管後におけるフェリシアンに対する電極 1 の活性が低下する。
- [0028] 4.5 nm の位置における炭素に対する酸素の比 (O/C) は、好ましくは、0.009 以下、より好ましくは、0.007 以下、さらに好ましくは、0.005 以下、とりわけ好ましくは、0.003 以下である。炭素に対する酸素の比 (O/C) の下限は、限定されない。4.5 nm の位置における炭素に対する酸素の比 (O/C) の下限は、例えば、0.000 である。

[0029] 炭素に対する酸素の比は、X線光電子分光法（E S C A）を用いて測定される。比は、炭素の元素比率 [a t o m i c %] に対する酸素の元素比率 [a t o m i c %] である。

X線光電子分光法の測定条件は、実施例で記載される。

[0030] 導電性カーボン層4の一方面における炭素に対する酸素の比（O／C）は、例えば、0.1以下、好ましくは、0.07以下、より好ましくは、0.05以下である。導電性カーボン層4の一方面における炭素に対する酸素の比（O／C）は、例えば、0.00以上、好ましくは、0.01以上である。

[0031] 導電性カーボン層4の一方面における炭素に対する酸素の比（O／C）が上記した上限以下であれば、長期間保管後におけるフェリシアンに対する電極1の活性の低下を抑制できる。

[0032] 導電性カーボン層4の厚みは、限定されない。導電性カーボン層4の厚みは、例えば、0.1nm以上、好ましくは、1nm以上であり、また、100nm以下、好ましくは、50nm以下である。

[0033] 本発明の電極の製造方法の一実施形態を、図1から図2Dを参照して説明する。

[0034] 図1に示すように、電極1の製造方法は、第1工程と、第2工程と、第3工程とを、必須工程として備える。また、電極1の製造方法は、第4工程と、第5工程とを任意工程として備える。具体的には、電極1の製造方法では、第1工程と、第4工程と、第5工程と、第2工程と、第3工程とが順に実施される。また、各工程は、例えば、ロールトゥーロール法で実施される。また、第1工程から第5工程のすべての工程は、例えば、共通するチャンバ13（後述、図2Aから図2D）を用いて実施される。

[0035] <第1工程>

図2Aに示すように、第1工程では、基材フィルム2を準備する。

[0036] 本実施形態では、基材フィルム2は、第1方向に長い。第1方向は、面方向に含まれる一方向である。具体的には、第1方向は、長尺方向である。

具体的には、基材フィルム 2 は、ロール状で準備される。

[0037] 基材フィルム 2 は、予備領域 5 と、製品領域 6 とを第 1 方向において順に含む。

[0038] 予備領域 5 は、製品として供されないが、後述する第 2 導電性カーボン層 7 を形成するための予備的な領域である。予備領域 5 は、具体的には、基材フィルム 2 の第 1 方向の一方側領域である。予備領域 5 は、後述する金属下地層 3 と導電性カーボン層 4 とが配置されず、導電性カーボン層 4 の形成の前に、第 2 導電性カーボン層 7 が予備的に配置される領域である。

[0039] 製品領域 6 は、製品として供される領域である。製品領域 6 は、例えば、基材フィルム 2 の第 1 方向の他方側領域である。製品領域 6 には、後で詳述する金属下地層 3 と導電性カーボン層 4 とが配置される。

[0040] <第 4 工程>

第 4 工程では、基材フィルム 2 を、減圧雰囲気下で加熱する。第 4 工程は、加熱工程である。

[0041] 減圧雰囲気における圧力は、限定されない。圧力は、例えば、 10 Pa 以下、好ましくは、 1 Pa 以下、より好ましくは、 0.5 Pa 以下であり、また、例えば、 0 Pa 超過である。

[0042] 例えば、基材フィルム 2 の減圧雰囲気下の加熱は、加熱部 8 およびチャンバ 13 を備えるスパッタリング装置 10 で実施される。スパッタリング装置 10 の詳細は、後述するが、スパッタリング装置 10 に備えられる加熱部 8 によって、基材フィルム 2 を加熱する。

加熱部 8 としては、例えば、温度調節装置（図示せず）を装備した成膜ロール 15 が挙げられる。具体的には、基材フィルム 2 が上記した成膜ロール 15 の表面に接触することによって、基材フィルム 2 を加熱する。

[0043] 第 4 工程では、基材フィルム 2 における予備領域 5 と製品領域 6 との全部を、減圧雰囲気下で加熱する。

[0044] なお、第 4 工程では、基材フィルム 2 の内部の水を除去する一方、チャンバ 13 の内壁に付着する水、および、ターゲット 16 の表面に付着する水が

残存することが許容される。

[0045] <第5工程>

図2Bに示すように、第5工程では、導電性カーボン層としての第2導電性カーボン層7を基材フィルム2の厚み方向の一方側に、スパッタリングにより配置する。具体的には、第5工程では、基材フィルム2の予備領域5の厚み方向の一方面をスパッタリングにより配置する。これにより、第2導電性カーボン層7を、基材フィルム2の予備領域5の厚み方向の一方面に配置する。一方、第5工程では、第2導電性カーボン層7を、基材フィルム2の製品領域6の厚み方向の一方面には配置しない。

[0046] 第5工程では、減圧雰囲気下、スパッタリングが実施される。第5工程のスパッタリング装置10のチャンバ13と、第4工程のスパッタリング装置10のチャンバ13とは、共通する。第5工程のスパッタリング条件は、限定されず、例えば、第3工程のスパッタリング条件と同一であってもよい。少なくとも、焼結カーボンからなるターゲット16に電力を印加する。

[0047] そうすると、上記した第5工程の実施によって、第3工程における水の分圧が高くなることを抑制できる。

[0048] 第5工程では、基材フィルム2を加熱してもよい。加熱温度は、限定されない。

[0049] 本実施形態では、第5工程では、長尺な基材フィルム2のうち予備領域5のみをスパッタリングするように、基材フィルム2の搬送速度を制御する。

[0050] 第5工程で配置される第2導電性カーボン層7は、基材フィルム2の予備領域5の厚み方向の一方面に接触する。

[0051] 第2導電性カーボン層7は、後述する導電性カーボン層4と同一の構成および物性を有し、または、有しなくてもよい。但し、第2導電性カーボン層7は、電極1において作用させなくてもよい。第5工程では、上記した第2導電性カーボン層7のスパッタリングは、電極1において作用する導電性カーボン層4をスパッタリングの前に実施されることから、「プレスパッタリング」と称呼できる。そのため、第5工程は、プレスパッタリング工程であ

る。

[0052] <第2工程>

第2工程では、金属下地層3を、基材フィルム2の厚み方向の一方向に配置する。金属下地層3を、基材フィルム2の少なくとも製品領域6の厚み方向の一方向に形成する。但し、本実施形態の第2工程では、金属下地層3を、予備領域5における第2導電性カーボン層7には形成しない。

[0053] 金属下地層3の形成方法は、限定されない。例えば、上記したスパッタリング装置10を用いるスパッタリングが挙げられる。第2工程では、金属下地層3の材料からなるターゲット16に電力が印加される。

[0054] 本実施形態では、基材フィルム2の製品領域6の厚み方向の一方向に金属下地層3を形成する。つまり、長尺な基材フィルム2のうちまだ第2導電性カーボン層7が形成されていない部分を、成膜ロール15とターゲット16とに対向させるように、基材フィルム2を第1方向の一方側に向けて搬送する。本実施形態では、第2工程後、予備領域5と製品領域6との全部が、第2ロール12（後述）に巻き取られる。

[0055] <第3工程>

第3工程では、導電性カーボン層4を、基材フィルム2の厚み方向の一方側に、スパッタリングにより、配置する。

[0056] スパッタリング時、チャンバにおける水の分圧は、例えば、 $3.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下、好ましくは、 $2.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下、より好ましくは、 $1.50 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下、さらに好ましくは、 $1.45 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下、とりわけ好ましくは、 $1.40 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下であり、また、 $1.34 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下、 $1.30 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下、 $1.20 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下が好適である。水の分圧が上記した上限以下であれば、得られる電極1の耐久性を向上できる。

[0057] 一方、水の分圧の下限は、限定されない。水の分圧の下限は、例えば、 $0.01 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、さらには、 $0.05 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ である。

[0058] スパッタリングは、スパッタリング装置10を用いる。

[0059] <スパッタリング装置 10>

スパッタリング装置 10 は、例えば、第 1 収容部 21 と、成膜部 22 と、第 2 収容部 23 とを備える。また、スパッタリング装置 10 は、チャンバ 13 と、隔壁 14 とを含む。

[0060] 隔壁 14 は、チャンバ 13 を 3 つの空間に仕切る。これによって、3 つの空間のそれぞれを含む、第 1 収容部 21 と、成膜部 22 と、第 2 収容部 23 とがスパッタリング装置 10 に設けられる。

[0061] 第 1 収容部 21 は、第 1 ロール 11 を備える。第 1 ロール 11 は、基材フィルム 2 を巻き取りおよび繰り出し可能である。

[0062] 成膜部 22 は、第 1 収容部 21 に隣接する。成膜部 22 のチャンバは、成膜室である。成膜部 22 は、成膜ロール 15 と、ターゲット 16 と、真空ポンプ 17 とを備える。

[0063] 成膜ロール 15 は、図示しない温度調節装置を備える。温度調節装置は、成膜ロール 15 の表面を、加熱および冷却可能である。

[0064] ターゲット 16 は、焼結カーボンを含む。

[0065] 第 2 収容部 23 は、成膜部 22 に隣接する。第 2 収容部 23 は、成膜部 22 に対して、第 1 収容部 21 の反対側に配置される。第 2 収容部 23 は、第 2 ロール 12 を備える。第 2 ロール 12 は、基材フィルム 2 を巻き取りおよび繰り出し可能である。

[0066] <第 3 工程におけるスパッタリング>

スパッタリングの態様は、限定されない。スパッタリングとして、例えば、マグネトロンスパッタリング、アンバランスマグネトロンスパッタリング、大電力パルススパッタリング、電子サイクロトロン共鳴スパッタリング、RF スパッタリング、DC パルススパッタリング、および、イオンビームスパッタリングが挙げられる。好ましくは、マグネトロンスパッタリングが挙げられる。マグネトロンスパッタリング法を実施する場合には、成膜部 22 に図示しないマグネットを設ける。マグネットは、ターゲット 16 に対する成膜ロール 15 の反対側に配置される。

[0067] スパッタリングガスとしては、例えば、不活性ガスが挙げられる。不活性ガスは、例えば、アルゴンを含む。

[0068] 成膜ロール15の表面温度は、例えば、0℃以上、好ましくは、25℃以上、より好ましくは、70℃以上、さらに好ましくは、100℃以上であり、また、例えば、200℃以下、好ましくは、150℃以下である。

[0069] スパッタリングガスの圧力は、例えば、1 Pa以下であり、また、例えば、0.1 Pa以上である。

[0070] これにより、製品領域6において、基材フィルム2と、金属下地層3と、導電性カーボン層4とを厚み方向の一方側に向かって順に備える電極1を得る。

[0071] なお、この電極1は、予備領域5において、基材フィルム2と、第2導電性カーボン層7とを厚み方向の一方側に向かって順に備える。

[0072] その後、製品領域6を含む電極1を、各種電極として用いることができ、好ましくは、電気化学測定法を実施する電気化学測定用の電極、具体的には、サイクリックボルタンメトリー（CV）を実施する作用電極（作用極）、および、アノーディックーストリッピングボルタンメトリー（ASV）を実施する作用電極（作用極）として用いることができる。

[0073] <一実施形態の作用効果>

この電極1では、厚み方向における導電性カーボン層4の一方面から他方側に向かって4.5 nm進んだ位置における炭素に対する酸素の比（O/C）が、0.01未満であるので、電極1の一方面と、測定対象（より具体的には、フェリシアンのアニオン）との反発力を低減できる。そのため、電極1は、長期間保管後においても、測定対象（フェリシアンのアニオン）に対する活性に優れる。

[0074] また、この電極1では、導電性カーボン層4の一方面から他方側に向かって4.5 nm進んだ位置における炭素に対する酸素の比（O/C）が0.01未満であり、かつ、導電性カーボン層4の一方面における炭素に対する酸素の比（O/C）が0.1以下であれば、電極1の一方面の電荷を小さくし

て、フェリシアンとの反発を低減させて、活性を維持することができる。

[0075] また、この電極 1 では、導電性カーボン層 4 が sp^2 結合と sp^3 結合とを備えるので、電極 1 は、高い導電性を有しながら、電位窓が拡大される。

[0076] 一実施形態では、第 3 工程において、導電性カーボン層 4 を、基材フィルム 2 の厚み方向の一方側に、水の分圧が $1.40 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の雰囲気下のスパッタリングにより、配置すれば、導電性カーボン層 4 における含水率を低減できる。そのため、電極活性の耐久性に優れる。例えば、この電極 1 を用いて、フェリシアンを対象とする CV 測定したときの ΔE_p から、高温雰囲気下で長時間経過後の電極 1 を用いて、フェリシアンを対象とする CV 測定したときの放置後の ΔE_p への変化率を低くできる。変化率の算出方法は、後の実施例で記載する。さらには、放置後の ΔE_p を高く維持できる。

[0077] また、基材フィルム 2 の材料が樹脂であれば、基材フィルム 2 が可撓性に優れるので、ロールトゥーロール法を円滑に実施できる。一方、基材フィルム 2 の材料が樹脂であれば、基材フィルム 2 は、水を微量含有するので、その後の第 3 工程における水の分圧が高くなり易い。しかし、本実施形態では、その後の第 4 工程において、基材フィルムを、減圧雰囲気下で加熱するので、基材フィルム 2 の含水率を低減できる。そのため、第 3 工程において水の分圧が高いことに起因する電極 1 の耐久性の低下を抑制できる。

[0078] また、一実施形態では、第 2 工程および第 3 工程と共通するチャンバ 13 を用いて第 5 工程（プレスパッタリング）を実施するので、第 5 工程で用いるチャンバ 13 内部の水を除去できる。さらに、第 5 工程では、第 2 工程の前に、共通するチャンバ 13、さらには、共通するターゲットを用いて、予備的にスパッタリングして第 2 導電性カーボン層 7 を予備領域 5 に形成するので、ターゲット近傍の水を除去できる。そのため、第 3 工程において水の分圧が高いことに起因する電極 1 の耐久性の低下を抑制できる。

[0079] また、一実施形態では、第 2 工程で、金属下地層 3 を基材フィルム 2 の厚み方向の一方向に配置するので、より一層の高い導電性を有する電極 1 を製

造できる。

[0080] また、この一実施形態の第1工程で、厚み $10\mu\text{m}$ 以上、 $500\mu\text{m}$ 以下の基材フィルム2を準備すれば、優れた搬送性をもって、ロールトゥロール法を実施できる。

[0081] <変形例>

変形例において、一実施形態と同様の部材および工程については、同一の参照符号を付し、その詳細な説明を省略する。また、変形例は、特記する以外、一実施形態と同様の作用効果を奏することができる。さらに、一実施形態およびその変形例を適宜組み合わせることができる。

[0082] 第4工程は、第1工程と第3工程との間に実施すれば、時期は、限定されない。

[0083] 第4工程および／または第5工程を実施しなくてもよい。

[0084] また、第2工程と第5工程とを順に実施してもよい。好ましくは、第5工程と第2工程とを順に実施する。これによって、第2工程において、内部の水が除去されたチャンバ13を用いて、金属下地層3を形成できる。

[0085] 第2導電性カーボン層7と導電性カーボン層4とを1つの基材フィルム2に形成しているが、変形例では、別々の基材フィルム2に形成することもできる。

実施例

[0086] 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な数値は、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。

[0087] <実施例1>

図2Aに示すように、まず、基材フィルム2として厚みが $188\mu\text{m}$ のポ

リエチレンテレフタレートからなるロール状のフィルムを準備した（第1工程）。基材フィルム2の第1方向の長さは、50mであった。

[0088] 図2Aの実線矢印および破線矢印で示すように、次いで、基材フィルム2をスパッタリング装置10にセットした。成膜ロール15の表面温度を60℃に設定し、真空（圧力0.1Pa）下で、9時間、搬送させた（第4工程、加熱工程）。これにより、基材フィルム2中の水を除去した。

[0089] 次いで、図2Bに示すように、後で詳説する第3工程のスパッタリングと同様の条件で、プレススパッタリングを2時間実施した。これにより、第2導電性カーボン層7を基材フィルム2の予備領域5の厚み方向の一方向に形成した（第5工程、プレススパッタリング工程）。予備領域5における第2導電性カーボン層7の第1方向長さは、20mであった。

[0090] 次いで、図2Cに示すように、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3を、基材フィルム2の製品領域6の厚み方向の一方向に形成した（第2工程）。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。

[0091] ターゲット材：チタン
ターゲットパワー：3.3 W/cm²
スパッタリングガス：アルゴン
スパッタリング室の圧力：0.3 Pa

[0092] 金属下地層3の厚みは、7nmであった。

[0093] 次いで、マグネトロンスパッタリング法によって、導電性カーボン層4を、製品領域6における金属下地層3の厚み方向の一方向に形成した（第3工程）。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。

[0094] 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
成膜ロール15の表面温度：60℃

[0095] 第3工程において、スパッタリング装置10内の雰囲気における水の分圧

は、 $1.13 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ であった。

[0096] 導電性カーボン層4の厚みは、 10 nm であった。

[0097] これによって、製品領域6において、基材フィルム2と、金属下地層3と、導電性カーボン層4とを厚み方向の一方側に向かって順に備える電極1を製造した。

[0098] <実施例2から実施例6>

実施例1と同様にして、電極1を製造した。実施例2から実施例6における第2工程における水の分圧は、表1に記載の通りであった。実施例2から実施例6および比較例1において、実施例1と異なる条件を記載する。これらも、水の分圧とともに、表1に記載する。

[0099] <実施例2>

実施例2では、第5工程におけるプレスパッタリングの時間を2時間から1時間30分に変更した。

[0100] <実施例3>

実施例3では、第5工程におけるプレスパッタリングの時間を2時間から1時間に変更した。

[0101] <実施例4>

実施例4では、第5工程（プレスパッタリング）を実施しなかった。

[0102] <実施例5>

実施例5では、第4工程を実施せず、第5工程におけるプレスパッタリングの時間を2時間から3時間に変更した。

[0103] <実施例6>

図2Aに示すように、まず、基材フィルム2として厚みが $188 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートからなるロール状のフィルムを準備した（第1工程）。基材フィルム2の第1方向の長さは、 50 m であった。

[0104] 次いで、図2Bに示すように、第3工程のスパッタリングと同様の条件で、プレスパッタリングを3時間実施した。これにより、第2導電性カーボン層7を基材フィルム2の予備領域5の厚み方向の一方向に形成した（第5工

程、プレスパッタリング工程)。予備領域5における第2導電性カーボン層7の第1方向長さは、20mであった。

[0105] 次いで、図2Cに示すように、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3を、基材フィルム2の製品領域6の厚み方向の一方向に形成した(第2工程)。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。

[0106] ターゲット材：チタン
ターゲットパワー：3.3 W/cm²
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

[0107] 金属下地層3の厚みは、7nmであった。

[0108] 次いで、マグネトロンスパッタリング法によって、導電性カーボン層4を、製品領域6における金属下地層3の厚み方向の一方向に形成した(第3工程)。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。

[0109] ターゲット材：焼結カーボン
アルゴンガス圧：0.2 Pa
ターゲットパワー：3.3 W/cm²
成膜ロール15の表面温度：120℃

[0110] 第3工程において、スパッタリング装置10内の雰囲気における水の分圧は、 1.25×10^{-4} Paであった。

[0111] 導電性カーボン層4の厚みは、10nmであった。

[0112] これによって、製品領域6において、基材フィルム2と、金属下地層3と、導電性カーボン層4とを厚み方向の一方側に向かって順に備える電極1を製造した。

[0113] <実施例7、実施例8、比較例1>

実施例6と同様にして、電極1を製造した。実施例7、実施例8、比較例1における第2工程における水の分圧は、表1に記載の通りであった。実施例7、実施例8、比較例1において、実施例1と異なる条件を記載する。こ

れらも、水の分圧とともに、表 1 に記載する。

<実施例 7>

実施例 7 では、第 5 工程におけるプレスパッタリングの時間を 1 時間にした。

[0114] <実施例 8>

実施例 8 では、第 5 工程におけるプレスパッタリングの時間を 30 分にした。

[0115] <比較例 1>

比較例 1 では、第 5 工程を実施しなかった。

[0116] <評価>

1. X線光電子分光法 (E S C A) による比 (O / C)

<試料の調製および算定方法>

実施例 1 から実施例 8 および比較例 1 のそれぞれの電極 1 から試料を 1 c m 角の大きさに切り出した。試料を試料台に固定した。その後、試料についてワイドスキャン測定して定性分析を実施し、さらに、A r イオンエッチングによるデプスプロファイル測定を実施して、導電性カーボン層 4 における一方向から 4. 5 n m 進んだ位置における、元素比率 (a t o m i c %) を算出した。これにより、比 O / C を算出した。分析装置および測定条件を以下に記載する。

<分析装置および測定条件>

装置：アルバック・ファイ製 Q u a n t e r a S X M

X線源：モノクロ A l K α

X R a y s e t t i n g : 1 0 0 μ m ϕ [1 5 k V , 2 5 W]

光電子取り出し角：試料表面に対して 4 5 度

帯電中和条件：中和銃と A r イオン銃（中和モード）の併用

A r イオン銃の加速電圧：1 k V

A r イオン銃のラスターサイズ：2 m m × 2 m m

A r イオン銃のエッチング速度：S i O ² 換算で約 1. 5 n m / 分

[0117] 実施例6から実施例8および比較例1についても、導電性カーボン層4における一方向における、元素比率 (a t o m i c %) を算出して、比O/Cを算出した。

[0118] 2. フェリシ안의耐久性および活性

実施例1から実施例8および比較例1のそれぞれの電極1を用いて、フェリシアンを対象とするCV測定を実施した。

[0119] 直径2mmの穴を有する絶縁テープを導電性カーボン層4の一方向に貼り付けて、電極面積が既知のサンプル電極を作製した。このサンプル電極を作用極として、サイクリックボルタンメトリー (CV) を実施した。詳しくは、サンプル電極を1M KCl水溶液に浸漬させた。また、電極活性物質として1mMの $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (フェリシアン化イオン) を水溶液に加えた。CV測定では、電位の掃引を0Vからスタートし、電位を-0.1から0.5Vの範囲で正から負の方向へ掃引した。電位の掃引速度0.1V/sであった。CV測定は、23℃で実施した。CVの測定数は、3とした。CV測定における3回の ΔE_p 値の平均値を、初期の ΔE_p として取得した

[0120] その後、電極1を23℃、4週間、放置した。その後、放置後の ΔE_p を上記と同様にして測定した。この ΔE_p を、変化後のフェリシアン活性として求めた。 ΔE_p の単位は、[mV]である。 ΔE_p が低いことは、長期間保管後の電極の1の活性が高い (耐久性に優れる) を意味する。

[0121] 実施例1から実施例5のそれぞれの電極1については、上記値を下記式に代入して、 ΔE_p の変化率の百分率を求めた。

[0122] 変化率 (%) =
$$\frac{[\text{放置後の}\Delta E_p - \text{初期の}\Delta E_p]}{\text{初期の}\Delta E_p} \times 100$$

[0123] 変化率が小さければ、電極1の電極活性の耐久性に優れることを意味する。

[0124]

[表1]

表1

実施例・ 比較例	第4工程 (加熱)	第5工程 (プレスパッタリング)		第3工程	導電性カーボン層における O/C比			電極の評価	
	有無	有無	時間 (単位：時間)	水の分圧 (Pa)	一方向から 4.5nm 進んだ位置	一方向	変化率 (%)	変化後の フェリシアン 活性 ΔE_0	
実施例1	あり	あり	2.0	1.13×10^{-4}	0.00	-	0%	0.09	
実施例2	あり	あり	1.5	1.32×10^{-4}	0.00	-	16%	0.12	
実施例3	あり	あり	1.0	1.35×10^{-4}	0.00	-	18%	0.13	
実施例4	あり	なし	0.0	1.43×10^{-4}	0.00	-	30%	0.14	
実施例5	なし	あり	3.0	1.45×10^{-4}	0.00	-	32%	0.15	
実施例6	なし	あり	3.0	1.25×10^{-4}	0.00	0.07	-	0.18	
実施例7	なし	あり	1.0	1.82×10^{-4}	0.00	0.07	-	0.18	
実施例8	なし	あり	0.5	2.45×10^{-4}	0.00	0.07	-	0.19	
比較例1	なし	なし	0.0	3.43×10^{-4}	0.01	0.07	-	0.31	

[0125] 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

[0126] 電極は、電気化学測定法に用いられる。

符号の説明

- [0127] 1 電極
2 基材フィルム
3 金属下地層
4 導電性カーボン層
7 第2導電性カーボン層
13 チャンバ

請求の範囲

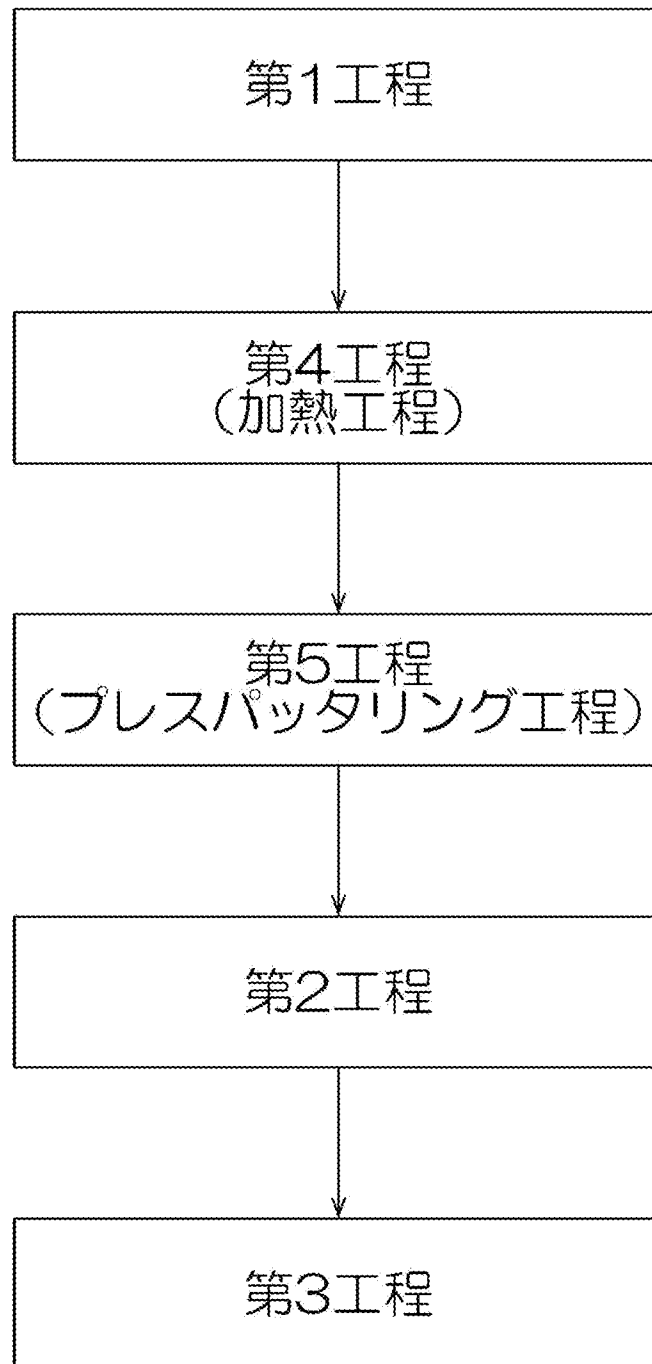
- [請求項1] 基材フィルムと、金属下地層と、導電性カーボン層と、を厚み方向の一方側に向かって順に備え、
- X線光電子分光法を用いて測定される炭素に対する酸素の比（O／C）であって、厚み方向における前記導電性カーボン層の一方面から他方側に向かって4．5 nm進んだ位置における炭素に対する酸素の比（O／C）が、0．01未満である、電極。
- [請求項2] 前記導電性カーボン層の一方面における炭素に対する酸素の比（O／C）が、0．1以下である、請求項1に記載の電極。
- [請求項3] 前記導電性カーボン層は、 sp^2 結合と sp^3 結合とを備える、請求項1または請求項2に記載の電極。
- [請求項4] 請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の電極の製造方法であり、
- 基材フィルムを準備する第1工程と、
- 金属下地層を、前記基材フィルムの厚み方向の一方面に配置する第2工程と、
- 導電性カーボン層を、前記金属下地層の厚み方向の一方面に、水の分圧が 1.40×10^{-4} Pa以下の雰囲気下のスパッタリングにより、配置する第3工程とを備える、電極の製造方法。
- [請求項5] 前記基材フィルムの材料は、樹脂であり、
- 前記第1工程の後で、前記第3工程の前に、前記基材フィルムを、減圧雰囲気下で加熱する第4工程をさらに備える、請求項4に記載の電極の製造方法。
- [請求項6] 前記第1工程の後で、前記第2工程の前に、第2導電性カーボン層を前記基材フィルムの厚み方向の一方側に、スパッタリングにより配置する第5工程をさらに備え、
- 前記第5工程と前記第2工程と第3工程とでは、ロールトゥーロール法で、共通するチャンバを用いる、請求項4または請求項5に記載

載の電極の製造方法。

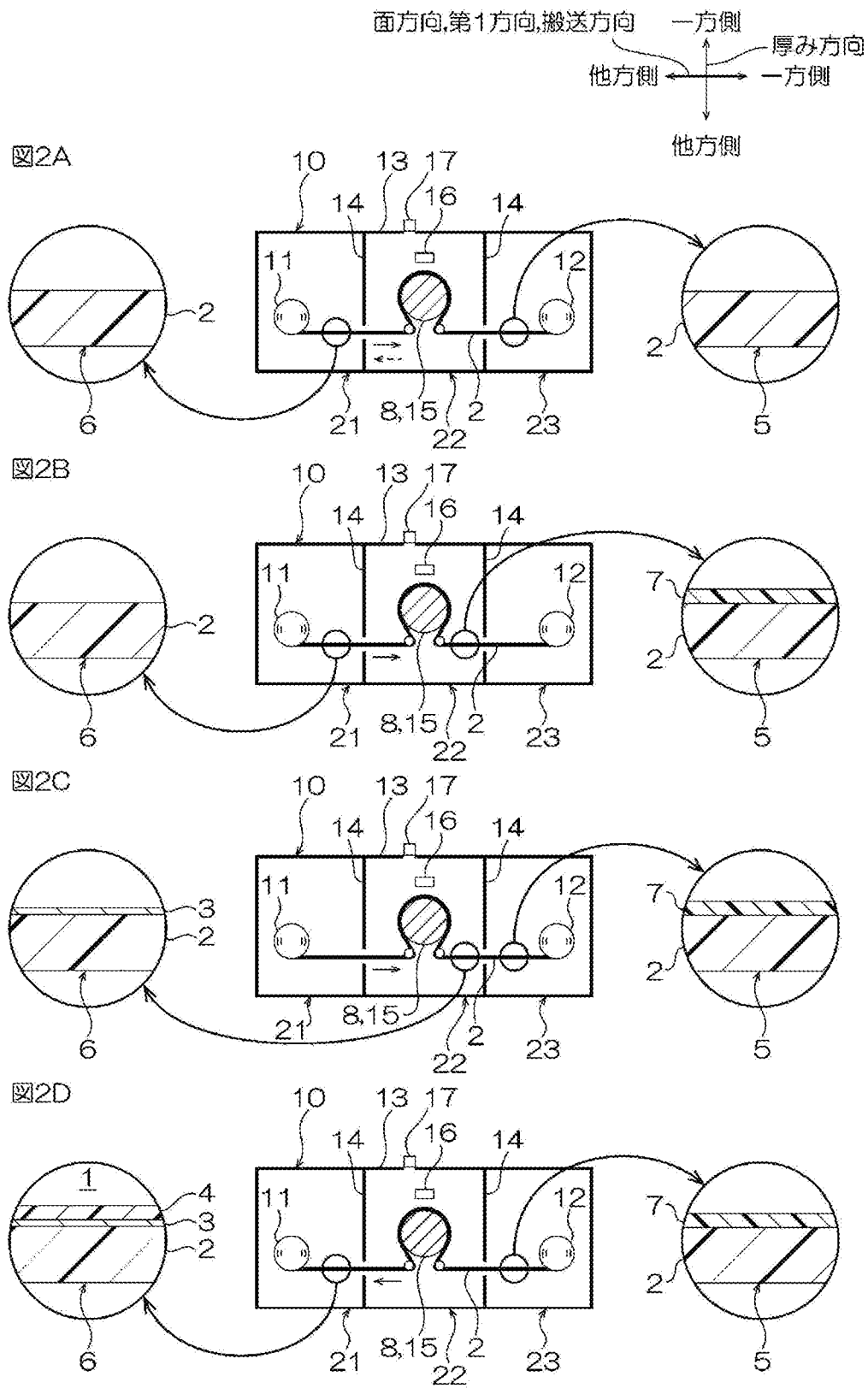
[請求項7] 前記第1工程では、厚み $10\mu\text{m}$ 以上、 $500\mu\text{m}$ 以下の前記基材フィルムを準備する、請求項4から請求項6のいずれか一項に記載の電極の製造方法。

[図1]

図1



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/013729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 14/06(2006.01)i; **C23C 14/34**(2006.01)i; **C23C 14/56**(2006.01)i; **G01N 27/30**(2006.01)i; **G01N 27/48**(2006.01)i
 FI: C23C14/06 F; C23C14/56 A; C23C14/34 V; G01N27/30 B; G01N27/48 301

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)

C23C14/06; C23C14/34; C23C14/56; G01N27/30; G01N27/48

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 02-133593 A (MITSUI ENGINEERING & SHIPBUILDING CO., LTD.) 22 May 1990 (1990-05-22) entire text	1-7
A	JP 2020-144116 A (NITTO DENKO CORP.) 10 September 2020 (2020-09-10) entire text	1-7
A	JP 2011-109942 A (MITSUI ENGINEERING & SHIPBUILDING CO., LTD.) 09 June 2011 (2011-06-09) entire text	1-7
A	JP 2018-155728 A (TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE) 04 October 2018 (2018-10-04) entire text	1-7
A	TAKEMOTO, Mitsunobu et al., Controlling Surface Oxygen Concentration of a Nanocarbon Film Electrode for Improvement of Target Analytes, ANALYTICAL SCIENCE APRIL, 2020, vol. 36, pp. 441-446 table 1, fig. 3	1-7

☒ 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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2022

Date of mailing of the international search report

31 May 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/013729**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-310995 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 04 November 2005 (2005-11-04) entire text	1-7
A	JP 2017-122261 A (ULVAC INC.) 13 July 2017 (2017-07-13) entire text	1-7
P, A	JP 2021-056205 A (NITTO DENKO CORP.) 08 April 2021 (2021-04-08) entire text	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/013729

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	02-133593	A	22 May 1990	(Family: none)	
JP	2020-144116	A	10 September 2020	WO	2020/175471 A1
				KR	10-2021-0129069 A
				TW	202037911 A
JP	2011-109942	A	09 June 2011	(Family: none)	
JP	2018-155728	A	04 October 2018	(Family: none)	
JP	2005-310995	A	04 November 2005	(Family: none)	
JP	2017-122261	A	13 July 2017	(Family: none)	
JP	2021-056205	A	08 April 2021	JP	6752432 B1
				WO	2020/196587 A1
				KR	10-2021-0144722 A
				TW	202043764 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 14/06(2006.01)i; C23C 14/34(2006.01)i; C23C 14/56(2006.01)i; G01N 27/30(2006.01)i; G01N 27/48(2006.01)i FI: C23C14/06 F; C23C14/56 A; C23C14/34 V; G01N27/30 B; G01N27/48 301		
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）） C23C14/06; C23C14/34; C23C14/56; G01N27/30; G01N27/48 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
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
A	JP 02-133593 A（三井造船株式会社）22.05.1990（1990-05-22） 全文	1-7
A	JP 2020-144116 A（日東電工株式会社）10.09.2020（2020-09-10） 全文	1-7
A	JP 2011-109942 A（三井造船株式会社）09.06.2011（2011-06-09） 全文	1-7
A	JP 2018-155728 A（学校法人東京理科大学）04.10.2018（2018-10-04） 全文	1-7
A	TAKEMOTO, Mitsunobu et al., Controlling Surface Oxygen Concentration of a Nanocarbon Film Electrode for Improvement of Target Analytes, ANALYTICAL SCIENCE APRIL, 2020, Vol.36, pp.441-446 Table 1, Fig.3	1-7
A	JP 2005-310995 A（三菱瓦斯化学株式会社）04.11.2005（2005-11-04） 全文	1-7
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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、一般的な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 17.05.2022		国際調査報告の発送日 31.05.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） ▲高▼橋 真由 4G 4490 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
A	JP 2017-122261 A (株式会社アルバック) 13.07.2017 (2017 - 07 - 13) 全文	1-7
P, A	JP 2021-056205 A (日東電工株式会社) 08.04.2021 (2021 - 04 - 08) 全文	1-7

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/JP2022/013729

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	02-133593	A	22.05.1990	(ファミリーなし)			
JP	2020-144116	A	10.09.2020	WO	2020/175471	A1	
				KR	10-2021-0129069	A	
				TW	202037911	A	
JP	2011-109942	A	09.06.2011	(ファミリーなし)			
JP	2018-155728	A	04.10.2018	(ファミリーなし)			
JP	2005-310995	A	04.11.2005	(ファミリーなし)			
JP	2017-122261	A	13.07.2017	(ファミリーなし)			
JP	2021-056205	A	08.04.2021	JP	6752432	B1	
				WO	2020/196587	A1	
				KR	10-2021-0144722	A	
				TW	202043764	A	