(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4月7日(07.04.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/071101 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/035024

(22) 国際出願日： 2021年9月24日(24.09.2021)

(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 2020-165209 2020年9月30日(30.09.2020) 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: 山田 恭太郎 (**YAMADA, Kyotaro**); 〒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). 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).

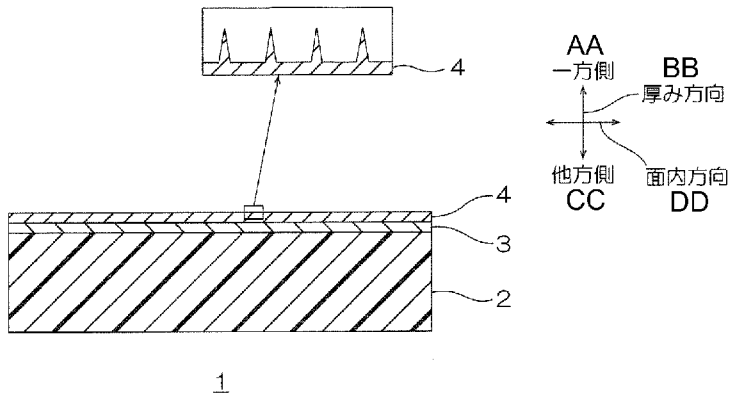
(74) 代理人: 岡本 寛之, 外 (**OKAMOTO, Hiroyuki** et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原４丁目５番３６号 ＯＮＥＳＴ新大阪スクエア３階 いくみ特許事務所内 Osaka (JP).

(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.

(54) **Title:** ELECTRODE

(54) 発明の名称： 電極

図1



1

AA One side
BB Thickness direction
CC Other side
DD In-plane

(57) **Abstract:** An electrode (1) comprises, in order in the thickness direction, a resin film (2), a metal underlayer (3), and a conductive carbon layer (4). The surface of the conductive carbon layer (4) has an arithmetic mean roughness Ra of at most 1.50 nm and a skewness Rsk of at least 0.00.

(57) 要約：電極（１）は、樹脂フィルム（２と、金属下地層（３）と、導電性カーボン層（４）とを厚み方向に順に備える。導電性カーボン層（４）の表面は、１．５０ｎｍ以下の算術平均粗さＲａと、０．００以上の歪度Ｒｓｋとを有する。

[続葉有]

WO 2022/071101 A1

(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))

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]　可撓性基材と、金属層と、導電性カーボン層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。）。特許文献１に記載される電極では、導電性カーボン層の表面粗さを２．０ｎｍ以下にして、ノイズを抑制することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１９－１０５６３７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　しかし、特許文献１に記載の電極では、シグナル強度が低下し易いという不具合がある。

[0005]　本発明は、ノイズを抑制できながら、シグナル強度の低下も抑制できる電極を提供する。

課題を解決するための手段

[0006]　本発明（１）は、樹脂フィルムと、金属下地層と、導電性カーボン層とを厚み方向に順に備え、前記導電性カーボン層の表面は、１．５０ｎｍ以下の算術平均粗さＲａと、０．００以上の歪度Ｒｓｋとを有する、電極を含む。

[0007]　本発明（２）は、前記導電性カーボン層は、金属を含有し、前記導電性カーボン層における金属の割合が、５質量％以上、５０質量％以下である、（１）に記載の電極を含む。

[0008]　本発明（３）は、前記金属が、チタンである、（１）または（２）に記載の電極を含む。

[0009] 本発明（４）は、電気化学測定用の電極である、（１）～（３）のいずれか一項に記載の電極を含む。

発明の効果

[0010] 本発明の電極では、導電性カーボン層の表面が、１．５０ｎｍ以下の算術平均粗さＲａと、０．００以上の歪度Ｒｓｋとを有するので、ノイズを抑制できながら、シグナル強度の低下も抑制できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、本発明の電極の一実施形態の断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] ＜一実施形態＞

本発明の電極の一実施形態を、図１を参照して説明する。

[0013] 図１に示すように、電極１は、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、樹脂フィルム２と、金属下地層３と、導電性カーボン層４とを厚み方向一方側に向かって順に備える。好ましくは、電極１は、樹脂フィルム２と、金属下地層３と、導電性カーボン層４とのみを備える。

[0014] 樹脂フィルム２は、厚みを有する。樹脂フィルム２は、電極１における基材フィルムである。樹脂フィルム２の材料は、樹脂である。樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、オレフィン樹脂、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。樹脂として、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（ＰＥＴ）、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、ＰＥＴが挙げられる。

[0015] 樹脂フィルム２の厚みは、特に限定されない。樹脂フィルム２の厚みは、

例えば、２μｍ以上、好ましくは、２０μｍ以上であり、また、例えば、１０００μｍ以下、好ましくは、５００μｍ以下である。

[0016] 樹脂フィルム２の厚み方向一方面の算術平均粗さＲａは、特に限定されない。樹脂フィルム２の厚み方向一方面の算術平均粗さＲａは、例えば、５ｎｍ以下、好ましくは、１ｎｍ以下であり、また、例えば、０．１ｎｍ以上、好ましくは、０．３ｎｍ以上である。樹脂フィルム２の厚み方向一方面の算術平均粗さＲａは、ＪＩＳ　Ｂ０６０１：２０１３に従って測定される。以下の層の算術平均粗さＲａも、上記と同様の方法で測定される。

[0017] 樹脂フィルム２の厚み方向一方面の歪度Ｒｓｋは、特に限定されない。樹脂フィルム２の厚み方向一方面の歪度Ｒｓｋは、例えば、－０．３以上、好ましくは、－０．２以上であり、また、例えば、１．５以下、好ましくは、０．８以下である。樹脂フィルム２の厚み方向一方面の歪度Ｒｓｋは、ＪＩＳ　Ｂ０６０１：２０１３に従って、粗さ曲線のスキューネスとして求められる。以下の層の歪度Ｒｓｋも、上記と同様の方法で測定される。

[0018] 金属下地層３は、樹脂フィルム２の厚み方向一方面に配置されている。具体的には、金属下地層３は、樹脂フィルム２の厚み方向一方面の全部に接触している。金属下地層３は、厚みを有する。

[0019] 金属下地層３の材料は、金属である。金属としては、例えば、チタン、クロム、タングステン、アルミニウム、銅、銀、金、モリブデン、タンタル、パラジウム、シリコン、および、それらの合金が挙げられる。金属として、好ましくは、チタンが挙げられる。

[0020] 金属下地層３の厚みは、特に限定されない。金属下地層３の厚みは、例えば、１ｎｍ以上、好ましくは、３ｎｍ以上、より好ましくは、５ｎｍ以上であり、また、例えば、１０００ｎｍ以下、好ましくは、１００ｎｍ以下、より好ましくは、５０ｎｍ以下である。

[0021] 導電性カーボン層４は、金属下地層３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４は、金属下地層３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４は、厚みを有する。

[0022] 導電性カーボン層４の主な材料は、炭素である。炭素は、例えば、ｓｐ^{2}結合およびｓｐ^{3}結合を有する。このような炭素は、グラファイト型構造およびダイヤモンド構造を有する。

[0023] 導電性カーボン層４は、金属をさらに含有することができる。導電性カーボン層４が金属をさらに含有すれば、ノイズをより一層抑制できながら、シグナル強度の低下もより一層抑制できる。導電性カーボン層４における金属としては、金属下地層３と同じ金属であってもよく、または、金属下地層３と異なる金属であってもよい。好ましくは、導電性カーボン層４における金属は、金属下地層３と同じ金属が挙げられる。

[0024] 金属としては、例えば、チタン、クロム、タングステン、アルミニウム、銅、銀、金、モリブデン、タンタル、パラジウム、シリコン、および、それらの合金が挙げられる。金属として、好ましくは、チタンが挙げられる。金属がチタンであれば、導電性カーボン層４と下地金属層３との密着力をより高くすることができる。

[0025] 導電性カーボン層４における金属の割合は、例えば、０．１質量％以上、好ましくは、１質量％以上、より好ましくは、５質量％以上であり、また、例えば、５０質量％以下、好ましくは、３５質量％以下、さらに好ましくは、２０質量％以下である。導電性カーボン層４における金属の割合が上記した下限以上であり、上記した上限以下であれば、ノイズをより一層抑制できながら、シグナル強度の低下もより一層抑制できる。導電性カーボン層４における金属の有無および割合は、蛍光Ｘ線測定により求められる。

[0026] また、導電性カーボン層４は、希ガスをさらに含んでもよい。希ガスとしては、例えば、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、キセノン、および、ラドンが挙げられる。導電性カーボン層４における希ガスの分析方法としては、例えば、二次イオン質量分析法、レーザー共鳴イオン化質量分析法、および、蛍光Ｘ線分析が挙げられる。

[0027] 導電性カーボン層４の厚み方向一方面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４の厚み方向一方面における表面抵抗は、例えば

、１．０×１０^{4}Ω／□以下、好ましくは、１．０×１０^{3}Ω／□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。

[0028] 導電性カーボン層４の厚みは、特に限定されない。導電性カーボン層４の厚みは、例えば、１ｎｍ以上、好ましくは、２ｎｍ以上、より好ましくは、５ｎｍ以上であり、また、例えば、１００ｎｍ以下、好ましくは、７０ｎｍ以下、より好ましくは、５０ｎｍ以下である。導電性カーボン層４の厚みが上記した上限以下であれば、導電性カーボン層４の厚み方向一方面における後述する算術平均粗さＲａを所望の範囲に容易に設定できる。導電性カーボン層４の厚みが上記した下限以上であれば、面内方向に均一な成膜ができる。面内方向は、厚み方向に直交する方向である。導電性カーボン層４の厚みは、Ｘ線反射率を測定することにより算出する。

[0029] 導電性カーボン層４の厚み方向一方面の算術平均粗さＲａは、１．５０ｎｍ以下である。本実施形態における導電性カーボン層４の厚み方向一方面は、導電性カーボン層４の表面と同義である。また、導電性カーボン層４の厚み方向一方面の算術平均粗さＲａは、好ましくは、１．２５ｎｍ以下、より好ましくは、１．００ｎｍ以下、さらに好ましくは、０．７５ｎｍ以下、とりわけ好ましくは、０．７０ｎｍ以下である。導電性カーボン層４の厚み方向一方面の算術平均粗さＲａが上記した上限を越えれば、ノイズを抑制できない。具体的には、電極１を用いてサイクリックボルタンメトリーを実施するときに、キャパシタンス値が過大となる。そうすると、ノイズが増大する。つまり、本実施形態では、導電性カーボン層４の厚み方向一方面の算術平均粗さＲａが、１．５０ｎｍ以下であるので、ノイズを抑制できる。例えば、本実施形態では、サイクリックボルタンメトリーにおけるキャパシタンス値を低くできることから、上記したノイズの抑制が実証される（後の実施例欄参照）。導電性カーボン層４の厚み方向一方面の算術平均粗さＲａを上記した範囲に設定するには、例えば、導電性カーボン層４の厚みを調整する。

[0030] 一方、導電性カーボン層４の厚み方向一方面の算術平均粗さＲａの下限は、特に限定されない。導電性カーボン層４の厚み方向一方面の算術平均粗さ

Ｒａの下限は、例えば、０．０１ｎｍ、好ましくは、０．１０ｎｍである。

[0031] 導電性カーボン層４の厚み方向一方面の歪度Ｒｓｋは、０．００以上である。導電性カーボン層４の厚み方向一方面の歪度Ｒｓｋは、好ましくは、０．１５以上、より好ましくは、０．２０以上である。導電性カーボン層４の厚み方向一方面の歪度Ｒｓｋが上記した下限に満たなければ、シグナル強度が低下する。具体的には、電極１を用いてサイクリックボルタンメトリーを実施するときに、酸化還元電位差ΔＥｐが増大する。そうすると、シグナル強度が低下する。換言すれば、本実施形態では、導電性カーボン層４の厚み方向一方面の歪度Ｒｓｋが０．００以上であるので、シグナル強度の低下を抑制できる。このことは、サイクリックボルタンメトリーにおいて酸化還元電位差ΔＥｐ（具体的には、フェリシアン活性値）が低いことから、上記したシグナル強度の低下の抑制が実証される（後の実施例欄参照）。導電性カーボン層４の厚み方向一方面の歪度Ｒｓｋを上記した範囲に設定するには、例えば、スパッタリング法の種類、ターゲットへの印加電力、スパッタリング時の圧力、および／または、導電性カーボン層４の厚みを調整する。

[0032] 導電性カーボン層４の厚み方向一方面の歪度Ｒｓｋが０．００以上であるということは、歪度Ｒｓｋが０または正数である。すると、導電性カーボン層４の厚み方向一方面における凸部が急峻で、まばらとなる。すなわち、凸部の間隔が広くなり、凹部が空間に占める割合が多くなる。そうすると、多量の測定対象物質を凹部に収容して、これを感度よく測定でき、シグナル強度の低下を抑制できると推測される。

[0033] 一方、導電性カーボン層４の厚み方向一方面の歪度Ｒｓｋの上限は、特に限定されない。導電性カーボン層４の厚み方向一方面の歪度Ｒｓｋの上限は、例えば、１．５０である。

[0034] 次に、電極１の製造方法を説明する。まず、樹脂フィルム２を準備する。次いで、樹脂フィルム２の厚み方向一方側に、金属下地層３と、導電性カーボン層４とを順に形成する。

[0035] 金属下地層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、アンバランスト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。

[0036] また、スパッタリング法では、例えば、スパッタリングガスと、ターゲットとが用いられる。スパッタリングガスは、希ガスを含む。希ガスとしては、例えば、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、キセノン、および、ラドンが挙げられる。ターゲットは、上記した金属からなる。

[0037] スパッタリングにおける圧力は、例えば、０．０１Ｐａ以上であり、また、例えば、１０Ｐａ以下である。

[0038] 導電性カーボン層４の形成方法としては、金属下地層３の上記した形成方法と同様の方法が挙げられる。導電性カーボン層４の形成方法として、好ましくは、乾式方法が挙げられ、より好ましくは、ＰＶＤ法が挙げられ、さらに好ましくは、スパッタリング法が挙げられ、とりわけ好ましくは、大電力パルススパッタリング法、および、ＤＣパルススパッタリング法が挙げられる。

[0039] ターゲットとして、例えば、炭素、好ましくは、焼結カーボンが用いられる。また、導電性カーボン層４が、金属を含む場合には、ターゲットとして、炭素と金属とが挙げられる。具体的には、炭素（好ましくは、焼結カーボン）からなる第１ターゲットと、金属（好ましくは、チタン）からなる第２

ターゲットとが挙げられる。例えば、第１ターゲットと、第２ターゲットとは、互いに独立して１つの成膜室に配置される。

[0040] また、第１ターゲットと第２ターゲットとが成膜室に配置される場合には、それらに印加する電力の比を制御する。これによって、導電性カーボン層４に含まれる金属の割合を調節する。

[0041] ＤＣパルススパッタリング法におけるパルス幅は、一般的に放電停止時間である。パルス幅は、例えば、０．５μｓ以上であり、また、例えば、１ｍｓ以下である。ＤＣパルススパッタリング法における周波数は、例えば、１０ｋＨｚ以上であり、また、例えば、５００ｋＨｚ以下である。

[0042] 大電力パルススパッタリング法におけるパルス幅は、一般的に放電持続時間である。パルス幅は、例えば、１０μｓ以上であり、また、例えば、３ｍｓ以下である。大電力パルススパッタリング法における周波数は、例えば、５０Ｈｚ以上であり、また、例えば、３ｋＨｚ以下である。

[0043] これにより、樹脂フィルム２と、金属下地層３と、導電性カーボン層４とを順に備える電極１を製造する。

[0044] ＜一実施形態の作用効果＞

そして、この電極１では、導電性カーボン層４の厚み方向一方面が、１．５ｎｍ以下の算術平均粗さＲａと、０．０以上の歪度Ｒｓｋとを有する。そのため、ノイズを抑制できながら、シグナル強度の低下も抑制できる。

[0045] また、導電性カーボン層４は、金属をさらに含有し、導電性カーボン層４における金属の割合が、５質量％以上、５０質量％以下であれば、ノイズをより一層抑制できながら、シグナル強度の低下もより一層抑制できる。

[0046] また、金属がチタンであれば、導電性カーボン層４と下地金属層３との密着力をより高くすることができる。

[0047] ＜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。この場合には、電極１は、電気化学

測定用の電極として用いられる。電気化学測定システムを用いて、例えば、サイクリックボルタンメトリーを実施する。電気化学測定システムの用途として、例えば、血糖値センサーが挙げられる。血糖値センサーは、血中の血糖値を測定する。

[0048] ＜変形例＞

以下の変形例において、上記した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。

[0049] 図示しないが、変形例の電極１は、樹脂フィルム２の厚み方向他方側に向かって順に配置される金属下地層３と導電性カーボン層４とをさらに備えることもできる。この変形例の電極１では、導電性カーボン層４と金属下地層３と樹脂フィルム２と金属下地層３と導電性カーボン層４とが、厚み方向一方側に向かって順に配置される。樹脂フィルム２の厚み方向他方側に配置される導電性カーボン層４の厚み方向他方面は、１．５ｎｍ以下の算術平均粗さＲａと、０．０以上の歪度Ｒｓｋとを有する。この変形例では、導電性カーボン層４の厚み方向一方面と他方面とは、それぞれ、導電性カーボン層４の表面の一例である。

実施例

[0050] 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。

[0051] 実施例１

５０μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）からなる樹脂フィルム

２を準備した。樹脂フィルム２の厚み方向一方面の算術平均粗さＲａは０．６ｎｍであった。樹脂フィルム２の厚み方向一方面の歪度Ｒｓｋは－０．１１であった。

[0052] 次いで、ＤＣスパッタリング法によって、チタンからなる金属下地層３を、樹脂フィルム２の厚み方向一方面に形成した。金属下地層３の厚みは、７ｎｍであった。ＤＣスパッタリング法の条件は、以下の通りである。

[0053] ＜ＤＣスパッタリング法の条件＞

ターゲット：チタン

ターゲット印加電力：２００Ｗ

ターゲットの形状およびサイズ：直径２インチの円筒形

スパッタリングガス：アルゴン

スパッタリング室の圧力：０．３Ｐａ

[0054] その後、ＤＣパルススパッタリング法によって、金属下地層３の厚み方向一方面に、導電性カーボン層４を形成した。ＤＣパルススパッタリング法の条件を以下に記載する。

[0055] ＜ＤＣパルススパッタリング法の条件＞

第１ターゲット：焼結カーボン

第２ターゲット：チタン

第１ターゲット印加電力：２００Ｗ

第２ターゲット印加電力：１０Ｗ

第１ターゲットの形状およびサイズ：直径２インチの円筒形

第２ターゲットの形状およびサイズ：直径２インチの円筒形

スパッタリング室の圧力：０．３Ｐａ

パルス幅：１．５μｓ

周波数：１５０ｋＨｚ

[0056] 導電性カーボン層４は、チタンを１０質量％含有していた。チタンの含有量は、蛍光Ｘ線測定により求めた。なお、蛍光Ｘ線測定の場合、導電性カーボン層４に含まれるチタンと下地金属層３に用いるチタンとが混在したピー

ク強度となってしまう。よって、予め下地金属層３のチタンのみを導電性カーボン層４のスパッタリング法と同条件で成膜したサンプルのピーク強度を、導電性カーボン層４のピークから減算することで、導電性カーボン層４にのみ含まれるチタンの含有量を算出した。導電性カーボン層４の厚みは、厚み１０ｎｍであった。導電性カーボン層４の厚みの測定方法は、後述する。

[0057] これにより、樹脂フィルム２と、金属下地層３と、導電性カーボン層４とを備える電極１を製造した。

[0058] 実施例２

実施例１と同様に処理して電極１を製造した。但し、導電性カーボン層４の形成において、ＤＣパルススパッタリング法を大電力パルススパッタリング法に変更した。第１ターゲット平均印加電力を１５０Ｗにし、第２ターゲットには、電力を印加しなかった。第１ターゲット印加時のパルス幅を３０μｓ、周波数を２１０Ｈｚに変更した。スパッタリング室の圧力を１．０Ｐａに変更した。導電性カーボン層４は、チタンを含有せず、実質的に炭素からなっていた。導電性カーボン層４の厚みは３５ｎｍであった。

[0059] 実施例３

実施例１と同様に処理して電極１を製造した。但し、導電性カーボン層４の形成において、第２ターゲットには、電力を印加しなかった。導電性カーボン層４は、チタンを含有せず、実質的に炭素からなっていた。

[0060] 比較例１

実施例１と同様に処理して電極１を製造した。但し、導電性カーボン層４の形成において、第２ターゲットには、電力を印加しなかった。導電性カーボン層４は、チタンを含有せず、実質的に炭素からなっていた。導電性カーボン層４の厚みは１００ｎｍであった。

[0061] 比較例２

実施例１と同様に処理して電極１を製造した。但し、導電性カーボン層４の形成において、ＤＣパルススパッタリング法を大電力パルススパッタリング法に変更した。第１ターゲット印加電力を１５０Ｗにし、第２ターゲット

には、電力を印加しなかった。第１ターゲット印加時のパルス幅を３０μｓ、周波数を２１０Ｈｚに変更した。スパッタリング室の圧力を０．６Ｐａに変更した。導電性カーボン層４は、チタンを含有せず、実質的に炭素からなっていた。導電性カーボン層４の厚みは３５ｎｍであった。

[0062] 比較例３

実施例３と同様に処理して電極１を製造した。但し、樹脂フィルム２の材料をシクロオレフィン樹脂（ＣＯＰ）に変更した。

[0063] ［評価］

以下の項目を測定した。結果を表１に示す。

[0064] ［導電性カーボン層４の厚みの測定］

Ｘ線反射率法を測定原理とし、粉末Ｘ線回折装置（リガク社製、「ＲＩＮＴ－２２００」）を用いて、下記の＜測定条件＞にてＸ線反射率を測定し、データを解析ソフト（リガク社製、「ＧＸＲＲ３」）で解析することで、導電性カーボン層４の厚みを算出した。解析については、下記の＜解析条件＞にて、ＰＥＴからなる樹脂フィルム２と、チタンからなる金属下地層３と、導電性カーボン層４との３層モデルを採用した。金属下地層３の狙い厚みと算術平均粗さＲａ０．５ｎｍと密度４．５１ｇ／ｃｍ^{3}とを初期値として入力した。導電性カーボン層４の狙い厚みと算術平均粗さＲａ０．５ｎｍと密度１．９５ｇ／ｃｍ^{3}とを初期値として入力した。その後、実測値との最小自乗フィッティングを実施することによって、導電性カーボン層４の厚みを解析した。

[0065] ＜測定条件＞

測定装置：粉末Ｘ線回折装置（リガク社製、「ＲＩＮＴ－２０００」）

光源：Ｃｕ－Ｋα線（波長：１，５４１８Å）、４０ｋＶ、４０ｍＡ

光学系：平行ビーム光学系

発散スリット：０．０５ｍｍ

受光スリット：０．０５ｍｍ

単色化・平行化：多層ゲーベルミラー使用

測定モード：θ／２θスキャンモード

測定範囲（２θ）：０．３度～２．０度

[0066] ＜解析条件＞

解析ソフト：リガク社製、「ＧＸＲＲ３」

解析手法：最小自乗フィッティング

解析範囲（２θ）：２θ＝０．３～２．０°

[0067] ［導電性カーボン層４の算術平均粗さＲａおよび歪度Ｒｓｋの測定］

原子間力顕微鏡（ＡＦＭブルカージャパン社製、製品名：ＭｕｌｔｉＭｏｄｅ８）を用いて、ＪＩＳ　Ｒ１６８３：２０１４に準拠して、導電性カーボン層４の厚み方向一方面の形状を観察した。観察結果から、導電性カーボン層４の厚み方向一方面について、ＪＩＳ　Ｂ０６０１：２０１３に定められた算術平均粗さＲａと歪度Ｒｓｋとをそれぞれ求めた。

[0068] ［電極の評価］

＜フェリシアン活性値測定＞

（シグナル強度の低下の抑制性）

導電性カーボン層４の厚み方向一方面に、絶縁テープを貼り付けた。絶縁テープは、直径２ｍｍの穴を有している。これにより、電極面積は０．０３１４ｃｍ^{2}である。これにより、電極を作用電極として作製した。作用電極を、K_4［Ｆｅ（ＣＮ）$_6$］を溶解した塩化カリウム溶液中に挿入し、ポテンシオスタット（ＩＶＩＵＭ社、ｐｏｃｋｅｔＳＴＡＴ）に接続した。溶液における塩化カリウムの濃度は、１．０ｍｏｌ／Ｌであった。溶液におけるK_4［Ｆｅ（ＣＮ）$_6$］の濃度は、１．０ｍｏｌ／Ｌであった。上記と同様にして、参照電極（Ａｇ／ＡｇＣｌ）および対極（Ｐｔ）を塩化カリウム溶液に挿入し、ポテンシオスタットに接続した。その後、－０．１Ｖから０．５Ｖの電位範囲で、走査速度０．１Ｖ／ｓｅｃで、サイクリックボルタンメトリーを実施した。酸化還元電位差ΔＥｐをフェリシアン活性値として取得した。

[0069] フェリシアン活性値を下記の基準に当てはめて、電極１のシグナル強度を評価した。

○　フェリシアン活性値が１５０ｍＶ未満であった。

×　フェリシアン活性値が１５０ｍＶ以上であった。

[0070]　フェリシアン活性値が低いほど、電極１のシグナル強度の低下がよく抑制される。

[0071]＜キャパシタンス値測定＞

（ノイズの抑制性）

導電性カーボン層４の厚み方向一方面に、絶縁テープを貼り付けた。絶縁テープは、直径２ｍｍの穴を有している。これにより、電極面積は０．０３１４ｃｍ^{2}である。これにより、電極を作用電極として作製した。作用電極を、１．０ｍｏｌ／Ｌ塩化カリウム溶液中に挿入し、ポテンシオスタット（ＩＶＩＵＭ社、ｐｏｃｋｅｔＳＴＡＴに接続した。また、同様に、参照電極（Ａｇ／ＡｇＣｌ）および対極（Ｐｔ）についても塩化カリウム溶液中に挿入し、ポテンシオスタットに接続した。次に、０Ｖから０．５Ｖの電位範囲で、走査速度０．０１Ｖ／ｓｅｃで、サイクリックボルタンメトリーを実施した。キャパシタンス値は、以下の式に代入して求めた。

[0072]　キャパシタンス値＝（０．２５Ｖのときの２つの電流値の絶対値の和）［Ａ］／２×０．０１［Ｖ／ｓｅｃ］／０．０３１４［ｃｍ^2］

[0073]　キャパシタンス値の単位は、［Ａ］／［Ｖ／ｓｅｃ］／［ｃｍ^2］であり、［Ｆ／ｃｍ^2］と同一である。

[0074]　キャパシタンス値を下記の基準に当てはめて、電極１のノイズの抑制性を評価した。

○　キャパシタンス値が１５μＦ／ｃｍ^{2}未満であった。

×　キャパシタンス値が１５μＦ／ｃｍ^{2}以上であった。

[0075]　キャパシタンス値が低いほど、電極１のノイズがよく抑制される。

[0076]

[表1]

表1

実施例／比較例	樹脂フィルム	導電性カーボン層								電極評価			
		成膜条件		厚み	金属	厚み方向一方面の物性			シグナル強度		ノイズ抑制	
		スパッタリング法	圧力			算術平均粗さ Ra	歪度 Rsk		フェリシアン活性値 Δ Ep[mV]		キャパシタンス値 [μF/cm^2]	
			[Pa]	[nm]		[nm]						
実施例1	PET	DCパルススパッタリング	0.3	10	10質量%のTi	0.55	0.59	○	80	○	8	
実施例2	PET	大電力パルススパッタリング	1.0	35	-	0.67	0.24	○	120	○	6	
実施例3	PET	DCパルススパッタリング	0.3	10	-	0.78	0.13	○	100	○	10	
比較例1	PET	DCパルススパッタリング	0.3	100	-	1.88	0.20	○	100	×	200	
比較例2	PET	大電力パルススパッタリング	0.6	35	-	0.61	-0.06	×	180	○	6	
比較例3	COP	DCパルススパッタリング	0.3	10	-	0.51	-0.13	×	640	○	5	

[0077] 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

[0078] 電極は、電気化学測定に用いられる。

符号の説明

[0079] 1 電極

2 樹脂フィルム

3 金属下地層

4 導電性カーボン層

請求の範囲

[請求項1] 樹脂フィルムと、金属下地層と、導電性カーボン層とを厚み方向に順に備え、

前記導電性カーボン層の表面は、１．５０ｎｍ以下の算術平均粗さＲａと、０．００以上の歪度Ｒｓｋとを有する、電極。

[請求項2] 前記導電性カーボン層は、金属を含有し、

前記導電性カーボン層における金属の割合が、５質量％以上、５０質量％以下である、請求項１に記載の電極。

[請求項3] 前記金属が、チタンである、請求項１に記載の電極。

[請求項4] 前記金属が、チタンである、請求項２に記載の電極。

[請求項5] 電気化学測定用の電極である、請求項１に記載の電極。

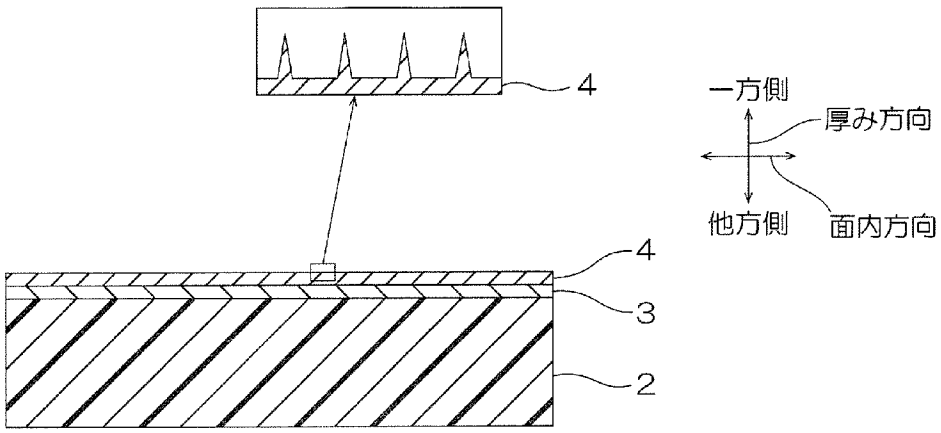
[請求項6] 電気化学測定用の電極である、請求項２に記載の電極。

[請求項7] 電気化学測定用の電極である、請求項３に記載の電極。

[請求項8] 電気化学測定用の電極である、請求項４に記載の電極。

[図1]

図1



1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/035024

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, B32B1/00-43/00, H01M4/00-4/62, H01M10/00-10/34

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)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-105637 A (NITTO DENKO CORP.) 27 June 2019 (2019-06-27) claims, paragraphs [0001]-[0005], [0022]-[0026], [0035]-[0037], [0048]-[0053], [0100]-[0104], fig. 1	1-8
A	WO 2010/004690 A1 (NEC CORP.) 14 January 2010 (2010-01-14) paragraphs [0001], [0019]-[0026], [0035], fig. 1	1-8
A	JP 6752432 B1 (NITTO DENKO CORP.) 09 September 2020 (2020-09-09) claims, paragraphs [0005]-[0009], [0024]-[0027], [0065], fig. 1	1-8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
05 November 2021	**07 December 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/JP2021/035024

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-105637 A	27 June 2019	US 2021/0172897 A1 claims, paragraphs [0001]-[0005], [0022]-[0026], [0035]-[0037], [0048]-[0053], [0100]-[0102], fig. 1 EP 3726207 A1 CN 111373248 A	
WO 2010/004690 A1	14 January 2010	(Family: none)	
JP 6752432 B1	09 September 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/035024

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, B32B1/00-43/00, H01M4/00-4/62, H01M10/00-10/34

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）

JSTPlus/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 2019-105637 A (日東電工株式会社) 27.06.2019 (2019-06-27) 特許請求の範囲、［０００１］－［０００５］、［００２２］－［００２６］、［００３５］－［００３７］、［００４８］－［００５３］、［０１００］－［０１０４］、第１図	1-8
A	WO 2010/004690 A1 (日本電気株式会社) 14.01.2010 (2010-01-14) ［０００１］、［００１９］－［００２６］、［００３５］、第１図	1-8
A	JP 6752432 B1 (日東電工株式会社) 09.09.2020 (2020-09-09) 特許請求の範囲、［０００５］－［０００９］、［００２４］－［００２７］、［００６５］、第１図	1-8

☐ 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	国際調査報告の発送日
05.11.2021	07.12.2021

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/JP2021/035024

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-105637 A	27.06.2019	US 2021/0172897 A1 特許請求の範囲、［０００１］－［０００５］、［００２２］－［００２６］、［００３５］－［００３７］、［００４８］－［００５３］、［０１００］－［０１０２］、第１図 EP 3726207 A1 CN 111373248 A	
WO 2010/004690 A1	14.01.2010	（ファミリーなし）	
JP 6752432 B1	09.09.2020	（ファミリーなし）	