

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

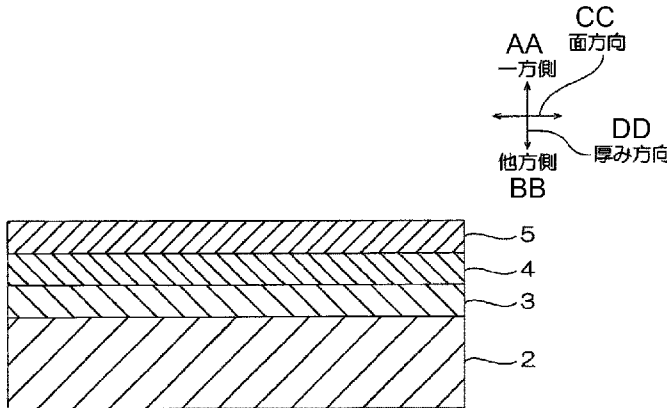
WO 2024/203071 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/008518
- (22) 国際出願日: 2024年3月6日(06.03.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-050289 2023年3月27日(27.03.2023) JP
特願 2023-223294 2023年12月28日(28.12.2023) 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). 片桐 正義 (KATAGIRI, Masayoshi); 〒5678680 大
- (74) 代理人: 弁理士法人いくみ特許事務所 (IKUMI PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒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 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: ELECTRODE

(54) 発明の名称: 電極

図1



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

(57) Abstract: An electrode (1) comprises a base material film (2), a first base layer (3), a second base layer (4), and a conductive carbon layer (5) in this order toward one side in the thickness direction thereof. The first base layer (3) is a metal layer or a semi-metal layer, the second base layer (4) is a metal layer, and the specific resistance of the first base layer (3) is at least 10 times the specific resistance of the second base layer (4).

(57) 要約: 電極 (1) は、基材フィルム (2) と、第1下地層 (3) と、第2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、第1下地層 (3) は、金属層または半金属層であり、第2下地層 (4) は、金属層であり、第1下地層 (3) の比抵抗が、第2下地層 (4) の比抵抗の10倍以上である。

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

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、電気化学測定法に用いる、電極（作用電極）として、カーボン電極が知られている。

[0003] このようなカーボン電極として、例えば、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提案されている（例えば、下記特許文献1参照。）。

[0004] また、このようなカーボン電極として、例えば、フィルム基材と、酸化ケイ素薄膜と、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提案されている（例えば、下記特許文献2参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開2019/117112号パンフレット

特許文献2：国際公開2022/019299号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一方、電気化学測定に用いる電極は、測定感度を向上させるために、抵抗絶対値を低くする必要があり、さらに、測定精度を担保するために、高い信頼性が要求される。

[0007] 特許文献1のカーボン電極では、チタン薄膜によって、抵抗絶対値を低くすることができる一方、フィルム基材からのアウトガスにより、経時的に抵抗絶対値が変化する場合があり、より一層高い信頼性が望まれている。

[0008] 特許文献2の電極では、酸化ケイ素薄膜によって、フィルム基材からのアウトガスを抑制し、高い信頼性を担保する一方、酸化ケイ素薄膜によって、

製膜時にチタン薄膜が酸化されることにより、電極全体の抵抗絶対値が高くなる場合があり、より一層、電極全体の抵抗絶対値を低くすることが望まれている。

[0009] 本発明は、抵抗絶対値が低く、さらに高い信頼性を有する電極を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明 [1] は、基材フィルムと、第1下地層と、第2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、前記第1下地層は、金属層または半金属層であり、前記第2下地層は、金属層であり、前記第1下地層の比抵抗が、前記第2下地層の比抵抗の10倍以上である、電極を含んでいる。

[0011] 本発明 [2] は前記導電性カーボン層が、 sp^2 結合および sp^3 結合を有する、[1]に記載の電極を含んでいる。

[0012] 本発明 [3] は、前記第2下地層は、チタンを含む、[1]または[2]に記載の電極を含んでいる。

[0013] 本発明 [4] は、前記第2下地層の比抵抗が、 $3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である、[1]～[3]のいずれか一項に記載の電極を含んでいる。

[0014] 本発明 [5] は、前記第1下地層は、半金属層であって、ケイ素を含む、[1]～[4]のいずれか一項に記載の電極を含んでいる。

[0015] 本発明 [6] は、前記第1下地層の厚みが、3nm以上である、[1]～[5]のいずれか一項に記載の電極を含んでいる。

[0016] 本発明 [7] は、電気化学測定用の電極である、[1]～[6]のいずれか一項に記載の電極を含んでいる。

発明の効果

[0017] 本発明の電極は、抵抗絶対値が低く、さらに、高い信頼性を有する。

図面の簡単な説明

[0018] [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

[0019] <一実施形態>

図1を参照して、本発明の電極フィルムの一実施形態を説明する。図1において、紙面上下方向は、上下方向（厚み方向、第1方向）であって、紙面上側が、上側（厚み方向一方側、第1方向一方側）、紙面下側が、下側（厚み方向他方側、第1方向他方側）である。また、紙面左右方向および奥行き方向は、上下方向に直交する面方向である。具体的には、各図の方向矢印に準拠する。

[0020] 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、第1下地層3と、第2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、第1下地層3と、第2下地層4と、導電性カーボン層5とのみを備える。

[0021] [基材フィルム]

基材フィルム2は、第1下地層3と、第2下地層4と、導電性カーボン層5とを支持する基材である。基材フィルム2は、電極1の最下層であって、フィルム形状を有する。

[0022] 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、例えば、有機材料が挙げられる。

[0023] 有機材料として、例えば、樹脂材料が挙げられる。

[0024] 樹脂材料として、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、好ましくは、ポリエステル樹脂が挙げられる。

[0025] ポリエステル樹脂として、例えば、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、好ましくは、ポリエチレンテレフ

タレートが挙げられる。

[0026] 基材フィルム2の材料は、単独使用または併用できる。

[0027] 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、より好ましくは、 $50\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは、 $100\mu\text{m}$ 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、より好ましくは、 $300\mu\text{m}$ 以下である。

[0028] <第1下地層>

第1下地層3は、基材フィルム2が第2下地層4に与える影響を抑制する層である。第1下地層3は、基材フィルム2の厚み方向一方向に配置される。具体的には、第1下地層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。第1下地層3は、所定の厚みを有する。

[0029] 第1下地層3として、金属層、または、半金属層が挙げられる。第1下地層3は、金属酸化物層、および、半金属酸化物層ではないことが好ましい。

[0030] 第1下地層3が、金属酸化物層、および、半金属酸化物層ではない場合、後述する第2下地層4を形成する際に、酸化を抑制でき、電極1の抵抗絶対値を低くすることができる。

[0031] 第1下地層3としての金属層は、金属からなる。

[0032] 第1下地層3の材料としての金属として、例えば、白金、スズ、タンタル、クロム、パラジウム、ニオブ、レニウム、ストロンチウム、バナジウム、イッテルビウム、ガリウム、ハフニウム、ジルコニウム、チタン、ゲルマニウム、スカンジウム、ルテチウム、イットリウム、ランタン、ネオジム、ツリウム、プラセオジム、ホルミウム、セリウム、エルビウム、ユウロピウム、ジスプロシウム、サマリウム、ラジウム、ビスマス、テルビウム、ガドリニウム、マンガン、および、それらの合金が挙げられる。

[0033] 第1下地層3の材料としての金属は、単独使用または併用できる。

[0034] 第1下地層3としての半金属層は、半金属からなる。半金属は、限定されない。

- [0035] 第1下地層3の材料としての半金属として、例えば、ケイ素が挙げられる。
- [0036] 第1下地層3の材料としての半金属は、単独使用または併用できる。
- [0037] 第1下地層3は、好ましくは、半金属層である。
- [0038] 第1下地層3の比抵抗（薄膜実測値）は、例えば、 $10 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは、 $4.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは、 $10 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、さらに好ましくは、 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、とりわけ好ましくは、 $10 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、また、例えば、 $1.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。
- [0039] なお、第1下地層3の比抵抗（薄膜実測値）とは、第1下地層3の単層（第1下地層3を基材フィルム2上に形成した状態）における抵抗絶対値（ Ω / \square ）に第1下地層3の厚みを乗ずることで求めることができる。具体的には、後述する実施例に記載されるように測定される。
- [0040] 第1下地層3の比抵抗が上記した下限以上であれば、基材フィルム2からのアウトガスにより、第1下地層3が酸化されたとしても、電極1の抵抗絶対値に対する影響が小さいため、電極1の抵抗絶対値を低くすることができる。
- [0041] 第1下地層3の厚みは、特に限定されない。第1下地層3の厚みは、例えば、1 nm以上、好ましくは、3 nm以上、また、例えば、50 nm以下、好ましくは、25 nm以下、より好ましくは、10 nm以下である。
- [0042] 第1下地層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、第1下地層3は、均一性に優れる。また、基材フィルム2からのアウトガスの透過を抑制でき、後述する第2下地層4の抵抗絶対値の経時的な変化を抑制することができ、電極1は信頼性に優れる。
- [0043] <第2下地層>
- 第2下地層4は、第1下地層3の厚み方向一方向に配置される。具体的には、第2下地層4は、第1下地層3の厚み方向一方向の全部に接触している。第2下地層4は、所定の厚みを有する。

- [0044] 第2下地層4として、金属層が挙げられる。
- [0045] 第2下地層4としての金属層は、金属からなる。
- [0046] 第2下地層4の材料としての金属としては、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な金属が好ましい。
- [0047] 第2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、例えば、銀、銅、金、アルミニウム、マグネシウム、ロジウム、タングステン、イリジウム、コバルト、ニッケル、ルテニウム、インジウム、オスミウム、鉄、白金、スズ、タンタル、クロム、パラジウム、ニオブ、レニウム、ストロンチウム、バナジウム、イッテルビウム、ガリウム、ハフニウム、ジルコニウム、チタン、ゲルマニウム、スカンジウム、ルテチウム、イットリウム、ランタン、ネオジウム、ツリウム、プラセオジウム、ホルミウム、セリウム、エルビウム、ユウロピウム、ジスプロシウム、サマリウム、ラジウム、ビスマス、テルビウム、ガドリニウム、モリブデン、および、マンガンが挙げられ、好ましくは、チタン、および、ニオブ挙げられる。
- [0048] 第2下地層4の材料としての金属は、単独使用または併用できる。
- [0049] 第2下地層4の比抵抗（薄膜実測値）は、例えば、 $10 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは、 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは、 $3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、さらに好ましくは、 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、とりわけ好ましくは、 $1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、また、例えば、 $1.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。
- [0050] なお、第2下地層4の比抵抗（薄膜実測値）とは、電極（基材フィルム2、第2下地層4、および、導電性カーボン層5を備える電極）における抵抗絶対値（ Ω/\square ）に第2下地層4の厚みを乗ずることで求めることができる。第1下地層3と同様に、第2下地層4の単層における抵抗絶対値（ Ω/\square ）であってもよいが、第2下地層4の比抵抗が、導電性カーボン層5の比抵抗に対して十分に低いため、電極に対する、導電性カーボン層5の抵抗絶対値（ Ω/\square ）の影響を無視できるため、上記した電極における抵抗絶対値（

Ω/\square) を用いることができる。具体的には、後述する実施例に記載されるように測定される。

[0051] 第2下地層4の比抵抗が上記した上限以下であれば、電極1の抵抗絶対値を低くすることができる。

[0052] 第2下地層4の厚みは、特に限定されない。第2下地層4の厚みは、例えば、1 nm以上、好ましくは、3 nm以上、より好ましくは、5 nm以上、また、例えば、50 nm以下、好ましくは、30 nm以下である。

[0053] 第2下地層4の厚みが上記した下限以上であれば、面方向にわたって、第2下地層4は、均一性に優れる。

[0054] 一方、第2下地層4の厚みが上記した上限以下であれば、第2下地層4は導電性にも優れる。

[0055] 第1下地層3の比抵抗は、第2下地層4の比抵抗の10倍以上、好ましくは、100倍以上、より好ましくは、 1×10^3 倍以上、さらに好ましくは、 1×10^4 倍以上、また、例えば、 1×10^{20} 倍以下である。

[0056] 第1下地層3の比抵抗が、第2下地層4の比抵抗の上記した下限の倍数以上であれば、第1下地層3が、基材フィルム2からのアウトガスにより、酸化されたとしても、電極1全体の抵抗絶対値への影響を抑制でき、抵抗変化を抑制することができる。

[0057] <導電性カーボン層>

導電性カーボン層5は、電極特性を有し、電極としての役割を担う層である。導電性カーボン層5は、第2下地層4の厚み方向一方向に配置されている。具体的には、導電性カーボン層5は、第2下地層4の厚み方向一方向の全部に接触している。導電性カーボン層5は、電極1の最上層であって、所定の厚みを有する。

[0058] 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の厚み方向一方側を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。

[0059] 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、好ましくは、8nm以上、また、例えば、200nm以下、好ましくは、100nm以下、より好ましくは、50nm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ことができる。

[0060] また、導電性カーボン層5と第2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、第2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と第2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、第1下地層3と、第2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。

[0061] なお、導電性カーボン層5は、炭素以外にもその他の元素を含有してもよい。

[0062] <電極の製造方法>

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、第1下地層3と、第2下地層4と、導電性カーボン層5とを順に形成する。

[0063] 第1下地層3の形成方法として、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、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、

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。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。

[0064] また、スパッタリング法では、例えば、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。加えて、スパッタリングガスは、好ましくは、酸素を含まない。

[0065] スパッタリングガスに酸素を含まなければ、第1下地層3の材料としての金属または半金属の酸化を抑制できる。

[0066] 不活性ガスとして、例えば、アルゴンが挙げられる。

[0067] 第1下地層3の材料として、例えば、上述した金属、または、半金属が挙げられ、好ましくは、半金属が挙げられる。

[0068] 第2下地層4の形成方法として、第1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。

[0069] また、第2下地層4の材料として、導電性カーボン層5の化学的安定性の確保の観点から、例えば、上述した金属が挙げられ、好ましくは、チタン、および、ニオブが挙げられる。

[0070] 導電性カーボン層5の形成方法として、第1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。

[0071] これにより、電極1が得られる。

[0072] 得られる電極1の総厚みは、例えば、 $2\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $20\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは、 $50\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは、 $100\mu\text{m}$ 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、より好ましくは、 $300\mu\text{m}$ 以下である。

[0073] 電極1の抵抗絶対値は、例えば、 $1.0\times 10^3\Omega/\square$ 以下、好ましくは、 $5.0\times 10^2\Omega/\square$ 以下、より好ましくは、 $3.0\times 10^2\Omega/\square$ 以下である。抵抗絶対値は、後述する方法により測定することができる。

[0074] 電極1の抵抗絶対値の変化率（信頼性）は、例えば、50%以下、好ましくは、10%以下、より好ましくは、5%以下、さらに好ましくは、3%以下、とりわけ好ましくは、1%以下である。抵抗絶対値の変化率（信頼性）は、後述する方法により測定することができる。

[0075] <作用効果>

この電極1は、基材フィルム2と、第1下地層3と、第2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、第1下地層3は、金属層または半金属層であり、第2下地層4は、金属層であり、第1下地層3の比抵抗が、第2下地層4の比抵抗の10倍以上であるため、抵抗絶対値が低く、さらに、高い信頼性を有する。

[0076] より具体的には、基材フィルム2の厚み方向一方側に、第1下地層3を備えるため、基材フィルム2からのアウトガスの透過を抑制し、第2下地層4の酸化を抑制できる。

[0077] 第1下地層3が基材フィルム2からのアウトガスによって酸化され、第1下地層3の抵抗絶対値が上がったとしても、第1下地層3の比抵抗が、第2下地層4の比抵抗の10倍以上であるため、電極1全体の抵抗絶対値への影響を抑制でき、電極1の抵抗絶対値を低くできる。

[0078] また、第1下地層3により、基材フィルム2からのアウトガスの透過を抑制でき、第2下地層4の酸化を抑制できるため、電極1は信頼性に優れる。

[0079] さらに、第1下地層3は、金属または半金属であるため、第2下地層4の酸化を抑制でき、電極1の抵抗絶対値を低くできる。

[0080] <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

[0081] 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（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限（「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。

[0082] 実施例 1

ポリエチレンテレフタレートからなる厚み $188\ \mu\text{m}$ の基材フィルム 2 を準備した。

[0083] 次いで、マグネトロンスパッタリング法を用いて、ケイ素からなる半金属層（第 1 下地層 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。

[0084] ターゲット材：ケイ素

ターゲットパワー： $1.1\ \text{W}/\text{cm}^2$

スパッタリングガス：アルゴン

スパッタリング室の圧力： $0.2\ \text{Pa}$

[0085] 半金属層の厚みは、 $5\ \text{nm}$ であった。

[0086] 次いで、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層（第 2 下地層 4）を、半金属層（第 1 下地層 3）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。

[0087] ターゲット材：チタン

ターゲットパワー： $0.4\ \text{W}/\text{cm}^2$

スパッタリングガス：アルゴン

スパッタリング室の圧力： $0.2\ \text{Pa}$

[0088] 第2下地層4の厚みは、8 nmであった。

[0089] 次いで、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、第2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。

[0090] ターゲット材：焼結カーボン
ターゲットパワー：3.0 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

[0091] 導電性カーボン層5の厚みは、10 nmであった。

[0092] これによって、基材フィルム2と、半金属層（第1下地層3）と、第2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。

[0093] 実施例2

次のこと以外は、実施例1の電極と同様にして、実施例2の電極を製造した。半金属層の厚みを3 nmとし、また、第2下地層4として、厚み15 nmのニオブからなる金属層を、半金属層（第1下地層3）の厚み方向一方向に形成した。なお、第2下地層4形成時の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：ニオブ
ターゲットパワー：0.4 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

[0095] 実施例3および実施例4

ニオブからなる金属層（第2下地層4）の厚みを表1に示すように変更した以外は、実施例2の電極と同様にして、実施例3および実施例4の電極を製造した。

[0096] 比較例1

第1下地層3を形成しなかった以外は、実施例1と同様に処理をした。つ

まり、この電極 1 は、基材フィルム 2 と、第 2 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。

[0097] 比較例 2

半金属層に代えて、半金属酸化物層を形成した以外は、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、酸化ケイ素からなる半金属酸化物層を基材フィルム 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。

[0098] ターゲット材：ケイ素

ターゲットパワー：3.3 W/cm²

スパッタリングガス：アルゴンと酸素（流量比で、9 : 1）

スパッタリングの圧力：0.2 Pa

[0099] 半金属酸化物層の厚みは、5 nm であった。

[0100] これによって、基材フィルム 2 と、半金属酸化物層と、第 2 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。

[0101] 比較例 3～5

第 1 下地層 3 を形成しなかった以外は、それぞれ実施例 2～4 と同様に処理をした。つまり、比較例 3～5 の電極 1 は、基材フィルム 2 と、第 2 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。

[0102] [第 1 下地層の比抵抗（薄膜実測値）]

ポリエチレンテレフタレートからなる厚み 188 μm の基材フィルム 2 の厚み方向一方面に、マグネトロンスパッタリング法を用いて、ケイ素からなる半金属層（第 1 下地層 3）を形成した試料 1 を準備した。第 1 下地層 3 形成時のマグネトロンスパッタリング法の条件は、実施例 1 と同様とした。また、半金属層の厚みは 5 nm とした。

[0103] 準備した試料 1 について、後述する評価に記載する方法と同様の方法で、抵抗絶対値を測定した。試料 1 の抵抗絶対値（Ω/□）は、測定装置の測定上限（1.0 × 10⁷ Ω/□）を超えており、測定できなかった。つまり、厚

さ5 nmのケイ素薄膜の比抵抗は、 $50,000 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ より大きかった。なお、試料1の比抵抗は、実施例1の第1下地層の比抵抗（薄膜実測値）に相当する。

[0104] 厚さ3 nmのケイ素からなる半金属層（第1下地層3）を形成した以外は、試料1と同様にして、試料2を準備し、抵抗絶対値を測定した。試料2の抵抗絶対値も、測定装置の測定上限（ $1.0 \times 10^7 \Omega / \square$ ）を超えており、測定できなかった。つまり、厚さ3 nmのケイ素薄膜の比抵抗は、 $30,000 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ より大きかった。なお、試料2の比抵抗は、実施例2～4の第1下地層の比抵抗（薄膜実測値）に相当する。

[0105] マグネトロンスパッタリング法の条件を比較例2と同様とした以外は、試料1と同様にして、試料3を準備した。つまり、試料3は、基材フィルム2の厚み方向一方面に厚さ5 nmの半金属酸化物層からなる第1下地層3を備える。試料3についても、抵抗絶対値を測定した。試料3の抵抗絶対値も、測定装置の測定上限（ $1.0 \times 10^7 \Omega / \square$ ）を超えており、測定できなかった。つまり、厚さ5 nmの半金属酸化物層の比抵抗は、 $50,000 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ より大きかった。なお、試料3の比抵抗は、比較例2の第1下地層の比抵抗（薄膜実測値）に相当する。

[0106] <評価>

[抵抗絶対値]

各実施例および各比較例の電極を、 $210 \times 297 \text{ mm}$ サイズにカットし、NAPSON社製 NC-80LINEを用いて渦電流法測定により抵抗絶対値を測定した。長辺方向に非接触測定プローブユニットを掃引し、両端10 mmのデータを除いたシート抵抗値の平均値を抵抗絶対値として用いた。抵抗絶対値に関して、その結果を表1に示す。また、比較例1、比較例3～5の電極の抵抗絶対値に第2下地層4の厚みを乗じて、第2下地層4の比抵抗（薄膜実測値）を算出した。なお、上記したように、第2下地層4の比抵抗が、導電性カーボン層5の比抵抗に対して十分に低いため、電極に対する、導電性カーボン層5の抵抗絶対値（ Ω / \square ）の影響を無視できる。その

結果を表 1 に示す。なお、比較例 1、比較例 3～5 の第 2 下地層 4 のそれぞれの比抵抗（薄膜実測値）は、実施例 1～4 の第 2 下地層 4 の比抵抗（薄膜実測値）に相当する。

[0107] [信頼性]

各実施例および各比較例において、電極の信頼性を以下の方法で評価した。すなわち、実施例 1 および各比較例の電極を、210×297mm サイズにカットし、室温・大気下にて 1 か月間保管した。保管前および保管後における、抵抗絶対値を上記の方法で測定した。保管前の抵抗絶対値と、保管後の抵抗絶対値より、下記式に基づいて、抵抗絶対値の変化率（信頼性）を算出した。そして、信頼性に関して、その結果を表 1 に示す。

抵抗絶対値の変化率（%）＝（|保管前の抵抗絶対値－保管後の抵抗絶対値|）／保管前の抵抗絶対値×100

[0108]

[表1]

実施例	層構成	第1下地層	第2下地層 (材料)	第2下地層 厚み (nm)	評価		第1下地層 比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	第2下地層 比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
					抵抗絶対 値 (Ω/\square)	信頼性 (抵抗絶対値の 変化率)		
実施例1	基材フィルム/第1下地層/第2下地層/導電性カーボン層	半金属層	チタン	8	270	0%	$5 <$	2.08×10^{-4}
比較例1	基材フィルム/第2下地層/導電性カーボン層	-	チタン	8	260	50%	-	2.08×10^{-4}
比較例2	基材フィルム/第1下地層/第2下地層/導電性カーボン層	半金属酸化物層	チタン	8	400	3%	$5 <$	-
実施例2	基材フィルム/第1下地層/第2下地層/導電性カーボン層	半金属層	ニオブ	15	93	0%	$3 <$	1.74×10^{-4}
実施例3	基材フィルム/第1下地層/第2下地層/導電性カーボン層	半金属層	ニオブ	19	33	0%	$3 <$	6.46×10^{-5}
実施例4	基材フィルム/第1下地層/第2下地層/導電性カーボン層	半金属層	ニオブ	21	24	0%	$3 <$	5.04×10^{-5}
比較例3	基材フィルム/第2下地層/導電性カーボン層	-	ニオブ	15	116	9%	-	1.74×10^{-4}
比較例4	基材フィルム/第2下地層/導電性カーボン層	-	ニオブ	19	34	6%	-	6.46×10^{-5}
比較例5	基材フィルム/第2下地層/導電性カーボン層	-	ニオブ	21	24	4%	-	5.04×10^{-5}

表 1

[0109] 各実施例に用いた第1下地層の比抵抗（薄膜実測値）は、第2下地層の比抵抗（薄膜実測値）の10倍以上であった。なお、第1下地層の比抵抗（薄膜実測値）および第2下地層の比抵抗（薄膜実測値）に用いた抵抗絶対値の測定において、ともに基材フィルムを備えた状態で測定しているが、比抵抗の倍率を比較する際に、互いにその影響を打ち消しあうため、無視できる。

[0110] 各実施例では、第1下地層が金属層または半金属層であり、第1下地層の比抵抗（薄膜実測値）は、第2下地層の比抵抗（薄膜実測値）の10倍以上であるため、電極の絶対抵抗値および信頼性に優れていた。一方、比較例1および比較例3～5は、第1下地層を有さないため、信頼性に劣っていた。また、比較例2は、第1下地層が半金属酸化物層であるため、絶対抵抗値に劣っていた。

[0111] 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すぎず、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ものである。

産業上の利用可能性

[0112] 本発明の電極は、電気化学測定用の電極（作用電極）として好適に用いられる。

符号の説明

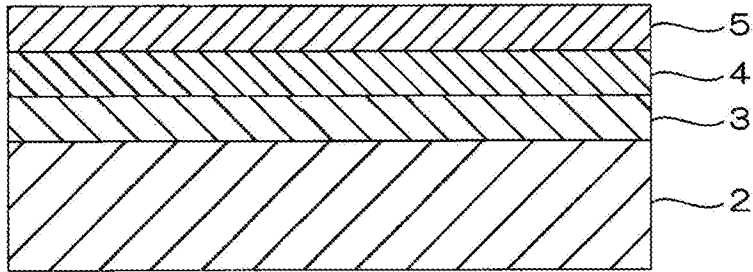
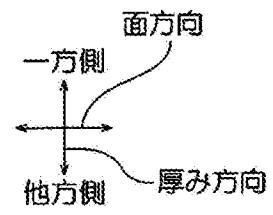
- [0113]
- 1 電極
 - 2 基材フィルム
 - 3 第1下地層
 - 4 第2下地層
 - 5 導電性カーボン層

請求の範囲

- [請求項1] 基材フィルムと、
第1下地層と、
第2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、
前記第1下地層は、金属層または半金属層であり、
前記第2下地層は、金属層であり、
前記第1下地層の比抵抗が、前記第2下地層の比抵抗の10倍以上
である、電極。
- [請求項2] 前記導電性カーボン層が、 sp^2 結合および sp^3 結合を有する、
請求項1に記載の電極。
- [請求項3] 前記第2下地層は、チタンまたはニオブを含む、請求項1に記載の
電極。
- [請求項4] 前記第2下地層の比抵抗が、 $3.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である
、請求項1に記載の電極。
- [請求項5] 前記第1下地層は、半金属層であって、ケイ素を含む、請求項1に
記載の電極。
- [請求項6] 前記第1下地層の厚みが、3nm以上である、請求項1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1～6のいずれか一項に記載
の電極。

[図1]

図1



1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/008518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
G01N 27/30(2006.01) 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) G01N27/26-27/49		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/117112 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 20 June 2019 (2019-06-20) claims, paragraphs [0022]-[0039], [0042], [0048]-[0049], fig. 1	1-7
Y	WO 2021/192248 A1 (OPTORUN(SHANGHAD) CO., LTD.) 30 September 2021 (2021-09-30) paragraphs [0011]-[0013], [0018], [0025]-[0026], [0029]-[0031], [0038], [0065], fig. 3	1-7
A	WO 2022/202715 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 29 September 2022 (2022-09-29) entire text, all drawings	1-7
A	WO 2016/013478 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 28 January 2016 (2016-01-28) entire text, all drawings	1-7
P, A	WO 2023/127545 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 06 July 2023 (2023-07-06) entire text, all drawings	1-7
<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 "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 May 2024		Date of mailing of the international search report 21 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/008518

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/117112	A1	20 June 2019	US 2021/0172897 A1 claims, paragraphs [0022]- [0039], [0042], [0048]-[0049], fig. 1	
				EP 3726207 A1	
				CN 111373248 A	
WO	2021/192248	A1	30 September 2021	CN 115335690 A	
WO	2022/202715	A1	29 September 2022	EP 4317958 A1 entire text, all drawings	
WO	2016/013478	A1	28 January 2016	US 2017/0153200 A1	
				KR 10-2017-0036707 A	
WO	2023/127545	A1	06 July 2023	(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）） G01N27/26-27/49 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
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
Y	WO 2019/117112 A1（日東電工株式会社）20.06.2019（2019-06-20） 請求の範囲、[0022]-[0039]、[0042]、[0048]-[0049]、 第1図	1-7
Y	WO 2021/192248 A1（光馳科技（上海）有限公司）30.09.2021（2021-09-30） [0011]-[0013]、[0018]、[0025]-[0026]、[0029]- [0031]、[0038]、[0065]、第3図	1-7
A	WO 2022/202715 A1（日東電工株式会社）29.09.2022（2022-09-29） 全文、全図	1-7
A	WO 2016/013478 A1（東洋紡株式会社）28.01.2016（2016-01-28） 全文、全図	1-7
P, A	WO 2023/127545 A1（日東電工株式会社）06.07.2023（2023-07-06） 全文、全図	1-7
<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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	07.05.2024	国際調査報告の発送日 21.05.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 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/JP2024/008518

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/117112	A1	20.06.2019	US	2021/0172897	A1	
				請求の範囲、[0022]- [0039]、[0042]、 [0048]-[0049]、 第1図			
				EP	3726207	A1	
				CN	111373248	A	

WO	2021/192248	A1	30.09.2021	CN	115335690	A	

WO	2022/202715	A1	29.09.2022	EP	4317958	A1	
				全文、全図			

WO	2016/013478	A1	28.01.2016	US	2017/0153200	A1	
				KR 10-2017-0036707			
				A			

WO	2023/127545	A1	06.07.2023	(ファミリーなし)			
