

(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10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/210387 A1

(51) 国際特許分類:

G01N 27/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2022/014534

(22) 国際出願日:

2022年3月25日(25.03.2022)

(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 2021-059011 2021年3月31日(31.03.2021) JP

特願 2022-036168 2022年3月9日(09.03.2022) 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). 国立研究開発法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED

INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)

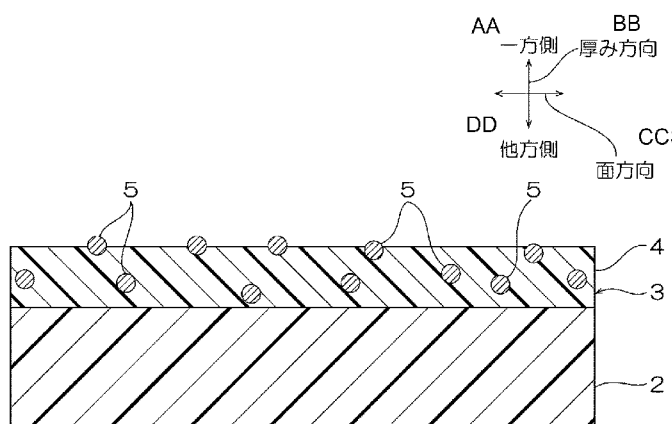
[JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1-3-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 林 内 梨 恵 (HAYASHIUCHI, Rie); 〒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). 加藤 大 (KATO, Dai); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 鎌田 智之 (KAMATA, Tomoyuki); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(54) Title: ELECTRODE

(54) 発明の名称: 電極

図1



1

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

(57) **Abstract:** This electrode (1) comprises a base material (2) and a conductive carbon layer (3) in sequence toward one side in the thickness direction. The conductive carbon layer (3) contains less than 10% by atom of gold nanoparticles that are dispersed in the conductive carbon layer (3). The conductive carbon layer (3) contains atoms to be sp^3 -bonded and atoms to be sp^2 -bonded. The ratio of the atoms to be sp^3 -bonded to the sum of the atoms to be sp^3 -bonded and the atoms to be sp^2 -bonded ($((sp^3)/(sp^3 + sp^2))$) is 0.25 or more.

[続葉有]

(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 ONE 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, 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 (2) と、導電性カーボン層 (3) とを厚み方向の一方側に向かって順に備える。導電性カーボン層 (3) は、導電性カーボン層 (3) に分散された金ナノ粒子を 10 原子%未満含有する。導電性カーボン層 (3) は、 sp^3 結合する原子と、 sp^2 結合する原子とを含む。 sp^3 結合する原子と sp^2 結合する原子との合計に対する sp^3 結合する原子の割合 ($sp^3 / (sp^3 + sp^2)$) が、0.25 以上である。

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] 金ナノ粒子を分散する導電性カーボン層を備える電極が知られている（下記特許文献1参照。）。特許文献1では、導電性カーボン層における金ナノ粒子の含有量が10原子%から22原子%であることが開示される。また、特許文献1の実施例2では、金ナノ粒子の含有量は、17原子%である。また、実施例2の導電性カーボン層において、 sp^3 結合する原子と sp^2 結合する原子との合計に対する sp^3 結合する原子の割合（ $sp^3 / (sp^3 + sp^2)$ ）が、0.20と低い。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-065815号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記した sp^3 結合する原子の割合（ $sp^3 / (sp^3 + sp^2)$ ）が0.20と比較的低い場合には、特許文献1に開示されるように、金ナノ粒子の含有量を10原子%以上にすれば、強いシグナル強度が得られる。

[0005] 一方、電極の測定対象の濃度が低ければ、弱いシグナル強度が得られるので、高いシグナルーノイズ比（S/N比）が求められる。

[0006] しかし、特許文献1に記載の電極では、上記した高いシグナルーノイズ比を得ることができないという不具合がある。

[0007] 本発明は、高いシグナルーノイズ比を有する電極を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] そこで、本件発明者らは、 sp^3 結合する原子の割合（ $sp^3 / (sp^3 + s$

p^2)) が、0.25 以上と高い割合であれば、驚くべきことに、金ナノ粒子の含有割合を 10 原子%未満と低くすることにより、高いシグナルーノイズ比が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明(1)は、基材と、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、前記導電性カーボン層は、前記導電性カーボン層に分散された金ナノ粒子を 10 原子%未満含有し、前記導電性カーボン層は、 sp^3 結合する原子と、 sp^2 結合する原子とを含み、 sp^3 結合する原子と sp^2 結合する原子との合計に対する sp^3 結合する原子の割合 ($sp^3 / (sp^3 + sp^2)$) が、0.25 以上である、電極を含む。

[0010] 本発明(2)は、前記導電性カーボン層における前記金ナノ粒子の含有割合は、5 原子%未満である、(1)に記載の電極を含む。

発明の効果

[0011] 本発明の電極は、高いシグナルーノイズ比を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施形態の電極の断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] <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。

[0014] <電極1>

図1に示すように、電極1は、厚み方向に直交する面方向に延びる。電極1は、厚み方向の一方面と、一方面と厚み方向に間隔が隔てられる他方面とを有する。

[0015] 電極1は、基材2と、基材2の厚み方向の一方面に配置される導電性カーボン層3とを備える。すなわち、電極1は、基材2と、導電性カーボン層3とを厚み方向の一方側に順に備える。好ましくは、電極1は、基材2と、導電性カーボン層3とのみを備える。

[0016] <基材2>

基材2は、電極1の厚み方向の他方面を形成する。基材2としては、例え

ば、無機基材、および、有機基材が挙げられる。無機基材としては、例えば、シリコン、および、ガラスが挙げられる。有機基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートが挙げられる。基材2の材料として、他の公知の材料も、好ましく用いることができる。好ましくは、電極活性の観点から、無機基材が挙げられ、より好ましくは、シリコンが挙げられる。基材2の材料がシリコンである場合には、基材2は、例えば、シリコンウエハとして準備される。

[0017] 基材2の厚みは、限定されない。基材2の厚みは、例えば、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、また、例えば、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0018] <導電性カーボン層3>

導電性カーボン層3は、電極1の厚み方向の一方向を形成する。導電性カーボン層3は、導電性を有する。導電性カーボン層3は、基材2の厚み方向の一方向に接触する。

[0019] 導電性カーボン層3は、複数の金ナノ粒子5を含有する。複数の金ナノ粒子5は、導電性カーボン層3に分散されている。具体的には、導電性カーボン層3は、例えば、カーボンマトリクス4と、複数の金ナノ粒子5とを含有する。

[0020] カーボンマトリクス4は、導電性カーボン層3の主な部分である。

[0021] カーボンマトリクス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有する。すなわち、カーボンマトリクス4は、グラファイト型構造およびダイヤモンド型構造を有する微結晶ドメインである。これにより、導電性カーボン層3は、良好な導電性を備えながら、化学的に安定な構造と低いバックグラウンドノイズを備える。その結果、測定対象に対する感度が十分に向上される。

[0022] 導電性カーボン層3において、 sp^3 結合する原子数および sp^2 結合する原子数の和に対する sp^3 結合する原子数の比率 ($sp^3 / (sp^3 + sp^2)$)

) は、0.25 以上である。

[0023] 導電性カーボン層3において、 sp^3 結合する原子数および sp^2 結合する原子数の和に対する sp^3 結合する原子数の比率 ($sp^3 / (sp^3 + sp^2)$) が0.25 未満であれば、シグナルノイズ比が低くなる。

[0024] 導電性カーボン層3において、 sp^3 結合する原子数および sp^2 結合する原子数の和に対する sp^3 結合する原子数の比率 ($sp^3 / (sp^3 + sp^2)$) は、好ましくは、0.30 以上、より好ましくは、0.35 以上、さらに好ましくは、0.40 以上である。

[0025] 導電性カーボン層3において、 sp^3 結合する原子数および sp^2 結合する原子数の和に対する sp^3 結合する原子数の比率 ($sp^3 / (sp^3 + sp^2)$) は、好ましくは、0.95 以下、より好ましくは、0.90 以下、さらに好ましくは、0.75 以下、とりわけ好ましくは、0.60 以下である。 sp^3 結合する原子数の比率 ($sp^3 / (sp^3 + sp^2)$) が上記した上限以下であれば、導電性カーボン層3における優れた導電性を確保できる。

[0026] sp^3 結合する原子数の比率 ($sp^3 / (sp^3 + sp^2)$) の測定方法は、後の実施例で記載する。

[0027] なお、カーボンマトリクス4には、不可避不純物の微量の混入が許容される。不可避不純物として、例えば、酸素、アルゴン、および、窒素が挙げられる。

[0028] 金ナノ粒子5は、カーボンマトリクス4に均一に分散する。金ナノ粒子5のメジアン径は、例えば、0.1 nm 以上、好ましくは、1 nm 以上であり、例えば、20 nm 以下、好ましくは、10 nm 以下である。

[0029] 複数の金ナノ粒子5の一部は、カーボンマトリクス4の厚み方向の一方面から露出する。本実施形態では、導電性カーボン層3において、厚み方向の最一方側には、露出した金ナノ粒子5の先端部（一方端縁）が位置する。

[0030] 導電性カーボン層3における金ナノ粒子5の含有割合は、10 原子%未満である。

[0031] 導電性カーボン層3において sp^3 結合する原子数の比率 ($sp^3 / (sp^3 + sp^2)$)

+ s p²)) が 0.25 以上である場合において、導電性カーボン層 3 における導電性カーボン層 3 における金ナノ粒子 5 の含有割合が 10 原子%以上であれば、シグナルーノイズ比が低くなる。

[0032] 導電性カーボン層 3 における金ナノ粒子 5 の含有割合は、好ましくは、9 原子%以下、より好ましくは、7 原子%以下、さらに好ましくは、6 原子%以下、とりわけ好ましくは、5 原子%以下、さらには、5 原子%未満、さらには、4 原子%以下、さらには、3 原子%以下が好適である。

[0033] 導電性カーボン層 3 における金ナノ粒子 5 の含有割合の下限は、限定されない。導電性カーボン層 3 における金ナノ粒子 5 の含有割合は、例えば、0 原子%超過、好ましくは、0.1 原子%以上、より好ましくは、0.5 原子%以上、さらに好ましくは、1 原子%以上、とりわけ好ましくは、2 原子%以上である。

[0034] 導電性カーボン層 3 における金ナノ粒子 5 の含有割合は、後の実施例で記載する。

[0035] 導電性カーボン層 3 の厚みは、例えば、0.1 nm 以上、好ましくは、0.2 nm 以上であり、また、100 nm 以下、好ましくは、50 nm 以下である。

[0036] 導電性カーボン層 3 の厚み方向の一方面における表面抵抗 R_s は、例えば、電極 1.0 × 10⁴ Ω/□ 以下、好ましくは、1.0 × 10³ Ω/□ 以下である。

[0037] 電極 1 の厚みは、基材 2 および導電性カーボン層 3 の総厚みであって、具体的には、例えば、0.1 μm 以上、好ましくは、0.5 μm 以上、より好ましくは、1 μm 以上であり、また、例えば、1000 μm 以下、好ましくは、500 μm 以下、より好ましくは、100 μm 以下である。

[0038] <電極 1 の製造方法>

次に、電極 1 の製造方法を説明する。

[0039] まず、この方法では、基材 2 を準備する。

[0040] 次に、導電性カーボン層 3 を、基材 2 の厚み方向一方面に形成する。導

電性カーボン層 3 の形成方法としては、例えば、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、真空蒸着、レーザー蒸着、および、イオンプレーティング（アーク蒸着）が挙げられる。

好ましくは、スパッタリングが挙げられる。

[0041] スパッタリングとしては、例えば、アンバランスマグネトロンスパッタリング（UBM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スパッタリング（DCマグネトロンスパッタリング）、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。より好ましくは、UBMスパッタリングが挙げられる。

[0042] スパッタリングにおけるターゲットとしては、例えば、焼結カーボンおよび金が挙げられる。ターゲットは、スパッタリング装置に備えられる。2つのターゲットが、スパッタリング装置に設けられる。また、スパッタリング装置は、例えば、成膜部材を備える。成膜部材としては、例えば、成膜板（成膜基板）、および、成膜ロールが挙げられる。成膜部材は、ターゲットに間隔を隔てて対向配置される。ターゲットおよび成膜部材のそれぞれは、所望の電力および電圧を印加可能である。電力および電圧は、金ナノ粒子 5 の含有割合、および、導電性カーボン層 3 における sp^3 の比率に応じて、適宜設定される。なお、成膜部材に印加する電圧は、成膜部材に衝突するスパッタリングガスイオンの速度を加速する効果があることから、イオン加速電圧と称呼される。

[0043] スパッタリング装置に導入される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。スパッタにおける圧力は、例えば、1 Pa 以下である。

[0044] これにより、基材 2 と、導電性カーボン層 3 とを厚み方向一方側に順に備える電極 1 を得る。

[0045] <電極 1 の用途>

電極 1 は、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）、スクウェアウェーブボルタンメトリー（SWV）、アノードィックーストリッピングボルタンメトリー（ASV）、アンペロメトリーを実施する作用電極（作用極）として用いることができる。

[0046] とりわけ、この電極 1 は、2019 年に IUPAC により定められる周期表において第 14 族から第 15 族に分類される金属元素に対してシグナルーノイズ比が高い電極（作用極）として好適に用いられる。電極 1 は、好ましくは、第 15 族の金属元素に対してシグナルーノイズ比が高い電極（作用極）として、より好ましくは、ヒ素（具体的には、3 価のヒ素イオン）に対してシグナルーノイズ比が高い電極（作用極）として好適に用いられる。

[0047] <一実施形態の作用効果>

この電極 1 では、導電性カーボン層 3 は、金ナノ粒子 5 を 10 原子%未満含有し、 sp^3 結合する原子の割合（ $sp^3 / (sp^3 + sp^2)$ ）が、0.25 以上であるので、シグナルーノイズ比が高い。

[0048] とりわけ、この電極 1 を、第 14 族から第 15 族に分類される金属元素測定、具体的には、ヒ素測定用電極として用いれば、高いシグナルーノイズ比が得られる。

[0049] <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。

[0050] 図 1 に示すように、一実施形態では、電極 1 は、1 つの基材 2 と、1 つの導電性カーボン層 3 とを備える。一方、変形例では、図示しないが、1 つの基材 2 と、複数（具体的には、2 つ）の導電性カーボン層 3 とを備える。つ

まり、1つの基材2に対して、数（具体的には、2つ）の導電性カーボン層3を電極1が備えることができる。電極1が、2つの導電性カーボン層3を備える場合には、導電性カーボン層3と、基材2と、導電性カーボン層3とが、厚み方向に順に配置される。基材2の厚み方向の他方面に配置される導電性カーボン層3は、基材2の厚み方向の一方面に配置される導電性カーボン層3の形成方法と、同様の方法によって、形成される。

[0051] 基材2と導電性カーボン層3との間に、または、基材2の下側に、1または2以上の機能層をさらに備えてもよい。機能層としては、例えば、下地層、ガスバリア層、導電層、密着層、表面平滑層などが挙げられる。

実施例

[0052] 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。

[0053] <実施例1>

厚み280 μ mのシリコンウエハからなる基材2を準備した。

[0054] 次いで、基材2をスパッタリング装置にセットした。スパッタリング装置は、第1ターゲットと、第2ターゲットと、成膜板とを独立して備える。このスパッタリング装置を用いるスパッタリングによって、狙い厚み40nmの導電性カーボン層3を基材2の厚み方向の一方面に形成した。これにより、基材2と、金ナノ粒子5が分散された導電性カーボン層3とを備える電極1を製造した。スパッタリング条件は以下の通りである。

[0055] 第1ターゲット：焼結カーボン

第2ターゲット：金

スパッタリングガス：アルゴン

圧力：0.6 Pa

成膜板に印加する電圧（イオン加速電圧）：75 V

第1ターゲットに印加する電力：400 W

第2ターゲットに印加する電力：50 W

[0056] <実施例2から実施例4、比較例1から比較例4>

実施例1と同様にして、電極1を製造した。但し、成膜板に印加する電圧、第1ターゲットに印加する電力、第2ターゲットに印加する電力を、表1に記載の通りに変更した。

[0057] <評価>

実施例1から実施例4および比較例1から比較例4の電極1について、以下の事項を評価した。

[0058] (1) 導電性カーボン層3における金ナノ粒子の含有割合、および、 $sp^3 / (sp^3 + sp^2)$

導電性カーボン層3における金ナノ粒子5の含有割合、および、 $sp^3 / (sp^3 + sp^2)$ は、X線光電子分光法（XPS、島津製作所）を用いて観測した。

[0059] (2) 低濃度ヒ素イオン（3価）測定時のシグナルーノイズ比

直径2 mmの穴を有する絶縁テープを導電性カーボン層3の一方面に貼り付けて、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、0.05 M H_2SO_4 水溶液中に挿入し、ポテンシオスタット（CHIインスツルメンツ社製、ALS730C）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 H_2SO_4 溶液中に挿入し、ポテンシオスタットに接続した。

[0060] 次に、 H_2SO_4 水溶液におけるヒ素イオン（3価）の濃度が0 ppb、100 ppbとなるように H_2SO_4 水溶液をそれぞれ調製した。還元堆積電位-0.8 V、堆積時間120秒に設定して、ヒ素イオン（3価）を電極1上へ還元堆積させた。その後、周波数50 Hz、電位増加分3 mV、振幅25 mVと設定して、濃度ごとにスクウェアウェイボルタンメトリー（SWV

）測定を実施して、SWV曲線を得た。得られたSWV曲線において、ヒ素イオン（3価）の濃度100ppbの場合に0.2V付近に観察されるヒ素イオン（3価）由来のピーク応答電流値と、0ppbの溶液の場合にそのピークと同電位での電流値（ノイズ相当値）との比からシグナルーノイズ比（S/N比、Signal/Noise ratio）を求めた。

[0061]

[表1]

表 1

実施例・ 比較例	スパッタリング条件			導電性カーボン層の 物性		電極活 性評価
	成膜板へ のイオン 加速電圧	焼結カー ボンター ゲットに 印加する 電力	金ターゲ ットに対 する電力	金ナノ粒 子の含有 割合	$sp^3/$ (sp^3+sp^2)	
	V	W	W	原子%		シグナ ル・ノ イズ比
実施例 1	75	400	50	3	0.40	183
実施例 2	75	400	100	9	0.40	111
実施例 3	100	100	5	9	0.25	99
実施例 4	25	400	13	4	0.25	206
比較例 1	75	400	200	30	0.25	51
比較例 2	20	400	5	3	0.20	43
比較例 3	20	400	50	15	0.20	61
比較例 4	100	100	100	32	0.40	106

[0062] 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

[0063] 電極は、例えば、電気化学測定用の電極に用いられる。

符号の説明

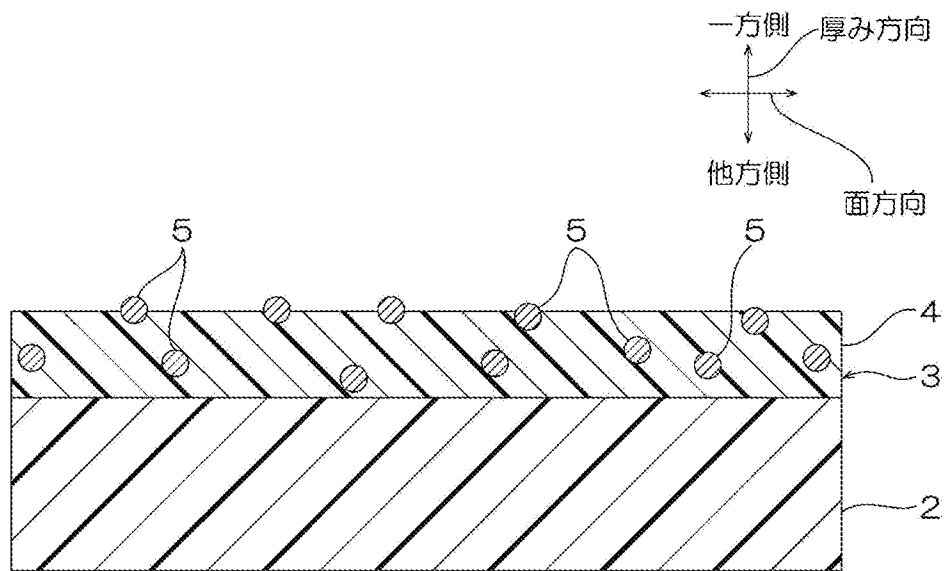
- [0064] 1 電極
2 基材
3 導電性カーボン層

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、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、
- 前記導電性カーボン層は、前記導電性カーボン層に分散された金ナノ粒子を10原子%未満含有し、
- 前記導電性カーボン層は、 sp^3 結合する原子と、 sp^2 結合する原子とを含み、
- sp^3 結合する原子と sp^2 結合する原子との合計に対する sp^3 結合する原子の割合 ($sp^3 / (sp^3 + sp^2)$) が、0.25以上である、電極。
- [請求項2] 前記導電性カーボン層における前記金ナノ粒子の含有割合は、5原子%未満である、請求項1に記載の電極

[図1]

图 1



1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/014534

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)

G01N27/26-G01N27/49

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 1971-2022

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/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020/175471 A1 (NITTO DENKO CORP) 03 September 2020 (2020-09-03) [abstract], fig. 1	1
A		2
Y	根岸貴幸 他, 金属ドーブECRスパッタナノカーボン薄膜電極を用いた糖類の電気化学測定, 2009年電気化学秋季大会講演要旨集, 2009, p. 134, 1H26 in particular, right column, (NEGISHI, Takayuki et al.), non-official translation (Electrochemical measurement of saccharides using metal-doped ECR sputtered nanocarbon thin film electrodes. Lecture abstracts of ECSJ Fall Meeting, 2009.)	1
A	US 2020/0284748 A1 (ABB SCHWEIZ AG) 10 September 2020 (2020-09-10) entire text, all drawings	1-2
A	US 2013/0341204 A1 (RITEDIA CORPORATION) 26 December 2013 (2013-12-26) entire text, all drawings	1-2
A	JP 2016-65815 A (NAT INST ADVANCED IND SCIENCE & TECH) 28 April 2016 (2016-04-28) [abstract]	1-2

☒ 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

13 May 2022

Date of mailing of the international search report

24 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/JP2022/014534

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-70885 A (NAT INST ADVANCED IND SCIENCE & TECH) 09 May 2016 (2016-05-09) [abstract]	1-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/014534

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020/175471	A1	03 September 2020	JP	2020-144116	A	
				KR	10-2021-0129069	A	
				TW	202037911	A	
US	2020/0284748	A1	10 September 2020	WO	2020/181069	A1	
US	2013/0341204	A1	26 December 2013	TW	201347282	A	
JP	2016-65815	A	28 April 2016	(Family: none)			
JP	2016-70885	A	09 May 2016	(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-G01N27/49 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 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/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)			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				
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													
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 2020/175471 A1 (日東電工株式会社) 03.09.2020 (2020-09-03) [要約]、図1	1												
A		2												
Y	根岸貴幸 他, 金属ドーブECRスパッタナノカーボン薄膜電極を用いた糖類の電気化学測定, 2009年電気化学秋季大会講演要旨集, 2009, p.134, 1H26 特に右欄	1												
A	US 2020/0284748 A1 (ABB SCHWEIZ AG) 10.09.2020 (2020-09-10) 全文全図	1-2												
A	US 2013/0341204 A1 (RITEDIA CORPORATION) 26.12.2013 (2013-12-26) 全文全図	1-2												
A	JP 2016-65815 A (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 28.04.2016 (2016-04-28) [要約]	1-2												
A	JP 2016-70885 A (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 09.05.2016 (2016-05-09) [要約]	1-2												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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	"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	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 引用文献のカテゴリー	"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													
"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	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"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														
国際調査を完了した日 13.05.2022	国際調査報告の発送日 24.05.2022													
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） 櫃本 研太郎 2J 4411 電話番号 03-3581-1101 内線 3292													

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/JP2022/014534

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/175471	A1	03.09.2020	JP	2020-144116	A	
				KR	10-2021-0129069	A	
				TW	202037911	A	
US	2020/0284748	A1	10.09.2020	WO	2020/181069	A1	
US	2013/0341204	A1	26.12.2013	TW	201347282	A	
JP	2016-65815	A	28.04.2016	(ファミリーなし)			
JP	2016-70885	A	09.05.2016	(ファミリーなし)			