



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118805082 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 18

(21) 申请号 202380024879.0

(22) 申请日 2023.03.29

(30) 优先权数据

2022-059340 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/012755 2023.03.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190657 JA 2023.10.05

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 上田惠梨 渡部结奈 拜师基希

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 赵阳

(51) Int.Cl.

G01N 27/30 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

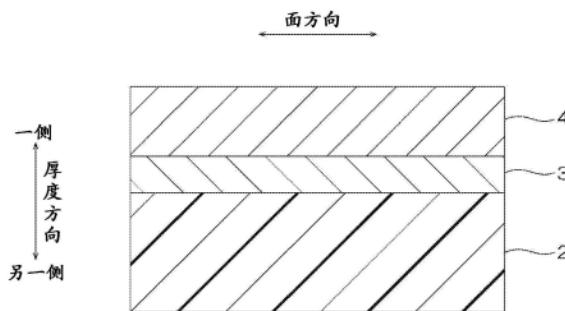
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

电极及电化学测定系统

(57) 摘要

电极(1)朝向厚度方向的一侧依次具备基材膜(2)、金属基底层(3)和导电性碳层(4)。金属基底层(3)中,由下式[1]求出的氧的比例R以原子换算计为32%以下。 $R=100 \times [X_1 / (X_0 + X_1)]$ [1]
 X_1 :金属基底层3中的氧的原子比例(原子%)
 X_0 :金属基底层3中的金属材料的原子比例(原子%)。



1. 一种电极,其朝向厚度方向的一侧依次具备基材膜、金属基底层和导电性碳层,所述金属基底层中,由下式(1)求出的氧的比例R以原子换算计为32%以下,
$$R=100 \times [X_1 / (X_0 + X_1)] \quad (1)$$
 X_1 :所述金属基底层中的氧的原子比例(原子%) X_0 :所述金属基底层中的金属材料的原子比例(原子%)。
2. 如权利要求1所述的电极,其中,所述金属基底层中的所述金属材料包含选自由钛、铬、钨、铝、硅、铌、钼、钽及铜组成的组中的至少1种金属。
3. 如权利要求1或2所述的电极,其中,所述基材膜为高分子膜。
4. 如权利要求1或2所述的电极,其中,所述导电性碳层包含 sp^2 键合的原子和 sp^3 键合的原子。
5. 如权利要求1所述的电极,其是电化学测定用的电极。
6. 一种电化学测定系统,其具备权利要求5所述的电极。

电极及电化学测定系统

技术领域

[0001] 本发明涉及电极及电化学测定系统。

背景技术

[0002] 已知一种朝向厚度方向的一侧依次具备基材膜、金属基底层和导电性碳层的电极（例如，参见下述专利文献1）。在专利文献1记载的电极中，金属基底层作为密合层发挥功能。

[0003] 专利文献1记载的金属基底层是使用溅射对基材膜的一个面形成的。在溅射中，将溅射室内减压后，将溅射气体导入溅射室内。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本特开2019-105637号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 电极需要更良好的密合性。密合性是导电性碳层不易从基材膜剥离的性质。若密合性良好，则导电性碳层对基材膜的密合强度高。

[0009] 但是，专利文献1记载的电极中，在使密合性良好这一方面存在极限。

[0010] 本发明提供导电性碳层对基材膜的密合性良好的电极及电化学测定系统。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明[1]包含电极，其朝向厚度方向的一侧依次具备基材膜、金属基底层和导电性碳层，前述金属基底层中，由下式(1)求出的氧的比例R以原子换算计为32%以下，

$$[0013] \quad R = 100 \times [X_1 / (X_0 + X_1)] \quad (1)$$

[0014] X_1 ：前述金属基底层中的氧的原子比例(原子%)

[0015] X_0 ：前述金属基底层中的金属材料的原子比例(原子%)。

[0016] 本发明(2)包含(1)中记载的电极，其中，前述金属基底层中的前述金属材料包含选自钛、铬、钨、铝、硅、铌、钼、钽及铜组成的组中的至少1种金属。

[0017] 本发明(3)包含(1)或(2)中记载的电极，其中，前述基材膜为高分子膜。

[0018] 本发明(4)包含(1)至(3)中任一项记载的电极，其中，前述导电性碳层包含 sp^2 键合的原子和 sp^3 键合的原子。

[0019] 本发明(5)包含(1)至(4)中任一项记载的电极，其是电化学测定用的电极。

[0020] 本发明(6)包含电化学测定系统，其具备(5)中记载的电极。

[0021] 发明效果

[0022] 本发明的电极及电化学测定系统中，导电性碳层对基材膜的密合性良好。

附图说明

[0023] [图1]是本发明的电极的一个实施方式的剖视图。

[0024] [图2]是说明实施例的密合性的评价方法的图。

具体实施方式

[0025] 1.电极1

[0026] 参照图1说明本发明的电极的一个实施方式。

[0027] 电极1具有厚度。电极1在面方向上延伸。面方向与厚度方向正交。电极1具有膜形状。电极1朝向厚度方向的一侧依次具备基材膜2、金属基底层3和导电性碳层4。

[0028] 1.1基材膜2

[0029] 基材膜2在厚度方向上配置于电极1的另一端部。基材膜2形成厚度方向上的电极1的另一面。基材膜2在面方向上延伸。

[0030] 基材膜2具有膜形状。作为基材膜2的材料,例如可举出无机材料及有机材料。作为无机材料,例如可举出硅及玻璃。作为有机材料,例如可举出高分子材料。作为高分子材料,例如可举出聚酯、聚烯烃、丙烯酸树脂及聚碳酸酯。作为聚酯,例如可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)及聚萘二甲酸乙二醇酯。作为基材膜2的材料,优选可举出有机材料、更优选可举出聚酯、进一步优选可举出PET。需要说明的是,若基材膜2的材料为高分子材料,则基材膜2为高分子膜。高分子膜具有挠性。基材膜2的厚度例如为2 μm 以上、优选为20 μm 以上,另外,例如为1000 μm 以下、优选为500 μm 以下。

[0031] 1.2金属基底层3

[0032] 金属基底层3配置于厚度方向上的基材膜2的一个面。具体而言,金属基底层3与厚度方向上的基材膜2的一个面接触。金属基底层3为厚度方向上的电极1的中间层。金属基底层3在面方向上延伸。金属基底层3为密合层。密合层使接下来说明的导电性碳层4对基材膜2的密合性良好。

[0033] 金属基底层3中的氧的比例R以原子换算计为32%以下。

[0034] 若金属基底层3中的氧的比例R以原子换算计为大于32%,则不能使导电性碳层4对基材膜2的密合力良好。

[0035] 金属基底层3中的氧的比例R以原子换算计优选为30%以下、更优选为28%以下、进一步优选为25%以下、尤其优选为20%以下、最优选为15%以下。若金属基底层3中的氧的比例R为上述上限以下,则能够使导电性碳层4对基材膜2的密合力更加良好。

[0036] 以原子换算计的氧的比例R的下限没有限定。金属基底层3中的氧的比例R以原子换算计例如为0%以上,从提高制造效率的观点考虑,优选大于0%、更优选为3%以上、进一步优选为5%以上、尤其优选为8%以上、最优选为10%以上。

[0037] 金属基底层3中的氧的比例R使用X射线光电子能谱(ESCA)中的深度分析来求出。具体而言,在深度分析中,在来自金属基底层3的金属材料的峰处的深度(金属材料的原子比例最高的位置)处,分别取得金属基底层3中的金属材料的原子比例 X_0 (原子%)及金属基底层3中的氧的原子比例 X_1 (原子%),将它们代入下式(1)。

[0038]
$$R = 100 \times [X_1 / (X_0 + X_1)] \quad (1)$$

[0039] 式(1)中, X_1 及 X_0 如下所述。

[0040] X_1 :金属基底层3中的氧的原子比例(原子%)

[0041] X_0 :金属基底层3中的金属材料的原子比例(原子%)

[0042] 尤其是,若金属基底层3的金属材料为钛(后述),则 X_0 为金属基底层3中的钛的原子比例(原子%)。

[0043] 若金属基底层3的金属材料为铌(后述),则 X_0 为金属基底层3中的铌的原子比例(原子%)。

[0044] 若金属基底层3的金属材料为2种以上(合金),则上述位置是在2种以上的金属材料的合计峰处求出上述氧的比例R。

[0045] 使氧的比例R为上述上限(32%以下)的方法没有限定。例如使后述的溅射中的达到真空度为规定压力以下。

[0046] 金属基底层3的材料为金属材料。作为金属材料,例如可举出钛、铬、钨、铝、硅、铌、钼、钽及铜。金属材料例如也可以是上述的合金。即,金属材料包含选自由钛、铬、钨、铝、硅、铌、钼、钽及铜组成的组中的至少1种金属。作为金属材料,从密合性的观点考虑,优选可举出钛及铌。

[0047] 金属基底层3的厚度例如为1nm以上、优选为5nm以上、更优选为10nm以上、进一步优选为12nm以上,另外,例如为50nm以下、优选为30nm以下、更优选为20nm以下。

[0048] 1.3导电性碳层4

[0049] 导电性碳层4配置于厚度方向上的电极1的一端部。导电性碳层4配置于厚度方向上的金属基底层3的一个面。导电性碳层4与厚度方向上的金属基底层3的一个面接触。导电性碳层4相对于金属基底层3而言配置于基材膜2的相反侧。导电性碳层4形成厚度方向上的电极1的一个面。导电性碳层4在面方向上延伸。

[0050] 在本实施方式中,导电性碳层4包含 sp^2 键合的原子和 sp^3 键合的原子。具体而言,导电性碳层4包含具有 sp^2 键的碳和具有 sp^3 键的碳。即,导电性碳层4具有石墨型结构和金刚石结构。

[0051] 另外,导电性碳层4允许氧以外的其他不可避免的杂质的微量混入。

[0052] 导电性碳层4的厚度例如为2nm以上、优选为10nm以上、更优选为20nm以上,另外,例如为100nm以下、优选为50nm以下、更优选为40nm以下。导电性碳层4的厚度相对金属基底层3的厚度之比例例如为0.5以上、优选为1.0以上、更优选为1.5以上,另外,例如为10以下、优选为5以下、更优选为3以下、进一步优选为2.5以下。

[0053] 1.4电极1的制造方法

[0054] 说明电极1的制造方法。

[0055] 1.4.1基材膜2的准备

[0056] 首先,准备基材膜2。

[0057] 1.4.2金属基底层3及导电性碳层4的形成

[0058] 接下来,在厚度方向上的基材膜2的一个面形成金属基底层3,然后,在厚度方向上的金属基底层3的一个面形成导电性碳层4。

[0059] 作为金属基底层3及导电性碳层4各自的形成方法,例如可举出干式方法及湿式方法。优选可举出干式方法。作为干式方法,例如可举出PVD(物理蒸镀)及CVD(化学蒸镀),优选可举出PVD。作为PVD,例如可举出溅射、真空蒸镀、激光蒸镀及离子镀,优选可举出溅射。

作为溅射,例如可举出磁控溅射、高功率脉冲溅射、电子回旋共振溅射、非平衡磁控溅射、离子束溅射等。

[0060] 金属基底层3的形成方法及导电性碳层4的形成方法可以相同,也可以不同。在本实施方式中,优选金属基底层3的形成方法及导电性碳层4的形成方法相同。在金属基底层3的形成方法及导电性碳层4的形成方法相同的情况下,例如能够使用共通的装置(具体而言,溅射装置)形成金属基底层3及导电性碳层4。在本实施方式中,使用共通的装置形成金属基底层3及导电性碳层4。

[0061] 1.4.2.1使用共通的溅射装置的、金属基底层3及导电性碳层4的形成

[0062] 接下来,说明使用共通的溅射装置对基材膜2依次形成金属基底层3及导电性碳层4的方法。

[0063] 1.4.2.2溅射装置的构成

[0064] 溅射装置能够通过溅射对基材膜2依次形成金属基底层3及导电性碳层4。虽然未图示,但溅射装置具备溅射室、成模板、减压部、气体供给部、第1靶及第2靶。另外,溅射装置也可以具备磁体。

[0065] 1.4.2.3成模板

[0066] 成模板的表面能够配置基材膜2。

[0067] 1.4.2.4减压部

[0068] 减压部配置于溅射室内。减压部能够将溅射室内减压至接下来说明的达到真空度。

[0069] 1.4.2.5气体供给部

[0070] 气体供给部配置于溅射室内。减压部能够向溅射室内供给溅射气体。作为溅射气体,可举出稀有气体。作为稀有气体,例如可举出氩气。

[0071] 1.4.2.6第1靶

[0072] 第1靶配置于溅射室内。第1靶相对于成模板隔开间隔地相对配置。第1靶能够作为阴极发挥功能。

[0073] 第1靶与电源电连接。第1靶的材料为上述金属基底层3的金属材料,优选为钛及铌。

[0074] 1.4.2.7第2靶

[0075] 第2靶配置于溅射室内。第2靶相对于成模板隔开间隔地相对配置。第2靶与第1靶并列。第2靶能够作为阴极发挥功能。第2靶与电源电连接。第2靶的材料为碳(或烧结碳)。

[0076] 1.4.2.8磁体

[0077] 磁体相对于靶而配置于成模板的相反侧。若溅射装置中具备磁体,则溅射装置能够实施磁控溅射。

[0078] 1.4.2.9达到真空度

[0079] 在使用上述溅射装置的溅射中,首先,将基材膜2配置于成模板。然后,通过驱动减压部来使溅射室内成为真空。此时的压力称为达到真空度。需要说明的是,达到真空度也是溅射气体即将被供给至溅射室前的溅射室的压力。

[0080] 达到真空度例如为 2.0×10^{-3} Pa以下、优选为小于 2.0×10^{-3} Pa、更优选为 1.9×10^{-3} Pa以下、进一步优选为 1.7×10^{-3} Pa以下、尤其优选为 1.5×10^{-3} Pa以下、最优选为 1.0×10^{-3} Pa以下。

^3Pa 以下,进一步优选为 $0.5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下、 $0.4 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下、 $0.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下。若达到真空度为上述上限以下,则至少能够高效地除去溅射室内的水分,由此,能够抑制上述水分引起的氧向金属基底层3的混入。

[0081] 达到真空度例如大于 $0.00 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 、优选为 $0.01 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以上、更优选为 $0.1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以上、进一步优选为 $0.2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以上。若达到真空度为上述下限以上,则能够从开始对溅射室进行减压起缩短真空达到时间(后述),因此,能够提高制造效率。

[0082] 1.4.2.9真空达到时间

[0083] 到达达到真空度为止的时间(真空达到时间)例如为12小时以下、优选为6小时以下、更优选为3小时以下、进一步优选为2小时以下。若真空达到时间为上述上限以下,则能够提高制造效率。

[0084] 真空达到时间的下限没有限定。真空达到时间例如为1小时以上、优选为2小时以上。

[0085] 1.4.2.10金属基底层3的形成

[0086] 在从气体供给部向溅射室供给溅射气体的同时对第1靶施加电力。

[0087] 若从气体供给部向溅射室供给溅射气体,则溅射室内的压力由上述达到真空度上升。即,真空度下降。与此时的溅射室内的压力相比,达到真空度极低。因此,溅射室内的压力实质上相当于从气体供给部供给的溅射气体的压力。

[0088] 溅射室内的溅射气体的压力没有限定。溅射室内的溅射气体的压力例如小于 0.6Pa 、优选为 0.5Pa 以下、更优选为 0.4Pa 以下、进一步优选为 0.3Pa 以下。溅射气体的压力例如为 0.01Pa 以上、优选为 0.05Pa 以上、更优选为 0.1Pa 以上。

[0089] 对第1靶施加电力。若溅射为磁控溅射,则向第1靶施加的功率例如为 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上、 $2\text{W}/\text{cm}^2$ 以上,另外,例如为 $15\text{W}/\text{cm}^2$ 以下、优选为 $10\text{W}/\text{cm}^2$ 以下。

[0090] 需要说明的是,此时不对第2靶施加电力。

[0091] 由此,稀有气体的阳离子与第1靶碰撞。于是,第1靶的金属材料的分子从第1靶飞出,附着于基材膜2的一个面。

[0092] 由此,在厚度方向上的基材膜2的一个面形成金属基底层3。

[0093] 需要说明的是,也能够形成金属基底层3的溅射之前实施预溅射来清洗靶的表面。此时,也能够同时清洗用于形成导电性碳层4的靶的表面。需要说明的是,在预溅射中使用的基材膜2不为作为产品的电极1所具备。这样的基材膜2是能够废弃的。

[0094] 1.4.2.11导电性碳层4的形成

[0095] 接下来,对第2靶施加电力。需要说明的是,此时不对第1靶施加电力。

[0096] 通过溅射形成导电性碳层4时的溅射气体的压力没有限定。溅射气体的压力例如为 1Pa 以下、优选为 0.8Pa 以下、更优选为 0.7Pa 以下。溅射气体的压力例如为 0.1Pa 以上、优选为 0.3Pa 以上、更优选为 0.4Pa 以上。

[0097] 由此,稀有气体的阳离子与第2靶碰撞。于是,第2靶的材料(碳)的分子从第2靶飞出,附着于金属基底层3的一个面。

[0098] 由此,在厚度方向上的金属基底层3的一个面形成导电性碳层4。即,金属基底层3及导电性碳层4以该顺序对基材膜2朝向一侧依次形成。

[0099] 由此,制造具备基材膜2、金属基底层3和导电性碳层4的电极1。

[0100] 1.5电极1的用途

[0101] 电极1的用途没有特别限定。作为电极1的用途,例如可举出电化学测定用的电极及电池的电极。作为电极1的用途,优选可举出电化学测定用的电极。具体而言,为包含电极1作为工作电极的电化学测定系统所具备。

[0102] 2.一个实施方式的作用效果

[0103] 在本实施方式的电极1及电化学测定系统中,金属基底层3中的氧的比例R以原子换算计为32%以下,因此金属基底层3的密合性良好。具体而言,导电性碳层4对基材膜2的密合强度高。

[0104] 3.变形例

[0105] 在以下的各变形例中,针对与上述一个实施方式同样的部件及工序赋予相同的参考标记并省略其详细说明。另外,各变形例除了特别记载以外,能够起到与一个实施方式同样的作用效果。并且,能够将一个实施方式及变形例适当组合。

[0106] 在变形例中,用于形成导电性碳层4的装置与用于形成金属基底层3的装置不同。例如,使用第1溅射装置在基材膜2的一个面形成金属基底层3。第1溅射装置具备由钛形成的靶。然后,在第2溅射装置设置基材膜2及金属基底层3的层叠体,使用第2溅射装置在金属基底层3的一个面形成导电性碳层4。第2溅射装置具备由烧结碳形成的靶。

[0107] 另一方面,一个实施方式与变形例相比是优选的。在一个实施方式中,能够使用1个共通的溅射装置形成金属基底层3及导电性碳层4。

[0108] 实施例

[0109] 以下示出实施例及比较例来进一步具体地说明本发明。需要说明的是,本发明不受实施例及比较例的任何限定。另外,以下的记载中使用的配合比例(含有比例)、物性值、参数等具体数值能够替代成上述“具体实施方式”中记载的与它们对应的配合比例(含有比例)、物性值、参数等该记载的上限值(定义为“以下”、“小于”的数值)或下限值(定义为“以上”、“大于”的数值)。

[0110] 实施例1

[0111] 将厚度为188 μm 的PET膜配置于一个实施方式的溅射装置的成模板作为基材膜2。溅射装置中的第1靶由钛形成。溅射装置中的第2靶由烧结碳形成。

[0112] 接下来,通过减压部的驱动将溅射室减压,使压力(达到真空度)为 $0.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 。从减压开始至达到真空度所需的时间(真空达到时间)为9小时。

[0113] 然后,实施预溅射来清洗第1靶的表面及第2靶的表面。然后,使用对第1靶施加电力的磁控溅射,在厚度方向上的基材膜2的一个面形成由钛形成且厚度为15nm的金属基底层3。以下记载磁控溅射的条件。

[0114] 第1靶:钛

[0115] 功率:3.3W/cm²

[0116] 溅射气体:Ar

[0117] 溅射气体的压力:0.2Pa

[0118] 然后,通过对第2靶施加电力的磁控溅射在厚度方向上的金属基底层3的一个面形成厚度为30nm的导电性碳层4。以下记载磁控溅射的条件。

[0119] 第2靶:烧结碳

[0120] 功率: $3.3\text{W}/\text{cm}^2$

[0121] 溅射气体: Ar

[0122] 溅射气体的压力: 0.4Pa

[0123] 由此, 制造朝向厚度方向的一侧依次具备基材膜2、金属基层3和导电性碳层4的电极1。

[0124] 实施例2至实施例4、比较例1及比较例2

[0125] 与实施例1同样地制造电极1。但是, 如表1中记载的那样变更真空达到时间、基层的材料(第1靶)及达到真空度。

[0126] <评价>

[0127] 1. 金属基层3中的氧的比例R

[0128] 使用ESCA中的深度分析求出金属基层3的氧比率。在ESCA中, 使用单色 $\text{AlK}\alpha$ 的X射线源($200\mu\text{m}\phi$ 、 15kV 、 30W)。另外, 使用加速电压 1kV 的Ar离子枪分析金属基层3的厚度方向上的组成(深度分析)。

[0129] 然后, 在实施例1至实施例3及比较例1中, 将在金属基层3中钛的原子比例最高的位置处的、钛的原子比例设为 X_0 。在比较例4及比较例2中, 将在金属基层3中铌的原子比例最高的位置处的铌的原子比例设为 X_0 。 X_0 的单位为原子%。

[0130] 将在金属基层3中上述位置处的氧的原子比例设为 X_1 。 X_1 的单位为原子%。

[0131] 将 X_0 和 X_1 代入下式(1), 求出以原子换算计的氧的比例R。

[0132] $R = 100 \times [X_1 / (X_0 + X_1)]$ (1)

[0133] 其结果示于表1。

[0134] 2. 密合性

[0135] 在导电性碳层4及金属基层3上以 2mm 间隔在纵向及横向上分别以十字状形成11条切痕。纵向及横向包含于电极1的面方向。横向与纵向正交。由此, 制作100个棋盘格。在棋盘格的制作中使用切割器。

[0136] 然后, 如图2所示, 使胶带(日东电工公司制的SPV-S-400)5强力压接于上述棋盘格。接下来, 将电极1及胶带5在 85°C 、 $85\text{RH}\%$ 的环境下放置1小时。然后, 以剥离角 α 成为 45° 的方式将胶带5从导电性碳层4一次性剥离。在上述剥离中, 将横向上的胶带5的一端部5A朝向另一侧拉伸。包含一端部1A的剥离后的胶带51与还粘接于棋盘格的未剥离的胶带52所成的角度相当于剥离角 α ($=45^\circ$)。

[0137] 然后, 在100个棋盘格中, 对导电性碳层4从基材膜2的剥离数进行计数。其结果示于表1。

[0138] [表1]

[0139]

表1

	达到真空度 (Pa)	真空达到时间 (小时)	金属基底层 (材料)	评价	
				金属基底层中 的氧的比例 (原子换算) (%)	密合性 (剥离数)
实施例1	0.3×10^{-3}	9	钛	12	0/100
实施例2	0.5×10^{-3}	3.5	钛	24	4/100
实施例3	0.8×10^{-3}	3	钛	29	10/100
比较例1	2.1×10^{-3}	1.5	钛	36	53/100
实施例4	1.0×10^{-4}	3	铌	10	0/100
比较例2	2.0×10^{-3}	1.5	铌	41	61/100

[0140] 需要说明的是,上述发明是作为本发明的例示的实施方式而提供的,但这只不过是例示,不能限定性地解释。本领域技术人员显而易见的本发明的变形例包括在所附权利要求的范围内

[0141] 产业上的可利用性

[0142] 电极例如可被用于电化学测定。

- [0143] 附图标记说明
- [0144] 1 电极
- [0145] 2 基材膜
- [0146] 3 金属基底层
- [0147] 4 导电性碳层
- [0148] R以原子换算计的氧的比例
- [0149] X_0 金属材料的原子比例(原子%)
- [0150] X_1 氧的原子比例(原子%)

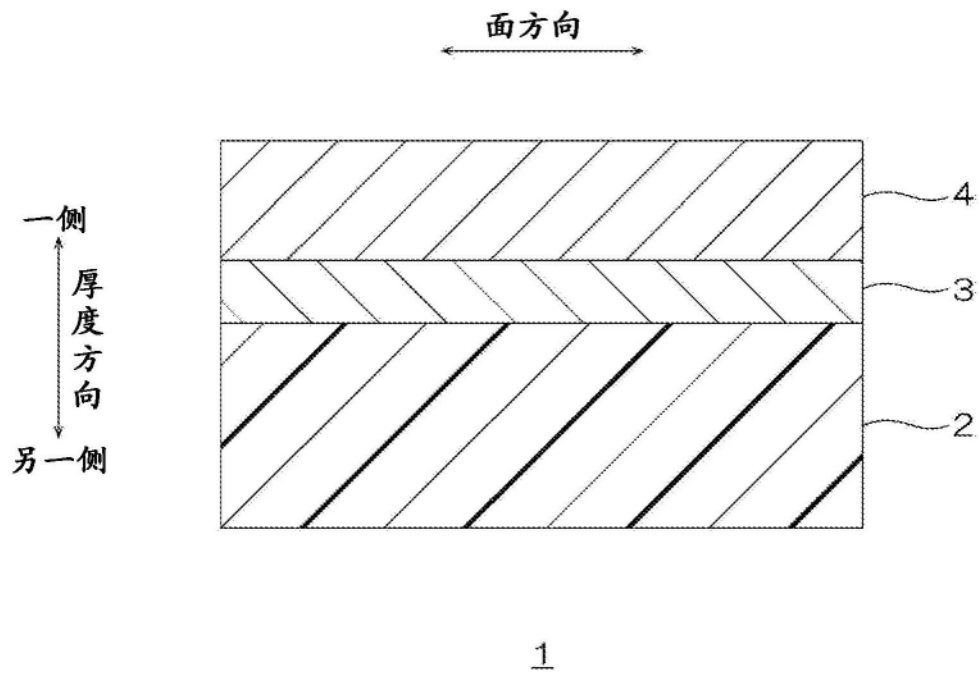


图1

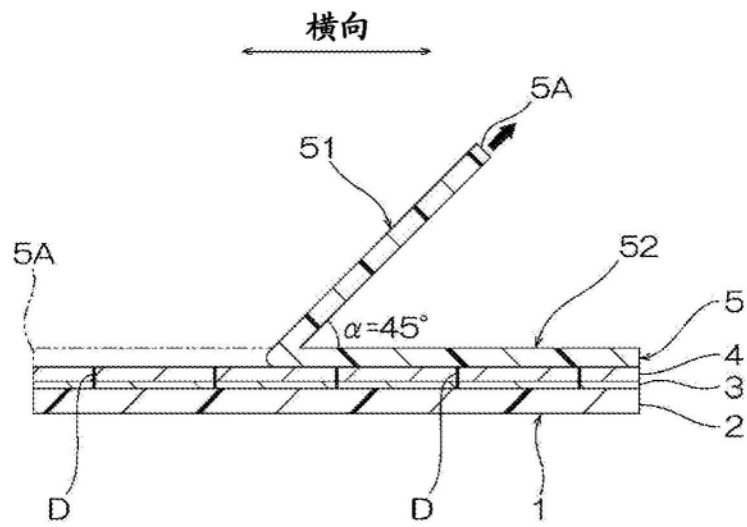


图2