(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106133848 B
(45)授权公告日 2019.07.02

(21)申请号 201580017968.8
(22)申请日 2015.04.06
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106133848 A
(43)申请公布日 2016.11.16
(30)优先权数据
2014-078063 2014.04.04 JP
2014-208285 2014.10.09 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.09.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/060765 2015.04.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/152425 JA 2015.10.08
(73)专利权人 日本制铁株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 德田郁美 金藤泰平
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
代理人 吴倩 张楠
(51)Int.Cl.
H01B 5/14(2006.01)
B32B 27/18(2006.01)
H01L 51/46(2006.01)
H01L 51/50(2006.01)
H05B 33/26(2006.01)
H05B 33/28(2006.01)
(56)对比文件
CN 101599316 A,2009.12.09,
CN 101870705 A,2010.10.27,
CN 101599316 A,2009.12.09,
CN 1947203 A,2007.04.11,
US 2001043046 A1,2001.11.22,
审查员 杨霁

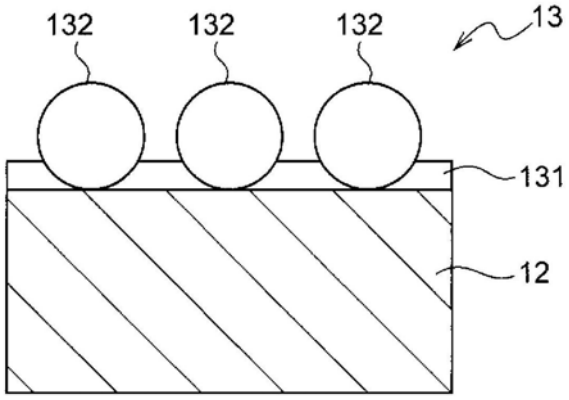
权利要求书1页 说明书21页 附图3页

(54)发明名称

透明电极及有机电子器件

(57)摘要

本发明提供一种透明电极及具备该透明电极的有机电子器件，所述透明电极具有：导电性聚合物层、和具有比导电性聚合物层的厚度大的直径的多根碳纤维，碳纤维的一部分埋入所述导电性聚合物层中。



CN 106133848 B

1.一种透明电极,其具有:

导电性聚合物层、和

具有比所述导电性聚合物层的厚度大的直径的多根碳纤维,

所述碳纤维的一部分埋入所述导电性聚合物层中,所述碳纤维的直径为2～15μm,所述碳纤维的直径相对于所述导电性聚合物层的厚度为18～90倍。

2.根据权利要求1所述的透明电极,其中,所述导电性聚合物层的厚度为100～650nm。

3.根据权利要求1或2所述的透明电极,其中,所述碳纤维的长度为50～7000μm。

4.根据权利要求1或2所述的透明电极,其中,从与所述透明电极的平面垂直的方向看时的所述碳纤维的面积率相对于所述透明电极为40～90%。

5.一种有机电子器件,其具备:

基板、

配置在所述基板上的基板电极、

配置在所述基板电极上的有机功能层、和

配置在所述有机功能层上的透明电极,且其为权利要求1～4中任一项所述的透明电极。

6.根据权利要求5所述的有机电子器件,其中,所述基板为涂装金属板或塑料基板。

7.根据权利要求5或6所述的有机电子器件,其中,所述有机功能层是具有发电层作为光电转换层的有机功能层。

8.根据权利要求5或6所述的有机电子器件,其进一步具有将所述基板电极、所述有机功能层及所述透明电极密封的密封层。

透明电极及有机电子器件

技术领域

[0001] 本发明涉及以有机太阳能电池、有机电致发光元件等为代表的有机电子器件中使用的透明电极、及利用了透明电极的有机电子器件。

背景技术

[0002] 有机电子器件中使用透明电极。透明电极被配置在以有机太阳能电池为代表的光电转换元件的受光面侧。另外，透明电极被配置在以有机EL(电致发光)元件为代表的发光元件的发光面侧。

[0003] 作为透明电极材料，多使用氧化铟锡(ITO:Indium Tin Oxide)。ITO含有氧化铟(In_2O_3)及百分之几的氧化锡(SnO_2)。

[0004] 由ITO所构成的透明电极的制造方法例如公开于文献1中。具体而言，准备使ITO微粒分散在溶剂中而得到的ITO涂布液。将ITO涂布液涂布在基板上。在400～800℃加热基板上的ITO涂布液而形成ITO膜(透明电极)。

[0005] 如上所述，由ITO膜形成的透明电极在上述的加热温度下烧成而形成。因此，必须准备能够耐受烧成温度的具有耐热性的基板。另外，有机电子器件所含有的有机功能层(发电层或发光层)的耐热性低。因而，无法将由ITO膜形成的透明电极形成在有机功能层上。

[0006] 作为烧成温度低的透明电极，开发了导电性聚合物层。导电性聚合物层例如有PEDOT/PSS层。PEDOT/PSS层例如公开于文献2中。PEDOT/PSS层通过以下的方法而制造。准备将聚3,4-亚乙基二氧基噻吩(PEDOT)与聚苯乙烯磺酸(PSS)一起分散在水等中而得到的分散液。将分散液涂布在基板并使其干燥。通过以上的工序，形成PEDOT/PSS层。

[0007] 作为代替ITO膜及导电性聚合物层的透明电极，文献3中提出了含有金属纳米线的透明导电膜。文献3所公开的透明导电膜含有多根金属纳米线及电离放射线固化树脂。金属纳米线的平均直径为40～100nm，金属纳米线被包含在透明导电膜内。金属纳米线例如是银。在透明导电膜内，金属纳米线彼此交叉而形成网眼结构。由此，形成导电通路，得到透明导电膜的导电性。而且，因为金属纳米线形成网眼结构，所以能够得到透明性。该文献3的透明导电膜与文献2的情况同样，将含有金属纳米线的涂料涂布在基板或有机功能层上，利用光照射使其固化或干燥来形成。

[0008] 此外，对于透明电极、或相当于透明电极的构件，文献4～8中也进行了公开。

[0009] 此外，对于有机电子器件之一的太阳能电池，文献9中公开了使用不锈钢板作为染料敏化太阳能电池用的基板。文献10中公开了将含铬的铁素体系钢板作为基板，且使用化合物半导体之一的CIGS(以铜(Cu)、铟(In)、镓(Ga)、硒(Se)作为主原料的化合物)的太阳能电池。文献11中公开了以不锈钢板作为基板的硅系太阳能电池。文献12中公开了使用有机薄膜在玻璃基板上形成电池结构体的有机薄膜太阳能电池。

[0010] 文献1:日本特开2009-123396号公报

[0011] 文献2:日本特开2013-185137号公报

[0012] 文献3:日本特开2012-216535号公报

[0013] 文献4:日本特开2012-219333号公报

[0014] 文献5:国际公开WO2010/106899号公报

[0015] 文献6:日本特表2006-527454号公报

[0016] 文献7:日本特开2013-152579号公报

[0017] 文献8:日本特开2011-86482号公报

[0018] 文献9:日本特开2012-201951号公报

[0019] 文献10:日本特开2012-97343号公报

[0020] 文献11:日本特开2011-204723号公报

[0021] 文献12:Organic Electronics,13(2012)2130-2137

发明内容

[0022] 发明所要解决的课题

[0023] 导电性聚合物层不必在高温下烧成,容易形成。因此,导电性聚合物层不仅能够形成在基板上,也能够形成在有机功能层上。但是,导电性聚合物层与ITO膜相比导电性及透光性低。

[0024] 另一方面,对于利用了金属纳米线的透明电极,金属纳米线的成本高。而且,金属纳米线的网眼结构中,金属纳米线以外的间隙部分(即树脂部分)没有导电性,作为透明电极的导电性低。

[0025] 因此,为了充分发挥有机电子器件的有机功能层的功能,现状是对于能够形成在有机功能层上的透明电极,要求进一步提高导电性及透光性。

[0026] 因此,本发明的目的是,提供一种能够形成在有机功能层上且具有高导电性及透光性的透明电极、及具备该透明电极的有机电子器件。

[0027] 用于解决课题的手段

[0028] <1>一种透明电极,其具有:

[0029] 导电性聚合物层、和

[0030] 具有比所述导电性聚合物层的厚度大的直径的多根碳纤维,

[0031] 所述碳纤维的一部分埋入所述导电性聚合物层中。

[0032] <2>根据权利要求1所述的透明电极,其中,所述碳纤维的直径相对于所述导电性聚合物层的厚度为2～90倍。

[0033] <3>根据权利要求1或2所述的透明电极,其中,所述碳纤维的直径为2～15μm,所述导电性聚合物层的厚度为5～650nm。

[0034] <4>根据权利要求1～3中任一项所述的透明电极,其中,所述碳纤维的长度为50～7000μm。

[0035] <5>根据权利要求1～4中任一项所述的透明电极,其中,从与所述透明电极的平面垂直的方向看时的所述碳纤维的面积率相对于所述透明电极为40～90%。

[0036] <6>一种有机电子器件,其具备:

[0037] 基板、

[0038] 配置在所述基板上的基板电极、

[0039] 配置在所述基板电极上的有机功能层、和

[0040] 配置在所述有机功能层上的透明电极，且其为权利要求1～5中任一项所述的透明电极。

[0041] <7>根据权利要求6所述的有机电子器件，其中，所述基板为涂装金属板或塑料基板。

[0042] <8>根据权利要求6或7所述的有机电子器件，其中，所述有机功能层是具有发电层作为光电转换层的有机功能层。

[0043] <9>根据权利要求6～8中任一项所述的有机电子器件，其进一步具有将所述基板电极、所述有机功能层及所述透明电极密封的密封层。

[0044] 发明的效果

[0045] 根据本发明，能够提供一种也能够形成在有机功能层上、且具有高导电性及透光性的透明电极、及具备该透明电极的有机电子器件。

附图说明

[0046] 图1是本实施方式的有机电子器件的示意剖视图。

[0047] 图2是本实施方式的透明电极的示意剖视图。

[0048] 图3是本实施方式的透明电极的示意平面图。

[0049] 图4是表示本实施方式的太阳能电池模块的示意构成图。

[0050] 图5是说明实施例B中试作的具有2个单电池(电池结构体)的太阳能电池的图。

[0051] 图6是实施例B中试作的太阳能电池的I-V曲线的说明用示意图。

具体实施方式

[0052] 以下，参照附图，对作为本发明的一个例子的实施方式进行详细说明。有时对图中相同或相当部分标注相同符号而不重复其说明。

[0053] <有机电子器件>

[0054] 本实施方式的有机电子器件1如图1所示，具备：基板10、配置在基板10上的基板电极11、配置在基板电极11上的有机功能层12、及配置在有机功能层12上的透明电极13。另外，有机电子器件1也具备将基板电极11、有机功能层12及透明电极13密封的密封层14。此外，密封层14是根据需要设置的层。

[0055] 而且，作为有机电子器件1的上部电极而设置的透明电极13如图2～图3所示，具有导电性聚合物层131、和具有比导电性聚合物层131的厚度大的直径的多根碳纤维132，碳纤维132的一部分被埋入导电性聚合物层131中。此外，所谓碳纤维132的一部分被埋入导电性聚合物层131中，是指多根碳纤维的各纤维的一部分被埋入导电性聚合物层131中。

[0056] 本实施方式的有机电子器件1通过上述构成而成为充分地发挥有机功能层12的功能的器件。其理由推测如下。

[0057] 透明电极13具备多根导电性高的碳纤维132。因为碳纤维132具有比导电性聚合物层131的厚度大的直径，所以为从导电性聚合物层131露出的状态。另外，因为碳纤维132以一部分被埋入导电性聚合物层131的方式设置，所以与和导电性聚合物层131相接的层(在本实施方式中为有机功能层12)相互接触，或是与和导电性聚合物层相接的下层的距离变短，成为容易谋求与下层直接导通化的状态。而且，通过使碳纤维132的直径大于导电性聚

合物的厚度，容易形成多根碳纤维132彼此接触的状态。除此以外，碳纤维132以外的间隙部分通过导电性聚合物层131而成为被赋予导电性的状态。通过这些，透明电极13的导电性提高。

[0058] 另一方面，因为透光性低的导电性聚合物层131比碳纤维132的直径更薄地设置，所以透明电极13的透光性提高。此外，即便使导电性聚合物层131的厚度减薄，通过导电性高的碳纤维132也使得透明电极13的导电性提高。

[0059] 另外，由碳纤维132和导电性聚合物层131所构成的透明电极13例如能够通过含有碳纤维132及导电性聚合物的涂布液的涂布、干燥等而低温形成。也就是说，透明电极13也能够在有机功能层12上形成。

[0060] 因此，推测透明电极13也能够在有机功能层12上形成，导电性及透光性变高。而且，具备透明电极13的有机电子器件1成为充分地发挥有机功能层12的功能的器件。

[0061] 以下，详细地说明有机电子器件1的各要素。

[0062] [基板10]

[0063] 基板10的原材料没有特别限制。基板10可以含有树脂，也可含有以玻璃等为代表的无机物。基板10可以具有透光性，也可不具有透光性。

[0064] 具体而言，基板10例如可以是由玻璃、陶瓷、金属等无机材料所构成的无机基板，也可以是由丙烯酸系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚烯烃系树脂、聚酯树脂、环氧系树脂、聚氨酯系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚氯乙烯系树脂、聚乙烯系树脂、聚酰亚胺系树脂等树脂所构成的塑料基板。基板10为金属基板等导电体时，为了与基板电极11电绝缘，例如也可在基板10的表面涂布绝缘层，在其上形成基板电极11。作为该金属基板，可举出涂装金属板。

[0065] [基板电极11]

[0066] 基板电极11被配置在基板10上。基板电极11具有周知的构成。基板电极11例如是金属薄膜。金属薄膜例如是由铝、银、金等金属或合金所构成的薄膜。基板电极11可以是金属纳米线、掺杂有锡的氧化铟锡(ITO)、掺杂有氟的氧化锡(FTO)、添加了铝的氧化锌(ZAO)、石墨烯、导电性聚合物等的薄膜。

[0067] 在此，将基板电极11设为导电性聚合物的薄膜时，不通过蒸镀那样的花费成本的方法，通过可在低温下成膜的方法(例如旋涂法等)能够制作基板电极11。

[0068] 基板电极11的厚度没有特别限制，考虑性能和成本，优选0.5～3μm，更优选1～2μm。

[0069] [有机功能层12]

[0070] 有机功能层12配置在基板电极11上。有机功能层12配置在基板电极11与透明电极13之间。有机电子器件1为光电转换元件时，有机功能层12例如有具有光电转换层(发电层、发光层、受光层等)的有机功能层。有机功能层12也可含有多层。此外，有机功能层12由多层构成时，有机功能层12是指至少一层由有机层构成的层。

[0071] 具体而言，有机功能层12例如具备：光电转换层121、设置在光电转换层121的基板电极11侧的电子输送层122、和设置在光电转换层121的透明电极13侧的空穴输送层123。此外，例如有机电子器件1为太阳能电池时，光电转换层121为发电层，有机电子器件1为发光元件时，光电转换层121为发光层，有机电子器件1为摄像元件时，光电转换层121为受光层。

[0072] 有机功能层12可以设为只具有光转换层12A的构成，也可设为具有光转换层12A、

和电子输送层122及空穴输送层123中一方的构成。有机功能层12也可设为进一步具有上述以外的其他层、例如空穴注入层、电子注入层、绝缘层、防反射层等的构成。

[0073] [透明电极13]

[0074] 透明电极13配置在有机功能层12上作为上部电极。透明电极13具有导电性聚合物层131及多根碳纤维132。

[0075] (导电性聚合物层131)

[0076] 导电性聚合物层131含有导电性聚合物。导电性聚合物是能够使电流动的高分子。导电性聚合物优选具有用单键或二价以上的连接基团将芳香族碳环、芳香族杂环或杂环连接而成的非共轭系高分子或共轭系高分子。

[0077] 导电性聚合物有例如选自聚苯胺、聚噻吩、聚对苯撑、聚异硫茚、聚对苯撑乙烯撑、聚呋喃、聚吡咯、聚硒吩、聚苯硫醚、聚乙炔、聚吡啶基乙烯撑、聚亚乙基二氧噻酚、聚(对苯撑)及聚吖嗪中的1种或2种以上的取代或未取代的导电性聚合物。

[0078] 共轭高分子的导电性聚合物例如添加选自卤素、碱金属、氨基酸、醇、樟脑磺酸、十二烷基苯磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚乙烯基磺酸中的1种或2种作为掺杂剂时，便利性提高，因而优选。具体而言，在这些共轭高分子的导电性聚合物中添加掺杂剂时，状态稳定，或溶解性提高，或导电性提高。

[0079] 导电性聚合物优选具有亲水性。此时，能够使用导电性聚合物的水系分散液来形成导电性聚合物层131。

[0080] 导电性聚合物更优选是PEDOT/PSS。PEDOT/PSS是由聚3,4-亚乙基二氧基噻吩(PEDOT)与聚苯乙烯磺酸(PSS)组成的高分子化合物。

[0081] PEDOT/PSS也可使用公知的物质。市售的PEDOT/PSS例如为H.C.Starck公司的CLEVIOS系列、Aldrich公司的PEDOT-PASS483095、560598、Nagase Chemtex公司的Denatron系列。

[0082] 导电性聚合物层131的优选厚度为5～650nm。导电性聚合物层131的厚度如果过于薄，则透明电极13的导电性(集电效果)有时降低。另一方面，导电性聚合物层131如果过于厚，则透明电极13的透光性有时降低。因此，将导电性聚合物层131的厚度设为5～650nm时，透明电极13的导电性(集电效果)及透光性容易提高。导电性聚合物层131的优选下限为100nm，更优选为130nm。导电性聚合物层131的优选上限为600nm，更优选为400nm。

[0083] 在此，导电性聚合物层131的厚度是通过以下的方法测定的值。通过SEM(扫描型电子显微镜)以倍率20倍观察透明电极13的截面，测定位于碳纤维132间的中央部的导电性聚合物层131的厚度。然后，在5处进行该测定，将其平均值设为导电性聚合物层131的厚度。

[0084] 此外，将导电性聚合物层131的厚度的测定对象设为碳纤维132间的中央部，是因为接近碳纤维132的区域是因表面张力而使导电性聚合物层131隆起所形成的。

[0085] (碳纤维132)

[0086] 碳纤维132是周知的碳纤维。碳纤维132例如通过将丙烯酸纤维耐燃化、碳化、或从石油沥青进行不熔化、碳化、石墨化来制造。

[0087] 碳纤维132的直径大于导电性聚合物层131的厚度。因此，如图2所示，碳纤维132的一部分被埋入导电性聚合物层131中。也就是说，虽然碳纤维132的一部分包含在导电性聚合物层131内，但是碳纤维132的剩余部分从导电性聚合物层131露出。具体而言，例如多根

碳纤维132的径向一侧的一部分(例如,其径向一侧的一部分、且从外周面至直径的1/3的区域(优选至1/4以下的区域)的一部分))以埋入导电性聚合物层131的方式散布地配置。

[0088] 此外,碳纤维132也可在其他碳纤维132上重叠而配置在导电性聚合物层131上,此时,例如,碳纤维132成为除了在其他碳纤维132上重叠的区域及其周围以外的一部分被埋入导电性聚合物层131的状态。

[0089] 碳纤维132的优选直径相对于导电性聚合物层131的厚度为2～90倍。碳纤维132的直径相对于导电性聚合物层131的厚度的比率如果过于小,则透明电极13的导电性有时降低。碳纤维132的直径相对于导电性聚合物层131的厚度的比率如果过于大,则透明电极13的透光性有时降低。因此,将碳纤维132的直径相对于导电性聚合物层131的厚度的比率设为2～90倍时,透明电极13的导电性(集电效果)及透光性容易提高。碳纤维132的直径相对于导电性聚合物层131的厚度的比率的更优选下限值为18倍,进一步优选为35倍。碳纤维132的直径相对于导电性聚合物层131的厚度的比率的更优选上限值为84倍,进一步优选为60倍。

[0090] 具体的碳纤维132的优选直径为2～15μm。碳纤维132的直径的更优选下限值为5μm,进一步优选为8μm。碳纤维132的直径的更优选上限值为13μm,进一步优选为11μm。

[0091] 在此,碳纤维132的直径是通过以下的方法测定的值。通过SEM(扫描型电子显微镜)以倍率5,000倍观察透明电极13的截面,在碳纤维132的截面中,测定与碳纤维132的长度方向正交的截面中的直径。然后,在5处进行该测定,将其平均值设为碳纤维132的直径。

[0092] 此外,能够单独采集碳纤维132时,直接观察测定碳纤维132。

[0093] 碳纤维132的优选长度为50～7000μm(7mm)。如图3所示,在透明电极13中,优选多根碳纤维132之中的至少一部分互相接触。此时,透明电极13的导电性容易提高。碳纤维132的长度如果过短,互相接触的碳纤维132的数量变少,有时透明电极13的导电性变低。另一方面,碳纤维132的长度如果过长,碳纤维132变得难于在透明电极13内均匀地分散,有时导电性降低。因此,将碳纤维132的长度设为50～7000μm时,透明电极13的导电性容易提高。碳纤维132的长度的更优选下限为2000μm,进一步优选为2500μm。碳纤维132的长度的更优选上限为6500μm,进一步优选为6000μm。

[0094] 在此,碳纤维132的长度是通过以下的方法测定的值。通过光学显微镜以倍率10倍观察透明电极13的平面(设置碳纤维132侧的面),测定碳纤维132的长度。然后,在5处进行该测定,将其平均值设为碳纤维132的长度。

[0095] 此外,能够单独采集碳纤维132时,直接观察测定碳纤维132。

[0096] 碳纤维132的优选面积率相对于透明电极13为40～90%。所谓碳纤维132的面积率,是从垂直于透明电极13的平面(设置碳纤维132侧的面)的方向看时,透明电极13的每单位面积中碳纤维的面积(透明电极13的厚度方向上碳纤维的投影面积)所占的比例。碳纤维132的面积率如果过于小,则透明电极13的导电性有时降低。碳纤维132的面积率如果过于大,则透明电极13的透光性有时降低。因此,将碳纤维132的面积率设为40～90%时,透明电极13的导电性及透光性容易提高。碳纤维132的面积率的更优选下限为45%,进一步优选为50%。碳纤维132的面积率的更优选上限为87%,进一步优选为80%。

[0097] 在此,碳纤维132的面积率是通过以下的方法测定的值。通过光学显微镜以倍率5倍观察透明电极13的平面(设置碳纤维132侧的面),测定在该观察视场中的碳纤维132的面

积率。然后，在5个视场中进行该测定，将其平均值设为碳纤维132的面积率。

[0098] 透明电极13中的优选碳纤维132的含量为70～98质量％。碳纤维132的含量如果过低，则透明电极13的导电性有时变低。另一方面，碳纤维132的含量如果过高，则透明电极13的透光性有时变低。因此，将碳纤维132的含量设为70～98质量％时，透明电极13的导电性及透光性容易提高。

[0099] [密封层14]

[0100] 密封层14是设置在透明电极13上、将基板电极11、有机功能层12、及透明电极13密封的层。密封层14没有特别限制，利用透光性高且具有耐久性(耐候性、耐高温、耐高湿等)及电绝缘性的周知的密封材的密封层皆适用。

[0101] 作为密封材，例如有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚醚砜、聚碳酸酯等树脂密封材。

[0102] [制造方法]

[0103] 说明有机电子器件1及透明电极13的制造方法的一个例子。

[0104] 基板10、基板电极11及有机功能层12使用周知的方法来制造。例如，首先准备基板10。在基板10上形成基板电极11。基板电极11使用周知的方法来制造。基板电极11为金属薄膜时，使用电极物质(金属等)通过蒸镀法或溅射法等方法来形成基板电极11。基板电极11为ITO膜时，将ITO涂布液涂布在基板上。在400～800℃下将基板上的ITO涂布液加热而形成基板电极11(ITO膜)。

[0105] 形成基板电极11之后，形成有机功能层12。有机功能层12使用周知的方法来制造。有机功能层12例如通过流延法、旋涂法、刮刀法、丝网印刷法、喷墨法、弯月面法、模涂法、凹版印刷法、斜板涂布法、喷雾法、柔性版印刷法、电子照相法、蒸镀法等来制造。

[0106] 形成有机功能层12之后，在有机功能层12上形成透明电极13。例如，首先制造导电性聚合物分散液。具体而言，用公知的方法使导电性聚合物相对于溶剂分散。所谓公知的方法，是例如超离心粉碎法、剪切磨法、盘磨机法、球磨机法等。溶剂是例如水、醇、醚等。优选溶剂为水。

[0107] 另外，在导电性聚合物分散液中添加碳纤维132并使其分散。分散方法采用上述公知的方法。通过以上的工序来制造导电性聚合物分散液。

[0108] 另外，也可在导电性聚合物分散液中添加添加剂。添加剂例如是表面活性剂、溶液促进剂、增塑剂、抗氧化剂、抗硫化剂、粘土调节剂等。

[0109] 表面活性剂例如是烷基磺酸、烷基苯磺酸、烷基羧酸等阴离子系表面活性剂；伯～叔脂肪胺、季铵、四烷基铵等阳离子系表面活性剂；N,N-二甲基-N-烷基-N-羧甲基铵甜菜碱、N,N,N-三烷基-N-磺基亚烷基铵甜菜碱等两性离子表面活性剂；聚氧亚乙基烷基醚、聚氧亚乙基烷基苯基醚、聚氧亚乙基聚苯乙烯基苯基醚等非离子性表面活性剂等。

[0110] 作为导电性聚合物，使用PEDOT/PSS时，优选进一步添加二甲基亚砜(DMSO)作为添加剂。DMSO进一步提高PEDOT/PSS的导电性。

[0111] 通过以上的工序来准备导电性聚合物分散液。

[0112] 导电性聚合物分散液中的碳纤维的含量高时，有时透明电极13的透光性变低。因此，碳纤维的优选含量为2.5质量％以下。另一方面，导电性聚合物分散液中的碳纤维的含量如果过低，有时透明电极13的导电性降低。因此，导电性聚合物分散液中的碳纤维的含量

的优选下限为1.0质量%，更优选为1.5质量%。

[0113] 在导电性聚合物分散液中添加表面活性剂时，导电性聚合物分散液中的表面活性剂的含量如果过高，有时透明电极13的导电性降低。因此，表面活性剂的优选含量为2.5质量%以下。表面活性剂的含量的优选下限为0.1质量%。

[0114] 在导电性聚合物分散液中添加DMSO时，导电性聚合物分散液中的DMSO的含量如果过高，导电性的提高效果饱和。因此，DMSO的优选含量为15质量%以下。DMSO含量的优选下限为5质量%。

[0115] 接着，将准备的导电性聚合物分散液涂布在有机功能层12上。具体而言，例如使用旋涂、流延、挤压模涂机、刮板涂布机、气刀涂布机、刮刀涂布机、涂抹器等将导电性聚合物分散液涂布在有机功能层12上。由此，导电性聚合物分散液的涂膜被制膜。使用涂抹器来制膜时，分散液的涂膜的优选厚度为0.5MIL～7MIL(1MIL＝12.5μm)。

[0116] 制膜后，将分散液的涂膜干燥而形成透明电极13。干燥方法没有特别限定。例如，在120℃以下的温度干燥规定时间。优选干燥时间为20秒～30分钟。但是，干燥时间不限定于此。在干燥工序中，例如能够使用加热板、烘箱、热风炉等。

[0117] 之后，利用周知的方法，在透明电极13上形成密封层14，将基板电极11、有机功能层12及透明电极13密封。

[0118] 通过以上的制造工序，制造有机电子器件1及透明电极13。透明电极13通过将分散液涂布并干燥而能够容易地制造。另外，透明电极13通过干燥而形成，所以不必如ITO膜那样将分散液的涂膜加热到400℃以上的高温。因此，透明电极13即便在耐热性低的有机功能层12上，也能够容易地制造。

[0119] 在上述的制造方法中，说明了使用添加了碳纤维132的导电性聚合物分散液来形成透明电极13的形态，但是透明电极13的形成方法并不限定于此。例如，也可在有机功能层12上涂布不含有碳纤维132的导电性聚合物分散液而制膜之后，在导电性聚合物分散液的涂膜上撒上碳纤维132，干燥而形成透明电极13。

[0120] 但是，优选将混合了碳纤维132的导电性聚合物分散液涂布在有机功能层12上来形成透明电极13。此时，即便碳纤维132彼此上下重叠地配置，导电性聚合物也容易进入碳纤维132间。因此，透明电极13的导电性容易提高。

[0121] 另外，透明电极13不限定形成在有机功能层12上，也可形成在基板10上。将透明电极13形成在基板10上时，透明电极13的制造方法也与上述的方法相同。

[0122] 此外，作为有机电子器件1，有太阳能电池、发光元件(有机电致发光元件等)、摄像元件(图像传感器等)、晶体管、显示器等。另外，透明电极13能够作为这些有机电子器件1以及具有无机功能层的无机电子器件的透明电极而利用。

[0123] <太阳能电池模块>

[0124] 本实施方式的太阳能电池模块2如图4所示，具备涂装金属板10A、及配置在涂装金属板上的多个电池结构体(单电池)15。此外，虽然未图示，也具备将电池结构体(单电池)15密封的密封层。而且，电池结构体15具备基板电极11、配置在基板电极11上的发电部12A、及配置在发电部12A上的透明电极13。在电池结构体(单电池)15中，基板电极、发电部及透明电极的全部重叠的部分为发电处(发电区域)。

[0125] 在太阳能电池模块2中，通过将相邻的一方的电池结构体15的透明电极13与另一

方的电池结构体15的基板电极11连接，使多个电池结构体15彼此形成接线而模块化。多个电池结构体15彼此的接线(配线)例如通过将相邻的电池结构体15彼此的基板电极11与透明电极13重叠而形成。

[0126] 在此，通常，例如太阳能电池中使用的电池结构体(单电池)的电压为1V左右。另一方面，例如有机薄膜太阳能电池(OPV)中使用的由有机薄膜构成的电池结构体(单电池)的电压为1V以下。因此，为了有机薄膜太阳能电池的实用化，必须将多个电池结构体(单电池)连接，使最终输出电压上升。而且，为了使最终输出电压上升，将多个电池结构体(单电池)接线而得到的就是模块。通常，因为太阳能电池模块的能量转换效率通过将发电量除以被光照射的总面积而算出、评价，所以接线(配线)面积优选较小。因此，如果在相同基板上能够制作多个电池结构体(单电池)，则能够缩小配线面积。因此，有机薄膜太阳能电池的模块化是有效的。

[0127] 此外，太阳能电池模块2是将应用涂装金属板10A作为基板、应用发电部12A作为有机功能层12的有机电子器件1模块化而得到的器件的一个例子。也就是说，有机电子器件1可以是在基板10上将基板电极11、有机功能层12及透明电极13的结构体配置多个且模块化而得到的器件。

[0128] 以下，对太阳能电池模块2的各要素的详细情况进行说明。

[0129] [涂装金属板10A]

[0130] 涂装金属板10A例如具备钢板等基材金属板101A、及在基材金属板101A的表面涂布涂料而形成的涂装层102A。在图4中，示出涂装层102A仅设置在基材金属板101A的单面的例子，但也可设置在基材金属板101A的两面。将涂装层102A仅设置在基材金属板101A的单面时，电池结构体15形成于涂装金属板10A的设置了涂装层102A的面上。

[0131] 此外，将具有导电性的金属板作为基板时，为了通过在基板上形成的多个电池结构体(单电池)15而构成模块，必须避免基板电极与导电性的基板直接接触。使用在面对基板电极11一侧具备绝缘性的涂装层102A的涂装金属板10A，能够容易地得到在一个涂装金属板10A上设置有多个电池结构体15的太阳能电池模块2。

[0132] 涂装金属板10A在基材金属板101A的单面或两面具有由1层以上的涂膜构成的涂装层102A，优选涂装层102A表面的算术平均粗糙度Ra的值为20nm以下、涂装层102A中最表层的橡胶状弹性区域的动态储存弹性模量的最小值为2×10^{9}Pa以下、涂装层102A的总膜厚为1～30μm、施加电压100V时的漏电流值为小于$10^{-6}A/cm^{2}$的涂装金属板。

[0133] 此外，所谓涂装层102A的最表层，在涂装层102A由1层涂膜构成时，相当于该涂膜，在涂装层102A由2层以上的涂膜构成时，相当于位于涂装层102A的最表面的涂膜。

[0134] 在涂装层102A由2层以上的涂膜构成时，如以下说明的，最表层的涂膜的物性对涂装金属板10A及具备涂装金属板10A的太阳能电池模块的特性造成影响。因此，针对涂装层102A的规定主要是关于最表层的涂膜。

[0135] 涂装层102A的表面的算术平均粗糙度Ra的值优选为20nm以下，更优选算术平均粗糙度Ra的值为20nm以下、且最大峰高度Rp与最大谷深度Rv的合计粗糙度Rz的值为200nm以下。最表层的Ra大于20nm时，难以使涂装金属板表面的凹凸充分地平坦化，有时引起电性能的降低。另外，最表层涂膜的Rz的值大于200nm时，即便Ra为20nm以下，在涂装金属板10A上形成的基板电极11上有时产生针孔，有时成为短路的原因。

[0136] 已知涂装层102A的表面粗糙度随着测定方法不同，所得到的数值不同。因此，算术平均粗糙度Ra、最大峰高度Rp与最大谷深度Rv的合计粗糙度Rz定义为：使用AFM(原子力显微镜)拍摄涂装层102A的表面形状，基于从得到的图像测得的粗糙度曲线而算出的值。

[0137] 涂装层102A的总膜厚优选为1～30μm，更优选为5～20μm。总膜厚小于1μm时，涂装层102A的绝缘性有时降低。总膜厚大于20μm时，从成本方面出发有时为不利。

[0138] 涂装层102A的总膜厚是通过涂装层102A的截面观察而测定的值。具体而言，将涂装金属板10A以与涂装层102A的厚度方向垂直的方式埋入常温干燥型环氧树脂中，将其埋入面进行机械研磨。然后，通过SEM(扫描型电子显微镜)以倍率5,000观察该研磨面，测定涂装层102A。然后，在5处进行该测定，将其平均值设为涂装层102A的总膜厚。

[0139] 涂装层102A优选在涂装金属板10A和在涂装金属板10A上形成的电池结构体15(特别是电池结构体15中的与涂装金属板10A接触的基板电极11)之间，具有抑制因两者的热膨胀率差所产生的热应力的功能。也就是说，优选通过涂装层102A使基板电极11与涂装金属板10A的界面应力缓和，在形成的电池结构体15被施加热过程时，使蓄积的应变能量减小。

[0140] 此外，在能够在低温下制作电池结构体15的太阳能电池模块中，虽然难以因上述两者的热膨胀率差而产生热应力，但是为了得到太阳能电池模块的更高的可靠性，涂装层102A优选具有上述功能。

[0141] 在此，应变能量通常被蓄积在涂装层102A的内部，能够通过涂装层102A所含有的主树脂的粘弹特性而使其减小。在涂装层102A中，主树脂没有特别限定，但例如在主树脂是具有交联结构的热固性树脂时，应变能量依赖于交联点间分子量，交联点间分子量通常与树脂的橡胶状弹性区域的平衡弹性模量有相关性。

[0142] 作为粘弹性体的树脂依赖于温度和时间(动态储存弹性模量时为频率)而弹性模量发生变化。为被交联后的热固性树脂的情况下，在低温或短时间(动态储存弹性模量时为高频)的区域(通常将该区域称为玻璃状弹性区域)中显示高弹性模量(通常为10^9～10^{10}Pa附近的值)。而且，随着温度变高、或时间变长(动态储存弹性模量时，随着频率变低)，弹性模量急剧地减少的区域出现(通常将该区域称为转移区域)。进而为更高温或更长时间(动态储存弹性模量时为低频率)时，成为一定的平衡弹性模量，将该平衡弹性区域称为橡胶状弹性区域(通常显示10^6～10^8Pa附近的值)。

[0143] 通过动态粘弹性测定装置，在一定频率(角频率6.28rad/sec)、温度-50～200℃的区域测得的动态储存弹性模量中，用在高温的橡胶状弹性区域出现的动态储存弹性模量的最小值来定义涂膜的特性。此外，所谓动态储存弹性模量，通常以E'表示，用$E' = (\sigma 0/\gamma 0)\cos\delta$来定义。此处的σ0表示应力的最大振幅，γ0表示应变的最大振幅，δ表示应力与应变之间的相位角。

[0144] 涂装层102A中的最表层的橡胶状弹性区域的动态储存弹性模量的最小值优选为2×10^9Pa以下，更优选为2×10^7Pa以下。这是因为，动态储存弹性模量的最小值大于2×10^9Pa时，涂装层102A的最表层的主树脂的交联点间分子量变小，受到热应力时在涂装层102A(其最表层)内部所蓄积的弹性应变能量较大。即因为，电池结构体15刚形成后，即便涂装层102A外观上看起来是坚实的，但是在受到热过程时，有时会产生涂装层102A(其最表层)的破坏和剥离。

[0145] 涂装金属板10A在施加电压100V时的漏电流值优选小于10^{-6}A/cm^2。对于涂装金属

板10A，用于抑制电性能降低的绝缘性是必要的，所述电性能降低是由含有发电层等作为光电转换层121的发电部12A与基材金属板101A的导通所导致的，上述漏电流值为$10^{-6}A/cm^2$以上时，有时担保发电部12A的品质变得困难。

[0146] 作为涂装层102A的主树脂，没有特别限定，但例如可举出聚酯树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸树脂、三聚氰氨基树脂、氟树脂等。涂装层102A的主树脂在用于加工严格的用途时，优选热固性树脂。作为热固性树脂，可举出聚酯系树脂(环氧聚酯树脂、聚酯树脂、三聚氰胺聚酯树脂、聚氨酯聚酯树脂等)、丙烯酸系树脂等。这些聚酯系树脂及丙烯酸系树脂与其他树脂相比加工性良好，即便在严格的加工之后，在涂装层102A也难以产生龟裂。

[0147] 涂装层102A中的最表层的主树脂没有特别限定，但优选聚酯系树脂。作为聚酯系树脂，没有特别限定，但通常是公知的多元酸和多元醇的酯化合物，通常优选通过公知的酯化反应合成的物质。

[0148] 作为多元酸，并没有特别限定，但例如可举出邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、马来酸、己二酸、富马酸等。这些多元酸可使用1种，也可并用多种。

[0149] 作为多元醇，并没有特别限定，但例如可举出乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、聚四亚甲基醚二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、己烷三醇、季戊四醇、二季戊四醇等。这些多元醇可使用1种或将2种以上混合使用。

[0150] 在使用聚酯系树脂时，如果配合固化剂，则因为涂装层102A的硬度提高而优选。作为固化剂，并没有特别限定，但通常使用公知的氨基树脂、聚异氰酸酯化合物中的任一方或双方。

[0151] 作为氨基树脂，并没有特别限定，但例如可举出通过尿素、苯并胍胺、三聚氰胺等与甲醛反应而得到的树脂、及使用醇将它们烷基醚化而得到的树脂等。作为氨基树脂，具体可举出甲基化尿素树脂、正丁基化苯并胍氨树脂、三聚氰胺系树脂(甲基化三聚氰胺树脂、正丁基化三聚氰胺树脂、异丁基化三聚氰胺树脂等)等。

[0152] 此外，作为涂装金属板10A的领域中广泛使用的树脂，有将聚酯系树脂作为主树脂、将三聚氰胺系树脂作为固化剂的聚酯/三聚氰胺系树脂。在此所称三聚氰胺系树脂例如有甲基化三聚氰胺树脂、正丁基化三聚氰胺树脂、异丁基化三聚氰胺树脂之中的至少1种以上。

[0153] 作为聚异氰酸酯化合物，并没有特别限定，但例如优选用酚、甲酚、芳香族仲胺、叔醇、内酰胺、肟等嵌段剂嵌段化而得到的异氰酸酯化合物。作为更优选的聚异氰酸酯化合物，可举出HDI(六亚甲基二异氰酸酯)及其衍生物、TDI(甲苯二异氰酸酯)及其衍生物、MDI(二苯基甲烷二异氰酸酯)及其衍生物、XDI(苯二甲基二异氰酸酯)及其衍生物、IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯)及其衍生物、TMDI(三甲基六亚甲基二异氰酸酯)及其衍生物、氢化TDI及其衍生物、氢化MDI及其衍生物、氢化XDI及其衍生物等。

[0154] 涂装层102A的构成没有特别限定，但涂装层102A为2层以上的涂膜构成的复层时，就提高电池结构体15的耐蚀性而言，优选至少1层涂膜为含有防锈颜料的层。

[0155] 作为防锈颜料，没有特别限定，但例如可举出磷酸系防锈颜料(磷酸锌、磷酸铁、磷酸铝、亚磷酸锌、三聚磷酸铝等)、钼酸系防锈颜料(钼酸钙、钼酸铝、钼酸钡等)、钒系防锈颜

料(氧化钒等)、硅酸盐系防锈颜料(硅酸钙等)、氧化硅系防锈颜料(水分散氧化硅、锻制氧化硅、钙离子交换氧化硅等)、铁合金系防锈颜料(硅铁合金等)等公知的无铬酸盐系防锈颜料;铬酸锶、铬酸钾、铬酸钡、铬酸钙等公知的铬系防锈颜料。但是,从近年的环境保全的观点出发,作为防锈颜料,优选无铬酸盐系防锈颜料。这些防锈颜料可单独使用,也可并用多种。

[0156] 防锈颜料的添加量以涂膜的固体成分为基准计优选1～40质量%。防锈颜料的添加量小于1质量%时,耐蚀性的改良有时不充分。防锈颜料的添加量大于40质量%时,加工性降低,加工时有涂膜脱落的情形,耐蚀性也有变差的倾向。

[0157] 涂装金属板10A优选以在基材金属板101A上形成有涂装层102A的状态下被运送至需要者的制品的涂装金属板。对于如此的涂装金属板10A,有在基材金属板101A上涂装涂料而形成涂装层102A的涂装金属板、在基材金属板101A上层叠树脂薄膜而形成涂装层102A的涂装金属板。这些涂装金属板10A具有下述在加工后进行涂装的后涂金属板所没有的优点:能够省略需要者的涂装工序,能够谋求解决涂装废弃物等导致的公害和环境问题,进而能够将用以涂装的空间转用在其他用途等。

[0158] 在涂装金属板10A中,在基材金属板101A与涂装层102A之间也可根据需要设置化学转化处理层(未图示)。化学转化处理层以强化基材金属板101A与涂装层102A的密合性、及提高耐蚀性等为目的而设置。作为用以形成化学转化处理层的化学转化处理,例如可举出磷酸锌处理、铬酸盐处理、硅烷偶联剂处理、复合氧化被膜处理、无铬酸盐处理、丹宁酸系处理、氧化钛系处理、氧化锆系处理、Ni表面调整处理、Co表面调整处理、这些混合处理等公知的处理。从环境保全的观点出发,这些化学转化处理中优选无铬酸盐处理。

[0159] 在涂装金属板10A中,作为基材金属板101A,并没有特别限定,例如可举出铁、铁基合金、铝、铝基合金、铜、铜基合金等金属板,作为基材金属板101A,也可举出在金属板上具有任意的镀层的镀覆金属板。这些之中,最适合的基材金属板101A是具有锌系镀层或铝系镀层的金属板(钢板)。

[0160] 作为锌系镀层,例如可举出锌镀层、锌-镍镀层、锌-铁镀层、锌-铬镀层、锌-铝镀层、锌-钛镀层、锌-镁镀层、锌-锰镀层、锌-铝-镁镀层、锌-铝-镁-硅镀层等。另外,作为锌系镀层,也可举出在这些镀层中以少量的异种金属元素或杂质的方式含有钴、钼、钨、镍、钛、铬、铝、锰、铁、镁、铅、铋、锑、锡、铜、镉、砷等者,使氧化硅、氧化铝、氧化钛等无机物分散而得到的镀层。

[0161] 作为铝系镀层,例如可举出铝镀层、由铝和硅、锌及镁中的至少1种构成的合金的镀层(例如,铝-硅镀层、铝-锌镀层、铝-硅-镁镀层等)。

[0162] 另外,基材金属板101A也能够应用具有将锌系镀层或铝系镀层与其他种类的镀层(例如,铁镀层、铁-磷镀层、镍镀层、钴镀层等)层叠而成的复层镀层的金属板。

[0163] 作为镀覆方法,没有特别限定,可为公知的电镀法、热浸镀法、蒸镀法、分散镀覆法、真空镀覆法等中的任一种方法。

[0164] [发电部12A]

[0165] 发电部12A具有发电层作为光电转换层121。具体而言,发电部12A例如具备:作为光电转换层121的发电层、在发电层的基板电极11侧设置的电子输送层122、及在发电层的透明电极13侧设置的空穴输送层123(参照图1)。电子输送层122及空穴输送层123是根据需

要设置的层。发电部12A也可具有上述以外的其他层、例如空穴注入层、电子注入层、绝缘层、防反射层等。

[0166] 发电层例如含有有机半导体。含有有机半导体的发电层不使用如蒸镀那样花费成本的方法，能够使用可在低温下成膜的方法(例如旋涂法等)来制作。

[0167] 作为有机半导体，例如可举出具有电子供给性的任意的p型有机半导体、具有电子接受性的任意的n型有机半导体。

[0168] 作为p型有机半导体，没有特别限定，但可举出P3HT(聚(3-己基噻吩-2,5-二基)、噻吩、亚苯基亚乙烯、亚噻吩基亚乙烯、咔唑、乙烯基咔唑、吡咯、异硫茚、庚二烯等有机化合物。作为有机半导体，也可举出在这些有机化合物中具有选自羟基、烷基、氨基、甲基、硝基及卤素基中的至少1种基团等的衍生物的聚合物。p型有机半导体可单独使用，也可组合二种以上使用。

[0169] 作为n型有机半导体，可举出PCBM([6,6]-苯基C61酪酸甲酯)、富勒烯衍生物、苝衍生物等。它们中，因为电子从p型有机半导体移动特别快，所以特别优选富勒烯衍生物。作为富勒烯衍生物，可举出富勒烯C60的衍生物、富勒烯C70的衍生物、富勒烯C80的衍生物等。n型有机半导体能够利用市售品。例如，作为P3HT/PCBM，能够使用Sigma-Aldrich公司制、Frontier Carbon公司制的制品等。

[0170] 电子输送层122含有电子输送材料。作为电子输送材料，例如可举出醋酸锌、乙酰丙酮锌(II)、异丙氧基化钛、氧基硫酸钛等。

[0171] 空穴输送层123含有空穴输送材料。作为空穴输送材料，例如可举出PEDOT/PSS、氧化钼、氧化镍、氧化钨等金属氧化物等。

[0172] 构成发电部12A的各层的膜厚没有特别限制，考虑性能和成本来决定即可。作为例子，发电层的膜厚优选为50～400nm，更优选为100～300nm。电子输送层122及空穴输送层123的膜厚优选为80～300nm，更优选为100～250nm。

[0173] [其他]

[0174] 对于太阳能电池模块的基板电极11、作为上部电极的透明电极13及密封层，为与在有机电子器件中说明过的基板电极11、透明电极13及密封层14同样的构成。因此，将说明省略。

[0175] [制造方法]

[0176] 太阳能电池模块2能够依据有机电子器件1的制造方法而制造。

[0177] 此外，为了制造在涂装金属板10A上连接多个电池结构体15(单电池)的太阳能电池模块，有以下的手法：1)在分别的涂装金属板10A上制造多个电池结构体15之后，将各自的电极接线的手法、1)在一个涂装金属板10A上形成多个电池结构体15并接线的手法等。例如，为了用连续工艺制作具有后者的构造的太阳能电池模块2，多采取在涂装金属板10A上依照基板电极11、发电部12A、透明电极13的顺序制膜成带状的方法。

[0178] 实施例

[0179] 以下，对作为本发明的一个例子的实施例进行说明。但是，实施例是例示本发明的，而非意图限定本发明。

[0180] <实施例A>

[0181] 制作表1～表3所示的试验编号1～57的透明电极，调查了透明电极的表面电阻值

(Ω/sq)及透光率(%)。

[0182] 试验编号1～22的透明电极通过以下的方法制造。准备玻璃基板。接着,准备导电性聚合物分散液。作为导电性聚合物分散液,使用PEDOT/PSS分散液(H.C.Starck公司的商品名ClevioS P HC V4)。分散液中的PEDOT/PSS的固体成分浓度为1.3质量%。此外,在PEDOT/PSS分散液中,根据需要添加DMSO(Aldrich公司制)和表面活性剂(表1～表3中标记为"SF":Aldrich公司制的商品名TritonX-100)。分散液的组成的详细情况示于表1。

[0183] 将所准备的导电性聚合物分散液用刮刀片法涂布在玻璃基板上而形成涂膜。之后,将涂膜在120℃干燥20分钟而制作透明电极。各透明电极的导电性聚合物层的厚度在130～600nm的范围内。

[0184] 在试验编号23～57中,在上述导电性聚合物分散液中以表2所示的添加量(将除了碳纤维以外的导电性聚合物分散液的成分设为100时的比例[质量%])添加了碳纤维(表1～表3中标记为"CF")。此外,所使用的碳纤维如下,分散液的组成的详细情况示于表2～表3。

[0185] • 试验编号23～42:日本Graphite Fiber株式会社制的商品名GRANOC CHOPPED FIBER(直径=11μm、长度=3mm)

[0186] • 试验编号43～57:日本Graphite Fiber株式会社制的商品名GRANOC MILLED FIBER(直径=11μm、长度=6mm)

[0187] 将含有碳纤维的导电性聚合物分散液通过滴落流延法涂布在玻璃基板上来形成分散液的涂膜。之后,将分散液的涂膜在120℃干燥20分钟而制作透明电极。通过SEM观察试验编号23～57的透明电极的截面,结果碳纤维的一部分埋入导电性聚合物层(PEDOT/PSS膜),剩余部分从导电性聚合物层露出。

[0188] 此外,对于制作的透明电极的导电性聚合物层的厚度,依照前述的方法测定时,结果如表1～表3所示。另外,对于透明电极的碳纤维(CF),依照前述的方法测定时,结果碳纤维(CF)的面积率如表1～表3所示。

[0189] [碳纤维含量测定]

[0190] 使用以下的方法求出制作的透明电极中的碳纤维(CF)的含量(质量%)。首先,使用后述的方法测定透明电极的透光率。从透光率算出碳纤维的质量,另外,根据从测定的导电性聚合物层的厚度计算的导电性聚合物层的质量,求出透明电极中的碳纤维的含量(质量%)。将测定结果示于表1～表3。

[0191] [表面电阻值测定试验]

[0192] 对各试验编号的透明电极,通过以下的方法求出表面电阻(Ω/sq)。具体而言,使用三菱化学Analytech株式会社制LORESTA-GP MCP-T601型,且通过4端子4探针法来测定表面电阻值。

[0193] [透光率测定试验]

[0194] 使用Agilent Technologies公司制的分光光度计(商品名Varian Cary4000)对各试验编号的透明电极测定透光率(%)。

[0195] 对于各试验的详细情况,在表1～表3中以一览表的形式示出。此外,在导电性聚合物分散液或含碳纤维(CF)的导电性聚合物分散液的组成及导电性聚合物层的厚度相同的试验编号之间(例如试验编号1与2、试验编号23与24),表面电阻值及透光率不同起因于批

次差。

[0196]

表1

试验编号	导电性聚合物分散液的组成（质量%）				透明电极							表面电阻值（Ω/sq）	透光率（%）	备注
					导电性聚合物层厚度（nm）	CF								
	PEDOT/PSS分散液	DMSO	SF	CF		直径（μm）	直径比率（倍）	长度（mm）	含量（质量%）	面积率（%）				
1	94.5	5	0.5	0	81	--	--	--	--	--		206	90.7	比较例
2	94.5	5	0.5	0	81	--	--	--	--	--		193	90.3	比较例
3	94.5	5	0.5	0	163	--	--	--	--	--		153	89.2	比较例
4	94.5	5	0.5	0	163	--	--	--	--	--		129	89.4	比较例
5	94.5	5	0.5	0	27	--	--	--	--	--		598	99.8	比较例
6	94.5	5	0.5	0	27	--	--	--	--	--		670	97.9	比较例
7	94.5	5	0.5	0	135	--	--	--	--	--		1308	98.7	比较例
8	94.5	5	0.5	0	135	--	--	--	--	--		783	97.3	比较例
9	94.5	5	0.5	0	379	--	--	--	--	--		257	97.3	比较例
10	94.5	5	0.5	0	379	--	--	--	--	--		410	94.1	比较例
11	94.5	5	0.5	0	16	--	--	--	--	--		1899	100.0	比较例
12	94.5	5	0.5	0	16	--	--	--	--	--		2646	99.3	比较例
13	94.5	5	0.5	0	81	--	--	--	--	--		963	98.9	比较例
14	94.5	5	0.5	0	81	--	--	--	--	--		1290	99.0	比较例
15	94.5	5	0.5	0	228	--	--	--	--	--		1049	100.0	比较例
16	94.5	5	0.5	0	228	--	--	--	--	--		721	98.3	比较例
17	94.5	5	0.5	0	41	--	--	--	--	--		269	95.5	比较例
18	94.5	5	0.5	0	41	--	--	--	--	--		337	92.3	比较例
19	94.5	5	0.5	0	203	--	--	--	--	--		166	86.7	比较例
20	94.5	5	0.5	0	203	--	--	--	--	--		179	85.0	比较例
21	94.5	5	0.5	0	569	--	--	--	--	--		103	83.7	比较例
22	94.5	5	0.5	0	569	--	--	--	--	--		101	82.6	比较例

[0197]

表2

试验编号	含CF导电性聚合物分散液的组成（质量%）				透明电极						表面电阻值（Ω/sq）	透光率（%）	备注
	PEDOT/PSS分散液	DMSO	SF	CF	导电性聚合物层厚度（nm）	CF							
						直径（μm）	直径比率（倍）	长度（mm）	含量（质量%）	面积率（%）			
23	94.5	5	0.5	2	130	11	84.6	3	96.1	62	85	91.8	实施例
24	94.5	5	0.5	2	130	11	84.6	3	96.1	62	59	77.6	实施例
25	94.5	5	0.5	1.5	200	11	55.0	3	92.3	69	23	89.9	实施例
26	94.5	5	0.5	1.5	200	11	55.0	3	92.3	69	59	81.1	实施例
27	94.5	5	0.5	2	200	11	55.0	3	94.1	62	74	81.6	实施例
28	94.5	5	0.5	2	200	11	55.0	3	94.1	62	19	81.6	实施例
29	94.5	5	0.5	2.5	200	11	55.0	3	95.3	58	20	79.0	实施例
30	94.5	5	0.5	2.5	200	11	55.0	3	95.3	58	12	80.7	实施例
31	94.5	5	0.5	1.7	300	11	36.7	3	90.1	65	12	76.4	实施例
32	94.5	5	0.5	1.7	300	11	36.7	3	90.1	65	12	75.6	实施例
33	94.5	5	0.5	2.2	300	11	36.7	3	91.5	60	12	81.1	实施例
34	94.5	5	0.5	2.2	300	11	36.7	3	92.2	60	15	70.5	实施例
35	94.5	5	0.5	1.5	400	11	27.5	3	85.8	69	23	79.2	实施例
36	94.5	5	0.5	1.5	400	11	27.5	3	85.8	69	21	79.8	实施例
37	94.5	5	0.5	2	400	11	27.5	3	88.9	62	10	74.8	实施例
38	94.5	5	0.5	2	400	11	27.5	3	88.9	62	11	77.7	实施例
39	94.5	5	0.5	1	600	11	18.3	3	72.8	80	14	77.5	实施例
40	94.5	5	0.5	1	600	11	18.3	3	72.8	80	17	79.2	实施例
41	94.5	5	0.5	1.5	600	11	18.3	3	80.0	69	12	77.3	实施例
42	94.5	5	0.5	1.5	600	11	18.3	3	80.0	69	12	76.7	实施例

[0198]

表3

试验编号	含CF导电性聚合物分散液的组成（质量%）				透明电极							表面电阻值（Ω/sq）	透光率（%）	备注
	PEDOT/PSS分散液	DMSO	SF	CF	导电性聚合物层厚度（nm）	CF								
						直径（μm）	直径比率（倍）	长度（mm）	含量（质量%）	面积率（%）				
43	94.5	5	0.5	1.1	300	11	36.7	6	98.3	77		11	82.6	实施例
44	94.5	5	0.5	1.7	300	11	36.7	6	98.9	65		27	77.3	实施例
45	94.5	5	0.5	2.3	300	11	36.7	6	99.2	59		9	66.8	实施例
46	94.5	5	0.5	2.4	300	11	36.7	6	99.2	59		8	71.7	实施例
47	94.5	5	0.5	2.6	300	11	36.7	6	99.3	58		11	67.5	实施例
48	94.5	5	0.5	1.1	400	11	27.5	6	97.8	77		13	82.6	实施例
49	94.5	5	0.5	1.2	400	11	27.5	6	98.0	75		20	77.3	实施例
50	94.5	5	0.5	1.5	400	11	27.5	6	98.4	69		11	66.8	实施例
51	94.5	5	0.5	1.7	400	11	27.5	6	98.6	65		13	71.7	实施例
52	94.5	5	0.5	2.2	400	11	27.5	6	98.9	60		7	67.5	实施例
53	94.5	5	0.5	2.3	400	11	27.5	6	98.9	59		8	79.8	实施例
54	94.5	5	0.5	1.1	600	11	18.3	6	96.7	77		19	81.9	实施例
55	94.5	5	0.5	1.1	600	11	18.3	6	96.7	77		13	76.6	实施例
56	94.5	5	0.5	1.5	600	11	18.3	6	97.6	69		8	73.2	实施例
57	94.5	5	0.5	1.7	600	11	18.3	6	97.8	65		7	74.6	实施例

[0199] [试验结果]

[0200] 如表1～表3中示出试验结果那样，将具有大于导电性聚合物层厚度的直径的多根

碳纤维的一部分埋入导电性聚合物层的试验编号23～57的透明电极的表面电阻低至100Ω/sq以下。另外，试验编号23～57的透明电极的透光率为65％以上。另一方面，不具有碳纤维的试验编号1～22的透明电极的表面电阻大于100Ω/sq。

[0201] 此外，如试验编号11、12、21、22的透明电极的表面电阻值(101～2646Ω/sq)所示，碳纤维的直径相对于导电性聚合物层的厚度的比率小于2倍时，碳纤维在导电性聚合物层中成为难以重叠的状态，导电性聚合物层单体的表面电阻值成为支配因素，透明电极的表面电阻值有时大于100Ω/sq。因此，碳纤维的直径相对于导电性聚合物层的厚度的比率优选设为2倍以上。

[0202] 另外，如试验编号21、22的透明电极的表面电阻值(101～103Ω/sq)所示，碳纤维的直径小于2μm时，碳纤维在厚的导电性聚合物层中成为难以重叠的状况，导电性聚合物层单体的表面电阻值成为支配因素，透明电极的表面电阻值有时大于100Ω/sq。因此，碳纤维的直径优选设为2μm以上。

[0203] 另外，如试验编号11、12的透明电极的表面电阻值(1899～2646Ω/sq)所示，导电性聚合物层的厚度小于5nm时，将碳纤维彼此连接的导电性聚合物量较少，为碳纤维之间的网络难以形成的状况，导电性聚合物层单体的表面电阻值成为支配因素，透明电极的表面电阻值有时大于100Ω/sq。因此，导电性聚合物层的厚度优选设为5nm以上。

[0204] 另外，如试验编号21、22的透明电极的表面电阻值(101～103Ω/sq)所示，碳纤维的长度小于0.050mm时碳纤维较短，为碳纤维之间的网络难以形成的状况，导电性聚合物层单体的表面电阻值成为支配因素，透明电极的表面电阻值有时大于100Ω/sq。因此，碳纤维的长度优选设为0.050mm以上。

[0205] 另外，如试验编号21、22的透明电极的表面电阻值(101～103Ω/sq)所示，碳纤维的面积率小于40％时，碳纤维较少，为碳纤维之间的网络难以形成的状况，导电性聚合物层单体的表面电阻值成为支配因素，透明电极的表面电阻值有时大于100Ω/sq。因此，碳纤维的面积率优选设为40％以上。

[0206] 〈实施例B〉

[0207] 在实施例B中，制作了以下所示的有机薄膜太阳能电池(OPV)。

[0208] •实施例B1的OPV：作为上部电极，具有由碳纤维(CF)及PEDOT/PSS膜构成的透明电极(以下也简记为“PEDOT/PSS+CF膜”)的OPV

[0209] •比较例的OPV：用PEDOT/PSS膜(以下也简记为“PEDOT/PSS+CF膜”)置换实施例B1的OPV的上部电极而得到的OPV

[0210] 表4中示出在实施例B1及比较例的OPV的各层所使用的材料，表5中示出用旋涂来制膜的层的制膜条件，图5中示出制作的太阳能电池(OPV)的各尺寸(单位：mm)。制作的OPV的发电区域如图5所见到的为4×25mm(面积1cm^2)。蒸镀法以外的制膜时的加热在任何情况下均是在加热板上进行。

[0211] 但是，比较例的OPV的上部电极(透明电极)用制膜溶液[含有碳纤维的导电性聚合物分散液]中不含碳纤维。

[0212] 另外，在实施例B及比较例的OPV中使用的基板是在镀锌钢板的单面具有1层由透明涂膜构成的涂装层的绝缘平滑PCM(绝缘平滑涂装金属板)，是涂装层的表面的算术平均粗糙度Ra的值为12nm、透明涂装层的橡胶状弹性区域的动态储存弹性模量的最小值为1.2

×10^7Pa、涂膜层的总膜厚为15μm、施加电压100V时的漏电流值为55×10^{-7}A/cm^2的涂装金属板。

[0213] 表4

[0214]

制作的层	省略记号	构成材料
上部电极（透明电极）用制膜溶液（PEDOT/PSS+CF膜用制膜溶液）	PEDOT/PSS	聚（3,4-亚乙基二氧基噻吩）/聚苯乙烯磺酸酯
	Triton	Triton-X100
	DMSO	二甲基亚砜
	CF	碳纤维
空穴输送层用制膜溶液（PEDOT/PSS膜用制膜溶液）	PEDOT/PSS	聚（3,4-亚乙基二氧基噻吩）/聚苯乙烯磺酸酯
	Triton	Triton-X100
发电层用制膜溶液（P3HT/PCBM膜用制膜溶液）	P3HT	聚（3-己基噻吩-2,5-二基）
	PCBM	[6,6]-苯基C61酪酸甲酯
	CB	氯苯
电子输送层用前体溶液（ZnO膜用前体溶液）	$Zn(acea)_2$	醋酸锌
	AA	乙酰丙酮
	MEA	单乙醇胺
基板电极用制膜溶液（PEDOT/PSS膜用制膜溶液）	PEDOT/PSS	聚（3,4-亚乙基二氧基噻吩）/聚苯乙烯磺酸酯
	Triton	Triton-X100
	DMSO	二甲基亚砜
基板用绝缘平滑PCM	-	聚酯系涂料、三聚氰胺树脂等
	GI	镀锌钢板

[0215] 表5

[0216]

以旋涂制作的层	旋转速度 /rpm	旋转时间 /s
基板电极（PEDOT/PSS膜）	300	60
电子输送层（ZnO膜）	2000	60
发电层（P3HT/PCBM膜）	700	60
空穴输送层（PEDOT/：PSS膜）	6000	60

[0217] 如下制作了各OPV。

[0218] 将绝缘平滑PCM切断而制作38×38mm的基板，用蒸馏水及2-丙醇洗净后，使用旋涂机将基板电极用制膜溶液(PEDOT/PSS分散液)涂布(干燥后的预计膜厚为1μm)在涂装面上而形成基板电极。

[0219] 接着，在基板电极上用旋涂法制膜以下的层，制作了发电部。

[0220] •电子输送层(ZnO膜)：将电子输送层用前体溶液在50℃搅拌30分钟后制膜，在100℃加热1小时(干燥膜厚为60μm)。

[0221] •发电层(P3HT/PCBM膜)：将发电层用制膜溶液在50℃搅拌6小时后制膜，自然干燥30分钟(干燥膜厚为200μm)。

[0222] •空穴输送层(PEDOT/PSS膜)：将空穴输送层用制膜溶液在常温下搅拌6小时后制膜(不需要干燥工序)(干燥膜厚为110μm)。

[0223] 接着，使用上部电极(透明电极)用制膜溶液(含有碳纤维的导电性聚合物分散液)形成透明电极。具体而言，为实施例B1的OPV时，在发电部(其空穴输送层)上，通过滴落流延法形成与实施例A的试验编号43的透明电极相同的电极作为上部电极。另一方面，为比较例的OPV时，在发电部(其空穴输送层)上，使用真空蒸镀方法形成由碳膜所构成的碳单层电极作为上部电极。

[0224] 将制作的OPV串联连接至I-V测定装置(株式会社SYSTEMHOUSESUNRISE制W32-6244SOL3X)，在电压-1.0V～1.0V的范围扫描测定电流值。光源使用太阳模拟器(三永电机制作所制XES-155S1)，且使用AM1.5G-100mW/cm^2的模拟太阳光。然后，从上部电极侧照射模拟太阳光，得到I-V曲线。

[0225] 此外，图6中示出I-V曲线的示意图。从该I-V曲线能够得到以下的参数。

[0226] •短路光电流密度Jsc：电压为0时的光电流密度(A/cm^2)

[0227] •开放光电压Voc：电流为0时的光电压(V)

[0228] •填充因子FF：P/(Jsc×Voc)

[0229] •能量转换效率PCE(%)＝P/E×100(此处的P为OPV的最大电输出功率(W/cm^2)。)

[0230] 对于制作的OPV，将参数示于表6中。

[0231] 表6

[0232]

		实施例B1	比较例
层构成	上部电极	PEDOT/PSS+CF 膜	碳膜（C膜）
	空穴输送层	PEDOT/PSS 膜	PEDOT/PSS 膜
	发电层	P3HT/PCBM 膜	P3HT/PCBM 膜
	电子输送层	ZnO 膜	ZnO 膜
	基板电极	PEDOT/PSS 膜	PEDOT/PSS 膜
	基板	绝缘平滑 PCM (1涂层透明GI)	绝缘平滑 PCM (1涂层透明GI)
评价结果	Jsc ($mAcm^{-2}$)	0.27	0.04
	Voc(V)	0.03	0.07
	FF	0.25	0.26
	PCE (%)	0.002	0.0008

[0233] 由上述可知，实施例B1的OPV与比较例的OPV相比，填充因子FF及能量转换效率PCE提高。

[0234] 由此得知，通过实施例的透明电极，OPV的发电能力提升。

[0235] 以上，说明了作为本发明的一个例子的实施方式及实施例。但是，上述的实施方式及实施例只不过是用以实施本发明的例示。因此，本发明不被上述的实施方式及实施例限定，在不脱离其宗旨的范围内，能够将上述的实施方式及实施例适当地变更而实施。

[0236] 此外，日本专利申请第2014-078063号的公开、及日本专利申请第2014-208285号的公开的全部通过参照被引用到本说明书中。

[0237] 关于本说明书中记载的全部文献、专利申请以及技术标准，各个文献、专利申请以及技术标准通过参照引用，与具体并且分别记载的情况同等程度地通过参考引用到本说明书中。

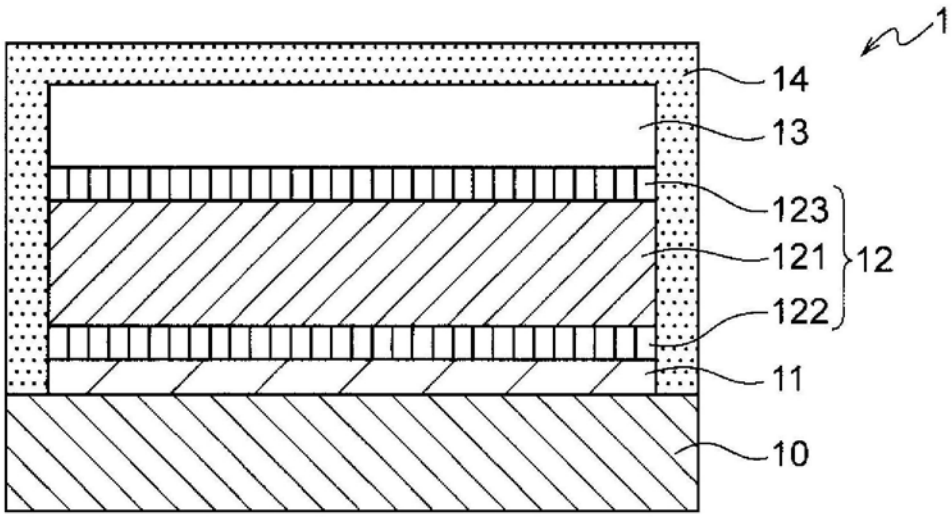


图1

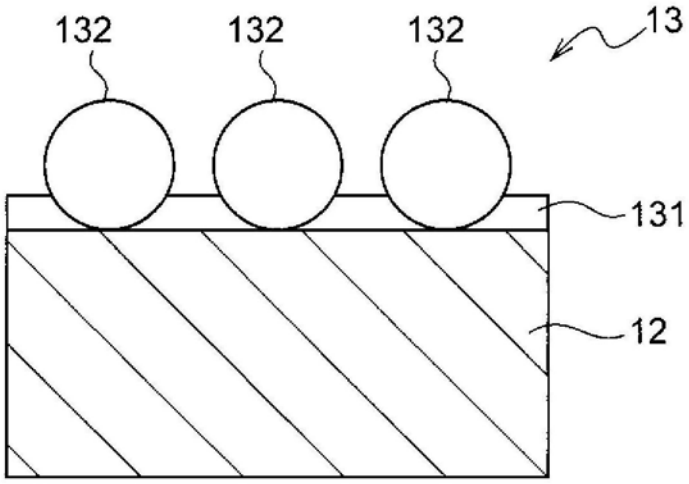


图2

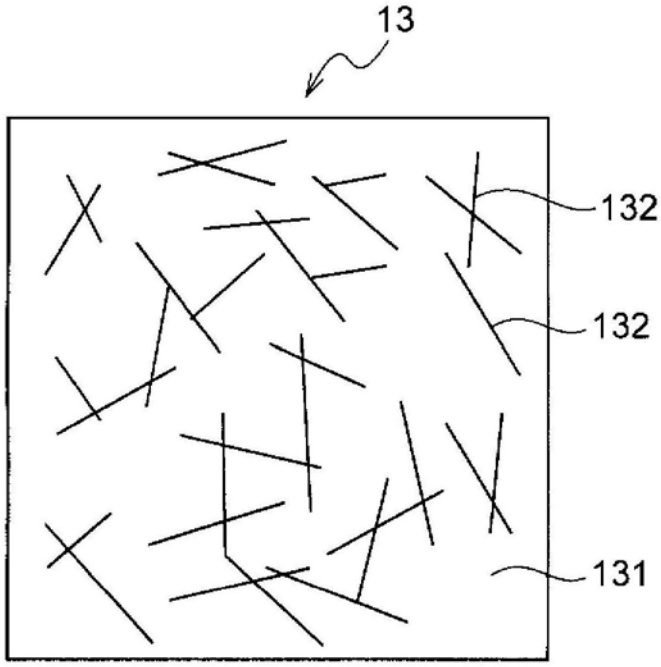

13
132
132
131

图3

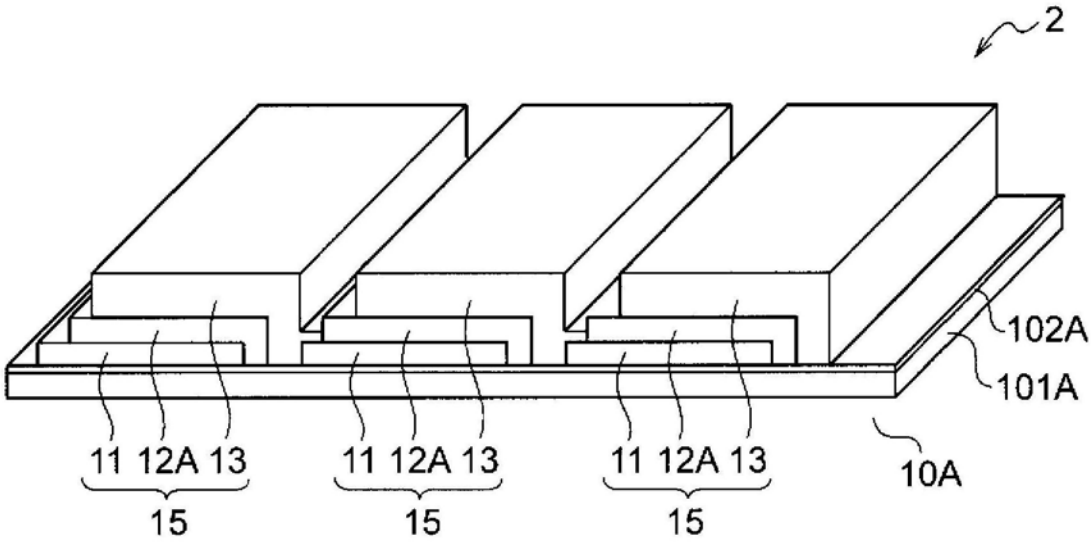

2
102A
101A
11 12A 13
11 12A 13
11 12A 13
10A
15
15
15

图4

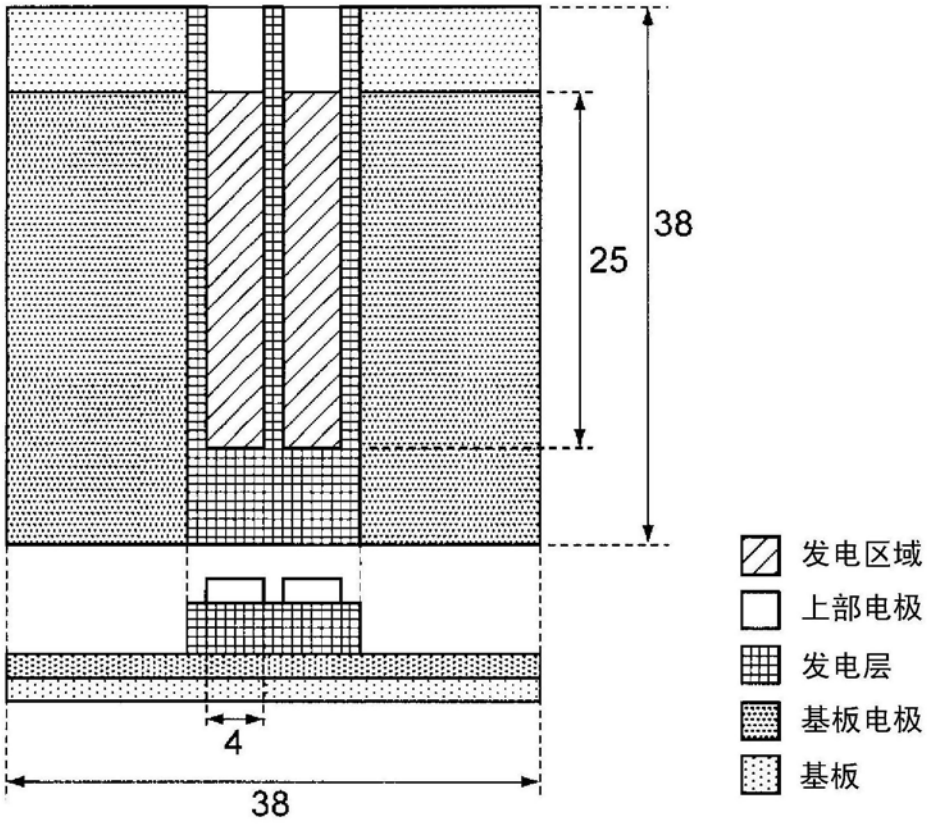


图5

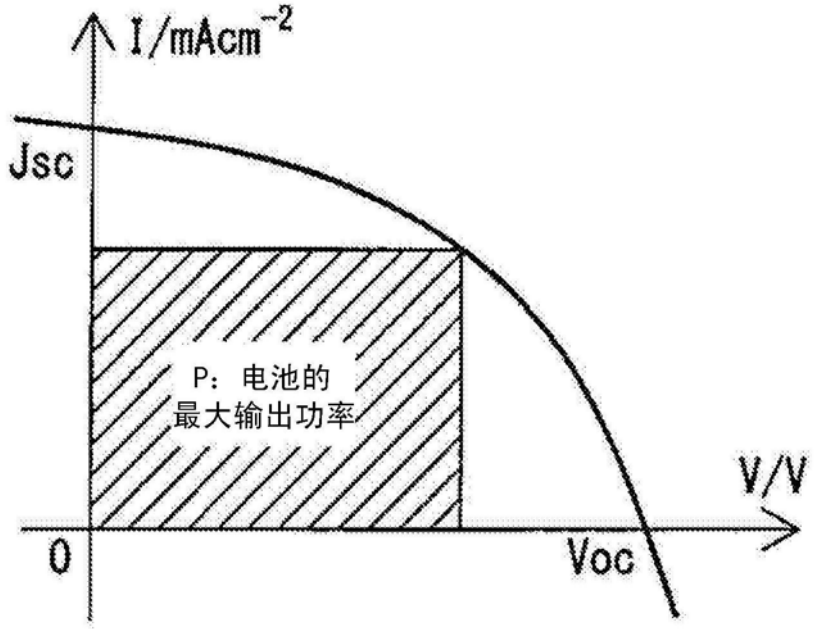


图6