



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115349179 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 15

(21) 申请号 202180018129.3

(22) 申请日 2021.03.12

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.08.31

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2021/009945 2021.03.12

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02022/190336 JA 2022.09.15

(71) 申请人 株式会社东芝  
地址 日本东京都  
申请人 东芝能源系统株式会社

(72) 发明人 内藤胜之 信田直美 五反田武志  
齐田穰

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

专利代理师 吴宗颐

(51) Int.Cl.  
H01L 31/0224 (2006.01)

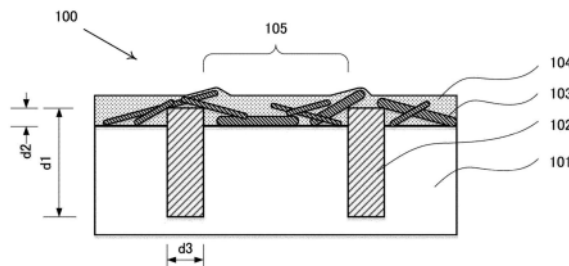
权利要求书2页 说明书13页 附图4页

## (54) 发明名称

透明电极及其制造方法、以及使用透明电极的电子器件

## (57) 摘要

[课题]实施方式提供高稳定性、低薄层电阻、高透光性的透明电极及其制作方法、以及使用该透明电极的电子器件。[解决手段]一种透明电极(100),其具备包括透明基材(101)、金属网格(102)、金属纳米线(103)和中性聚噻吩混合物(104)的结构。所述金属网格(102)具有埋设入所述透明基材(101)的埋设部和从所述透明基材(101)突出的突出部,所述金属纳米线(103)和所述中性聚噻吩混合物(104)以与所述透明基材(101)或所述突出部接触的方式配置。



1. 透明电极,其具备包括:  
透明基材、  
金属网格、  
金属纳米线、和  
中性聚噻吩混合物  
的结构,  
所述金属网格具有埋设入所述透明基材的埋设部和从所述透明基材突出的突出部,  
所述金属纳米线和所述中性聚噻吩混合物以与所述透明基材或所述金属网格的所述突出部接触的方式配置。
2. 权利要求1所述的透明电极,其特征在于,所述金属网格的厚度为5~50 $\mu\text{m}$ 。
3. 权利要求1或2所述的透明电极,其中,所述突出部的高度为1 $\mu\text{m}$ 以下。
4. 权利要求1~3任一项所述的透明电极,其中,所述金属网格的线宽为10~100 $\mu\text{m}$ 。
5. 权利要求1~4任一项所述的透明电极,其中,所述中性聚噻吩混合物为中性聚噻吩和掺杂剂的混合物,所述中性聚噻吩混合物的浓度为1质量%的水中分散液时的pH为5~7。
6. 权利要求1~5任一项所述的透明电极,其中,所述中性聚噻吩为聚(3,4-乙烯二氧噻吩)。
7. 权利要求1~6任一项所述的透明电极,其中,所述透明电极的薄层电阻为0.01~1  $\Omega/\square$ 。
8. 权利要求1~7任一项所述的透明电极,其满足以下关系:  
[所述金属网格的薄层电阻] < [由所述金属纳米线形成的膜的薄层电阻] < [由所述中性聚噻吩混合物形成的膜的薄层电阻]。
9. 权利要求1~8任一项所述的透明电极,其中,以所述透明电极的表面积为基准的、所述透明基材的露出部表面的面积比即开口率为90~99%。
10. 权利要求1~9任一项所述的透明电极,其中,所述透明基材的露出部表面的平均表面粗糙度为10nm以下。
11. 权利要求1~10任一项所述的透明电极,其中,在所述金属网格的突出部的表面、所述金属纳米线的表面或所述层叠结构的表面还具备石墨烯层。
12. 透明电极的制作方法,其包括以下工序:
  - (A) 准备临时支持体的工序,
  - (B) 在所述临时支持体上配置金属网格的工序,
  - (C) 将所述金属网格的一部分埋设入所述透明基材的工序,
  - (D) 将所述透明基材与所述临时支持体剥离,以所述金属网格的剩余的一部分形成从所述透明基材的表面突出的突出部的方式将所述金属网格配置于所述透明基材的工序,
  - (E) 将金属纳米线以与所述金属网格的突出部接触的方式配置的工序,以及
  - (F) 将中性聚噻吩混合物以与所述金属网格的突出部接触的方式配置的工序。
13. 权利要求12所述的制作方法,其中,所述工序(B)通过在所述临时支持体上贴附金属箔,通过光刻法对所述金属箔进行图案化来进行。
14. 权利要求12~13任一项所述的制作方法,其在工序(B)之后,还包括将所述金属网格的突出部的表面的氧化物去除的工序。

15. 权利要求12~14任一项所述的制作方法,其在工序(D)之后,还包括对所述金属网格突出部进行疏水化处理,在所述透明基材的露出部表面制作亲水性聚合物膜的工序。

16. 权利要求12~15任一项所述的制作方法,其还包括形成石墨烯层的工序。

17. 电子器件,其具备权利要求1~11任一项所述的透明电极。

18. 权利要求17所述的电子器件,其具备:所述透明电极、光电转换层和对电极。

19. 权利要求17或18所述的电子器件,其中,所述光电转换层包含卤素离子。

20. 权利要求17~19任一项所述的电子器件,其具备所述透明电极作为四端子串联太阳能电池的透明电极。

## 透明电极及其制造方法、以及使用透明电极的电子器件

### 技术领域

[0001] 本发明的实施方式涉及透明电极、其制作方法以及电子器件。

### 背景技术

[0002] 近年来,能量消耗量不断增加,作为应对全球变暖的对策,对替代传统化石能源的替代能源的需求日益俱增。太阳能电池作为这样的替代能源的来源备受瞩目,其开发正在进行中。虽然研究了太阳能电池在各种用途中的应用,但为了应对各种各样的安装场所,太阳能电池的柔性化和耐久性尤为重要。最基本的单晶硅系太阳能电池的成本高且难以柔性化,目前备受瞩目的有机太阳能电池和有机无机混合太阳能电池在耐久性方面尚存改善余地。

[0003] 除了这样的太阳能电池以外,对有机EL元件、光学传感器等光电转换元件,以柔性化和耐久性改良为目的进行了研究。在这样的元件中,作为透明阳电极,一般使用氧化铟锡(以下称为ITO)的膜。ITO膜通常通过溅射法等形成。为了得到具有高导电性的ITO膜,需要高温下的溅射和/或溅射后的高温退火,ITO膜往往不能应用于包含有机材料的基材等。另外,ITO膜的薄层电阻为 $10\ \Omega/\square$ 左右,通常需要细条状的划线来制作大面积的太阳能电池,以获得更高的导电性。

现有技术文献

专利文献

[0004] 专利文献1:日本专利第6142870号

### 发明内容

发明要解决的课题

[0005] 本实施方式鉴于上述这样的课题,提供一种透明电极及其制作方法和使用上述透明电极的电子器件,该透明电极能够实现稳定、极低的薄层电阻、高透光性且不需要精细划线的太阳能电池和大面积的照明等。

解决课题的手段

[0006] 实施方式的透明电极的特征在于,具备包括

透明基材、

金属网格(metal grid)、

金属纳米线、和

中性聚噻吩混合物

的结构,

所述金属网格具有埋设入所述透明基材的埋设部和从所述透明基材突出的突出部,

所述金属纳米线和所述中性聚噻吩混合物以与所述透明基材或所述金属网格的所述突出部接触的方式配置。

- [0007] 另外,实施方式的透明电极的制作方法的特征在于,包括以下工序:
- (A) 准备临时支持体的工序,
  - (B) 在所述临时支持体上配置金属网格的工序,
  - (C) 将所述金属网格的一部分埋设入所述透明基材的工序,
  - (D) 将所述透明基材与所述临时支持体剥离,以所述金属网格的剩余的一部分形成从所述透明基材的表面突出的突出部的方式将所述金属网格配置于所述透明基材的工序,
  - (E) 将金属纳米线以与所述金属网格的突出部接触的方式配置的工序,以及
  - (F) 将中性聚噻吩混合物以与所述金属网格的突出部接触的方式配置的工序。
- [0008] 另外,实施方式的电子器件的特征在于,具备上述透明电极。

### 附图说明

- [0009] 图1是表示实施方式的透明电极的结构的概念图。  
图2是表示实施方式的透明电极的制造方法的概念图。  
图3是表示实施方式的光电转换元件(太阳能电池单元)的结构的概念图。  
图4是表示实施方式的光电转换元件(有机EL元件)的结构的概念图。  
图5是表示实施例1的透明电极的结构的概念图。  
图6是表示实施例5的光电转换元件(太阳能电池单元)的结构的概念图。  
图7是表示实施例8的光电转换元件(太阳能电池单元)的结构的概念图。

### 具体实施方式

- [0010] 以下,参照附图详细说明实施方式。
- [0011] [实施方式1]
- 首先,使用图1,说明第1实施方式的透明电极的构成。图1是本实施方式的透明电极100的构成概略图。
- [0012] 该透明电极100具备包括:
- 透明基材101、
  - 金属网格102、
  - 金属纳米线103、和
  - 中性聚噻吩混合物104
- 的结构。
- [0013] 作为透明基材101的材料,可以使用各种树脂材料。其中,可举出:环氧树脂、丙烯酸系树脂、有机硅树脂等固化性树脂材料、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)这样的热塑性树脂材料。特别是从制造的观点考虑,优选通过使流动性高的单体或低聚物固化而形成的材料。
- [0014] 透明基材的厚度没有特别限定,例如为50~150 $\mu\text{m}$ 。另外,透明基材单体在550nm下的全光线透射率优选为85%以上。
- [0015] 实施方式的透明电极具备金属网格102。该金属网格的厚度d1优选为5~50 $\mu\text{m}$ ,更优选为15~30 $\mu\text{m}$ 。并且,该金属网格102形成埋设入透明基材101的埋设部和从透明基材表

面突出的突出部。突出部的高度 $d_2$ 大于 $0\mu\text{m}$ ，优选为 $1\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $0.1\sim 0.7\mu\text{m}$ ，进一步优选为 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 。通过将金属网格的一部分埋入透明电极，能够提高金属网格的导电性。另外，金属网格的突出易于与银纳米线的电接触、在制造元件时易于与贴合的其他层的电接触。

[0016] 金属网格的突出部的高度可以通过使用原子力显微镜 (AFM) 或者对于更大的面积使用接触式段差测量仪扫描表面来测量。在实施方式中，突出部的高度采用随机选取的5个点处的测定结果的平均值。

[0017] 当金属网格102的厚度 $d_1$ 为 $5\mu\text{m}$ 以上时，能够使金属网格布线的电阻极小。另外，容易进行金属箔的处理。当厚度 $d_1$ 小于 $5\mu\text{m}$ 时，则可能需要背膜来处理，导致成本升高。另一方面，当厚度 $d_1$ 为 $50\mu\text{m}$ 以下时，能够得到充分的电导率，同时抑制成本，也容易进行图案化。当金属网格的突出部的高度 $d_2$ 为 $1\mu\text{m}$ 以下时，小的 $d_2$ 容易防止使用该透明电极制作元件时的短路。

[0018] 另外，金属网格的线宽 $d_3$ 可根据目的来调整，优选为 $10\sim 100\mu\text{m}$ ，更优选为 $20\sim 50\mu\text{m}$ 。通过使金属网格的线宽为 $10\mu\text{m}$ 以上，能够减小透明电极的薄层电阻。另外，通过使线宽为 $100\mu\text{m}$ 以下，能够提高透明电极的透光率。予以说明， $d_1$ 、 $d_2$ 和 $d_3$ 分别为平均值。金属网格的线宽可通过扫描型电子显微镜 (SEM) 测量。在实施方式中，金属网格的线宽采用随机选取的5个点处的测定值的平均值。

[0019] 在本实施方式的透明电极中，上述金属网格优选包含铜、铝、银、金、钨、或它们的合金，更优选包含电阻较低的铜或铝。另外，优选使用这些金属的金属箔作为原料，因为容易制造金属网格。

[0020] 未配置金属网格的部分形成有透明基材露出的露出部105。

[0021] 实施方式的透明电极具备金属纳米线。该金属纳米线以与透明基材的露出部表面或金属网格的突出部接触的方式配置。

[0022] 在本实施方式中，金属纳米线所包含的金属没有特别限定，但从导电性等的观点考虑，优选包含选自银、银合金、铜、和铜合金中的金属的纳米线，特别优选包含银合金的纳米线。

[0023] 多个金属纳米线彼此部分接触或熔合，形成网眼状或格子状等的网状结构。这样形成了多个导电性路径，形成整体相连的导电簇(逾渗导电理论)。为了提高这样的导电簇的导电性，优选纳米线的密度高。另一方面，为了得到需要透明性和柔软性的元件中使用的电极，纳米线的密度优选为一定以下。具体而言，实施方式中的纳米线的涂设量一般为 $0.05\sim 50\text{g}/\text{m}^2$ ，优选为 $0.1\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ ，更优选为 $0.15\sim 1\text{g}/\text{m}^2$ 。当金属纳米线的密度在该范围内时，得到的导电性膜能够兼顾充分的透明性、柔软性和导电性。

[0024] 在本实施方式中，金属纳米线通常由直径 $10\sim 500\text{nm}$ 、长度 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ 的金属纳米线构成。一般而言，容易形成导电簇的是更长的纳米线，导电性大的是直径更大的纳米线。由于这样使用纳米线形成网络状结构，因此含有纳米线的导电性膜虽然金属量少，但整体上表现出高导电性。

[0025] 当纳米线的直径过小时，存在纳米线本身的电阻变大的倾向，另一方面，当直径过大时，则光散射等可能增大、透明性可能降低，因此需要注意。为了避免这样的问题，纳米线的直径优选为 $10\sim 500\text{nm}$ ，更优选为 $20\sim 150\text{nm}$ ，特别优选为 $30\sim 120\text{nm}$ 。

[0026] 当纳米线的长度过短时,存在未形成充分的导电簇且电阻变高的倾向,当纳米线的长度过长时,存在制造电极等时在溶剂中的分散不稳定的倾向,因此需要注意。为了避免这样的问题,纳米线的长度优选为 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ ,更优选为 $1\sim 40\mu\text{m}$ ,特别优选为 $5\sim 30\mu\text{m}$ 。予以说明,金属纳米线的直径和长度例如可以通过分析由扫描型电子显微镜(SEM)得到的SEM图像来测定。在实施方式中,纳米线的直径和长度采用随机选取的5根纳米线的测定值的平均值。

[0027] 实施方式的透明电极具备中性聚噻吩混合物。该中性聚噻吩混合物以与透明基材的露出部表面或金属网格的突出部接触的方式配置。

[0028] 聚噻吩为聚噻吩或其衍生物的聚合物,具有良好的导电性,因此被用于各种电子器件。在实施方式中,使用这些聚噻吩中的中性聚噻吩。就聚噻吩而言,通过掺杂而产生导电性。一般而言,在制作元件时,在制作含有聚噻吩的透明导电膜时,准备将聚噻吩和作为掺杂剂的聚苯乙烯磺酸等分散在水中,使用少量的二甲基亚砷作为添加剂来制备组合物,将该组合物加热成膜,制作透明导电膜。但是,这种情况下使用的组合物一般是酸性的,这样的组合物容易腐蚀金属网格和金属纳米线。已知有各种中性聚噻吩混合物,例如,使用聚磺酸多胺盐等用于掺杂剂,可以根据目的使用其中的任何一种。在实施方式中,其中,优选制成浓度为1质量%的水中分散液时的pH为 $5\sim 7$ 。作为这样的中性聚噻吩混合物,例如,优选使用聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)与聚苯乙烯磺酸的胍盐的混合物。

[0029] 实施方式中的中性聚噻吩混合物的涂设量一般为 $0.01\sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ ,优选为 $0.02\sim 0.3\text{g}/\text{m}^2$ ,更优选为 $0.05\sim 0.2\text{g}/\text{m}^2$ 。当中性聚噻吩混合物的涂设量在该范围内时,得到的导电性膜能够兼顾充分的透明性、柔软性和导电性。

[0030] 在实施方式的透明电极中,金属纳米线和中性聚噻吩混合物均与金属网格的突出部接触。金属网格表面通常形成有氧化物,氧化物的存在增加了与金属纳米线的接触电阻。因此优选在与金属纳米线接触之前去除氧化物以使金属表面露出并与金属纳米线接触。即,优选具有金属网格的金属表面与金属纳米线接触的结构。中性聚噻吩的分子的一部分渗透到金属纳米线的粒子间,形成金属纳米线 with 中性聚噻吩混合物相互混合的混合层,使该混合层具有较高的导电性,其结果,透明电极的导电性也变高。而且由于中性聚噻吩混合物覆盖了金属纳米线和金属网格,因此可抑制它们被氧化。另外,中性聚噻吩混合物具有抑制金属迁移的效果。因此,例如来自元件中包含的光电转换层等的金属离子不易迁移到其他层,能够延长元件的寿命。进而,中性聚噻吩混合物具有容易吸附在透明基板和金属网格上的倾向,还发挥压缩金属纳米线层的效果。其结果,存在金属纳米线的粒子彼此的接触面积增大、透明电极的导电性变高的倾向。

[0031] 实施方式的透明电极通过具备具有上述金属网格、金属纳米线和中性聚噻吩混合物的结构,显示出优异的导电性,该透明电极的薄层电阻优选为 $0.01\sim 1\Omega/\square$ ,更优选为 $0.05\sim 0.2\Omega/\square$ 。当透明电极的薄层电阻小于 $0.01\Omega$ 时,存在透光性降低的倾向。当大于 $1\Omega$ 时,在构成大面积的元件时,存在需要条形划线的倾向。

[0032] 为了达到如此高的导电性,优选满足以下关系:

[金属网格的薄层电阻] $<$ [由金属纳米线构成的膜的薄层电阻] $<$ [由中性聚噻吩混合物构成的膜的薄层电阻]。

通过满足这种关系,能够使整个透明电极实现高导电性和高透光性。在此,“金属

网络的薄层电阻”是指透明基材和配置在其上的金属网络的复合体的薄层电阻,[由金属纳米线构成的膜的薄层电阻]是指透明基材和配置在其上的金属纳米线的复合体的薄层电阻,[由中性聚噻吩混合物构成的膜的薄层电阻]是指透明基材和配置在其上的中性聚噻吩混合物的复合体的薄层电阻。

[0033] 更具体而言,由金属纳米线构成的膜的薄层电阻为 $20\sim 50\ \Omega/\square$ ,由中性聚噻吩混合物构成的膜的薄层电阻优选为 $100\sim 500\ \Omega/\square$ 。薄层电阻可以使用四探针法测定。在实施方式中,薄层电阻采用随机选取的5点处的薄层电阻值的平均值。

[0034] 当由金属纳米线构成的膜的薄层电阻为 $20\ \Omega$ 以上时,存在得到充分的透光性的倾向,通过设为 $50\ \Omega$ 以下,存在整个透明电极的薄层电阻变小的倾向。

[0035] 当由中性聚噻吩混合物构成的膜的薄层电阻为 $100\ \Omega$ 以上时,存在得到充分的透光性的倾向,另外,通过设为 $500\ \Omega$ 以下,存在整个透明电极的薄层电阻变小的倾向。

[0036] 本实施方式的透明电极优选以透明电极的表面积为基准的、透明基材的露出部105的表面的面积比即开口率为 $90\sim 99\%$ 。当开口率为 $90\%$ 以上时,能够提高透光性。另一方面,通过使开口率为 $99\%$ 以下,能够使金属网格的线宽变粗,能够减小薄层电阻。

[0037] 在本实施方式的透明电极中,上述透明基材的露出部105的表面的平均表面粗糙度优选为 $10\text{nm}$ 以下。当露出部的表面粗糙度为 $10\text{nm}$ 以下时,在使用实施方式的透明电极形成大面积的元件时,存在透明电极上形成的元件的均匀性和稳定性得到改善的倾向。露出部的表面粗糙度更优选为 $6\text{nm}$ 以下。表面粗糙度可以通过使用原子力显微镜(AFM)对表面进行扫描来测量。在实施方式中,表面粗糙度采用随机选取的5个 $5\ \mu\text{m}$ 见方的露出部的测定值的平均值。

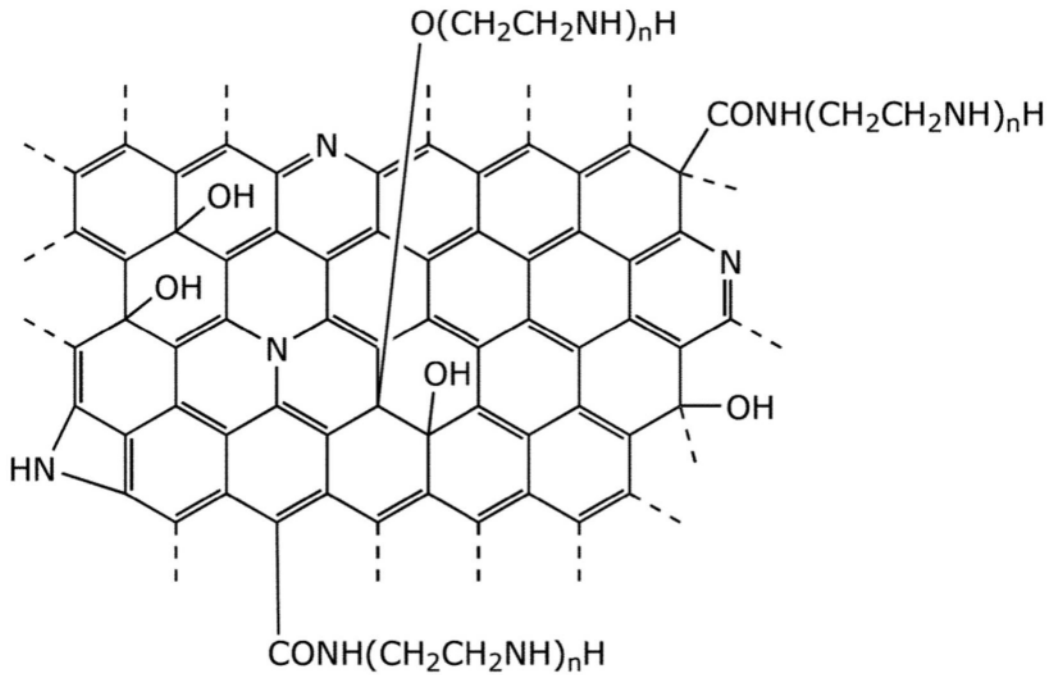
[0038] 另外,在本实施方式的透明电极中,优选在透明基材的露出部105的表面还具备亲水性聚合物膜。可以用表面粗糙度相对较低的膜覆盖露出部表面。此时,如果预先用烷基硫醇等表面处理剂对金属网格表面进行疏水处理,则亲水性聚合物难以被覆在金属网格部上。作为烷基硫醇的烷基的长度,优选碳数为 $2\sim 12$ 。烷基硫醇可以通过用酸洗涤而从金属网格表面除去。

[0039] 本实施方式的透明电极优选在金属网格的突出部的表面、金属纳米线的表面或中性聚噻吩混合物的表面进一步具备石墨烯层。

[0040] 在实施方式中,石墨烯层具有层叠有1层~数层的片状石墨烯的结构。层叠的石墨烯层的数量没有特别限定,为了能够得到充分的透明性、导电性或离子屏蔽效果,优选为1~6层,更优选为2~4层。

[0041] 该石墨烯优选具有例如下式所示的聚亚烷基亚胺、特别是聚乙烯亚胺链与石墨烯骨架结合的结构。另外,优选石墨烯骨架中的一部分碳被氮替代。

[化1]



[0042] 上式中,作为聚亚烷基亚胺链,例示了聚乙烯亚胺链。亚烷基亚胺单元中所含的碳数优选为2~8,特别优选包含碳数2的单元的聚乙烯亚胺。另外,不仅可以使直链状聚亚烷基亚胺,还可以使用具有支链或环状结构的聚亚烷基亚胺。其中,n(重复单元数)优选为10~1000,更优选为100~300。

[0043] 石墨烯优选是未取代的或氮掺杂的。当使用透明电极作为阴极时,优选掺氮石墨烯。掺杂量(N/C原子比)可以通过X射线光电子能谱(XPS)测定,优选为0.1~30atom%,更优选为1~10atom%。石墨烯层的屏蔽效果高,通过防止酸和卤素离子的扩散,能够防止金属氧化物和金属劣化,并能够防止杂质从外部侵入光电转换层。进而,被氮替代的石墨烯层(N-石墨烯层)含有氮原子,因此其对酸的捕获能力高,因此具有更高的屏蔽效果。

[0044] 另外,在实施方式中,优选在中性聚噻吩混合物上或者石墨烯层上还具有无机氧化物层。作为无机氧化物,有 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $WO_3$ 、 $NiO$ 、 $MoO_3$ 、 $ZnO$ 、 $V_2O_5$ 等。还可以进一步层叠导电性氧化物。这些无机氧化物层在透明基板或电子器件中用作阻挡层、绝缘层、缓冲层等。无机氧化物的金属与氧原子的比率不必是化学计量比。

[0045] [实施方式2]

图2所示的第2实施方式的透明电极100的制作方法包括:

- (A) 准备临时支持体201的工序,
- (B) 在所述临时支持体上配置金属网格102的工序,
- (C) 将所述金属网格的一部分埋设入所述透明基材的工序,
- (D) 将所述透明基材101与所述临时支持体201剥离,以所述金属网格102的剩余部分形成从所述透明基材101的表面突出的突出部的方式将所述金属网格102配置于所述透明基材101的工序,
- (E) 将金属纳米线103以与所述金属网格102的突出部接触的方式配置的工序,
- (F) 将中性聚噻吩混合物104以与所述金属网格102的突出部接触的方式配置的工序。

[0046] 在工序(A)中,准备临时支持体201。该临时支持体201是用于暂时配置金属网格的支持体,可从任意的材料中选择。作为临时支持体201的材料,可使用玻璃、树脂膜、金属等。

[0047] 在工序(B)中,在准备的临时支持体201的表面配置金属网格102。该金属网格可以通过任意方法来配置,例如可以通过以下方法来配置。

(i) 在临时支持体201上贴附金属箔,再通过光刻法对金属箔进行图案化的方法,或者

(ii) 在临时支持体201上使用含有金属的油墨的印刷法或利用转印法的方法。

在任一方法中,优选调整金属箔的厚度或临时支持体上配置的含有金属的油墨的量等,以使金属网格的厚度为5~50 $\mu\text{m}$ 。

[0048] 在工序(C)中,将临时支持体201的表面形成的金属网格102的一部分埋设入透明基材101。例如,如图2(C)所示,通过将金属网格102压入透明基材101,能够埋设金属网格的一部分,将剩余部分作为突出部。在图2(C)中,将配置有金属网格102的临时支持体201倒置,压入透明基材101中。此时,准备使作为透明基板101的前体的高流动性单体或低聚物固化的材料,在浸渍金属网格102后固化是便利的。另外,可以在硬度高的透明基材上机械地形成沟槽,在该沟槽部中嵌入金属网格。

[0049] 在工序(D)中,从透明基材101剥离临时支持体。此时,金属网格102的剩余部分成为从透明基材101的表面突出的突出部。如上所述,当透明基材通过固化流动性高的单体或低聚物而形成时,它在大多数情况下在固化过程中收缩。在这种情况下,即使整个金属网格被埋设在透明基材前体中,由于透明基材前体在其固化时收缩,使金属网格的一部分从透明基材的表面突出。此时,通过控制固化透明基材的温度和时间,能够调整金属网格的突出部的高度。另外,由于透明基材的收缩使得临时支持体更容易与透明基材剥离,因此可以在透明基材的固化后剥离临时支持体。

[0050] 予以说明,在工序(D)之后,有时在金属网格102的表面、特别是突出部上形成氧化物。这样的氧化物成为透明电极和元件的性能劣化的原因,因此优选除去。例如,在形成金属网格后,通过使透明基材表面与胂水合物等还原剂接触而进行还原处理、或者用酸清洗等,能够除去金属网格表面的氧化物。

[0051] 另外,在工序(D)之后,可以对金属网格突出部进行疏水化处理,在透明基材的露出部表面制作亲水性聚合物膜。通过这样的处理,能够降低配置金属纳米线之前的透明基材表面的粗糙度,提高透明电极和元件的制作成品率和耐久性。

[0052] 在工序(D)之后,在工序(E)中,将金属纳米线103配置成与金属网格102接触。在该工序中,通常通过在透明基材表面涂布包含金属纳米线103的分散液来进行。

[0053] 分散液例如可以含有聚合物。聚合物根据种类而起金属纳米线的粘合剂的作用,或改善导电性膜与透明基材的粘合性,抑制导电性膜的剥离。在本实施方式中,例如可在这样的用途中使用粘合性聚合物。作为这样的粘合性聚合物,可举出:引入有极性基团的聚烯烃、丙烯酸系聚合物、聚氨酯系聚合物等。但是,当导电性膜中的聚合物等的配合量过高时,有可能降低导电性膜的电阻。从这样的观点考虑,优选金属纳米线以外的成分的含量低。具体而言,导电性膜中包含的金属纳米线的含有率以导电性膜的总质量为基准,优选为95质量%以上。

[0054] 工序(E)之后,在工序(F)中,将中性聚噻吩混合物104配置成与金属网格102接触。

在该工序中,通常通过在配置有金属纳米线的透明基材表面涂布含有中性聚噻吩混合物104的溶液或分散液来进行。

[0055] 含有中性聚噻吩混合物的涂布液包含水、乙醇、异丙醇、甲乙酮等作为溶剂或分散介质。

[0056] 在本实施方式中,可以通过弯液面涂布法进行工序(E)或(F)中的任一者或其两者。在本实施方式中,可使用富有柔软性的有机材料膜作为透明基材,因此通过利用组合了涂布法的辊对辊来制作透明电极,能够提高制作效率。

[0057] 在本实施方式的透明电极的制作方法中,在工序(D)、(E)或(F)之后,可进一步组合形成石墨烯层的工序。

[0058] 形成石墨烯层的工序可以通过任意方法进行。例如,可以采用在另一支持体上形成石墨烯膜并将该石墨烯膜转印到结构物上的方法。具体而言,可以通过以甲烷、氢气、氩气为反应气体、以铜箔为基底催化剂层的CVD法形成无取代的单层石墨烯膜,将该膜压接在氧化物膜上后,溶解铜,将单层石墨烯转印到结构物上。通过重复同样的操作,可以在结构物上层叠多个单层石墨烯。此时,优选制作2~4层的石墨烯层。代替未取代的石墨烯,可以使用一部分碳被硼替代的石墨烯。硼替代的石墨烯可以以 $BH_3$ 、甲烷、氢气、氩气为反应气体同样地制作。

[0059] 另外,实施方式的制作方法在工序(F)之后或形成石墨烯层之后还可以具有形成无机氧化物层的工序。作为无机氧化物,有 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $WO_3$ 、 $NiO$ 、 $MoO_3$ 、 $ZnO$ 、 $V_2O_5$ 等。这些无机氧化物膜通常通过溅射法、蒸镀法、溶胶-凝胶法等形式形成。无机氧化物的金属与氧原子的比率不必是化学计量比。

[0060] [实施方式3-1]

使用图3,说明第3电子器件的实施方式之一的光电转换元件的构成。图3是本实施方式的太阳能电池单元300(光电转换元件)的构成概略图。太阳能电池单元300是具有将入射到该单元的太阳光L等光能转换为电力的太阳能电池的功能的元件。太阳能电池单元300具备:设置于透明电极301表面的光电转换层302和设置于光电转换层302的与透明电极301相反一侧表面的对电极303。在此,透明电极301与实施方式1中所示的透明电极相同。

[0061] 光电转换层302是将入射的光的光能转换为电力而产生电流的半导体层。光电转换层302通常具备p型半导体层和n型半导体层。作为光电转换层,可以使用:p型聚合物与n型材料的层叠体、 $RNH_3PbX_3$ (X为卤素离子,R为烷基等)、硅半导体、InGaAs或GaAs或黄铜矿系或CdTe系或InP系或SiGe系、 $Cu_2O$ 等无机化合物半导体、含量子点型、以及染料敏化型的透明半导体等。在任一情况下,效率均较高,可进一步减小输出的劣化。

[0062] 为了促进或阻挡电荷注入,可以在光电转换层302和透明电极301之间插入缓冲层。

[0063] 对电极303通常是不透明的金属电极,但也可以使用实施方式的透明电极。在对电极303与光电转换层302之间可以插入其他的电荷缓冲层或电荷传输层。

[0064] 作为阳极用缓冲层或电荷传输层,例如可以使用包含以下物质的层:氧化钒、PEDOT/PSS、p型聚合物、五氧化二钒( $V_2O_5$ )、2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(以下,称为Spiro-OMeTAD)、氧化镍(NiO)、三氧化钨( $WO_3$ )、三氧化钼( $MoO_3$ )等。无机氧化物的金属与氧原子的比率不必是化学计量比。

[0065] 另一方面,作为成为阴极的透明电极用的缓冲层或电荷传输层,可以使用包含以下物质的层:氟化锂(LiF)、钙(Ca)、6,6'-苯基-C<sub>61</sub>-丁酸甲酯(6,6'-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester,C60-PCBM)、6,6'-苯基-C<sub>71</sub>-丁酸甲酯(6,6'-phenyl-C<sub>71</sub>-butyric acid methyl ester,以下称为C70-PCBM)、茚-C<sub>60</sub>双加成物(Indene-C<sub>60</sub>bisadduct,以下称为ICBA)、碳酸铯(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)、聚[(9,9-双(3'-(N,N-二甲氨基)丙基)-2,7-芴)-alt-2,7-(9,9-二辛基-芴)](以下称为PFN)、浴铜灵(Bathocuproine,以下称为BCP)、氧化锆(ZrO)、氧化锌(ZnO)、氧化锡(SnO<sub>2</sub>)、聚乙炔亚胺等。无机氧化物的金属与氧原子的比率不必是化学计量比。

[0066] 作为对电极303,可以使用具有与透明电极301同样结构的电极。另外,作为对电极303,可以含有未取代的平面状的单层石墨烯。未取代的单层石墨烯可以通过以甲烷、氢气、氩气为反应气体且以铜箔为基底催化剂层的CVD法来制作。例如在将热转印膜与单层石墨烯压接后,溶解铜,将单层石墨烯转印到热转印膜上。通过重复同样的操作,可以将多个单层石墨烯层叠在热转印膜上,制成2~4层的石墨烯层。可以通过在该膜上使用银糊等印刷集电用的金属布线来形成对电极。代替未取代的石墨烯,可以使用一部分碳被硼替代的石墨烯。硼替代的石墨烯可以以BH<sub>3</sub>、甲烷、氢气、氩气为反应气体同样地制作。这些石墨烯可以从热转印膜转印到PET等适当的基材上。

[0067] 另外,可以在这些单层或多层石墨烯中掺杂叔胺作为电子供体分子。由这样的石墨烯层形成的电极也起透明电极的作用。

[0068] 实施方式的太阳能电池单元可以采用两侧夹在透明电极之间的结构。具有这种结构的太阳能电池可有效地利用来自两侧的光。能量转换效率一般为5%以上,具有长期稳定且柔软的特征。

[0069] 另外,作为对电极303,可以使用ITO玻璃透明电极来代替石墨烯膜。这种情况下,虽然牺牲了太阳能电池的柔韧性,但能够有效地利用光能。另外,作为金属电极,可以使用不锈钢、铜、钛、镍、铬、钨、金、银、钼、锡、锌等。这种情况下,存在透明性降低的倾向。

[0070] 太阳能电池单元可以具有紫外线阻挡层、气体阻挡层。作为紫外线吸收剂的具体例,可举出:2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-2-羧基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮等二苯甲酮系化合物;2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑等苯并三唑系化合物;水杨酸苯酯、水杨酸对辛基苯酯等水杨酸酯系化合物。这些化合物期望阻挡400nm以下的紫外线。作为气体阻挡层,优选阻断水蒸气和氧气的气体阻挡层,特别优选不易让水蒸气透过的气体阻挡层。例如,可适宜利用含有SiN、SiO<sub>2</sub>、SiC、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等无机物的层、超薄板玻璃等。气体阻挡层的厚度没有特别限制,优选为0.01~3000μm的范围,更优选为0.1~100μm的范围。小于0.01μm时,存在得不到充分的阻气性的倾向,另一方面,大于3000μm时,存在厚重化而挠性和柔软性等特性消失的倾向。作为气体阻挡层的水蒸气透过量(透湿度),优选为100g/m<sup>2</sup>·d~10<sup>-6</sup>g/m<sup>2</sup>·d,更优选为10g/m<sup>2</sup>·d~10<sup>-5</sup>g/m<sup>2</sup>·d,进一步优选为1g/m<sup>2</sup>·d~10<sup>-4</sup>g/m<sup>2</sup>·d。予以说明,透湿度可基于JIS Z0208等测定。优选通过干式法来形成气体阻挡层。作为通过干式法形成具有阻气性的气体阻挡层的方法,可举出:电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、感应加热蒸镀、以及在这些方法中组合利用等离子体或离子束的辅助法等的真空蒸镀法,反应性溅射法、离子束溅射法、ECR(电子回旋

加速器)溅射法等溅射法,离子镀法等物理气相沉积法(PVD法),利用热、光或等离子体等的化学气相沉积法(CVD法)等。其中,优选在真空下通过蒸镀法形成膜的真空蒸镀法。

[0071] 当实施方式的透明电极具备基板时,根据目的选择基板的种类。例如,作为透明基板,使用玻璃等无机材料,PET、PEN、聚碳酸酯、PMMA等有机材料。特别是优选使用具有柔软性的有机材料,因为使实施方式的透明电极富有柔软性。

[0072] 予以说明,本实施方式的太阳能电池单元可用作光学传感器。

[0073] [实施方式3-2]

使用图4,说明第3另一实施方式的光电转换元件的构成。图4是本实施方式的有机EL元件400(光电转换元件)的构成概略图。有机EL元件400是具有作为将输入到该元件的电能转换为光L的发光元件的功能的元件。有机EL元件400具备设置于透明电极401表面的光电转换层(发光层)402和设置于光电转换层402的与透明电极401相反一侧表面的对电极403。

[0074] 在此,透明电极401与实施方式1中所示的透明电极相同。光电转换层402是使从透明电极401注入的电荷与从对电极403注入的电荷再结合而将电能转换为光的有机薄膜层。光电转换层402通常包括p型半导体层和n型半导体层。可以在光电转换层402与对电极403之间设置用于促进或阻挡电荷注入的缓冲层,在光电转换层402与透明电极401之间设置另一缓冲层。对电极403通常为金属电极,但也可以使用透明电极。

[0075] (实施例1)

制作图5所示结构的透明电极500。在厚度100 $\mu\text{m}$ 的PET膜上贴附膜厚20 $\mu\text{m}$ 的铜箔。在贴附抗蚀剂膜之后,以2mm的间距通过光刻法制作宽度20 $\mu\text{m}$ 的四角格子状的布线。开口率为98%。接着,涂布环氧树脂并使其固化后,从PET膜剥离。

[0076] 当通过AFM观测时,铜布线502埋入环氧树脂501中,金属网格的厚度与铜箔的膜厚对应地约为20 $\mu\text{m}$ ,突出部的差平均为0.5 $\mu\text{m}$ 。

[0077] 接着,用1N盐酸、纯水洗涤并干燥,除去表面的铜氧化物。

[0078] 将平均直径30nm、长度5 $\mu\text{m}$ 的银纳米线的水分散液进行弯液面涂布后,使其干燥,制作银纳米线层503。得到的薄膜的薄层电阻平均为0.2 $\Omega$ 。予以说明,与PET膜同样地涂布的银纳米线膜的薄层电阻平均为40 $\Omega$ 。

[0079] 在银纳米线膜上弯液面涂布中性PEDOT的pH6.0的水分散液(Clevios PJet),制作PEDOT层504。干燥后,得到的薄膜的薄层电阻为0.2 $\Omega$ 。予以说明,当在PET膜的银纳米线膜(薄层电阻平均为40 $\Omega$ )上同样地涂布中性PEDOT时,薄层电阻平均为28 $\Omega$ ,可见PEDOT层的压制效果。

[0080] 通过AFM观测的铜网格的开口部的平均粗糙度为6nm。

[0081] (比较例1)

除了不具有用1N盐酸、纯水清洗并干燥而除去表面的铜氧化物的工序以外,与实施例1同样地制作透明电极。得到的薄膜的四探针法测定的薄层电阻平均为40 $\Omega$ ,金属纳米线与金属网格不接触。

[0082] (比较例2)

除了贴附在PET膜上的铜箔的膜厚为4 $\mu\text{m}$ 以外,与实施例1同样地制作透明电极。由于铜箔较薄,因此产生褶皱,无法均匀地贴附,难以形成具有埋设部和突出部的网格。

[0083] (实施例2)

与实施例1的条件相比,放宽环氧树脂的固化条件,固化后从PET膜剥离。当通过AFM观测时,铜布线埋入环氧树脂中,突出部的高度之差平均为 $0.1\mu\text{m}$ 。除此以外,与实施例1同样地制作透明电极。

得到的透明电极膜的薄层电阻平均为 $0.3\Omega$ ,不均匀性比实施例1大,金属纳米线与金属网格的接触比实施例1稍差。

[0084] (实施例3)

在实施例1中,将环氧树脂的固化条件设定得更严格,使其更快固化,然后从PET膜剥离。当通过AFM观测时,铜布线埋入环氧树脂中,突出部的高度之差平均为 $1.2\mu\text{m}$ 。除此以外,与实施例1同样地制作透明电极。得到的透明电极膜用四探针法测定的薄层电阻平均为 $0.2\Omega$ 。

[0085] (实施例4)

在实施例1的透明电极上形成层叠有平面状的、碳原子的一部分被氮原子替代的、平均4层的N-石墨烯膜的屏蔽层。

[0086] 屏蔽层按如下所述制作。首先,通过激光照射对Cu箔的表面进行加热处理,通过退火使晶粒增大。将该Cu箔作为基底催化剂层,将氨气、甲烷、氢气、氩气(15:60:65:200ccm)作为混合反应气体,在 $1000^\circ\text{C}$ 、5分钟的条件,通过CVD法制造平面状单层N-石墨烯膜。此时,虽然绝大部分形成了单层的石墨烯膜,但根据条件,在局部也生成了2层以上的N-石墨烯膜。再在氨气和氩气的混合气流下在 $1000^\circ\text{C}$ 下处理5分钟,然后在氩气流下冷却。将热转印膜( $150\mu\text{m}$ 厚)与单层N-石墨烯压接后,为了溶解Cu,浸渍在氨碱性的氯化铜蚀刻剂中,将单层N-石墨烯膜转印到热转印膜上。通过重复同样的操作,在热转印膜上层叠4层的单层石墨烯膜,得到多层N-石墨烯膜。将热转印膜层压在实施例1得到的透明电极上,然后加热,转印N-石墨烯膜。

[0087] 在该条件下通过XPS测定的氮的含量为 $1\sim 2\text{atom}\%$ 。由XPS测定的碳材料的碳原子与氧原子的比率为 $100\sim 200$ 。

[0088] (实施例5)

制作图6所示的太阳能电池单元600。

在实施例1得到的透明电极601上弯液面涂布含有聚(3-己基噻吩-2,5-二基)和 $\text{C}_{60}$ -PCBM的氯苯溶液,在 $100^\circ\text{C}$ 下干燥20分钟,由此制作光电转换层602。接着,弯液面涂布 $\text{C}_{60}$ -PCBM的甲苯溶液并使其干燥,制作电子传输层603。接着,作为电子注入层604,涂布氟化锂的水溶液。在其上蒸镀铝,制作对电极605。

[0089] 在透明基板表面上丝网印刷含有2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮的紫外线阻挡油墨,制作紫外线阻挡层66。在紫外线阻挡层上通过真空蒸镀法形成二氧化硅膜,制作气体阻挡层67,用膜将整体密封,制作太阳能电池单元60。

[0090] 得到的太阳能电池单元对1SUN的太阳光显示5%以上的能量转换效率。

[0091] (实施例6)

使用实施例3得到的透明电极,除此以外,与实施例5同样地制作太阳能电池单元。

得到的太阳能电池单元对1SUN的太阳光显示5%以上的能量转换效率,与短路的太阳能电池单元混合存在。

## [0092] (实施例7)

制作有机EL元件。在实施例4得到的透明电极上涂布氟化锂的水溶液作为电子传输层,也起n型半导体的作用,蒸镀作为发光层的三(8-羟基喹啉)铝( $\text{Alq}_3$ ) (40nm),制作光电转换层。在其上以30nm的厚度蒸镀N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(以下称为NPD),制作空穴传输层83。在其上通过溅射法制膜而形成金电极。再通过密封所形成的元件的周边而形成有机EL元件。得到的有机EL元件的效率为20%以上。

## [0093] (实施例8)

制作太阳能电池单元。

[0094] 在实施例4得到的透明电极上通过溅射制作氧化钛膜。弯液面涂布 $\text{PbI}_2$ 的异丙醇溶液。接着,弯液面涂布甲基碘化铵的异丙醇溶液。在100℃下干燥10分钟,由此制作光电转换层。接着,弯液面涂布Spiro-OMeTAD的甲苯溶液并使其干燥,制作空穴传输层。在其上涂布在PEDOT/PSS中添加了山梨糖醇的水溶液,在100℃下干燥10分钟,制作导电性粘合层。

[0095] 以使实施例4得到的另一透明电极与上述粘合层对准的方式贴合。

在上述贴合的透明基板表面上丝网印刷含有2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮的紫外线阻挡油墨,制作紫外线阻挡层。在紫外线阻挡层上通过真空蒸镀法形成二氧化硅膜,制作气体阻挡层,制成半透明的太阳能电池单元。

[0096] 得到的太阳能电池单元对1SUN的太阳光显示10%以上的能量转换效率。

## [0097] (实施例8)

制作图7所示的四端子串联太阳能电池单元700。该串联太阳能电池单元在单晶硅太阳能电池单元701上夹着用于粘合的中间层702配置有具备实施例7得到的实施方式的透明电极703a的太阳能电池单元703。

[0098] 得到的太阳能电池单元对1SUN的太阳光显示22%以上的能量转换效率。

[0099] 如上所述,说明了本发明的几个实施方式,但这些实施方式仅是作为示例给出的,并不意图限制本发明的范围。这些新的实施方式能够以各种各样的其他方式实施,在不脱离本发明主旨的范围内,能够进行各种组合、省略、置换、变更等。这些实施方式及其变形既包括在本发明的范围和主旨内,也包括在权利要求书所记载的发明及其等同的范围内。

## [0100] 附图标记说明

- 100……透明电极
- 101……透明基材
- 102……金属网格
- 103……金属纳米线
- 104……中性聚噻吩混合物
- 105……露出部
- 201……临时支持体
- d1……金属网格的厚度
- d2……金属网格与开口部的高度差
- d3……金属网格的线宽
- 300……太阳能电池单元
- 301……透明电极

302·····光电转换层  
303·····对电极  
400·····有机EL元件  
401·····透明电极  
402·····光电转换层  
403·····对电极  
500·····透明电极  
501·····环氧树脂  
502·····铜布线  
503·····银纳米线层  
504·····PEDOT层  
600·····太阳能电池单元  
601·····透明电极  
602·····光电转换层  
603·····电子传输层  
604·····电子注入层  
605·····对电极  
606·····紫外线阻挡层  
607·····气体阻挡层  
700·····串联太阳能电池单元  
701·····单晶硅太阳能电池单元  
702·····中间层  
703·····太阳能电池单元  
703a·····透明电极

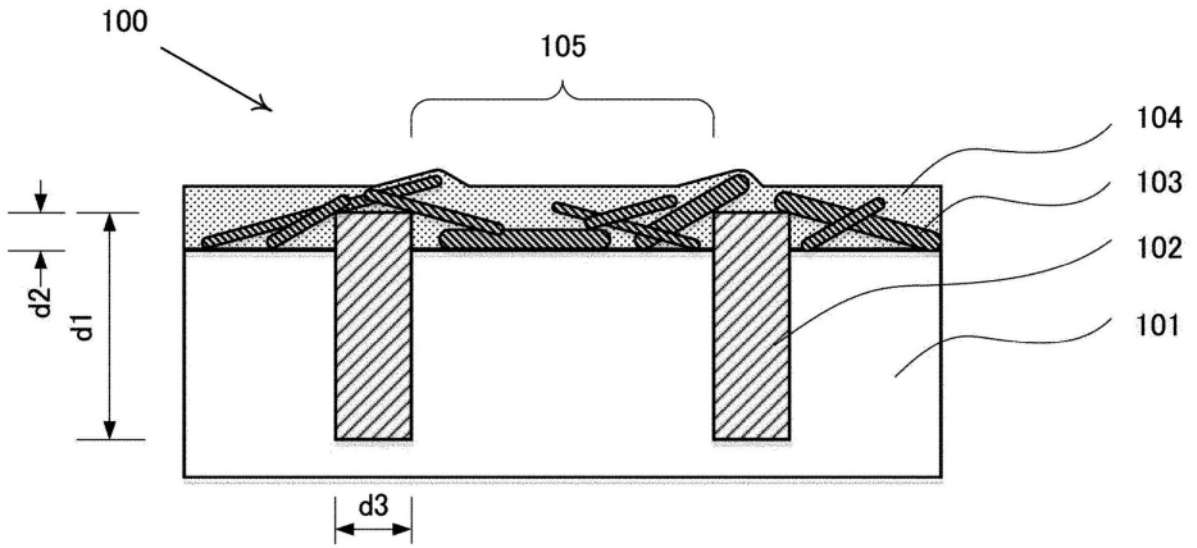


图1

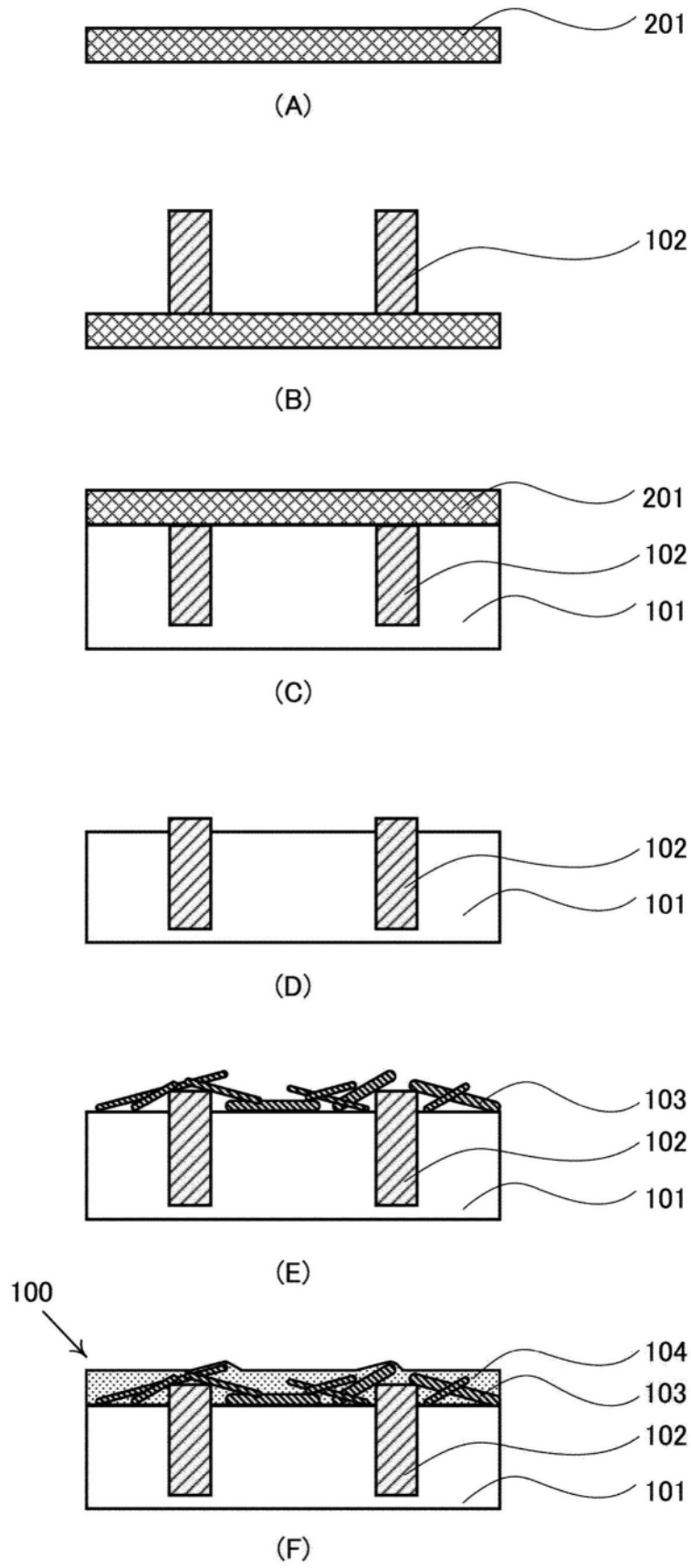


图2

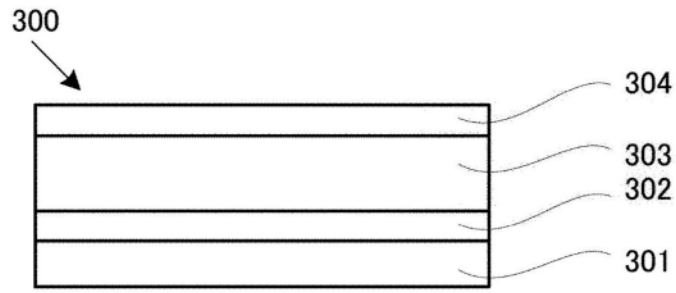


图3

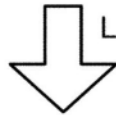
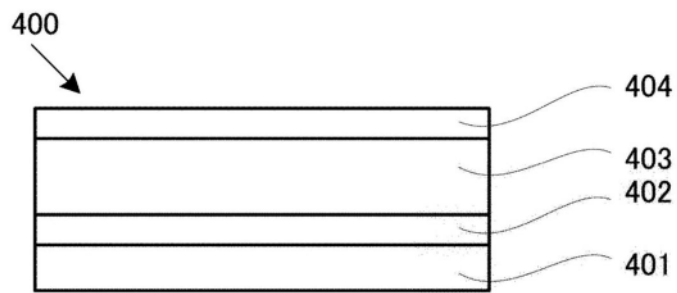


图4

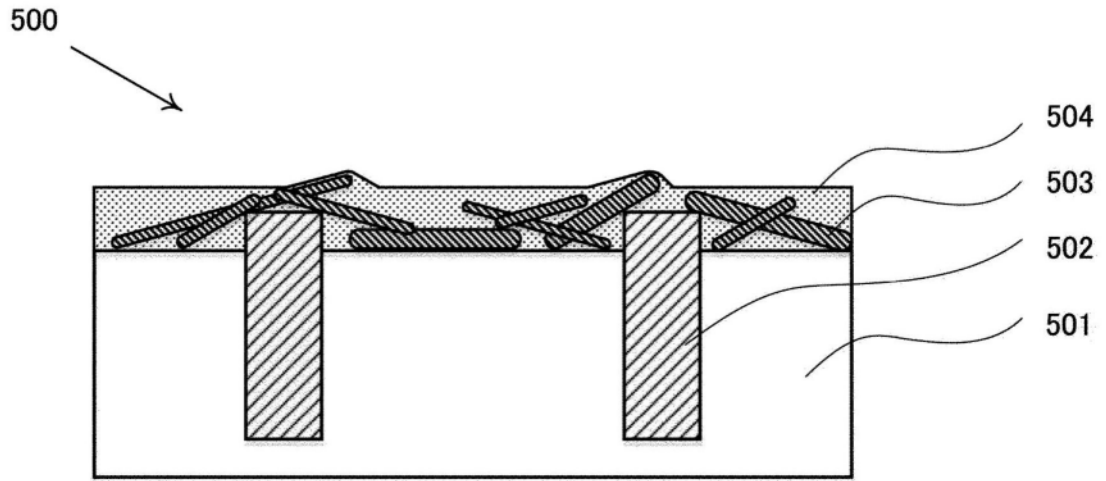


图5

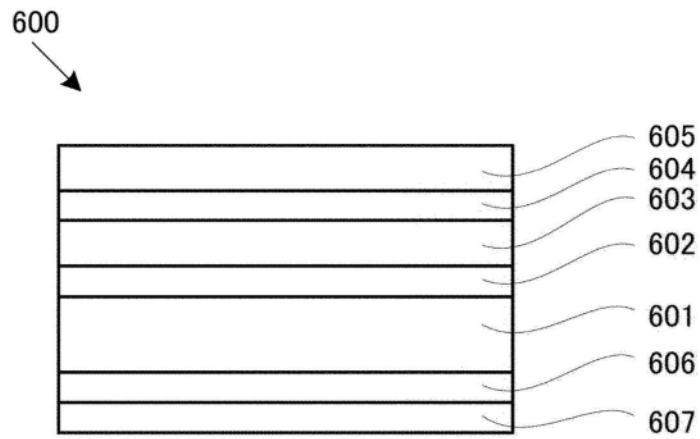


图6

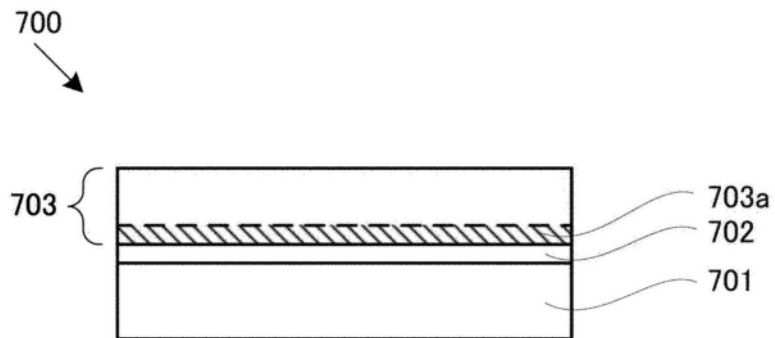


图7