(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2月10日(10.02.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/029862 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/00 (2006.01) *G01N 27/416* (2006.01)
G01N 27/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/029743

(22) 国際出願日： 2020年8月4日(04.08.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 株式会社 東芝(**KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA**) [JP/JP]; 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目１番１号 Tokyo (JP). 東芝エネルギーシステムズ株式会社(**TOSHIBA ENERGY SYSTEMS & SOLUTIONS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町７２番地３４ Kanagawa (JP).

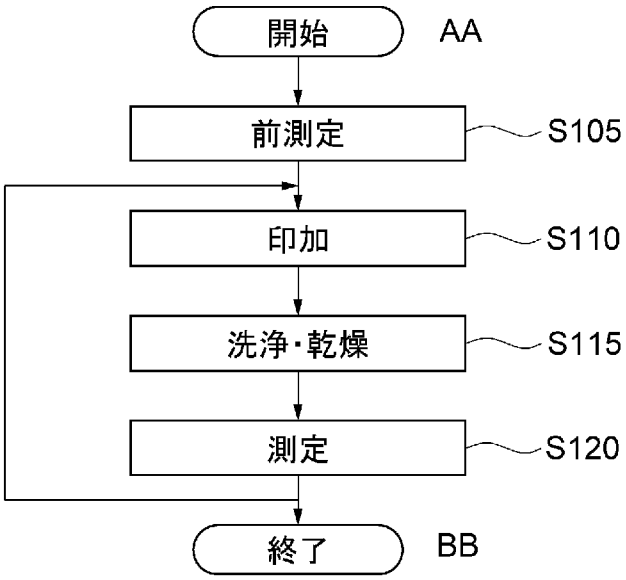
(72) 発明者: 内藤 勝之 (**NAITO, Katsuyuki**); 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社東芝内 Tokyo (JP). 信田 直美(**SHIDA, Naomi**); 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社東芝内 Tokyo (JP). 齊田 穣(**SAITA, Yutaka**); 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町７２番地３４ 東芝エネルギーシステムズ株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 日向寺 雅彦, 外(**HYUGAJI, Masahiko** et al.); 〒2318966 神奈川県横浜市中区桜木町一丁目１番地８ 日石横浜ビル Kanagawa (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,

(54) **Title:** ELECTRODE EVALUATION METHOD

(54) 発明の名称： 電極評価方法



S105 Pre-measurement
S110 Application
S115 Cleaning/Drying
S120 Measurement
AA Start
BB End

(57) **Abstract:** Provided is an electrode evaluation method including an application step for applying a voltage to an electrode that includes silver, in a state in which at least a portion of the electrode is in contact with a liquid containing anions. The electrode evaluation method includes a measurement step for measuring the sheet resistance of the electrode after the application step. An electrode evaluation method capable of efficiently evaluating characteristics is provided.

(57) 要約：電極評価方法は、陰イオンを含む液に銀を含む電極の少なくとも一部を接触させた状態で、電圧を前記電極に印加する印加工程を含む。前記測定工程は、前記印加工程の後に、前記電極のシート抵抗を測定する測定工程を含む。特性を効率的に評価可能な電極評価方法が提供される。

WO 2022/029862 A1

［続葉有］

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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)）

明　細　書

発明の名称 ： 電極評価方法

技術分野

[0001]　本発明の実施形態は、電極評価方法に関する。

背景技術

[0002]　例えば、太陽電子などの電子装置などに電極が用いられる。電極の特性を効率的に評価する方法が望まれる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１３－７３７４６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　本発明の実施形態は、特性を効率的に評価可能な電極評価方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0005]　本発明の実施形態によれば、電極評価方法は、陰イオンを含む液に銀を含む電極の少なくとも一部を接触させた状態で、電圧を前記電極に印加する印加工程を含む。前記測定工程は、前記印加工程の後に、前記電極のシート抵抗を測定する測定工程を含む。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]図１は、第１実施形態に係る電極評価方法を例示するフローチャート図である。

[図2]図２は、第１実施形態に係る電極評価方法を例示する模式図である。

[図3]図３（ａ）～図３（ｄ）は、第１実施形態に係る電極評価方法が適用される電極を例示する模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

なお、図面は模式的または概念的なものであり、各部分の厚さと幅との関係、部分間の大きさの比率などは、必ずしも現実のものと同一とは限らない。また、同じ部分を表す場合であっても、図面により互いの寸法や比率が異なって表される場合もある。

なお、本願明細書と各図において、既出の図に関して前述したものと同様の要素には同一の符号を付して詳細な説明は適宜省略する。

[0008] （第１実施形態）

図１は、第１実施形態に係る電極評価方法を例示するフローチャート図である。

図２は、第１実施形態に係る電極評価方法を例示する模式図である。

図１に示すように、実施形態に係る電極評価方法は、印加工程（ステップＳ１１０）及び測定工程（ステップＳ１２０）を含む。電極評価方法は、この他、後述する前測定工程（ステップＳ１０５）及び洗浄・乾燥工程（ステップＳ１１５）をさらに含んでも良い。以下、これらの工程の例について説明する。

[0009] 図２に示すように、印加工程では、評価対象の電極１０の少なくとも一部を液２０に接触させた状態で、電極１０に電圧を印加する。

[0010] 電極１０は、銀を含む。例えば、電極１０は、基体１０ｓなどの上に設けられても良い。電極１０は、例えば、光透過性を有する。

[0011] 例えば、容器２５に液２０が入れられる。液２０は、陰イオンを含む。１つの例において、液２０は、水を含む。液２０は、例えば、水溶液である。例えば、陰イオンは、ハロゲンイオンを含む。例えば、陰イオンは、塩素イオンを含む。１つの例において、陰イオンは、塩化物イオンを含む。

[0012] 例えば、液２０に電極１０の少なくとも一部が漬けられる。例えば、電極１０は、端子部分１１を含む。端子部分１１に電圧が印加される。例えば、端子部分１１に、導電ペースト５６などにより、配線５５が電気的に接続される。配線５５は、制御部５１と電気的に接続される。図２の例では、配線

５５に電流計５２が設けられる。電流計５２は、省略しても良い。制御部５１と対極３１とが配線３１ｗにより電気的に接続される。対極３１は、液２０と接する。この例では、対極３１の少なくとも一部が、液２０に漬けられる。制御部５１は、例えば、電源などを含む。制御部５１は、制御回路を含んでも良い。

[0013] 印加工程では、液２０に電極１０の少なくとも一部を接触させた状態で、電圧を電極１０に印加する。１つの例において、例えば、印加工程の少なくとも一部の期間において、印加する電圧は、液２０に接する対極３１の電位を規準にして正である。印加する電圧は、例えば、０．０５Ｖ以上１Ｖ以下である。例えば、印加する電圧は、０．０８Ｖ以上０．８Ｖ以下でも良い。印加する時間は、例えば、０．１分以上６０分以下である。このような印加工程により、電極１０の特性が変化する。例えば、電極１０が劣化する。印加工程は、電極１０の特性の変化を促進させる。

[0014] このような印加工程の後に、測定工程（図１のステップＳ１２０）において、電極１０のシート抵抗を測定する。測定工程は、４探針法でシート抵抗を測定することを含んでも良い。４探針法を用いることで、シート抵抗を安定して測定できる。例えば、シート抵抗の分布を簡便に測定できる。

[0015] 実施形態においては、電極１０の特性を簡単に評価できる。上記のような印加工程を経ることで、例えば、電極１０の特性（例えば化学的な特性など）の変化が加速する。化学的な変化に伴って、電気的な特性（例えばシート抵抗）の変化が生じると考えられる。例えば、化学的な変化に伴って光学的な特性（例えば透過率）が変化する。例えば、電気的な特性（例えばシート抵抗）の変化を評価することで、他の特性（例えば光学的な特性）の変化を推定できる。

[0016] 実施形態においては、測定工程の前に、印加工程が実施される。印加工程において、電極１０の特性の変化が短時間に生じる。印加工程は例えば加速試験である。印加工程を行った後に測定工程を実施することで、実使用状態における電極１０の特性の長期的な変化を、短時間で評価できる。実施形態

によれば、特性を効率的に評価可能な電極評価方法を提供できる。

[0017] 実施形態に係る評価方法は、例えば、電極１０を含む電子装置の製造ロットから得られるサンプルを評価する際に適用されても良い。例えば、抜き取り試験が実施される。これにより、例えば、電子装置に関する、性能把握、製造歩留まり、または、信頼性データなどが得られる。実施形態に係る評価方法は、例えば、電子装置の設計の検討時に実施されても良い。実施形態に係る評価方法は、例えば、電子装置の製造条件の検討時に実施されても良い。

[0018] 例えば、電極１０に欠陥などがあると、欠陥を通して陰イオン（X^-）が、電極１０のうちの銀を含む部分に到達し易い。この時、電極１０に印加される電圧による電位により、陰イオンが酸化される。これにより、例えば、以下の（１）式の反応が生じる。以下において、「X^-」は、陰イオンである。または、銀が拡散して、液２０に溶解し、陰イオンと反応する。これらの両者が生じる場合もある。

$$X^- + Ag \rightarrow AgX + e^- \quad (1)$$

印加する電圧の極性が逆の場合、以下の（２）式の逆反応が生じる。

$$AgX + e^- \rightarrow X^- + Ag \quad (2)$$

この反応に基づく電子のやり取りで、電流が観測される。

[0019] 上記の（１）式及び（２）式の両方の反応において、電圧が印加される前の電極１０の状態から、電極１０の構造が変化する。これにより、電極１０のシート抵抗が上昇する場合が多い。

[0020] １つの例において、電圧の印加には、例えば、アンペロメトリーが適用できる。この場合、一定の電圧を印加して電流値が検出される。別の例において、電圧の印加には、例えば、ボルタンメトリーが適用できる。この場合、電圧を変化させて電流値が測定される。実施形態においては、電圧の印加には、上記のいずれの方法も適用してよい。

[0021] 実施形態において、サイクリックに電圧を印加して、電流値の応答の変化を検出して、電極１０の構造の変化を加速させても良い。例えば、ボルタン

メトリーにおいて、電圧を時間に対して１次関数で変化させても良い。例えば、サイクリックボルタンメトリーが適用されても良い。これにより、解析がより容易になる。

[0022] 実施形態において、電極１０に印加する電圧を適切に設定することで、例えば、液２０の水の電解による酸素発生または水素発生が抑制できる。電圧は、例えば、対極３１の電位を規準にして、－０．５Ｖ以上＋０．８Ｖ以下であることが好ましい。例えば、サイクリックボルタンメトリーを適用する場合、電圧の変化速度は、例えば、２．５ｍＶ／ｓ以上５０ｍＶ／ｓ以下である。電圧の変化速度は、例えば、１０ｍＶ／ｓ以上２５ｍＶ／ｓ以下でも良い。このように、実施形態において、印加工程は、電圧を繰り返し変化させることを含んでも良い。実施形態において、印加工程は、電圧を周期的に変化させることを含んでも良い。

[0023] 実施形態において、例えば、陰イオン及び銀に正の電圧を印加して、電極１０の劣化を加速させる。実施形態において、例えば、陰イオンに対する劣化だけでなく、酸素、水、または、硫黄成分などによる、欠陥に基づく劣化を、より短時間で推定することができる。

[0024] 陰イオンの濃度に応じて、例えば、電極１０と陰イオンとの反応し易さ、及び、銀の溶出のし易さが変化する。例えば、陰イオンの濃度が高いと、感度が上昇する。１つの例において、陰イオンの濃度は、例えば、０．００２ｍｏｌ／Ｌ（モル／リットル）以上２ｍｏｌ／Ｌ以下である。

[0025] 印加工程において、窒素ガスが液２０に導入されても良い。例えば、液２０中に窒素ガスの泡が導入されても良い。例えば、銀は、酸素と反応して酸化する。液２０中に窒素ガスが導入されることで、例えば、銀はと酸素との反応が抑制される。例えば、印加工程は、窒素ガス雰囲気中で実施されても良い。１つの例において、印加工程における温度は、例えば、１５℃以上３０℃以下である。

[0026] 実施形態において、陰イオンは、例えば、ハロゲンイオン、水酸化物イオン、硫化物イオン及び炭酸イオンよりなる群から選択された少なくとも１つ

を含む。ハロゲンイオンにおいて、銀との反応性が高い。陰イオンとして、例えば、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、及び、フッ化物イオンよりなる群から選択された少なくとも１つが用いられても良い。これらのイオンから選ぶことで、例えば、陰イオンのサイズ、または、反応電位を変化させることができる。水酸化物イオンにおいて、銀との反応性が高い。水酸化物イオンを用いることで、例えば、アルカリ性状態での電極１０の劣化の評価が容易になる。硫化物イオンを用いることで、例えば、空気中の硫化水素成分による電極１０の劣化の評価が容易になる。炭酸イオンを用いることで、例えば、空気中の二酸化炭素成分による電極１０の劣化の評価が容易になる。

[0027] 例えば、電極１０は、太陽電池、有機ＥＬ素子または光センサなどの電子装置に用いられる。このような用途において、例えば、銀を含む電極１０が用いられる場合がある。例えば、電極１０として、例えば、ＩＴＯ（Indium Tin Oxide）／（ＡｇまたはＡｇ合金）／ＩＴＯが用いられる。例えば、電極１０として、銀ナノワイヤが用いられる場合がある。これらの材料により、例えば、低い抵抗、及び、高い光透過率と、が得られる。

[0028] 銀を含む電極１０において、銀がハロゲンイオン、水酸化物イオン、硫化物イオン、または、炭酸イオン等によって劣化する場合がある。銀は、マイグレーションし易い。銀がマイグレーションすると、例えば、水などと反応して、酸化銀が形成される。これにより、電極１０が劣化する。さらに、電子装置に含まれる、電極１０以外の部材が劣化し易い。例えば、電子装置に含まれる活性部に銀が到達すると、活性部の性能が低下する。例えば、光電変換層に、インジウムなどの金属イオン、または、ハロゲンイオンなどが入ると、活性部の性能が低下する。例えば、活性部に含まれる元素（例えばイオンなども含む）が活性部から移動すると、活性部の性能が低下する。

[0029] 例えば、銀を含む電極１０の特性を短時間に効率的に評価する方法が望まれる。実施形態によれば、電極１０の特性を効率的に評価可能な電極評価方法が提供される。

[0030] 図３（ａ）～図３（ｄ）は、第１実施形態に係る電極評価方法が適用される電極を例示する模式的断面図である。

図３（ａ）に示すように、電極１０は、基体１０ｓの上に設けられても良い。基体１０ｓは、例えば、ガラスを含んでも良い。基体１０ｓは、例えば、樹脂を含んでも良い。

[0031] １つの例において、電極１０は、銀ナノワイヤを含む。銀ナノワイヤは、銀または銀合金を含む。電極１０は、銀層を含んでも良い。電極１０は、銀合金層を含んでも良い。

[0032] 図３（ｂ）に示すように、１つの例において、電極１０は、第１層１０ａ及び第２層１０ｂを含む。第２層１０ｂは、第１層１０ａと積層される。積層の順番は任意である。第１層１０ａは、銀を含む。第１層１０ａは、銀を含む合金を含んでも良い。第２層１０ｂは、酸化物を含む。第２層１０ｂは、例えば、酸化物導電体（例えば、ＩＴＯなど）を含む。第１層１０ａ及び第２層１０ｂは、光透過性を有する。

[0033] 図３（ｃ）に示すように、電極１０は、第１層１０ａ、第２層１０ｂ及び第３層１０ｃを含んでも良い。第１層１０ａは、第２層１０ｂと第３層１０ｃとの間にある。第１層１０ａは、銀を含む。第１層１０ａは、銀合金を含んでも良い。第２層１０ｂ及び第３層１０ｃは、例えば、酸化物導電体（例えば、ＩＴＯなど）を含む。第１～第３層１０ａ～１０ｃは、光透過性を有する。

[0034] 図３（ｄ）に示すように、電極１０は、第１膜１０ｆ及び第２膜１０ｇを含んでも良い。第１膜１０ｆは、銀を含む。第１膜１０ｆは、光透過性を有する。第２膜１０ｇは、第１膜１０ｆと積層される。例えば、第１膜１０ｆは、基体１０ｓと第２膜１０ｇとの間にある。第２膜１０ｇは、例えば、グラフェン、有機半導体及び無機半導体よりなる群から選択された少なくとも１つを含む。これらの材料を含む第２膜１０ｇは、例えば、陰イオンに対するパッシベーション効果を有する。第２膜１０ｇを含む電極１０の評価が行われても良い。

[0035] 電極１０が合金を含む場合、合金は、例えば、Ｐｄ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｓｎ、Ｚｎ及びＣｕよりなる群から選択された少なくとも１つと、銀と、を含む。

[0036] 電極１０の銀を含む部分の厚さは、例えば、２ｎｍ以上２０ｎｍ以下である。厚さが２ｎｍ以上であることで、例えば、低い電気抵抗が得られる。厚さが、２０ｎｍ以下であることで、例えば、高い光透過率が得られる。厚さは、例えば、３ｎｍ以上１５ｎｍ以下であることがより好ましい。

[0037] 電極１０が銀ナノワイヤを含む場合、銀ナノワイヤの平均の直径は、例えば、２０ｎｍ以上２００ｎｍ以下である。平均の直径が２０ｎｍ以上であることで、高い安定性が得られる。平均の直径が、２００ｎｍ以下であることで、高い光透過率が得られる。

[0038] 電極１０（及び、それに含まれる層または膜など）の厚さに関する情報は、例えば、電子顕微鏡による観察により得られる。銀ナノワイヤの直径は、例えば、電子顕微鏡などによる観察により得られる。観察は、例えば、電極１０に表面または断面などで行われて良い。

[0039] 銀ナノワイヤの直径は、例えば、銀ナノワイヤの平面画像における幅でも良い。銀ナノワイヤの幅が、１本の銀ナノワイヤ中で変化する場合は、１本の銀ナノワイヤ中の３つの位置における測定値の平均を、その銀ナノワイヤの直径として用いて良い。これらの値の平均値として、例えば、ランダムな５０の測定点において得られた値の平均値（例えば、算術平均）を用いて良い。

[0040] 実施形態において、印加工程の１つの例において、電極１０の側面１５を液２０に接触させても良い（図２参照）。印加工程の別の例において、電極１０の側面１５を液２０に接触させないで、電極１０の一部を液２０に接触させても良い。例えば、側面１５をカバーするカバー材を設けることで、側面１５を液２０に接触させないことができる。側面１５は、例えば、電極１０の切断面でも良い。例えば、切断面における耐性を効率的に評価できる。切断面による評価により、例えば、スクライブ等で形成される側面１５（例えば端面）における特性の劣化に関する情報が得られる。

[0041] 図２に示すように、実施形態において、参照電極３２が設けられても良い。参照電極３２は、液２０と接する。参照電極３２は、例えば、液２０に漬けられる。参照電極３２は、例えば、配線３２ｗにより、制御部５１と電気的に接続される。図２の例では、配線３２ｗは、配線３１ｗと電気的に接続される。参照電極３２により、例えば、電位の基準点が与えられ、測定の安定性や再現性が向上する。

[0042] 例えば、制御部５１は、対極３１（及び参照電極３２）と、電極１０と、の間に電圧を印加する。電圧は、制御部５１により制御される。例えば、電流計５２で、対極３１（及び参照電極３２）と、電極１０と、の間に流れる電流を測定しても良い。電流は、電極１０に含まれる銀と、陰イオンと、の反応、または、銀イオンの溶解に基づく。

[0043] 対極３１は、例えば、白金、金、及び、炭素電極よりなる群から選択された少なくとも１つを含む。これらの材料は、化学的に安定である。対極３１は、白金を含むことが好ましい。

[0044] 既に説明したように、印加工程において、例えば、導電ペースト５６を介して電極１０の少なくとも一部に電圧を印加する。導電ペースト５６は、例えば、銀ペーストである。このような方法により電圧を印加することで、例えば接触抵抗が小さくなる。例えば、試料の作製が容易になる。

[0045] 実施形態において、４探針法でシート抵抗を測定する場合、１つの方向に沿って４つの針が並ぶ。最近接の２つの針の間隔は、例えば、約１ｍｍである。間隔が短いことで、例えば、シート抵抗の分布を測定し易い。４探針法を用いることで、例えば、電極１０が第２膜１０ｇを含む場合も、シート抵抗を測定し易い。

[0046] 既に説明したように、印加工程において、例えば、導電ペースト５６を介して電極１０の少なくとも一部に電圧を印加する。導電ペースト５６は、例えば、銀ペーストである。このような方法により電圧を印加することで、例えば接触抵抗が小さくなる。例えば、試料の作製が容易になる。

[0047] 図１に示すように、実施形態に係る電極評価方法は、印加工程の前に、電

極１０のシート抵抗を測定する前測定工程（ステップＳ１０５）をさらに含んでも良い。初期状態の電極１０の特性を評価することで、より適切な評価結果が得られる。

[0048] 図１に示すように、実施形態に係る電極評価方法は、印加工程と測定工程との間に、電極１０を洗浄し、洗浄の後に乾燥させる工程（洗浄・乾燥工程）（ステップ）をさらに含んでも良い。洗浄及び乾燥により、安定した状態の電極１０を評価できる。例えば、より正確な評価結果が得られる。

[0049] 図１に示すように、印加工程と測定工程とを繰り返しても良い。これにより、劣化の進行の程度に関する情報が得られる。例えば、例えば、より正確な評価結果が得られる。

[0050] 実施形態において、評価方法は、電極１０の光透過率の変化を測定する透過率測定工程をさらに含んでも良い。

[0051] 以下、評価の例について説明する。

[0052] （第１評価例）

基体１０ｓの上に電極１０が設けられる。基体１０ｓは、厚さが約１００μｍのＰＥＴフィルムである。電極１０は、図３（ｃ）に例示した構成を有する。第１層１０ａは、銀とＰｂとを含む合金を含む。第１層１０ａの厚さは、５ｎｍである。第２層１０ｂは、ＩＴＯを含む。第２層１０ｂの厚さは、４５ｎｍである。第３層１０ｃは、ＩＴＯを含む。第３層１０ｃの厚さは、４５ｎｍである。印加工程の前の電極１０のシート抵抗（初期値）は、８Ω□～９Ω□である。電極１０は、１．５ｃｍ×４ｃｍのサイズに切断される。配線５５（チタン線）は、導電ペースト５６（銀ペースト）により、電極１０に固定される。導電ペースト５６が設けられた部分が、シリコーンテープで保護される。電極１０は、４つの側面を含む。液２０は、塩化ナトリウム水溶液である。液２０における陰イオンの濃度は、０．５ｍｏｌ／Ｌである。

[0053] 第１試料においては、４つの側面のうちの２つの側面が、シリコーンテープで保護される。この状態で、図２に例示した電極評価装置１１０を用いて

、サイクリックボルタンメトリーにより、電極１０に電圧を印加する。電極評価装置１１０において、対極３１は白金板である。参照電極３２は、銀／塩化銀電極である。電圧の印加において、電圧は、－０．５Ｖと＋０．８Ｖとの間で変化する。電圧の変化の速度は、２５ｍＶ／ｓである。電圧の変化の回数は１５である。

[0054] 第１試料を水洗し、乾燥させる。その後に測定されたシート抵抗は、９Ω／□～１０Ω／□である。

[0055] （第２評価例）

第２評価例において、電極１０は、図３（ｄ）に例示した構成を有する。第２膜１０ｇは、グラフェンを含む。グラフェンは、例えば、酸化グラフェンの水分散を塗布製膜し、水和ヒドラジン蒸気で還元して形成される。第１膜１０ｆは、厚さが２０ｎｍの銀薄膜である。印加工程の前の電極１０のシート抵抗（初期値）は、３Ω／□～４Ω／□である。電極１０は、１．５ｃｍ×４ｃｍのサイズに切断される。配線５５（チタン線）は、導電ペースト５６（銀ペースト）により、電極１０に固定される。導電ペースト５６が設けられた部分が、シリコーンテープで保護される。電極１０は、４つの側面を含む。液２０は、塩化ナトリウム水溶液である。液２０における陰イオンの濃度は、０．０５ｍｏｌ／Ｌである。

[0056] 第２試料において、４つの側面が、シリコーンテープで保護される。この状態で、サイクリックボルタンメトリーにより、電極１０に電圧を印加する。電圧の印加において、電圧は、－０．５Ｖと＋０．８Ｖとの間で変化する。電圧の変化の速度は、２５ｍＶ／ｓである。電圧の変化の回数は１５である。

[0057] 第２試料を水洗し、乾燥させる。その後に測定されたシート抵抗は、６Ω／□～７Ω／□である。

[0058] （第３評価例）

第３評価例において、基体１０ｓの上に電極１０が設けられる。基体１０ｓは、厚さが約１００μｍのＰＥＴフィルムである。電極１０は、図３（ｃ

）に例示した構成を有する。第１層１０ａは、銀であり、第１層１０ａの厚さは、５ｎｍである。第２層１０ｂは、ＩＴＯを含む。第２層１０ｂの厚さは、４５ｎｍである。第３層１０ｃは、ＩＴＯを含む。第３層１０ｃの厚さは、４５ｎｍである。印加工程の前の電極１０のシート抵抗（初期値）は、７Ω／□～８Ω／□である。５５０ｎｍの波長における、電極１０の透過率は８５％である。電極１０は、１．５ｃｍ×４ｃｍのサイズに切断される。配線５５（チタン線）は、導電ペースト５６（銀ペースト）により、電極１０に固定される。導電ペースト５６が設けられた部分が、シリコーンテープで保護される。電極１０は、４つの側面を含む。液２０は、塩化ナトリウム水溶液である。液２０における陰イオンの濃度は、０．５ｍｏｌ／Ｌである。

[0059] 第３試料においては、４つの側面のうちの２つの側面が、シリコーンテープで保護される。この状態で、サイクリックボルタンメトリーにより、電極１０に電圧を印加する。電圧の印加において、電圧は、－０．５Ｖと＋０．８Ｖとの間で変化する。電圧の変化の速度は、２５ｍＶ／ｓである。電圧の変化の回数は１５である。

[0060] 第３試料を水洗し、乾燥させる。その後に測定されたシート抵抗は、５０Ω／□～５５Ω／□である。５５０ｎｍの波長における、電極１０の透過率は、７５％である。

[0061] （第４評価例）

第４評価例において、電極１０は、図３（ｄ）に例示した構成を有する。第２膜１０ｇは、グラフェンを含む。グラフェンは、例えば、酸化グラフェンの水分散を塗布製膜し、水和ヒドラジン蒸気で還元して形成される。第１膜１０ｆは、直径が２０ｎｍ～４０ｎｍの銀ナノワイヤ膜である。印加工程の前の電極１０のシート抵抗（初期値）は、１０Ω／□～１１Ω／□である。電極１０は、１．５ｃｍ×４ｃｍのサイズに切断される。配線５５（チタン線）は、導電ペースト５６（銀ペースト）により、電極１０に固定される。導電ペースト５６が設けられた部分が、シリコーンテープで保護される。

電極１０は、４つの側面を含む。液２０は、塩化ナトリウム水溶液である。液２０における陰イオンの濃度は、０．５ｍｏｌ／Ｌである。

[0062] 第４試料においては、４つの側面のうちの２つの側面が、シリコーンテープで保護される。この状態で、サイクリックボルタンメトリーにより、電極１０に電圧を印加する。電圧の印加において、電圧は、－０．５Ｖと＋０．８Ｖとの間で変化する。電圧の変化の速度は、２５ｍＶ／ｓである。電圧の変化の回数は１５である。

[0063] 第４試料を水洗し、乾燥させる。その後に測定されたシート抵抗は、１５Ω／□～１７Ω／□である。

[0064] （第５評価例）

上記の第３試料を、陰イオンの濃度が０．５ｍｏｌ／Ｌの塩化ナトリウム水溶液に、室温で３日間浸漬する。この際、電極１０に電圧が印加されない。この後、試料を水洗し、乾燥させる。この方法で得られたシート抵抗は、８Ω／□～９Ω／□である。上記の第３評価例の結果に比べて、変化は非常に小さい。

[0065] （第２実施形態）

第２実施形態は、電極評価装置に係る。電極評価装置１１０（図２参照）は、例えば、陰イオンを含む液２０を保持可能な容器２５と、電極１０に電圧を印加する制御部５１と、を含む。電極評価装置１１０によれば、電極１０の特性を短時間で変化させることができる。電極評価装置１１０によれば、特性を効率的に評価可能な電極評価装置が提供できる。

[0066] 実施形態によれば、太陽電池などの電子装置に用いられる電極１０の特性（例えば、陰イオンに対する耐性）を効率的に短時間で評価できる。例えば、電子装置の実使用状態での電極１０の特性が効率的に評価できる。

[0067] 実施形態は、以下の構成（例えば技術案）を含んでも良い。

[0068] （構成１）

陰イオンを含む液に銀を含む電極の少なくとも一部を接触させた状態で、電圧を前記電極に印加する印加工程と、

前記印加工程の後に、前記電極のシート抵抗を測定する測定工程と、

を備えた電極評価方法。

[0069] （構成２）

前記電極は光透過性を有する、構成１記載の電極評価方法。

[0070] （構成３）

前記液は、水を含む、構成１または２に記載の電極評価方法。

[0071] （構成４）

前記陰イオンは、ハロゲンイオンを含む、構成１記載の電極評価方法。

[0072] （構成５）

前記陰イオンは、塩化物イオンを含む、構成１記載の電極評価方法。

[0073] （構成６）

前記電極は、銀または銀合金を含むナノワイヤを含む、構成１～５のいずれか１つに記載の電極評価方法。

[0074] （構成７）

前記電極は、銀を含む第１層と、前記銀を含む層と積層され、酸化物を含む第２層と、を含む、構成１～６のいずれか１つに記載の電極評価方法。

[0075] （構成８）

前記電圧は、０．８Ｖ以下である、構成１～７のいずれか１つに記載の電極評価方法。

[0076] （構成９）

前記印加工程は、前記電圧を繰り返し変化させることを含む、構成１～８のいずれか１つに記載の電極評価方法。

[0077] （構成１０）

前記電極の光透過率の変化を測定する透過率測定工程をさらに備えた構成１～９のいずれか１つに記載の電極評価方法。

[0078] （構成１１）

前記印加工程の前に、前記電極のシート抵抗を測定する前測定工程をさらに備えた構成１～１０のいずれか１つに記載の電極評価方法。

[0079] （構成１２）

前記印加工程と前記測定工程との間に、前記電極を洗浄し、前記洗浄の後に乾燥させる工程をさらに備えた、構成１～１１のいずれか１つに記載の電極評価方法。

[0080] （構成１３）

前記印加工程と前記測定工程とを繰り返す、構成１～１２のいずれか１つに記載の電極評価方法。

[0081] （構成１４）

前記電極は、前記電圧が印加される端子部分を含み、

前記印加工程において、前記端子部を前記液に接触させないで、前記電極の一部を前記液に接触させる、構成１～１３のいずれか１つに記載の電極評価方法。

[0082] （構成１５）

前記印加工程において、導電ペーストを介して前記電極の前記少なくとも一部に電圧を印加する、構成１～１４のいずれか１つに記載の電極評価方法。

[0083] （構成１６）

前記印加工程において、前記電極の側面を前記液に接触させないで、前記電極の一部を前記液に接触させる、構成１～１５のいずれか１つに記載の電極評価方法。

[0084] （構成１７）

前記印加工程において、前記電極の側面を前記液に接触させる、構成１～１５のいずれか１つに記載の電極評価方法。

[0085] （構成１８）

前記電極は、銀を含む第１膜と、前記第１膜と積層された第２膜と、を含み、

前記第２膜は、グラフェン、有機半導体及び無機半導体よりなる群から選択された少なくとも１つを含む、構成１～１７のいずれか１つに記載の電極

評価方法。

[0086] （構成１９）

前記測定工程は、４探針法で前記シート抵抗を測定することを含む、構成１～１８のいずれか１つに記載の電極評価方法。

[0087] （構成２０）

前記印加工程における少なくとも一部の期間において、前記電圧は、対極の電位を規準にして正である、構成１～１９のいずれか１つに記載の電極評価方法。

[0088] 実施形態によれば、特性を効率的に評価可能な電極評価方法が提供される。

[0089] 以上、具体例を参照しつつ、本発明の実施の形態について説明した。しかし、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。例えば、電極評価方法で用いられる電極、液及び制御部などの各要素の具体的な構成に関しては、当業者が公知の範囲から適宜選択することにより本発明を同様に実施し、同様の効果を得ることができる限り、本発明の範囲に包含される。

[0090] また、各具体例のいずれか２つ以上の要素を技術的に可能な範囲で組み合わせたものも、本発明の要旨を包含する限り本発明の範囲に含まれる。

[0091] その他、本発明の実施の形態として上述した電極評価方法を基にして、当業者が適宜設計変更して実施し得る全ての電極評価方法も、本発明の要旨を包含する限り、本発明の範囲に属する。

[0092] その他、本発明の思想の範疇において、当業者であれば、各種の変更例及び修正例に想到し得るものであり、それら変更例及び修正例についても本発明の範囲に属するものと了解される。

[0093] 本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるととも

に、請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

符号の説明

[0094] １０…電極、 １０ａ～１０ｃ…第１～第３層、 １０ｆ、１０ｇ…第１、第２膜、 １０ｓ…基体、 １１…端子部分、 １５…側面、 ２０…液、 ２５…容器、 ３１…対極、 ３１ｗ…配線、 ３２…参照電極、 ３２ｗ…配線、 ５１…制御部、 ５２…電流計、 ５５…配線、 ５６…導電ペースト、 １１０…電極評価装置

請求の範囲

[請求項1] 陰イオンを含む液に銀を含む電極の少なくとも一部を接触させた状態で、電圧を前記電極に印加する印加工程と、

前記印加工程の後に、前記電極のシート抵抗を測定する測定工程と、

を備えた電極評価方法。

[請求項2] 前記電極は光透過性を有する、請求項１記載の電極評価方法。

[請求項3] 前記液は、水を含む、請求項１または２に記載の電極評価方法。

[請求項4] 前記陰イオンは、ハロゲンイオンを含む、請求項１記載の電極評価方法。

[請求項5] 前記陰イオンは、塩化物イオンを含む、請求項１記載の電極評価方法。

[請求項6] 前記電極は、銀または銀合金を含むナノワイヤを含む、請求項１記載の電極評価方法。

[請求項7] 前記電極は、銀を含む第１層と、前記銀を含む層と積層され、酸化物を含む第２層と、を含む、請求項１記載の電極評価方法。

[請求項8] 前記電圧は、０．８Ｖ以下である、請求項１記載の電極評価方法。

[請求項9] 前記印加工程は、前記電圧を繰り返し変化させることを含む、請求項１記載の電極評価方法。

[請求項10] 前記電極の光透過率の変化を測定する透過率測定工程をさらに備えた請求項１記載の電極評価方法。

[請求項11] 前記印加工程の前に、前記電極のシート抵抗を測定する前測定工程をさらに備えた請求項１記載の電極評価方法。

[請求項12] 前記印加工程と前記測定工程との間に、前記電極を洗浄し、前記洗浄の後に乾燥させる工程をさらに備えた、請求項１記載の電極評価方法。

[請求項13] 前記印加工程と前記測定工程とを繰り返す、請求項１記載の電極評価方法。

[請求項14] 前記電極は、前記電圧が印加される端子部分を含み、

前記印加工程において、前記端子部を前記液に接触させないで、前記電極の一部を前記液に接触させる、請求項１記載の電極評価方法。

[請求項15] 前記印加工程において、導電ペーストを介して前記電極の前記少なくとも一部に電圧を印加する、請求項１記載の電極評価方法。

[請求項16] 前記印加工程において、前記電極の側面を前記液に接触させないで、前記電極の一部を前記液に接触させる、請求項１記載の電極評価方法。

[請求項17] 前記印加工程において、前記電極の側面を前記液に接触させる、請求項１記載の電極評価方法。

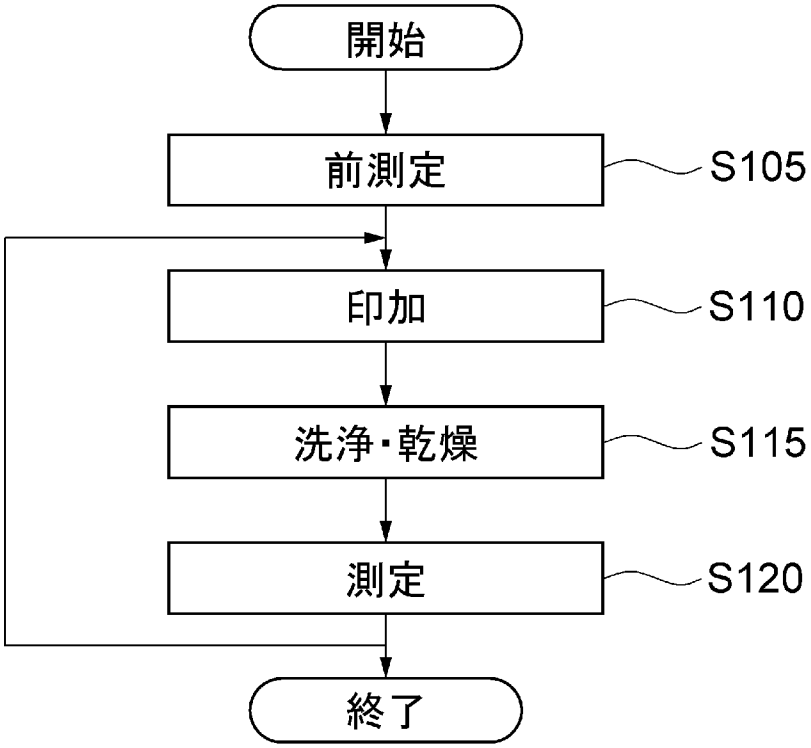
[請求項18] 前記電極は、銀を含む第１膜と、前記第１膜と積層された第２膜と、を含み、

前記第２膜は、グラフェン、有機半導体及び無機半導体よりなる群から選択された少なくとも１つを含む、請求項１記載の電極評価方法。

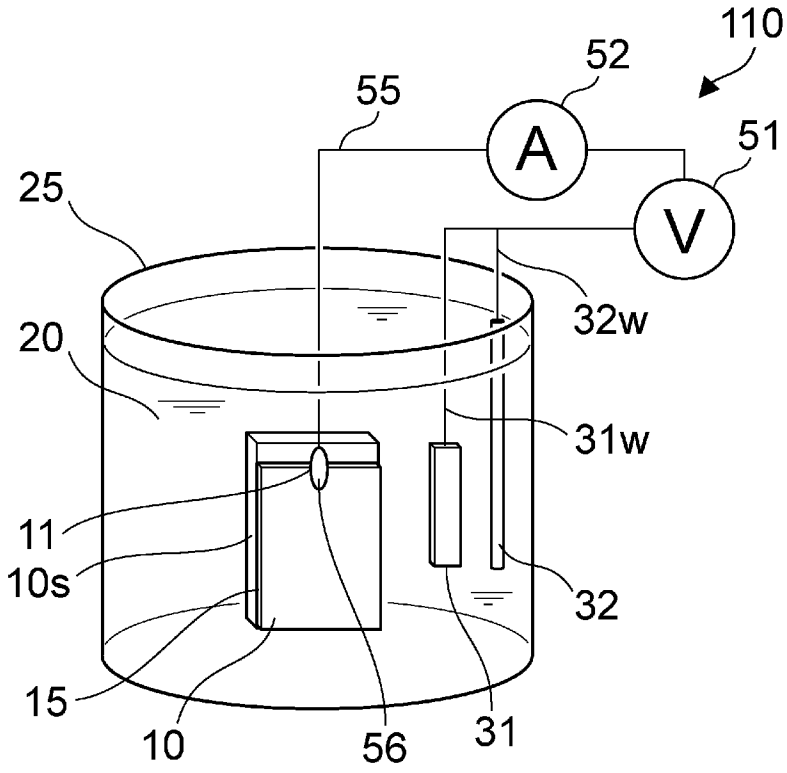
[請求項19] 前記測定工程は、４探針法で前記シート抵抗を測定することを含む、請求項１記載の電極評価方法。

[請求項20] 前記印加工程における少なくとも一部の期間において、前記電圧は、対極の電位を規準にして正である、請求項１記載の電極評価方法。

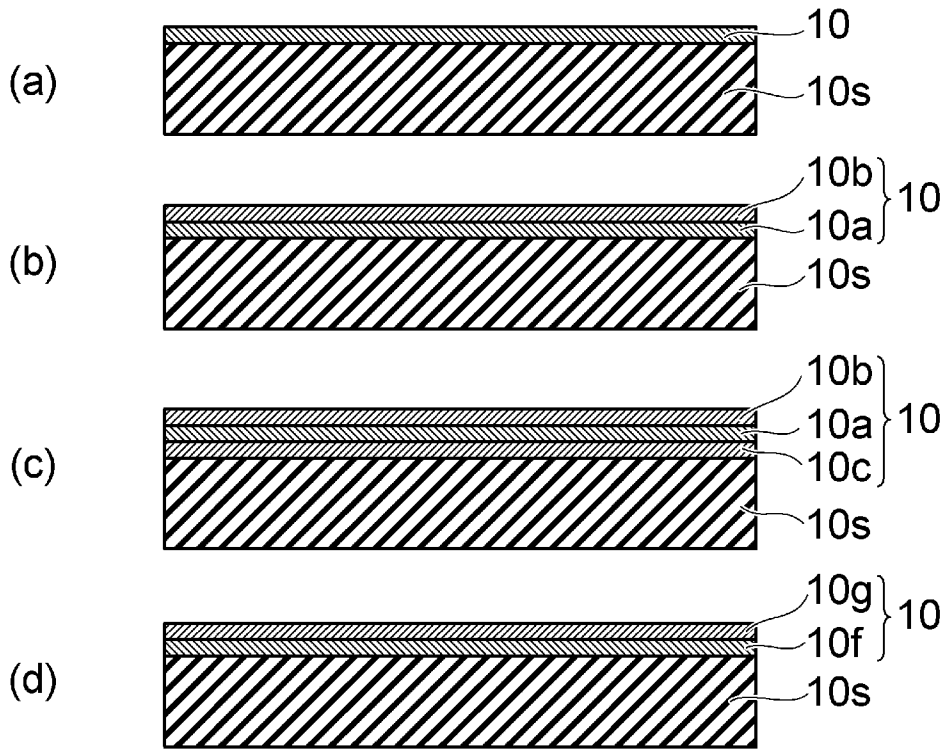
[図1]


開始
前測定
S105
印加
S110
洗浄・乾燥
S115
測定
S120
終了

[図2]


110
52
55
A
51
V
25
32w
20
31w
11
10s
32
15
10
56
31

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/029743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. G01N27/00(2006.01)i, G01N27/04(2006.01)i, G01N27/416(2006.01)i
FI: G01N27/00 L, G01N27/04 Z, G01N27/416 302M

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)
Int. Cl. G01N27/00-27/10, G01N27/26-27/404, G01N27/414-27/416, G01N27/42-27/49

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 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
A	WO 2020/054018 A1 (TOSHIBA CORP.) 19 March 2020, entire text	1-20
A	JP 2020-041982 A (TOSHIBA CORP.) 19 March 2020, entire text	1-20
A	JP 2018-514060 A (C3 NANO INC.) 31 May 2018, paragraphs [0131], [0132]	1-20
A	JP 2016-004836 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 12 January 2016, entire text	1-20
A	JP 2009-146678 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 02 July 2009, entire text	1-20

☒ 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	Date of mailing of the international search report
06.10.2020	20.10.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/029743

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-349387 A (TDK CORP.) 28 December 2006, entire text	1-20
A	US 2011/0236769 A1 (XIE et al.) 29 September 2011, entire text	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/029743

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2020/054018 A1	19.03.2020	(Family: none)	
JP 2020-041982 A	19.03.2020	(Family: none)	
JP 2018-514060 A	31.05.2018	US 2016/0293288 A1 paragraphs [0167], [0168]	
JP 2016-004836 A	12.01.2016	(Family: none)	
JP 2009-146678 A	02.07.2009	(Family: none)	
JP 2006-349387 A	28.12.2006	(Family: none)	
US 2011/0236769 A1	29.09.2011	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/029743

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G01N 27/00(2006.01)i; G01N 27/04(2006.01)i; G01N 27/416(2006.01)i
FI: G01N27/00 L; G01N27/04 Z; G01N27/416 302M

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））

G01N27/00-27/10; G01N27/26-27/404; G01N27/414-27/416; G01N27/42-27/49

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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
A	WO 2020/054018 A1 (株式会社東芝) 19.03.2020 (2020-03-19) 全文	1-20
A	JP 2020-041982 A (株式会社東芝) 19.03.2020 (2020-03-19) 全文	1-20
A	JP 2018-514060 A (シー３ナノ・インコーポレイテッド) 31.05.2018 (2018-05-31) 段落0131-0132	1-20
A	JP 2016-004836 A (日本ゼオン株式会社) 12.01.2016 (2016-01-12) 全文	1-20
A	JP 2009-146678 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 02.07.2009 (2009-07-02) 全文	1-20
A	JP 2006-349387 A (ＴＤＫ株式会社) 28.12.2006 (2006-12-28) 全文	1-20

☑ 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。

* 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
"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	国際調査報告の発送日
06.10.2020	20.10.2020

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）
村田　顕一郎 2W 5711
電話番号 03-3581-1101 内線 3258

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
A	US 2011/0236769 A1 (XIE et al.) 29.09.2011 (2011-09-29) 全文	1-20

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/JP2020/029743

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/054018 A1	19.03.2020	（ファミリーなし）	
JP 2020-041982 A	19.03.2020	（ファミリーなし）	
JP 2018-514060 A	31.05.2018	US 2016/0293288 A1 段落0167-0168	
JP 2016-004836 A	12.01.2016	（ファミリーなし）	
JP 2009-146678 A	02.07.2009	（ファミリーなし）	
JP 2006-349387 A	28.12.2006	（ファミリーなし）	
US 2011/0236769 A1	29.09.2011	（ファミリーなし）	