

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7048785号  
(P7048785)

(45)発行日 令和4年4月5日(2022.4.5)

(24)登録日 令和4年3月28日(2022.3.28)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 B	5/14 (2006.01)	H 0 1 B	5/14	A
G 0 2 F	1/1343(2006.01)	G 0 2 F	1/1343	
H 0 1 L	51/50 (2006.01)	H 0 5 B	33/14	A
H 0 5 B	33/28 (2006.01)	H 0 5 B	33/28	

請求項の数 13 (全20頁)

(21)出願番号	特願2021-32005(P2021-32005)	(73)特許権者	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(22)出願日	令和3年3月1日(2021.3.1)	(74)代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(62)分割の表示	特願2017-142004(P2017-142004) )の分割	(74)代理人	100107582 弁理士 関根 毅
原出願日	平成29年7月21日(2017.7.21)	(74)代理人	100118876 弁理士 鈴木 順生
(65)公開番号	特開2021-99997(P2021-99997A)	(74)代理人	100187159 弁理士 前川 英明
(43)公開日	令和3年7月1日(2021.7.1)	(72)発明者	信田 直美 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会 社東芝内
審査請求日	令和3年3月1日(2021.3.1)	(72)発明者	内藤 勝之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明電極、およびその製造方法、ならびにその透明電極を用いた電子デバイス

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

アモルファス構造を含有し、導電性を有する、第一の金属酸化物膜と、銀または銅を含む金属材料を含む金属膜と、アモルファス構造を含有し、導電性を有する、第二の金属酸化物膜と、アモルファス構造を含有し、連続性を有する、第三の金属酸化物膜と、が、この順に積層された構造を具備し、前記第三の金属酸化物膜に直接接触しているグラフェン膜をさらに具備することを特徴とする透明電極。

## 【請求項2】

前記第一の金属酸化物膜および前記第二の金属酸化物膜の、一方または両方が、インジウムドープスズ酸化物、アルミニウムドープ亜鉛酸化物およびフッ素ドープ酸化スズからなる群から選択される材料を含む、請求項1に記載の透明電極。

## 【請求項3】

前記第三の金属酸化物膜が、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムからなる群から選択される材料を含む、請求項1または2に記載の透明電極。

## 【請求項4】

前記第三の金属酸化物膜が、酸化銅、酸化ニッケル、酸化モリブデン、酸化鉄、酸化銅、酸化タングステンからなる群から選択される材料を含む、請求項1または2に記載の透明電極。

## 【請求項 5】

前記第三の金属酸化物膜が、酸化シリコン、酸化アルミニウムからなる群から選択される材料を含む、請求項 1 または 2 に記載の透明電極。

## 【請求項 6】

前記第一の金属酸化物膜および前記第二の金属酸化物膜が、インジウムドープスズ酸化物膜を含み、前記金属膜が、銀を含む金属材料を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の透明電極。

## 【請求項 7】

前記グラフェン膜に窒素原子がドーピングされている、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の透明電極。

## 【請求項 8】

前記第三の金属酸化物膜に、その金属酸化物を構成する金属とは価数が異なる別の金属イオンがドーピングされている、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の透明電極。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の透明電極と、対向電極と、を具備することを特徴とする、電子デバイス。

## 【請求項 10】

紫外線カット層、またはガスバリア層をさらに具備する、請求項 9 に記載の電子デバイス。

## 【請求項 11】

前記対向電極が、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の透明電極である、請求項 9 または 10 に記載の電子デバイス。

## 【請求項 12】

( I ) アモルファス構造を含有し、導電性を有する、第一の金属酸化物膜と、銀または銅を含む金属材料を含む金属膜と、

アモルファス構造を含有し、導電性を有する、第二の金属酸化物膜と、を具備する積層体を準備する工程と、

( II ) 前記第二の金属酸化物膜の表面に金属アルコキシド溶液を塗布した後、乾燥させ、さらに含水雰囲気下、150 以下で加熱して第三の金属酸化物膜を形成させる工程と、を含み、

前記 ( II ) 工程の前、または後に、グラフェン膜を形成させる工程をさらに含むことを特徴とする、透明電極の製造方法。

## 【請求項 13】

前記グラフェン膜を形成させる工程が、酸化グラフェンの溶液を塗布した後、ヒドラジン水和物で還元することを含む、請求項 12 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の実施形態は、透明電極、およびその製造方法、ならびにその透明電極を用いた電子デバイスに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年エネルギーの消費量が増加してきており、地球温暖化対策として従来の化石エネルギーに代わる代替エネルギーの需要が高まっている。このような代替エネルギーのソースとして太陽電池に着目が集まっており、その開発が進められている。太陽電池は、種々の用途への応用が検討されているが、多様な設置場所に対応するために太陽電池のフレキシブル化と耐久性が特に重要となっている。最も基本的な単結晶シリコン系太陽電池はコストが高くフレキシブル化が困難であり、昨今注目されている有機太陽電池や有機無機ハイブリッド太陽電池は耐久性の点で改良の余地がある。

## 【0003】

このような太陽電池の他、有機 EL 素子、光センサーといった光電変換素子について、フ

10

20

30

40

50

レキシブル化および耐久性改良を目的とした検討が行われている。このような素子には透明陽電極としては通常インジウムドープスズ酸化物膜（以下、ITOということがある）が用いられている。ITO膜は通常スパッタ等で製膜される。高い導電性を有するには高温でのスパッタやスパッタ後の高温アニールが必要であるが、そのような高温を伴う処理は有機材料には適用できないことが多い。

【0004】

また、電子デバイスを構成する透明電極として、低抵抗、かつ高透明性であるITO/Ag/ITO複合材料が用いられることがある。このような電極をPEDOT・PSS層を有する素子に用いた検討例はあるが（たとえば特許文献1）、アモルファスITO（以下、a-ITOということがある）や銀は、外部や多層から拡散してくる酸やハロゲンによって劣化する傾向が強い。さらに銀そのものも多層ヘマイグレーションしやすい。銀が多層ヘマイグレーションすると、水等と反応して酸化銀等を形成して透明電極を劣化させるだけではなく、電子デバイス内部の素子活性等に到達して、デバイスの性能が低下することもある。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2014-532025号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

本実施形態は、上記のような課題に鑑みて、外部からの酸やハロゲンの影響が小さく、また内部から外部への金属のマイグレーションが小さい、安定な透明電極とその製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

実施形態による透明電極は、

アモルファス構造を含有し、導電性を有する、第一の金属酸化物膜と、  
銀または銅を含む金属材料を含む金属膜と、

アモルファス構造を含有し、導電性を有する、第二の金属酸化物膜と、

アモルファス構造を含有し、連続的を有する、第三の金属酸化物膜と、

が、この順に積層された構造を具備すること、を特徴とするものである。

30

【0008】

また、実施系による電子デバイスは、前記透明電極と、対向電極と、を具備することを特徴とするものである。

【0009】

また、実施形態による透明電極の製造方法は、

(I)アモルファス構造を含有し、導電性を有する、第一の金属酸化物膜と、  
銀または銅を含む金属材料を含む金属膜と、

アモルファス構造を含有し、導電性を有する、第二の金属酸化物膜と、

を具備する積層体を準備する工程と、

(II)前記第二の金属酸化物膜の表面に金属アルコキシド溶液を塗布した後、乾燥させ、含水雰囲気下、150以下で加熱乾燥して第三の金属酸化物膜を形成させる工程と、を含むことを特徴とするものである。

40

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施形態による透明電極の構造を示す概念図。

【図2】実施形態による光電変換素子（太陽電池セル）の構造を示す概念図。

【図3】実施形態による光電変換素子（有機EL素子）の構造を示す概念図。

【図4】実施形態による液晶素子の構造を示す概念図。

50

【図5】実施形態による素子の製造方法を示す概念図。

【図6】実施例1の透明電極の断面SEM写真の一例。

【図7】実施例7の透明電極の構造を示す概念図。

【図8】実施例8の太陽電池セルの構造を示す概念図。

【図9】実施例9の有機EL素子の構造を示す概念図。

【図10】実施例11の液晶セルの構造を示す概念図。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下実施形態を詳細に説明する。

[実施形態1]

まず、図1を用いて、第一の実施形態に係る透明電極の構成について説明する。図1は、本実施形態に係る透明電極10の構成概略図である。この透明電極は、第一の金属酸化物膜12/金属13/第二の金属酸化物膜14/第三の金属酸化物膜15がこの順に積層された構造を具備する。この透明電極は一般的には基材11の上に形成されていてもよい。基材11は必ずしも必須ではないが、透明電極を製造する過程において、製造過程を簡便にできる。製造過程において基材を用いて、電極の積層構造を形成させた後に基材を剥離してもよい。

【0012】

基材11の材料としては、特に限定されない。しかしながら、実施形態による透明電極を、基材と一体として利用する場合には透明性や柔軟性に富む基材を用いることが好ましい。このような観点から、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETという)、ポリエチレンナフタレート(以下、PENという)などの樹脂材料が好ましい。また、基材は平坦化処理したものが好ましい。

【0013】

第一の金属酸化物膜12および第二の金属酸化物膜14は、金属酸化物を含む。この金属酸化物は、一般的に知られている導電性を有する金属酸化物から任意に選択することができる。具体的には、インジウムドープスズ酸化物(Indium doped tin oxide、ITO)、フッ素ドープ酸化スズ(Fluorine doped tin oxide、FTO)、アルミニウムドープ亜鉛酸化物(Aluminium doped zinc oxide、AZO)等が挙げられる。透明性や導電性の条件を満たすことができるのであれば、これ以外の金属酸化物を用いることもできる。しかしながら、第一および第二の金属酸化物膜の、一方または両方が、好ましくは両方が、これらITO、AZOおよびFTOからなる群から選択されることが好ましい。第一の金属酸化物膜12および第二の金属酸化物膜14は、金属酸化物以外の材料を含んでもよいが、金属の酸化物または複合酸化物だけからなるものであることが好ましい。この中ではITOのゼータ電位が、中性pH領域で0に近くなり、陽イオンや陰イオンとの相互作用が小さくなり好ましい。

【0014】

第一および第二の金属酸化物膜はアモルファス構造を含有している。これらの金属酸化物膜は、アモルファス構造を有するものであることから、均一かつ平坦な膜を形成しやすい。また、これらの金属酸化物膜は、連続性を有することが好ましい。なお、金属酸化物膜の連続性については後述する。

【0015】

第一および第二の金属酸化物膜の膜厚は、透明性を高くするために、また製造工程の短縮のために薄いことが好ましく、また抵抗を低くするために厚いことが好ましい。このような観点から第一および第二の金属酸化物膜の膜厚は、具体的には、それぞれ30~200nmであることが好ましく、35~100nmであることがより好ましく、40~70nmであることが特に好ましい。特に金属酸化物の膜厚が40~70nmであるであると、透明性と導電性、製膜時間のバランスに優れるため、好ましい。30nmより薄いと導電性が低くなりやすく、また200nmより厚いと光透過性が減少しやすく製膜時間も長く

10

20

30

40

50

なるので注意が必要である。

【0016】

第一および第二の金属酸化物膜12および14は、例えば低温でのスパッタ法により作製することができる。具体的には、150 以下の温度条件でスパッタリングを行うことが好ましい。このような温度でスパッタリングを行うことで、アモルファス構造を有する金属酸化物膜を形成できる。形成させたアモルファス金属酸化物膜をアニールによって部分的に結晶化して、結晶質と非晶質との混合体とすることができる。アニールは高温雰囲気やレーザーアニールが好ましい。なお、この場合に行うアニール処理は、金属酸化物膜が過度に結晶化しないように、150 以下で行うことが好ましい。

【0017】

第一および第二の金属酸化物膜の間に存在する金属膜は、銀または銅を含む金属材料を含む。ここで、銀または銅を含む金属材料とは、金属銀、金属銅、銀を含む合金、銅を含む合金、ならびに銀および銅を含む合金の総称である。銀は導電性に優れるが比較的マイグレーションしやすいという特徴があり、銅は導電性は低いがマイグレーション耐性が銀より高く、またより安価であるという特徴がある。金属膜は、銀または銅を含む金属材料のみからなることが好ましい。

【0018】

金属膜は、透明性を高くするために薄いことが好ましく、また抵抗を低くするために厚いことが好ましい。具体的には、金属膜の膜厚は、4 ~ 20 nmが好ましく、5 ~ 15 nmあることがより好ましく、6 ~ 10 nmであることが特に好ましい。金属膜13は、例えばスパッタ法もしくは蒸着で作製でき、このうちスパッタ法で作成することが好ましい。金属膜の厚さが4 nmより薄いと金属膜が不連続になりやすく20 nmより厚いと光透過性が小さくなりやすいので注意が必要である。

【0019】

第三の金属酸化物膜は、第二の金属酸化物の外側に設けられている。すなわち、金属膜と、第二の金属酸化物膜と、第三の金属酸化物膜とが、この順に積層されている。この順序で積層されていることによって、第三の金属酸化物膜が、金属膜に含まれる銀または銅がマイグレーションによって外部に拡散することを抑制し、また外部から酸やハロゲンが金属膜へ拡散することを抑制することができる。

【0020】

第三の金属酸化物膜は、このような機能を十分に発揮するために連続性を有している。ここで連続性を有しているとは、膜中に存在する結晶質部分が膜の厚さ方向に貫通していないことを意味する。実施形態において、第三の金属酸化物膜はアモルファス構造を含有することを必須とする。もし、金属酸化物膜全体がアモルファス構造だけからなり、結晶質部分を全く含まない場合、この金属酸化物は連続性を有している。一方、金属酸化物膜が結晶質であると、そこに含まれる微小な結晶の間に「隙間」が形成される。このため、金属酸化物膜に多量の結晶質が含まれると、膜の厚さ方向にその隙間が連結して貫通孔が形成される。銀、酸、またはハロゲンは、この貫通孔を通過して拡散することができるので、第三の金属酸化物膜によって、銀、酸、またはハロゲンの拡散を抑制するためには、この経路が形成されない構造にする必要がある。

【0021】

したがって、第三の金属酸化物膜は、結晶質を含んでいてもよいが、その結晶質部分が膜の厚さ方向に配列された貫通孔が少ない場合に、特に全くない場合に連続性を有することができる。アモルファス金属酸化物と結晶質金属酸化物とでは電子線の反射や透過が異なるためコントラストの違いがあり判別することが可能となる。このため、この結晶質金属酸化物で構成される貫通孔は、電子顕微鏡によって観察することができる。このため、金属酸化物膜15が連続性を有するか否かは走査型顕微鏡で第三の金属酸化物膜の断面を観察することで評価することができる。

【0022】

連続性の評価は、具体的には、以下の通りに行うことができる。まず、第三の金属酸化物

10

20

30

40

50

膜の断面を100,000倍で観察する。そして、1000nmの幅の断面を一視野として、その形状を評価する。そして、十視野に対して、貫通孔が認められた視野が2以下である場合には、実施形態においてその金属酸化膜は連続性があるという。特に、十視野に対して、貫通孔が認められた視野がゼロである場合、すなわち十視野にひとつも貫通孔が認められない場合が好ましい。

#### 【0023】

第三の金属酸化物膜15は、金属等のマイグレーション抑制効果を高くするために厚いことが好ましく、また金属酸化膜の抵抗を小さくして電荷移動を容易にするために薄いことが好ましい。このような観点から、第三の金属酸化物膜の膜厚は、5~50nmであることが好ましく、10~40nmであることがより好ましく、15~30nmであることが特に好ましい。

10

#### 【0024】

第二の金属酸化物膜14と第三の金属酸化物膜15では、相対的に第二の金属酸化物膜14が厚い方が好ましい。このような構造とすることで、導電性と金属のマイグレーションを防止する機能のバランスがとりやすい。

#### 【0025】

第三の金属酸化物膜15はスパッタ法、ゾルゲル法等の種々の方法で作製できるが、金属アルコキシドのアルコール溶液を塗布した後、含水雰囲気中で加熱処理することにより作製すること好ましい。このような方法によれば、薄く、大面積で均一なアモルファス膜を作製できる。

20

#### 【0026】

なお、第三の金属酸化物膜と第二の金属酸化物膜との間には界面が存在する。第三の金属酸化物の材料は、一般的に透明電極の用途などに応じて適切に選択するため、第二の金属酸化物の材料とは異なるものであることが多い。このような場合には、かならずその間に界面が形成される。しかしながら、必要に応じて第三の金属酸化物に用いられる材料と、第二の金属酸化物膜に用いられる材料とが同一であってもよい。この場合には、それらの間に別の層を設けたり、形成方法を異なるものにするなどによって膜の性質を異なるものとするにより、それらの間に界面が形成される。全く同一の材料を同一の方法で形成するなどにより、間に界面が形成されない場合は、これらの層は単一の金属酸化物膜を構成するものとみなされる。

30

#### 【0027】

第三の金属酸化物の材料は、目的に応じて適切に選択することができる。一実施形態において、第三の金属酸化物の材料を、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムからなる群から選択することができる。これらの材料はn型の半導体になりやすく、そのような透明電極は光電変換素子の陰極に好ましく用いられる。これらの中では酸化チタン、酸化ジルコニウムが膜の安定性や作製しやすさ、また中性pHでゼータ電位が0に近く陽イオンや陰イオンとの相互作用が少ないことから好ましい。さらには原料の供給の点で酸化チタンがより好ましい。

#### 【0028】

一実施形態において、第三の金属酸化物の材料を、酸化ニッケル、酸化モリブデン、酸化鉄、酸化銅からなる群から選択することができる。これらの材料はp型の半導体になりやすく、そのような透明電極は光電変換素子の陽極に好ましく用いられる。これらの中では酸化ニッケルが膜の安定性や作製しやすさ、また中性pHでゼータ電位が0に近く陽イオンや陰イオンとの相互作用が少ないことから好ましい。

40

#### 【0029】

一実施形態において、第三の金属酸化物の材料を、酸化シリコン、酸化アルミニウムからなる群から選択することができる。これらの材料からは高抵抗膜を作製しやすく、そのような材料を用いた透明電極は、電圧駆動型の素子やタッチパネル等に適している。これらの中では酸化アルミニウムが膜の安定性や作製しやすさ、また中性pHでゼータ電位が0に近く陽イオンや陰イオンとの相互作用が少ないことから好ましい。

50

## 【0030】

また、第三の金属酸化物膜にその金属酸化物を構成する金属と価数が異なる別のイオンをドーピングすることができる。これにより金属酸化物膜の導電性を改良したり、エネルギーレベルを変化させることができる。

## 【0031】

例えば、酸化チタン膜に5価の元素がドーピングされていることが好ましい。5価の元素としては、窒素、リン、ニオブ、バナジウム、タンタル、ヒ素、アンチモン、およびタリウムからなる群から選択される元素を挙げることができる。これらの元素をドーピングすることにより金属酸化物膜がn型になりやすくなる。

## 【0032】

酸化モリブデン膜にも、5価の元素がドーピングされていることが好ましい。5価の元素としては、窒素、リン、ニオブ、バナジウム、タンタル、ヒ素、アンチモン、およびタリウムからなる群から選択される元素を挙げることができる。これらの元素をドーピングすることにより金属酸化物膜がp型になりやすくなる。

## 【0033】

また第三の金属酸化物は酸素欠損があることが好ましい。これにより膜のアモルファス性が増大しやすく、エネルギーレベルを変化させることができる。これらはX線光電子分光(以下、XPSという)により測定できる。

## 【0034】

例えば、酸化チタンは化学式で $TiO_x$ ( $x$ は2未満)を有することが好ましい。 $x$ が2未満であることは酸素欠損があることを意味し、それにより膜がアモルファス性が増大する。酸化チタンがアモルファス構造を構成しているか否かは、XPSにより評価できる。XPSのスペクトルにおいて、酸素欠損があるとTiに対応するスペクトルの低エネルギー側の裾部が膨らむ。

## 【0035】

第三の金属酸化物膜は、炭素もしくは窒素原子を含有することができる。これにより膜のアモルファス性が増大する。これらの原子の存在はXPSにより測定できる。

## 【0036】

また、第三の金属酸化物膜はアルコキシ-金属結合を含むことができる。アルコキシ-金属結合は、例えば、第三の金属酸化物膜を形成させるときに金属アルコキシドを用いた場合に、金属酸化物膜に導入されやすい。この場合、金属アルコキシドの金属-アルコキシ結合の一部は酸化反応などにより失われるが、一部は残存するためである。このようなアルコキシ-金属結合が膜中に存在することにより、膜のアモルファス性が高くなるとともにイオンバリア性が増加しやすくなる。このアルコキシ-金属結合はIRやXPSにおいて測定できる。例えば酸化チタンの場合、アルコキシ-金属結合が存在すると、XPSの酸素に対応するスペクトルの高エネルギー側の裾部が膨らむ。

## 【0037】

第三の金属酸化物膜に接してグラフェン膜を設置することができる。このグラフェン膜は、第三の金属鎖化物膜の金属膜側、金属膜の反対側、またはその両方に設けることができる。

## 【0038】

グラフェン膜は、グラフェンの単分子膜(以下、単層グラフェンという)が、平均で1層以上4層以下積層された構造を有することが好ましい。グラフェン膜は無置換もしくは窒素ドーブが好ましい。窒素ドーブグラフェンは陰極に好ましい。ドーブ量(N/C原子比)はXPSで測定することができ、0.1~30atom%であることが好ましく、1~10atom%であることがより好ましい。グラフェン膜は遮蔽効果が高く、酸やハロゲンイオンの拡散を防ぐことにより金属酸化物や金属の劣化を防ぎ、外部からの不純物の光電変換層への侵入をふせぐことができる。さらに窒素ドーブグラフェン膜は窒素原子を含んでいることから酸に対するトラップ能も高いので、遮蔽効果はより高いものとなっている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 9 】

実施形態による透明電極は、紫外線カット層、ガスバリア層をさらに具備することができる。紫外線カット層を形成することができる紫外線吸収剤の具体例としては、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 , 2 - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 2 - カルボキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；2 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ第三ブチルフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) ベンゾトリアゾール、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 5 - 第三オクチルフェニル ) ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系化合物；フェニルサリチレート、p - オクチルフェニルサリチレート等のサリチル酸エステル系化合物などが挙げられる。これらの化合物は400nm以下の紫外線をカットできるものであることが望ましい。

10

## 【 0 0 4 0 】

ガスバリア層としては特に水蒸気と酸素を遮断するものが好ましく、特に水蒸気を通しにくいものが好ましい。例えば、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>の無機物からなる層、超薄板ガラス等を好適に利用することができる。ガスバリア層の厚みは特に制限されないが、十分なガスバリア性を実現するために厚いことが好ましく、他方、フレキシブル性や柔軟性を維持するために薄いことが好ましい。このような観点から、ガスバリア層の厚さは、0.01~3000μmの範囲であることが好ましく、0.1~100μmの範囲であることがより好ましい。ガスバリア層の水蒸気透過量(透湿度)としては、10<sup>2</sup>g/m<sup>2</sup>・d~10<sup>-6</sup>g/m<sup>2</sup>・dが好ましく、より好ましくは10<sup>1</sup>g/m<sup>2</sup>・d~10<sup>-5</sup>g/m<sup>2</sup>・dであり、さらに好ましくは10<sup>0</sup>g/m<sup>2</sup>・d~10<sup>-4</sup>g/m<sup>2</sup>・dである。尚、透湿度はJIS Z0208等に基づいて測定することができる。ガスバリア層を形成するには、乾式法が好適である。乾式法によりガスバリア性のガスバリア層を形成する方法としては、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、誘導加熱蒸着、及びこれらにプラズマやイオンビームによるアシスト法などの真空蒸着法、反応性スパッタ法、イオンビームスパッタ法、ECR(電子サイクロトロン)スパッタ法などのスパッタ法、イオンプレーティング法などの物理的気相成長法(PVD法)、熱や光、プラズマなどを利用した化学的気相成長法(CVD法)などが挙げられる。中でも、真空下で蒸着法により膜形成する真空蒸着法が好ましい。

20

## 【 0 0 4 1 】

実施形態による透明電極が基板を具備する場合には、目的に応じて基板の種類が選択される。例えば、透明基板としては、ガラスなどの無機材料、PET、PEN、ポリカーボネート、PMMAなどの有機材料が用いられる。特に、柔軟性のある有機材料を用いると、実施形態による透明電極が柔軟性に富むものになるので好ましい。

30

## 【 0 0 4 2 】

## [ 実施形態 2 - 1 ]

図2を用いて、第二の実施形態の一つに係る光電変換素子の構成について説明する。図2は、本実施形態に係る太陽電池セル20(光電変換素子)の構成概略図である。太陽電池セル20は、このセルに入射してきた太陽光h等の光エネルギーを電力に変換する太陽電池としての機能を有する素子である。太陽電池セル20は、透明電極21の表面に設けられた光電変換層22と、光電変換層22の透明電極21の反対側面に設けられた対向電極23とを具備している。

40

## 【 0 0 4 3 】

ここで透明電極21は実施形態1で示されたものと同様である。すなわち、アモルファス構造を含有する導電性の第一の金属酸化物膜と、銀もしくは銅もしくはこれらの合金膜と、アモルファス構造を含有する導電性の第二の金属酸化物との積層構造を有し、第二の金属酸化物の上側にアモルファス構造を含有する連続的な第三の金属酸化物膜を有する。

## 【 0 0 4 4 】

光電変換層22は、入射してきた光の光エネルギーを電力に変換して電流を発生させる半導体層である。光電変換層22は、一般に、p型の半導体層とn型の半導体層とを具備し

50

ている。光電変換層としてはp型ポリマーとn型材料との積層体、 $RNH_3PbX_3$  (Xはハロゲンイオン、Rはアルキル基等)、シリコン半導体、InGaAsやGaAsやカルコパイライト系やCdTe系やInP系やSiGe系などの無機化合物半導体、量子ドット含有型、さらには色素増感型の透明半導体を用いてもよい。いずれの場合も効率が高く、より出力の劣化を小さくできる。

【0045】

光電変換層22と透明電極21の間には電荷注入を促進もしくはブロックするためにバッファ層が挿入されていてもよい。

【0046】

対向電極23は通常は不透明な金属電極であるが、実施形態による透明電極を用いてもよい。対向電極23と光電変換層22の間には別の電荷バッファ層や電荷輸送層が挿入されていてもよい。

10

【0047】

陽極用バッファ層や電荷輸送層としては例えばバナジウム酸化物、PEDOT/PSS、p型ポリマー、五酸化バナジウム( $V_2O_5$ )、2,2',7,7'-Tetrakis [N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene (以下、Spiro-OMeTADという)、酸化ニッケル(NiO)、三酸化タングステン( $WO_3$ )、三酸化モリブデン( $MoO_3$ )等からなる層を用いることができる。

【0048】

一方、陰極となる透明電極用のバッファ層や電荷輸送層としてはフッ化リチウム(LiF)、カルシウム(Ca)、6,6'-フェニル-C<sub>61</sub>-ブチル酸メチルエステル(6,6'-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester、C<sub>60</sub>-PCBM)、6,6'-フェニル-C<sub>71</sub>-ブチル酸メチルエステル(6,6'-phenyl-C<sub>71</sub>-butyric acid methyl ester、以下C<sub>70</sub>-PCBMという)、インデン-C<sub>60</sub>ビス付加体(Indene-C<sub>60</sub>bisadduct、以下、ICBAという)、炭酸セシウム( $Cs_2CO_3$ )、二酸化チタン( $TiO_2$ )、poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)] (以下、PFNという)、バソクプロイン(Bathocuproine、以下BCPという)、酸化ジルコニウム( $ZrO$ )、酸化亜鉛( $ZnO$ )、ポリエチンイミン等からなる層を用いることができる。

20

【0049】

なお、光電変換層と透明電極層の間に、ブルッカイト型酸化チタン層を設けることができる。酸化チタンには、ルチル型、アナターゼ型、およびブルッカイト型の3種類の結晶構造があることが知られている。実施形態においては、このうちブルッカイト型酸化チタンを含む層を用いることが好ましい。このブルッカイト型酸化チタン層は、光電変換層と相互作用しやすく光によって生じる励起子を電荷分離しやすい。このようなブルッカイト型酸化チタン層は、ブルッカイト型酸化チタンのナノ粒子、具体的には平均粒子径が5~30nmの粒子からなるものが好ましい。ここで、平均粒子径は粒度分布測定装置により測定した。このようなブルッカイト型ナノ粒子は、例えば高純度化学研究所などから市販されている。

30

40

【0050】

対向電極23として、透明電極21と同様の構造を有する電極を用いてもよい。また、対向電極23として、無置換の平面状の単層グラフェンを含有していてもよい。無置換の単層グラフェンは、メタン、水素、アルゴンを反応ガスとして銅箔を下地触媒層としたCVD法により作製することができる。たとえば熱転写フィルムと単層グラフェンを圧着した後、銅を溶解して、単層グラフェンを熱転写フィルム上に転写する。同様の操作を繰り返すことに複数の単層グラフェンを熱転写フィルム上に積層することができ、2~4層のグラフェン層を作製する。この膜に銀ペースト等を用いて集電用の金属配線を印刷することで

50

対向電極とすることができる。無置換のグラフェンの代わりに、一部の炭素がホウ素で置換されたグラフェンを用いてもよい。ホウ素置換グラフェンは $BH_3$ 、メタン、水素、アルゴンを反応ガスとして同様に作製できる。これらのグラフェンは熱転写フィルムからPET等の適当な基板上に転写することもできる。

【0051】

またこれらの単層もしくは多層グラフェンに電子ドナー分子として3級アミンをドーピングしてもよい。このようなグラフェン膜からなる電極も透明電極として機能する。

【0052】

対向電極23上に正孔注入層25として例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)・ポリ(スチレンスルホン酸)複合体(PEDOT・PSS)膜を形成してもよい。この膜は、例えば50nmの厚さとすることができる。

10

【0053】

実施形態による太陽電池セルは、両面を透明電極に挟まれた構造とすることができる。このような構造を有する太陽電池は、両面からの光を効率よく利用することができる。エネルギー変換効率は一般に5%以上であり、長期間安定でフレキシブルであるという特徴を有する。

【0054】

また、対向電極23としてグラフェン膜の代わりに、ITOガラス透明電極を用いることができる。この場合には、太陽電池のフレキシビリティは犠牲になるが高効率で光エネルギーを利用することができる。また、金属電極としてステンレスや銅、チタン、ニッケル、クロム、タングステン、金、銀、モリブデン、すず、亜鉛、アルミニウム等を用いてもよい。この場合には、透明性が低下する傾向にある

20

【0055】

なお、本実施形態の太陽電池セルは光センサーとしても使用できる。

【0056】

[実施形態2-2]

図3を用いて、第二の別の実施形態に係る光電変換素子の構成について説明する。図3は、本実施形態に係る有機EL素子30(光電変換素子)の構成概略図である。有機EL素子30は、この素子に入力された電気エネルギーを光 $h\nu$ に変換する発光素子としての機能を有する素子である。有機EL素子30は、透明電極31の表面に設けられた光電変換層(発光層)32と、光電変換層32の透明電極31の反対側面に設けられた対向電極33とを具備している。

30

【0057】

ここで透明電極31は実施形態1で示されたものと同様である。光電変換層32は、透明電極31から注入された電荷と対向電極33から注入された電荷を再結合させ電気エネルギーを光に変換させる有機薄膜層である。光電変換層32は通常p型の半導体層とn型の半導体層からなっている。光電変換層32と対向電極33の間には電荷注入を促進もしくはブロックするためバッファ層が設けられ、光電変換層32と透明電極31の間にも別のバッファ層が設けられていてもよい。対向電極33は、通常は金属電極であるが透明電極を用いてもよい。

40

【0058】

[実施形態2-3]

図4を用いて、第二の別の実施形態に係る液晶素子の構成について説明する。図4は、本実施形態に係る液晶素子40の構成概略図である。液晶素子40は、この素子に電圧を印加して液晶分子の配向を制御して光スイッチとしての機能を有する素子である。液晶素子40は、透明電極41の表面に設けられた液晶層42と、液晶層42の透明電極41の反対側面に設けられた対向電極43とを具備している。

【0059】

ここで透明電極41は実施形態1で示されたものと同様である。液晶層42としては液晶を高分子のマイクロカプセルに封入した液晶マイクロカプセルが好ましい。液晶マイクロ

50

カプセルは塗布乾燥により製膜でき、その上に金属電極を蒸着やスパッタ法で作製できる。

【 0 0 6 0 】

[ 実施形態 3 ]

図 5 は、実施形態による透明電極の製造方法、およびそれを用いた素子の製造方法を説明するための模式図である。

【 0 0 6 1 】

まず、第一の金属酸化物膜と、金属膜と、第二の金属酸化物膜と、を具備する積層体を準備する（工程（ I ））。この積層体の形成方法は特に限定されないが、例えば以下のように積層体を形成することができる。

【 0 0 6 2 】

まず、基板 1 1 の表面に、第一の金属酸化物膜 1 2 を形成させる（図 5（ A ））。この金属酸化物膜は、例えば低温スパッタ法で形成される。

【 0 0 6 3 】

次に、第一の金属酸化物膜の表面に金属膜 1 3 を形成させる（図 5（ B ））。この金属膜は、例えばスパッタ法や蒸着により形成できる。

【 0 0 6 4 】

さらに、金属膜 1 3 の表面に第二の金属酸化物膜 1 4 を形成させる（図 5（ C ））。この金属酸化物膜も、例えば低温スパッタ法で形成される。

【 0 0 6 5 】

ここで、第一および第二の金属酸化物膜の形成においてスパッタ法を行う場合の温度は、一般に室温～150 とされる。温度が高すぎると、形成される金属酸化物のアモルファス性が低くなってしまいうので注意が必要である。また、金属膜は高温のスパッタ法により形成させることもできるが、その場合には、第一の金属酸化物膜が高温に付されることになるので注意が必要である。

【 0 0 6 6 】

準備された積層体の第二の金属膜 1 4 の表面に、第三の金属酸化膜 1 5 を形成させる。このために、第二の金属酸化物膜の表面に金属アルコキシド溶液を塗布し、それを加熱乾燥することによって第三の金属酸化膜を形成させる（工程（ I I ））。

【 0 0 6 7 】

この工程をより詳細に説明すると以下の通りである。金属アルコキシド溶液は、第三の金属酸化物を構成する金属のアルコキシドを水または有機溶媒に溶解させて調製する。この溶液を任意の方法、例えばスピコート、スプレーコート、パーコートなどによって第二の金属酸化物膜の表面に塗布して、金属アルコキシド溶液層 1 5 a を形成させる（図 5（ C ））。

【 0 0 6 8 】

次に金属アルコキシド溶液層 1 5 a に含まれる溶媒の一部または全てを除去するために乾燥させる（図 5（ D ））。この乾燥は、必要に応じて減圧下に行うこともできる。

【 0 0 6 9 】

次に、金属アルコキシド溶液の塗布膜を含水雰囲気下で加熱して、第三の金属酸化物膜 1 5 を形成させる（図 5（ E ））。このときの温度は、第一および第二の金属酸化物膜の結晶化を抑制するために、150 以下であり、好ましくは120 以下である。また、加熱によって金属アルコキシドから金属酸化物への転換を加速させるために、含水雰囲気下で加熱を行う。このときの雰囲気湿度は30%RH以上であることが好ましく、40%RH以上であることがより好ましい。

【 0 0 7 0 】

以上により、実施形態による透明電極を形成させることができる。なお、工程（ I I ）の前に第二の金属酸化物膜の表面に、または工程（ I I ）の後に第三の金属酸化物膜の表面に、グラフェン膜を形成することもできる。このとき、酸化グラフェンの溶液を塗布した後、ヒドラジン水和物で還元する工程を有することが好ましい。

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

50

このように形成された透明電極を用いて、各種の素子を形成させることができる。すなわち、透明電極の第三の金属酸化物の表面に、直接または他の層を介して、素子活性部を作成し、さらにその素子活性部の表面に、直接または他の層を介して、対向電極を作成することで素子を製造することができる。

【0072】

素子活性部の構造は、目的とする素子の用途に応じて任意に選択することができる。そして、その形成方法は特に限定されず、知られている任意の方法を採用することができる。なお、素子活性部の形成においても、各金属酸化物膜が高温によって結晶化しないように注意が必要である。

【0073】

対向電極は、目的に応じて、任意に選択することができる。素子全体を光透過性にすることが望まれる場合には、対向電極として、実施形態による透明電極を用いることができる。このとき、素子活性部側に対向電極の第三の金属酸化物膜が配置することが好ましい。また、対向電極に透明性が要求されない場合には、透明性の低い電極を用いることもできる。

対向電極として金属薄膜を用いることもできる。対向電極が金属薄膜である場合には、素子活性部の上に直接金属薄膜を形成させても、独立に形成させた金属薄膜を貼り付けてもよい。

【0074】

また、さらに、紫外線カット層が設置されたPETフィルムを積層することもできる。

【0075】

本実施形態を実施例を挙げて説明すると以下の通りである。

【0076】

(実施例1)

図1に示す構造の透明電極10を作成する。厚さ100 $\mu$ mのPETフィルム11上にa-ITO12(厚さ45~52nm)/銀、Pd合金13(厚さ5~8nm)/a-ITO14(厚さ45~52nm)の積層構造を有するITO導電層61をスパッタ法で作成する。表面抵抗は7~10 $\Omega$ である。その上にチタン(IV)イソプロポキシドに対して5wt%のニオブ(V)ブトキシドを含有するイソプロパノール溶液をスピコートする。窒素中室温で乾燥後、湿度40%の大気中で130 $^{\circ}$ Cのホットプレート上で乾燥してNbがドーパされたTiO<sub>x</sub>層14(厚さ24nm)を作製する。図6に得られる透明電極の断面SEM写真の一例を示す。TiO<sub>x</sub>層はアモルファスで連続的である。なお61は断面SEM測定のための金属膜層である。異なる個所10枚の断面SEMを観測するがすべて連続的である。

【0077】

この透明電極は大気中、50 $^{\circ}$ Cに100時間放置したのち、XPSで評価するとTiO<sub>x</sub>表面にはAgは検出されない。

【0078】

(比較例1)

チタン(IV)イソプロポキシドに対して5wt%のニオブ(V)ブトキシドを含有するイソプロピルアルコール溶液をスピコートしないことを除いては実施例1と同様にして透明電極を作製する。

この透明電極は大気中、50 $^{\circ}$ Cに100時間放置すると抵抗が大幅に増大する。また表面に酸化銀粒子が観測される。

【0079】

(比較例2)

チタン(IV)イソプロポキシドに対して5wt%のニオブ(V)ブトキシドを含有するイソプロピルアルコール溶液をスピコートする代わりに、酸化チタンの結晶ナノ粒子のエタノール分散液をスピコートすることを除いては実施例1と同様にして透明電極を作製する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 0 】

この透明電極は大気中、50 で20時間放置したのち、XPSで評価すると酸化チタン膜表面にAgが検出され、マイグレーションが起こることがわかる。

## 【 0 0 8 1 】

(比較例3)

窒素中室温で乾燥後、湿度40%の大気中で130 のホットプレート上で乾燥する代わりに、露点が-10 の大気中で130 のホットプレート上で乾燥することを除いては実施例1と同様にして透明電極を作製する。この電極は大気中、50 で20時間放置したのち、XPSで評価すると酸化チタン膜表面にAgが検出され、マイグレーションが起こることがわかる。

10

## 【 0 0 8 2 】

(実施例2)

厚さ100 μmのPETフィルム上にa-AZO(厚さ40~50 nm)/銀(厚さ5~8 nm)/a-ITO(厚さ50~55 nm)の積層構造を有する導電層をスパッタ法で作製する。表面抵抗は10~12 / である。その上にモリブデン(VI)イソプロポキシドを含有するイソプロピルアルコール溶液をスピコートする。窒素中室温で乾燥後、湿度40%の大気中で130 のホットプレート上で乾燥してMoO<sub>x</sub>層(厚さ20~25 nm)を作製する。得られる透明電極の断面ではMoO<sub>x</sub>層はアモルファスで連続的である。

## 【 0 0 8 3 】

この透明電極は大気中、50 に100時間放置したのちXPSで評価すると、MoO<sub>x</sub>表面にはAgは検出されない。

20

## 【 0 0 8 4 】

(実施例3)

厚さ100 μmのPETフィルム上にa-AZO(厚さ40~50 nm)/銀(厚さ5~8 nm)/a-ITO(厚さ50~55 nm)の積層構造を有する導電層をスパッタ法で作製する。表面抵抗は10~12 / である。その上にニッケルイソプロポキシドを含有するイソプロピルアルコール溶液をスピコートする。窒素中室温で乾燥後、湿度40%の大気中で130 のホットプレート上で乾燥してNiO<sub>x</sub>層(厚さ20~25 nm)を作製する。得られる透明電極の断面ではNiO<sub>x</sub>層はアモルファスで連続的である。

30

## 【 0 0 8 5 】

この透明電極は大気中、50 に100時間放置したのちXPSで評価すると、NiO<sub>x</sub>表面にはAgは検出されない。

## 【 0 0 8 6 】

(実施例4)

厚さ100 μmのPENフィルム上にa-ITO(厚さ50~55 nm)/銅(厚さ5~8 nm)/a-ITO(厚さ50~55 nm)の積層構造を有する導電層をスパッタ法で作製する。表面抵抗は15~20 / である。その上にチタン(IV)イソプロポキシドを含有するイソプロピルアルコール溶液をスピコートする。窒素中室温で乾燥後、湿度40%の大気中で130 のホットプレート上で乾燥してTiO<sub>x</sub>層を作製する。得られる透明電極の断面ではアモルファスでTiO<sub>x</sub>層は連続的である。

40

## 【 0 0 8 7 】

この透明電極は大気中、50 に300時間放置したのちXPSで評価すると、TiO<sub>x</sub>表面には銅は検出されない。

## 【 0 0 8 8 】

(実施例5)

厚さ100 μmのPETフィルム上にa-ITO/Ag-Pd合金/a-ITOの積層構造(厚さ120 nm)を有する導電層をスパッタ法で厚さ150 μmのPETフィルム上に形成する。表面抵抗は5~8 / である。その上にテトラエトキシシラン(TEOS)を含有するエタノール溶液をスピコートする。窒素中室温で乾燥後、湿度40%の大

50

気中で130℃のホットプレート上で乾燥してSiO<sub>x</sub>層を作製する。得られる透明電極の断面ではアモルファスでSiO<sub>x</sub>層は連続的である。

【0089】

この透明電極は大気中、50℃に100時間放置したのちXPSで評価すると、SiO<sub>x</sub>表面にはAgは検出されない。

【0090】

(実施例6)

厚さ100μmのPETフィルム上にa-ITO/銀、Pd合金/a-ITOの積層構造(厚さ120nm)を有する導電層をスパッタリングで厚さ150μmのPETフィルム上に形成する。表面抵抗は5~8Ω/□である。その上にイソプロポキシアルミニウムを含有するエタノール溶液をスピコートする。窒素中室温で乾燥後、湿度40%の大気中で130℃のホットプレート上で乾燥してAlO<sub>x</sub>層を作製する。得られる透明電極の断面ではアモルファスでAlO<sub>x</sub>層は連続的である。

10

【0091】

この透明電極は大気中、50℃に100時間放置したのちXPSで評価すると、SiO<sub>x</sub>表面にはAgは検出されない。

【0092】

(実施例7)

図7に示す構造の透明電極70を作成する。実施例1と同様に、a-ITO/銀、Pd合金/a-ITOの積層構造を有する導電層72をスパッタ法で100μmのPETフィルム71上に形成する。表面抵抗は8~10Ω/□である。その上に平面状の、炭素原子の一部が窒素原子に置換された、平均4層のN-グラフェン膜が積層された遮蔽層73を形成する。

20

【0093】

遮蔽層は以下の通り作成する。まず、Cu箔の表面をレーザー照射によって加熱処理し、アニールにより結晶粒を大きくする。

【0094】

表面処理されたCu箔を下地触媒層とし、アンモニア、メタン、水素、アルゴン(15:60:65:200ccm)を混合反応ガスとして1000℃、5分間の条件下、CVD法により平面状の単層N-グラフェン膜を製造する。この時、ほとんどは単層のグラフェン膜が形成されるが、条件により一部に2層以上のN-グラフェン膜も生成する。さらにアンモニア、アルゴン混合気流下1000℃で5分処理した後、アルゴン気流下で冷却する。熱転写フィルム(150μm厚)と単層N-グラフェンを圧着した後、Cuを溶解するため、アンモニアアルカリ性の塩化第二銅エッチャントに漬けて、単層N-グラフェン膜を熱転写フィルム上に転写する。同様の操作を繰り返すことに単層グラフェン膜を熱転写フィルム上に4層積層して多層N-グラフェン膜を得る。

30

【0095】

熱転写フィルムをa-ITO/銀、Pd合金/a-ITO/PETフィルムの上にラミネートした後、加熱してN-グラフェン膜をa-ITO/銀、Pd合金/a-ITO/PETフィルム上に転写して遮蔽層73を作製する。

40

【0096】

XPSで測定されたグラフェン膜中の窒素の含有量は、この条件では1~2atm%である。XPSから測定したカーボン材料の炭素原子と酸素原子の比率は100~200である。

【0097】

次に実施例1と同様に、チタン(IV)イソプロポキシドに対して5wt%のニオブ(V)ブトキシドを含有するイソプロピルアルコール溶液をスピコートする。窒素中室温で乾燥後、湿度40%の大気中で130℃のホットプレート上で乾燥してNbがドーパされた酸化チタン層74を作製する。

【0098】

50

導電層とは逆側のPET表面に2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン含有の紫外線カットインクをスクリーン印刷して紫外線カット層75を作製する。紫外線カット層の上に真空蒸着法でシリカ膜を製膜しガスバリア層76を作製し透明電極70を得る。

【0099】

この透明電極は80、湿度80%の大気中でガスバリア層側から10Sunの可視光を100時間照射してもXPSでTiO<sub>x</sub>表面やガスバリア層表面にはAgは検出されない。

【0100】

(実施例8)

図8に示す太陽電池セル80を作成する。

【0101】

実施例1で得られる透明電極81上に電子輸送層としてC60-PCBMのトルエン溶液をパーコーターで塗布して乾燥させ、電子輸送層82を形成させる。ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)(以下、P3HTという)とC60-PCBMとを含むクロロベンゼン溶液をパーコーターで塗布し、100で20分乾燥することにより光電変換層83を作製する。

【0102】

絶縁性セラミック膜が反対面に形成されたステンレス箔84の表面を、希塩酸で処理して表面酸化膜を除去してから酸化グラフェンの水溶液をパーコーターで塗布して酸化グラフェン膜を形成させる。次いで、90で20分乾燥した後、110で水和ヒドラジン蒸気で1時間処理して酸化グラフェンの炭素原子の一部が窒素原子に置換された2層N-グラフェン膜からなる遮蔽層85に変化させる。

【0103】

N-グラフェン膜85の上に、ソルビトールを含有したPEDOT・PSSの水溶液をパーコーターで塗布し、100で30分乾燥してPEDOT・PSSを含む接着層86(50nm厚)を形成させる。

【0104】

光電変換層83の上に上記接着層86面が接合するように90で貼り合わせる。導電層とは逆側のPET表面に2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン含有の紫外線カットインクをスクリーン印刷して紫外線カット層87を作製する。紫外線カット層の上に真空蒸着法でシリカ膜を製膜しガスバリア層88を作製し太陽電池セル80を作製する。

【0105】

得られる太陽電池セルは1SUNの太陽光に対して5%以上のエネルギー変換効率を示し、室外で一か月放置しても効率の劣化は2%未満である。

【0106】

(実施例9)

図9に示す有機EL素子90を作成する。

【0107】

実施例1の透明電極91の酸化チタン面にn型の半導体としても機能し、発光層でもあるトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)(40nm)を蒸着して光電変換層92を作製する。その上にN,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(以下、NPDという)を30nmの厚さで蒸着しホール輸送層93を作製する。その上に金属電極94をスパッタ法により製膜する。さらに周りを封止することにより有機EL素子を作製する。

【0108】

得られる有機EL素子は出力光の劣化が少なく、1000時間連続運転しても出力の低下は7%以下である。

【0109】

(実施例10)

透明な有機EL素子を作成する。

【0110】

10

20

30

40

50

実施例 1 の透明電極（負極）の酸化チタン面に n 型の半導体としても機能し、発光層でもあるトリス（8 - ヒドロキシキノリン）アルミニウム（ $Alq_3$ ）（40 nm）を蒸着して光電変換層を作製する。その上に N, N' - ジ - 1 - ナフチル - N, N' - ジフェニル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン（以下、NPD という）を 30 nm の厚さで蒸着しホール輸送層を作製する。

【0111】

その上に酢酸ニッケルのメタノール溶液をバーコーターで塗布し、130 で10分乾燥してアモルファスで連続的な  $NiO_x$ （膜厚 20 nm）を作製する。その上に a - ITO（40 nm）/ 銀（10 nm）/ a - ITO 膜（50 nm）をスパッタで作製し透明電極（正極）を作製する。

10

【0112】

さらに周りを封止することにより透明な有機 EL 素子を作製する。

【0113】

得られる有機 EL 素子は出力光の劣化が少なく、1000 時間連続運転しても出力の低下は 7% 以下である。

【0114】

（実施例 11）

図 10 に示す液晶セル 100 を作成する。

実施例 6 と同様の方法により形成された透明電極 101 の  $AlO_x$  上に液晶マイクロカプセルの水分散液を塗布乾燥させて液晶マイクロカプセル層 102 を作製する。次にソルビトールが混合された PEDOT・PSS 水分散液を塗布乾燥して導電性の接着層 103 を作製する。次に実施例 4 と同様の方法で得られる透明電極 104 を  $SiO_x$  面で張り合わせ、さらの周りを封止することにより液晶セルを作製する。この素子は電圧印加することにより白濁から透明へと変化して光スイッチになる。

20

【0115】

得られる液晶セルは駆動電圧光の劣化が少なく、1000 時間連続運転しても電圧の増加は 5% 以下である。

【符号の説明】

【0116】

10 ... 透明電極

30

11 ... 基材

12 ... 第一の金属酸化物膜

13 ... 銀もしくは銅もしくはこれらの合金膜

14 ... 第二の金属酸化物膜

15 ... 第三の金属酸化物膜

20 ... 太陽電池セル

21 ... 透明電極

22 ... 光電変換層

23 ... 対向電極

30 ... 有機 EL 素子

40

31 ... 透明電極

32 ... 光電変換層

33 ... 対向電極

40 ... 液晶素子

41 ... 透明電極

42 ... 液晶層

43 ... 対向電極

61 ... 断面 SEM 測定のための金属膜層

70 ... 透明電極

71 ... PET フィルム

50

- 7 2 ... 導電層
- 7 3 ... 遮蔽層
- 7 4 ... 酸化チタン層
- 7 5 ... 紫外線カット層
- 7 6 ... ガスバリア層
- 8 0 ... 太陽電池セル
- 8 1 ... 透明電極
- 8 2 ... 電子輸送層
- 8 3 ... 光電変換層
- 8 4 ... ステンレス箔
- 8 5 ... 遮蔽層
- 8 6 ... 接着層
- 8 7 ... 紫外線カット層
- 8 8 ... ガスバリア層
- 9 0 ... 有機 E L 素子
- 9 1 ... 透明電極
- 9 2 ... 光電変換層
- 9 3 ... ホール輸送層
- 9 4 ... 金属電極
- 1 0 0 ... 液晶セル
- 1 0 1 ... 透明電極
- 1 0 2 ... 液晶マイクロカプセル層
- 1 0 3 ... 接着層
- 1 0 4 ... 透明電極

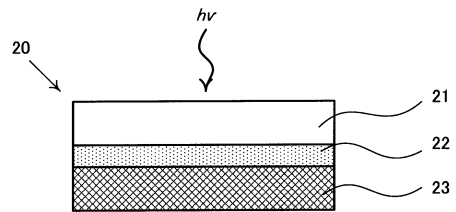
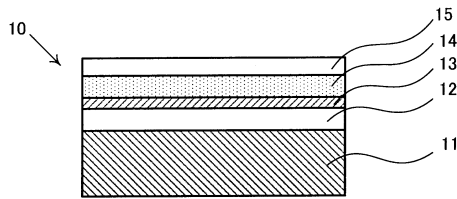
10

20

【 図 面 】

【 図 1 】

【 図 2 】

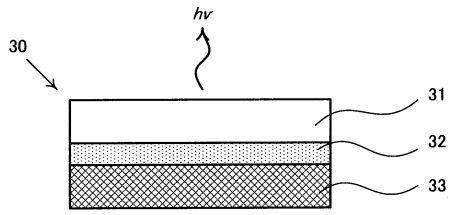


30

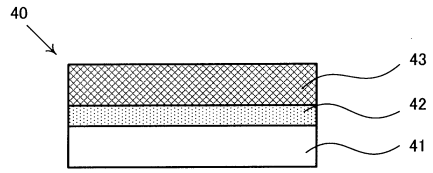
40

50

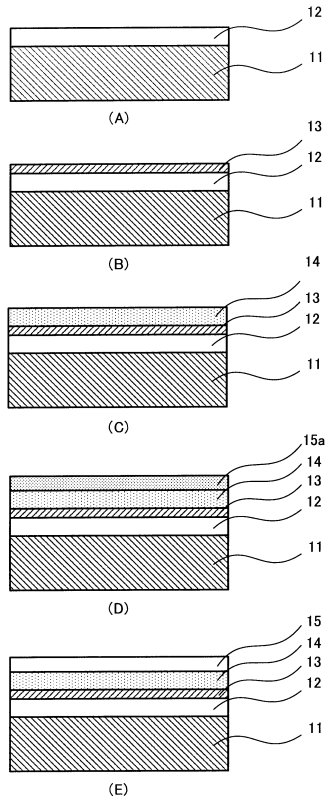
【 図 3 】



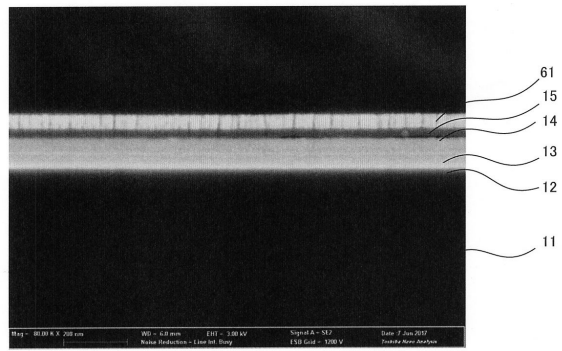
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



10

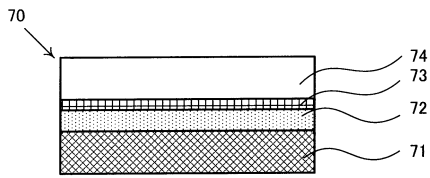
20

30

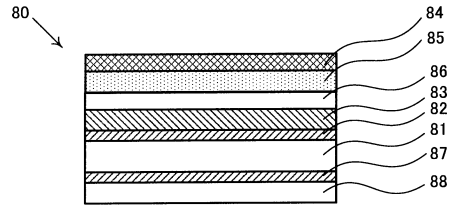
40

50

【 7 】

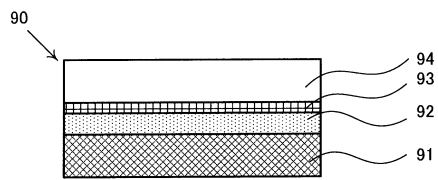


【 8 】

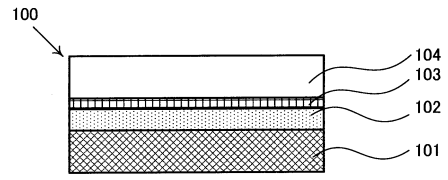


10

【 9 】



【 1 0 】



20

30

40

50

## フロントページの続き

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 東芝リサーチ・コンサルティング株式会社内

(72)発明者 斉藤 三長

東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社東芝内

(72)発明者 新井本 武士

東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社東芝内

審査官 中嶋 久雄

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 2 2 6 5 8 1 ( J P , A )

特開 2 0 0 7 - 2 5 0 4 3 0 ( J P , A )

特開 2 0 1 6 - 0 4 4 3 5 6 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 B 5 / 1 4

G 0 2 F 1 / 1 3 4 3

H 0 1 L 5 1 / 5 0

H 0 5 B 3 3 / 2 8