(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4495696号
(P4495696)
(45)発行日　平成22年7月7日(2010.7.7)　(24)登録日　平成22年4月16日(2010.4.16)

(51)Int.Cl.　　F I
H01M 14/00 (2006.01)　　H01M 14/00　P
H01L 31/04 (2006.01)　　H01L 31/04　Z

請求項の数 15　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2006-164467(P2006-164467)
(22)出願日　平成18年6月14日(2006.6.14)
(65)公開番号　特開2007-234568(P2007-234568A)
(43)公開日　平成19年9月13日(2007.9.13)
審査請求日　平成18年6月15日(2006.6.15)
(31)優先権主張番号　095107062
(32)優先日　平成18年3月2日(2006.3.2)
(33)優先権主張国　台湾(TW)

(73)特許権者　595165656
行政院原子能委員会核能研究所
台湾龍潭佳安村文化路１ＯＯＯ号
(74)代理人　100080252
弁理士　鈴木　征四郎
(74)代理人　100106448
弁理士　中嶋　伸介
(74)代理人　100141379
弁理士　田所　淳
(72)発明者　林明璋
台湾桃園縣龍潭郷佳安村文化路１ＯＯＯ號
(72)発明者　曾衍彰
台湾桃園縣龍潭郷佳安村文化路１ＯＯＯ號
(72)発明者　籃山明
台湾桃園縣龍潭郷佳安村文化路１ＯＯＯ號
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＩｎＮ／ＩｎＰ／ＴｉＯ２感光性電極およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも、
基板と、
当該基板を被覆する二酸化チタン薄膜層と、
燐化インジウム感光性薄膜と窒化インジウム感光性薄膜とが含有され、
当該燐化インジウム感光性薄膜が、当該二酸化チタン薄膜層の上を被覆し、当該窒化インジウム感光性薄膜が、当該燐化インジウム感光性薄膜の上を被覆することにより感光層を形成することを特徴とするInN/InP/TiO_2感光性電極。
【請求項２】
当該基板は、ITOガラスとFTOガラス及び他の透明導電基板からなるグループから選ばれた一つであることを特徴とする請求項１に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極。
【請求項３】
当該二酸化チタン薄膜層は、ナノ微粒子の構造であることを特徴とする請求項１に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極。
【請求項４】
当該二酸化チタン薄膜層の厚さは、１００ナノメートル乃至１０００００ナノメートルの範囲にあることを特徴とする請求項１に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極。
【請求項５】
当該燐化インジウム感光性薄膜の厚さは、１ナノメートル乃至１００００ナノメートルの

範囲にあることを特徴とする請求項１に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極。
【請求項６】
当該窒化インジウム感光性薄膜の厚さは、１ナノメートル乃至１００００ナノメートルの範囲にあることを特徴とする請求項１に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極。
【請求項７】
当該感光層の吸収光波長は、３９０ナノメートル乃至６００ナノメートルの範囲にあることを特徴とする請求項１に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極。
【請求項８】
当該ナノ微粒子の直径は７ナノメートル乃至５０ナノメートルの範囲にあることを特徴とする請求項３に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極。
【請求項９】
請求項１のInN/InP/TiO_2感光性電極を製造するための製造方法であって、少なくとも、
ａ、二酸化チタン薄膜層で被覆されている基板を反応チャンバーに入れ込むステップと、
ｂ、ナノ微粒子を有する燐化インジウム溶液を当該二酸化チタン薄膜層に塗布して、燐化インジウム感光性薄膜を形成するステップと、
ｃ、アンモニアガスとインジウムを含有する化合物を当該反応チャンバー内へ導入するステップと、
ｄ、紫外光で、燐化インジウム感光性薄膜を励起するステップと、
ｅ、当該燐化インジウム感光性薄膜の上に窒化インジウム感光性薄膜が形成されるステップと、
が含有される、
ことを特徴とするInN/InP/TiO_2感光性電極の製造方法。
【請求項１０】
インジウムを含有する当該化合物は、トリメチルインジウムとトリエチルインジウム、インジウムを含有する有機金属の先駆体及びインジウムを含有する有機金属の化合物からなるグループから選ばれたその一つであることを特徴とする請求項９に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極の製造方法。
【請求項１１】
当該アンモニアガスは窒素を含有する化合物であることを特徴とする請求項１０に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極の製造方法。
【請求項１２】
当該アンモニアガスとインジウムを含有する化合物との比率は１乃至１０の範囲にあることを特徴とする請求項９に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極の製造方法。
【請求項１３】
当該二酸化チタン薄膜層は摂氏６００度乃至９００度の範囲の温度に耐えられることを特徴とする請求項９に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極の製造方法。
【請求項１４】
当該ステップａからステップｅまでに掛かる時間は、１時間乃至８時間の範囲にあることを特徴とする請求項９に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極の製造方法。
【請求項１５】
当該紫外光は、連続的の紫外光光源ランプとエキシマーレーザー、半導体レーザ、ガスレーザー、固体レーザー、液体レーザー、化学レーザー及び自由電子レーザーからなるグループから選ばれたものにより生成したものであることを特徴とする請求項９に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、InN/InP/TiO_2感光性電極およびその製造方法に関し、特に、電池要素や電気光学素子及び水素製造素子に適用され、より良い耐薬品性の燐化インジウム感光性薄膜と窒化インジウム感光性薄膜とから形成される感光性電極およびその製造方法に関する。

【背景技術】
【０００２】
色素増感型ソーラーセルは、近年、ナノ結晶薄膜技術において、急激に発展し、材料が安いのが有利で、光電変換効率が向上し、ソーラーセルのコストが現在の１/５～１/１０に低減する利点がある。早期の色素増感型ソーラーセルは、主として平滑電極であり、染料分子層（例えば、Ru配位子膜シリーズやシアニン（cyanine）、葉緑素及びその派生物染料である一般の染料分子）は、半導体の近くにある単層だけが有効的に電荷移動できる。平滑電極の染料単層の吸着面積が小さいため、吸収できる太陽エネルギーが少なく、光電変換効率は良くない（１％以下）。近年、多孔性ナノ構造電極技術により、上記の技術問題が解消された。電極の触媒の表面積が平滑電極の千倍程度になり、そしため、光電変換効率が大幅に向上される。Michael Graetzelの研究によれば、色素増感型ソーラーセルの光電変換効率が、１％以下から８％まで向上される。
【０００３】
色素増感型ソーラーセルの効率は、明らかに、ナノ二酸化チタン電極の構造に関係するため、二酸化チタンの工程において、ナノ結晶形状やクリスタロイド配向及びクリスタロイドのインターフェース性質を制御することが必要で、二酸化チタンの内部の表面積により染料の吸着量が決められ、アパーチャの大きさや分布が酸化還元対の拡散に影響を与え、粒径の分布が光学性質に影響を与え、電子の流動が粒子間の連繋を決める。既存の二酸化チタン電極の電子伝送速度が約$10^{-4}cm^2/s$であるため、電子が染料と再結合し易い。
【０００４】
グラエッツェル（Graetzel）らは、最も理想の染料を用いて、最適の実験条件で、１０％の太陽エネルギー変換効率が実現され、その変換効率がアモルファスシリコンシステムの９-１０％に相当するが、ポリシリコンシステムの＞１５％より悪い。注意しなければならないのは、有機染料/二酸化チタン及びポリシリコンシステムのコストが高いから、経済利益が、例えば、石油や及天然ガスのような化石燃料と比較にならない。
【０００５】
上記の色素増感型セルは、光電変換効率が向上されるが、コストが高くて、二酸化チタンの微粒子の大きさと分布位置等を制御することが必要であるため、工程が複雑であり、また、染料に長期間に陽光が照射すると、当該材料が変質して感光性がなくなるため、耐用寿命が短縮される。そのため、一般の従来のものは実用的ではない。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明の主な目的は、電池要素に適用され、光吸収効率が向上される、製造コストが低くて耐用寿命が長い感光性電極を提供する。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
請求項１の発明は、少なくとも、基板と、当該基板を被覆する二酸化チタン薄膜層と、燐化インジウム感光性薄膜と窒化インジウム感光性薄膜とが含有され、当該燐化インジウム感光性薄膜が、当該二酸化チタン薄膜層の上を被覆し、当該窒化インジウム感光性薄膜が、当該燐化インジウム感光性薄膜の上を被覆することにより感光層を形成することを特徴とするInN/InP/TiO_2感光性電極である。
【０００８】
請求項２の発明は、当該基板が、ITOガラスとFTOガラス及び他の透明導電基板からなるグループから選ばれた一つであることを特徴とする請求項１に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極である。
【０００９】
請求項３の発明は、当該二酸化チタン薄膜層が、ナノ微粒子の構造であることを特徴とする請求項１に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極である。
【００１０】

請求項４の発明は、当該二酸化チタン薄膜層の厚さが、１００ナノメートル乃至１０００００ナノメートルの範囲にあることを特徴とする請求項１に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極である。

【００１１】

請求項５の発明は、当該燐化インジウム感光性薄膜の厚さが、１ナノメートル乃至１００００ナノメートルの範囲にあることを特徴とする請求項１に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極である。

【００１２】

請求項６の発明は、当該窒化インジウム感光性薄膜の厚さが、１ナノメートル乃至１００００ナノメートルの範囲にあることを特徴とする請求項１に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極である。

【００１３】

請求項７の発明は、当該感光層の吸収光波長が、３９０ナノメートル乃至６００ナノメートルの範囲にあることを特徴とする請求項１に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極である。

【００１４】

請求項８の発明は、当該ナノ微粒子の直径が、７ナノメートル乃至５０ナノメートルの範囲にあることを特徴とする請求項３に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極である。

【００１５】

請求項９の発明は、請求項１のInN/InP/TiO_2感光性電極を製造するための製造方法であって、少なくとも、ａ、二酸化チタン薄膜層で被覆されている基板を、反応チャンバーに入れ込むステップと、ｂ、ナノ微粒子を有する燐化インジウム溶液を、当該二酸化チタン薄膜層に塗布して、燐化インジウム感光性薄膜を形成するステップと、ｃ、アンモニアガスとインジウムを含有する化合物を、当該反応チャンバー内へ導入するステップと、ｄ、紫外光で、燐化インジウム感光性薄膜を励起するステップと、ｅ、当該燐化インジウム感光性薄膜の上に、窒化インジウム感光性薄膜が形成されるステップと、が含有される、ことを特徴とするInN/InP/TiO_2感光性電極の製造方法である。

【００１６】

請求項１０の発明は、インジウムを含有する当該化合物が、トリメチルインジウムとトリエチルインジウム、インジウムを含有する有機金属の先駆体及びインジウムを含有する有機金属の化合物からなるグループから選ばれた一つであることを特徴とする請求項９に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極の製造方法である。

【００１７】

請求項１１の発明は、当該アンモニアガスが、窒素を含有する化合物であることを特徴とする請求項９に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極の製造方法である。

【００１８】

請求項１２の発明は、当該アンモニアガスとインジウムを含有する化合物との比率が、１乃至１０の範囲にあることを特徴とする請求項９に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極の製造方法である。

【００１９】

請求項１３の発明は、当該二酸化チタン薄膜層に、摂氏６００度乃至９００度の範囲の温度が耐えられることを特徴とする請求項９に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極の製造方法である。

【００２０】

請求項１４の発明は、当該ステップａからステップｅまでに、掛かる時間が、１時間乃至８時間の範囲にあることを特徴とする請求項９に記載のInN/InP/TiO_2感光性電極の製造方法である。

【００２１】

請求項１５の発明は、当該紫外光が、連続的の紫外光光源ランプとエキシマーレーザー、半導体レーザー、ガスレーザー、固体レーザー、液体レーザー、化学レーザー及び自由電子レーザーからなるグループから選ばれたものによることを特徴とする請求項９に記載の

InN/InP/TiO_2感光性電極の製造方法である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２２】

図１は、本発明の基本構造の概念図である。本発明は、図のように、InN/InP/TiO_2感光性電極であり、当該感光性電極１は、少なくとも基板１１と、二酸化チタン薄膜層１２と、感光層１３とから構成される。

【００２３】

当該基板１１は、ITOガラスやFTOガラス及び他の透明導電基板からなるグループから選ばれた一つである。

【００２４】

当該二酸化チタン薄膜層１２は、ナノ微粒子の構造で、基板１１を被覆し、ナノ微粒子の構造は、複数のナノ微粒子が当該二酸化チタン薄膜層１２に均一に分布することを指し、また、当該ナノ微粒子の直径は７ナノメートル乃至５０ナノメートルの範囲にあり、当該二酸化チタン薄膜層１２の厚さは１００ナノメートル乃至１０００００ナノメートルの範囲にある。当該二酸化チタン薄膜層１２の材料は、高エネルギーギャップである金属酸化物でもよい。

【００２５】

当該感光層１３は、燐化インジウム感光性薄膜１３１と窒化インジウム感光性薄膜１３２とを含み、当該燐化インジウム感光性薄膜１３１と窒化インジウム感光性薄膜１３２とは、物理や化学蒸着技術或いは類似する成膜方法により、当該燐化インジウム感光性薄膜１３１を当該二酸化チタン薄膜層１２の上に被覆し、そして、当該窒化インジウム感光性薄膜１３２を当該燐化インジウム感光性薄膜１３１の上に被覆し、また、当該燐化インジウム感光性薄膜１３１と窒化インジウム感光性薄膜１３２の厚さは１ナノメートル乃至１０００００ナノメートルの範囲にある。上記の構造により、新規の感光性電極が構成される。

【００２６】

本発明に係わる感光性電極１は、光が当該基板１１を介して当該感光層１３まで透過すると、電子が当該感光層１３から当該二酸化チタン薄膜層１２に注入されて、当該基板１１から電力が外部回路へ導出され、また、当該感光層１３が吸収する光波長が３９０ナノメートル乃至６００ナノメートルの範囲にある。

【００２７】

図２、２Ａ、２Ｂ、２Ｃ、２Ｄ及び２Ｅは、それぞれ、本発明に係わる感光性電極の流れの概念図、本発明に係わる感光性電極の製造方法におけるステップａの概念図、本発明に係わる感光性電極の製造方法におけるステップｂの概念図、本発明に係わる感光性電極の製造方法におけるステップｃの概念図、本発明に係わる感光性電極の製造方法におけるステップｄの概念図及び本発明に係わる感光性電極の製造方法におけるステップeの概念図である。本発明は、図のように、InN/InP/TiO_2感光性電極であり、その製造方法は、少なくとも、次のステップが含有される。

【００２８】

ステップａ：二酸化チタン薄膜層１２で被覆されている基板１１を反応チャンバー２に入れ込み、当該二酸化チタン薄膜層１２が物理や化学方法により当該基板１１に塗布される。

【００２９】

ステップｂ：ナノ微粒子を有する燐化インジウム溶液を当該二酸化チタン薄膜層１２に塗布して、燐化インジウム感光性薄膜１３１を形成する。また、ナノ微粒子を有する当該燐化インジウム溶液の代わりに、リンを有する化合物やインジウムを有する化合物を使用してもよい。

【００３０】

ステップｃ：アンモニアガス３１とインジウムを含有する化合物３２を当該反応チャンバー２内へ導入する。当該アンモニアガス３１とインジウムを含有する化合物３２との比率が１乃至１０の範囲にあり、当該インジウムを含有する化合物３２が、トリメチルインジ

ウムとトリエチルインジウム、インジウムを含有する有機金属の先駆体及びインジウムを含有する有機金属的化合物からなるグループから選ばれた一つである。本発明において、アンモニアガス３１とインジウムを含有する化合物３２とを反応原料とし、当該アンモニアガス３１の代わりに窒素を有する化合物を使用してもよい。

【００３１】

ステップｄ：紫外光４で励起する。当該紫外光４が、連続的の紫外光光源ランプとエキシマーレーザー、半導体レーザー、ガスレーザー、固体レーザー、液体レーザー、化学レーザー及び自由電子レーザーからなるグループから選ばれたものにより生成したもので、当該二酸化チタン薄膜層１２は摂氏６００度乃至９００度の範囲の温度が耐えられる。

【００３２】

ステップｅ：当該燐化インジウム感光性薄膜１３１の上に、窒化インジウム感光性薄膜１３２が形成され、当該燐化インジウム感光性薄膜１３１と窒化インジウム感光性薄膜１３２とにより光感作層１３が形成される。上記のステップにより感光性電極１を得るための時間が１時間乃至８時間の範囲にある。

【００３３】

図３は、本発明の使用状態の概念図である。本発明に係わる感光性電極１は、図のように、白金対電極（platinum counter electrode）５１に合わせて、電池要素５が形成され、その内部に電解液５２が注入される。また、本発明は、ソーラーセル要素や光起電力効果素子、水素製造素子及び光電子放射素子にも適用される。

【００３４】

以上のように、本発明に係わるInN/InP/TiO_2感光性電極は色素増感型ソーラーセルの染料の寿命を増加でき、光吸収効率が向上し、工程が簡単で、製造コストの低減が実現されるため、有効的に従来の様々の欠点を解消でき、そして、より実用的なものであり、そのため、法に従って、特許請求を出願する。

【００３５】

以上は、ただ、本発明の実施例であり、本発明は、それによって制限されず、本発明の特許請求の範囲や明細書の内容に従って、等価の変更や修正ができ、当該変更や修正は、全てが、本発明の特許請求の範囲に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【００３６】

【図１】本発明の基本構造の概念図

【図２】本発明に係わる感光性電極の流れの概念図

【図２Ａ】本発明に係わる感光性電極の製造方法でのステップａの概念図

【図２Ｂ】本発明に係わる感光性電極の製造方法でのステップｂの概念図

【図２Ｃ】本発明に係わる感光性電極の製造方法でのステップｃの概念図

【図２Ｄ】本発明に係わる感光性電極の製造方法でのステップｄの概念図

【図２Ｅ】本発明に係わる感光性電極の製造方法でのステップeの概念図

【図３】本発明の使用状態の概念図

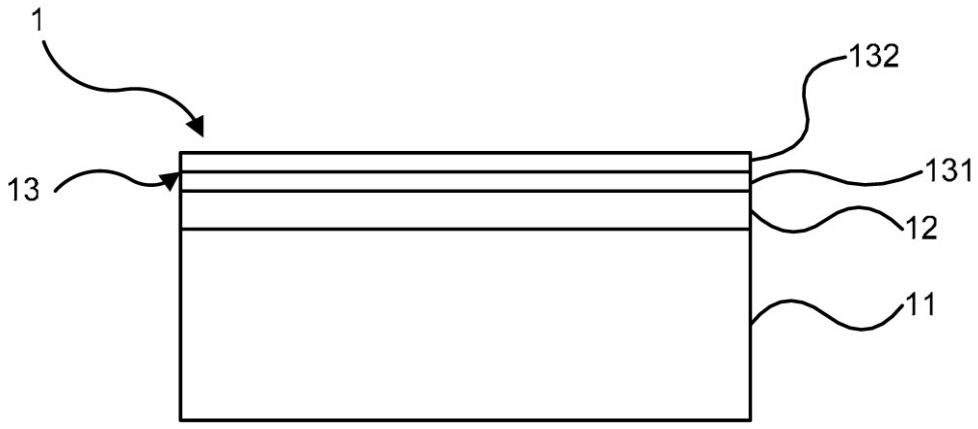
【符号の説明】

【００３７】

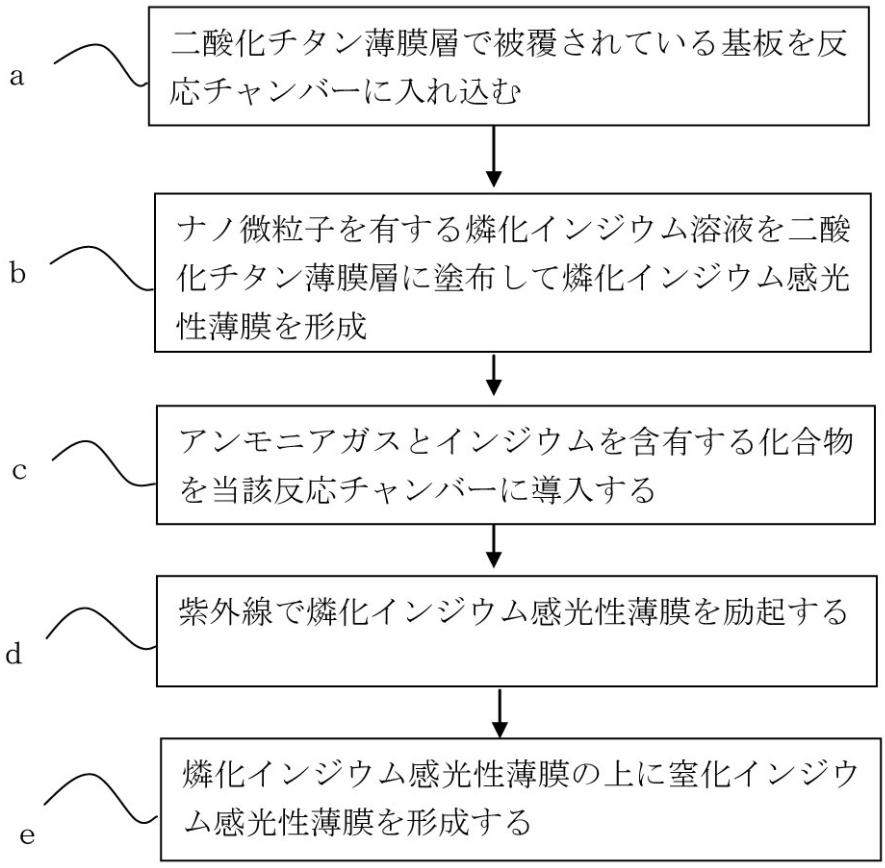
１　　感光性電極
１１　基板
１２　二酸化チタン薄膜層
１３　感光層
１３１　燐化インジウム感光性薄膜
１３２　窒化インジウム感光性薄膜
２　　反応チャンバー
３１　アンモニアガス
３２　インジウムを含有する化合物
４　　紫外光

5　　電池要素
5 1　白金対電極
5 2　電解液

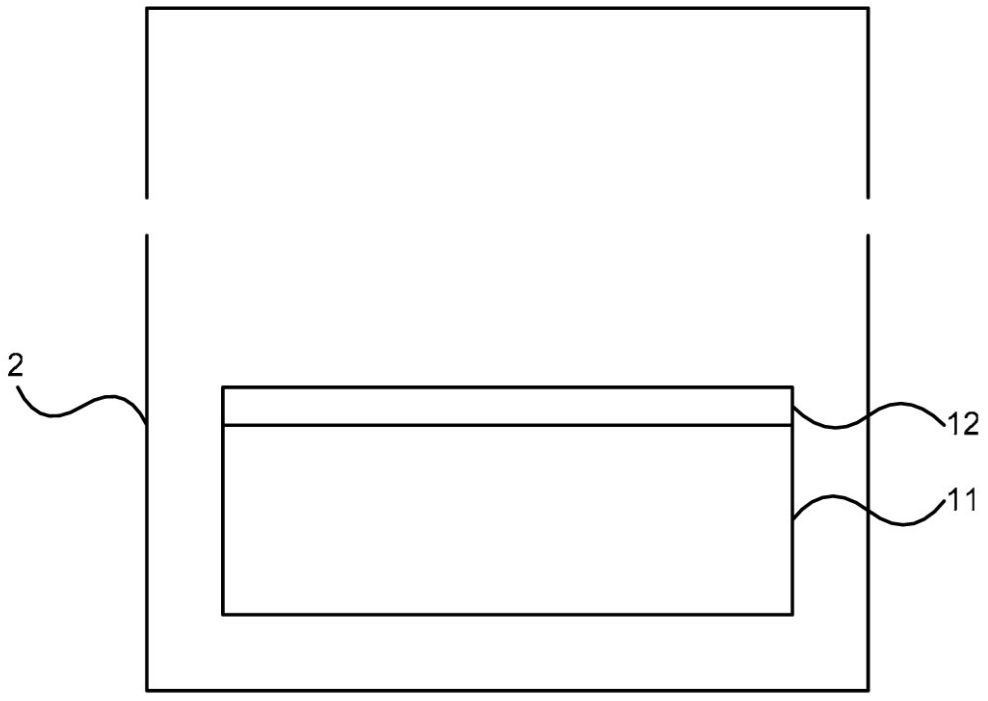
【図１】



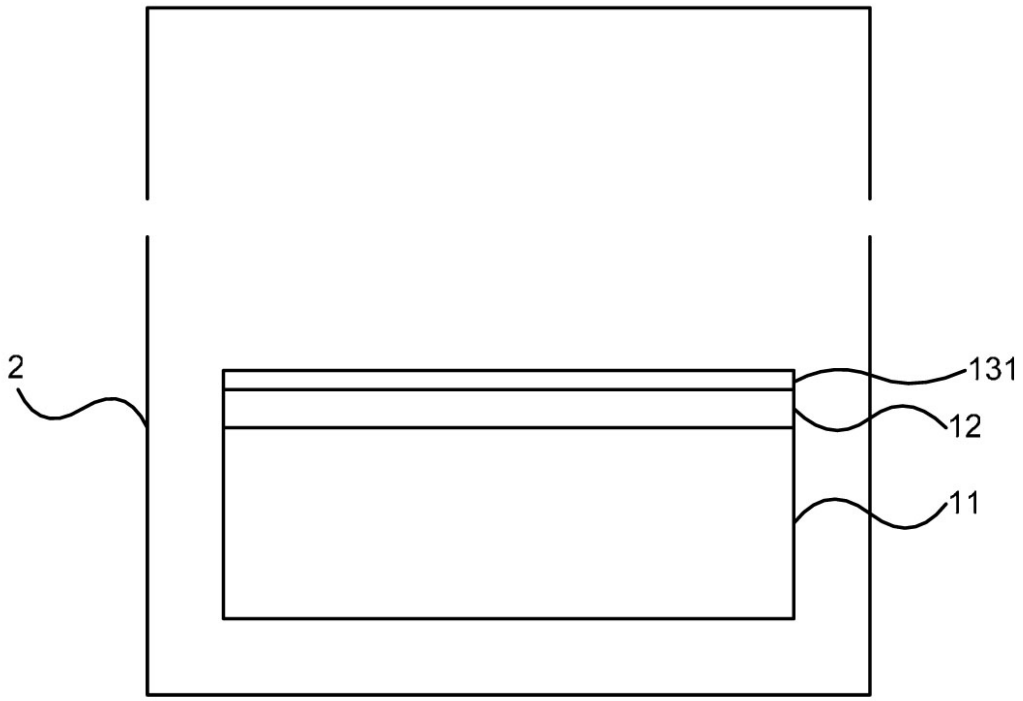
【図２】


a
二酸化チタン薄膜層で被覆されている基板を反応チャンバーに入れ込む
b
ナノ微粒子を有する燐化インジウム溶液を二酸化チタン薄膜層に塗布して燐化インジウム感光性薄膜を形成
c
アンモニアガスとインジウムを含有する化合物を当該反応チャンバーに導入する
d
紫外線で燐化インジウム感光性薄膜を励起する
e
燐化インジウム感光性薄膜の上に窒化インジウム感光性薄膜を形成する

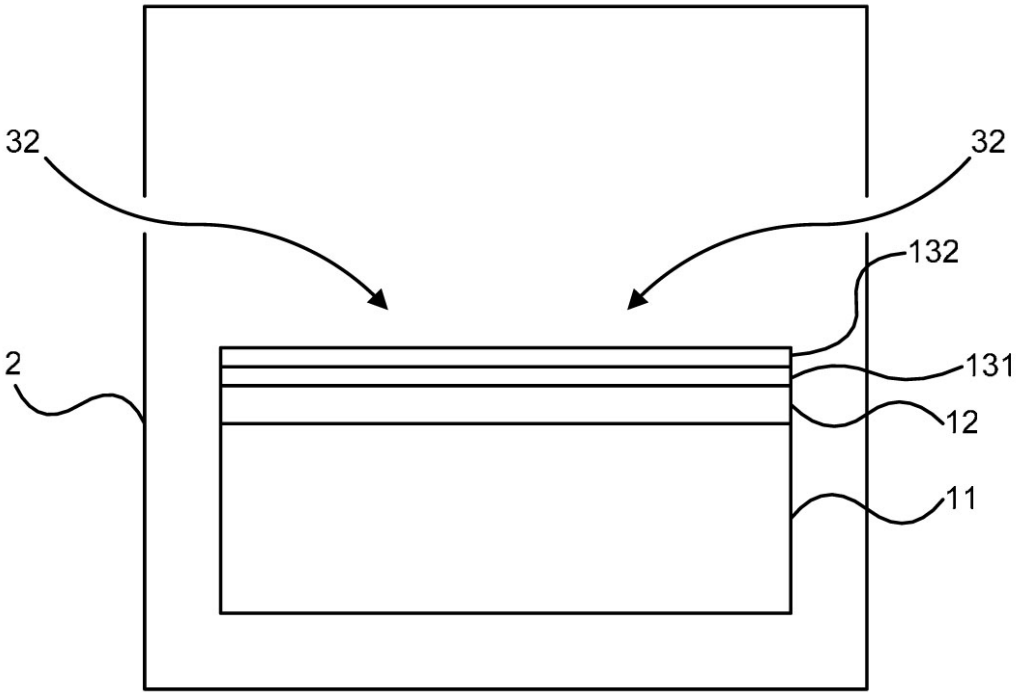
【図２Ａ】


2
12
11

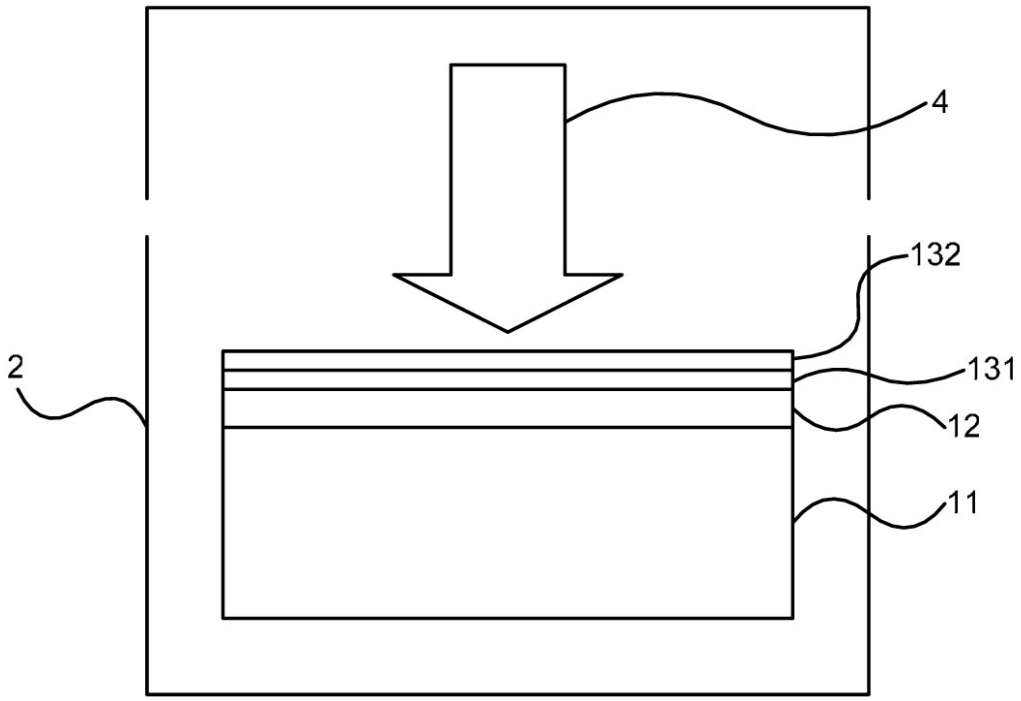
【図２Ｂ】



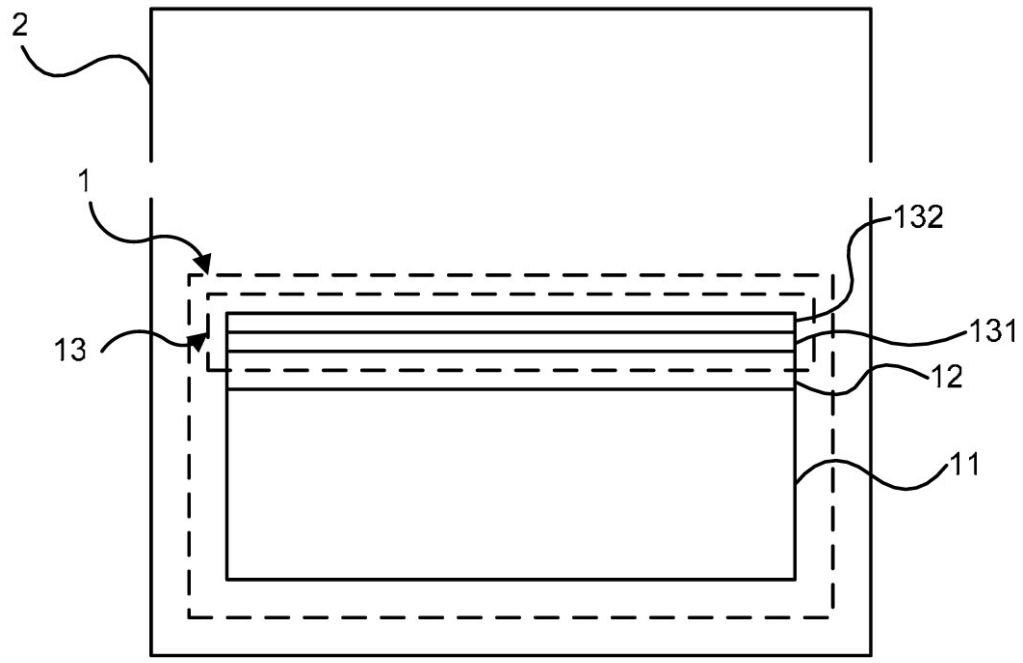
【図２Ｃ】



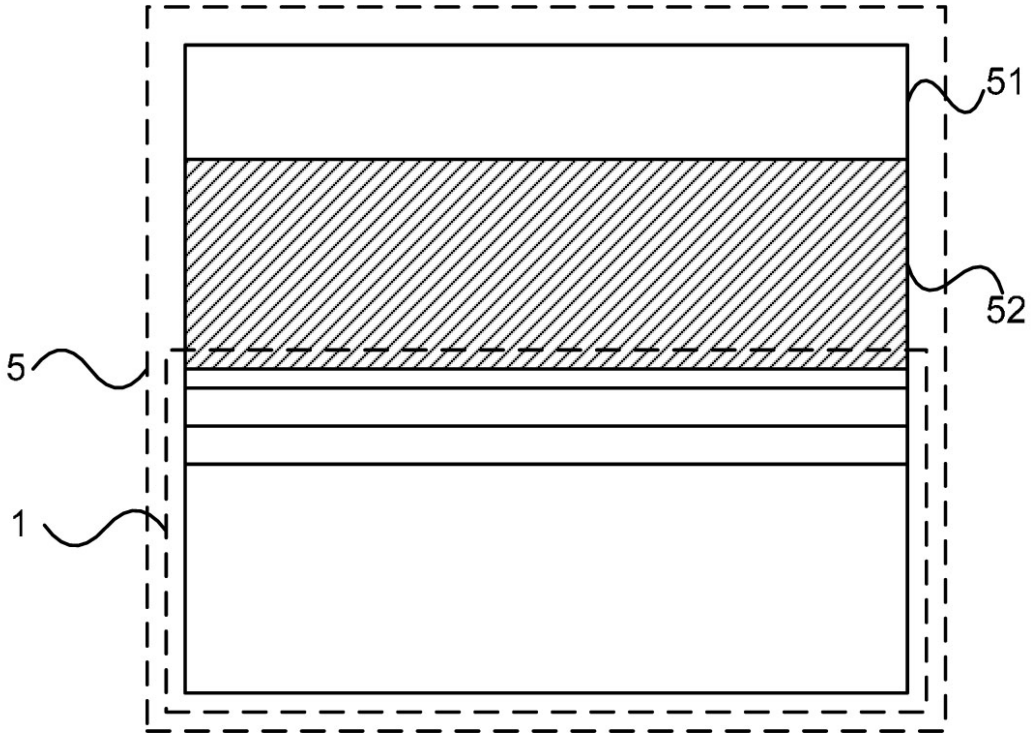
【図２Ｄ】



【図２Ｅ】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　李積▲ちん▼
台湾桃園縣龍潭鄉佳安村文化路１０００號
(72)発明者　楊村農
台湾桃園縣龍潭鄉佳安村文化路１０００號
(72)発明者　魏聰揚
台湾桃園縣龍潭鄉佳安村文化路１０００號
(72)発明者　邱志鵬
台湾桃園縣龍潭鄉佳安村文化路１０００號
(72)発明者　林立夫
台湾桃園縣龍潭鄉佳安村文化路１０００號
(72)発明者　謝得志
台湾桃園縣龍潭鄉佳安村文化路１０００號
(72)発明者　郭明朝
台湾桃園縣龍潭鄉佳安村文化路１０００號

審査官　井上　雅博

(56)参考文献　特開２００６－２１０３４１（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２０２７６２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　１４／００
Ｈ０１Ｌ　３１／０４