



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102403130 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 04

(21) 申请号 201010277037. 0

(22) 申请日 2010. 09. 07

(71) 申请人 叶南辉

地址 中国台湾台北市

(72) 发明人 叶南辉

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006

代理人 梁挥 祁建国

(51) Int. Cl.

H01G 9/04 (2006. 01)

H01G 9/20 (2006. 01)

H01M 14/00 (2006. 01)

H01L 51/48 (2006. 01)

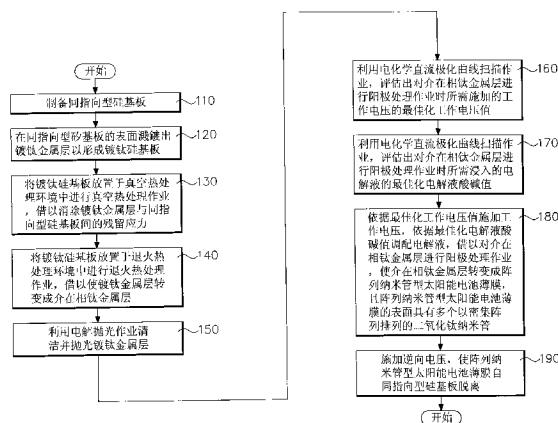
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 14 页

(54) 发明名称

阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法

(57) 摘要

一种阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法, 先制备一同指向型硅基板, 并在同指向型硅基板的表面溅镀出一镀钛金属层以形成一镀钛硅基板。接着, 依序对镀钛硅基板一真空热处理作业与一退火热处理作业, 使镀钛金属层转变成一介在相钛金属层。然后, 对介在相钛金属层进行一阳极处理作业, 以使介在相钛金属层转变成阵列纳米管型太阳能电池薄膜, 使其表面具有多个以一密集阵列排列的二氧化钛 (TiO_2) 纳米管。最后, 施加一逆向电压, 使阵列纳米管型太阳能电池薄膜自同指向型硅基板脱离。本发明可使阵列纳米管型太阳能电池薄膜表面的二氧化钛与光敏染料之间具有较大的接触面积, 以提升太阳能电池的光电转换效率, 进而更有效率地获得可供人类利用的电能。



1. 一种阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法,其特征在于,包含以下步骤:
 - (a) 制备一同指向型硅基板;
 - (b) 在该同指向型硅基板的表面溅镀出一镀钛金属层以形成一镀钛硅基板;
 - (c) 将该镀钛硅基板放置于一真空热处理环境中进行一真空热处理作业,借以消除该镀钛金属层与该同指向型硅基板间的残留应力;
 - (d) 将该镀钛硅基板放置于一退火热处理环境中进行一退火热处理作业,借以使该镀钛金属层转变成一介在相钛金属层;
 - (e) 对该介在相钛金属层进行一阳极处理作业,借以使该介在相钛金属层转变成该阵列纳米管型太阳能电池薄膜,且该阵列纳米管型太阳能电池薄膜的表面具有多个以一密集阵列排列的二氧化钛 (TiO_2) 纳米管;以及
 - (f) 施加一逆向电压,使该阵列纳米管型太阳能电池薄膜自该同指向型硅基板脱离。
2. 如权利要求 1 所述的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法,其特征在于,该同指向型硅基板为一同指向型硅园片。
3. 如权利要求 1 所述的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法,其特征在于,该介在相钛金属层主要由二氧化钛锐矿型结晶结构所组成。
4. 如权利要求 1 所述的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法,其特征在于,该步骤 (b) 利用一电浆气相沉积设备所进行。
5. 如权利要求 1 所述的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法,其特征在于,在该步骤 (c) 中,该真空热处理环境的压力为 0.01torr,且该真空热处理环境的温度为 920℃。
6. 如权利要求 5 所述的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法,其特征在于,在该步骤 (d) 中,该退火热处理环境的温度为 850℃,且该退火热处理作业维持 1 小时。
7. 如权利要求 1 所述的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法,其特征在于,在该步骤 (e) 前更包含一步骤 (e0),其是清洁并抛光该镀钛金属层。
8. 如权利要求 7 所述的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法,其特征在于,该步骤 (e0) 是利用一电解抛光作业所完成。
9. 如权利要求 1 所述的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法,其特征在于,在该步骤 (e) 中,是将该介在相钛金属层浸入一电解液中,并施加一工作电压,借以进行该阳极处理作业。
10. 如权利要求 9 所述的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法,其特征在于,在该步骤 (e) 中更包含一步骤 (e1),其是利用一电化学直流极化曲线扫描作业,评估出该工作电压的一最佳化工作电压值与该电解液的一最佳化电解液酸碱值。
11. 如权利要求 10 所述的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法,其特征在于,在该步骤 (e1) 中,当该镀钛硅基板的面积为 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 时,该最佳化工作电压值为 10V 至 20V,且该电解液的调制配方中包含 1.2vol. % 的氢氟酸以及 10vol. % 的硫酸。

阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法

技术领域

[0001] 本发明关于一种太阳能电池薄膜的制作方法,特别是指一种利用硅园片制造的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法。

背景技术

[0002] 环顾目前大众所处的生活环境,由于工业的发展,使得全球的能源正急遽地被消耗。借助许多学者专家调查出来的调查报告,人类逐渐开始意识到自己目前正处于能源严重短缺关键年代,全球各国无不竞相发展无污染且可回收的再生能源。根据美国能源局的估算,自 2003 年起算,石油、天然气与煤等的非再生性能源将分别在 41 年、67 年与 192 年内耗竭。在这样的情况下,太阳能、风力、地热、生物能等再生能源技术的开发势必会越来越受到重视。

[0003] 在众多的再生能源技术当中,由于太阳能具有发电过程无污染且无需维持费用的特性,所以目前普遍受世界各国的青睐,因而趋使太阳能电池市场在近几年快速蓬勃发展。在此前提下,有关太阳能开发议题日渐受到重视,因而驱使许多国家纷纷开始着手推行新能源政策,并实施补助奖励办法,以求积极发展与推广太阳能电池。

[0004] 依据专家的统计结果显示,太阳每年辐射至地球的能量约为 5.4×10^{24} 焦耳,而全世界每年所需的能量约为 1.1×10^{20} 焦耳;因此,只要人类可充分地利用从太阳辐射至地球的能量五万分之一,则人类目前所面临的许多能源问题马上便可被迎刃而解。有鉴于此,实有必要积极发展太阳能电池以求纾解能源问题。

[0005] 环顾现有的太阳能电池的制作技术中,由于湿式太阳能电池的加工简便且其转换效率可达 10%,显见其极有可能会成为未来太阳能电池技术的主流。随着纳米技术的发展,人类对各种材料的物理结构与化学特性的掌握逐渐可以延伸到纳米的微观世界。近年来,由于部份专家积极将纳米技术的引进到太阳能电池的领域,更是让太阳能电池的制作技术与效能产生革命性的重大突破,使太阳能产品逐渐能够符合民生用品的使用需求。

[0006] 回顾到 2001 年,太阳能发电量只占全球用电量的 0.1%,太阳能产业以每年 35 ~ 40% 的速率持续成长。然而,到了 2005 年,全球光伏 (Photovoltaic) 总装机容量达 2200 百万伏特,年发电量约 30 亿仟瓦-小时。预估到 2010 年底,全球太阳光电市场的规模将超过 500 亿美元。

[0007] 进一步讨论,目前的太阳能电池的种类大致可分为:(1) 单 / 多晶硅太阳能电池 (Mono/Polycrystalline Solar Cell);(2) 非晶硅 / 薄膜太阳能电池 (Amorphous/Thin Film Solar Cell);(3) 无机半导体 (Inorganic Solar Cell);(4) 有机高分子太阳能电池 (Organic Solar Cell);以及 (5) 染料敏化太阳能电池 (Dye-Sensitized Solar Cell; DSSC)。其中,自从瑞士科学家 Gratzel 于 1991 年提出其 DSSC 结构组件以及工作原理以来,许多专家相继提出多种二氧化钛 (TiO₂) 薄膜、颗粒、以及纳米管 (NT, nanotubes) 的太阳能制作技术。

[0008] 以中国台湾专利第 097132538 (申请) 号 (专利名称为「大面积染料敏化太阳能电

池及其热熔射喷涂制造方法」,以下简称「'538 号专利案」) 为例,其中揭露了一种大面积染料敏化太阳能电池,其包含:一基材,于其上具有二氧化钛 (TiO_2) 纳米管,以作为电池的阳极;光敏染料,吸附于二氧化钛纳米管的表面;透明导电阴极,相对于阳极而设置,并且在透明导电阴极的表面附着铂 (Pt) 纳米触媒层;以及电解液,封装在阳极与透明导电阴极之间,其中二氧化钛纳米管经由热熔射喷涂法将钛 (Ti) 喷涂于基材的表面上,以产生钛喷涂层,然后对钛喷涂层进行阳极处理以及热处理而加以形成。

[0009] 关于太阳能电池的阳极板的加工,包含以下步骤:以热熔射喷涂法将钛喷涂在基材的表面上,而产生钛喷涂层;然后对钛喷涂层进行阳极处理以及热处理以形成二氧化钛纳米管,借以作为太阳能电池的阳极板。然而,举凡本领域的技术人员皆可理解,光敏染料与阳极板的二氧化钛(包含二氧化钛纳米管与未形成二氧化钛纳米管的二氧化钛)的接触面积与光电转换效率息息相关。由于在公知'538 号专利案所揭露的技术中,基材不具备排列指向性,而且在喷涂钛时容易混有杂质而使钛纯度降低等缘故;导致在所制作出的太阳能电池的阳极板上,二氧化钛纳米管分布的密度较为稀疏,且其长度也较短。

[0010] 为了提高光电转换效率,本案发明人认为有必要开发出一种新的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作技术,借以增加阵列纳米管型太阳能电池薄膜的二氧化钛纳米管的长度与分布密度,期能在利用该阵列纳米管型太阳能电池薄膜制作阳极板时,有效增加光敏染料与二氧化钛的接触面积。

发明内容

[0011] 本发明所欲解决的技术问题与目的:

[0012] 综观以上所述,在公知技术中,特别是在公知'538 号专利案所揭露的技术中,由于基材不具备排列指向性,而且在喷涂钛时容易混有杂质而使钛纯度降低等缘故;导致在所制作出的太阳能电池的阳极板上,二氧化钛纳米管分布的密度较为稀疏,且其长度也较短,更会因此而产生光敏染料与二氧化钛的接触面积不足的问题。

[0013] 因此,本发明的主要目的时提供一种阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法,其中是以一具有单一排列指向性的同指向型硅基板作为基材,并利用溅镀的方式使被覆于同指向型硅基板的表面的镀钛金属层具有较高的钛含量。藉此,可使所制作出的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的表面具有多个以一密集阵列排列的二氧化钛纳米管,并使二氧化钛纳米管具有较长的长度。

[0014] 本发明为解决公知技术的问题所采用的技术手段是提供一种阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法,该制作方法是先制备一同指向型硅基板,并在同指向型硅基板的表面溅镀出一镀钛金属层以形成一镀钛硅基板。接着,在一真空热处理环境中对镀钛硅基板进行一真空热处理作业,借以消除镀钛金属层与同指向型硅基板间的残留应力,并接续在一退火热处理环境中对镀钛硅基板进行一退火热处理作业,使镀钛金属层转变成一介在相钛金属层。然后,对介在相钛金属层进行一阳极处理作业,借以使介在相钛金属层转变成阵列纳米管型太阳能电池薄膜,使其表面具有多个以一密集阵列排列的二氧化钛 (TiO_2) 纳米管。最后,施加一逆向电压,使阵列纳米管型太阳能电池薄膜自同指向型硅基板脱离。

[0015] 较佳地,介在相钛金属层主要可由二氧化钛锐矿型 (anatase 相) 结晶结构所组成;上述的同指向型硅基板可为一同指向型硅园片;在同指向型硅基板的表面溅镀出一镀

钛金属层的作业可利用一电浆气相沉积 (Plasma Vapor Deposition ;PVD) 设备来进行 ;真空热处理环境的压力可为 0.01torr,真空热处理环境的温度可为 920℃;且退火热处理环境的温度可为 850℃,且退火热处理作业可维持 1 小时。

[0016] 在对介在相钛金属层进行一阳极处理作业之前,可利用一电解抛光 (Electrolytic Polishing) 作业对镀钛金属层加以清洁并抛光。在进行上述的阳极处理作业时,是将介在相钛金属层浸入一电解液中,并施加一工作电压。较佳地,在进行上述的阳极处理作业时,可先利用一电化学直流极化曲线扫描 (Electrochemistry DC Polarization Curve Scanning) 作业,评估出上述工作电压的一最佳化工作电压值与上述电解液的一最佳化电解液酸碱值,依据最佳化工作电压值施加上述的工作电压,并依据最佳化电解液酸碱值调制电解液。

[0017] 此外,在本发明较佳实施中,当镀钛硅基板的面积为 2cm×2cm 时,可将上述的最佳化工作电压值设定为 10V 至 20V,并可依据最佳化电解液酸碱值,使电解液的调制配方中包含 1.2vol. % (体积百分浓度) 的氢氟酸 (Hydrofluoric Acid ;HF) 以及 10vol. % 的硫酸 (Sulfuric Acid ;H₂SO₄) 等原料。

[0018] 本发明的有益功效在于,相较于利用公知技术所制作出的染料敏化太阳能电池阳极板,虽然其表面亦具有二氧化钛纳米管,但是由于基材不具备排列指向性,而且在喷涂钛时容易混有杂质而使钛纯度降低等缘故,导致在所制作出的太阳能电池的阳极板上,二氧化钛纳米管分布的密度较为稀疏,且其长度也较短。然而,经由实验证明或定性分析可知,在本发明中,由于是以具有单一排列指向性的同指向型硅基板作为基材,并利用溅镀的方式使被覆于同指向型硅基板的表面的镀钛金属层具有较高的钛含量等缘故 ;因此,所制作出的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的表面具有多个以一密集阵列排列的二氧化钛纳米管,并使二氧化钛纳米管具有较长的长度。

[0019] 借此,可使阵列纳米管型太阳能电池薄膜表面的二氧化钛 (包含二氧化钛纳米管与未形成二氧化钛纳米管的二氧化钛) 具有较大的表面积。在利用本发明所制作出的阵列纳米管型太阳能电池薄膜来制作太阳能电池阳极板时,可使阵列纳米管型太阳能电池薄膜表面的二氧化钛与光敏染料之间具有较大的接触面积,借以提升太阳能电池的光电转换效率,进而更有效率地获得可供人类利用的电能。

[0020] 以下结合附图和具体实施例对本发明进行详细描述,但不作为对本发明的限定。

附图说明

[0021] 图 1 显示一同指向型硅基板 ;

[0022] 图 2 显示利用一溅镀作业,在同指向型硅基板镀上镀钛金属层以形成镀钛硅基板 ;

[0023] 图 3 显示经过一退火热处理作业后,镀钛金属层转变成介在相钛金属层 ;

[0024] 图 4 显示在对介在相钛金属层进行阳极处理作业后,使介在相钛金属层转变成阵列纳米管型太阳能电池薄膜 ;

[0025] 图 5A 至图 5G 显示在不同的工作电压下,所形成的阵列纳米管型太阳能电池薄膜在电子显微镜下所显示的图像 ;

[0026] 图 6 显示在施加一逆向电压后,阵列纳米管型太阳能电池薄膜自同指向型硅基板

脱离；

[0027] 图 7 显示图 6 的其中一个二氧化钛单位结构；以及

[0028] 图 8 显示本发明较佳实施例所揭露的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的简易制作方法流程图。

[0029] 其中，附图标记

[0030]	100	镀钛硅基板
[0031]	1	同指向型硅基板
[0032]	2	镀钛金属层
[0033]	2a	介在相钛金属层
[0034]	2b	阵列纳米管型太阳能电池薄膜
[0035]	21b	二氧化钛基层膜
[0036]	22b	二氧化钛纳米管
[0037]	221b	底面
[0038]	222b	顶面
[0039]	223b	内壁面
[0040]	224b	外壁面
[0041]	Ri	管内径
[0042]	Ro	管外径
[0043]	L	管长
[0044]	A0	单位平均占用表面积
[0045]	A1	底面面积
[0046]	A2	顶面面积
[0047]	A3	内壁面面积
[0048]	A4	外壁面面积

具体实施方式

[0049] 下面结合附图和具体实施例对本发明技术方案进行详细的描述，以更进一步了解本发明的目的、方案及功效，但并非作为本发明所附权利要求保护范围的限制。

[0050] 由于本发明所提供的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的制作方法，可广泛运用于制作各种太阳能电池的阳极板，特别是应用于制作染料敏化太阳能电池 (Dye-Sensitized Solar Cell ;DSSC) 的阳极板，其组合实施方式更是不胜枚举，故在此不再一一赘述，仅列举其中一个较佳实施例来加以具体说明，并且引用相关的实验结果来验证前述的功效。

[0051] 请参阅图 1 至图 3，其中，图 1 显示一同指向型硅基板；图 2 显示利用一溅镀作业，在同指向型硅基板镀上镀钛金属层以形成镀钛硅基板；以及图 3 显示经过一退火热处理作业后，镀钛金属层转变成介在相钛金属层。如图 1 至图 3 所示，在制作本发明所述的阵列纳米管型太阳能电池薄膜时，必须先制备一同指向型 (Isotropy) 硅基板 1，在本说明书中，所谓的同指向型是指其表面结晶是以相同的指向加以排列。此外，同指向型硅基板 1 可为一同指向型硅园片 (Silicon Wafer)，亦可为由同指向型硅园片所裁切而成的同指向型硅芯片。

[0052] 接着,可利用一电浆气相沉积 (Plasma Vapor Deposition ;PVD) 设备进行一溅镀作业,借以在同指向型硅基板 1 的表面溅镀出一镀钛金属层 2,使同指向型硅基板 1 与镀钛金属层 2 形成一镀钛硅基板 100。然后,可在一真空热处理环境中对镀钛硅基板 100 进行一真空热处理作业,借以消除镀钛金属层 2 与同指向型硅基板 1 间的残留应力,使镀钛金属层 2 与同指向型硅基板 1 得以紧密地结合。其中,真空热处理环境的压力可设定为 0.01torr,真空热处理环境的温度可设定为 920℃。

[0053] 紧接着,可在一退火热处理环境中对镀钛硅基板 100 进行一退火热处理作业,使镀钛金属层 2 转变成一介在相钛金属层 2a。在本较佳实施例中,退火热处理环境的温度可为 850℃,且退火热处理作业可维持 1 小时。同时,介在相钛金属层 2a 主要可由二氧化钛锐矿型 (anatase 相) 结晶结构所组成。

[0054] 在完成退火热处理作业后,可利用一电解抛光 (Electrolytic Polishing) 作业对镀钛金属层加以清洁并抛光。在电解抛光作业时,是将介在相钛金属层 2a 连同上述的同指向型硅基板 1 一起放置于阳极端,并以一铂电极作为阴极端,于电解液中通电,在适当的操作参数下,使介在相钛金属层 2a 发生电解反应 (亦称反电镀),借以使介在相钛金属层 2a 的表面因电场集中效应而产生溶解作用,借以使介在相钛金属层 2a 的表面平坦化与光泽化。

[0055] 在进行上述的电解抛光作业时,电解液的调制配方包含:过氯酸 (Perchloric Acid ;HClO₄)、乙二醇单丁醚 (Ethylene Glycol Monobutyl-ether ;HOCH₂CH₂OC₄H₉) 与甲醇 (Methanol ;CH₃OH),且电解液的温度为 15℃。在本实施例中,进行上述的电解抛光作业时的一电解抛光工作电压建议为先施加 52 伏特维持 1 分钟,接着转变为 28 伏特维持 13 分钟。

[0056] 接下来,必须对介在相钛金属 2a 进行一阳极处理作业;此时,必须将介在相钛金属层 2a 浸入一电解液中,并施加一工作电压。较佳地,在进行上述的阳极处理作业时,可先利用一电化学直流极化曲线扫描 (Electrochemistry DC Polarization Curve Scanning) 作业,评估出上述工作电压的一最佳化工作电压值与上述电解液的一最佳化电解液酸碱值 (PH 值),依据最佳化工作电压值施加上述的工作电压,并依据最佳化电解液酸碱值调制电解液。

[0057] 在本发明较佳实施中,当镀钛硅基板 100 的面积为 2cm×2cm 时,可将上述的最佳化工作电压值设定为 10 伏特 (V) 至 20V,其中以 15V 较佳,原因请参阅图 5D。同时,可依据最佳化电解液酸碱值,使电解液的调制配方中包含 1.2vol. % (体积百分浓度) 的氢氟酸 (Hydrofluoric Acid ;HF) 以及 10vol. % 的硫酸 (Sulfuric Acid ;H₂SO₄) 等原料。

[0058] 请参阅图 4 至图 5G,其中图 4 显示在对介在相钛金属层进行阳极处理作业后,使介在相钛金属层转变成阵列纳米管型太阳能电池薄膜,图 5A 至图 5G 显示在不同的工作电压下,所形成的阵列纳米管型太阳能电池薄膜在电子显微镜下所显示的图像。如图 4 所示,在对介在相钛金属层 2a 完成阳极处理作业后,会使介在相钛金属层 2a 转变成一阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b。在阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 中,包含一个二氧化钛基层膜 21b 与多个以一密集阵列 (Concentrated Array) 排列的二氧化钛纳米管 22b。

[0059] 在本实施中,如图 5A 所示,当所施加的工作电压为 10V 时,从电子显微镜显示倍率达 8 万倍时所显示的图像来看,二氧化钛纳米管已经开始呈现大规模的成长。

[0060] 如图 5B 所示,当所施加的工作电压提升至 12V 时,从电子显微镜显示倍率达 8 万

倍时所显示的图像来看,二氧化钛纳米管的成长逐渐成形。

[0061] 如图 5C 所示,当所施加的工作电压提升至 13V 时,从电子显微镜显示倍率达 3 万倍时所显示的图像来看,二氧化钛纳米管再度扩张。

[0062] 如图 5D 所示,当所施加的工作电压提升至 15V 时,从电子显微镜显示倍率达 3 万倍时所显示的图像来看,二氧化钛纳米管是以一密集阵列相当密集而规则地排列。

[0063] 如图 5E 所示,当所施加的工作电压提升至 16V 时,从电子显微镜显示倍率达 8 万倍时所显示的图像来看,二氧化钛纳米管仍维持以密集阵列相当密集而规则地排列,但是已有部分的二氧化钛纳米管已经开始有轻微的崩毁现象发生。

[0064] 如图 5F 所示,当所施加的工作电压提升至 18V 时,从电子显微镜显示倍率达 8 万倍时所显示的图像来看,二氧化钛纳米管崩毁现象持续发生,部份的二氧化钛纳米管开始变形。

[0065] 如图 5G 所示,当所施加的工作电压提升至 20V 时,从电子显微镜显示倍率达 8 万倍时所显示的图像来看,二氧化钛纳米管崩毁现象持续发生,部份的二氧化钛纳米管变形加剧,且二氧化钛纳米管的管口开始合并,且在二氧化钛纳米管的管口上开始出现大量的沉淀物。由图 5A 至图 5G 可知,在本发明较佳实施例中,当镀钛硅基板 100 的面积为 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 时,上述的最佳化工作电压值应以 15V 较佳。

[0066] 请参阅图 6,其显示在施加一逆向电压后,阵列纳米管型太阳能电池薄膜自同指向型硅基板脱离。如图 6 所示,在介在相钛金属层 2a 转变成阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 后,可施加一逆向电压(与进行阳极处理作业时的工作电压方向相反的电压),使阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 自同指向型硅基板 1 脱离。

[0067] 请继续参阅图 7,其显示图 6 的其中一个二氧化钛单位结构。如图 6 所示,一个二氧化钛单位结构包含一个二氧化钛纳米管 22b(针对单一个二氧化钛纳米管 22b,又可简称为管胞)与其底部的二氧化钛基层膜 21b。其中,每一个二氧化钛纳米管 22b 平均占用二氧化钛基层膜 21b 的一单位平均占用区域(如图 6 所示的二氧化钛基层膜 21b 的区域),且单位平均占用区域具有一单位平均占用表面积 A_0 。二氧化钛纳米管 22b 具有一管内径 R_i 、一管外径 R_o 与一管长 L ;同时,二氧化钛纳米管 22b 包含一底面 221b、一顶面 222b、一内壁面 223b 与一外壁面 224b,且底面 221b、顶面 222b、内壁面 223b 与外壁面 224b 分别具有一底面面积 A_1 、一顶面面积 A_2 、一内壁面面积 A_3 与一外壁面面积 A_4 。由于二氧化钛纳米管 22b 是由二氧化钛基层膜 21b 长出,两者为一体成型的结构;因此,底面 221b 不外露,只有顶面 222b、内壁面 223b 与外壁面 224b 可外露与光敏染料相接触。

[0068] 由图 7 可知,若阳极板完全没有二氧化钛纳米管 22b,对一个单位平均占用区域而言,只能提供单位平均占用表面积 A_0 与光敏染料相接触,换言之,其接触面积只有单位平均占用表面积 A_0 。然而,当阳极板具有上述的阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 时,若每一个二氧化钛纳米管 22b 所占用的单位平均占用区域的单位平均占用表面积 A_0 越小,表示以所述的密集阵列排列的二氧化钛纳米管 22b 分布得越密集。

[0069] 此外,在阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 制作成(染料敏化)太阳能电池的阳极板时,针对每一个二氧化钛单位结构而言,与光敏染料的有效接触面积应为单位平均占用表面积 A_0 -底面面积 A_1 +顶面面积 A_2 +内壁面面积 A_3 +外壁面面积 A_4 ,换言之,其接触面积=单位平均占用表面积 A_0 -底面面积 A_1 +顶面面积 A_2 +内壁面面积 A_3 +外壁面

面积 A_4 。由于底面面积 A_1 与顶面面积 A_2 极为相近,故其接触面积=单位平均占用表面积 A_0 + 内壁面面积 A_3 + 外壁面面积 A_4 。换言之,相较于完全没有二氧化钛纳米管 22b 的阳极板,针对每一个二氧化钛单位结构而言,依据本发明所制作出的阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 与光敏染料的有效接触面积可增加内壁面面积 A_3 + 外壁面面积 A_4 ,即增加 $2 \times \pi \times R_i \times L + 2 \times \pi \times R_o \times L$ 。

[0070] 由此可知,阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 与光敏染料的有效接触面积是与单位平均占用表面积 A_0 以及管长 L 息息相关。当单位平均占用表面积 A_0 越小或管长 L 越长时,阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 与光敏染料的有效接触面积越大。

[0071] 经由成份元素纵深分布图可知,在本发明的实施例中,当工作电压为 10V 时,二氧化钛纳米管的管长约为 2.52 微米 (μm);当工作电压为 15V 时,二氧化钛纳米管的管长约为 5.4 μm ;当工作电压为 10V 时,二氧化钛纳米管的管长约为 6.12 μm 。然而,同时参阅图 5G 即可知,虽然在所施加的工作电压提升至 20V 时,二氧化钛纳米管的管长可以达到约 6.12 μm ,但是由于二氧化钛纳米管崩毁现象持续发生,部份的二氧化钛纳米管变形加剧,且二氧化钛纳米管的管口开始合并,且在二氧化钛纳米管的管口上开始出现大量的沉淀物等不利因素,将会减少阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 与光敏染料的有效接触面积。由以上因素进行综合判断,在本发明较佳实施例中,较佳的工作电压应为 15V。

[0072] 关于二氧化钛纳米管的排列密集性,由于无法直接取得公知'538 号专利案的实验样品,故只能针对公知'538 号专利说明书的图 5A 所揭露的实验结果,与本发明图 5D 所示的阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 加以比对。由公知'538 号专利说明书的图 5A 可知,在阳极板表面 $500nm \times 500nm$ 的面积中,共形成约 36 个二氧化钛纳米管,故可得知在公知'538 号专利案中,单位平均占用表面积约为 7000 平方纳米。然而由本发明图式 5D 可知,在阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 表面 $500nm \times 500nm$ 的面积中,共形成约 43 至 45 个二氧化钛纳米管,故可得知在本发明较佳实施例中,上述的单位平均占用表面积 A_0 约为 5600 平方纳米至 5800 平方纳米。

[0073] 从以上叙述可知,由于对每一个二氧化钛单位结构而言,本发明的单位平均占用表面积 A_0 约只有 5600 平方纳米至 5800 平方纳米,大约只有公知'538 号专利案所揭露者的 80%,显见在利用本发明所制作的阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 中,二氧化钛纳米管的排列密集性较公知'538 号专利案者为佳。

[0074] 此外,在许多学者专家的相关研究中,也已充分证明:若钛的指向性越规则(即越一致),当其经由阳极处理而形成二氧化钛纳米管时,所生成的二氧化钛纳米管会具有较长的管长。由于在公知'538 号专利说明书中所揭露的钛喷涂层是以喷涂方式成形,其表面的晶界排列指向相当混乱而不规则,故所生成的二氧化钛纳米管的指向亦相当不规则,致使其二氧化钛纳米管的管长较短;然而,在本发明中,由于是利用同指向型硅基板 1,并利用溅镀方式形成镀钛金属层 2,因此,在依序经过上述的真空热处理作业、退火热处理作业与阳极处理作业后,所生成的阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 中,二氧化钛纳米管 22b 的排列指向性也较为规则,由此可知,利用本发明所制作出的阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 的二氧化钛纳米管 22b 具有较长的管长 L 。

[0075] 由以上叙述可知,相较于公知'538 号专利,由于在利用本发明所揭露的技术所制作出的阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 中,对每一个二氧化钛单位结构而言,单位平均占

用表面积A0 越小,且二氧化钛纳米管 22b 的管长较长;显而易见地,利用本发明所制作出的阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 与光敏染料的有效接触面积会较公知' 538 号专利为大。

[0076] 最后,请继续参阅图 8,其显示本发明较佳实施例所揭露的阵列纳米管型太阳能电池薄膜的简易制作方法流程图。如图 8 所示,在制作阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 时,必须先制备同指向型硅基板 1(步骤 110);并在同指向型硅基板 1 的表面溅镀出镀钛金属层 2,借以使同指向型硅基板 1 与镀钛金属层 2 形成镀钛硅基板 100(步骤 120)。接着,必需将镀钛硅基板 100 放置于真空热处理环境中进行真空热处理作业,借以消除镀钛金属层 2 与同指向型硅基板 1 间的残留应力(步骤 130),并将镀钛硅基板 100 放置于退火热处理环境中进行退火热处理作业,借以使镀钛金属层 2 转变成介在相钛金属层 2a(步骤 140)。

[0077] 紧接着,可利用电解抛光作业清洁并抛光镀钛金属层 2(步骤 150),可利用电化学直流极化曲线扫描作业,评估出对介在相钛金属层 2a 进行阳极处理作业时所需施加的工作电压的最佳化工作电压值(步骤 160),同时,更可利用电化学直流极化曲线扫描作业,评估出对介在相钛金属层 2a 进行阳极处理作业时所需浸入的电解液的最佳化电解液酸碱值(步骤 170)。

[0078] 然后,依据最佳化工作电压值施加工作电压,依据最佳化电解液酸碱值调配电解液,借以对介在相钛金属层 2a 进行阳极处理作业,使介在相钛金属层 2a 转变成阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b,且阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 的表面具有多个以密集阵列排列的二氧化钛纳米管 22b(步骤 180)。最后,施加逆向电压,使阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 自同指向型硅基板 1 脱离(步骤 190),以供制作染料敏化太阳能电池(Dye-Sensitized Solar Cell ;DSSC) 的阳极板之用。

[0079] 举凡本领域的技术人员,不论是经由实验证明或定性分析,皆可以理解,在本发明中,由于是以具有单一排列指向性的同指向型硅基板 1 作为基材,并利用溅镀的方式使被覆于同指向型硅基板的表面镀钛金属层 2 具有较高的钛含量等缘故;因此,所制作出的阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 的表面具有多个以密集阵列排列的二氧化钛纳米管 22b,并使二氧化钛纳米管 22b 具有较长的长度。

[0080] 藉此,可使阵列纳米管型太阳能电池薄膜 22b 表面的二氧化钛(包含二氧化钛基层膜 21b 与二氧化钛纳米管 22b) 具有较大的表面积。因此,在利用本发明所制作出的阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 来制作太阳能电池的阳极板时,可使阵列纳米管型太阳能电池薄膜 2b 表面的二氧化钛与光敏染料之间具有较大的接触面积,借以提升太阳能电池的光电转换效率,进而更有效率地获得可供人类利用的电能。

[0081] 当然,本发明还可有其它多种实施例,在不背离本发明精神及其实质的情况下,熟悉本领域的技术人员当可根据本发明作出各种相应的改变和变形,但这些相应的改变和变形都应属于本发明所附的权利要求的保护范围。

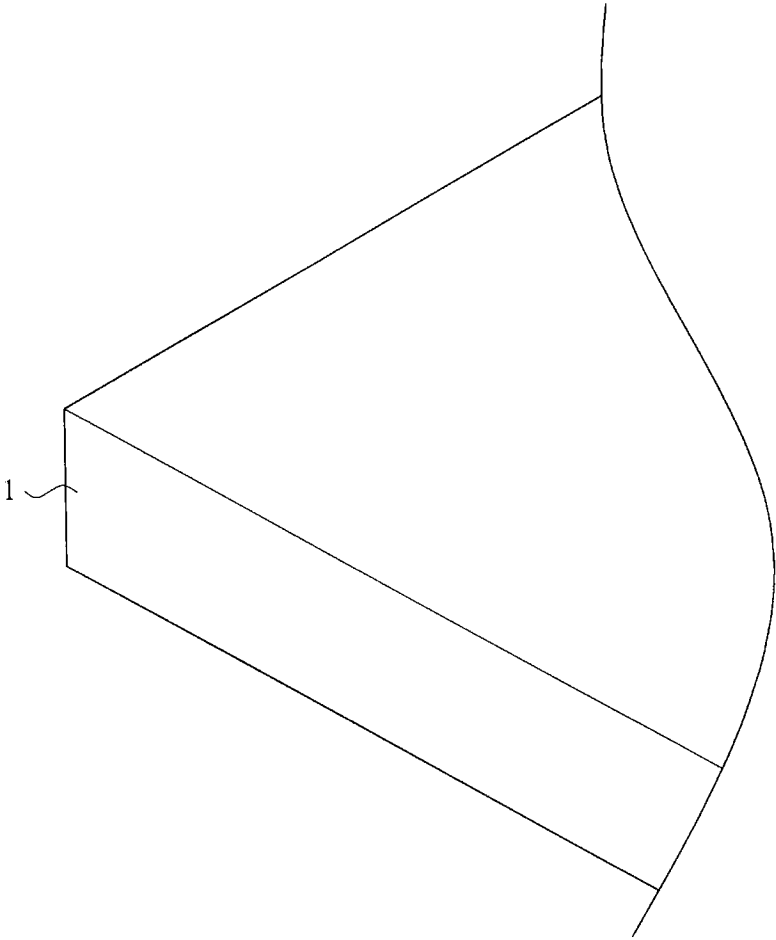


图 1

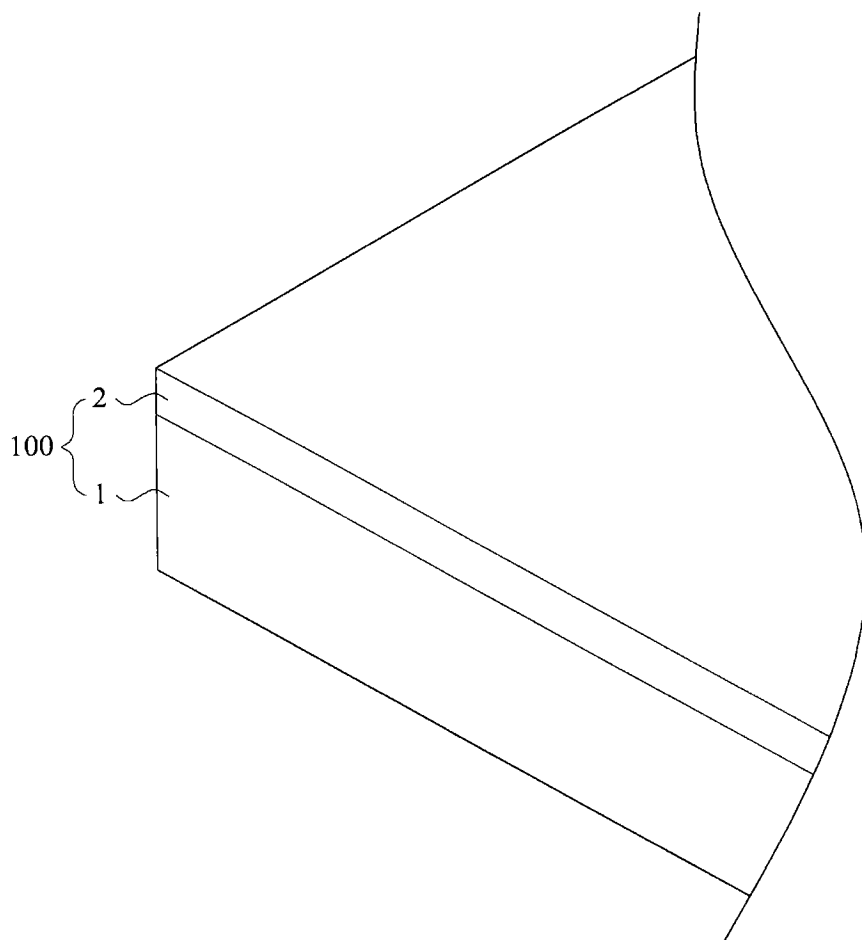


图 2

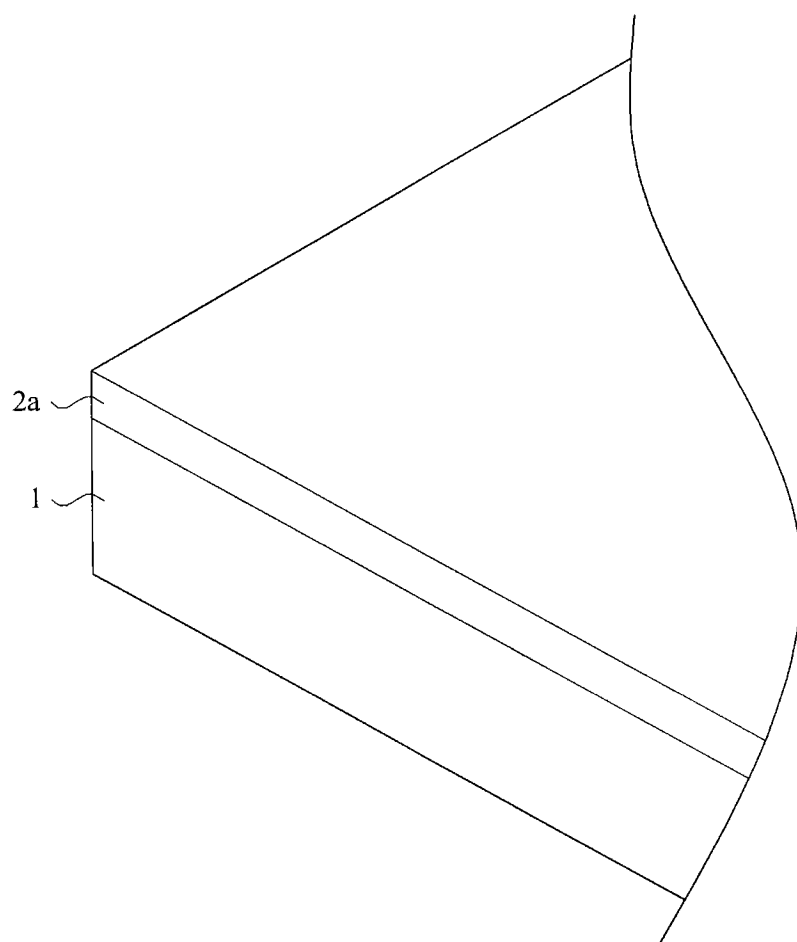


图 3

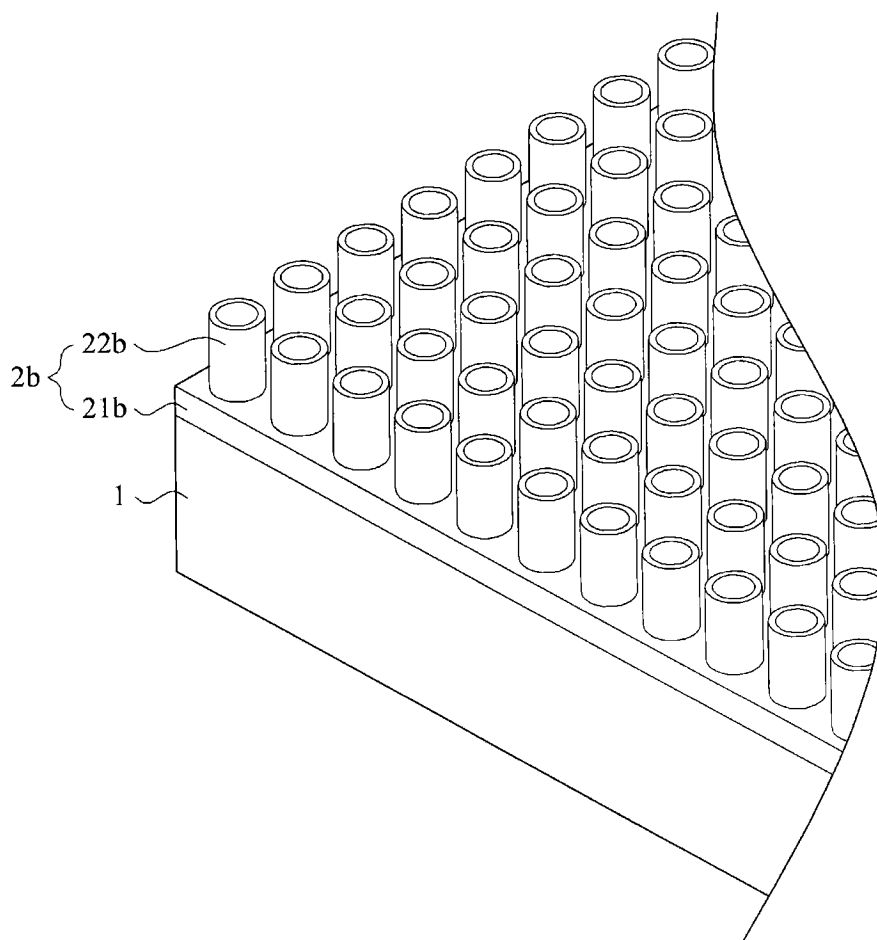


图 4

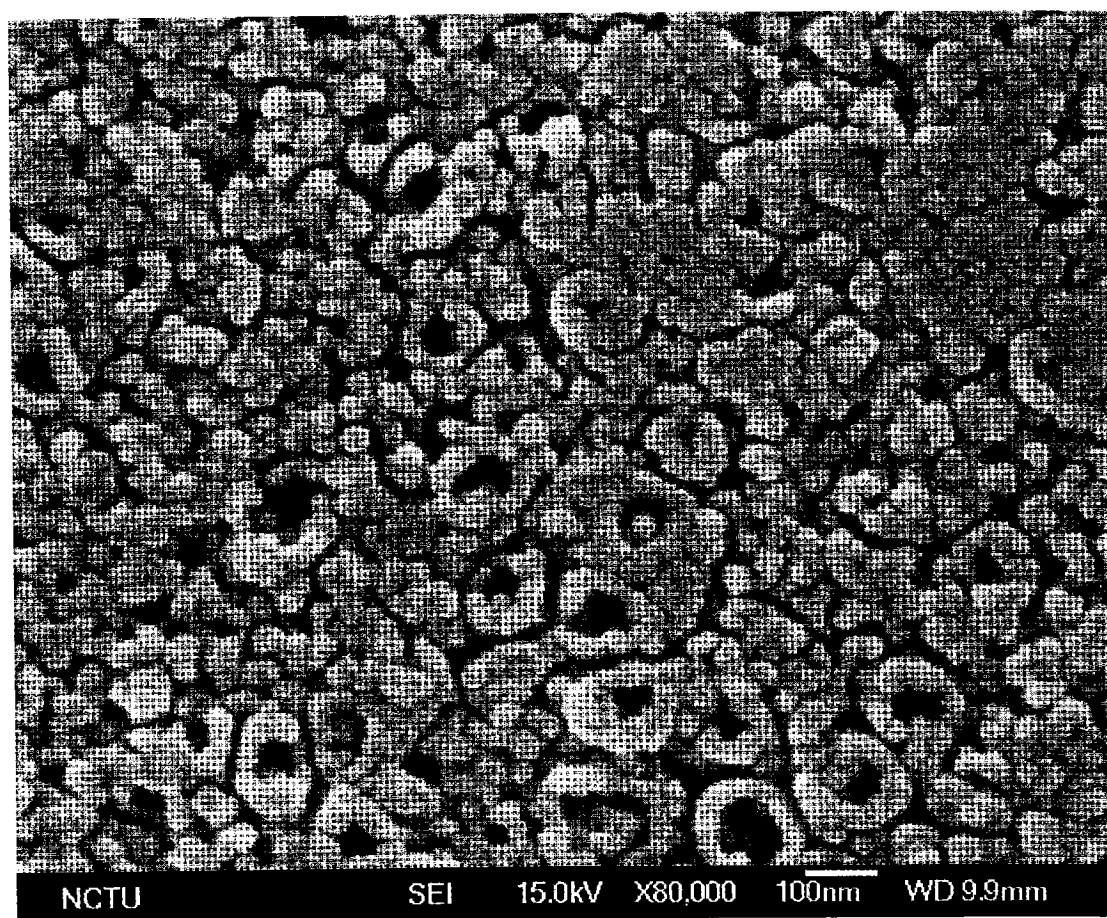


图 5A

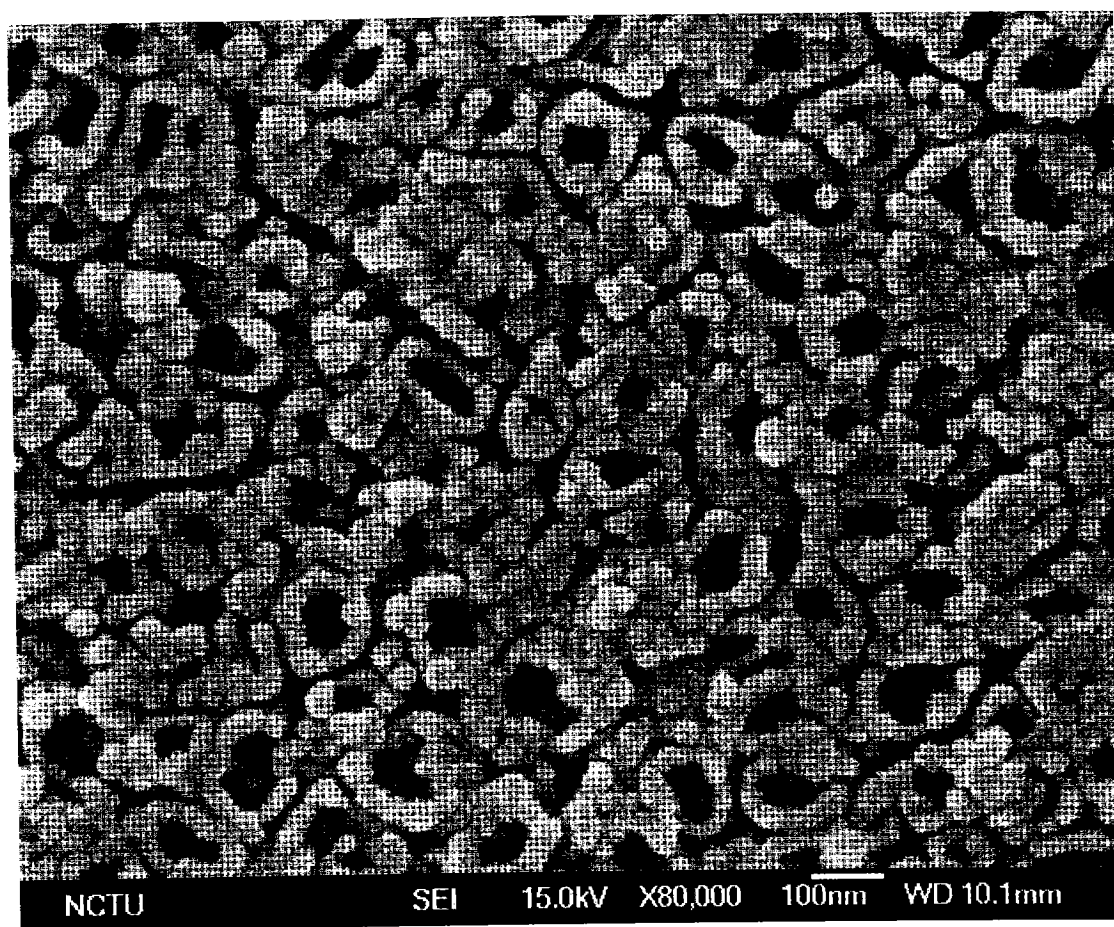


图 5B

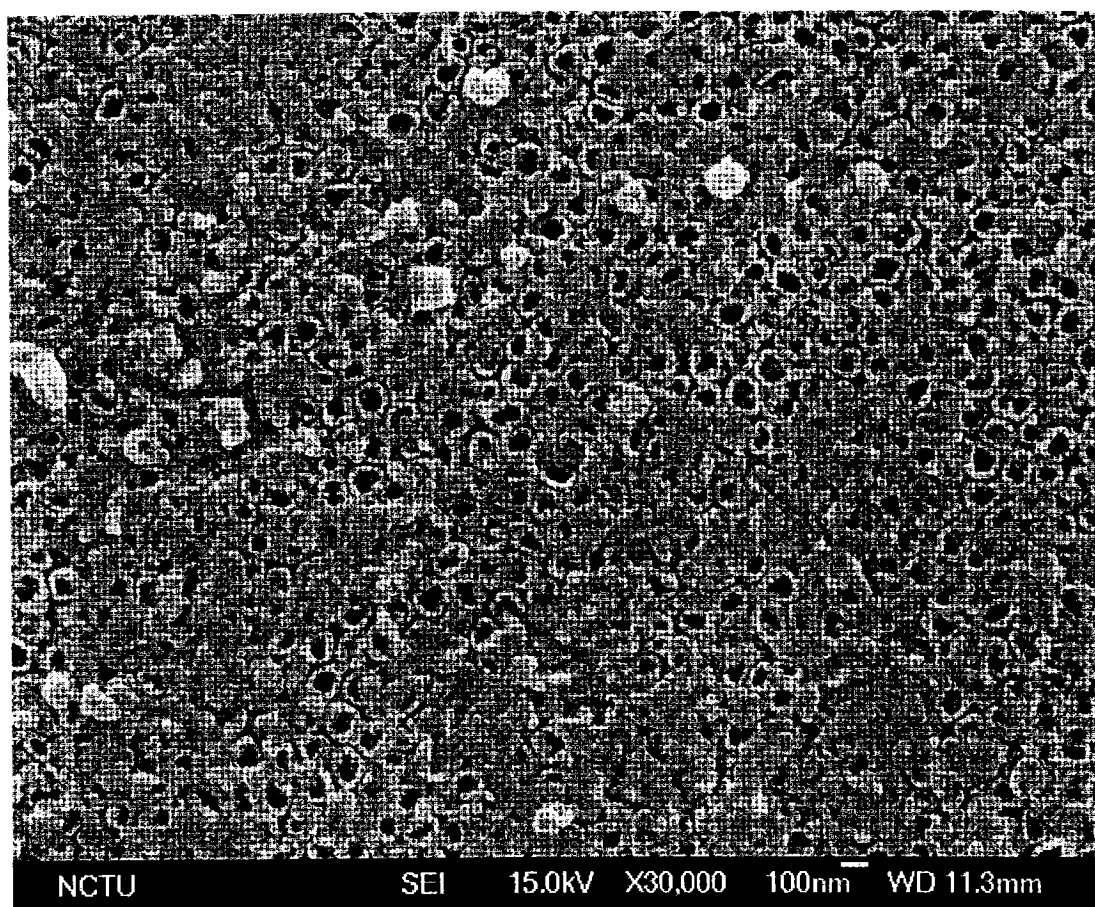


图 5C

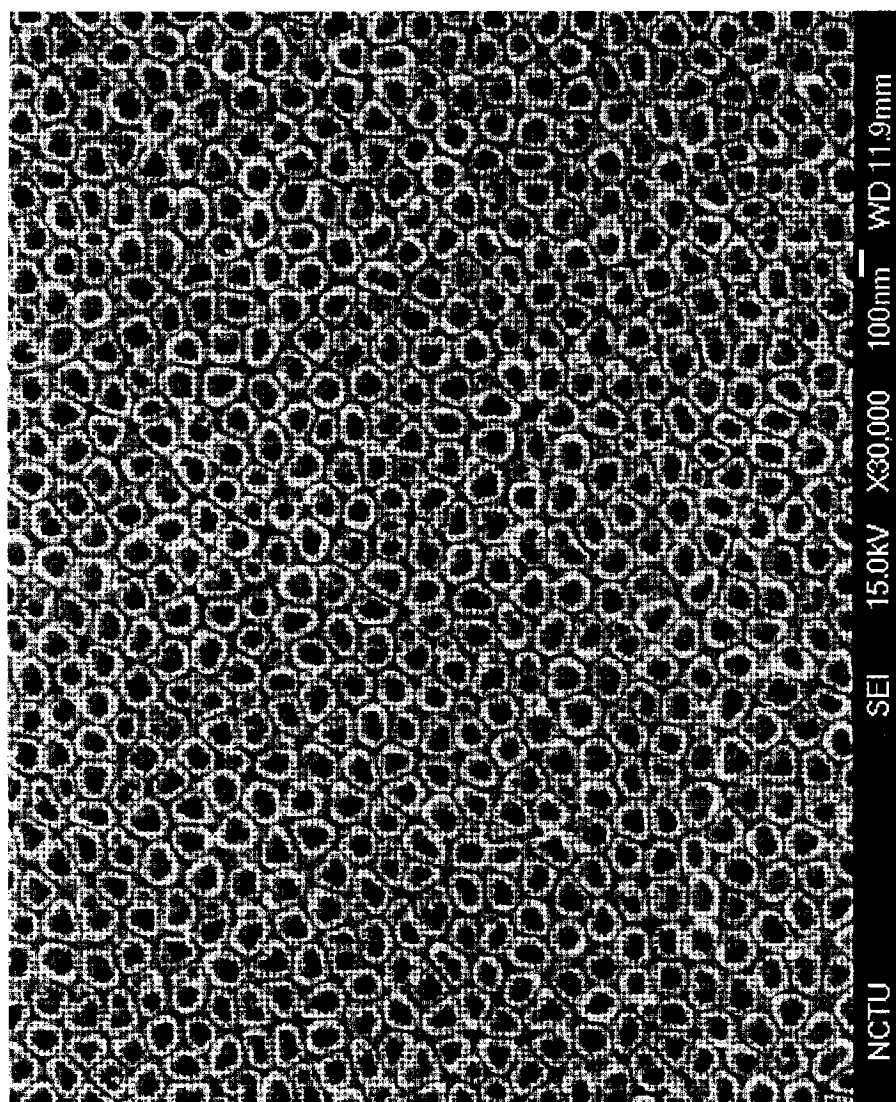


图 5D

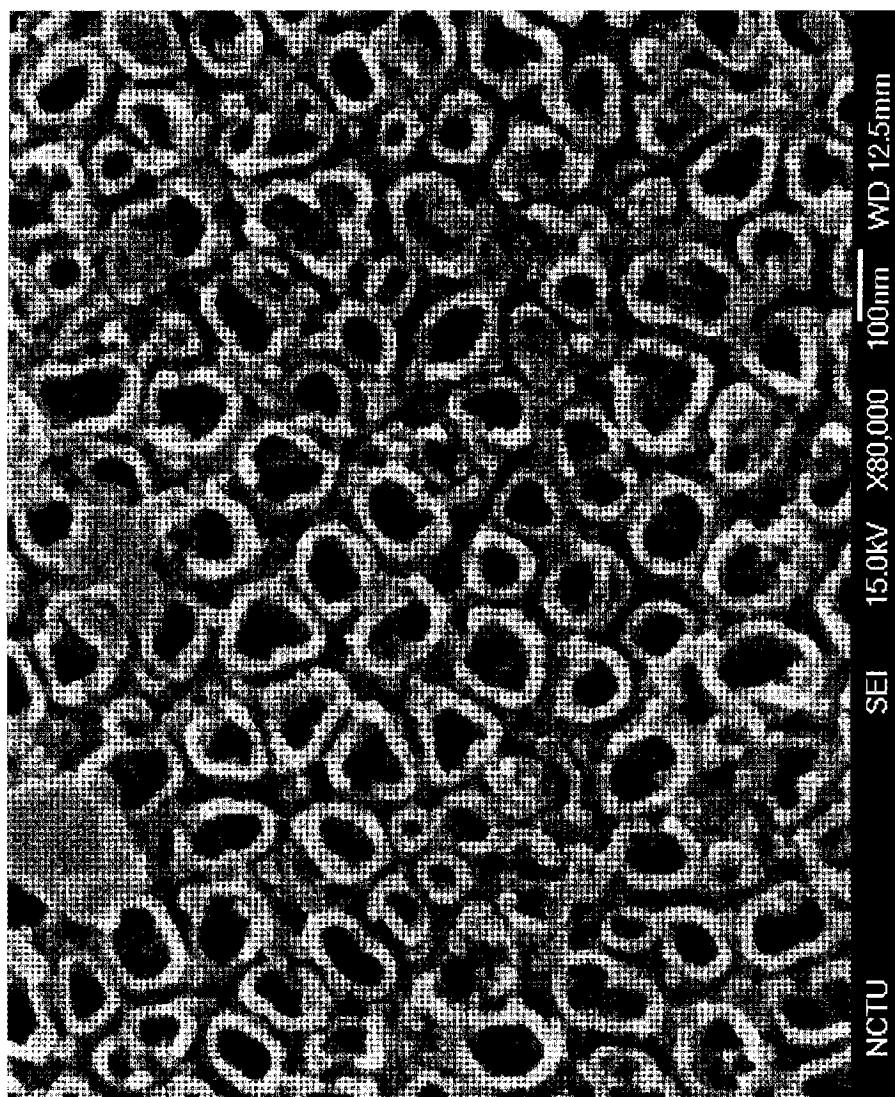


图 5E

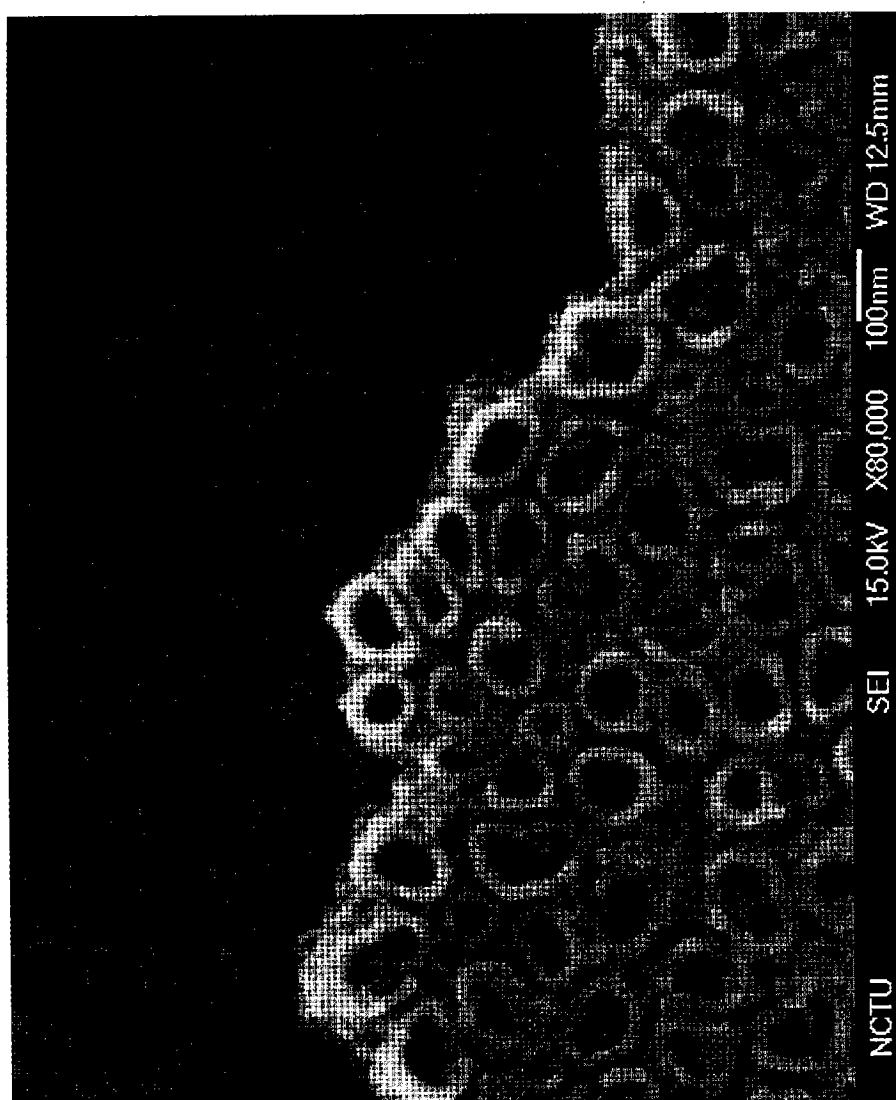


图 5F

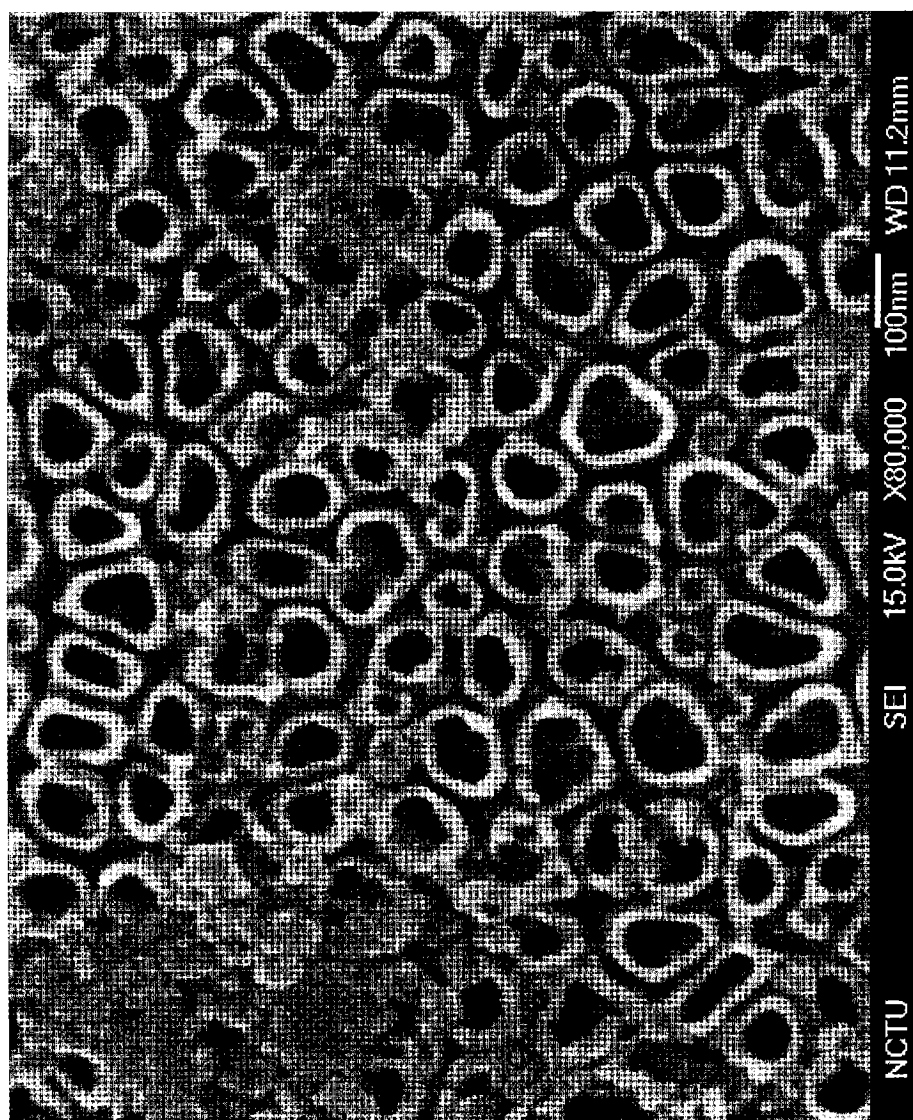


图 5G

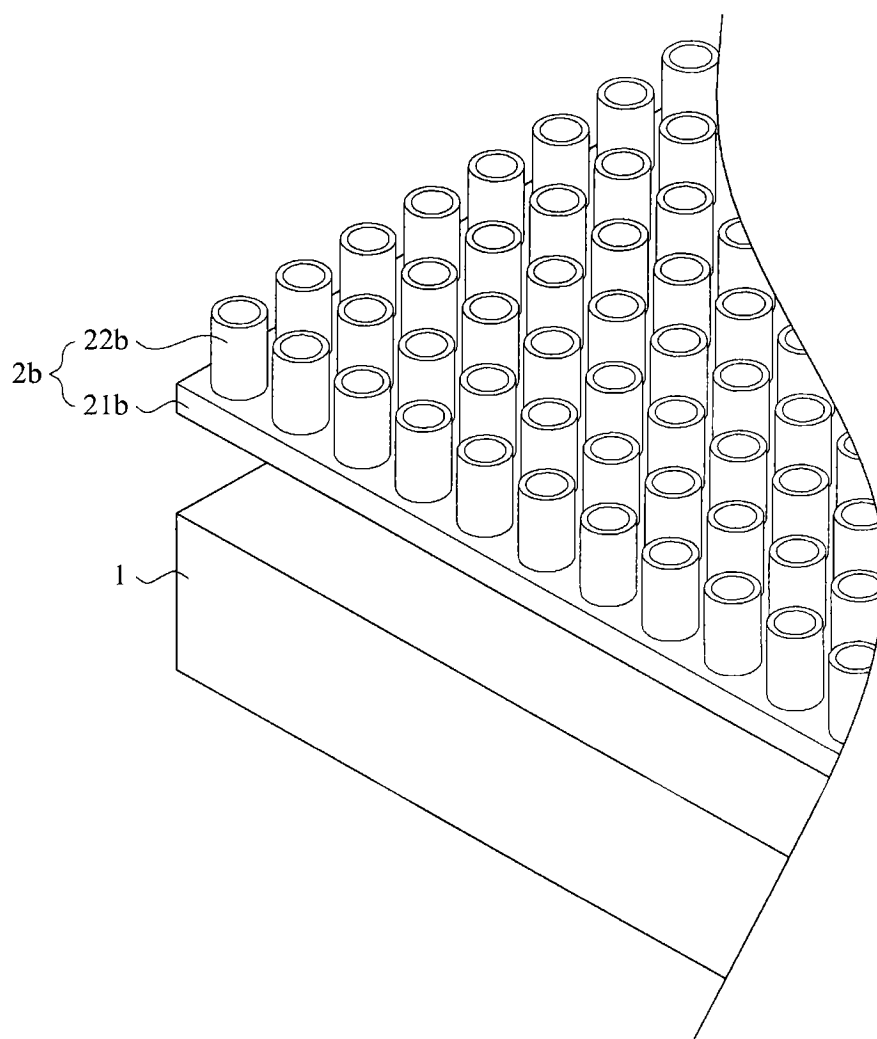


图 6

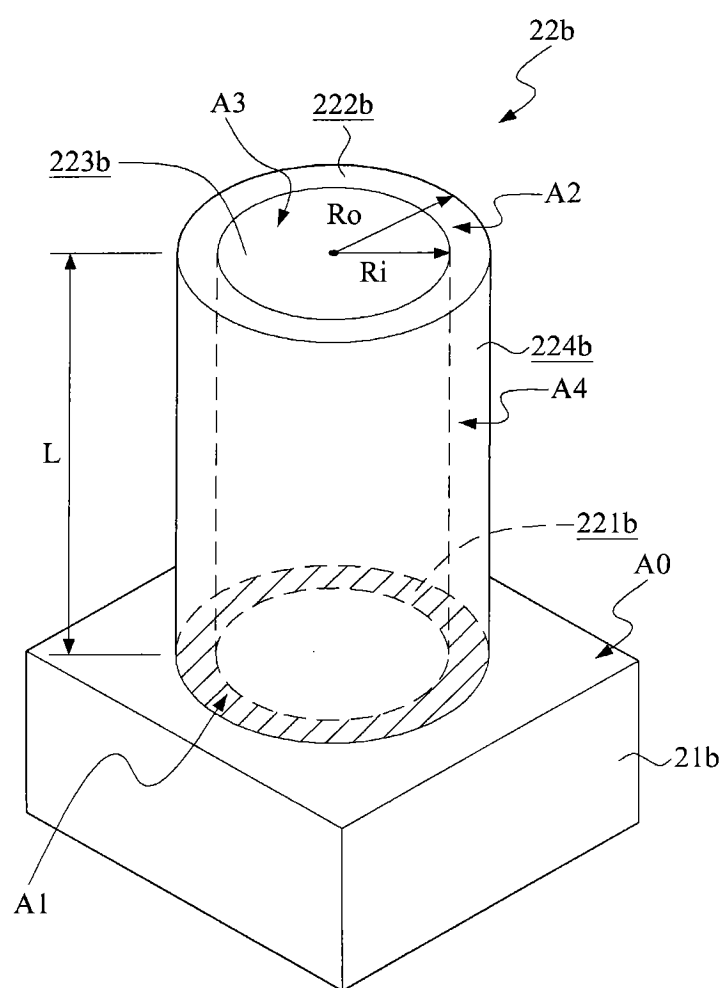


图 7

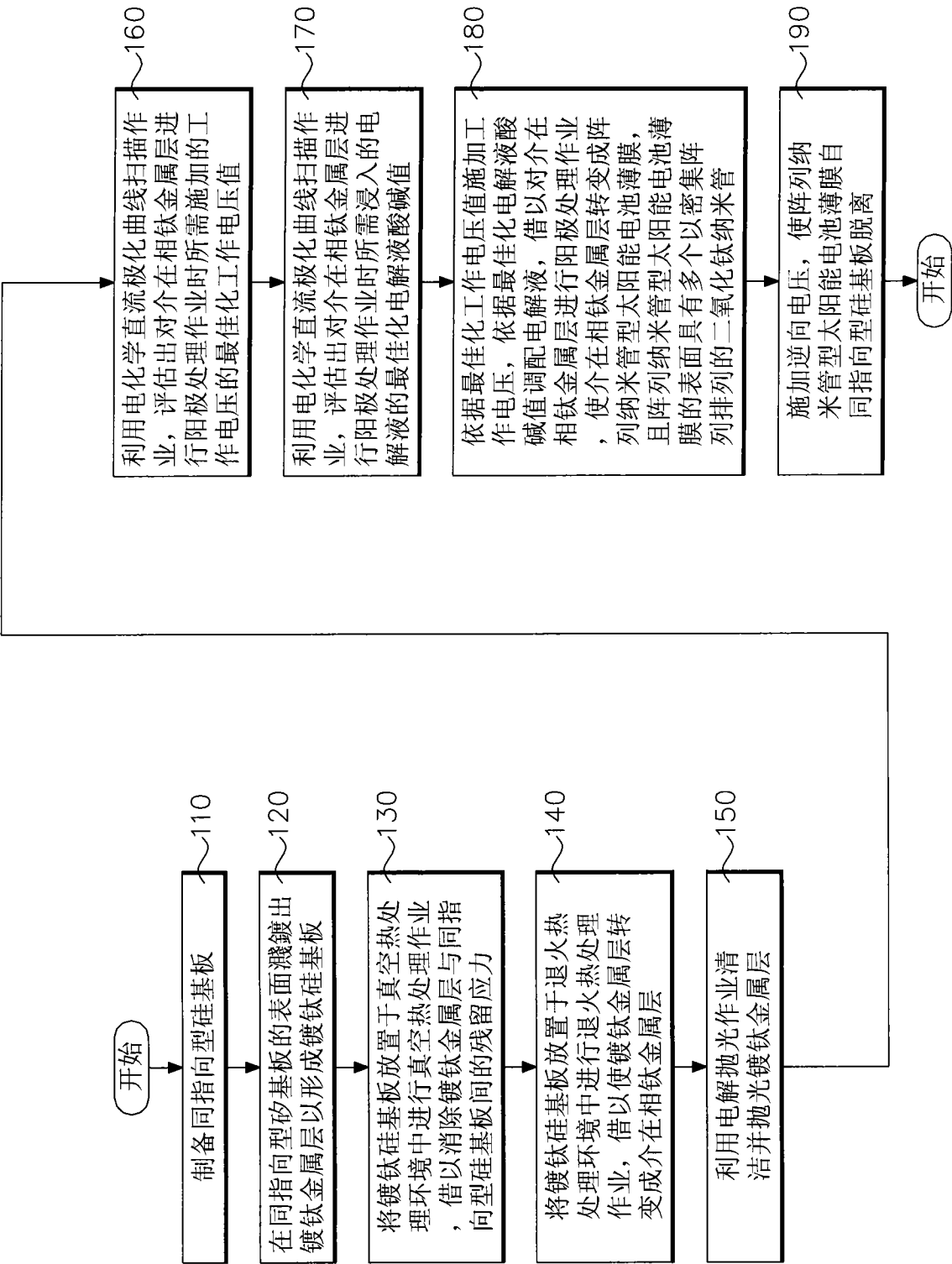


图 8