公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：95107062

※ 申請日期：95.3.2

※IPC 分類：H01L 31/04, 21/20 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

InN/InP/TiO_2 光敏化電極

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）ID：02717206

行政院原子能委員會-核能研究所

代表人：（中文/英文）林立夫

住居所或營業所地址：（中文/英文）

桃園縣龍潭鄉佳安村文化路 1000 號

國　籍：（中文/英文）中華民國

三、發明人：（共 10 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 林明璋
2. 曾衍彰　ID：B100542738
3. 籃山明　ID：B101291070
4. 李積琛　ID：F120682782
5. 楊村農　ID：Q100370850
6. 魏聰揚　ID：N101906101
7. 邱志鵬　ID：G121080345
8. 林立夫　ID：E101683302
9. 謝得志　ID：A101831466
10. 郭明朝　ID：R102562053

國　籍：(中文/英文)

1. 美國
2. 中華民國
3. 中華民國
4. 中華民國
5. 中華民國
6. 中華民國
7. 中華民國
8. 中華民國
9. 中華民國
10. 中華民國

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係提供一 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，尤指由具較佳之化學抗性之磷化銦光敏薄膜及氮化銦光敏薄膜所形成之光敏化電極，可應於電池元件、光電元件及產氫元件。

【先前技術】

染料敏化太陽電池利用奈米晶體薄膜技術，在近年獲得突破性發展，在用材低廉的強大優勢下，提升原有的光電轉換效率水準，促使太陽電池的成本可望下降至目前 1/5~1/10 的目標。早期的染料敏化太陽能電池是以平滑電極為主，而染料分子層(常見染料分子包括：Ru 配體系列、氰(cyanine)、葉綠素及其衍生物染料)只有在靠近半導體的單層才能有效地進行電荷移轉。由於平滑電極的染料單層吸附面積小，吸收太陽能的量很少，因此光電轉換效率不高(小於 1%)。近年由於引用多孔性奈米結構電極技術，已突破地克服此一技術問題。由於電極的觸媒表面積比起平滑電極增加近千倍，因此光電轉換效率可大幅增進。Michael Graetzel 研究指出染料敏化太陽能電池的光電轉換效率可由原來的小於 1%提高至 8%。

染料敏化太陽電池的效率明顯地依賴奈米二氧化鈦電極的結構，因此二氧化鈦製程必須要做到能控制奈米晶體形狀、晶體排列和晶體間界面性質的程度，二氧化鈦的內部表面積決定了染料吸附的量，孔徑大小分布影響到氧化還原對的擴散，粒徑分布影響到光學性質，電子的流動決定於粒子間的聯繫。目前製備出的二氧化鈦電極的電子傳送速率約為 $10^{-4}cm^2/s$，所以電子容易與染料進行再結合反應。

Graetzel 等人使用最理想的染料，在最佳的實驗條件下，已可達到 10%的太陽能轉換效率，其轉換效率和非晶形矽系統的 9-10% 相當，但比多晶形矽系統的>15%差。值得注意的是，有機染料/二氧化鈦及多晶形矽系統之成本較高，其經濟效益仍然無法與石化燃料，如石油及天然氣相比。

雖然上述之染料敏化電池可提升原有的光電轉換效率，但其成本較高，製程複雜須控制二氧化鈦微粒大小、分佈位置…等，此外染料經長期太陽光照射後，會造成該材料的質變，而使其不再具備有光敏化之行為，造成使用壽命縮短。故一般習用者係無法符合使用者於實際使用時之所需。

【發明內容】

本發明主要目的係在於，製備一製造成本低及使用壽命長之光敏化電極，可應用於電池元件中，並提升光吸收效率。

本發明係為一種 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極。該光敏化電極係至少由一基板、一二氧化鈦薄膜層及一具磷化銦光敏薄膜及氮化銦光敏薄膜 之光敏層所構成，其製造方法係將已覆蓋於該基板之二氧化鈦薄膜層置於反應腔中，於該二氧化鈦薄膜層上塗佈一含奈米微粒之磷化銦溶液，形成該磷化銦光敏薄膜，接著引入氨氣及含有銦之化合物，並進行紫外光去激發，使該氮化銦光敏薄膜披覆於該磷化銦光敏薄膜上。

【實施方式】

請參閱『第 1 圖』所示，係為本發明之基本結構示意圖。如圖所示：本發明係為一種 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，該光敏化電極 1 係至少由一基板 11、一二氧化鈦薄膜層 12 及一光敏層 13 所構成。

該基板 11 係可為 ITO 玻璃、FTO 玻璃及其他透明導電基板中擇其一。

該二氧化鈦薄膜層 12 係覆蓋於基板 11 上，而該二氧化鈦薄膜層 12 係為奈米微粒的結構，係指複數個奈米微粒均勻分佈於該二氧化鈦薄膜層 12 內，而該奈

米微粒之直徑係介於 7 奈米至 50 奈米間，該二氧化鈦薄膜層 12 之厚度係介於 100 奈米至 100000 奈米間。該二氧化鈦薄膜層 12 之材料亦可使用高能隙之金屬氧化物。

該光敏層 13 係包括一磷化銦光敏薄膜 131 及一氮化銦光敏薄膜 132，該磷化銦光敏薄膜 131 及氮化銦光敏薄膜 132 係利用物理或化學氣相沈積技術或相關成膜方法，使該磷化銦光敏薄膜 131 披覆於該二氧化鈦薄膜層 12 上，該氮化銦光敏薄膜 132 披覆於該磷化銦光敏薄膜 131 上，該磷化銦光敏薄膜 131 及氮化銦光敏薄膜 132 之厚度係皆介於 1 奈米至 10000 奈米間。如是，藉由上述之結構構成一全新之光敏化電極。

而本發明之光敏化電極 1 當光由該基板 11 穿透至該光敏層 13，而電子由該光敏層 13 注入該二氧化鈦薄膜層 12，再由該基板 11 將電導至外部電路，其中，該光敏層 13 吸收的光波長範圍介於 390 奈米至 600 奈米間，光頻範圍係介於 390 奈米至 800 奈米。

請參閱『第 2、2A、2B、2C、2D 及 2E 圖』所示，係為本發明製作光敏化電極之流程示意圖、本發明製作光敏化電極之步驟 a 示意圖、本發明製作光敏化電極之步驟 b 示意圖、本發明製作光敏化電極之步驟 c 示意圖、本發明製作光敏化電極之步驟 d 示意圖及本發明製作光敏化電極之步驟 e 示意圖。如圖所示：本

發明係為一種 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其製造方法係至少包含下列步驟：

步驟 a：將覆蓋於基板 11 上之二氧化鈦薄膜層 12 置放於一反應腔 2，其中該二氧化鈦薄膜層 12 係利用物理或化學方法塗佈於該基板 11 上。

步驟 b：形成一磷化銦光敏薄膜 131，係將一含奈米微粒之磷化銦溶液塗佈於該二氧化鈦薄膜層 12 上，其中，該含奈米微粒之磷化銦溶液係可由含磷之化合物及含銦之化合物取代。

步驟 c：引入氨氣 31 及含有銦之化合物 32 至該反應腔 2 內，其中，該氨氣 31 及含有銦之化合物 32 之比例係介於 1 至 10 間，而該含有銦之化合物 32 係選自三甲基化銦、三乙基化銦、含有銦的有機金屬的前導物或含有銦的有機金屬的化合物。本發明係以氨氣 31 及含有銦之化合物 32 為反應原物料，而該氨氣 31 亦可由含氮之化合物取代。

步驟 d：進行紫外光 4 去激發，其中，該紫外光 4 係可利用連續的紫外光光源燈、準分子雷射、半導體雷射、氣體雷射、固態雷射、液體雷射、化學雷射或自由電子雷射擇其一而產生，該二氧化鈦薄膜層 12 可承受溫度係介於 600 度至 900 度間。

步驟 e：形成一氮化銦光敏薄膜 132 於該磷化銦光敏薄膜 131 上，而該磷化銦光敏薄膜 131 及氮化銦光敏薄膜 132 形成一光敏層 13，經由上述步驟可得一光敏化電極 1，其所花費時間係介於 1 小時至 8 小時間。

請參閱『第 3 圖』所示，係為本發明之使用狀態示意圖。如圖所示：本發明之光敏化電極 1 係與一白金對電極 51 組合形成一電池元件 5，其內部注入電解液 52 填充。而本發明係可應用於太陽能電池元件、光生伏打效應元件、氫氣產生器元件及光電子發射元件。

綜上所述，本發明 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極可有效改善習用之種種缺點，可解決染料敏化太陽電池染料壽命問題，達到提升光吸收效率，製程簡單，進而降低製造成本，進而使本發明之產生能更進步、更實用、更符合使用者之所須，確已符合發明專利申請之要件，爰依法提出專利申請。

惟以上所述者，僅為本發明之實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍；故，凡依本發明申請專利範圍及發明說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆應仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖，係本發明之基本結構示意圖。

第 2 圖，係本發明製作光敏化電極之流程示意圖。

第 2A 圖，係本發明製作光敏化電極之步驟 a 示意圖。

第 2B 圖，係本發明製作光敏化電極之步驟 b 示意圖。

第 2C 圖，係本發明製作光敏化電極之步驟 c 示意圖。

第 2D 圖，係本發明製作光敏化電極之步驟 d 示意圖。

第 2E 圖，係本發明製作光敏化電極之步驟 e 示意圖。

第 3 圖，係本發明之使用狀態示意圖。

【主要元件符號說明】

光敏化電極 1

基板 11

二氧化鈦薄膜層 12

光敏層 13

磷化銦光敏薄膜 131

氮化銦光敏薄膜 132

反應腔 2

氨氣 31

含有銦之化合物 32

紫外光 4

電池元件 5

白金對電極 51

電解液 52

五、中文發明摘要：

本發明為關於一種 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，由基板、二氧化鈦薄膜層及具磷化銦光敏薄膜及氮化銦光敏薄膜之光敏層構成，製作方法係先將二氧化鈦薄膜層，塗佈於基板上，將具二氧化鈦薄膜層之基板置入反應腔內，利用含奈米微粒之磷化銦溶液塗佈於二氧化鈦薄膜層上形成磷化銦光敏薄膜，接著引入氨氣及含銦之化合物，並進行紫外光去激發，在磷化銦光敏薄膜上成長氮化銦光敏薄膜，磷化銦光敏薄膜及氮化銦光敏薄膜形成光敏層，可吸收太陽光，產生分離之電子-電洞對，並具有極佳之化學抗性，而本發明之光敏化電極可應用於電池元件可增加元件吸收太陽光之頻寬從 390 至 800nm。亦可應用於其他光電元件或產氫元件。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其至少包含：

一基板；

一二氧化鈦薄膜層，該二氧化鈦薄膜層係覆蓋於該基板上；以及

一光敏層，該光敏層係包括一磷化銦光敏薄膜及一氮化銦光敏薄膜，該磷化銦光敏薄膜係披覆於該二氧化鈦薄膜層上，該氮化銦光敏薄膜係披覆於該磷化銦光敏薄膜上。

2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該基板係為 ITO 玻璃、FTO 玻璃及其他透明導電基板中擇其一。

3. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該二氧化鈦薄膜層係為奈米微粒之結構。

4. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該二氧化鈦薄膜層之厚度係介於 100 奈米至 100000 奈米間。

5. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該磷化銦光敏薄膜之厚度係介於 1 奈米至 10000 奈米間。

6. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該氮化銦光敏薄膜之厚度係介於 1 奈米

至 10000 奈米間。

7. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該光敏層之吸收光波長範圍介於 390 奈米至 600 奈米間。

8. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該光敏層之吸收的光頻範圍介於 390 奈米至 800 奈米間。

9. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該二氧化鈦薄膜層之材料係可為具高能隙之金屬氧化物。

10. 依據申請專利範圍第 4 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該奈米微粒之直徑係介於 7 奈米至 50 奈米間。

11. 一種 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其製造方法係至少包含下列步驟：

a.將覆蓋於基板上之二氧化鈦薄膜層置放於一反應腔；

b.形成一磷化銦光敏薄膜，係將一含奈米微粒之磷化銦溶液塗佈於該二氧化鈦薄膜層上；

c.引入氨氣及含有銦之化合物至該反應腔內；

d.進行紫外光去激發；以及

e.形成一氮化銦光敏薄膜於該磷化銦光敏薄膜

上。

12. 依據申請專利範圍第 11 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該含有銦之化合物係選自三甲基化銦、三乙基化銦、含有銦的有機金屬的前導物或含有銦的有機金屬的化合物。

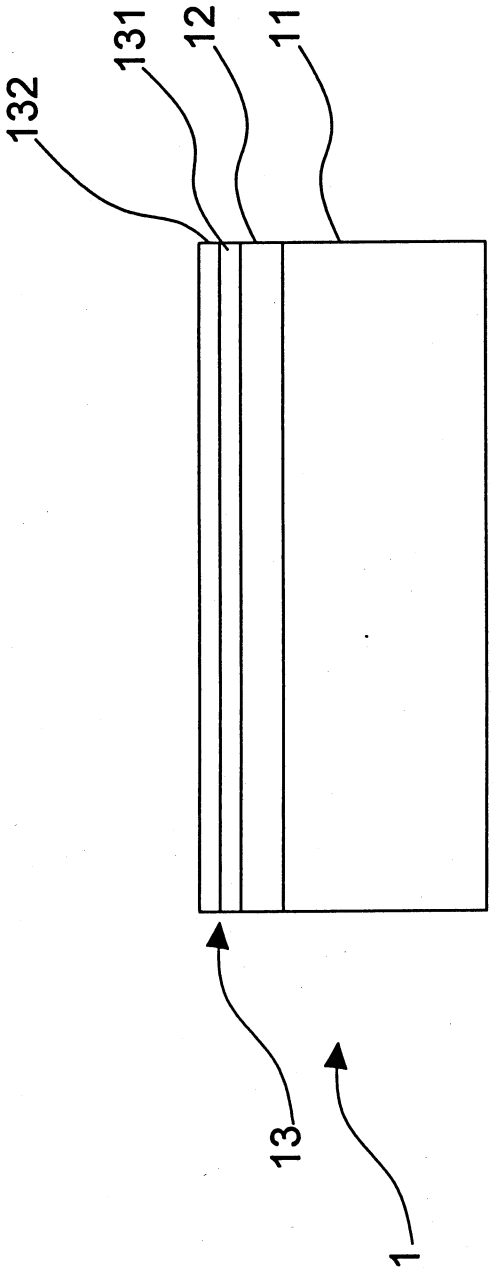
13. 依據申請專利範圍第 11 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該氨氣係可為含氮之化合物。

14. 依據申請專利範圍第 11 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該氨氣及含有銦之化合物之比例係介於 1 至 10 間。

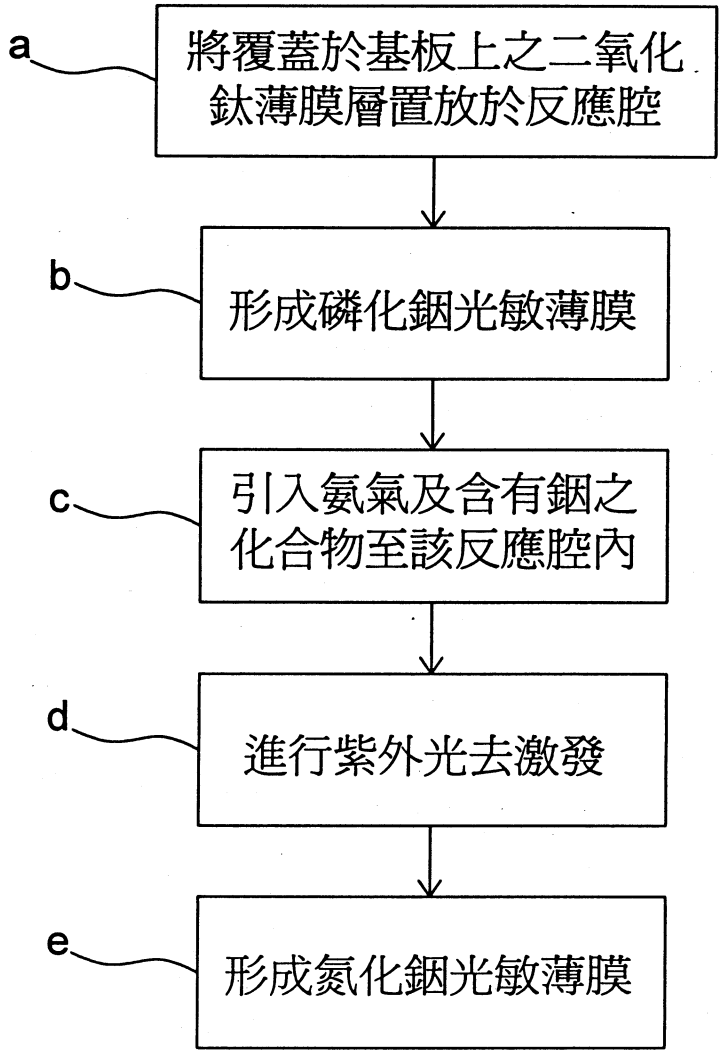
15. 依據申請專利範圍第 11 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該二氧化鈦薄膜層可承受溫度係介於 600 度至 900 度間。

16. 依據申請專利範圍第 11 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該步驟 a 至步驟 e 所花費時間係介於 1 小時至 8 小時間。

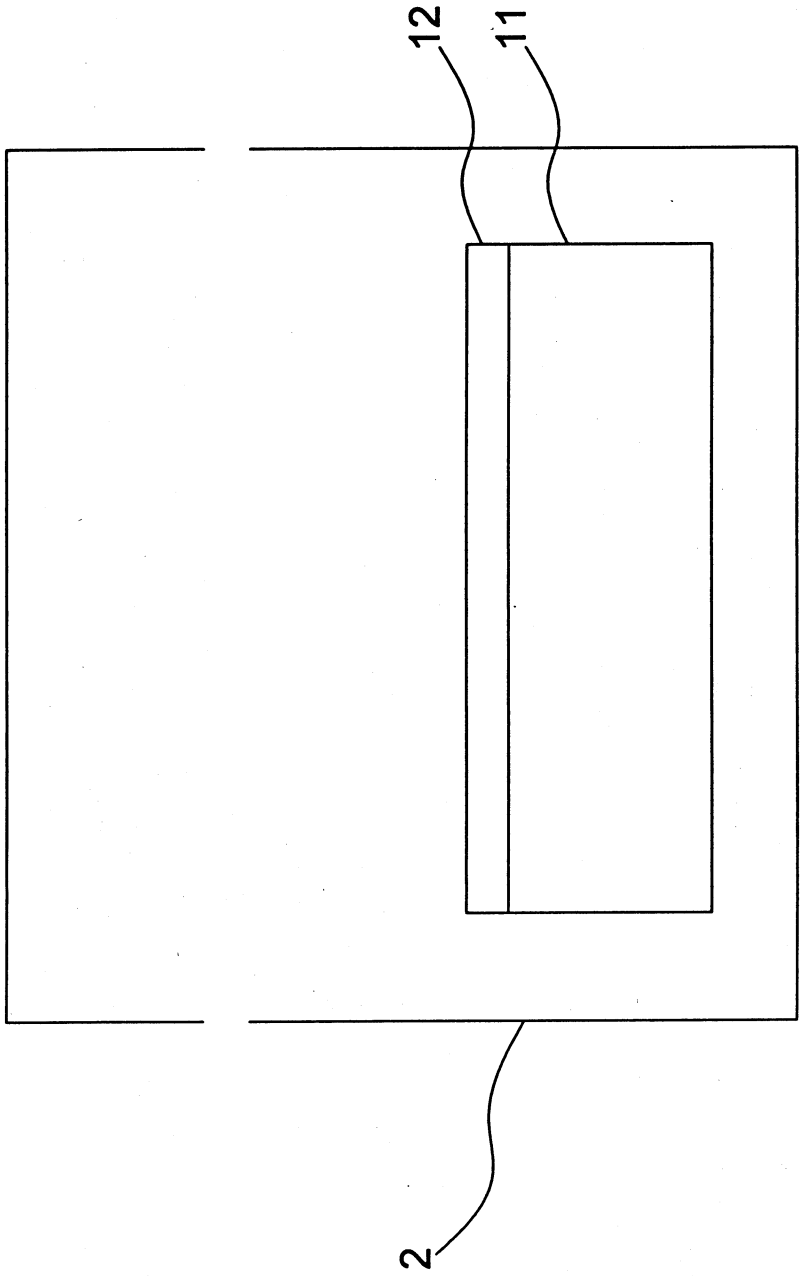
17. 依據申請專利範圍第 11 項所述之 $InN/InP/TiO_2$ 光敏化電極，其中，該紫外光係可利用連續的紫外光光源燈、準分子雷射、半導體雷射、氣體雷射、固態雷射、液體雷射、化學雷射或自由電子雷射擇其一而產生。



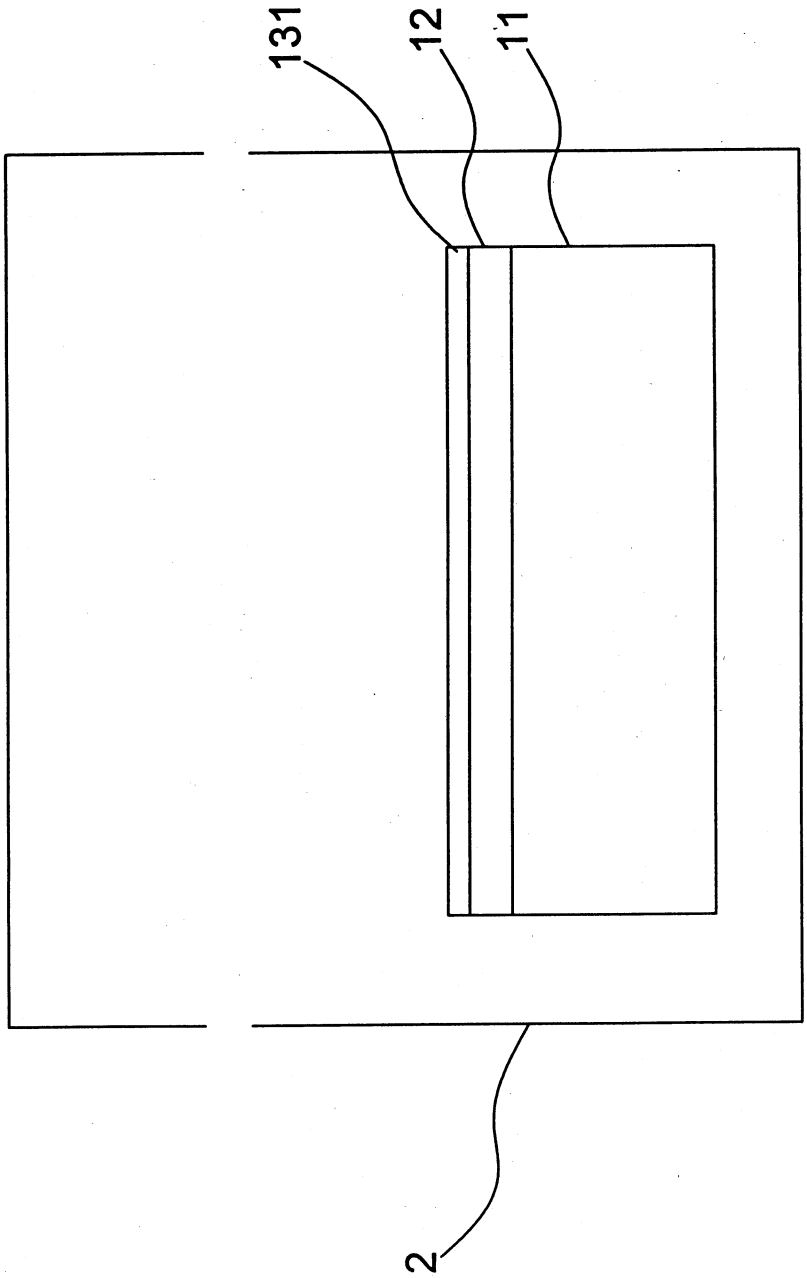
第 1 圖


a
將覆蓋於基板上之二氧化鈦薄膜層置放於反應腔
b
形成磷化銦光敏薄膜
c
引入氨氣及含有銦之化合物至該反應腔內
d
進行紫外光去激發
e
形成氮化銦光敏薄膜

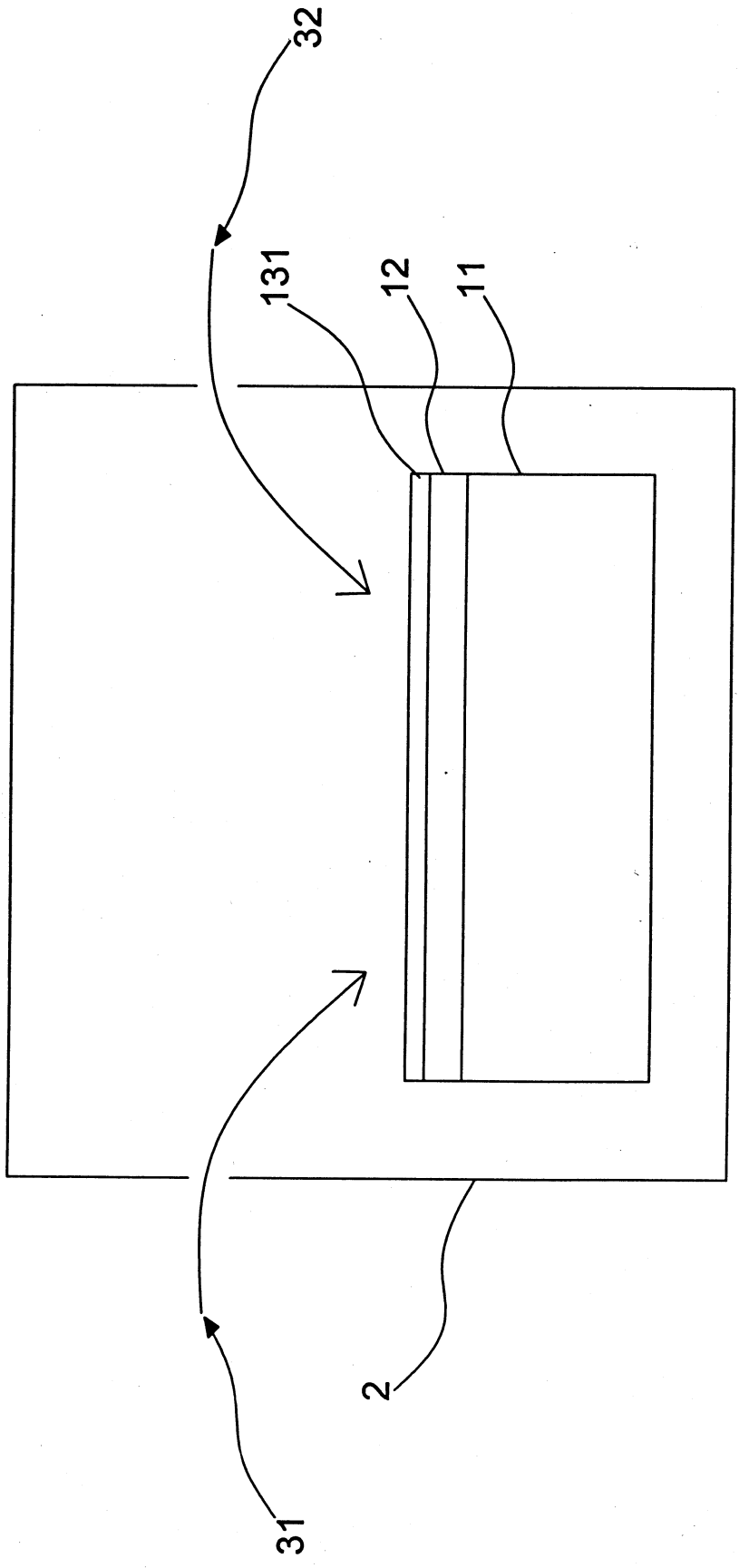
第 2 圖



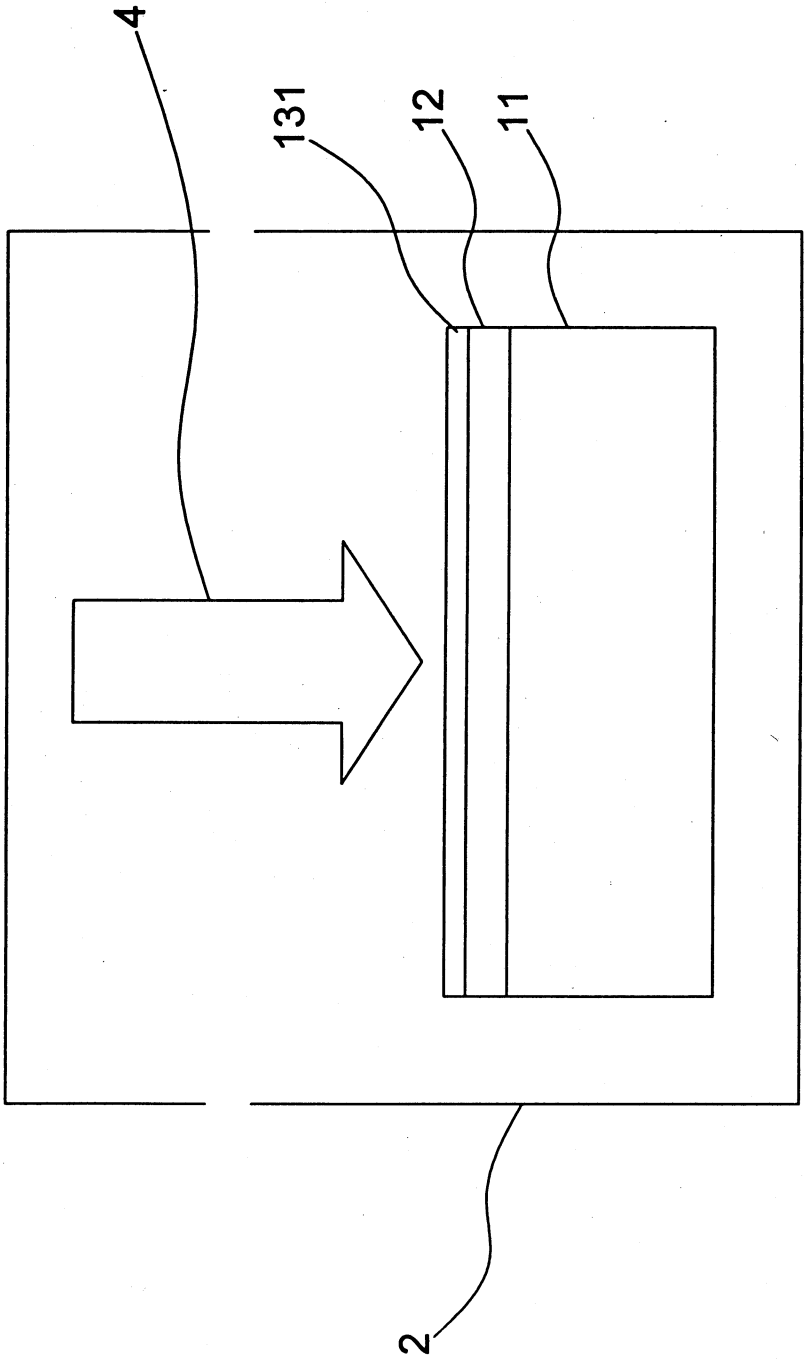
第 2A 圖



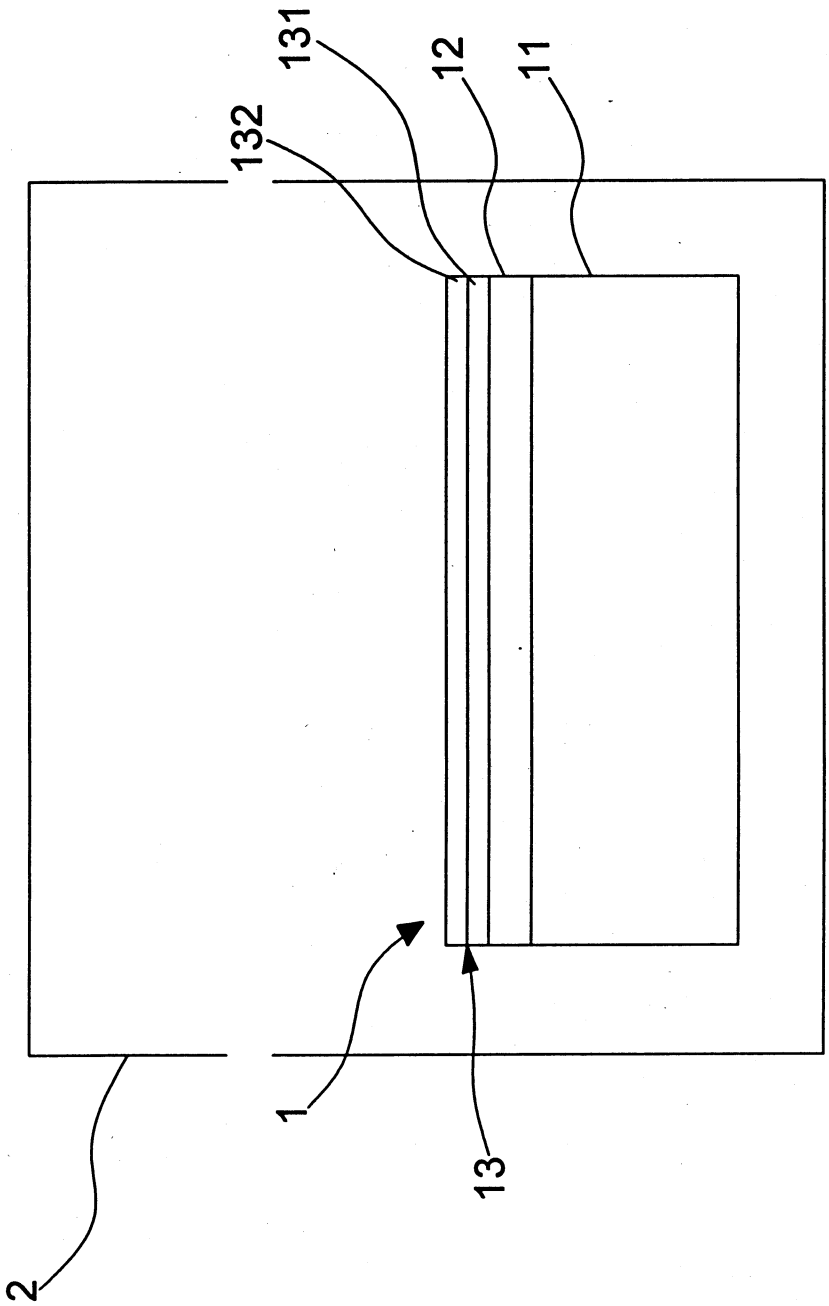
第 2B 圖



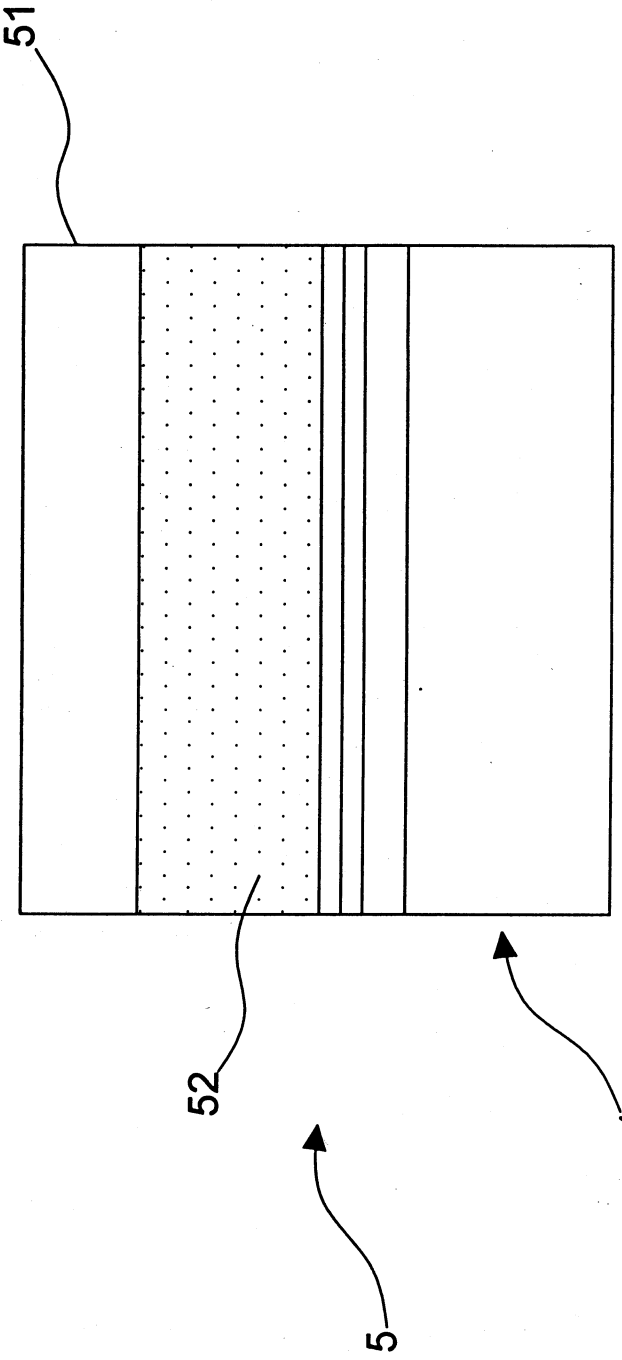
第 2C 圖



第 2D 圖



第 2E 圖



第 3 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

光敏化電極 1

基板 11

二氧化鈦薄膜層 12

光敏層 13

磷化銦光敏薄膜 131

氮化銦光敏薄膜 132

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：