



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103956411 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201410200736. 3

(22) 申请日 2014. 05. 13

(71) 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区北京市
100084-82 信箱

(72) 发明人 李正操 袁方达

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理
有限公司 11246

代理人 黄家俊

(51) Int. Cl.

H01L 31/20 (2006. 01)

C03C 17/42 (2006. 01)

C23C 14/35 (2006. 01)

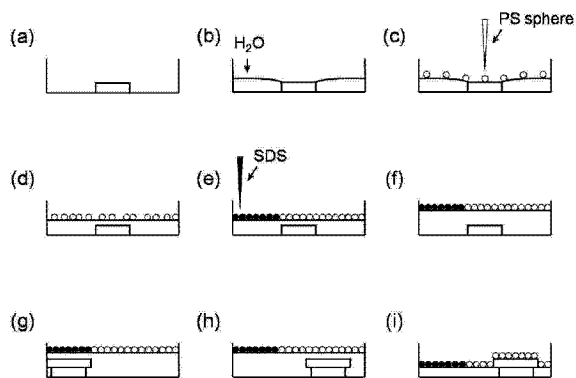
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的制备方法

(57) 摘要

本发明属于硅纳米材料制备技术领域, 特别涉及一种具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的制备方法。本发明方法在玻璃基片上排布单层密排聚苯乙烯 (PS) 小球, 然后采用磁控溅射法镀硅, 得到了分立的硅纳米柱阵列。通过制备纳米柱阵列结构以及对阵列结构的调控, 非晶硅薄膜的光学吸收率有了很大的提升。本方法成本低, 操作简便, 可调控性好, 性能提升显著, 因而可在硅基太阳能电池中得到广泛应用。



1. 一种具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 将玻璃基片洗净并进行亲水处理;

(2) 在经过步骤(1)处理过的玻璃基片上制备单层密排聚苯乙烯小球阵列,制备方法如下:

a. 将聚苯乙烯小球水溶液与无水乙醇以体积比1:(0.8~1.2)混合,并将所得混合溶液超声分散;

b. 将玻璃垫片洗净并进行亲水处理,待晾干后置于表面皿中央,向表面皿中加入去离子水直至水面顶端高于玻璃垫片表面但未浸没玻璃垫片;

c. 将步骤a中得到的混合溶液,滴加至玻璃垫片上;

d. 从表面皿边缘滴入1-2滴十二烷基硫酸钠水溶液,聚苯乙烯小球被推至一侧并密排;然后在具有十二烷基硫酸钠分子的一侧从液面下加入去离子水,使液面升高;然后将玻璃垫片拨至具有十二烷基硫酸钠分子一侧,将经步骤(1)处理后的玻璃基片覆于玻璃垫片上;将玻璃垫片及其上所覆的玻璃基片一同推至聚苯乙烯小球一侧液面下;

e. 从十二烷基硫酸钠分子一侧插入液面以下吸水使液面下降至低于玻璃基片表面;待玻璃基片上的水分完全蒸发后取出,其上即排布有单层密排的聚苯乙烯小球阵列;

(3) 利用磁控溅射在排布有单层密排的聚苯乙烯小球的玻璃基底上沉积硅薄膜。

2. 根据权利要求1所述的一种具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中将玻璃基片洗净并进行亲水处理的具体方法为:将玻璃基片依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗干净,并浸没于质量分数为98%的 H_2SO_4 和质量分数为30%的 H_2O_2 的混合溶液中,其中质量分数为98%的 H_2SO_4 和质量分数为30%的 H_2O_2 的体积比为3:1;浸泡8小时后取出,用质量分数为25%的浓氨水、质量分数为30%的 H_2O_2 和去离子水的混合溶液超声清洗,其中质量分数为25%的浓氨水、质量分数为30%的 H_2O_2 和去离子水的体积比为1:1:3,之后用去离子水清洗并液封贮存备用。

3. 根据权利要求1所述的一种具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的制备方法,其特征在于:步骤(2)的步骤a中所述聚苯乙烯小球的直径为200nm~1000nm。

4. 根据权利要求1所述的一种具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的制备方法,其特征在于:步骤(2)的步骤a中所述聚苯乙烯小球水溶液中聚苯乙烯小球的质量分数为0.3%~0.5%。

5. 根据权利要求1所述的一种具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)的步骤b中所述将玻璃垫片洗净并进行亲水处理的具体方法为:将玻璃垫片依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗干净,并浸没于质量分数为98%的 H_2SO_4 和质量分数为30%的 H_2O_2 的混合溶液中,其中质量分数为98%的 H_2SO_4 和质量分数为30%的 H_2O_2 的体积比为3:1;超声1小时进行亲水处理,之后取出置于去离子水中超声清洗干净并晾干。

6. 根据权利要求1所述的一种具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的制备方法,其特征在于:步骤(2)的步骤d中所述十二烷基硫酸钠水溶液中十二烷基硫酸钠的质量分数为1%~3%。

7. 根据权利要求1所述的一种具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中磁控溅射的具体方法为:使用磁控溅射镀膜机,以硅作为靶材,固定排

布有单层密排的聚苯乙烯小球的玻璃基底,使之与靶材间距为 18cm,将磁控溅射镀膜机腔室抽至 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$ Pa 的高真空,以流量为 20SCCM 的氩气作为保护气,在电压 350 ~ 500V,电流 0.06 ~ 0.08A 的条件下溅射 60 分钟。

一种具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于硅纳米材料制备技术领域,特别涉及一种具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] 在当今世界,能源与环境的问题受到越来越多的关注,也成为人类发展中面临的巨大挑战。石油、煤炭燃烧排放的二氧化碳引起温室效应,汽车尾气和工厂烟尘引起的PM2.5超标等等,都已切身影响到我们的日常生活。传统能源的储量都是有限的,能支持继续开采的时间均不足100年,因此在面临能源干涸的危机之前,人们需要未雨绸缪,寻求安全、清洁、高效而又持久的新能源作为替代。

[0003] 太阳能电池产生的光电能,以其来源丰富,清洁而又安全等特点,被认为是当今能够满足未来全球能源需求最有前景的能源。相比于传统的体电池,薄膜电池能在不影响转换率的情况下,大大降低原材料成本,是未来太阳能电池的主要发展方向。在提升太阳能电池工作效率的因素中,提升薄膜对全波段光的吸收率至关重要,传统的提升方式包括表面制绒技术等。本方法采用一次成型的方法,无需额外加工,直接在镀膜过程中生成纳米柱结构,显著提高了薄膜的光学吸收率。

发明内容

[0004] 针对现有技术不足,本发明提供了一种具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的制备方法。

[0005] 一种具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的制备方法,其具体步骤如下:

[0006] (1) 将玻璃基片洗净并进行亲水处理;

[0007] (2) 在经过步骤(1)处理过的玻璃基片上制备单层密排聚苯乙烯(PS)小球阵列,聚苯乙烯(PS)小球溶液购买自Alfa Aesar公司,浓度2.5% wt。制备方法如下:

[0008] a. 将聚苯乙烯(PS)小球水溶液与无水乙醇以体积比1:(0.8~1.2)混合,并将所得混合溶液超声分散;

[0009] b. 将玻璃垫片洗净并进行亲水处理,待晾干后置于表面皿中央,向表面皿中加入去离子水直至水面顶端高于玻璃垫片表面但未浸没玻璃垫片;

[0010] c. 将步骤a中得到的混合溶液,滴加至玻璃垫片上;

[0011] d. 从表面皿边缘滴入1-2滴十二烷基硫酸钠(SDS)水溶液,聚苯乙烯(PS)小球被推至一侧并密排;然后在具有十二烷基硫酸钠(SDS)分子的一侧从液面下加入去离子水,使液面升高;然后将玻璃垫片拨至具有十二烷基硫酸钠(SDS)分子一侧,将经步骤(1)处理后的玻璃基片覆于玻璃垫片上;将玻璃垫片及其上所覆的玻璃基片一同推至聚苯乙烯(PS)小球一侧液面下;

[0012] e. 从十二烷基硫酸钠(SDS)分子一侧插入液面以下吸水使液面下降至低于玻璃基片表面;待玻璃基片上的水分完全蒸发后取出,其上即排布有单层密排的聚苯乙烯(PS)

小球阵列；

[0013] (3) 利用磁控溅射在排布有单层密排的聚苯乙烯 (PS) 小球的玻璃基底上沉积硅薄膜。

[0014] 所述步骤 (1) 中将玻璃基片洗净并进行亲水处理的具体方法为：将玻璃基片依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗干净，并浸没于质量分数为 98% 的 H_2SO_4 和质量分数为 30% 的 H_2O_2 的混合溶液中，其中质量分数为 98% 的 H_2SO_4 和质量分数为 30% 的 H_2O_2 的体积比为 3:1；浸泡 8 小时后取出，用质量分数为 25% 的浓氨水、质量分数为 30% 的 H_2O_2 和去离子水的混合溶液超声清洗，其中质量分数为 25% 的浓氨水、质量分数为 30% 的 H_2O_2 和去离子水的体积比为 1:1:3，之后用去离子水清洗并液封贮存备用。

[0015] 步骤 (2) 的步骤 a 中所述聚苯乙烯 (PS) 小球的直径为 200nm ~ 1000nm。

[0016] 步骤 (2) 的步骤 a 中所述聚苯乙烯 (PS) 小球水溶液中聚苯乙烯 (PS) 小球的质量分数为 0.3% ~ 0.5%。

[0017] 所述步骤 (2) 的步骤 b 中所述将玻璃垫片洗净并进行亲水处理的具体方法为：将玻璃垫片依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗干净，并浸没于质量分数为 98% 的 H_2SO_4 和质量分数为 30% 的 H_2O_2 的混合溶液中，其中质量分数为 98% 的 H_2SO_4 和质量分数为 30% 的 H_2O_2 的体积比为 3:1；超声 1 小时进行亲水处理，之后取出置于去离子水中超声清洗干净并晾干。

[0018] 步骤 (2) 的步骤 d 中所述十二烷基硫酸钠 (SDS) 水溶液中十二烷基硫酸钠 (SDS) 的质量分数为 1% ~ 3%。

[0019] 所述步骤 (3) 中磁控溅射的具体方法为：使用磁控溅射镀膜机，以硅作为靶材，固定排布有单层密排的聚苯乙烯 (PS) 小球的玻璃基底，使之与靶材间距为 18cm，将磁控溅射镀膜机腔室抽至 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$ Pa 的高真空，以流量为 20SCCM 的氩气作为保护气，在电压 420V，电流 0.075A 的条件下溅射 60 分钟。

[0020] 本发明的有益效果为：

[0021] 1) 本发明的方法通过改进聚苯乙烯 (PS) 小球模板的制备工艺，提高了制备聚苯乙烯 (PS) 小球模板的单层性和密排性，现有的排布方法在大面积的单层聚苯乙烯 (PS) 小球膜上会出现双层或多层的区域并且经常有不密排的区域，本发明的方法排布的聚苯乙烯 (PS) 小球膜在基底全部区域均为单层并且能保证大面积的密排；

[0022] 2) 本发明的方法非晶硅薄膜制备方法与传统的 PECVD 法不同，利用磁控溅射沉积薄膜，并利用倾斜生长过程中的阴影效应，一步直接获得硅纳米柱阵列，提升了非晶硅薄膜的光吸收率。本方法成本低，操作简便，可控性好，性能提升显著，因而可在硅基太阳能电池中得到广泛应用。

附图说明

[0023] 图 1(a) ~ 图 1(i) 为排布单层密排聚苯乙烯 (PS) 小球阵列的分步流程示意图，其中白色小球为聚苯乙烯 (PS) 小球，黑色小球为十二烷基硫酸钠 (SDS)；

[0024] 图 2 为在玻璃基片上排布的聚苯乙烯 (PS) 小球的扫描电镜照片；

[0025] 其中图 2(a) 和图 2(b) 中聚苯乙烯 (PS) 小球的直径均为 200nm，图 2(c) 和图 2(d) 中聚苯乙烯 (PS) 小球的直径均为 500nm，图 2(e) 和图 2(f) 中聚苯乙烯 (PS) 小球的直径均

为 1000nm。

[0026] 图 3 为本发明实施例 1 ~ 实施例 3 所制备的具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的扫描电镜照片；

[0027] 其中图 3(a) 为无聚苯乙烯 (PS) 小球基底长成的薄膜, 图 3(b) 为在直径为 200nm 聚苯乙烯 (PS) 小球阵列上长成的薄膜, 图 3(c) 为在直径为 500nm 聚苯乙烯 (PS) 小球阵列上长成的薄膜, 图 3(d) 为在直径为 1000nm 聚苯乙烯 (PS) 小球阵列上长成的薄膜；

[0028] 图 4 为本发明实施例 1 ~ 实施例 3 所制备的具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的光吸收率对比曲线图；其中, 图例标记中下划线前面的“90”表示镀膜时间为 90min；下划线后面的数字代表基底聚苯乙烯 (PS) 小球的直径, 单位为 nm。

具体实施方式

[0029] 本发明提供了一种具有柱状分立结构的非晶硅薄膜的制备方法, 下面结合具体实施方式和附图对本发明做进一步说明。

[0030] 实施例 1

[0031] 1、玻璃基片的预处理：

[0032] 将载玻片切成 3cm×3cm 的方片, 依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗干净, 并浸没于浓 H_2SO_4 (质量分数为 98%) 和 H_2O_2 (质量分数为 30%) 体积比为 3:1 的混合溶液中, 浸泡 8 小时后取出, 用浓氨水 (质量分数为 25%)、 H_2O_2 (质量分数为 30%) 和去离子水体积比为 1:1:3 的混合溶液超声清洗, 用去离子水清洗并液封贮存备用；

[0033] 2、单层密排 PS 小球阵列的制备, 其流程如图 1 所示。

[0034] (1) 将质量分数为 10% 的 PS 小球水溶液超声 5 分钟进行初步分散, PS 小球的直径为 200nm, 取该 PS 小球水溶液与去离子水混合稀释至质量分数为 0.3%, 再取稀释后的 PS 小球水溶液与无水乙醇以体积比 1:1 混合, 最后将得到的混合溶液超声处理 30 分钟；

[0035] (2) 将 2cm×2cm 的玻璃垫片依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗干净, 并浸没于浓 H_2SO_4 (质量分数为 98%) 和 H_2O_2 (质量分数为 30%) 体积比为 3:1 的混合溶液中, 超声 1 小时进行亲水处理, 之后取出置于去离子水中超声清洗, 待晾干后置于直径 15cm 的玻璃表面皿中央；

[0036] (3) 用塑料吸管向表面皿中缓慢加入去离子水直至水面高于玻璃垫片表面但未浸没玻璃垫片；

[0037] (4) 迅速用移液枪吸取步骤 (1) 中得到的混合溶液 1000 微升, 逐滴缓慢滴加至玻璃垫片上；

[0038] (5) 从表面皿边缘滴入 1 滴质量分数为 1% 的十二烷基硫酸钠 (SDS) 溶液, 将 PS 小球推至液面一侧并使之密排；

[0039] (6) 用容积 3 毫升的一次性吸管吸取去离子水后从表面皿边缘十二烷基硫酸钠 (SDS) 分子一侧插入液面以下, 并将去离子水缓慢挤出, 如此反复 10 次；

[0040] (7) 用弯头镊子伸入液面以下将玻璃垫片缓慢拨至表面皿边缘 SDS 分子一侧；

[0041] (8) 将玻璃基片取出, 用去离子水冲洗干净, 并用镊子夹住玻璃基片边缘将其覆于步骤 (7) 中所述的玻璃垫片上；

[0042] (9) 用弯头镊子将玻璃垫片及其上所覆的硅片一同缓慢推至 PS 小球一侧液面下；

[0043] (10) 将一次性吸管从 SDS 分子一侧插入液面以下,缓慢吸水使液面下降,如此反复十余次直至液面低于玻璃基片表面;

[0044] (11) 静置直至玻璃基片上的水分完全蒸发后将玻璃基片取出,其上即排布有单层密排的 PS 小球阵列;

[0045] 3、非晶硅薄膜的制备:

[0046] 使用磁控溅射镀膜机,以硅作为靶材,固定排布有单层密排的聚苯乙烯 (PS) 小球的玻璃基底,使之与靶材间距为 18cm,将镀膜机腔室抽至 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$ Pa 的高真空,以流量为 20SCCM 的氩气作为保护气,在电压 350V,电流 0.06A 的条件下溅射 60 分钟,得到厚度约 450nm 的具有规则纳米柱阵列的硅膜。

[0047] 实施例 2

[0048] 1、玻璃基片的预处理:

[0049] 将载玻片切成 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ 的方片,依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗干净,并浸没于浓 H_2SO_4 (质量分数为 98%) 和 H_2O_2 (质量分数为 30%) 体积比为 3:1 的混合溶液中,浸泡 8 小时后取出,用浓氨水 (质量分数为 25%)、 H_2O_2 (质量分数为 30%) 和去离子水体积比为 1:1:3 的混合溶液超声清洗,用去离子水清洗并液封贮存备用;

[0050] 2、单层密排 PS 小球阵列的制备,其流程如图 1 所示。

[0051] (1) 将质量分数为 10% 的 PS 小球溶液超声 5 分钟进行初步分散,PS 小球的直径为 500nm,取该 PS 小球溶液与去离子水混合稀释至质量分数为 0.3%,再取稀释后的 PS 小球溶液与无水乙醇以体积比 1:1 混合,最后将得到的混合溶液超声处理 30 分钟;

[0052] (2) 将 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的玻璃垫片依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗干净,并浸没于浓 H_2SO_4 (质量分数为 98%) 和 H_2O_2 (质量分数为 30%) 体积比为 3:1 的混合溶液中,超声 1 小时进行亲水处理,之后取出置于去离子水中超声清洗,待晾干后置于直径 15cm 的玻璃表面皿中央;

[0053] (3) 用塑料吸管向表面皿中缓慢加入去离子水直至水面高于玻璃垫片表面但未浸没玻璃垫片;

[0054] (4) 迅速用移液枪吸取步骤 (1) 中得到的混合溶液 1000 微升,逐滴缓慢滴加至玻璃垫片上;

[0055] (5) 从表面皿边缘滴入 1 滴质量分数为 1% 的十二烷基硫酸钠 (SDS) 溶液,将 PS 小球推至液面一侧并使之密排;

[0056] (6) 用容积 3 毫升的一次性吸管吸取去离子水后从表面皿边缘十二烷基硫酸钠 (SDS) 分子一侧插入液面以下,并将去离子水缓慢挤出,如此反复 10 次;

[0057] (7) 用弯头镊子伸入液面以下将玻璃垫片缓慢拨至表面皿边缘 SDS 分子一侧;

[0058] (8) 将玻璃基片取出,用去离子水冲洗干净,并用镊子夹住玻璃基片边缘将其覆于步骤 (7) 中所述的玻璃垫片上;

[0059] (9) 用弯头镊子将玻璃垫片及其上所覆的硅片一同缓慢推至 PS 小球一侧液面下;

[0060] (10) 将一次性吸管从 SDS 分子一侧插入液面以下,缓慢吸水使液面下降,如此反复十余次直至液面低于玻璃基片表面;

[0061] (11) 静置直至玻璃基片上的水分完全蒸发后将玻璃基片取出,其上即排布有单层密排的 PS 小球阵列;

[0062] 3、非晶硅薄膜的制备：

[0063] 使用磁控溅射镀膜机，以硅作为靶材，固定排布有单层密排的聚苯乙烯 (PS) 小球的玻璃基底，使之与靶材间距为 18cm，将镀膜机腔室抽至 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$ Pa 的高真空，以流量为 20SCCM 的氩气作为保护气，在电压 420V，电流 0.075A 的条件下溅射 60 分钟，得到厚度约 450nm 的具有规则纳米柱阵列的硅膜。

[0064] 实施例 3

[0065] 1、玻璃基片的预处理：

[0066] 将载玻片切成 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ 的方片，依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗干净，并浸没于浓 H_2SO_4 (质量分数为 98%) 和 H_2O_2 (质量分数为 30%) 体积比为 3:1 的混合溶液中，浸泡 8 小时后取出，用浓氨水 (质量分数为 25%)、 H_2O_2 (质量分数为 30%) 和去离子水体积比为 1:1:3 的混合溶液超声清洗，用去离子水清洗并液封贮存备用；

[0067] 2、单层密排 PS 小球阵列的制备，其流程如图 1 所示。

[0068] (1) 将质量分数 10% 的 PS 小球溶液超声 5 分钟进行初步分散，PS 小球直径为 1000nm，取该 PS 小球溶液与去离子水混合稀释至质量分数为 0.3%，再取稀释后的 PS 小球溶液与无水乙醇以体积比 1:1 混合，最后将得到的混合溶液超声处理 30 分钟；

[0069] (2) 将 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的玻璃垫片依次用丙酮、无水乙醇、去离子水逐一超声清洗干净，并浸没于浓 H_2SO_4 (质量分数为 98%) 和 H_2O_2 (质量分数为 30%) 体积比为 3:1 的混合溶液中，超声 1 小时进行亲水处理，之后取出置于去离子水中超声清洗，待晾干后置于直径 15cm 的玻璃表面皿中央；

[0070] (3) 用塑料吸管向表面皿中缓慢加入去离子水直至水面高于玻璃垫片表面但未浸没玻璃垫片；

[0071] (4) 迅速用移液枪吸取步骤 (1) 中得到的混合溶液 1000 微升，逐滴缓慢滴加至玻璃垫片上；

[0072] (5) 从表面皿边缘滴入 1 滴质量分数为 1% 的十二烷基硫酸钠 (SDS) 溶液，将 PS 小球推至液面一侧并使之密排；

[0073] (6) 用容积 3 毫升的一次性吸管吸取去离子水后从表面皿边缘十二烷基硫酸钠 (SDS) 分子一侧插入液面以下，并将去离子水缓慢挤出，如此反复 10 次；

[0074] (7) 用弯头镊子伸入液面以下将玻璃垫片缓慢拨至表面皿边缘 SDS 分子一侧；

[0075] (8) 将玻璃基片从浓 H_2SO_4 和 H_2O_2 的混合溶液中取出，用去离子水冲洗干净，并用镊子夹住玻璃基片边缘将其覆于步骤 (7) 中所述的玻璃垫片上；

[0076] (9) 用弯头镊子将玻璃垫片及其上所覆的硅片一同缓慢推至 PS 小球一侧液面下；

[0077] (10) 将一次性吸管从 SDS 分子一侧插入液面以下，缓慢吸水使液面下降，如此反复十余次直至液面低于玻璃基片表面；

[0078] (11) 静置直至玻璃基片上的水分完全蒸发后将玻璃基片取出，其上即排布有单层密排的 PS 小球阵列；

[0079] 3、非晶硅薄膜的制备：

[0080] 使用磁控溅射镀膜机，以硅作为靶材，固定排布有单层密排的聚苯乙烯 (PS) 小球的玻璃基底，使之与靶材间距为 18cm，将镀膜机腔室抽至 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$ Pa 的高真空，以流量为 20SCCM 的氩气作为保护气，在电压 500V，电流 0.08A 的条件下溅射 60 分钟，得到

厚度约 450nm 的具有规则纳米柱阵列的硅膜。

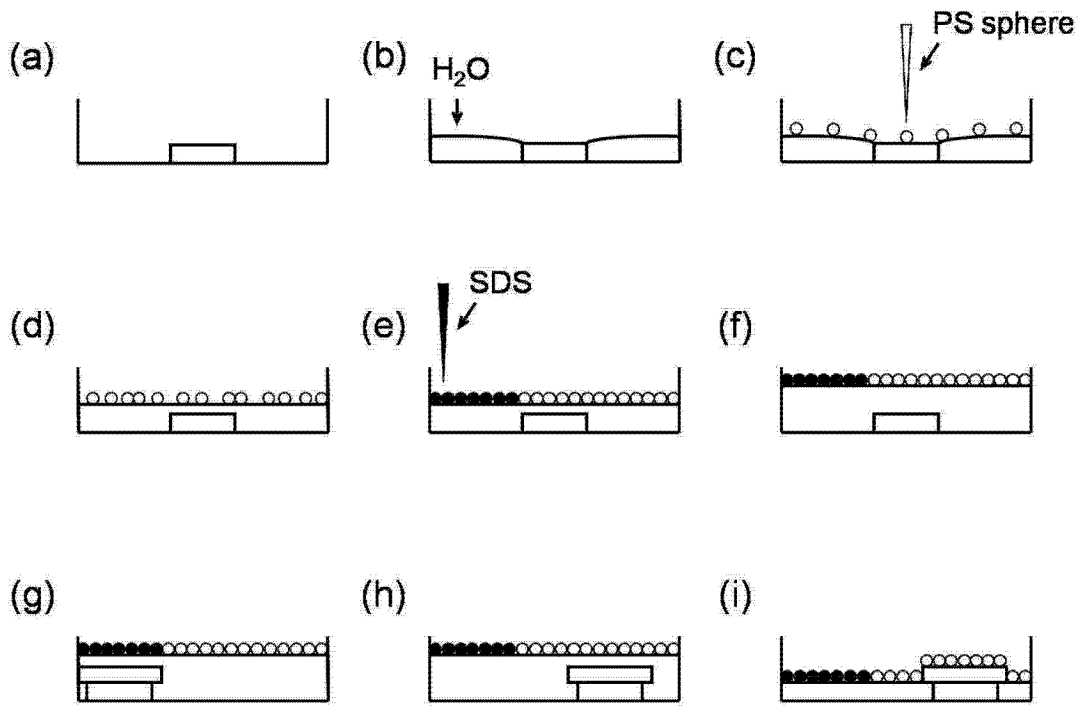


图 1

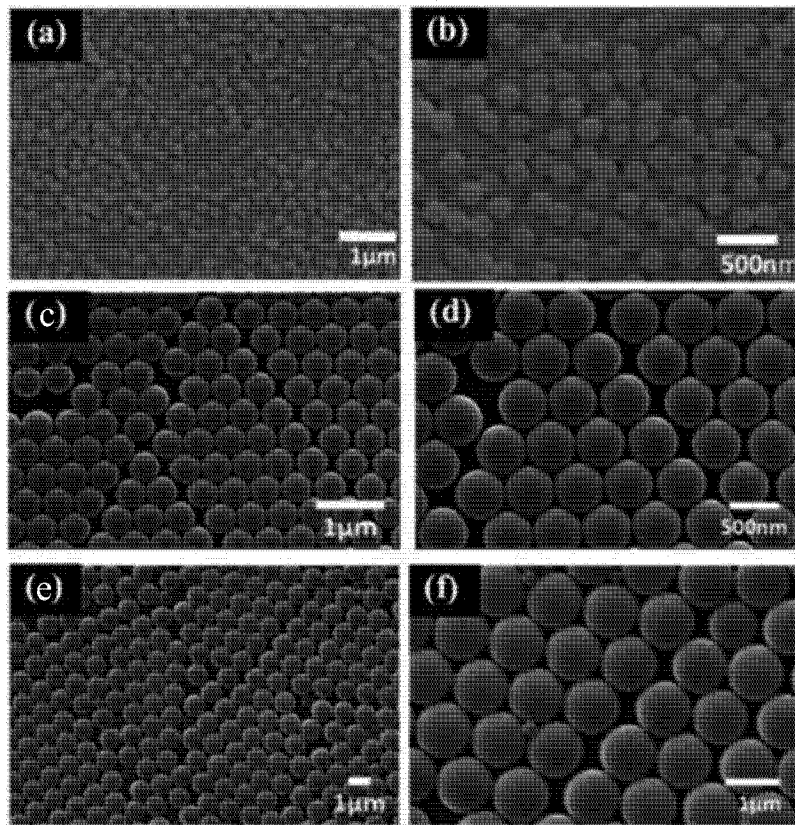


图 2

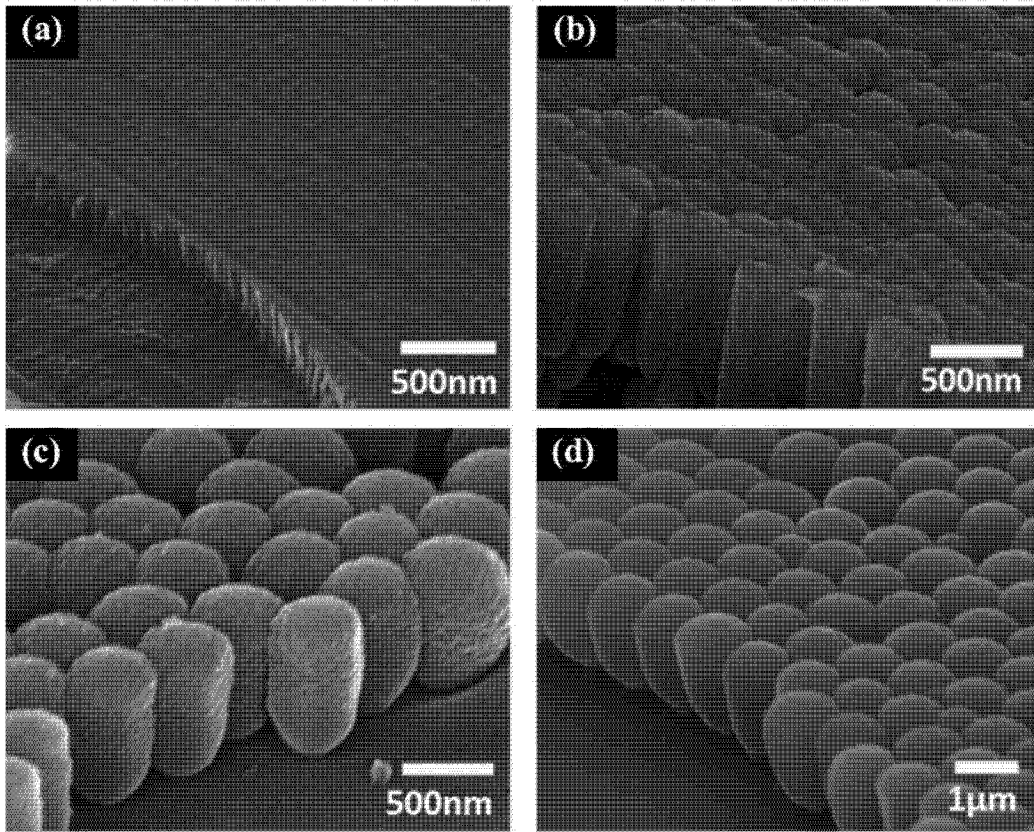


图 3

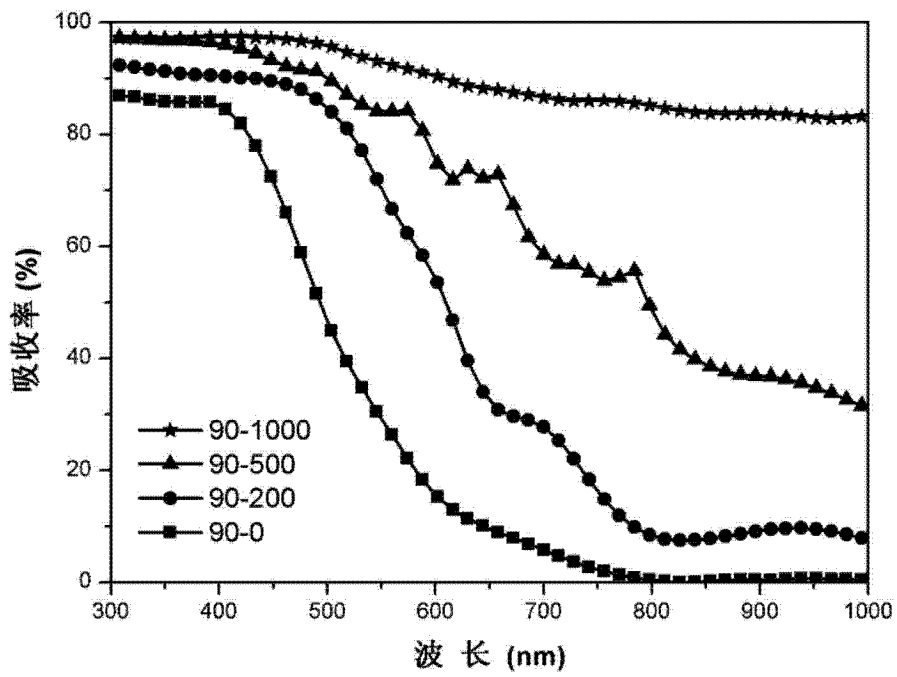


图 4