



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103305792 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 18

---

(21) 申请号 201210067354. 9

(22) 申请日 2012. 03. 14

(71) 申请人 江苏新源动力有限公司

地址 214203 江苏省无锡市宜兴市荆邑北路  
8号

(72) 发明人 谈一波 吴雪飞 黄琦凯

(74) 专利代理机构 大连东方专利代理有限责任  
公司 21212

代理人 赵淑梅

(51) Int. Cl.

C23C 14/08(2006. 01)

C23C 14/35(2006. 01)

---

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

掺杂氧化锌透明薄膜及其制备方法

(57) 摘要

一种氧化锌基掺杂元素透明导电薄膜，包括玻璃衬底层和表面具有微孔结构的氧化锌基掺杂元素膜层。是将掺杂元素和氧化锌混合、烘干、研磨，得前驱掺杂粉体，经混合、烧结制成掺杂元素氧化锌基靶材，再以玻璃为衬底层，采用磁控溅射法，真空抽气至 $0.6\text{--}3.0\times10^{-4}\text{Pa}$ ，溅射气体为氩气、氧气、氢气、惰性气体或它们的混合气体；温度为室温至 $500^{\circ}\text{C}$ ，工作压力为 $0.06\text{--}3.0\text{Pa}$ ，直流溅射功率为 $10\text{--}120\text{W}$ ，沉积时间为 $3\text{--}60\text{min}$ ；基材衬底距离为 $5\text{--}40\text{nm}$ ，膜厚为 $100\text{--}2000\text{nm}$ 。

1. 一种氧化锌基掺杂元素透明导电薄膜,其特征在于包括玻璃衬底层和表面具有微孔结构的氧化锌基掺杂元素膜层;所述掺杂元素为单质元素、氧化物、氢氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述透明导电薄膜,其特征在于所述掺杂元素的比例为 0.2 ~ 10.0mol%。

3. 根据权利要求 1 所述透明导电薄膜的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 将掺杂元素和氧化锌混合、烘干、研磨,得前驱掺杂粉体;前驱掺杂粉体于 500~1000°C 预烧 2~24 小时,再将预烧后的掺杂粉体模压成型,在 1100~1450°C 烧结 1~16 小时,制得掺杂元素氧化锌基靶材;

所述掺杂元素的比例为 0.20~10mol%,掺杂元素为单质元素,氧化物,氢氧化物,硫酸盐,硝酸盐,氯化物,醇盐或氟化物;

(2) 以玻璃为衬底层,采用磁控溅射法,真空抽气至  $0.6\text{--}3.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ,溅射气体为氩气、氧气、氢气、惰性气体或它们的混合气体;温度为室温 25 °C 至 500 °C,工作压力为 0.06~3.0Pa,直流溅射功率为 10~120W,沉积时间为 3~60min;基材衬底距离为 5~40nm,膜厚为 100~2000nm。

## 掺杂氧化锌透明薄膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及 ZnO 基掺杂元素型透明导电薄膜及其制备方法，属于透明导电材料薄膜技术领域。

### 背景技术

[0002] 自透明导电材料发现以来，因工业行业巨大需求，透明导体材料得到广泛的应用，透明导电材料具有高透明度和高电导率。大规模应用于平板显示和太阳能光伏新能源系统。

[0003] 掺杂元素的 ZnO 基 TCO 材料，在平板显示器和太阳能电池中得到应用。对于太阳能电池来说太阳能吸收的越多太阳能光利用越大，为进一步提高太阳能电池的光电转换效率，目前致力于降低电池表面的光反射，增强光的有效吸收。一种有效的措施是对透明导电电极表面进行改进，使表面形成有规则的结构，在单晶硅太阳能电池的制备中利用碱液进行表面结构，增强对光的吸收，降低表面的反射率，从而提高太阳能的转换效率。

[0004] 对 ZnO 基透明导电极，主要通过稀酸（盐酸、硝酸）对表面进行处理，利用腐蚀原理在膜表面形成绒面结构，提高太阳能电池的转换功率。近几年来逐步发展在等离子气体中对 ZnO 基透明导电电极表面进行干法刻蚀处理。上述的碱液腐蚀，酸液腐蚀及等离子干法刻蚀，处理工艺复杂，均匀性、重复性较差，影响太阳能电池的性能。

[0005] 发展高性能 ZnO 基透明导电薄膜，开发多元素掺杂 ZnO 材料技术对其表面进行积构化，在太阳能光电器领域有广阔的应用前景。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于其克服现有技术的不足，提供一种氧化锌掺杂元素的透明导电材料及其制备方法。具体采用如下技术方案：

[0007] 一种氧化锌基掺杂元素透明导电薄膜，包括玻璃衬底层和表面具有微孔结构的氧化锌基掺杂元素膜层；所述掺杂元素为单质元素，氧化物、氢氧化物等化合物。

[0008] 优选的方案中，所述掺杂元素的比例为 0.2 ~ 10.0% (mol)。

[0009] 上述透明导电薄膜的制备方法，包括如下步骤：

[0010] (1) 将掺杂元素和氧化锌混合、烘干、研磨，得前驱掺杂粉体；前驱掺杂粉体于 500~1000℃ 预烧 2~24 小时，再将预烧后的掺杂粉体模压成型，在 1100~1450℃ 烧结 1~16 小时，制得掺杂元素氧化锌基靶材；

[0011] 所述掺杂元素的比例为 0.20~10% (mol)，掺杂元素为单质元素，氧化物，氢氧化物，硫酸盐，硝酸盐，氯化物，醇盐或氟化物；

[0012] (2) 以玻璃为衬底层，采用磁控溅射法，真空抽气至  $0.6\text{--}3.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ，溅射气体为氩气、氧气、氢气、惰性气体或它们的混合气体；温度为室温 25℃ 至 500℃，工作压力为 0.06~3.0Pa，直流溅射功率为 10~120W，沉积时间为 3~60min；基材衬底距离为 5~40nm，膜厚为 100~2000nm。

[0013] 与现有技术相比,本发明提供的掺杂氧化锌基透明导电薄膜表面具有微孔结构,在保证良好的电学性能的同时,可以提高太阳光线透过率,从而提高太阳能电池的光电转换效率,且制备工艺简单,成本低廉,适于工业化生产。

### 具体实施方式

[0014] 下面的实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0015] 本发明 ZnO 基(氧化锌基)掺杂技术的步骤:掺杂氧化锌基的透明导电材料由含有掺杂元素的原料和含有锌元素的原料经混合、烧结法制得。掺杂元素的比例为 0.20~10.0mol%。掺杂元素为元素单质、氧化物、氢氧化物、醇盐、硫酸盐、硝酸盐、氯化物或氟化物。

[0016] 以上述方法获得的 ZnO 基掺杂元素为靶材,采用磁控溅射法,以玻璃为衬底,本底抽真空气至  $1.0\sim3.0\times10^{-4}$ Pa,以高纯度氩气、氧气、氢气、惰性气体或它们的混合气体为工作气体,工作气压为 0.6~3.0Pa,衬底温度为室温至 500℃之间,直流溅射功率控制在 10~160W 之间,沉积时间为 10~60min,靶材与衬底距离为 5~9cm,获得掺杂氧化锌透明薄膜。

#### [0017] 实施例 1

[0018] (1) 将纯度为 99.99% 的 ZnO 和单质 Al,按 Al 的掺杂比 2.0mol% 混合、烘干,然后在球磨机内研磨 2 小时,将得到的前驱粉在 800℃预烧 6 小时。将烧后的掺杂粉压制成型,然后再于 1250℃烧结 4 小时,制得 ZnO:Al 靶材。

[0019] (2) 采用普通玻璃作基片,基片用超声波清洗,再用酒精清洗;将步骤(1)的靶材和清洗后的基片送入直流射频磁控溅射仪,溅射仪本底基础真空为  $3\times10^{-4}$ Pa。溅射气体为纯度 99.99% 的氩气,工作气压为 0.5Pa,溅射功率为 16W,溅射时间为 100 分钟得到掺杂氧化锌透明导电薄膜。

[0020] 本实施例制备的透明导电薄膜结晶良好,膜厚为 300nm,薄膜的电阻率为  $8.2\times10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

#### [0021] 实施例 2

[0022] (1) 将纯度为 99.99% 的 ZnO 和 MoO<sub>3</sub> 粉,按 MoO<sub>3</sub> 的掺杂比 3% (mol) 混合,用球磨机球磨 3 小时,制得前驱粉在 1000℃预烧 4 小时,烧制后的掺杂粉压制成型,再于 1300℃烧结 2h 制得 ZnO:Mo 靶材。

[0023] (2) 用玻璃作衬底,基片用超声波和酒精清洗;将步骤(1)的靶材和清洗后的玻璃衬底送入射频磁控溅射仪,溅射真空为  $2.0\times10^{-4}$ Pa,溅射气体为氩气和氧气 ( $O_2$  气占总气体流量的 5%);靶材与衬底距离设定为 7cm,溅射气压为 0.6Pa,溅射功率 10W,溅射时间为 60 分钟。

[0024] 本实施例制备的透明导电薄膜结晶良好,保持良好的电阻能,电阻率达  $1.00\times10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

#### [0025] 实施例 3

[0026] (1) 以 ZnO 基掺杂化合物 (ZnO:Sc) 作靶材,Sc 的掺杂比例 2.0mol%,按实施例 1 的方法制备靶材。

[0027] (2) 以普通玻璃为衬底,本底抽真空至  $2.0\times10^{-4}$ Pa,以 99.99% 氩气为工作气体,

工作气压保持在 1.0Pa, 靶材与衬底距离为 5cm, 采用直流磁控溅射, 溅射功率 100w, 沉积时间为 60min。

[0028] 本实施例制备的透明导电薄膜, 膜性能与实施例 1 相同, 电性能优良。

[0029] 实施例 4

[0030] (1) 将氧化锌、氢氧化铝、二氧化钛, 按 Al 和 Ti 的掺杂比分别为 3.0mol%、0.25mol% 混合, 用球磨机均匀球磨 8 小时, 得前躯体掺杂粉, 然后于 800℃烧结 10 小时后, 模压成型, 再于 1250℃, 烧结 14 小时, 制得靶材。

[0031] (2) 以普通玻璃为衬底, 本底抽真空至  $2.0 \times 10^{-4}$ Pa, 以 99.99% 氩气为工作气体, 工作气压保持在 0.5Pa, 靶材与衬底距离为 5cm, 采用直流磁控溅射, 溅射功率 80w, 沉积时间为 60min。

[0032] 本实施例制备的透明导电薄膜结晶良好, 保持良好的电阻能, 电阻率达  $3.00 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 光线透光率保持在 95% 以上。