



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103203912 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 24

(21) 申请号 201210008570. 6

(22) 申请日 2012. 01. 12

(73) 专利权人 上海北玻玻璃技术工业有限公司  
地址 201614 上海市松江区科技园区光华路  
328 号

专利权人 洛阳北方玻璃技术股份有限公司

(72) 发明人 何光俊 姚志涛

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司  
31213

代理人 王敏杰

(51) Int. Cl.

B32B 9/04(2006. 01)

B32B 17/00(2006. 01)

C03C 17/34(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1887760 A, 2007. 01. 03,

CN 101985735 A, 2011. 03. 16,

CN 101870580 A, 2010. 10. 27,

CN 101870580 A, 2010. 10. 27,

CN 102134702 A, 2011. 07. 27,

CN 102191465 A, 2011. 09. 21,

CN 101864557 A, 2010. 10. 20,

审查员 常喆

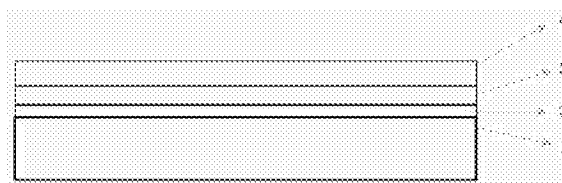
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种新型 AZO 镀膜玻璃及其制备工艺

(57) 摘要

本发明提供一种新型 AZO 镀膜玻璃, 以玻璃为基底, 玻璃单面依次镀覆有氧化硅底层, 功能层和表面层, 其特征在于: 所述功能层为 2% 掺杂的 AZO 膜层; 所述的表面层为 1% 掺杂的 AZO 膜层。本发明还涉及 AZO 镀膜玻璃的一种制备工艺, 包括前端真空溅射镀膜和后端湿法化学刻蚀两个工艺流程。本发明涉及的 AZO 镀膜玻璃, 实现湿法刻蚀后基底的重掺杂膜层保持了良好的导电性, 同时刻蚀后较薄的膜层显示出了高的透光率, 这种性能使双层 AZO 薄膜具有薄的镀膜厚度、良好的导电性和高的透光率。本发明所采用的生产工艺能够在降低膜层厚度的条件下, 实现低的方块电阻和透光率, 这能够有效降低生产成本, 适合于批量化生产, 非常适于实用。



1. 一种AZO镀膜玻璃,以玻璃为基底,玻璃单面依次镀覆有氧化硅底层,功能层和表面层,其特征在于:所述功能层为2%掺杂的AZO膜层;所述的表面层为1%掺杂的AZO膜层;其中,所述AZO膜层掺杂的物质为 $Al_2O_3$ 。
2. 如权利要求1所述的一种AZO镀膜玻璃,其特征在于:所述的玻璃膜层总厚度为800nm。
3. 如权利要求1所述的一种AZO镀膜玻璃,其特征在于:所述的2%掺杂AZO膜层与1%掺杂AZO膜层的膜厚比例在1:7到1:3之间。
4. 如权利要求1所述的一种AZO镀膜玻璃,其特征在于:更优的所述的2%掺杂AZO膜层与1%掺杂AZO膜层的膜厚比例在3:13。
5. 一种制备如权利要求1所述的一种AZO镀膜玻璃的方法,其特征在于:该方法包括下列步骤:
  - 步骤(1)真空溅射镀膜:以玻璃为基底,用真空溅射的方法在玻璃单面依次沉积三种膜层:氧化硅底层,2%掺杂的AZO膜层和1%掺杂的AZO膜层;
  - 步骤(2)湿法化学刻蚀:对所沉积的膜层进行后期湿法化学刻蚀处理。
6. 如权利要求5所述的一种制备AZO镀膜玻璃的方法,其特征在于:所述的步骤(1)真空溅射镀膜过程中,加热器温度在200-400℃范围内,2%掺杂AZO膜层与1%掺杂AZO膜层的膜厚比例在1:7到1:3之间。
7. 如权利要求5所述的一种制备AZO镀膜玻璃的方法,其特征在于:所述的步骤(1)真空溅射镀膜过程中,更佳的条件为加热器温度在300-350℃范围,2%掺杂AZO膜层与1%掺杂AZO膜层的膜厚比例在3:13。
8. 如权利要求5所述的一种制备AZO镀膜玻璃的方法,其特征在于:所述的步骤(2)湿法化学刻蚀处理所使用的稀释的刻蚀溶液为稀释的无机酸和碱,其中酸为盐酸、硫酸、氢氟酸、草酸或硼酸,碱为氧化钾或氢氧化钠;稀释的程度为0~10%。

## 一种新型AZO镀膜玻璃及其制备工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及镀膜玻璃及其制备工艺,特别涉及一种一种新型AZO镀膜玻璃及其制备工艺。

### 背景技术

[0002] TCO(Transparentconductingoxide)玻璃,即透明导电氧化物镀膜玻璃,是在平板玻璃表面通过物理或者化学镀膜的方法均匀镀上一层透明的导电氧化物薄膜,主要包括In、Sn、Zn和Cd的氧化物及其复合多元氧化物薄膜材料。

[0003] TCO玻璃首先被应用于平板显示器中,现在ITO类型的导电玻璃仍是平板显示器行业的主流玻璃电极产品。近几年,晶体硅价格的上涨极大地推动了薄膜太阳能电池的发展,目前薄膜太阳能电池占世界光伏市场份额已超过10%,光伏用TCO玻璃作为电池前电极的必要构件,市场需求迅速增长,成为了一个炙手可热的高科技镀膜玻璃产品。

[0004] 在太阳能电池中,晶体硅片类电池的电极是焊接在硅片表面的导线,前盖板玻璃仅需达到高透光率就可以了。薄膜太阳能电池是在玻璃表面的导电薄膜上镀制p-i-n半导体膜,再镀制背电极。

[0005] TCO玻璃镀膜工艺太阳能TCO镀膜玻璃当前以FTO玻璃为主,AZO玻璃是未来的发展方向TCO薄膜主要包括In、Sn、Zn以及Cd的氧化物及其复合多元氧化物等。透明导电氧化物的镀膜原料和工艺很多,通过科学研究进行不断的筛选,透明导电的镀膜原料和工艺很多,通过科学研究进行不断的筛选,目前主要有ITO、FTO、AZO三种TCO玻璃与光伏电池的性能要求相匹配。

[0006] ITO镀膜玻璃是一种非常成熟的产品,具有透过率高,膜层牢固,导电性好等特点,初期曾应用于光伏电池的前电极。但随着光吸收性能要求的提高,TCO玻璃必须具备提高光散射的能力,而ITO镀膜很难做到这一点,并且激光刻蚀性能也较差。铟为稀有元素,在自然界中贮存量少,价格较高。ITO应用于太阳能电池时在等离子体中不够稳定,因此目前ITO镀膜已非光伏电池主流的电极玻璃。

[0007] ITO的导电性能在目前是最好的,最低电阻率达 $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 量级,但是ITO玻璃因In离子在薄膜太阳能电池制作的PEVCD工艺中会被H离子还原,导致光透过率衰减80%,电性大幅下降,同时In是稀有金属,价格昂贵,所以不太适用于薄膜太阳能电池前电极;FTO是带有雾度的产品,激光刻蚀容易,光学性能适宜等优点,利用这一技术生产的TCO玻璃已经成为薄膜光伏电池的主流产品;AZO目前研究进展迅速,电阻率和光透性都优于FTO,且原料丰富,稳定性好,是未来的发展方向,但目前在制绒方面存在问题,并且长期稳定性问题,暴露在大气中它会吸附氧和水汽,目前工业化应用还不成熟。镀膜工艺主要采用APCVD或磁控溅射法目前,TCO镀膜方法主要采用化学气相沉积法(FTO玻璃),和磁控溅射法(AZO玻璃)。溅射沉积薄膜主要以惰性气体放电而产生的正离子轰击固体阴极,入射离子与靶材发生碰撞,从而把被溅射物质做成的靶材表面原子轰击出来,被溅射出来的原子带有一定的动能,会沿一定的方向射向衬底,在衬底上沉积出薄膜。磁控溅射法镀的膜均匀性较好,但是就我

们国家来说,高质量靶材的制备工艺还不成熟,需要从国外进口,生产成本就相应较高。另外,由于磁控溅射法必须在一定的真空条件下进行,因而在一定程度上限制了透明导电玻璃的有效制备面积。化学气相沉积法是利用气态(蒸气)先驱物,在高温衬底表面或附近,进行原子或分子间的化学反应,形成一层固态沉积物的过程。这种方法生产的产品成本相对较低,激光刻蚀容易,光学性能适宜等优点。

[0008] 中国专利CN200910266184公开了一种利用多弧离子镀技术制备AZO(掺铝氧化锌)薄膜的方法。利用AZO材料作为靶材、采用消滴的多弧离子镀技术,在玻璃、塑料或其它基底上沉积得到光学、电学、结合力等优异的AZO薄膜。本发明提供了一种结构简单、成本低廉、性能优异的AZO薄膜制备方法。

[0009] 中国专利CN200810195062公开一种多晶硅-碳化硅叠层薄膜太阳能电池,属太阳能电池技术领域。该太阳能电池由玻璃衬底或者不锈钢衬底,在该衬底上通过磁控溅射沉积的透明导电氧化物层以及通过热丝化学气相沉积方法制备的二个叠接的薄膜子太阳能电池构成,其中一个子电池由p型碳化硅层/n型碳化硅层构成,另一个子电池由p型多晶硅层/n型多晶硅层构成。该发明的特点是由两种不同禁带宽度的硅基材料叠接组成,提高了对太阳光谱的利用率和光电转换效率。采用廉价衬底和低成本薄膜生长源材料,降低了太阳能电池的成本,使之具有与晶体硅太阳能电池的竞争优势。

[0010] 对于半导体薄膜,膜厚、导电性和透光率存在矛盾关系,尤其是在近红外光区。如果镀膜靶材的掺杂重,在较薄的膜厚下可以实现低的方块电阻,但同时高的电子浓度会吸收长波长光,导致近红外光区透光率比较低。如果掺杂低,就需要很厚的膜层下才能实现较低的方块电阻,同时厚膜层会导致膜层的透光率整体下降明显。这两种掺杂的膜层都不利于实现具有良好性能的AZO镀膜玻璃,因此,通常的溅射镀膜都需要选择中等掺杂的AZO靶材,溅射镀膜玻璃显示出了介于高掺杂和低掺杂之间的性能。

## 发明内容

[0011] 鉴于上述问题,本发明的目的在于提供一种新型AZO镀膜玻璃及其制备工艺,非常适于实用。

[0012] 本发明的目的及解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。

[0013] 本发明提供一种新型AZO镀膜玻璃,以玻璃为基底,玻璃单面依次镀覆有氧化硅底层,功能层和表面层,其特征在于:所述功能层为2%掺杂的AZO膜层;所述的表面层为1%掺杂的AZO膜层。

[0014] 本发明的目的及解决其技术问题还可采用以下技术措施进一步实现:

[0015] 所述的AZO膜层掺杂的物质为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0016] 所述的玻璃膜层总厚度为800nm。

[0017] 所述的2%掺杂AZO膜层与1%掺杂AZO膜层的膜厚比例在1:7到1:3之间。

[0018] 更优的所述的2%掺杂AZO膜层与1%掺杂AZO膜层的膜厚比例在3:13。

[0019] 本发明还涉及制备新型AZO镀膜玻璃的方法,其特征在于:该方法包括下列步骤:

[0020] 1) 真空溅射镀膜:以玻璃为基底,用真空溅射的方法在玻璃单面依次沉积三种膜层:氧化硅底层,2%掺杂的AZO膜层和1%掺杂的AZO膜层;

[0021] 2) 湿法化学刻蚀:对所沉积的膜层进行后期湿法化学刻蚀处理。

[0022] 本发明的目的及解决其技术问题还可采用以下技术措施进一步实现：

[0023] 所述的步骤(1)真空溅射镀膜过程中，加热器温度在200-400℃范围内，2%掺杂AZO膜层与1%掺杂AZO膜层的膜厚比例在1:7到1:3之间。

[0024] 所述的步骤(1)真空溅射镀膜过程中，更佳的条件为加热器温度在300-350℃范围，2%掺杂AZO膜层与1%掺杂AZO膜层的膜厚比例在3:13。

[0025] 所述的步骤(2)湿法化学刻蚀处理所使用的稀释的刻蚀溶液为稀释的无机酸和碱，其中酸为盐酸、硫酸、氢氟酸、草酸或硼酸，碱为氧化钾或氢氧化钠；稀释的程度为0~10%。

[0026] 上述说明仅是本发明技术方案的概述，为了能够更清楚了解本发明的技术手段，而可依照说明书的内容予以实施，并且为了让本发明的上述和其他目的、特征和优点能够更明显易懂，以下特举较佳实施例，并配合附图，详细说明如下。

### 附图说明

[0027] 参考所附附图，以更加充分的描述本发明的实施例。然而，所附附图仅用于说明和阐述，并不构成对本发明范围的限制。

[0028] 图1绘示本发明涉及的一种新型AZO镀膜玻璃的构成示意图。

[0029] 图2绘示本发明涉及的AZO镀膜玻璃的透光率和雾度光谱图。

[0030] 附图标记：1.玻璃基底，2.氧化硅膜层，3.2%掺杂的AZO膜层，4.1%掺杂的AZO膜层。

### 具体实施方式

[0031] 为更进一步阐述本发明为达成预定发明目的所采取的技术手段及功效，以下结合附图及较佳实施例，对依据本发明提出的一种制作多晶硅侧墙的方法，详细说明如下。

[0032] 本发明的不同实施例将详述如下，以实施本发明的不同的技术特征，可理解的是，以下所述的特定实施例的单元和配置用以简化本发明，其仅为范例而不限制本发明的范围。

[0033] 本发明提供一种新型AZO镀膜玻璃，以玻璃为基底，玻璃单面依次镀覆有氧化硅底层，功能层和表面层，其特征在于：所述功能层为2%掺杂的AZO膜层；所述的表面层为1%掺杂的AZO膜层。通过控制基底的2%掺杂AZO和表面的1%掺杂的AZO膜层厚度，实现湿法刻蚀后基底的重掺杂膜层保持了良好的导电性，同时刻蚀后较薄的膜层显示出了高的透光率，这种性能使双层AZO薄膜具有薄的镀膜厚度、良好的导电性和高的透光率。

[0034] 本发明还涉及AZO镀膜玻璃的一种制备工艺，包括前端真空溅射镀膜和后端湿法化学刻蚀两个工艺流程。真空溅射过程中依次沉积了3种膜层：氧化硅、2%掺杂的AZO和1%掺杂的AZO，膜系结构如图1。为了控制AZO膜层的方块电阻和透光率，本发明利用控制加热器温度和双层AZO膜层厚度的比例来实现高透光率和低方块电阻。其中，加热器温度在200-400℃范围内，2%掺杂AZO与1%掺杂AZO的膜厚比例在1:7到1:3之间。更精确地结果是加热器温度在300-350℃范围，2%掺杂AZO与1%掺杂AZO的膜厚比例在3:13，总厚度为800nm的AZO镀膜玻璃方块电阻达到8欧姆，380-1100nm范围内的平均透光率超过80%。为了应用于薄膜电池，本发明进一步控制了后端湿法化学刻蚀工序，在低温和低浓度盐酸溶液中进行化学反应刻蚀，当雾度控制在22%时，方块电阻为14欧姆，380-1100nm范围内的平均透光率超过

82%,760-1100nm近红外光区的透光率超过81%,透光率和雾度光谱如图2。

[0035] 本发明提出了一种新膜层结构,通过搭配两种掺杂(2%和1%)的靶材,以一定厚度的2%掺杂膜层作为基底,以1%掺杂的膜层作为表面层,这种膜层经过刻蚀后显示出了良好的导电性(<14欧姆)和透光率(380-1100nm,>82%),尤其是在近可见光区透光率保持了大于80%。这种结构能够兼容两种掺杂镀膜玻璃的优点,实现在薄的膜厚下具有高的透光率和低的方块电阻,并且保持了20%以上的雾度。

[0036] 本发明所生产的AZO玻璃显示出了一定的雾度,~22%,这种光散射效果能够满足商用非晶硅薄膜电池的需求,其表面形貌呈现出密集的弹坑状,具有光陷阱能力。本发明所采用的生产工艺能够在降低膜层厚度的条件下,实现低的方块电阻和透光率,这能够有效降低生产成本,适合于批量化生产,非常适于实用。

[0037] 通过说明和附图,给出了具体实施方式的特定结构的典型实施例。尽管上述发明提出了现有的较佳实施例,然而,这些内容并不作为局限。对于本领域的技术人员而言,阅读上述说明后,各种变化和修正无疑将显而易见。因此,所附的权利要求书应看作是涵盖本发明的真实意图和范围的全部变化和修正。在权利要求书范围内任何和所有等价的范围与内容,都应认为仍属本发明的意图和范围内。

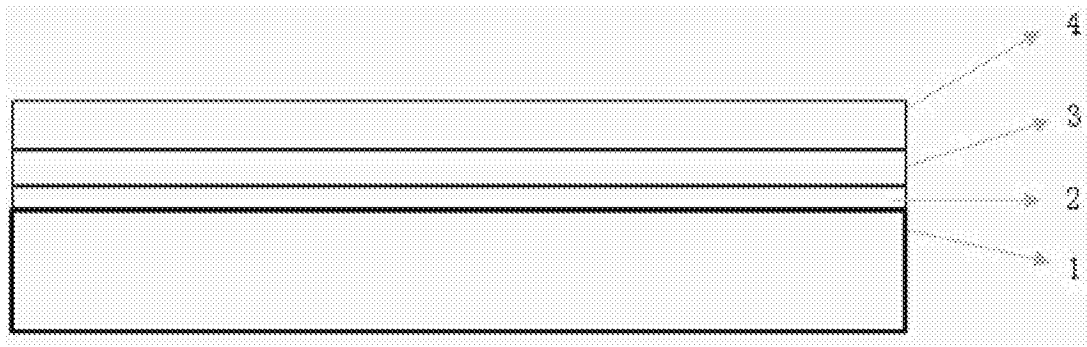


图1

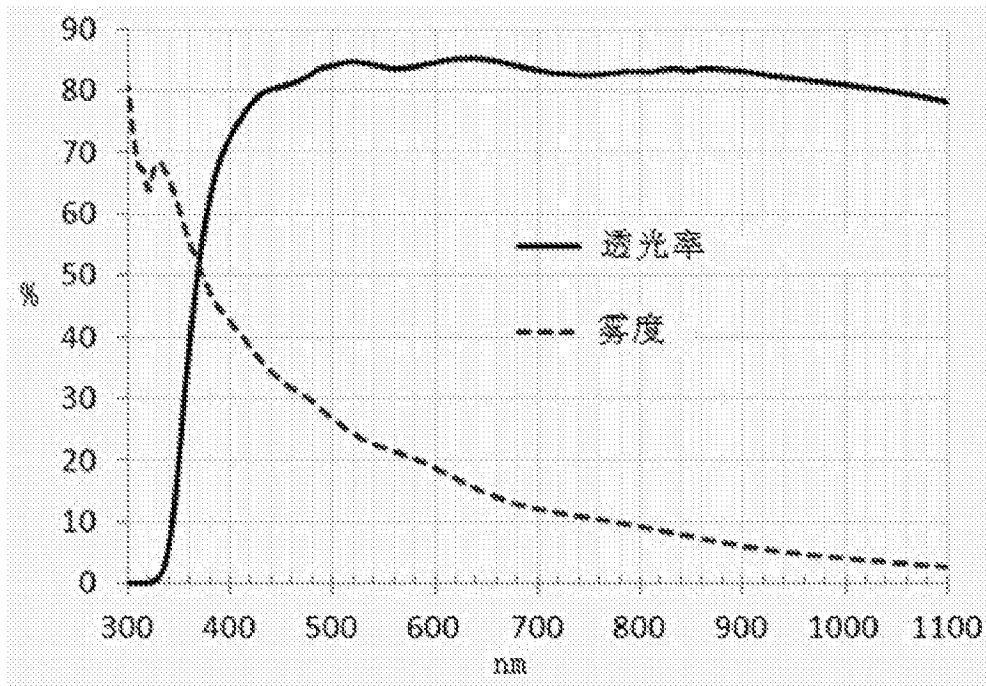


图2