



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102581484 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201210052373. 4

(22) 申请日 2012. 03. 02

(73) 专利权人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路
301 号

(72) 发明人 李保家 周明 黄立静 张伟
唐万羿 马明 蔡兰

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限
公司 32200

代理人 楼高潮

(51) Int. Cl.

B23K 26/18 (2006. 01)

B23K 26/70 (2014. 01)

H01L 31/18 (2006. 01)

审查员 孙晓慧

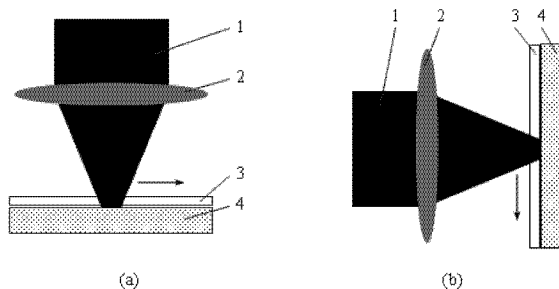
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用超短脉冲激光制备硅基表面陷光结构的方法

(57) 摘要

本发明涉及硅基表面陷光结构,特指一种利用可见/近红外超短脉冲激光诱导制备硅基表面陷光结构的方法,可适用于晶体硅和薄膜硅等硅基材料。本发明的目的是克服在先技术上的不足,提供一种利用超短脉冲激光诱导制备硅基表面陷光结构的方法,无需气体或液体作为环境介质,通过表面贴膜法来实现硅基表面结构成形。



1. 一种利用超短脉冲激光诱导制备硅基表面陷光结构的方法,其特征在于:该方法包括下列步骤:

① 选用超短脉冲激光器,要求其脉冲宽度为 130 fs 或 1~2 ns、波长在 400~1000 nm;

② 选用高分子透明贴膜,高分子透明贴膜耐温 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 、透光率 $\geq 90\%$ 、厚度 $\leq 1\text{ mm}$;

③ 对硅基样品进行前期清洗;

④ 将透明贴膜紧贴于放置在样品台上的硅基样品表面上,调整样品台的位置,使上述激光器发出的激光束经透镜聚焦后的焦点位于硅基样品表面以下 100~500 μm 处,即硅基样品表面位于激光焦前 100~500 μm 处;

⑤ 调整激光器的输出,控制激光能量为 10~500 μJ ,扫描速度为 0.1~5 mm/s;

⑥ 根据选用的激光能量确定激光束的扫描线宽,据此设定激光束的扫描路径,具体为:激光束作单向逐线扫描,通过设定线间距 l 来控制相邻两线相互交叠,即 l 大于 0 并小于激光扫描线宽 d ,各线重复扫描次数为 1~5 次;根据已设定的激光束扫描路径控制激光束运动,使激光束垂直于硅基样品表面进行扫描;

⑦ 取下硅基样品,揭去表面透明贴膜后对其进行后期清洗。

2. 如权利要求 1 所述的一种利用超短脉冲激光诱导制备硅基表面陷光结构的方法,其特征在于:所述高分子透明贴膜为 PET 膜、PC 膜、PMMA 膜或 ETFE 膜。

3. 如权利要求 1 所述的一种利用超短脉冲激光诱导制备硅基表面陷光结构的方法,其特征在于:前期清洗的方法为:先置于去离子水中超声清洗 10 分钟,温度 25°C 、功率 80 W,再取出用去离子水冲洗并甩干,然后置于质量分数为 5% 的氢氟酸中浸泡 15 分钟,随后再取出用去离子水冲洗并甩干,最后用无水乙醇或丙酮清洗收干。

4. 如权利要求 1 所述的一种利用超短脉冲激光诱导制备硅基表面陷光结构的方法,其特征在于:后期清洗的方法为:先采用吹耳球吹去微结构制备时产生的飞溅碎沫,再置于质量分数为 5% 的氢氟酸中浸泡 5 分钟,随后取出用去离子水反复冲洗并甩干,最后用无水乙醇或丙酮清洗收干。

一种利用超短脉冲激光制备硅基表面陷光结构的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硅基表面陷光结构,特指一种利用可见/近红外超短脉冲激光诱导制备硅基表面陷光结构的方法,可适用于晶体硅和薄膜硅等硅基材料。

背景技术

[0002] 在太阳能电池结构中引入陷光结构是为了提高太阳能电池对光的吸收,从而提高太阳能电池的短路电流和转换效率;陷光结构通过反射、折射和散射,将入射光线分散到各个角度,从而增加光在太阳电池中的光程,使光吸收增加;目前来说,硅基太阳能电池由于原料来源广泛、成本较低而占据着太阳能电池市场的主导地位,因此研究开发制备硅基表面陷光结构的新方法具有重要意义。

[0003] 常用的制备硅基表面陷光结构的方法主要有:(1)酸/碱湿法刻蚀、反应离子刻蚀、光子/电子束刻蚀、机械刻槽、激光诱导等制备表面绒面结构;(2)化学气相沉积法或溅射法等制备减反膜;(3)阳极电镀法等制备表面多孔硅层;(4)电子束刻蚀法、等离子体刻蚀法等制备特殊纳米陷光结构,尤其是周期性亚波长光栅结构;(5)物理气相沉积法、化学气相沉积法、分子束外延法等制备量子点陷光层;在先技术中,采用激光诱导法制备硅基表面陷光结构通常有两种方法:一种是1998年最早报道的由美国哈佛大学Mazur教授研究组提出并发展的“黑硅”制备方法,即利用脉冲激光在一定气体(如 SF_6 、 H_2S 、 SiH_4 、 H_2 等, SF_6 中效果最好)环境下照射硅片产生微米量级的尖峰结构,原本是灰色有光泽的硅表面在刻蚀过的地方肉眼看去完全变成了黑色(参见文献:[1] T. H. Her, R. J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, and E. Mazur. *Applied Physics Letters* 73 (1998) 1673~1675; [2] Michael A. Sheehy, Luke Winston, James E. Carey, Cynthia M. Friend, and Eric Mazur. *Chemical Materials* 17 (2005) 3582~3586),他们还探讨了在 SF_6 气体中采用纳秒或飞秒脉冲激光制备的这种“黑硅”的光学和电学性能,结果表明其具有很强的低带隙吸收率和光生电流(参见文献:[3] C. H. Crouch, J. E. Carey, J. M. Warrender, M. J. Aziz, E. Mazurb and F. Y. Génin. *Applied Physics Letters* 84 (2004) 1850~1852);另一种是通过激光辐照置于液体(如蒸馏水、硫酸溶液等)中的硅片来制备硅基表面微纳结构的方法,如门海宁等采用近红外飞秒激光辐照浸泡在硫酸溶液中的N型单晶硅片,辐照后硅表面呈直径为 $5\sim 8\ \mu\text{m}$ 、高度 $15\ \mu\text{m}$ 的柱型结构,荧光光谱显示激光扫描后的区域在 $700\ \text{nm}$ 附近有很强的荧光发射(参见文献:[4] 门海宁,程光华,孙传东. *强激光与粒子束* 18 (2006) 1081~1084)。但这两种方法都具有操作复杂、环境条件难于控制等缺点,而且 SF_6 有毒、硫酸腐蚀性强,易污染环境和造成危险。

发明内容

[0004] 本发明的目的是克服在先技术上的不足,提供一种利用超短脉冲激光诱导制备硅基表面陷光结构的方法,无需气体或液体作为环境介质,通过表面贴膜法来实现硅基表面结构成形。

[0005] 本发明提出的表面贴膜法的技术解决方案如下：

[0006] 一种利用超短脉冲激光诱导制备硅基表面陷光结构的方法，其特征在于：该方法包括下列步骤：

[0007] ① 选用超短脉冲激光器，要求其脉冲宽度小于 20 ns、波长在 400~1000 nm。

[0008] ② 选用高分子透明贴膜，高分子透明贴膜耐温 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 、透光率 $\geq 90\%$ 、厚度 ≤ 1 mm。

[0009] ③ 对硅基样品进行前期清洗。

[0010] ④ 将透明贴膜紧贴于放置在样品台上的硅基样品表面上，调整样品台的位置，使上述激光器发出的激光束经透镜聚焦后的焦点位于硅基样品表面以下 100~500 μm 处，即硅基样品表面位于激光焦前 100~500 μm 处。

[0011] ⑤ 调整激光器的输出，控制激光能量为 10~500 μJ ，扫描速度为 0.1~5 mm/s。

[0012] ⑥ 根据选用的激光能量确定激光束的扫描线宽，据此设定激光束的扫描路径，具体为：激光束作单向逐线扫描，通过设定线间距 l 来控制相邻两线相互交叠，即 l 大于 0 并小于激光扫描线宽 d ，各线重复扫描次数为 1~5 次；根据已设定的激光束扫描路径控制激光束运动，使激光束垂直于硅基样品表面进行扫描。

[0013] ⑦ 取下硅基样品，揭去表面透明贴膜后对其进行后期清洗。

[0014] 所述的一种利用超短脉冲激光诱导制备硅基表面陷光结构的方法，其特征在于：所述高分子透明贴膜为 PET 膜、PC 膜、PMMA 膜或 ETFE 膜。

[0015] 所述的一种利用超短脉冲激光诱导制备硅基表面陷光结构的方法，其特征在于：前期清洗的方法为：先置于去离子水中超声清洗 10 分钟，温度 25°C 、功率 80 W，再取出用去离子水冲洗并甩干，然后置于质量分数为 5% 的氢氟酸中浸泡 15 分钟，随后再取出用去离子水冲洗并甩干，最后用无水乙醇或丙酮清洗收干。

[0016] 所述的一种利用超短脉冲激光诱导制备硅基表面陷光结构的方法，其特征在于：后期清洗的方法为：先采用吹耳球吹去微结构制备时产生的飞溅碎沫，再置于质量分数为 5% 的氢氟酸中浸泡 5 分钟，随后取出用去离子水反复冲洗并甩干，最后用无水乙醇或丙酮清洗收干。

[0017] 本发明提出的表面贴膜法具有以下优点：

[0018] 1) 操作简单、环境条件要求低；只需要在硅基样品表面贴透明贴膜即可实现陷光结构加工，不需要引入专门的背景气氛或液体介质等苛刻的环境条件。

[0019] 2) 无污染、无安全隐患；不采用任何有毒或有腐蚀性的介质，最大程度地消除了环境污染和人身安全隐患。

附图说明

[0020] 图 1 利用可见 / 近红外超短脉冲激光光束扫描贴膜硅基样品表面的示意图；

[0021] 图 2 实施例 1 中制备的硅基表面陷光结构的 SEM 及其反射光强测试结果；

[0022] 图 3 实施例 2 中制备的硅基表面陷光结构的 SEM 及其反射光强测试结果；

[0023] 1、激光光束；2、聚焦镜；3、透明贴膜；4、硅基样品。

具体实施方式

[0024] 图 1 为本发明中利用可见 / 近红外超短脉冲激光光束扫描贴膜硅基样品表面的示意图,其中图 (a) 为硅基样品水平放置、激光光束水平方向扫描的情况,图 (b) 为硅基样品垂直放置、激光光束垂直方向扫描的情况,图中箭头均表示扫描方向;激光光束 1 经过聚焦镜 2 聚焦后透过透明贴膜 3 照射到硅基样品 4 的表面上,激光光束 1 的焦点位于硅基样品 4 的表面以下,通过激光光束运动完成单向逐线扫描,通过相邻两线之间交叠进而实现大面积扫描。

[0025] 下面以激光扫描贴 PET 膜的单晶硅片表面为例对本发明提出的方法作进一步说明。

[0026] 实施例 1:本实施例的硅基陷光结构是采用脉宽为 130 fs、波长为 800 nm、平均功率为 2.5 W、重复频率为 1 KHz 的飞秒激光扫描贴有 PET 膜(耐温约 60℃、透光率达 95% 以上、厚度为 0.125 mm)的单晶硅片表面制备的;其方法为:调整样品台的位置使单晶硅片的加工表面位于激光焦点前 100 μm 处;控制激光能量为 200 μJ ,扫描速度为 1 mm/s;根据激光能量确定激光束的扫描线宽为 100 μm ,据此设定线间距为 50 μm ,设定各线重复扫描次数为 2 次;控制激光束运动,使激光光束垂直于硅基样品表面作大面积扫描;图 2 为制备的硅基表面陷光结构的 SEM (倾斜 45° 观测)及其反射光强测试结果,由左边 SEM 图可见,通过激光诱导在单晶硅片表面上形成了密集的锥状突起结构,顶部尖细,底部较宽,高度约为 2~8 μm ,底部宽度约为 3~6 μm ;右边的反射光强对比曲线显示,扫描后单晶硅片表面的反射光强在 200~1000 nm 波段均稳定在低值,较扫描前有很大程度的降低,表明其具有非常好的光吸收性能。

[0027] 实施例 2:本实施例的硅基陷光结构是采用脉宽为 1~2 ns、波长为 532 nm、平均功率为 0.9 W、重复频率为 1 KHz 的纳秒激光扫描贴有 PET 膜(耐温约 60℃、透光率达 95% 以上、厚度为 0.125 mm)的单晶硅片表面制备的;其方法为:调整样品台的位置使单晶硅片的加工表面位于激光焦点前 200 μm 处;控制激光能量为 500 μJ ,扫描速度为 0.2 mm/s;根据激光能量确定激光束的扫描线宽为 120 μm ,据此设定线间距为 100 μm ,设定各线重复扫描次数为 1 次;控制激光束运动,使激光光束垂直于硅基样品表面作大面积扫描;图 3 为制备的硅基表面陷光结构的 SEM (俯视观测)及其反射光强测试结果,由左边 SEM 图可见,通过激光诱导在单晶硅片表面上形成了较稀疏的孔洞与瘤状突起相间的结构,尺度不均匀,瘤状突起的底部直径约为 6~20 μm ,少部分瘤状突起因能量略大而损坏;右边的反射光强对比曲线显示,扫描后单晶硅片表面的反射光强较扫描前有一定程度的降低,表明其具有较好的光吸收性能。

[0028] 本发明所提出的实施例只对技术方案进行说明,而不进行限制。

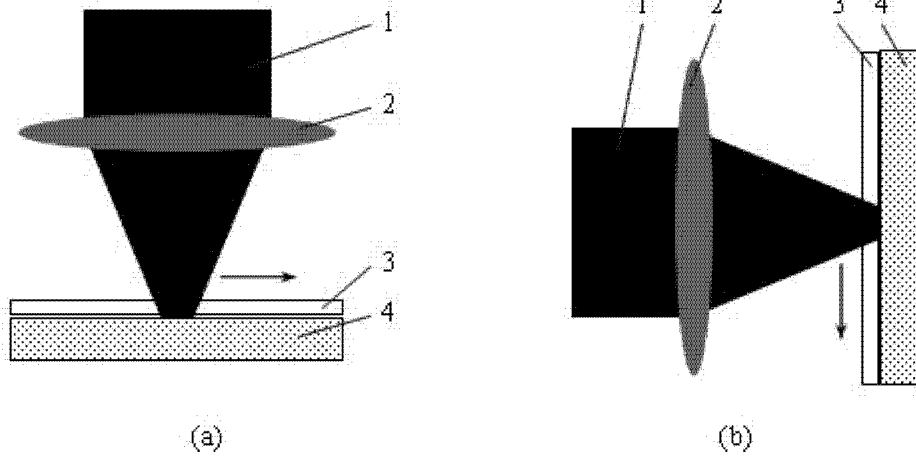


图 1

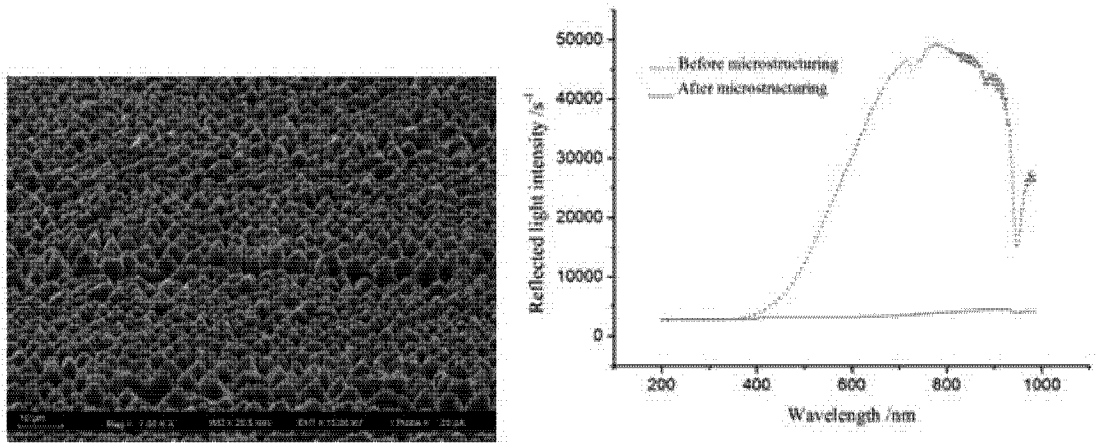


图 2

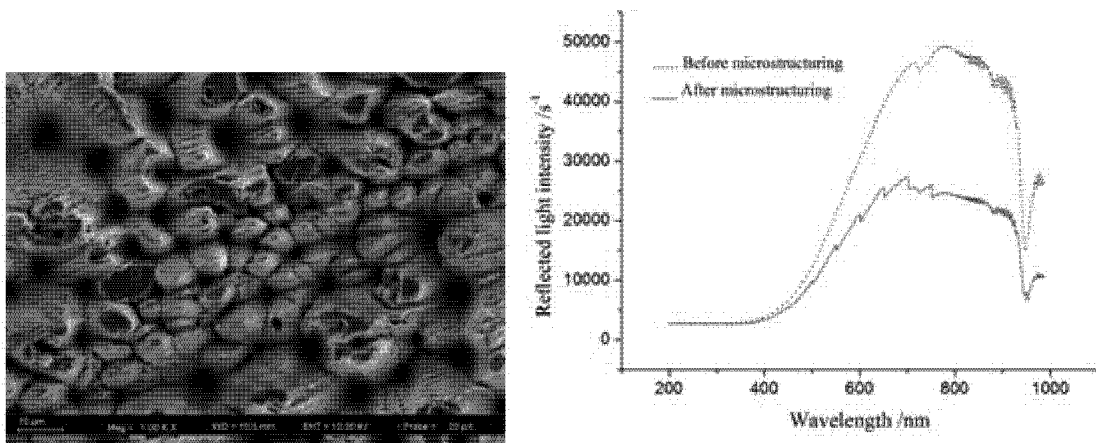


图 3