

晶体硅表面制绒参数优化分析

种法力

(徐州工程学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: **目的** 研究酸(HF和HNO₃)、碱(NaOH)腐蚀液对晶体硅制绒的影响。**方法** 通过改变NaOH浓度、异丙醇浓度、腐蚀时间研究单晶硅片腐蚀,通过改变酸溶液浓度比研究多晶硅片腐蚀,通过分析微观形貌及表面反射率等考察制备晶体硅制绒工艺参数。**结果** 单晶硅最佳的腐蚀液配比为:NaOH质量浓度15 g/L,热碱温度80 ℃,异丙醇体积分数15%~20%,腐蚀时间10 min。在最优化参数下,晶体硅绒表面金字塔大小均匀,高度约为5 μm,相邻金字塔间彼此相连,硅表面反射率降低至15%。在V(HF):V(HNO₃):V(CH₃COOH)=10:1:10,腐蚀速率为2 μm/min时,晶体硅绒表面呈现较好的沟壑状绒面结构。**结论** 溶液酸碱性的强弱和异丙醇对晶体硅制绒有较大影响,并且直接影响晶体硅的表面反射率。

关键词: 单晶硅; 制绒; 反射率

中图分类号: TM914.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2014)05-0087-04

Parameter Optimization of Texture of Crystalline Silicon Wafers

CHONG Fa-li

(Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221008, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the effect of the mixture solution of NaOH, HF and HNO₃ on the texture of crystalline silicon wafers. **Methods** The monocrystalline silicon wafer was corroded by changing NaOH concentration, isopropyl alcohol (IPA) concentration and corrosion time. The polycrystalline silicon wafer (Poly-Si) was corroded by changing the concentration of acid solution. The texture was analyzed by means of the SEM images and the surface reflectance of silicon. **Results** The optimum corrosion parameters were 15 g/L for NaOH, 15%~20% for IPA volume fraction, 10 minutes for corrosion time at 80 ℃ for thermokalite. At these optimized parameters, the size of pyramids was even with height of about 5 μm. The adjacent pyramids were linked to each other and the surface reflectance of silicon was reduced to 15%. The corrosion rate was 2 μm/min at the mixture solution of V(HF):V(HNO₃):V(CH₃COOH)=10:1:10, and the texture showed like ravine. **Conclusion** The acid-base property of the solution and the addition of IPA have significant influence on the texture of crystalline silicon and directly affect the surface reflectance of silicon.

KEY WORDS: monocrystalline silicon; texturization; reflectance

硅材料对太阳光长波(>1100 nm)的反射率约为 35%,对短波(<400 nm)则高达54%^[1-2]。为了减少

收稿日期: 2014-04-17; 修订日期: 2014-06-16
Received: 2014-04-17; Revised: 2014-06-16
基金项目: 江苏省高校自然科学基金(12KJD480002);江苏省“青蓝工程”资助项目
Fund: Supported by the Natural Science Fund for Colleges and Universities in Jiangsu Province (12KJD480002) and Jiangsu Province Qinglan Project.
作者简介: 种法力(1977—),男,山东枣庄人,副教授,主要从事能源电池材料、等离子体表面材料研究。
Biography: CHONG Fa-li(1977—), Male, from Zaozhuang, Shandong, Vice-professor, Research focus: energy battery, plasma and the surface materials.

太阳光的反射,在硅太阳能电池研究过程中常采用减反射膜技术^[3-6]和制绒(表面织构化)技术,制绒技术根据原理差异可分为干法和湿法。干法织构化技术以物理过程为主,可分为机械刻槽、反应离子刻蚀、光刻等^[7-9];湿法织构化技术是传统的硅腐蚀方法,其实质是硅电池表面局部电化学过程,该腐蚀方法设备简单,成本低,效率高,被广泛应用于商业硅太阳能电池制绒工艺中^[10-11]。本文以降低硅表面反射率为目标,采用酸碱溶液进行晶体硅(单晶硅、多晶硅)制绒参数的优化研究。

1 实验

单晶硅制绒是利用腐蚀液的各向腐蚀异性在硅表面形成绒面的过程^[12-13]。腐蚀溶液对单晶硅不同晶面具有不同的腐蚀速率,通常把晶体硅(100)晶面与(111)晶面腐蚀速率之比作为各向异性腐蚀因子,当腐蚀因子为1时,硅片各晶面腐蚀速率相似,可以得到平坦、光亮的表面;当腐蚀因子为10时,腐蚀面出现体积较小、均匀的金字塔绒面。NaOH或KOH等碱溶液对(100)晶面的腐蚀速率是(111)晶面的数倍至数十倍,能够制备出较好的绒面结构。

碱溶液成分包括NaOH(电子纯,纯度>99%)、异丙醇(电子纯,纯度>99.9%)和去离子水。试样采用晶面(100)厚度约300 μm,电阻率为1~3 Ω·cm的p型单晶硅。

腐蚀过程在超声波腐蚀仪中完成。腐蚀前首先对腐蚀槽进行去离子水冲洗,然后用80℃30%(质量分数,下同)NaOH溶液去除损伤层,并用醋酸溶液去除油渍、杂质颗粒等。进行绒面腐蚀制绒后,用HF溶液去除硅片氧化层及Si—H钝化键等。

多晶硅由多个单晶晶粒构成,各晶粒取向随机分布,所以多晶硅表面织构主要利用其酸溶液的各向腐蚀同性^[14-15]。硅片在HF(质量分数40%)和HNO₃(质量分数65%)混合溶液中进行腐蚀,醋酸为缓蚀剂。反应在室温下进行,腐蚀后硅片在去离子水、碱溶液中清洗干净,在氮气保护氛围下烘干。

2 结果与分析

2.1 单晶硅制绒参数优化

图1为硅片在80℃,10%(体积分数,下同)异丙醇溶液中反应30 min后,对可见光平均反射率的变

化情况。从图1中可以看出,硅表面对太阳光的反射率随NaOH质量浓度的增加先降低,当超过最佳值(15 g/L)后,反射率增加。从腐蚀方程式也可以看出,OH⁻浓度越大,表面腐蚀越快,有利于降低表面的反射率;当浓度达到一定时,因腐蚀力度过强导致金字塔的兼并“崩塌”,在硅片表面出现了腐蚀“抛光”效果。

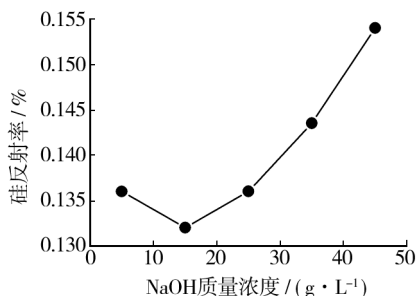


图1 硅表面反射率随NaOH质量浓度的变化

Fig. 1 The surface reflectivity of the single crystalline silicon corroded at different NaOH concentrations

异丙醇不是产生绒面的必要条件,但是无异丙醇的腐蚀液所制备的绒面表面会出现不均匀、气泡印等现象,而且腐蚀速率和绒面大小难以控制,因此异丙醇在腐蚀过程中作为缓蚀剂,不仅能够调节碱溶液浓度,缓解OH⁻向反应界面的输运,而且能够很好地润湿硅片,减小硅片表面张力。因此,异丙醇能够使腐蚀速率易于控制,从而提高腐蚀表面均匀性。

异丙醇对绒面的影响如图2所示,体积分数为10%时,表面部分区域没有形成金字塔;体积分数为30%时,金字塔覆盖整个硅片表面,但大小不均。因此,异丙醇体积分数为15%~20%时最佳。

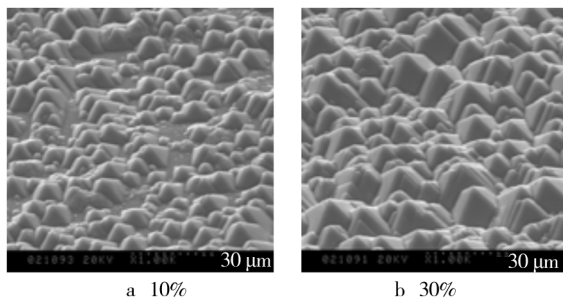


图2 不同异丙醇体积分数下的硅绒面SEM照片

Fig. 2 SEM of crystalline silicon at different IPA contents

腐蚀时间也是影响绒面质量的一个因素。较短的时间内,腐蚀液与硅表面不能充分接触,绒面体积较小,制绒不充分;时间太长,金字塔互相兼并,绒面体积较大,金字塔尺寸趋于相当。适当的时间之内,硅表面布满大小均匀的金字塔,反射率降到较低的水平。

在 NaOH 质量浓度为 15g/L,异丙醇体积分数为 15%,温度为 80 ℃ 的条件下,硅表面绒面如图 3 所示。腐蚀 5 min 后,绒面结构不均匀,某些区域比较密集,某些区域比较稀疏;腐蚀 10 min 后,金字塔大小相似,表面无空白区域。图 4 的表面反射率数据也验证了腐蚀 10 min 后表面反射率不再降低,与腐蚀 30 min 后的反射率数据几乎完全相同。

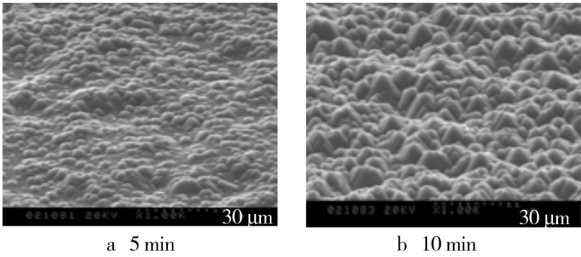


图 3 不同腐蚀时间后硅绒面 SEM 照片

Fig. 3 SEM of crystalline silicon after different isotropic corroding time

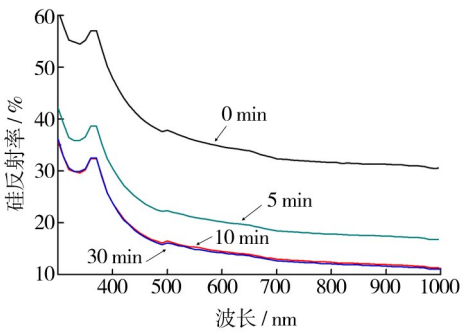


图 4 硅表面反射率随腐蚀时间的变化关系

Fig. 4 The surface reflectivity of crystalline silicon at different corroding time

在 NaOH 质量浓度为 15 g/L,异丙醇体积分数为 15% ~ 20%,腐蚀时间不小于 10 min,温度为 80 ℃ 的条件下,腐蚀效果较好,此时金字塔大小均匀,彼此相连且无空白区域,硅表面反射率从 30% 降低到 15%。

2.2 多晶硅制绒参数优化

酸腐蚀多晶硅反应方程式为：
$$\text{SiO}_2 + \text{HNO}_3 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{HNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \uparrow$$

 HNO_3 作为氧化剂,在反应中提供反应所需要的空穴,与硅反应形成致密的 SiO_2 并附着在硅片表面, SiO_2 不溶于 HNO_3 ,起到隔离多晶硅的作用。HF 是络合剂,与 SiO_2 反应生成溶于水的 H_2SiF_6 络合物,从而实现多晶硅各向同性腐蚀。

$V(\text{HF}) : V(\text{HNO}_3)$ 不同,腐蚀速率变化很大,见表

1。 $V(\text{HF}) : V(\text{HNO}_3) = 1 : 12$ 时,腐蚀可控约为 $2 \mu\text{m}/\text{min}$,但是绒面结构很差,属于抛光腐蚀;随着 HF 浓度增大,腐蚀速率急速增大,在 $V(\text{HF}) : V(\text{HNO}_3) = 2 : 1$ 时,腐蚀速率达最大,约 $243 \mu\text{m}/\text{min}$;继续增加 HF 浓度,反应速率下降,但在 $V(\text{HF}) : V(\text{HNO}_3) = 12 : 1$ 时,其腐蚀速率仍然高达 $10 \mu\text{m}/\text{min}$ 。因此,在没有缓蚀剂的情况下,酸腐蚀效果不是很理想。

表 1 酸溶液浓度比对多晶硅腐蚀速率影响
Tab. 1 Effect of concentration ratio of acidic solution on corrosion rate of Poly-Si wafers

$V(\text{HF}) : V(\text{HNO}_3)$	腐蚀速率/ $(\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$
1 : 12	2
1 : 8	6
1 : 4	8
1 : 2	27
2 : 1	243
4 : 1	95
8 : 1	30
10 : 1	20
12 : 1	10

表 2 为 $V(\text{HF}) : V(\text{HNO}_3) = 10 : 1$ 时,添加缓蚀剂醋酸后的腐蚀速率。随着醋酸的添加,腐蚀速率逐渐减小,当 $V(\text{HF}) : V(\text{HNO}_3) : V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10 : 1 : 10$ 时,腐蚀速率为 $2 \mu\text{m}/\text{min}$,达到工业上腐蚀速率可控的要求。此时,多晶硅绒面如图 5 所示。从图中可以看出,绒面呈现“蜂窝煤”状,均匀性较好,没有出现局部抛光或未腐蚀现象。

表 2 醋酸浓度比对腐蚀速率的影响
Tab. 2 Effect of different concentrations of CH_3COOH on corrosion rate

$V(\text{HF}) : V(\text{HNO}_3) : V(\text{CH}_3\text{COOH})$	腐蚀速率/ $(\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$
10 : 1 : 0	20
10 : 1 : 1	15
10 : 1 : 2	12
10 : 1 : 3	8
10 : 1 : 4	6.5
10 : 1 : 5	6
10 : 1 : 6	4.8
10 : 1 : 7	4.5
10 : 1 : 8	3
10 : 1 : 9	2.5
10 : 1 : 10	2
10 : 1 : 11	1.9

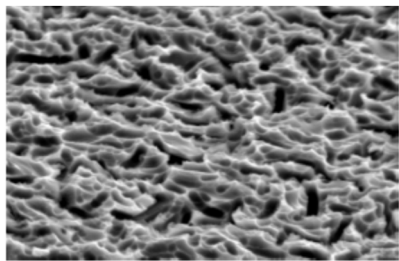


图5 多晶硅绒面图像

Fig. 5 The texture SEM of Poly-Si

3 结论

单晶硅制绒碱腐蚀液优化后的配比为:NaOH 质量浓度 15 g/L,异丙醇体积分数 15% ~ 20%,腐蚀时间 10 min,碱溶液温度 80 ℃。该优化参数与工业制绒数据一致性较好,优化后晶体硅绒面金字塔大小均匀,约 5 μm,彼此相连且无空白区域,硅表面反射率降低到约 15%。

当 $V(\text{HF}) : V(\text{HNO}_3) : V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10 : 1 : 10$ 时,多晶硅腐蚀速率约为 2 μm/min,绒面呈均匀蜂窝状。

参考文献

- [1] 王鹤,杨宏,于化丛,等.单晶硅太阳能电池纳米减反射膜的研究[J].固体电子学研究与进展,2003,23(3):316—319.
WANG He, YANG Hong, YU Hua-cong, et al. The Experimental Study on Nanometer Antireflection Coating used in Single Crystalline Silicon Solar Cells[J]. Research & Progress of SSE, 2003, 23(3): 316—319.
- [2] 李怀辉,王小平,王丽军,等.硅半导体太阳能电池进展[J].材料导报,2011,25(10):49—53.
LI Huai-hui, WANG Xiao-ping, WANG Li-jun, et al. Progress of Silicon Solar Cell[J]. Materials Review, 2011, 25(10): 49—53.
- [3] 杨文华,李红波,吴鼎详.太阳能电池减反射膜设计与分析[J].上海大学学报(自然科学版),2004,10(1):39—42.
YANG Wen-hua, LI Hong-bo, WU Ding-xiang. Design and Analysis of Anti-reflection Coating for Solar Cells[J]. Journal of Shanghai University (Natural Science), 2004, 10(1): 39—42.
- [4] 卢景宵,孙晓峰,王海燕,等.化学腐蚀法制备多晶硅绒面[J].太阳能学报,2004,25(2):138—141.
LU Jing-xiao, SUN Xiao-feng, WANG Hai-yan, et al. The Texturisation of Multicrystalline Silicon by Chemical Etching[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2004, 25(2): 138—141.
- [5] 林喜斌,林安中. PECVD 在多晶硅上沉积氮化硅膜的研究[J].中国稀土学报,2003,21(增刊):162—163.
LIN Xi-bin, LIN An-zhong. Research of Position Silicon-nitride Film on the Poly-crystalline Silicon by PECVD[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2003, 21(Spec Issue): 162—163.
- [6] 王彦春,王秀峰,江红涛.硅太阳能电池减反射膜的研究进展[J].材料导报,2012,26(10):151—152.
WANG Yan-chun, WANG Xiu-feng, JIANG Hong-tao. Research Progress on Anti-reflection Coating for Silicon Solar Cells[J]. Materials Review, 2012, 26(10): 151—152.
- [7] HAHN G, ZECHNER C, RINIO M, et al. Enhanced Carrier Collection Observed in Mechanically Structured Silicon with Small Diffusion Length[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 86: 7179—7182.
- [8] RUBY D S, ZAIDI S, NARAYANAN S. RIE Texturing of Industrial Multicrystalline Silicon Solar Cells[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2005, 127(1): 146—149.
- [9] WEBERL K J, BLAKERSL A W, STOCKSL M J, et al. Thin Silicon Cells Using Novel Lase Process[C]//3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. Japan: [s. n.], 2003: 1262—1264.
- [10] MARSTEIN E S, SOLHEIM H J, WRIGHT D N, et al. Acidic Texturing of Multicrystalline Silicon Wafers[C]//Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference. USA: [s. n.], 2005: 309—313.
- [11] 樊丽梅,文九巴,赵胜利.化学蚀刻单晶硅及其表面形貌研究[J].表面技术,2007,36(1):19—21.
FAN Li-mei, WEN Jiu-ba, ZHAO Sheng-li, et al. Chemical Etching on Single-crystalline Silicon Slice and Its Surface Morphology[J]. Surface Technology, 2007, 36(1): 19—21.
- [12] KIM J M, KIM Y K. The Enhancement of Homogeneity in the Textured Structure of Silicon Crystal by Using Ultrasonic Wave in the Caustic Etching Process[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2004, 81: 239—247.
- [13] 李海玲,赵雷,刁宏伟.单晶硅制绒中影响金字塔结构因素的分析[J].人工晶体学报,2010,39(4):857—861.
LI Hai-ling, ZHAO Lei, DIAO Hong-wei, et al. Analysis on Factors Influencing Pyramidal Structure in Texturing Monocrystalline Silicon Process[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2010, 39(4): 857—861.
- [14] 叶建雄,张发云.多晶硅太阳能电池表面织构工艺优化[J].材料导报,2011,25(3):143—146.
YE Jian-xiong, ZHANG Fa-yun. Optimization of Polysilicon Solar Cell Texture Making Technology[J]. Material Review, 2011, 25(3): 143—146.
- [15] 李燕芝,周水生,刘东林.多晶硅制绒工艺研究[J].人工晶体学报,2012,41(增刊):368—371.
LI Yan-zhi, ZHOU Shui-sheng, LIU Dong-lin. Research on Texturing Treatment for Polycrystalline Silicon Wafers[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2012, 41(Spec Issue): 368—371.