



碱液刻蚀的多晶硅不同晶面微结构实验研究

王坤霞^①, 冯仕猛^{①*}, 徐华天^①, 田嘉彤^①, 杨树泉^②, 黄建华^③, 裴骏^④

① 上海交通大学物理系, 上海 200240;

② 上海航天技术研究院, 上海 200235;

③ 上海交通大学林洋太阳能光伏研发中心, 上海 201109;

④ 上海神舟新能源发展有限公司, 上海 201112

* E-mail: smfeng@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2011-08-26; 接受日期: 2011-09-28

上海航天基金(批准号: GC072003)资助项目

摘要 多晶硅碱液刻蚀技术一直是多晶硅太阳能电池研究的关键性技术之一. 在普通的碱刻蚀液中加入一种添加剂, 在温度 78~80°C 之间刻蚀多晶硅表面 20 min, 用 SEM 观察多晶体硅表面结构. 在多晶硅表面上首次观察到了碱液刻蚀出的密集均匀分布的陷阱坑, 只是样品不同晶面上的陷阱坑形貌稍有不同. [100]晶面上主要由纵横交错的致密的小硅山脉构成, 小硅山脉之间存在长长的峡谷式的陷阱坑(沟); [110]晶面上密布大量的畸变三角形陷阱坑或矩形坑(洞); [111]晶面则分布蚯蚓状的陷阱坑. 用积分反射仪测量了样品表面光反射率, 在 400~900 nm 波段平均反射率下降到 20.5%. 实验研究表明: 添加剂能调节碱的刻蚀特性, 经过添加剂调节的碱液能在多晶硅表面刻蚀出具有良好陷光效应的绒面, 添加剂调节的碱液刻蚀技术是一种有前途的多晶硅制绒技术.

关键词

多晶硅
化学刻蚀
表面结构
陷光效应
反射率

1 前言

多晶硅制绒技术是当前多晶硅太阳能电池研究的一个难点, 用物理方法在多晶硅表面上能刻蚀有规则的陷阱坑, 但物理方法所需要的系统一般比较昂贵, 不适合产业化生产. 产业中一般利用酸对多晶硅表面腐蚀, 在晶体硅表面刻蚀出蚯蚓状陷阱坑, 但这种蚯蚓状的陷阱坑陷光效应并不理想, 大多文献报道酸制绒的多晶硅表面反射率超过 23%^[1~9]. 而且在酸刻蚀多晶体硅过程中酸与硅的反应速度比较快, 这种快速制绒过程导致工艺上难调控, 制备的多晶硅绒面微结构差异大, 使多晶体硅太阳能电池转换效率不稳定; 另外酸系列刻蚀多晶硅表面过程中, 经常

会形成长峡谷式的深沟槽, 制备成太阳电池后深沟槽成为暗纹, 这种暗沟不利于提高太阳电池的转换效率; 酸制绒中使用的氢氟酸会严重污染环境, 影响人的健康.

碱溶液与硅也能发生化学反应, 但利用碱刻蚀多晶硅表面存在很大的技术障碍. 原因是碱与不同晶向的硅反应速度不同, 导致碱液刻蚀的多晶硅[111]和[110]面呈不同棱形状条或台阶式的绒面结构. [100]出现倾斜的畸变金字塔结构, 光在具有这种微结构的表面反折射次数少, 导致其反射率比较高^[10~15]. 另外, 多晶硅[100]表面上倾斜的畸变金字塔会产生钝化死角区, 这种死角区会提高多晶硅的漏电流和提高硅电池的接触电阻, 降低其光电转换效率. 为了

在多晶硅面获得具有陷阱效应的陷阱坑, 采用其他技术和碱液相结合使多晶硅表面绒面化, 如 Gango-padhyay 等人^[16]采用 NaOH-NaOCl 液体刻蚀多晶硅绒面, 但实验表明样品表面呈梯田式的台阶式结构, 台阶表面近似抛光, 表面平均反射率很高; Abburi 等人^[17]利用阳极极化技术和碱液刻蚀相结合试图解决碱异向腐蚀问题, 实验研究上获得一些进展, 多晶硅表面上出现陷阱坑, 但陷阱坑开口大, 且表面有大量的小孔. 这种绒面反射率也很高, 制成的太阳能电池漏电流大, 转换效率不高. 迄今为止, 与酸刻蚀的多晶硅绒面相比, 碱液刻蚀多晶硅绒面几乎没有均匀分布的陷阱坑, 绒面均匀性差, 陷光效率低. 但碱毒性小、对环境污染小, 实现碱液在多晶硅表面上刻蚀出具有良好陷光效应的陷阱坑是当前太阳能行业研究的技术之一, 此项技术的突破将对太阳能电池的发展具有非常重要的意义.

本文在普通的碱液中加入一种添加剂, 然后常规的工艺参数下对多晶硅进行刻蚀, 用扫描电镜观察样品表面结构, 并测量了对应样品的反射谱. 实验样品的 SEM 图显示添加剂调节的碱液能在多晶硅表面上刻蚀具有良好陷光效应的陷阱坑, 陷阱坑分布均匀, 样品表面测量反射率降低到 20.5%, 这一实验结果对多晶硅太阳能电池的发展有非常重要的意义.

2 实验与结果

实验选用面积为 10 cm×10 cm、厚度 180~200 μm、电阻率为 0.5~1.5 Ω cm 掺 B 的 P 型多晶硅片, 硅片表

面形貌图由扫描电子显微镜观察, 反射率曲线由型号为 D8(KD-D807_2)的积分反射仪测量.

2.1 普通碱液刻蚀的多晶硅表面

实验首先使用单纯的碱液刻蚀多晶硅表面, 普通碱液配方为[NaOH(4.8 g)+ H₂O (408 mL)+C₂H₅OH (49 mL)], 刻蚀液温度控制在 78~80℃ 之间、优化刻蚀时间为 20 min. 对多晶硅样品进行刻蚀后, 用大量蒸馏水冲洗, 再用二次去离子水在清洗槽中洗净、烘干. 将刻蚀的多晶硅样品切割成 2 mm×2 mm 大小, 依次放置在 SEM 测试样品金属台上, 用型号为 HTCY/JS-1600 的小型离子喷金仪对样品进行喷金, 时间为 30 s. 喷金主要是使得样品导电, 用金层复形样品表面, 提高观测倍率以提高信号产额, 提高图像信噪比. 喷金完成后, 用场扫描电镜观察样品的表面形貌可以获得样品 SEM 图. 碱液刻蚀的多晶硅表面 SEM 见图 1(a)和(b). 根据文献[18]模拟计算结果, 可以判断图 1(a)中下半区和图 1(b)分别对应多晶硅表面 [100]和[110] 晶面. 从图 1(a)中可以看出, 碱液刻蚀多晶硅[100]晶面呈严重倾斜状的金字塔, 这种结构使光在塔表面之间反射次数低; 图 1(b)中显示[110]几乎是台阶式的绒面, 这种结构导致光在其表面能多次反射次数非常小, 两种结构构成的绒面其表面陷光效应差, 实验测量平均反射率高达 30%以上.

普通碱液刻蚀的多晶硅绒面表面反射率高, 同时存在钝化效果不佳的问题. 因为多晶硅表面去掉机械损伤层后, 表面仍然存在许多缺陷能级以及对应的缺陷态密度. 表面缺陷态密度越大, 太阳能电池

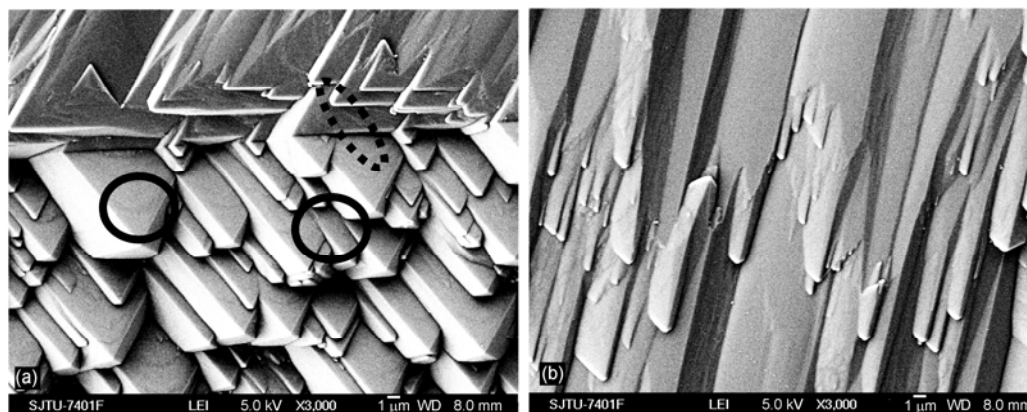


图 1 普通碱液腐蚀的多晶硅不同晶体面 SEM 图

内光生载流子就越容易集中在硅表面, 导致太阳能电池的转换效率降低. 为了消除硅表面的缺陷态, 太阳能电池的生产过程中, 通常都要在硅表面镀上一层薄膜进行钝化处理, 以消除表面的缺陷态. 理论上, 完全光滑的晶体表面最容易镀上薄膜, 表面钝化效果佳. 但图 1(a)显示绒面就很难完全钝化. 其一是从图 1(a)可以看出, 图 1(a)中畸变的金字塔之间存在非常尖锐小角区, 如图 1(a)中黑色的实线围成的区域, 这些区域因为倾斜的金字塔遮挡而使垂直入射的光无法照射到其表面成为暗区, 暗区硅表面缺陷态密度非常高, 在钝化过程中, 沉积原子无法到达倾斜金字塔遮挡的区域, 使这些区域成为钝化的死角区. 其二是硅表面钝化过程中, 尖锐的地方沉积薄膜的难度大, 即便勉强镀上薄膜, 在冷却过程中薄膜和硅膨胀系数不同导致崩裂, 使硅表面和薄膜之间有裂缝存在, 所以硅表面棱边尖锐的地方很难钝化(如图 1(a)中黑色的点化线所围的区域), 使太阳能电池的漏电流和接触电阻增加, 文献 [19]有所报道. 因此, 普通碱液刻蚀的多晶硅表面, 表面反射率高、少子寿命短, 制备的太阳能电池转换效率不高.

2.2 添加剂调节碱液刻蚀的多晶硅不同晶面结构

单纯的碱液刻蚀的多晶硅表面绒面反射率高, 而且形成的畸变金字塔存在难以钝化的死角区. 碱液刻蚀多晶硅表面过程中, 工艺参数对绒面最后的形貌有非常重要的影响, 其中最主要的 2 个工艺参数分布是温度和时间. 一般地, 温度太低, 碱与硅的反应速度太慢, 很难去掉多晶硅上的损伤层, 刻蚀需要很长的时间, 不适合碱液刻蚀晶体硅表面; 温度太高, 碱液中乙醇容易挥发(乙醇的沸点是 78.4°C), 会导致绒面均匀性差, 所以实验的刻蚀温度控制在 $78\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之间. 另外, 刻蚀时间是一个非常重要的参数. 无论何种碱液, 如刻蚀时间过短, 很难完全去除掉表面损伤层^[20], 导致表面钝化效果差, 使太阳电池的漏电流和接触电阻增加; 其次, 刻蚀时间过短, 将会使表面陷阱坑尺寸小, 使表面反射率高. 刻蚀时间过长, 会增大陷阱坑的尺寸, 过大的陷阱坑也不利于降低多晶硅表面反射率.

经过大量的实验研究, 我们发现在普通的碱液中添加一种特殊的添加剂, 能够在多晶硅表面上同时去掉表面机械损伤层和刻蚀出有一定大小的陷阱坑. 对应的优化配方是添加剂(2 mL)+NaOH(4.8 g)+

$\text{H}_2\text{O}(408\text{ mL})+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_3(48\text{ mL})$, 刻蚀时间 20 min, 刻蚀温度控制在 $78\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之间. 图 2 是样品经过 20 min 刻蚀后表面放大 5000 倍的 SEM 图. 根据报道的文献[18]和实验 SEM 分析, 图 2 中(a), (c), (e)分别对应多晶硅的[100], [111]和[110]晶体面. 从图 3 中可以看出, 经过 20 min 刻蚀的表面陷阱坑变大、塔或棱形条高度增加. 图 2(a)显示 [100]晶面上分布着许多小硅山脉, 这些小山脉上又被刻蚀出许多非常致密的小山丘, 而小山脉之间存在有许多峡谷, 峡谷呈 V 字型, 上宽下小, 开口在 $3\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 长度约 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$, 这种峡谷状的沟槽能使光在其表面多次反射折射, [100]晶面上的这种结构非常有利于增强表面陷光效应. 图 2(c)显示的[111]晶体面分布着三角形或畸变四边形的腐蚀坑, 陷阱坑呈喇叭口, 上大下小. 陷阱坑宽度约 $2\sim 8\text{ }\mu\text{m}$, 在长为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 正方形大约有 10 个陷阱坑. 在陷阱坑之间存在台阶式倾斜的表面, 这种结构和文献[16]中显示的台阶表面不同. 多晶硅[111]晶面这种结构会使光在凹坑内有多次往返, 有效降低表面反射率. 图 2(e)中显示[110]晶体面有如蚯蚓状的陷阱坑, 陷阱坑也是近似呈喇叭口状, 上大下小, 陷阱坑长度 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$, 宽度为 $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$. 在腐蚀坑之间存在许多短的半三角状棱形条, 棱形条的表面凹凸不平, 能使光在其表面多次反射, 从而降低表面反射率.

图 2 中(b), (d), (f)是多晶硅[100], [111]和[110]晶体面放大 800 倍的 SEM 图. 从图 2(b), (d), (f)中可以看出, 3 个不同的晶面上都布满了密集的陷阱坑. 对比图 2(b), (d), (f), 图 2(b)显示的峡谷状陷阱坑密度最大, 图 2(d)和图 3(f)显示陷阱坑密度稍小, 但陷阱坑的密度仍然很高. 3 个不同晶面上都密布陷阱坑, 这是普通碱液在多晶硅表面上很难刻蚀的, 对于多晶硅太阳能电池的发展具有重要的意义.

多晶硅制绒最重要的目的之一是获得低反射率的表面. 图 3 是用不同配方碱液经过 20 min 刻蚀多晶硅片表面反射率曲线图. 三条曲线分别为: a 表示原始多晶硅表面反射率曲线, b 表示传统碱腐蚀多晶硅表面反射率曲线, c 表示添加剂调制的碱溶液腐蚀 20 min 得到的多晶硅反射率曲线. 对比三条曲线可以看出, 在可见光区域原始多晶硅表面整体反射率远远高于其他两条曲线, 并且平均反射率高达 30%. 从曲线 b 与 c 对比中可以看出, 加入特种添加剂碱液刻蚀的多晶硅表面反射率较低, 在波长 $400\sim 900\text{ nm}$ 之间

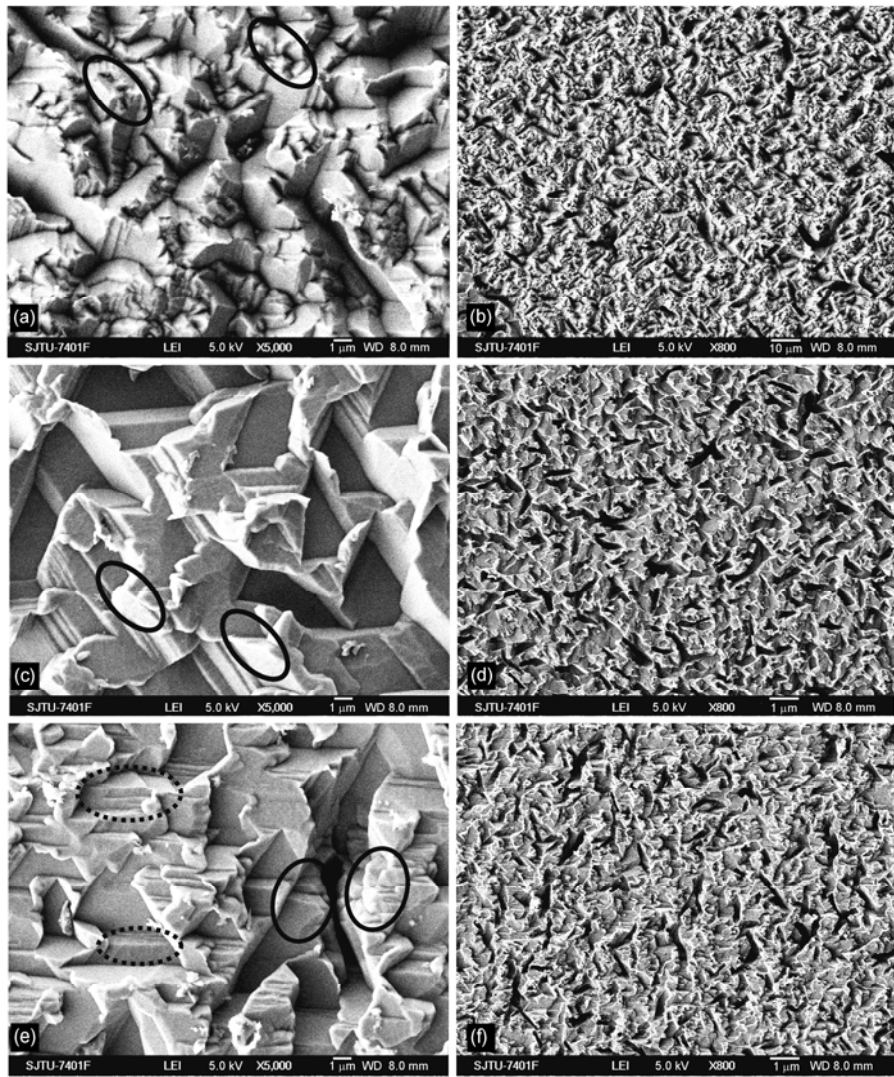


图 2 添加剂加入普通碱液后腐蚀的多晶硅不同晶面 SEM 图

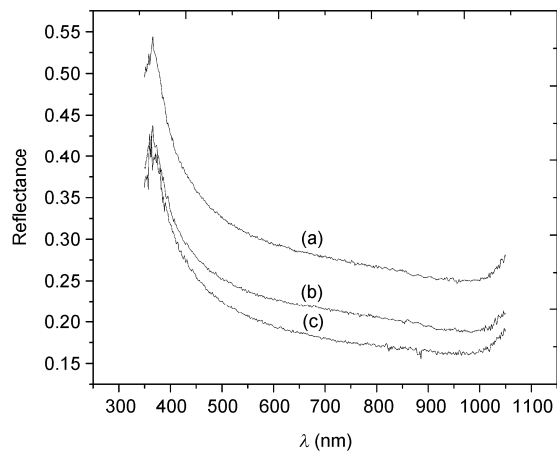


图 3 不同碱液刻蚀的多晶硅表面反射率曲线

平均反射率降到 20.5%。图 3 中曲线 c 显示添加剂调节的碱液刻蚀的多晶硅表面有非常低的表面反射率。

通过图 2 显示的结构和图 3 的反射曲线分析,我们发现普通碱液加入添加剂和刻蚀时间 20 min 能获得布满陷阱坑的绒面,绒面反射率低,陷光效应好,这有利于提高多晶硅太阳能电池的转换效率。

此外,和图 1 中的 SEM 相比,图 2(a)显示的硅表面有部分沟槽边缘是圆弧过渡,有的峡谷两边硅山脉棱边不很尖锐(如图 2(a)中黑色的实线包围的区域),倾斜塔遮挡的阴影区明显减少,这种形貌有助于提高表面钝化效果^[19];图 2(c)中也有部分陷阱坑没有很尖锐的棱边,带有一点小的圆弧过渡(如图 2(c)中黑色的实线包围的区域);图 2(e)中也有部分陷阱坑周

围不是尖锐的棱边(如图 2(e)中黑色的实线包围的区域),而且半三角状棱形条也没有图 1 中的棱边尖锐(如图 2(e)中黑色的点线包围的区域).这种特征的形貌有助于提高表面钝化效果,提高太阳能电池光生载流子的寿命,降低表面接触电阻,从而有利于提高其转换效率.

关于添加试剂如何调节碱液刻蚀特性,目前尚不清楚其机理.我们认为:硅表面有硅原子的悬挂键,使得近表面处原子与体内原子相比较,不具有周期性排列的特点.在表面被腐蚀的原子,可以从原子配位数、价键长度和键角等方面考虑.对[100]面,处于表面的原子有两个悬挂键,另外两个键与其他两个硅原子相连,与之相连的硅原子没有悬挂键;对[111]面,表面原子有一个悬挂键,与 3 个没有悬挂键的硅原子相连,如果想将[111]面上的硅原子腐蚀掉,必须破坏 3 个硅-硅共价键;而[110]面上,虽然其表面原子同样仅有一个悬挂键,但是其另外 3 个键连接的 3 个硅原子,其中有 2 个硅原子有一个悬挂键,另外 1 个没有悬挂键,所以[110]面上原子的共价键与[111]面相比,肯定很容易打断.从以上分析可以看出,即原子的配位数、被腐蚀原子与最近原子的距离(价键长度)以及最近原子间连接线的夹角(键角)等,从微观上反映出被腐蚀原子被移去的难易程度,这种程度在这里用微观激活能来度量.在整个化学反应过程中,可以简单认为 Si-O 键结合能不变,而 Si-Si 键结合能却由于 OH 根离子的影响而发生变化,

由于 OH 根离子的作用, Si-Si 键结合能随着化学反应的进行而由强转弱,直至 Si-Si 键的最终断裂发生化学反应.因此碱液中加入添加剂,就是改变不同晶体面上 OH 根离子对 Si-Si 键结合能影响程度,从而影响碱液刻蚀多晶硅的效果.精确的理论描述以及定量分析添加剂调节碱液刻蚀原理,目前尚有一定的困难,原因是缺少有效的探测手段以及碱液刻蚀硅表面的理论尚需完善.

3 结论

普通碱液刻蚀的多晶硅表面分布大小不同的三角形棱条和畸变的金字塔,其表面反射率高,测量的反射率达到 30%,证明传统配方碱腐蚀液在多晶硅表面上不能刻蚀出具有良好陷光效应的陷阱坑.普通的碱腐蚀液中加入添加剂后能在多晶硅表面上刻蚀出具有密集均匀分布的陷阱坑,不同晶面上陷阱坑形貌稍有不同.实验结果显示:[100]晶面上主要由纵横交错的致密的小硅山脉构成,小硅山脉之间存在长长的峡谷式的陷阱坑;[110]晶面上分布大量的畸变三角形或者矩形陷阱坑(洞);[111]晶面上分布有蚯蚓状的陷阱坑,这些陷阱坑具有良好的陷光效应,实验样品在 400~900 nm 波长范围内反射率下降到 20.5%.实验结果表明:添加剂能够调节碱液的刻蚀特性,能使多晶硅表面绒面化,添加剂调节的碱液刻蚀是一种有前途的多晶硅制绒技术.

参考文献

- 1 Hua X S, Zhang Y J, Wang H W. The effect of texture unit shape on silicon surface on the absorption properties. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, 94(2): 258–262
- 2 Spiegel M, Gerhards C, Huster F, et al. Industrially attractive front contact formation methods for mechanically V-textured multicrystalline silicon solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2002, 74(1-4): 175–182
- 3 Dobrzański L, Drygala A. Laser processing of multicrystalline silicon for texturization of solar cells. *J Mater Process Technol*, 2007, 191(1-3): 228–231
- 4 Ruby D, Zaidi S, Narayanan S, et al. RIE-texturing of industrial multicrystalline silicon solar cells. *J Sol Energy Eng*, 2005, 127: 146–149
- 5 Lee K, Ha M H, Kim J H, et al. Damage-free reactive ion etch for high-efficiency large-area multi-crystalline silicon solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 66–68
- 6 Kim K, Dhungel S K, Jung S, et al. Texturing of large area multi-crystalline silicon wafers through different chemical approaches for solar cell fabrication. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, 92(8): 960–968
- 7 Weinreich W, Acker J, Gräber I. The effect of H_2SiF_6 on the surface morphology of textured multi-crystalline silicon. *Semicond Sci Technol*, 2006, 21: 1278–1286
- 8 An J, Shi Y, Liu Z G, et al. The Influence of $NH_4 F$ on Silicon Etching in $HF/HNO_3/H_2O$ System. In: *Proceedings of ISES World Congress*

- 2007 (Vol. I – Vol. V), 2009, 4: 1051–1054
- 9 Park S W, Kim J. Application of acid texturing to multi-crystalline silicon wafers. *J Korean Phys Soci*, 2003, 43(3): 423–426
 - 10 Panek P, Lipiński M, Dutkiewicz J. Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells. *J Mater Sci*, 2005, 40(6): 1459–1463
 - 11 González-Díaz B, Guerrero-Lemus R, Díaz-Herrera B, et al. Optimization of roughness, reflectance and photoluminescence for acid textured mc-Si solar cells etched at different HF/HNO₃ concentrations. *Mater Sci Eng: B*, 2009, 159-160: 295–298
 - 12 Zubel I, Kramkowska M. Development of etch hillocks on different Si (h k l) planes in silicon anisotropic etching. *Surf Sci*, 2008, 602(9): 1712–1721
 - 13 Zubel I, Kramkowska M. Etch rates and morphology of silicon (h k l) surfaces etched in KOH and KOH saturated with isopropanol solutions. *Sens Actuators A: Phys*, 2004, 115(2-3): 549–556
 - 14 Hylton J D, Burgers A R, Sinke W C. Alkaline etching for reflectance reduction in multicrystalline silicon solar cells. *J Electrochem Soci*, 2004, 151(6): G408–G427
 - 15 Gosálvez M A, Sato K, Foster A S, et al. An atomistic introduction to anisotropic etching. *J Micromech Microeng*, 2007, 17(4): S1–S26
 - 16 Gangopadhyay U, Dhungel S K, Kim K, et al. Novel low cost chemical texturing for very large area industrial multi-crystalline silicon solar cells. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20(9): 938–946
 - 17 Abburi M, Boström T, Olefjord I. Electrochemical texturing of multicrystalline silicon wafers in alkaline solution. In: 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany, 2009. 1779–1783
 - 18 Basu P K, Dhasmana H, Udayakumar N, et al. Regulated low cost pre-treatment step for surface texturization of large area industrial single crystalline silicon solar cell. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, 94(6): 1049–1054
 - 19 周春兰, 王文静, 赵雷, 等. 单晶硅表面均匀小尺寸金字塔制备及其特性研究. *物理学报*, 2010, 59(8): 5777–5782
 - 20 Shayan M, Merati A R, Arezoo B, et al. Study on atomistic model for simulation of anisotropic wet etching. *J Micro/Nanolith MEMS MOEMS*, 2011, 10(2): 029701-1–029701-6