

反应离子刻蚀制备的多晶黑硅损伤去除与钝化性能研究

金磊, 李玉芳, 沈鸿烈, 蒋 晔, 杨汪扬, 杨楠楠, 郑超凡

南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏省能量转换材料与技术重点实验室, 江苏 南京 210016

摘要 结合 SiO₂ 纳米球掩模和反应离子刻蚀技术制备了结构呈周期性排列的多晶黑硅, 利用低浓度的 NaOH 溶液去除由荷能离子撞击所带来的损伤层, 优化了多晶黑硅结构。在多晶黑硅上用原子层沉积技术沉积一层 Al₂O₃ 薄膜, 并对样品进行快速热退火处理。结果表明, 采用低浓度的 NaOH 溶液可以完全去除损伤层, 在保持原有黑硅结构的基础上使表面结构更加光滑; 经 450℃ 快速热退火后少子寿命达到 29.34 μs, 表面复合速率为 306 cm·s⁻¹, 在可见光范围内平均反射率降至 7.12%。

关键词 材料; 反应离子刻蚀; 去损伤; 表面钝化; 氧化铝

中图分类号 TB34 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201737.0216001

Damage-Removal and Passivation of Polycrystalline Black Silicon by Reactive Ion Etching

Jin Lei, Li Yufang, Shen Honglie, Jiang Ye, Yang Wangyang,
Yang Nannan, Zheng Chaofan

Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technology for Energy Conversion, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China

Abstract Polycrystalline black silicon with a periodic structure are fabricated by the combination of SiO₂ nanospheres mask and reactive ion etching method. The damage layer is removed from energetic ion bombardment by dipping into a diluted NaOH solution, and the polycrystalline black silicon is optimized. Al₂O₃ thin film is deposited by atomic layer deposition method, and the samples are treated by rapid thermal annealing. Results show that damage layer could be removed completely by dipping into NaOH solution, and the nanostructure is smooth while maintaining the original black silicon structure. A balanced effect combining surface passivation and anti-reflectance are obtained after the rapid thermal annealing at 450 °C. Minority carrier lifetime and effective surface recombination velocity are 29.34 μs and 306 cm·s⁻¹, respectively. In the visible wavelength range, the average reflectance reduces to 7.12%.

Key words materials; reactive ion etching; damage-removal; surface passivation; Al₂O₃

OCIS codes 160.6030; 220.4241; 350.6050

1 引 言

降低硅片表面反射率是提高晶硅太阳能电池转化效率行之有效的方法。黑硅即在硅片表面制备微纳结构, 从而达到降低表面反射率的目的。黑硅的制备方法可分为干法刻蚀和湿法刻蚀, 其中干法刻蚀包括飞秒激光法和反应离子刻蚀(RIE)法, 湿法刻蚀包括电化学腐蚀法和金属辅助化学腐蚀法(MACE)。而 RIE 法在制备黑硅过程中所产生的等离子体会对样品表面造成一定厚度的损伤层, 影响电池转化效率^[1]。所以采用 RIE 法制备黑硅后需要进行去损伤处理, 一般采用碱或酸溶液进行处理。

收稿日期: 2016-09-01; 收到修改稿日期: 2016-10-04

基金项目: 国家自然科学基金(61176062)、江苏省前瞻性联合研究项目(BY2016003-09)

作者简介: 金磊(1991—), 男, 硕士研究生, 主要从事光电材料与器件方面的研究。E-mail: 734709133@qq.com

导师简介: 李玉芳(1974—), 女, 博士, 副教授, 主要从事光电材料与器件方面的研究。

E-mail: lyf_msc@nuaa.edu.cn(通信联系人)

微纳结构会大大增加硅表面缺陷态密度,进一步增大表面载流子复合速率,从而降低电池转化效率。表面钝化技术可以有效降低表面复合速率,已成为提高黑硅太阳能电池光电转化效率的主要手段之一。目前,已有多项表面钝化技术运用到晶硅太阳能电池。一种方法是通过高温氧化工艺热生长一层致密的二氧化硅层,从而降低表面悬挂键数量,达到钝化效果^[2]。但高温不仅会对已形成的扩散结造成影响,而且容易在衬底中形成位错,影响体少子寿命。另一种方法是采用等离子体增强化学沉积(PECVD)低温沉积本征氢化非晶硅(a-Si:H),a-Si:H薄膜中富含H,经过一定的热处理后薄膜内的H会向晶体硅/薄膜界面扩散,饱和硅表面悬挂键,但非晶硅的热稳定性较差,后期过高温度的热处理会使非晶硅晶化,从而恶化其钝化效果^[3-4]。目前工业上最常用的钝化方法是采用PECVD沉积SiN_x,其原因是SiN_x薄膜具有生长温度低、结构致密、折射率可调节等优点,能起到减反射和钝化双重作用^[5]。但SiN_x介质层中富含正电荷,在钝化p型硅时背面会产生寄生分路从而影响效率^[6]。

利用原子层沉积(ALD)技术沉积Al₂O₃来钝化晶硅太阳能电池是近年来提出的一种新型技术。1989年,Hezel等^[7]通过热分解三异丙醇铝沉积Al₂O₃对硅片表面进行了钝化。2006年,Hoex等^[8]通过ALD技术制备了对硅表面具有优异钝化性能的Al₂O₃薄膜。ALD的最大优点在于其自限制性,即使对于纵宽比高达100:1的结构也可实现良好的阶梯覆盖,而且得到的薄膜具有纯度高、厚度均匀、保型性好等优点。Otto等^[9]采用ICP-RIE在单晶硅片上制得针状结构后用ALD沉积了一层Al₂O₃,黑硅表面得到有效钝化,少子寿命明显提高。Wang等^[10]利用金属辅助化学刻蚀法制备单晶黑硅后用ALD沉积了Al₂O₃/TiO₂的双层钝化膜,制成电池后转化效率达到18.5%。Schäfer等^[11]采用电化学腐蚀法在单晶硅片上制备出了微米尺寸的多孔硅,然后用ALD沉积一层20 nm厚的Al₂O₃薄膜,有效表面复合速率明显降低。作为太阳能电池的重要原材料,多晶硅比单晶硅具有更高密度的晶界、位错、微缺陷等结构缺陷。在这些结构缺陷附近载流子复合速率较高,当其他杂质缀饰这些缺陷后,载流子复合速率会进一步增强^[12]。研究多晶硅片的钝化更显重要。

本文采用SiO₂纳米球掩模和RIE技术相结合的方法来制备多晶黑硅,用低浓度NaOH溶液去除黑硅表面损伤层并对结构进行重构,再利用ALD技术在黑硅表面沉积一层Al₂O₃薄膜进行表面钝化,通过扫描电镜(SEM)、紫外-可见分光光度计和少子寿命测试仪研究表面形貌、损伤层去除和Al₂O₃薄膜钝化效果。

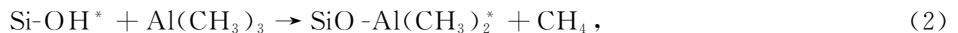
2 实 验

实验采用太阳能电池级p型4 cm×4 cm多晶硅片,电阻率约为2 Ω·cm,厚度为180 μm。采用传统碱抛光工艺去除硅片表面机械损伤后,利用SiO₂纳米球掩模和反应离子刻蚀技术来制备黑硅。众所周知,RIE法制备黑硅结构时,荷能离子的轰击会对硅片表面造成损伤,从而影响后期制备电池的效率。为了去除损伤层,采用低浓度的NaOH溶液处理黑硅,处理时间为0~150 s,间隔30 s。最后用ALD技术沉积Al₂O₃薄膜并研究其钝化性能。

采用ALD系统,以三甲基铝(TMA)和水为反应源,高纯N₂为载气,在200℃下进行样品沉积,最终生长的Al₂O₃薄膜厚度约为72 nm。其反应方程式为



在原子层沉积Al₂O₃过程中,每个生长周期可分为两个半反应,即



在第一个半反应[(2)式]中,TMA与吸附在硅表面的-OH反应,通过配体交换生成CH₄和O-Al键;第二个半反应[(3)式]中,水与表面甲基反应生成CH₄和Al-OH键^[13]。

采用RTP300型快速热退火炉对沉积后的样品进行快速热退火,退火时间为600 s,温度为400℃~550℃,间隔为50℃。

采用HITACHIS-2800SEM对所制备的黑硅表面形貌进行表征,采用岛津UV-3600分光光度计对黑硅表面反射率进行测试,采用Sinton的WCT-120型少子寿命测试仪表征多晶黑硅少子寿命。

3 分析与讨论

3.1 碱溶液处理对黑硅形貌的影响

干法制备黑硅的优势是不受硅片晶向影响,能得到规则排列的锥形结构,有利于后续钝化的进行。但干法制备黑硅不可避免的会在硅片表面造成一定损伤,从而影响少子寿命。因此本文采用 SiO_2 纳米球掩模和 RIE 技术相结合的方法来制备黑硅,利用低浓度碱溶液处理黑硅样品,以达到去除损伤层和对样品表面结构重构的作用。

图 1 是碱溶液处理前后及钝化后黑硅表面及截面的 SEM 图,由图 1(a)、(b)可以看出,RIE 法制备的黑硅结构呈圆台状并在圆台上表面存在很多小结构;图 1(c)、(d)分别是用质量分数为 1% NaOH 处理 120 s 后的表面和截面 SEM 图,不难发现,黑硅结构发生了重构,由处理前的圆台结构变为处理后的圆锥结构,圆台上表面的微小结构完全被去除,结构更显光滑且呈六方最密堆积(HCP)方式排列,结构深度基本没有变化约为 500 nm[图 1(d)]。图 1(e)、(f)是钝化后黑硅表面和截面的 SEM 图,沉积 Al_2O_3 薄膜后,黑硅形貌依旧保持原来圆锥状结构, Al_2O_3 薄膜在黑硅表面实现了良好的阶梯覆盖,只是形貌更显圆润;由于 ALD 有着良好的保型性,结构深度没有很大变化,而结构间的间距因沉积 Al_2O_3 薄膜而有一定程度的缩小。

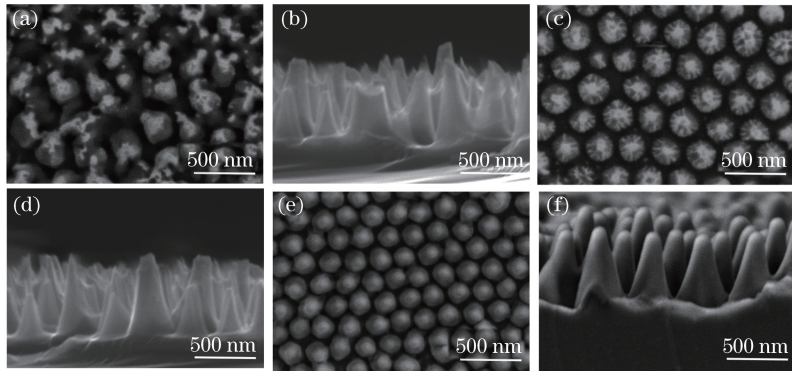


图 1 黑硅表面及截面 SEM 图。(a)(b) NaOH 溶液处理前;(c)(d) NaOH 溶液处理后;(e)(f) Al_2O_3 钝化后

Fig. 1 SEM images of surface and cross-section for black silicon. (a)(b) Before NaOH treatment;
(c)(d) after NaOH treatment; (e)(f) after Al_2O_3 passivation

3.2 碱溶液处理对黑硅表面反射率的影响

图 2 是样品经质量分数为 1% NaOH 溶液处理不同时间后的反射率曲线,由图 2(a)可知,随着碱处理时间的增加,反射率逐渐上升;400~1000 nm 波长范围内,平均反射率由 0 s 时的 8.11% 上升到 150 s 时的 17.82%,远小于用碱抛光过的硅片的反射率(35.19%)。碱处理后反射率的上升是由于硅片表面形貌的变化以及小结构被碱腐蚀所导致。碱处理并沉积 Al_2O_3 薄膜后样品的反射率曲线如图 2(b)所示。沉积 Al_2O_3 薄膜后,样品反射率明显下降,平均反射率由未钝化时的 8.11% [图 2(a)] 降到 5.31% [图 2(b)],展现出良好的减反效果。这是由于沉积 Al_2O_3 薄膜后,在空气与硅表面形成折射率渐变层,减少光的反射。碱

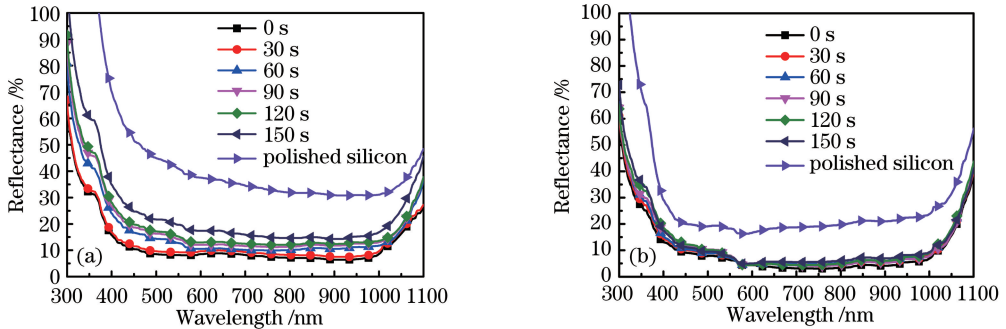


图 2 经 NaOH 溶液处理不同时间后黑硅的反射率。(a) 未沉积 Al_2O_3 薄膜;(b) 沉积 Al_2O_3 薄膜

Fig. 2 Reflectance of the black silicon after NaOH treatment with different time.

(a) Without Al_2O_3 film; (b) with Al_2O_3 film

处理时间为 0 s 时,样品钝化后平均反射率为 5.31%,处理 150 s 时的平均反射率为 7.56%,而抛光硅片的平均反射率为 19.96%。当碱处理时间低于 150 s 时,钝化后样品的平均反射率基本不随碱处理时间变化;在 580 nm 波长左右时,反射率曲线发生重合。

3.3 碱溶液前处理时间对钝化后黑硅少子寿命的影响

有效少子寿命 τ_{eff} 由样品体寿命 τ_{bulk} 、上表面有效寿命 τ_{tsurface} 和背表面有效寿命 τ_{bsurface} 共同决定,它们之间的关系为

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{1}{\tau_{\text{tsurface}}} + \frac{1}{\tau_{\text{bsurface}}} \quad (4)$$

由于体寿命远大于表面有效寿命,可假设体寿命为无穷大,计算出有效表面复合速率(SRV)为

$$S_{\text{eff}} \leq \frac{W}{2\tau_{\text{eff}}} \quad (5)$$

式中 S_{eff} 为有效表面复合速率, W 为样品厚度^[14]。

样品钝化并经 500 °C 快速热退火后少子寿命和 SRV 随碱溶液前处理时间变化如图 3 所示。随着碱处理时间的增加,少子寿命快速上升,SRV 急剧下降,主要原因是 RIE 会对硅片表面造成损伤,表面缺陷态密度增加,而低浓度的碱溶液能有效去除硅片表面损伤层,随着碱处理时间的增加,损伤层越来越薄直至完全去除。未经碱处理的样品经钝化后少子寿命只有 5.38 μs ,SRV 达到 1672 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$;当处理时间为 120 s 时,少子寿命达到最高为 27.42 μs ,SRV 降为 328 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$,说明此时损伤层基本去除干净;随着碱处理时间的继续增加,少子寿命轻微下降,产生原因可能是碱处理时间的进一步增加,黑硅结构变化所导致。

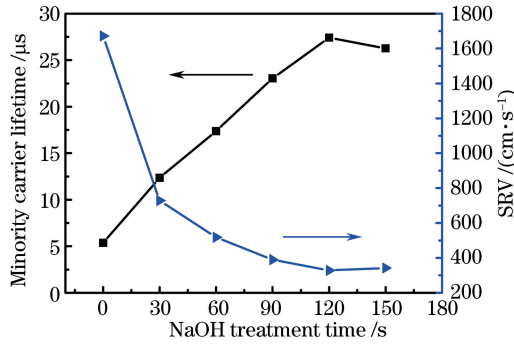


图 3 钝化且经 500 °C 快速退火后样品中少子寿命和 SRV 值随碱处理时间的曲线

Fig. 3 Curves of minority carrier lifetime and SRV values in passivated and 500 °C annealed samples versus alkali treatment time

3.4 退火温度对钝化后黑硅少子寿命的影响

样品经低浓度 NaOH 溶液处理 120 s 后少子寿命达到最高,选取该样品进一步研究钝化后其少子寿命和 SRV 随退火温度的变化,变化曲线如图 4 所示。由图 4 可见,少子寿命随退火温度升高先上升后下降,在

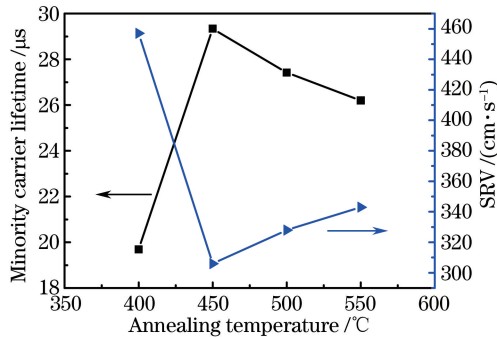


图 4 NaOH 溶液处理 120 s 并经 Al_2O_3 钝化样品中少子寿命和 SRV 值随退火温度的变化曲线

Fig. 4 Curves of minority carrier lifetime and SRV values versus annealing temperature for samples after NaOH treatment with 120 s and passivation with Al_2O_3 film

退火温度为 450 °C 时达到最大值为 29.34 μs , 随着退火温度的进一步升高, 少子寿命缓慢下降。主要原因是退火前, H 原子以一 OH 键形式存在于 Al_2O_3 介质层中, 随着退火温度的升高, 一 OH 键获得足够的能量断开, 从而 H 原子被激活, 穿过 SiO_2 -Si 界面层, 复合硅片表面的悬挂键, 减少了界面态密度, 增加了少子寿命。同时, 由于浓度梯度, 氧离子和硅离子发生互扩散, 两种离子的扩散率和扩散长度随温度的升高而增大, 在 SiO_2 -Si 界面处生成 SiO_x , 导致氧缺陷的增加从而加剧了表面复合, 少子寿命减小^[15]。SRV 值变化趋势与少子寿命变化趋势相反, 在 450 °C 时达到最低为 306 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

4 结 论

采用 SiO_2 纳米球掩模和 RIE 技术相结合的方法来制备黑硅, 用低浓度 NaOH 溶液去除黑硅表面损伤层, 同时对结构进行重构。发现随着碱处理时间的增加, 样品少子寿命增加, 并随退火温度的升高先上升后下降。当样品用 NaOH 溶液处理 120 s 后, 黑硅表面损伤层能完全去除干净, 平均反射率为 7.12%; 然后在 450 °C 进行快速热退火, 少子寿命达到最优值 29.34 μs , 在牺牲一定反射率的基础上, 能达到很好的钝化效果。结果表明, 低浓度 NaOH 溶液能有效去除干刻所带来的损伤; 而沉积一定厚度的 Al_2O_3 薄膜, 兼具表面钝化和减反射的双重作用, 对下一代高效多晶黑硅太阳能电池的研制有很好的指导作用。

5 致 谢

感谢江苏省光伏科学与技术协同创新中心对本工作的支持, 以及江苏高校优势学科建设工程资助项目。

参 考 文 献

- [1] Otto M, Algasinger M, Branz H, *et al.* Black silicon photovoltaics[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(2): 147-164.
- [2] Jaballah A B, Moumni B, Bessais B. Formation, rapid thermal oxidation and passivation of solar grade silicon nanowires for advanced photovoltaic applications[J]. *Solar Energy*, 2012, 86(6): 1955-1961.
- [3] De Wolfa S, Beaucarne G. Surface passivation properties of boron-doped plasma-enhanced chemical vapor deposited hydrogenated amorphous silicon films on p -type crystalline Si substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(2): 022104.
- [4] Yang H J, Ji K S, Choi J, *et al.* Annealing effect on surface passivation of a-Si:H/c-Si interface in terms of crystalline volume fraction[J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(3): S375-S378.
- [5] Ma Xinjian, Lin Tao. Effect of double-layer SiN_x film on mono-crystalline silicon solar cells and XPS characterization [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(6): 061608.
马新尖, 林 涛. 双层 SiN_x 膜对单晶硅太阳能电池性能的影响及 XPS 表征 [J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(6): 061608.
- [6] Wu Dawei, Jia Rui, Wu Deqi, *et al.* Al_2O_3 passivation for crystalline silicon solar cells [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2011, 48(8): 528-534.
吴大卫, 贾 锐, 武德起, 等. 氧化铝钝化在晶体硅太阳能电池中的应用 [J]. *微纳电子技术*, 2011, 48(8): 528-534.
- [7] Hezel R, Jaeger K. Low-temperature surface passivation of silicon for solar cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, 136(2): 518-523.
- [8] Hoex B, Heil S B S, Langereis E, *et al.* Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al_2O_3 [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(4): 042112.
- [9] Otto M, Krollb M, Käsebierb T, *et al.* Passivation of optically black silicon by atomic layer deposited Al_2O_3 [J]. *Energy Procedia*, 2013, 38: 862-865.
- [10] Wang W C, Lin C W, Chen H J, *et al.* Surface passivation of efficient nanotextured black silicon solar cells using thermal atomic layer deposition [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(19): 9752-9759.
- [11] Schäfer S, Gemmel C, Kajari-Schröder S, *et al.* Light trapping and surface passivation of micron-scaled macroporous blind holes [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2016, 6(2): 397-403.
- [12] Istratov A A, Weber E R. Electrical properties and recombination activity of copper, nickel and cobalt in silicon [J]. *Applied Physics A*, 1998, 66(2): 123-136.

- [13] Dingemans G, Kessels E. Status and prospects of Al_2O_3 -based surface passivation schemes for silicon solar cells[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2012, 30(4): 040802.
- [14] Li Xiang, Yan Zhonghui, Liu Yanghui, *et al.* n-type crystalline Si surface passivated by Al_2O_3 thin films synthesized by atomic layer deposition[J]. *Materials Review B*, 2013, 27(4): 40-43.
李 想, 颜钟惠, 刘阳辉, 等. 原子层沉积 Al_2O_3 薄膜钝化 n 型单晶硅表面的研究[J]. *材料导报 B*, 2013, 27(4): 40-43.
- [15] Cao Liping, Chen Zhandong, Wu Qiang, *et al.* Effect of annealing on transient photoluminescence properties of microstructured black silicon[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(5): 0530001.
曹丽萍, 陈战东, 吴 强, 等. 退火对微构造黑硅光致发光瞬态性质的影响[J]. *光学学报*, 2015, 35(5): 0530001.