

文章编号:1004-4213(2011)10-1505-4

单晶硅表面金字塔生长过程的实验研究

田嘉彤¹,冯仕猛¹,王坤霞¹,徐华天¹,刘峰²,黄建华²,杨树泉³,裴俊⁴

(1 上海交通大学 物理系,上海 200240)

(2 上海交通大学 林洋太阳能光伏研发中心,上海 201109)

(3 上海航天技术研究院,上海 200082)

(4 上海神舟新能源发展有限公司,上海 201112)

摘 要:在普通碱液中添加一种特殊的添加剂,在不同时间下对单晶硅表面进行刻蚀.用扫描电子显微镜观察样品表面形貌,结果显示:单晶硅片放入加入添加剂 2 mL 的刻蚀液中,经过 10 min 刻蚀后晶体表面零星出现大小不一的金字塔,并有大面积的平滑区;刻蚀 15 min 后金字塔大小趋向一致,平滑区面积缩小;刻蚀 20 min 硅片表面形成平均尺寸为 2~4 μm 金字塔绒面结构,并且均匀性好、覆盖率高;刻蚀 25 min 后,进入过腐蚀阶段,金字塔出现变大的现象.研究表明:与传统碱腐蚀相比,添加剂可以缩短单晶硅刻蚀时间,并获得较为理想的绒面结构,在工业上应用可以降低生产成本和生产时间,提高生产率.

关键词:单晶硅;微结构;绒面

中图分类号:O472+.1

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20114010.1505

0 引言

有效调节单晶硅表面微结构是半导体和晶体硅太阳能领域研究中的一个重点,原因是单晶硅表面金字塔微结构与晶体光电性能密切相关.而有效调节单晶硅表面结构的基本原理是有效调控不同晶面硅与酸碱的反应速度,但实验上操作起来比较困难,原因是硅与酸碱反应是一个相对复杂过程,不受人为控制.现阶段,单晶硅表面微结构的调控技术,是利用碱与硅异向腐蚀原理,即碱液对硅片(100)和(111)晶向的腐蚀速度不同,在单晶硅表面形成随机分布的金字塔微结构^[1-4].由于单纯的碱与硅的反应速度比较快,实验上很难调控金字塔的大小,因此工业上很少利用单纯的碱液刻蚀单晶硅.而半导体行业中常使用 TMAH 溶液,利用其高腐蚀速率、高质量的各向异性腐蚀特点来刻蚀单晶硅表面,使之能布满金字塔^[5-7],但同样很难对其反应过程进行有效调控,而且实验结果重复性差,同时 TMAH 溶液存在成本高、环境污染大等问题,因此,在一定程度上,TMAH 溶液的使用受到一定限制.

单晶硅表面最后的形态取决于表面金字塔在碱液中的形成过程.观察单晶硅表面在刻蚀的不同阶

段的形态,对于有效控制晶体硅表面微结构是非常有意义的,但要观察到晶体硅表面在刻蚀过程中不同阶段的形貌,首先要控制硅与碱液的腐蚀速度.当前国内外有许多研究小组在从事关于单晶硅表面碱溶液腐蚀的研究,采用 NaOH、KOH 或 K_2CO_3 等碱溶液,但需加入异丙醇或乙醇作为辅助剂,以获得较理想的表面结构.席珍强等^[8]使用 Na_3PO_4 , Nishimoto 等^[9]使用 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 混合液,也能获得布满金字塔的绒面.本文研究在普通的碱液中添加一种添加剂,研究在不同的刻蚀阶段单晶硅表面上形成的金字塔形貌,这对调控单晶硅表面绒面结构非常有意义的.

1 实验结果与讨论

实验选用大小为 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 、(100)晶面 p 型单晶硅片,厚约 200 μm ,电阻率为 $2 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$,少子寿命 1.65 μs .在绒面制作前先用 30% 的 NaOH 溶液去除表面机械损伤层及沾污,制绒的 NaOH 腐蚀液质量浓度为 0.96%,表面活性剂选用纯度为 99.6% 的无水乙醇,本课题组研发的溶液作为反应添加剂.实验选用水浴恒温加热锅控制反应温度,用 FEI SIRION 200/INCA OXFORD 扫描电子显微镜

基金项目:上海航天基金(No. GC072003)资助

第一作者:田嘉彤(1986-),硕士研究生,主要研究方向为单晶硅太阳能电池. Email: rhtjt@yahoo.cn

导师(通讯作者):冯仕猛(1964-),副教授,主要研究方向为太阳能电池. Email: smfeng@sjtu.edu.cn

收稿日期:2011-05-03;修回日期:2011-07-29

(Scanning Electron Microscope, SEM) 观测样品表面形貌, SPI-CELL TESTER 测试太阳能电池的性能参量。

1.1 单晶硅表面金字塔成核阶段

在普通碱液配方中 [NaOH (3.84 g) + C₂H₅OH (48 mL) + H₂O (408 mL)] 添加课题组研发的添加剂 2 mL, 实验温度控制在 (78~80) °C、腐蚀时间为 10 min, 获得单晶硅样品 SEM 见图 1(a)、(b), 其放大倍数分别是 3 000、1 000。从图 1(a) 中可以看出: 把单晶硅片放在普通碱液配方+特种添加剂的腐蚀液中, 经过 10 min 的腐蚀, 单晶硅表面存在大面积的平滑区, 但金字塔已经出现, 其中最大的金字塔尺寸为 10 μm, 最小的 1 μm。从图 1(b) 中可以看出, 在大面积上金字塔小岛分布较广泛、均匀^[11]。在单晶硅表面上, 成核阶段开始出现的这些金字塔决定了最后获得的表面绒面金字塔的形貌与分布。一般情况下, 成核阶段出现的小金字塔越多, 最后在晶硅表面上形成的金字塔尺寸小, 同时, 金字塔的尺寸也较均匀, 单位面积上金字塔也越多, 能形成良好的金字塔绒面的。所以, 要获得良好的金字塔绒面, 金字塔在成核初期的均匀分布是关键。

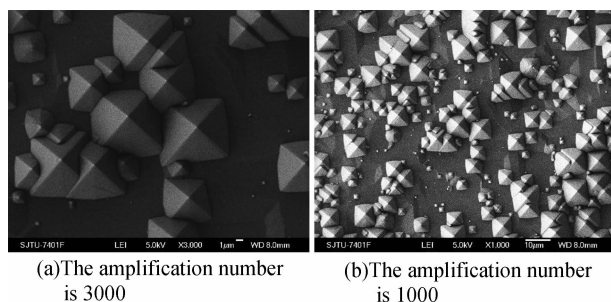


图 1 添加剂和普通碱液经过 10 min 刻蚀的单晶硅表面 SEM
Fig. 1 SEM figure of Si surface etched for 10 min
in the alkaline mixed with the additives

1.2 单晶硅表面金字塔生长阶段

在上述碱液中刻蚀时间 15 min, 获得单晶硅样品 SEM 见图 2(a)、(b), 其放大倍数分别是 3 000、1 000。从图 2(a) 中可以看出: 把单晶硅片放在普通碱液配方+特种添加剂中经过 15 min 的刻蚀, 表面

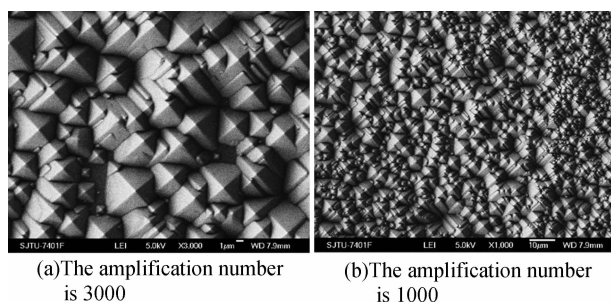


图 2 添加剂和普通碱液经过 15 min 刻蚀的单晶硅表面 SEM
Fig. 2 SEM figure of Si surface etched for 15 min
in the alkaline mixed with the additives

上几乎布满了金字塔, 但仍然有平滑区, 只是平滑区面积非常小。仔细研究发现, 经过一段时间的腐蚀, 与成核阶段相比, 表面金字塔尺寸开始变小、变均匀, 表面上金字塔尺寸相差不大, 最大的金字塔尺寸为 6 μm, 最小的 3 μm; 从图 2(b) 中可以看出, 经过 15 min 刻蚀后单晶硅表面金字塔形貌、大小和分布在这一阶段基本上达到稳定。

1.3 单晶硅表面金字塔形成阶段

在此刻蚀液中刻蚀 20 min, 获得单晶硅样品 SEM 见图 3(a)、(b), 其放大倍数分别是 3 000、500。从图 3(a) 中可以看出: 把单晶硅片放在普通碱液配方+特种添加剂后的腐蚀液中, 经过 20 min 的腐蚀, 单晶硅表面布满了金字塔, 且金字塔相比前两个阶段, 尺寸变得更小、更均匀, 最大的金字塔尺寸为 5 μm, 最小的 2~3 μm。仔细观察图 3(b) 后发现单晶硅表面不存在平滑面, 整个表面布满了金字塔。单晶硅表面上金字塔在此阶段继续被腐蚀, 最后形成大小相差小、分布均匀的金字塔绒面。这一阶段金字塔生长速度变慢, 而生长阶段余下的平滑区域会生产少量的小金字塔。和单纯用其它碱液刻蚀单晶硅表面相比^[12], 图 3(a)、(b) 显示的单晶硅金字塔分布比较均匀、尺寸趋向一致, 这种结构对于提高晶体硅光电转换效率是非常有利的。实验结果显示在普通的碱液中加入添加剂能在此阶段刻蚀出比较好的绒面结构, 金字塔形貌好, 绒面上金字塔覆盖率高, 这对提高太阳能电池的光电转换效率是非常有意义的。

研究发现^[13-14]: 单晶硅样品表面上的金字塔尺寸为 2~4 μm, 可以降低单晶硅表面反射率, 还能够减小金属与硅发射极之间的接触电阻, 使硅电池的填充因子得到明显提高, 有利于提高电池的光电转换效率。

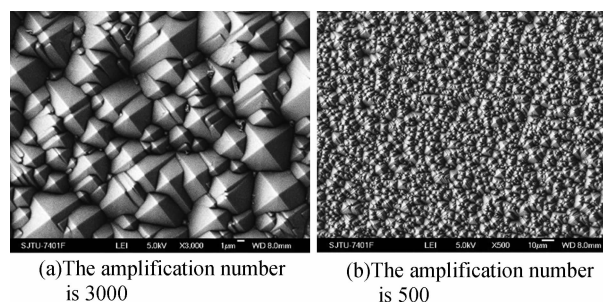


图 3 添加剂和普通碱液经过 20 min 刻蚀的单晶硅表面 SEM
Fig. 3 SEM figure of Si surface etched for 20 min
in the alkaline mixed with the additives

1.4 单晶硅表面金字塔过腐蚀阶段

单晶硅在刻蚀液中刻蚀 25 min, 获得样品 SEM 见图 4(a)、(b), 其放大倍数分别是 3 000、1 000。从图 4(a) 中可以看出: 经过 25 min 的腐蚀后单晶硅金

字塔反而开始变大,最大的金字塔尺寸达到 $8\ \mu\text{m}$,最小的 $3\ \mu\text{m}$. 单晶硅表面金字塔在此阶段开始长大,一些小金字塔逐步消失. 研究发现^[13-15],单晶硅上金字塔尺寸过大不利于提高光电转换效率,原因是大金字塔硅片少子寿命不高,因为金字塔塔尖和棱边会在制作电极时,产生交大的应力而形成缺陷,由于半导体中的少子寿命与位错的密度成反比,此外,大金字塔还可能导致硅发射极之间的接触电阻增大^[13],所以在单晶硅制绒过程中,腐蚀时间很重要,要避免刻蚀进入过腐蚀阶段.

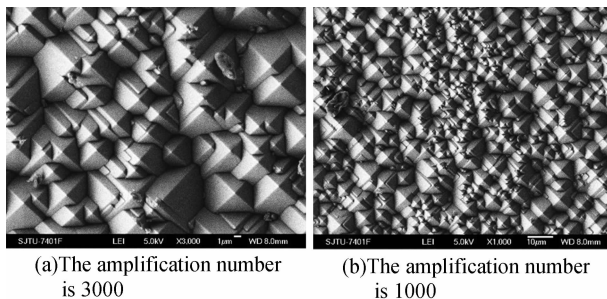


图4 添加剂和普通碱液经过 25 min 刻蚀的单晶硅表面 SEM
Fig. 4 SEM figure of Si surface etched for 25 min in the alkaline mixed with the additives

1.5 讨论

硅与碱液的反应式为



该反应的驱动力就是 Si-O 键的结合能大于 Si-Si 键结合能. 一般地,硅(111)面的腐蚀速率比(100)面慢得多. 硅(100)面与(111)面腐蚀速率之比为各项异性因子(Anisotropic Factors, AF). 当 $\text{AF} = 1$ 时,各晶面腐蚀速率相当,形成较平坦的表面. 若忽略逆反应,则其动力学方程式可表示为幂指数形式

$$r = k c_A^\alpha c_B^\beta \quad (2)$$

式中 c_A 、 c_B 分别为反应物 Si、 OH^- 的摩尔浓度, k 称为反应速度常量,各浓度项上的指数 α 、 β 等称为反应的分级数,它们分别表示反应物 Si、 OH^- 的浓度对反应速度影响的程度. 单晶硅(111)晶面每一个硅表面原子仅一个悬挂键,表面悬挂键密度小;而(100)每个硅原子有两个悬挂键,导致表面悬挂键密度大. 而碱液与硅的反应速度决定于其悬挂键的密度. 金字塔的形成是由于碱与硅表面在不同晶体面上反应速度不同产生的,在一定浓度的碱溶液中, OH^- 与硅的(100)面的反应速度要比(111)面的速度快几倍甚至十几倍,这正是金字塔结构形成的主要原因.

在反应初期,由于碱的浓度相对较大,以及初配溶液的各向异性因子低等因素,硅与碱反应的异向腐蚀特性还不明显,因此,在此阶段出现大面积的平滑区,随着反应的进行,碱溶液的浓度逐渐降低,异

向腐蚀特性也逐渐明显,开始零星地出现金字塔结构;反应继续进行,金字塔逐渐布满硅表面,平滑区面积越来越小;刻蚀 20 min,制绒基本完成;如果继续刻蚀,这时的碱溶液浓度相对较小,异向腐蚀特性逐渐降低,各晶向反应速度相差不大,一些微小的金字塔被腐蚀掉,整体上硅表面的金字塔尺寸又开始变大. 反应过程中加入添加剂,添加剂首先和硅表面接触,使硅表面的悬挂键被一定程度地钝化,但不同晶面上添加剂钝化效果不同,因此添加剂可以增加异向腐蚀特性,缩短制绒时间. 传统的碱腐蚀一般需要 30~40 min,而添加剂可以将制绒时间缩短到 20 min.

2 结论

实验结果表明:在普通的碱液中加入添加剂后,能有效控制硅与碱的反应速度,增加反应的异向腐蚀特性,将传统的制绒时间 30~40 min 缩短到 20 min,更好地控制硅表面制绒过程;整个制绒过程:首先是形成大面积的平滑区,之后零星出现岛状的金字塔;随着时间推移,平滑区面积逐渐缩小,金字塔逐渐布满这个硅表面;刻蚀 20 min,平滑区完全消失,表面上形成均匀分布,尺寸为 $2\sim4\ \mu\text{m}$ 的金字塔;在过腐蚀阶段,异向腐蚀特性降低,整体上金字塔开始变大,金字塔尺寸太大会增大硅表面反射率,且不利于太阳能电池后续工艺.

参考文献

- [1] KIM J, KIM Y. The enhancement of homogeneity in the textured structure of silicon crystal by using ultrasonic wave in the caustic etching process[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, **81**(2): 239-247.
- [2] VALLEJO B, GONZALEZ-MANAS M, MARTINEZ-LOPEZ J, et al. On the texturization of monocrystalline silicon with sodium carbonate solutions[J]. *Solar Energy*, 2007, **81**(5): 565-569.
- [3] XI Zhen-qiang, YANG De-ren, DAN Wu, et al. Investigation of texturization for monocrystalline silicon solar cells with different kinds of alkaline[J]. *Renewable Energy*, 2004, **29**(13): 2101-2107.
- [4] SINGH PK, KUMAR R, LAL M, et al. Effectiveness of anisotropic etching of silicon in aqueous alkaline solutions [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, **70**(1): 103-113.
- [5] SUNDARAM K B, VIJAYAKUMAR A, SUBRAMANIAN G, et al. Smooth etching of silicon using TMAH and isopropylalcohol for MEMS applications [J]. *Microelectronic Engineering*, 2005, **77**(3-4): 230-241.
- [6] YOU J, KIM D, HUH J, et al. Experiments on anisotropic etching of Si in TMAH[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, **66**(1-4): 37-44.
- [7] IENCINELLA D, CENTURIONI E, RIZZOLI R, et al. An optimized texturing process for silicon solar cell substrates using TMAH[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, **87**(1-4): 725-732.

- [8] XI Zhen-qiang, YANG De-ren, QUE Duan-lin, *et al.* Texturization of monocrystalline silicon with triadic sodium phosphate[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2003, **77**(3): 255-263.
- [9] NISHIMOTO Y, NAMBA K. Investigation of texturization for crystalline silicon solar cells with sodium carbonate solutions [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2000, **61**(4): 393-402.
- [10] ZENG Xiang-bin, SONG Zhi-cheng, SONG Pei-ke, *et al.* Monocrystalline silicon surface etching process for HIT solar Cells [J]. *Semiconductor Optoelectronic*, 2009, **30**(3): 392-395.
曾祥斌, 宋志成, 宋佩珂, 等. HIT 太阳能电池的单晶硅表面腐蚀工艺的研究[J]. *半导体光电*, 2009, **30**(3): 392-395.
- [11] 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.
李海玲, 赵雷, 刁宏伟, 等. 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.
- [12] DOU Yu-hua, ZHOU Yu-qin, ZHU Mei-fang, *et al.* Study on the texturization of Si by different kinds of alkaline for heterojunction solar cells[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008, **14**(4): 358-364.
豆玉华, 周玉琴, 朱美芳, 等. 不同碱液单晶硅表面织构的初步研究[J]. *电化学*, 2008, **14**(4): 358-364.
- [13] ZHOU Chun-lan, LI Xu-dong, WANG Wen-jing, *et al.* The effect of oxidation randomly textured up-pyramid on the silicon solar cell [J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, **60**(3): 038201.
周春兰, 励旭东, 王文静, 等. 氧化随机织构硅表面对单晶硅太阳能电池性能的影响研究[J]. *物理学报*, 2011, **60**(3): 038201.
- [14] HUA Xiao-she, ZHANG Yi-jie. The effect of texture unit shape on silicon surface on the absorption properties [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, **94**(2): 258-262.
- [15] KIM J, INNS D. Surface texturing of single-crystalline silicon solar cells using low density SiO₂ films as an anisotropic etch mask[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, **94**(12): 2091-2093.

Formation Process of Pyramids on Single Crystal Si Surface

TIAN Jia-tong¹, FENG Shi-meng¹, WANG Kun-xia¹, Xu Hua-tian¹,

YANG Shu-quan², LIU feng³, HUANG Jian-hua³, PEI Jun⁴

(1 *Physics Department, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

(2 *LinYang Solar Photovoltaic R&D Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201109, China*)

(3 *Shanghai Academy of Spaceflight Technology, Shanghai 200082, China*)

(4 *Shanghai Shenzhou New Energy Development Co., Ltd, Shanghai 201112, China*)

Abstract: The texturing process with alkaline solution added a new additive on single-crystal silicon surface was discussed. At different times, alkaline solution added a new additive was used to etch the Si wafers, and samples were scanned by scanning electron microscopy. The results show that there are a few different size pyramids and smooth regions in large-area on the Si surface after etching 10 min; after etching 15 min, the sizes of pyramids become uniform, and the areas of smooth regions will reduce; after etching 20 min, the etched surface is covered with the 2~4 μm of pyramids, and the distribution is more uniformly-densely; after etching 25 min, the sizes of pyramids increase again in the over-etching process. The experiments illustrate that the new additive can effectively reduce the texturing time, make an ideal textured structure, and be applied in industry.

Key words: Single crystal Si; Micro-structure; Textured structure