

文章编号:1004-4213(2011)02-0222-5

多晶硅表面酸腐蚀制备绒面研究

张发云¹,叶建雄²

(1 新余学院 太阳能科学与工程系,江西 新余 338004)

(2 南昌工程学院 机械与动力工程系,南昌 330099)

摘 要:采用各向同性腐蚀法制备多晶硅绒面,腐蚀液为 HF 和 HNO₃ 的混合溶液,缓和剂为 NaH₂PO₄·2H₂O 溶液.利用 SEM、AFM 和紫外分光光度计对硅片绒面进行检测和分析,初步探讨了酸腐蚀机理.结果表明:采用 NaH₂PO₄·2H₂O 溶液作为缓和剂,腐蚀后的硅片表面具有均匀的腐蚀坑,表面陷光效果较好,通过优化各种参量,反应速度可以控制在 2 μm/min 左右,适合工业生产的要求.在富 HF 时,硅片表面易形成尖锐边缘的腐蚀坑,出现或多或少的小孔,反射率最低可达 16.5%~17.5%;在富 HNO₃ 时,硅片表面易形成腐蚀坑较浅、尺寸偏大的气泡状绒面或光面,反射率较高.

关键词:多晶硅;酸腐蚀;绒面;反射率;形貌

中图分类号:TM914.4;TN305.2

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20114002.0222

0 引言

在太阳电池的生产工艺中,硅片表面绒面可以有效地降低太阳电池的表面反射率,它是影响太阳电池光电转换效率的重要因素之一.与单晶硅相比,多晶硅由于晶粒取向的多样性,采用碱溶液的各向异性腐蚀工艺无法得到均匀的绒面,也不能有效降低多晶硅的反射率.目前,在多晶硅表面的各种绒面制备方法中,各向同性腐蚀技术可以比较容易地整合到当前的太阳电池处理工序中,且成本相对较低,在大规模工业化生产中,各向同性腐蚀法是当今广泛应用的多晶硅太阳电池绒面技术.

近几年,多晶硅绒面的制备工艺已经成为国内外学者研究的热点^[1-3],Erik^[4]等人在 HF、HNO₃ 和等离子水为腐蚀液的基础上,采用磷酸(H₃PO₄)与硫酸(H₂SO₄)为缓和剂,获得绒面的反射率大约为 15%.Macdonald^[5]等人在 HF-HNO₃ 混合酸液中加入硫酸(H₂SO₄)和亚硝酸钠(NaNO₂),得到了多晶硅太阳电池在没有沉积减反射膜时的反射率为 9.8%;赵百川^[6]等人利用 HF、HNO₃ 和 CH₃COOH 混合溶液腐蚀的多晶硅片表面,反射率在 16%以下;郭志球^[7]等人在 HF 和 HNO₃ 混合溶液中进行腐蚀,采用 CH₃COOH 稀释溶液,获得了绒面分布均匀,反射率较低的多晶硅绒面.尽管国内

外学者对多晶硅绒面中不同缓和剂的酸腐体系做了大量研究工作,但将 NaH₂PO₄·2H₂O 溶液作为缓和剂加入到在 HF/HNO₃ 混合溶液中至今国内外未见相关报道.本文采用 NaH₂PO₄·2H₂O 溶液为缓和剂,在 HNO₃/HF 体系下,制备了陷光效果较好的多晶硅绒面,并对其腐蚀机理进行了初步的探讨.

1 实验

1.1 实验方法

实验所用的硅片为江西赛维 LDK 公司生产的硼掺杂 P 型多晶硅片,硅片面积为(3×3) cm²,电阻率为(0.5~3.0)Ω·cm,厚度为 220 μm 左右,硅片在 HF(40%wt)和 HNO₃(70%wt)混合溶液中进行腐蚀,为了控制反应速度,采用 NaH₂PO₄·2H₂O 溶液进行稀释.反应在室温下进行,反应结束后,硅片立即用去离子水冲洗,然后在碱液中清洗,再用去离子水冲洗,最后在 N₂ 气氛中烘干.采用扫描电镜和原子力显微镜分析硅片表面绒面形貌,利用紫外分光光度计检测其反射率.根据式(1),可以获得硅片单面的腐蚀速度

$$v = \frac{\Delta m}{2\rho \times s \times t} \quad (1)$$

式中,Δm 为硅片腐蚀前后质量差;ρ 为硅片的密度;

基金项目:2010 江西省教育厅科技项目(No. GJJ10647)和 2009 年江西省高校省级教改项目(No. JXJG-09-24-2)资助

第一作者:张发云(1967-),男,副教授,博士,主要研究方向为光伏材料的制备与数值模拟. Email: zfyabc@126.com

收稿日期:2010-09-29;修回日期:2010-11-05

s 为硅片的表面积; t 为反应时间.

1.2 实验方案和部分实验结果

实验中,通过调整 HF(40% wt)、HNO₃(70% wt)和 NaH₂PO₄·2H₂O 混合溶液的不同配方获得了多晶硅表面绒面的腐蚀速度和反射率.酸腐蚀实验方案(即正交实验法)和部分实验结果如表 1.

表 1 室温下多晶硅酸腐蚀实验(体积比)

Table 1 The acidic etching experiment of multicrystalline silicon at room temperature(volume ratio)

HNO ₃	HF	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	Etching rate/ (μm·min ⁻¹)	Reflectivity /(%)
1	1	0	109	32.0
1	3	5	3.5	16.2
1	9	10	0.7	17.3
6	1	5	1.25	37.6
6	3	10	0.7	29.3
6	9	0	76	22.0
12	1	10	0.75	38.2
12	3	0	5	33.0
12	9	5	51.5	29.1

通过优化上述实验结果,最佳的酸腐蚀混合液配方为 HF:HNO₃:NaH₂PO₄·2H₂O=9:1:7,在该工艺条件下,制备的硅片绒面腐蚀坑较为均匀,反射率为 17%左右.

2 分析和讨论

2.1 酸腐蚀混合溶液(HF/HNO₃/NaH₂PO₄·2H₂O)对硅片表面形貌的影响

实验表明,NaH₂PO₄·2H₂O 缓和剂的加入主要起到减小腐蚀速率,缓和反应的作用,对硅片绒面形貌的影响并不明显,因此,以下重点考虑 HF/HNO₃ 的对比对硅片形貌的影响.

2.1.1 富 HNO₃ 时酸腐蚀混合溶液对硅片表面形貌的影响

图 1 为富 HNO₃ 时硅片表面形貌的演变过程.从图中可以看出,初始硅片(未经酸腐蚀的)表面并不平整,有明显的切割层,切割层上布满了的裂缝和裂沟,这些缺陷会成为少数载流子的强复合中心,从而限制电池的光电转化效率和使用寿命,见图 1(a);将硅片放入富 HNO₃ 的酸混合溶液中进行腐蚀,当 HNO₃:HF<12:3(即 HNO₃:HF<4:1)时,初始硅片中的裂纹逐渐变宽,随着反应的进行,变宽的裂纹开始合并,硅片表面出现了气泡状绒面,但腐蚀凹坑较浅,且凹坑尺寸明显偏大,反射率偏高,其值为 33%,见图 1(b);当 HNO₃:HF>4:1 时,腐速率随着 HNO₃ 含量的增加而降低,此时限

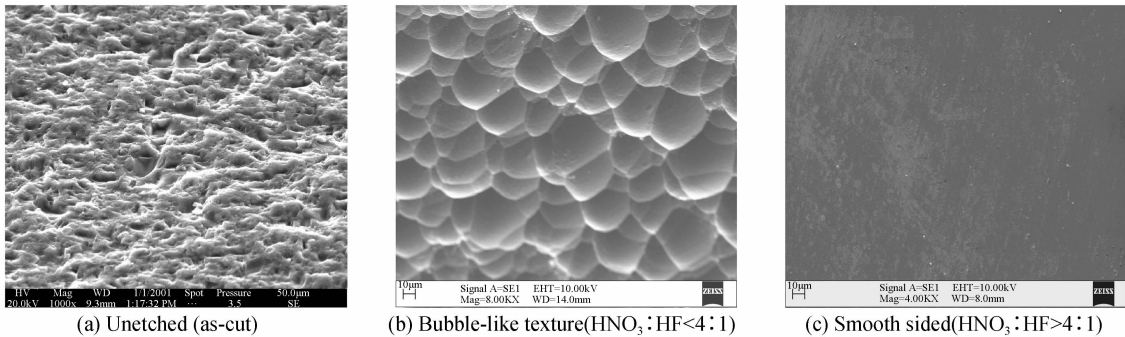


图 1 富 HNO₃ 时硅片表面形貌的演变过程
Fig. 1 The morphology evolution of silicon surface in HNO₃-rich etchants

制腐蚀速度的主要是氧化的过程, HF 含量成为 SiO₂ 溶解速率的瓶颈,从而制约了多晶硅的腐蚀.随着反应时间延长,硅片表面变得平整光滑,腐蚀坑表面基本呈镜面,腐蚀起化学抛光的效果,见

图 1(c).
2.1.2 富 HF 时酸腐蚀混合溶液对硅片表面形貌的影响

图 2 为富 HF 时硅片表面形貌的演变过程.从

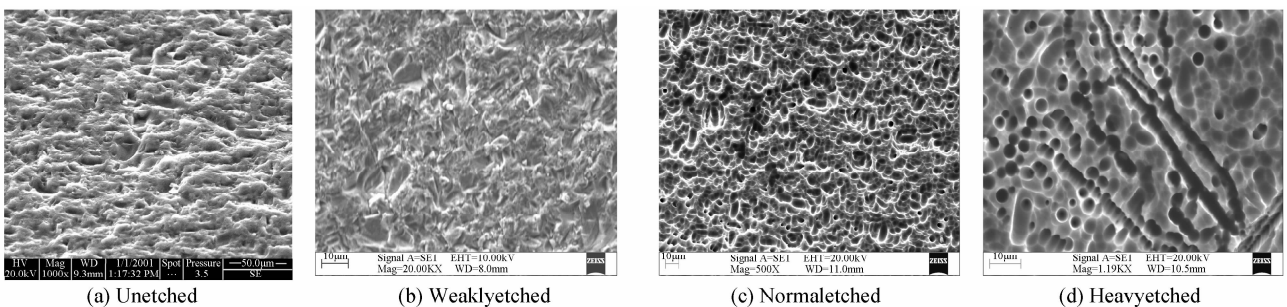


图 2 富 HF 时硅片表面形貌的演变过程
Fig. 2 The morphology evolution of silicon surface in HF-rich etchants

图中可以看出,在富 HF 时,初始硅片表面,见图 2(a)在酸腐蚀反应的初期,硅片表面分布少量微裂纹,局部出现了少量较浅的气泡状凹坑,但总体形貌基本类似于初始硅片的形貌,见图 2(b);随着腐蚀时间的延长,腐蚀深度不断增加,腐蚀坑形成尖锐的边缘,裂纹逐渐变宽,在晶界处出现少量小孔,硅片的表面得到了均匀性较好的绒面,此时绒面的反射率为 16.2%左右,见图 2(c);随着反应的不进行,硅片表面明显出现了腐蚀过度现象,晶界处出现了许多的小孔,甚至形成了“断裂带”,见图 2(d).

这种“断裂带”形成的机理如图 3. 绒面腐蚀初

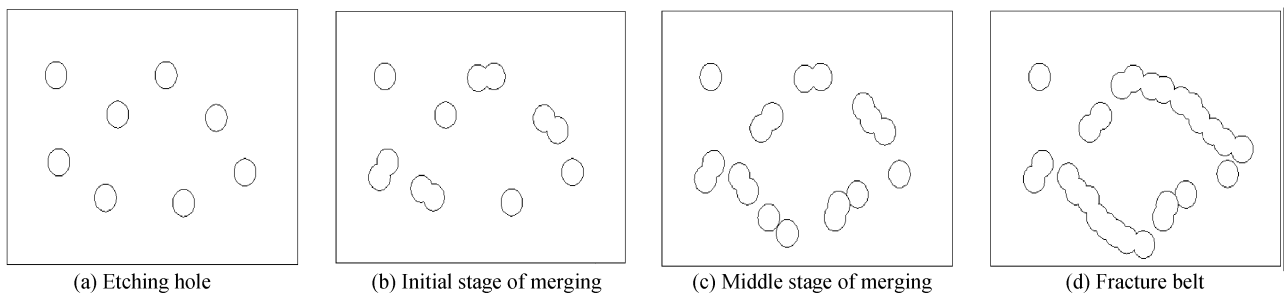


图 3 硅片表面“断裂带”的演变过程

Fig. 3 The evolution process of the crack belts of silicon surface

2.2 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液对腐蚀速度的影响

图 4 为腐蚀液 $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 9 : 1$ 的情况下, 缓和剂 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液对腐蚀速度的影响. 由图可知, 当酸腐蚀液中不含 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液时, 硅片的腐蚀速度较快, 大约为 $26 \mu\text{m}/\text{min}$, 反应较难控制, 且随着反应时间的延长, 腐蚀液温度急剧升高, 又进一步加剧了反应速度, 同时会产生红棕色刺激性 NO_2 气体, 硅片易被染色; 加入缓和剂 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 反应速度明显降低, 当 $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 9 : 1 : 1$ 时, 反应速度下降较快, 其值为 $19 \mu\text{m}/\text{min}$, 下降了 27%; 当 $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 9 : 1 : 3$ 时, 反应速度为 $6.5 \mu\text{m}/\text{min}$, 下降了 75%; 随着 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量的不断增加, 速度变化逐渐趋于平缓, 当 $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} =$

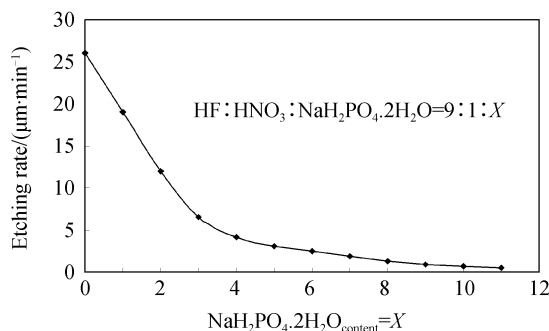


图 4 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液对腐蚀速度的影响

Fig. 4 Effect on etching rate with different additions of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution

期主要在晶界处形成的一些小孔(图 3a), 随着反应的继续, 沿晶界处小孔不断增多, 因为晶界本身是由一些不规则排列的原子构成, 属于一种不稳定结构, 在晶界处发生反应所需的激活能也较小, 因此晶界的腐蚀速度较快. 相邻较近的小孔相交合并形成更长些的孔(图 3(b), (c)), 伴随着反应的不深入, 晶界处的孔不断集聚、合并, 最终形成了“断裂带”(图 3(d)). 这些含有“断裂带”的硅片会变得更脆, 更易破裂, 而且在这些缺陷处极易形成复合中心, 减少有效载流子的数量, 降低制绒后对光的吸收效果, 所以应当尽量避免晶界被严重腐蚀的现象发生.

9 : 1 : 7 时, 反应速度大约保持在 $2 \mu\text{m}/\text{min}$ 左右, 此时 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量的波动对反应速度改变较小, 这种腐蚀液配方适合工业化生产要求, 可以保证每个批次硅片的腐蚀速度基本一致, 这对于产品质量的控制具有重要的意义.

2.3 结果测试

图 5 和图 6 分别为初始及酸腐蚀条件下多晶硅表面反射率曲线和多晶硅表面绒面的 SEM 和 AFM 形貌图. 由图可知, 不同硅片的表面形貌具有不同的反射率, 初始硅片(未腐蚀)的反射率为 35%, 经过酸腐蚀制绒后, 反射率开始减少, 裂纹变宽, 在富 HF 时, 硅片表面易形成尖锐边缘的腐蚀坑, HF 含量的越高, 腐蚀坑直径越小, 晶界处形成小孔, 当酸腐蚀溶液配方为 $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 9 : 1 : 7$ 时, 绒面小孔直径一般在 $\Phi 3 \sim \Phi 7 \mu\text{m}$ 之间, 深度一般为 $1 \mu\text{m}$ 左右, 多晶硅

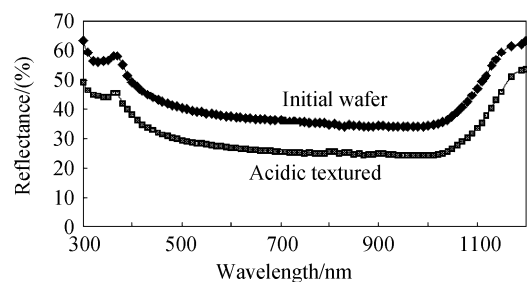


图 5 初始及酸腐蚀条件下多晶硅表面反射率曲线

Fig. 5 Reflectivity of multicrystalline silicon surface under initial or acidic etching condition

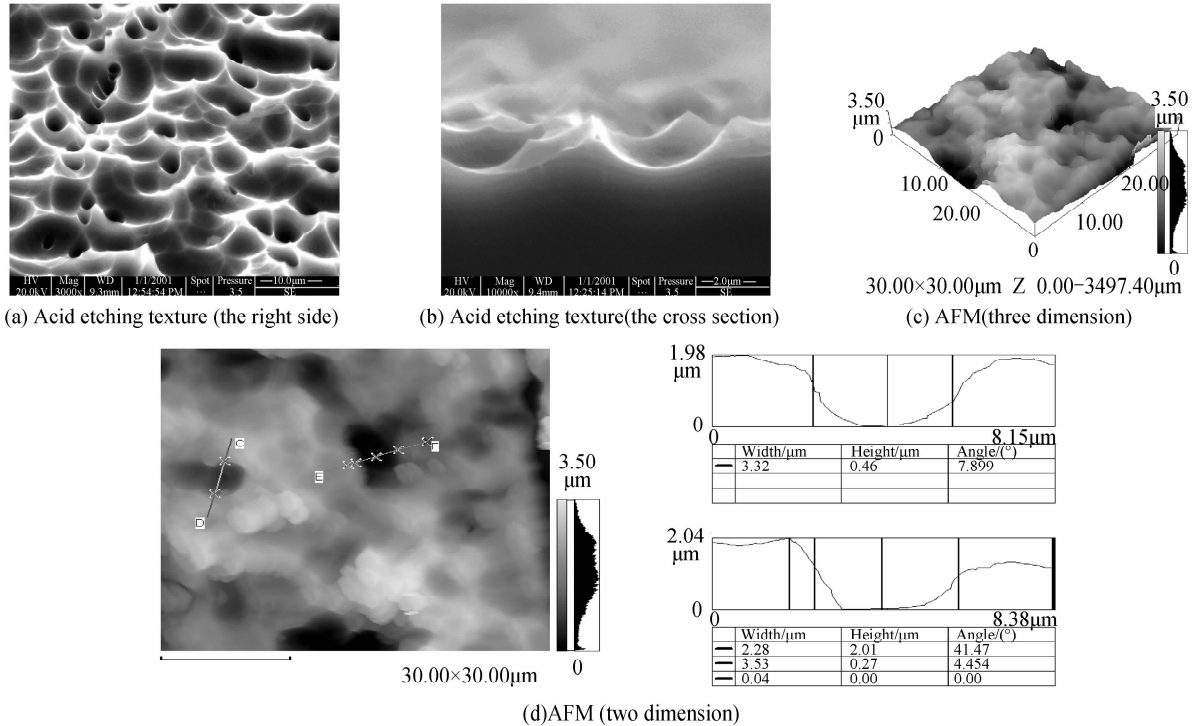


图6 酸腐蚀条件下多晶硅表面绒面的SEM和AFM形貌图

Fig. 6 SEM and AFM of texturing of the silicon surface under acidic etching condition

表面反射率为16.5%~17.5%左右。

3 酸腐蚀机理分析

实验中,酸腐蚀系统是由HF、 HNO_3 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液按一定比例混合而成,其中 HNO_3 是强氧化剂,在反应中提供反应所需的空穴, HF是络合剂,与反应的中间产物发生反应生成另一种络合物以促使反应进行, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液是缓和剂,主要起到减小腐蚀速率与缓和反应的作用。整个腐蚀反应过程为: HNO_3 与Si发生反应在硅片表面形成了一层 SiO_2 ,这层 SiO_2 在HF酸的作用下形成可溶性络合物 H_2SiF_6 。显然HF的作用在于促进阳极反应,使阳极反应产物 SiO_2 不断溶解,否则所生成的 SiO_2 就会阻碍腐蚀反应的进行。因此,在 HNO_3/HF 体系下,硅腐蚀是遵循“氧化→溶解”过程这个顺序进行的。在 HNO_3 浓度很高而HF浓度较低时,限制腐蚀速度的主要因素是氧化过程,所以电子密度、表面取向和晶体缺陷起着重要的作用。HF含量成为 SiO_2 溶解速率的瓶颈,制约了多晶硅的腐蚀。反之,在HF浓度很高而 HNO_3 浓度较低时, HNO_3 含量成为硅氧化的瓶颈,从而阻碍了多晶硅的腐蚀。

从反应动力学的角度来看^[8-9],酸腐蚀反应最先发生在反应激活能最低的位置(如晶界、位错等晶体缺陷处,或是表面损伤处),最初的腐蚀可视为点腐蚀,然后呈辐射状向各个方向推进。在富 HNO_3 的

HF/ HNO_3 体系下,当 $\text{HNO}_3:\text{HF}<4:1$ 时,初始硅片中的裂纹逐渐变宽,随着反应的进行,变宽的裂纹开始合并,则会形成完美的球面形腐蚀坑,但腐蚀凹坑较浅,且凹坑尺寸明显偏大;当 $\text{HNO}_3:\text{HF}>4:1$ 时,由于多晶硅的结晶学特性(如某些区域有位错、应变、杂质不均匀等),这些因素都会影响反应速率。另外,在腐蚀坑的边缘或尖角处,容易接触到酸混合液,其腐蚀速率应比硅片中心部分大,更易于被腐蚀掉,因此较快地再次被腐蚀,逐渐形成较为钝化的腐蚀坑边缘,最终得到的硅片平整光滑,表面形貌基本呈镜面,腐蚀起到了化学抛光的效果。在富HF的HF/ HNO_3 体系下,腐蚀速度受 HNO_3 的氧化能力影响很大,硅片边缘比中心部分腐蚀速率更慢,硅片表面易形成尖锐边缘的腐蚀坑,外形也变得凹凸不平, HF含量的越高,腐蚀坑直径越小,硅片表面会出现或多或少的小孔,甚至形成了“断裂带”。

4 结论

1)采用 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液作为缓和剂,在腐蚀液为 HNO_3/HF 体系下制备了多晶硅绒面,该绒面具有较好的表面陷光效果。适当控制 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液的含量,反应速度可以控制在 $2\mu\text{m}/\text{min}$ 左右,适合工业化生产要求。

2)实验中,在富 HNO_3 的HF/ HNO_3 体系下,当 $\text{HNO}_3:\text{HF}<4:1$ 时,硅片表面出现了气泡状绒面,但腐蚀凹坑较浅,且凹坑尺寸明显偏大,反射

率偏高;当 $\text{HNO}_3 : \text{HF} > 4 : 1$ 时,腐蚀坑表面基本呈镜面,腐蚀起到了化学抛光的效果.

3)在富 HF 的 HF/ HNO_3 体系下,硅片表面易形成尖锐边缘的腐蚀坑,硅片表面会出现或多或少的小孔,当酸腐蚀溶液配方为 $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 9 : 1 : 7$ 时,绒面小孔直径一般在 $\Phi 3 \sim \Phi 7 \mu\text{m}$ 之间,深度一般为 $1 \mu\text{m}$ 左右,其反射率可达 $16.5\% \sim 17.5\%$.

参考文献

- [1] GOETZBERGER A, HEBLING C, SCHOCK H W. Photovoltaic materials, history, status and outlook [J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, **40**(1): 41-46.
- [2] TSUJINO K, MATSUMURA M, NISHIMOTO Y. Texturization of multicrystalline silicon wafers for solar cells by chemical treatment using metallic catalyst [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, **90**(6): 100-110.
- [3] ZHANG Fa-yun, YE Jian-xiong. Research progress of acidic texturing technology for multicrystalline silicon solar cells[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2010, **34**(3): 307-309. 张发云,叶建雄.多晶硅太阳能电池酸腐蚀绒面技术研究进展[J].电源技术,2010,**34**(3):307-309.
- [4] 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. Orlando, Florida, USA: IEEE, 2005: 1039-1042.
- [5] MACDONALD D H, CUEVAS A, KERR M J, *et al.* Texturing industrial multicrystalline silicon solar cells [C]. Proceedings of ISES2001 Solar World Congress. Adelaide, South Australia: International Solar Energy Society, 2001: 1-7.
- [6] ZHAO Bai-chuan, MENG Fan-ying, CUI Rong-qiang, *et al.* Investigation of surface texture by chemical method on polysilicon solar cells [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2002, **23**(6): 759-762. 赵百川,孟凡英,崔容强,等.多晶硅太阳能电池表面化学织构工艺[J].太阳能学报,2002,**23**(6):759-762.
- [7] GUO Zhi-qiu, LIU Xi -yun, SHEN Hui, *et al.* Isotropic texturing of multicrystalline silicon[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2007, **25**(1): 68-70. 郭志球,柳锡运,沈辉,等.各向同性腐蚀法制备多晶硅绒面[J].材料科学与工程学报,2007,**25**(1):68-70.
- [8] STEINERT M, ACKER J, OSWALD S, *et al.* Study on the mechanism of silicon etching in HNO_3 -Rich HF/ HNO_3 Mixtures[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(5): 2133-2140.
- [9] KOLASINSKI K W. The mechanism of Si etching in fluoride solutions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, **5**(6): 1270-1278.

Texturing of Multicrystalline Silicon with Acidic Etching

ZHANG Fa-yun¹, YE Jian-xiong²

(1 Department of Solar Energy Science and Engineering, Xinyu University, Xinyu, Jiangxi 338004, China)

(2 Department of Mechanical and Power Engineering, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330099 China)

Abstract: Texturing of multicrystalline silicon were prepared by isotropic acidic etching. The mixtures contained hydrofluoric acid(HF) and nitric acid(HNO_3), with $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution added as diluents. Texturing of multicrystalline silicon were analyzed by SEM, AFM and ultraviolet spectrophotometer, and the mechanism of silicon etching was preliminary discussed. The results show that the surface of multicrystalline silicon being etched has uniform etched-pits and efficient light trapping with $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution added as diluents in HNO_3 /HF mixture. Optimized the conditions, etching rate can control about $2 \mu\text{m}/\text{min}$, and it meets requirement for industrial production. In HF-rich HF/ HNO_3 mixtures the surface of multicrystalline silicon easily form etched-pits with sharp edges, more or less small hole, and the lowest reflectance can reach $16.5\% \sim 17.5\%$. In HNO_3 -rich HF/ HNO_3 mixtures the surface of multicrystalline silicon form shallower etch pits, larger size bubble-like texture or polished Si wafers and the higher reflectance.

Key words: Multicrystalline silicon; Acidic etching; Texturing; reflectivity; Morphology