

doi: 10.3788/gzxb20124102.0236

表面钝化对多晶硅绒面形貌的影响

王坤霞¹, 冯仕猛¹, 徐华天¹, 单以洪¹, 田嘉彤¹, 黄建华², 杨树泉³, 黄璐⁴, 周利荣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 201109)

(4 上海神舟新能源发展有限公司, 上海 201112)

摘要:多晶硅表面制绒技术是太阳能光伏产业亟待突破的一个关键技术. 本文根据多晶硅强酸制绒的基本原理, 提出了表面活性剂钝化多晶硅表面以降低硅原子与酸反应速度从而改善多晶硅绒面形貌的方法. 实验研究了不同含量的添加剂对酸液刻蚀多晶硅绒面形貌的影响, 用扫描电镜观察对应的绒面结构, 用积分反射仪测量其绒面的表面反射率. 实验结果表明: 加入活性剂后酸液能使多晶硅表面陷阱坑分布更加均匀, 并且能有效消除产生漏电流的缺陷性深沟槽, 样品表面反射率比较低, 其表面反射率降低到 21.5%. 与传统酸液腐蚀的多晶硅绒面结构相比, 陷阱坑密度明显增加, 这种方法在多晶硅太阳能电池的生产中是有价值的.

关键词:多晶硅; 绒面技术; 陷光效应; 反射率

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)02-0236-4

0 引言

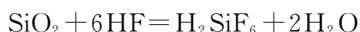
提高多晶硅太阳能电池转换效率, 行之有效的的方法之一是在硅表面刻蚀出 U 字型陷阱坑, 能吸收更多的光子, 这就是所谓的陷光效应. 目前存在很多对多晶硅表面进行修饰的方法, 其中化学方法在工艺上相对简单、容易实现工业化生产, 使其在光伏行业成为人们研究的重点^[1-4]. 随着光伏产业的发展, 多晶硅在光伏领域所占比例逐渐增加. 然而, 多晶硅晶粒取向多样性, 采用碱溶液刻蚀无法在多晶硅表面得到均匀的绒面结构, 使多晶硅产业发展受到一定的限制. 目前多晶硅表面的刻蚀技术通常采用酸刻蚀技术, 主要利用 HF/HNO₃/H₂O 溶液对多晶硅表面进行腐蚀, 使多晶硅表面密集分布陷阱坑^[5-8]. 但酸与硅反应的速度太快, 在制绒过程中很难对反应过程进行精确调控, 这样工艺参量稍有波动, 就会导致硅表面绒面结构发生大的变化, 从而影响多晶硅的表面陷阱坑陷光效应和光电转换效率. 更重要的是: 酸与硅的高反应速度导致表面出现许多长长的峡谷深沟槽. 这种沟槽在太阳能电池后期制作过程中很难被钝化, 原因是钝化过程中沉积原子很难达到深槽沟的底部和侧面; 而且导致栅电极和硅表面之间有裂纹, 从而产生较大的接触电阻和

漏电流. 为了改善酸刻蚀过程中速度过快带的一系列问题, 国内外学者对不同缓和剂的酸腐体系做了大量研究工作. 如在 HF、HNO₃ 和去离子水混合腐蚀液的基础上, 采用磷酸与硫酸为缓和剂刻蚀多晶硅表面^[9-10]; 郭志球^[11] 等利用 HF、HNO₃ 和 CH₃COOH 混合溶液对多晶硅片表面进行刻蚀. 但研究结果显示: 多晶硅陷进坑表面形貌不时有深沟槽的陷阱坑.

本文主要研究在普通的 HF/HNO₃/H₂O 体系中加入一种活性添加剂, 以改变酸溶液与硅的腐蚀特性, 增强硅表面腐蚀的可控性, 实现有效调控多晶硅表面陷阱坑分布密度和深度, 从而消除多晶硅表面深沟槽.

1 基本理论

传统的酸腐蚀液是由 HF、HNO₃ 和 H₂O 按一定比例混合而成, 硅在酸溶液中的反应分成两个基本过程: 氧化反应和溶解反应. 其中 HNO₃ 起到氧化剂作用, HF 作为络合剂, 与反应过程中的中间产物反应生成另一种络合物以促进反应进行. 整个化学反应方程为



基金项目: 上海航天基金 (No. GC072003) 资助

第一作者: 王坤霞 (1986—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为晶体硅片表面制绒. Email: wksxsherry@126.com

导师 (通讯作者): 冯仕猛 (1964—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为晶体硅表面微结构调节和晶体硅太阳能电池. Email: smfeng@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2011-08-04; **修回日期:** 2011-11-22

即 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 $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. 由于多晶硅的晶粒方向具有任意性, 极易造成结构不均匀. 化学反应首先从机械损伤处或者晶界处开始, 逐渐扩散, 最后形成深的腐蚀坑. 经典理论认为: 用酸溶液腐蚀硅片时, 氧化剂 HNO_3 使硅氧化为 SiO_2 , 硅表面被氧化后形成非常致密的 SiO_2 膜; 溶液中的络合剂 HF 能使 SiO_2 膜溶解, 生成的 $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ 络合物易溶于水. $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ 不断生成, 而离解出的 H^+ 浓度不断增加, 所以腐蚀速度亦随之增加. 实验发现腐蚀反应速度的大小直接影响腐蚀后的表面形貌. 研究还发现, 如果腐蚀液中 HNO_3 过多, 容易造成化学抛光效果, 不利于形成腐蚀坑. HF 过多, 也导致反应速度太快, 不容易形成众多的微腐蚀坑. 所以腐蚀速度太快, 则反应很难控制, 导致腐蚀效果不佳. 因此, 要有效调控硅表面结构, 首先要降低酸腐蚀速度. 化学反应中, 如使 H^+ 离子的浓度和硝酸氧化反应的速度都能得到有效控制, 必须控制表面硅原子与反应物的接触概率. 为了达到这一目的, 实验中要在一定程度上钝化多晶硅表面, 以降低硅原子反应速率. 为此, 本文提出钝化表面原子的方法.

众所周知, 多晶硅片表面悬挂键密度与背键结构有关, 则多晶硅片表面悬挂键密度与晶体取向有关. 图 1 是多晶硅表面原子悬挂键密度模型. 从图 1(a) 中可以看出, (111) 面悬挂键密度最小, 每一个硅表面原子仅一个悬挂键, 而 (100) 面悬挂键密度最大, 每个硅原子有两个悬挂键. 一般地, 表面活性剂液体和硅片间的相互吸引是色散力的作用, 这种色散力导致有悬挂键的地方容易吸收其它离子使悬挂键钝化. 悬挂键越多, 越有利于表面活性剂钝化. 因此, 表面活性剂的加入可以在一定程度上钝化表面的悬挂键, 使表面原子失去反应活性. 如图 1(b), 加入含活性剂后, 活性剂 (如图 1(b) 中灰色小球) 首先钝化有悬挂键的原子, 使悬挂键反应活性降低; 悬挂键密度越大的地方, 钝化效果越明显. 如 (100) 面的悬挂键密度比 (111) 面大一倍, 则 (100) 面的钝化

效果比 (111) 面好. 而钝化效果强的地方, 酸与硅的反应速度下降越多. 由此可以推出, 多晶硅结构缺陷处悬挂键密度很大, 活性剂的钝化效果越明显, 其表面反应速度就越小, 从而有利于控制多晶硅绒面陷进坑的形貌.

2 实验结果与讨论

实验中选用的 P 型多晶硅片面积为 $10 \times 10 \text{ cm}^2$, 厚度为 $180 \sim 200 \mu\text{m}$, 电阻率为 $0.5 \sim 1.5 \Omega \cdot \text{cm}$. 在刻蚀之前, 先去除多晶硅片表面污物. 然后把多晶硅片放入 25°C 的 HF/ HNO_3 溶液中反应. 刻蚀后得到的样品利用型号为 JSM-7401F 的场发射扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 分析其表面结构, 用上海致东光电科技有限公司提供的型号为 D8 (KD-D807-2) 的积分反射仪测量样品表面反射率.

图 2 显示了在 25°C 下在普通酸液 HF (40%, 50 mL) + HNO_3 (68%, 250 mL) + H_2O (100 mL) 腐蚀多晶硅 130 s 后得到的表面结构图. 从图 2(a) (放大倍数是 3 000) 中可看出, 多晶硅片表面均匀分布着开口为 $4 \sim 6 \mu\text{m}$, 长度为 $8 \sim 10 \mu\text{m}$ 的陷阱坑. 但这种陷阱坑开口大、深度较浅, 而且陷阱坑在硅表面的密度较低, 从而使得样品的反射率比较高, 表面测量反射率高. 图 2(b) 是放大倍数 500 倍的多晶硅表面 SEM 图. 从图 2 中可以看出, 表面存在深峡谷式的长腐蚀槽 (许多文献上称之为暗纹), 而这种暗沟能增大太阳能电池的漏电流, 降低短路电流, 最终导致转换效率降低. 关于这种深的峡谷状的陷进槽沟产生的原理, 实际上是由于酸与硅的反应速度太快在多晶硅晶界处产生的, 这在文献 [7] 中有详细的表述.

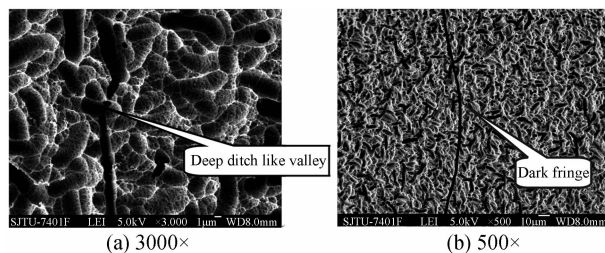


图 2 多晶硅在温度为 25°C 的 HF/ HNO_3 / H_2O 溶液中腐蚀 130 s 得到的表面结构

Fig. 2 SEM of mc-Si surface etched using HF/ HNO_3 / H_2O solution at 25°C for 130 s

根据第二部分的基本理论, 实验时在强酸腐蚀液中加入活性剂, 以改变酸的腐蚀特性. 图 3、图 4 和图 5 分别表示在普通的酸溶液中加入 1 mL、2 mL、3 mL 添加剂后腐蚀的多晶硅腐蚀表面结构图. 腐蚀过程中温度为 25°C , 反应时间为 130 s. 从图 3 (a) (放大倍数是 3 000) 可以看出, 酸腐蚀液中

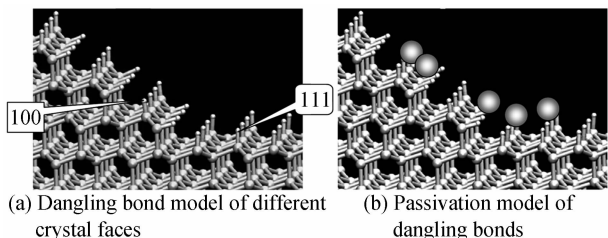


图 1 多晶硅表面悬挂键密度模型, 图中小球相当于参加反应的离子

Fig. 1 Reaction model of mc-Si surface textured in alkaline solution

加入1 mL的添加剂后,多晶硅表面形成了许多腐蚀坑.但从放大倍数为500倍的图3(b)中可以看出,仍然存在峡谷式沟槽的暗纹.利用积分球反射仪测得样品平均表面测量反射率为23.5%(见图6中曲线b).

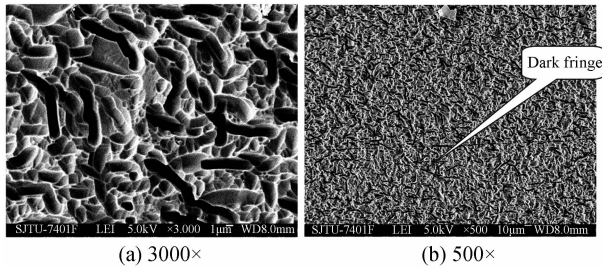


图3 多晶硅片在25℃的HF/HNO₃/H₂O+添加剂(1 mL)溶液中反应130 s后获得的不同晶面结构

Fig. 3 SEM of mc-Si surface etched in HF/HNO₃/H₂O solution containing 1ml of additives at 25℃ for 130 s

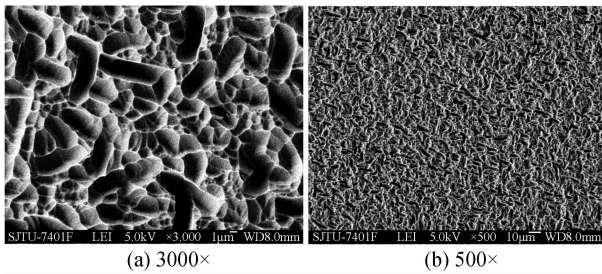


图4 多晶硅片在温度为25℃的HF/HNO₃/H₂O+添加剂(2 mL)溶液中反应130 s后获得的不同晶面的结构

Fig. 4 SEM of mc-Si surface etched using HF/HNO₃/H₂O solution containing 2ml of additives at 25℃ for 130 s

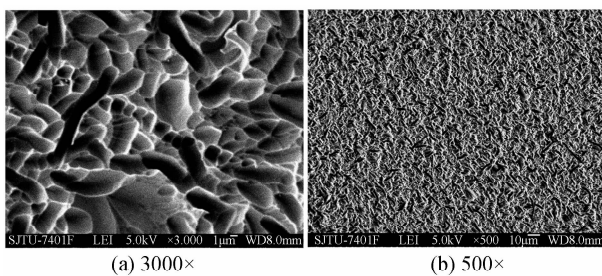


图5 多晶硅片在温度为25℃的HF/HNO₃/H₂O+添加剂(3 mL)溶液中反应130 s后获得的不同晶面的结构

Fig. 5 SEM of mc-Si surface etched using HF/HNO₃/H₂O solution containing 3 mL of additives at 25℃ for 130 s

图4是普通的酸溶液中加入2 mL添加剂后腐蚀的多晶硅表面结构图.从图4(a)(放大倍数是3 000)可以看出,多晶硅表面形成了许多如蚯蚓状的腐蚀坑,其开口为2~4 μm,长度为10 μm左右.图4(b)是放大倍数是500倍的绒面结构图,从中可以看出,腐蚀坑密度大而均匀,而且不存在长的峡谷式的深沟槽.这种微结构会使光在样品表面多次往返吸收,从而降低其表面反射率.利用积分球反射仪测得样品平均表面测量反射率为21.5%(见图6中曲线c).由于添加剂的表面活性比酸的表面活性大,在酸溶液中加入添加剂后,添加剂首先钝化掉多

晶硅表面损伤、晶界、位错等处悬挂键,降低该区域的悬挂键密度,进而降低其晶界、位错腐蚀速度,从而消除了晶界处产生峡谷式腐蚀槽沟的可能.而表面其它无缺陷区域由于钝化相对较小,酸在这些区域反应速度几乎没有变化,从而导致多晶表面密集分布着陷阱坑.从样品表面SEM图还可以看出,在普通酸液中添加2 mL的添加剂后多晶硅表面形成很多小陷阱坑结构,能获得比较低的表面反射率,而且陷阱坑边缘无尖锐的棱边.这种表面陷阱坑形貌不但有助于降低反射率,而且有助于提高晶体硅太阳能电池填充因子.陷阱坑边缘圆弧化后硅片少数寿命能够得到提高,这是因为尖锐的陷阱坑边缘容易产生缺陷,由于半导体中少数寿命与缺陷密度成反比,所以陷阱坑边缘变圆会增加其曲率半径降低缺陷密度,从而提高硅片少数寿命^[12];此外,陷阱坑边缘变圆还能够减小金属与硅发射极之间的接触电阻,提高硅电池填充因子.

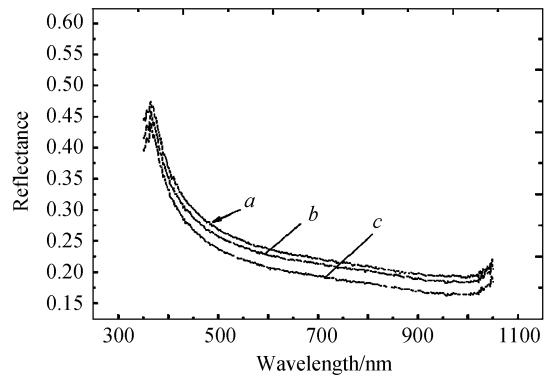


图6 在25℃条件下HF/HNO₃/H₂O加入不同量的添加剂后腐蚀的多晶硅表面反射谱:曲线a、b、c分别表示加入3 mL、1 mL、2 mL添加剂后酸刻蚀的绒面反射谱

Fig. 6 Reflectance spectrum of mc-Si etched by HF/HNO₃/H₂O solution at 25℃, here a, b, c corresponds to the reflectance spectrum of sample textured in the acid solution containing 3, 1, 2 mL of additives, respectively

图5是在普通酸溶液中加入3 mL添加剂腐蚀得到的表面结构图.由图5(a)(放大倍数是3000)可以看出,随着添加剂的增加,多晶硅表面的陷阱坑形貌发生改变,陷阱坑开口变大;图5(b)是放大500倍的SEM图,图中没有显示深沟槽的暗纹.但这样的结构不利于降低样品表面的反射率,实验测量平均反射率高达25.9%(见图6中曲线a).图5结果说明:添加剂的增多会增加钝化效果,导致硅表面反应速度太慢,反而不利于形成凹型陷阱坑.

图6是含不同量活性剂的酸液刻蚀的多晶硅表面反射率曲线图,三条曲线分别为:a表示含3 mL活性剂的酸溶液腐蚀的多晶硅反射率曲线;b表示含1 mL的酸腐蚀多晶硅表面反射率曲线;c表示含

2 mL 活性剂的酸溶液腐蚀的多晶硅反射率曲线,对比三条曲线可以看出,加了 2 mL 活性剂后酸刻蚀的多晶硅表面反射率最低,平均反射率降到 21.5%。

3 结论

本文研究了表面活性剂对酸液刻蚀的多晶硅表面形貌以及反射率的影响。研究发现:传统酸 HF/HNO₃/H₂O 刻蚀所得到的多晶硅表面呈现腐蚀坑大而且浅,表面反射率高;采用添加剂钝化多晶硅表面后,能适度降低硅原子与酸的腐蚀速度,使腐蚀液刻蚀多晶硅表面有密集分布的蚯蚓状陷阱坑。腐蚀坑分布均匀、深度较大,表面反射率比较低,实验测量反射率降低到 21.5%。实验研究表明:在酸液中加入添加剂,可以在多晶硅表面获得均匀分布的陷阱坑,还可以有效消除多晶硅表面长的峡谷式的缺陷性深沟槽。

参考文献

- [1] YOO J. Reactive ion etching (RIE) technique for application in crystalline silicon solar cells[J]. *Solar Energy*, 2010, **84**(4): 730-734.
- [2] 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[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2009, **159**: 295-298.
- [3] PARK J B, OH J S, GIL E, *et al.* Plasma texturing of multicrystalline silicon for solar cell using remote-type pin-to-plate dielectric barrier discharge[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, **42**(21): 1-7.
- [4] SCHULTZ O, EMANUEL G, GLUNZ W, *et al.* Texturing of multicrystalline silicon with acidic wet chemical etching and plasma etching[C]. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka Japan, 2003:1360-1366.
- [5] PANEK P, LIPIŃSKI M, DUTKIEWICZ J. Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, **40**(6): 1459-1463.
- [6] LIU Xin-ming. Polysilicon solar cell surface acid etching technology[C]. Papers of the 10th Conference on Chinese Photovoltaic Solar Energy: New Era of Photovoltaic Power Generation, 2008: 55-57.
刘新民. 多晶硅太阳能电池的酸腐绒面技术[C]. 第十届中国太阳能光伏会议论文集: 迎接光伏发电新时代, 2008: 55-57.
- [7] ZHANG Fa-yun, YE Jian-xiong. Texturing of multicrystalline Silicon with acidic etching [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(2): 222-226.
张发云, 叶建雄. 多晶硅表面酸腐蚀制备绒面研究[J]. 光子学报, 2011, **40**(2): 222-226.
- [8] SHAO Jun-gang, LIA Hua, HUANG Xiao-long. Influence of acidic solution on the texturization of multi-Silicon[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2010, **31**(12): 1563-1567.
邵俊刚, 廖华, 黄小龙. 酸腐蚀液对多晶硅表面织构的影响[J]. 太阳能学报, 2010, **31**(12): 1563-1567.
- [9] NISHIMOTO Y, ISHIHARA T, NAMBA K. Investigation of acidic texturization for multicrystalline silicon solar cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, **146**(2): 457-461.
- [10] MACDONALD D H, CUEVAS A, KERR M J, *et al.* Texturing industrial multicrystalline silicon solar cells[J]. *Solar Energy*, 2004, **76**(1-3): 277-283.
- [11] GUO Zhi-qiu, LIU Xi-yun, SHEN Hui, *et al.* Isotropic texturing of multicrystalline silicon[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2007, **25**(1): 95-98.
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): 95-98.
- [12] 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 Phys Sin.* 2011, **60**(3): 038201-1-038201-7.
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): 038201-1-038201-7.

Influence of Multi-crystalline Silicon Surfaces Passivation on Pit Topography of Textured Surface

WANG Kun-xia¹, FENG Shi-meng¹, XU Hua-tian¹, SHAN Yi-hong¹, TIAN Jia-tong¹, HUANG Jian-hua², YANG Shu-quan³, HUANG Lu⁴, ZHOU Li-rong⁴

(1 Department of Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

(2 Shanghai Jiaotong Lin Yang Solar Photovoltaic R & D Center, Shanghai 201109, China)

(3 Shanghai Academy of Spaceflight Technology, Shanghai 201109, China)

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

Abstract: The surface texturing of multi-crystalline silicon is a technology that needs to be broken through. For the improvement of pit-trap shape on mc-Si surface, a new method is presented that the passivation of Si surface is done to reduce the acid reaction velocity. A series of experiments are carried out in which mc-Si is textured in the acid solution containing different content of additives under the same technology parameters. Samples' structure is observed using scanning electron microscope, and the reflectance spectrum is measured by spectrophotometer. The SEM of experimental sample's surface illustrates that the textured surface is full of a lot of pit trap with the good light trapping effect. Moreover, the deep ditch like valley, which increases the leakage current of mc-Si solar cells and reduces the conversion efficiency, is not found in the surface. This method is valuable for the improvement of solar cell efficiency.

Key words: Multi-crystalline silicon; Surface etching; Topography; Reflectance