

doi:10.3788/gzxb20134206.0649

多晶硅片反应离子刻蚀制绒后扩散工艺的匹配性

豆维江¹, 秦应雄^{1,2}, 巨小宝¹, 李锴¹, 徐挺¹

(1 西安黄河光伏科技股份有限公司, 西安 710043)

(2 华中科技大学 光学与电子信息学院, 武汉 430074)

摘 要:研究了多晶硅片在反应离子刻蚀制绒后与扩散工艺的匹配性. 在相同的扩散工艺下, 反应离子刻蚀制绒后硅片的方块电阻值比酸制绒工艺硅片的方块电阻值高 3~11 Ω/\square , 而且其方块电阻不均匀度值约为普通酸制绒工艺硅片的方块电阻不均匀度值的 80%. 测试了反应离子刻蚀制绒后多晶硅太阳能电池的外量子效率, 其外量子效率在 340~1 000 nm 波段范围与酸制绒多晶硅太阳能电池相比提高了约 10%. 对反应离子刻蚀制绒电池的电性能进行了分析, 提出了与反应离子刻蚀制绒工艺匹配的高方阻扩散工艺. 通过优化调整扩散工艺气体中的小氮和干氧流量, 获得了在 80 Ω/\square 方块电阻下, 反应离子刻蚀制绒多晶硅电池的光电转换效率提升至 17.51%, 相对于酸制绒多晶硅电池的光电转换效率提高了 0.5%.

关键词:多晶硅片; 反应离子刻蚀制绒; 扩散; 方块电阻; 转换效率

中图分类号: TM 914

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2013)06-0649-5

Diffusion Processing and Its Matching Property of Multicrystalline Silicon Solar Cells Through Reactive Ion Etching Texturing

DOU Wei-jiang¹, QIN Ying-xiong^{1,2}, JU Xiao-bao¹, LI Kai¹, XU Ting¹

(1 Xi'an Hanghe Photovoltaic Technology Co., Ltd, Xi'an 710043, China)

(2 School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The matching property of multicrystalline silicon wafers through its reactive ion etching (RIE) texturing with diffusing process was studied. Under the same diffusion processing, the value of sheet resistance of multicrystalline silicon wafers through RIE texturing is 3 to 11 Ω/\square which is higher than that through acid texturing. Additionally, the unevenness of the sheet resistance through RIE texturing is close to 80% of that through acid texturing. For the band of 340~1 000 nm, the external quantum efficiency of the solar cells through RIE texturing is about 10% higher than that of multicrystalline silicon solar cells through acid texturing. The electrical performace of multicrystalline silicon solar cells through RIE texturing was analyzed, and the matched diffusing process with high sheet resistance was put forward. By optimizing adjustment diffusing process, under the condition of the sheet resistance of 80 Ω/\square , the efficiency of multicrystalline silicon solar cells through RIE texturing has been increased to 17.51%, and it was 0.5% higher than that of multicrystalline silicon solar cells through acid texturing cells.

Key words: Multicrystalline silicon wafers; Reactive ion etching texturing; Diffusion; Sheet resistance; Conversion efficiency

基金项目: 国家自然科学基金(No. 60808005)、中央高校科研业务(No. HUST2013TS048)和武汉市晨光计划(No. 2013070104010006)资助
第一作者: 豆维江(1983-), 男, 学士, 主要研究方向为高效晶体硅太阳能电池. Email: douweijiang1111@163.com
通讯作者: 秦应雄(1978-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为激光技术、太阳能光伏电池等. Email: qyx@hust.edu.cn
收稿日期: 2012-11-30; 录用日期: 2012-12-21

0 引言

提高太阳能电池的光电转换效率和降低生产成本一直是太阳能电池领域的研究热点^[1],提高多晶硅太阳能电池光电转换效率的一个重要方法就是提升电池对光能的吸收,从而提升电池的短路电流 I_{sc} . 多晶硅太阳能电池长久以来一直采用 HF/HNO₃ 的酸制绒工艺,该工艺简单,易于批量化生产,但制绒后硅片表面陷光性能差,普通酸制绒工艺仍然是提高多晶硅太阳能电池光电转换效率的一个重要障碍.

在高效太阳能电池技术领域,很多研究单位推出了反应离子刻蚀(Reactive Ion Etching, RIE)制绒工艺. 该工艺将清洗后的硅片置于含有 SF₆ 的氧化性混合气体中,采用高频电场下气体辉光放电产生的等离子体轰击的物理效应和活性 F 离子的化学刻蚀相结合来实现对硅片的加工,在硅片表面形成纳米级大小的金字塔,以此来增加光的吸收^[2-3]. 该技术具有表面反射率低、光吸收好,且反射率可控,通过对工艺时间和参量的调整可将反射率控制在 1%~20% 的范围,从而增加光吸收,提高多晶硅太阳能电池转换效率^[4].

2009 年 Jinsu Yoo 等人介绍了多晶硅太阳能电池制备过程中,采用掩膜纹理表面制作技术,通入 SF₆/O₂ 工艺气体,使用 RIE 制绒技术在 156 × 156 mm² 的多晶硅片制备了 0.43、1.01、1.56 μm 三种规格的绒面,实现了转换效率 16.1% 的高效多晶硅太阳能电池^[5]. 2011 年 Dae Young Kong 等人报道采用 RIE 技术配备金属网进行表面绒面的制备,在通入 SF₆/O₂ 等离子体和金属网掩蔽下,在 RIE 系统中制备了绒面大小为 1~2 μm 锥体的黑硅,表面反射率仅为 7%~10%^[6]. 韩国 Kwang Mook Park 在 2012 年提出了采用 SF₆/O₂/Cl₂ 混合气体,在无掩膜的条件下进行 RIE 技术进行随机的绒面制备,实现了多晶硅太阳能电池最高转换效率 16.82%^[7].

多晶硅片经过 RIE 工艺后,表面形成了纳米级的锥状形貌. 由于硅片表面微观形貌的改变,扩散后方块电阻及其均匀性会随之改变,从而影响到扩散工艺与后续工艺的匹配性. 本文将系统研究 RIE 制绒后多晶硅片的扩散工艺及其匹配性,通过研究 RIE 制绒后多晶硅片在管式扩散炉内方块电阻及不均匀度在不同工艺气体配比下的变化规律,分析原因及影响因素,探索提高电池光电转换效率的优化匹配工艺.

1 实验

实验采用 156 × 156 mm² 规格的多晶硅片,电阻率为 1~3 Ω·cm,厚度为(200±20) μm. 实验流程为:表面清洗及酸制绒、RIE 工艺、清洗、扩散、边缘刻蚀、去磷硅玻璃、正面 PECVD 镀膜、背电极印刷、烘干、背电场印刷、烘干、正面电极印刷、烧结、测试.

本实验的 RIE 制绒工艺由韩国的 DMS 公司协助进行. 该实验使用 DMS 公司的 RIE 实验设备,采用 SF₆/O₂/Ar 混合气体刻蚀酸制绒后的多晶硅片表面,形成纳米级的金字塔绒面. 图 1 为 RIE 工艺后多晶硅片表面扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)照片,硅片表面获得了大小为 0.2~0.25 μm 纳米级的金字塔.

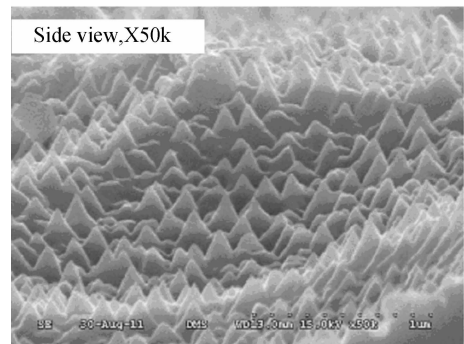


图 1 RIE 工艺后多晶硅片表面 SEM

Fig. 1 SEM photograph of multicrystalline silicon wafer surface after RIE texturing

扩散工艺是在软着陆系统 M5111-4W/UM 扩散炉中进行. 扩散工艺分三步:第一步采用恒定表面浓度扩散(主扩散),第二步采用恒定杂质浓度扩散(再分布),第三步为退火工艺. 本实验的扩散温度设定在 830 °C,主扩时间为 25 min,再分布时间为 10 min,退火时间为 25 min,通过改变小氮和干氧的流量,分析其对 RIE 制绒后多晶硅片方块电阻 R_{\square} 以及其均匀性的影响. 实验中增加了酸制绒后的多晶硅片作对比分析,实验的 RIE 制绒多晶硅片和酸制绒多晶硅片都是分 4 组,每组 5 片.

2 结果与讨论

2.1 方块电阻大小及不均匀度

表 1 给出四种扩散工艺在不同工艺气体流量配比下的方块电阻值. 测量的方块电阻值是同一种扩散工艺后,5 张硅片方块电阻值的平均值,其中每张多晶硅片的方块电阻测量左上、右上、中心、左下、右下 5 个点取平均值.

表 1 不同扩散工艺下的方块电阻平均值
Table 1 The average sheet resistance of different diffusion processes

Process	Main diffusion time/min	Small nitrogen flow/(mL·min ⁻¹)	Oxygen flow/(mL·min ⁻¹)	Average sheet resistance/(Ω/□)	
				RIE texturing	Acid texturing
1	25	3 000	1 600	60.3	57.2
2	25	1 400	1 600	70.5	62.8
3	25	3 000	700	65.7	60.5
3	25	1 400	700	81.2	70.3

从表 1 可以发现,在同一种扩散工艺下,RIE 制绒工艺后硅片的扩散方块电阻值比酸制绒工艺后硅片的扩散方块电阻值要高 3~11 Ω/□. 以上两种制绒工艺后多晶硅片的扩散方块电阻值都是随着小氮流量的减少而增大,随着干氧流量的减少也是增大.

扩散过程中,POCl₃ 热分解时生成 PCl₅ 和 P₂O₅. 在有外来 O₂ 存在的情况下,PCl₅ 化学反应方式为



因此在有氧气参与反应的过程中,PClO₃ 得到更加充分的反应产生了 P₂O₅. 产生的 P₂O₅ 与 Si 再进行反应生成了大量的活性磷原子对多晶硅片进行掺杂. 所以小氮携带的 POCl₃ 是活性磷原子的来源,干氧可以促进活性磷原子浓度的增加.

式(2)给出了方块电阻值与掺杂浓度的关系.

$$R_{\square} = 1/q\mu n N_D = \rho/d \quad (2)$$

当主扩温度和时间确定,扩散工艺气体中随着小氮流量的减少或者干氧流量的减少,扩散气氛中磷原子的浓度降低,施主杂质浓度 N_D 降低,造成扩散的 PN 结深 d 值也降低,扩散层电阻率 ρ 增大. 所以 RIE 制绒和酸制绒多晶硅片在扩散过程中,在减少扩散工艺气体小氮流量或干氧流量的情况下,方块电阻值均有所增大.

从表 1 可知,在相同的扩散条件下,RIE 制绒的多晶硅片方块电阻值均大于酸制绒多晶硅片的方块电阻值. 这主要是由于多晶硅片酸制绒表面腐蚀坑尺寸大小均在 5 μm 以上^[8],而 RIE 制绒工艺是在酸制绒腐蚀坑的表面再形成 0.2~0.25 μm 的金字塔,纳米级绒面金字塔的形成,不但增加了多晶硅片的比表面积,同时也提升了表面活性. 在扩散开始阶段,硅片表面会快速与工艺气体干氧反应形成较厚的 SiO₂ 薄膜,一定程度上阻挡了磷原子在硅片表面的扩散,降低了硅片表面磷原子的吸收,导致扩散层电阻率 ρ 增大,扩散的 PN 结深变浅, d 值也降低,因此在相同的扩散工艺下 RIE 制绒多晶硅片的

扩散方块电阻值比酸制绒硅片方块电阻值要大,平均方块电阻值要高出 3~11 Ω/□.

对于方块电阻不均匀度值的计算,采取每张硅片分别测量左上、右上、中心、左下、右下 5 个点的方块电阻值,使用式(3)计算得出

$$E = \frac{R_{\square\max} - R_{\square\min}}{R_{\square\max} + R_{\square\min}} \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中 $R_{\square\max}$ 表示测量一张多晶硅片内 5 个方块电阻数据中的最大值, $R_{\square\min}$ 表示其中的最小值.

图 2 为在四种不同扩散工艺后,RIE 制绒多晶硅片和普通酸制绒多晶硅片的方块电阻不均匀度值. 从图 2 可知,4 种不同扩散工艺中方块电阻不均匀度值从炉尾到炉口均为递增关系,且 RIE 制绒后多晶硅片的方块电阻不均匀度值从炉尾到炉口递增的幅度远小于酸制绒的多晶硅片方块电阻不均匀度值.

从图 2 可知,4 种不同扩散工艺中方块电阻不均匀度值从炉尾到炉口均为递增关系,且 RIE 制绒后多晶硅片的方块电阻不均匀度值从炉尾到炉口递增的幅度远远小于酸制绒的多晶硅片方块电阻不均匀度值.

从图 2(a)和(c)可以看出,当小氮流量为 3 000 mL/min 时,干氧流量分别为 1 600 mL/min 和 700 mL/min,RIE 制绒和酸制绒的多晶硅片的方块电阻在炉尾、炉中、炉口的不均匀度值差别较小,方块电阻的均匀性较好,而且随着干氧流量的降低,RIE 制绒和酸制绒的多晶硅片的方块电阻的不均匀性略有提高. 当小氮流量为 1 400 mL/min 时,干氧流量分别为 1 600 mL/min 和 700 mL/min,RIE 制绒和酸制绒的多晶硅片的方块电阻在炉尾、炉中、炉口的不均匀度值差别较大,方块电阻的均匀性较差,同样随着干氧流量的降低,RIE 制绒和酸制绒的多晶硅片的方块电阻的不均匀性略有提高,如图 2(b)和(d). 这主要是因为扩散过程中小氮流量的较大时,使扩散炉管内各部位磷原子较多,浓度分布比较均匀,多晶硅片表面掺杂浓度和深度一致性比较好,因此方块电阻的不均匀度值较低. 扩散工艺气体是从炉尾通向炉口的,干氧流量的增大加速了与小氮携带的 PClO₃ 的反应,生成的 P₂O₅ 不容易分散于扩散炉管内的各个部位,使大量的该物质在炉尾和硅片进行反应,造成了扩散炉管内小氮气流无法携带足够浓度的 PClO₃ 气体到达炉口,在扩散炉内从炉尾至炉口磷源气体的浓度和分散的均匀性依次减弱,因此扩散后从炉口至炉尾多晶硅片方块电阻值依次增大,同时方块电阻不均匀度值也增大,造成了方阻的不均匀性变差.

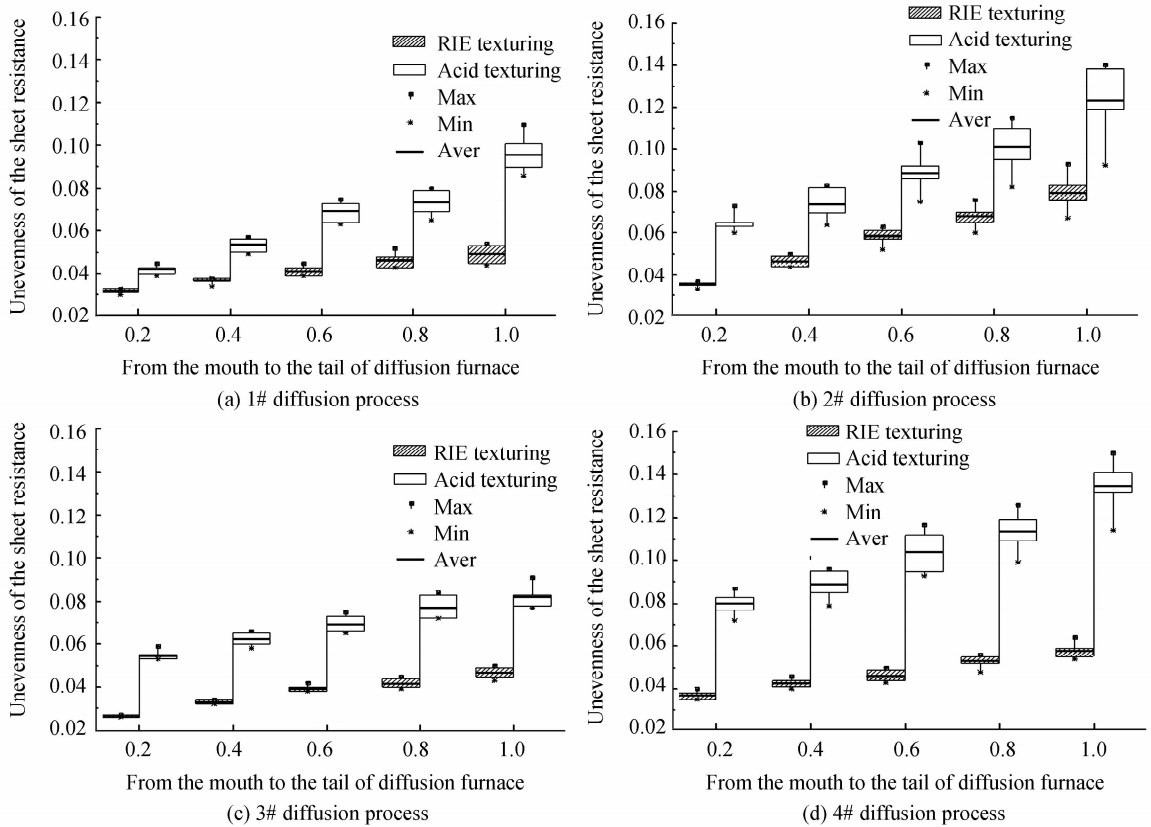


图 2 四种不同扩散工艺的方块电阻不均匀度值
Fig. 2 The Sheet resistance uniformity of four different diffusion processes

由于 RIE 制绒的多晶硅片表面形成了致密、均匀的金字塔绒面,使得硅片表面状况一致性提高,在相同扩散工艺下,该工艺的多晶硅片扩散后方块电阻不均匀度值小于酸制绒的多晶硅片,因此 RIE 制绒工艺使得多晶硅片扩散的方阻在片内的均匀性提高。

2.2 外量子效率测试比较

图 3 是 PV measurements(型号 QEX7)仪器上测试的酸制绒后和 RIE 制绒后的多晶硅太阳能电池的外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE). 在 340~1 000 nm 波段, RIE 制绒的电池外量子效率明显高于酸制绒的电池片。

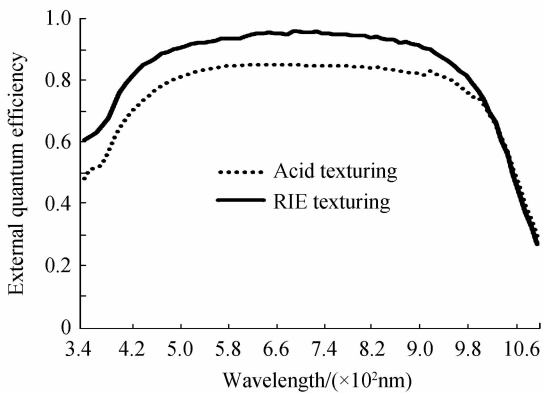


图 3 RIE 制绒和酸制绒多晶硅电池的 EQE 测试比较
Fig. 3 Comparison of EQE in multicrystalline silicon cells in cases of RIE texturing and acid texturing

RIE 制绒多晶硅片的表面平均反射率为 12~15%,而酸制绒的多晶硅片表面平均反射率为 25%以上. 因此 RIE 制绒电池能够有效地吸收更多的光子,其外量子效率明显优于酸制绒电池. 由于 RIE 工艺形成的纳米级绒面对短波有非常好的陷光性,因此在 340~380 nm 波段 RIE 制绒电池测试的外量子效率高于酸制绒电池 15%以上. 在 1 000 nm 以后的长波段, RIE 制绒和酸制绒多晶硅片两者对长波段光表面反射率基本一致,因此 EQE 也基本相同^[9].

2.3 电性能数据比较

表 2 是在不同扩散工艺条件下, RIE 制绒和酸制绒多晶硅太阳能电池的各项电性能数据的比较分析. 在相同的扩散工艺下, RIE 制绒后多晶硅电池在短路电流上大大高于酸制绒的多晶硅电池, RIE 制绒后的电池开路电压也明显优于酸制绒后的电池,而且随着方块电阻的增大,开路电压也呈上升趋势. 这主要由于 RIE 制绒降低了多晶硅电池的表面反射率,大大提升了电池对太阳光的吸收率,从而提高了短路电流. RIE 制绒后多晶硅的方块电阻比酸制绒多晶硅的要大,体现在 PN 结变浅,扩散后硅片表面的“死层”变薄,使得少数复合率在硅片表面的降低,因此增加了电池对光谱短波的吸收,从而提升了电池的开路电压 U_{oc} ^[10].

表 2 多晶 RIE 制绒和酸制绒太阳能电池不同方块电阻下电性能参量比较

Table 2 Comparison of electrical properties in multicrystalline silicon cells in cases of RIE texturing and acid texturing with different sheet resistance

Sheet resistance(Ω/\square)	Species	$\eta/(\%)$	U_{oc}/V	I_{sc}/A	FF/ $(\%)$
60.3	RIE texturing	16.93	0.617	8.64	77
57.2	Acid texturing	16.26	0.615	8.23	78.3
70.5	RIE texturing	17.38	0.621	8.73	78
62.8	Acid texturing	16.84	0.619	8.43	78.5
65.7	RIE texturing	17.21	0.620	8.66	78.2
60.5	Acid texturing	16.73	0.618	8.39	78.5
81.2	RIE texturing	17.51	0.623	8.71	78.5
70.3	Acid texturing	16.96	0.621	8.42	78.79

3 结论

本文通过改变管式扩散炉内扩散工艺气体中小氮和干氧的流量,系统研究了多晶硅片在 RIE 制绒后与扩散工艺的匹配性,测试了 RIE 制绒后硅片的方块电阻值和方块电阻不均匀度值,分析了原因和影响因素,测试 RIE 制绒后多晶硅太阳能电池的外量子效率,提出与 RIE 制绒工艺匹配的高方阻扩散工艺,获得了在 $80 \Omega/\square$ 方块电阻下,RIE 制绒多晶硅电池的光电转换效率提升至 17.51% ,相对于酸制绒多晶硅电池的光电转换效率提高了 0.5% 。

致谢 感谢韩国 DMS 公司为论文研究提供的协助。

参考文献

[1] LÜ Xiao-qian, MENG Fan-ying. Investigation of novel texturing treatment on multi-crystalline silicon solar cells[J].

Journal of Optoelectronics Laser, 2010, **21**(3): 400-402.

吕肖前, 孟凡英. 多晶 Si 太阳能电池新型制绒工艺研究[J]. 光子. 激光, 2010, **21**(3): 400-402.

- [2] CHEUNG N W. Plasma immersion ion implantation for semiconductor processing [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1996, **46**(2-3): 132-139.
- [3] XIA Yang, LIU Bang-wu, LIU Jie, et al. A novel method to produce black silicon for solar cells[J]. *Solar Energy*, 2011, **85**(7): 1574 - 1578.
- [4] 陈亮, 金浩, 盛剑. RIE 制绒在多晶高效太阳能电池中的应用分析. 第十一届中国光伏大会暨展览会会议论文集: 第一部分, 晶硅材料、晶硅太阳能电池[C]. 南京: 东南大学出版社, 2010: 202-205.
- [5] YOO J S, YU G J, YI J. Large-area multicrystalline silicon solarcell fabrication using reactive ion etching (RIE) [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(1): 2-6.
- [6] KONG D Y, CHO C S, JO J H, et al. Surface texturing for crystalline silicon solar cell using RIE equipped with metal-mesh[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, **328-330**: 747-750.
- [7] PARK K W. RIE texturing for mc-Si solar cell in $SF_6/O_2/Cl_2$ gas mixtures[DB/OL]. SouthKyoto. (2012-7-4~6) [2012-10-12]. <http://ieeexplore.ieee.org/xpl/login.jsp?tp=&arnumber=6294900&url=http%3A%2F%2Fieeexplore.ieee.org%2Fstamp%2Fstamp.js>.
- [8] CHENGA Y T, HOA J J, TSAIB S Y, et al. Efficiency improved by acid texturization for multi-crystalline silicon solar cells[J]. *Solar Energy*, 2011, **85**(1): 87-94.
- [9] YUAN H C, YOST V E, PAGE M R, et al. Efficient black silicon solar cell with a density-graded nanoporous surface: optical properties, performance limitations, and design rules[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**(12): 123501-123503.
- [10] HU Wei-min, HONG Huan, ZHOU Bing. Approach to alleviate the "dead layer" of $n+/p$ silicon solar cells[J]. *Journal of Tongji University*, 1995, **23**(1): 65-68. 胡伟民, 洪垣, 周斌. $n+/p$ 常规太阳能电池表面“死层”的减少方法[J]. 同济大学学报, 1995, **23**(1): 65-68.