

doi:10.3788/gzxb20144311.1116006

# 金刚石线锯切割多晶硅片的气相制绒研究

刘小梅,陈文浩,李妙,周浪

(南昌大学 太阳能光伏研究院,南昌 330031)

**摘要:**采用气相制绒方法对金刚石切割多晶硅片进行表面制绒。2 g 硅加到 HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (400 mL, 体积比为 6:3:1) 的酸混合溶液中在室温下反应产生气相,利用气相对金刚石切割多晶硅片表面进行制绒研究。制绒 4 min 时,硅片表面的切割纹被完全去除、大坑套小坑的蜂窝状蚀坑密布硅片表面,减反效果显著,反射率低至 19.51%。气相制绒后的金刚石切割多晶硅片表面的微观粗糙度比传统酸混合溶液制绒后的高约 20%。

**关键词:**切割纹;反射率;气相制绒;多晶硅;金刚石线锯切割

中图分类号:TM914.4;TN305.2

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2014)11-1116006-4

## Vapor Etching Method for Diamond Wire Sawn Multicrystalline Silicon Wafers

LIU Xiao-mei, CHEN Wen-hao, LI Miao, ZHOU Lang

(School of Photovoltaics, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** Vapor etching was used to etch diamond wire sawn multicrystalline silicon wafers. The vapor was produced from 2 g silicon wafer adding into HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O acid mixture solution (400 mL, in the volume ratio of 6:3:1) to reaction at room temperature. Diamond wire sawn multicrystalline silicon wafers were etched in vapor. Etching for 4 min, saw marks can be removed and honeycomb etched pits were densely covered with silicon wafer surface. The reflectivity of silicon wafer decreases remarkably by using the vapor etching methods. The reflectivity of the silicon wafers by vapor etching is low to 19.51%. The micro-roughness of diamond wire sawn multicrystalline silicon wafers etched with vapor method is actually about 20% higher than that of etching with traditional acid mixture solution method.

**Key words:** Saw marks; Reflectivity; Vapor etching; Multicrystalline silicon; Diamond wire saw

**OCIS Codes:** 160.0160; 160.2100

## 0 引言

金刚石线锯切割(Diamond Wine Sawn, DWS)技术<sup>[1-3]</sup>具有切割效率高、切割准确度高、污染少、表面损伤层薄、切割硅屑易回收等优点。近些年,金刚石线锯切割技术逐步取代传统的砂浆切割技术,尤其是单晶硅棒的切割。但对于多晶硅片,金刚石线锯切割技术的产业化应用尚有两个障碍:一是多晶硅片相对难切,较易断线<sup>[4]</sup>,可通过适当减慢切割速率(但仍比砂浆切割快)较好地解决;二是金刚石切割的多晶硅片难于沿用现行酸刻蚀方法实现理想制绒,硅片表面切割纹难以

消除,反射率高。A. Bidiville<sup>[1]</sup>等通过喇曼谱测量发现金刚石线锯切割硅片表面有一层耐酸蚀的非晶硅薄膜层。B. Meinel<sup>[5]</sup>等发现硅片在切割过程中形成的初始结构与缺陷对硅片在酸混合溶液中制绒形成的绒面形貌有明显的决定作用。缺陷处是优先发生制绒反应的位置,初始的微观结构与缺陷分布决定制绒后的最终形貌。金刚石切割多晶硅片表面缺陷沿切割纹成条带分布,存在各向异性的特点并主要分布于切割纹的凹处,切割过程塑性变形形成难以刻蚀的非晶硅薄层分布于切割纹凸起处,这样的结构分布导致传统的酸混合溶液制绒不能去除切割纹,绒面不均匀,得不到符合

基金项目:江西省光伏科技重大专项计划课题(No. 2009AZD10301)资助

第一作者:刘小梅(1982—),女,博士,主要研究方向为太阳能光伏材料,多晶硅片表面制绒。Email:l0314@163.com

导师(通讯作者):周浪(1962—),男,教授,博士,主要研究方向为太阳能光伏材料及太阳能光伏器件。Email:lzhou@ncu.edu.cn

收稿日期:2014-07-16;录用日期:2014-09-16

<http://www.photon.ac.cn>

多晶硅太阳能电池需要的反射率<sup>[6-8]</sup>.国内外已有研究组提出了在金刚石切割硅片去除切割纹的同时降低反射率的制绒方法.比较典型的有日本的喷砂技术<sup>[9]</sup>,在硅片酸液制绒前先对其进行喷砂预处理,还有等离子刻蚀<sup>[10-13]</sup>和黑硅技术<sup>[14]</sup>.这些方法均能实现制绒并去除切割纹,但处理工序复杂,或者需要依赖昂贵的设备.

本文采用一定体积比的 HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 酸混合溶液加硅反应产生的气相,对金刚石切割多晶硅片进行制绒研究.

## 1 实验方法

实验所用硅片是 Bekaert 公司提供的金刚石线锯切割的 p 型多晶硅片, 硅片试样尺寸为 33×26 mm<sup>2</sup>, 厚度为 190~210 μm. 刻蚀液用 HF(40% (w/w))、HNO<sub>3</sub>(65 % (w/w)) 和去离子水 (Deionized Water, DI), 按一定比例配制. 先将多晶硅片放入丙酮超声清洗 10 min, 取出用 DI 水冲洗几次, 再用 DI 水超声清洗 10 min, 最后用 DI 水冲洗, 晾干. 将 2 g 硅加入到 400 mL、体积比为 6:3:1 的 HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 酸混合溶液中, 室温下反应产生气相. 金刚石切割多晶硅片气相制绒 2~7 min, 制绒结束, 先用 DI 水冲洗, 再用 5 % 的 NaOH 溶液清洗 30 s, 最后再用 DI 水冲洗 3 遍.

图 1 为气相制绒装置. 实验过程中, 金刚石线锯切割硅片平放在聚四氟乙烯支架上. 硅片加入到 HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 酸混合溶液中, 在室温下反应产生气相, 产生的气相与平放的硅片发生制绒反应.

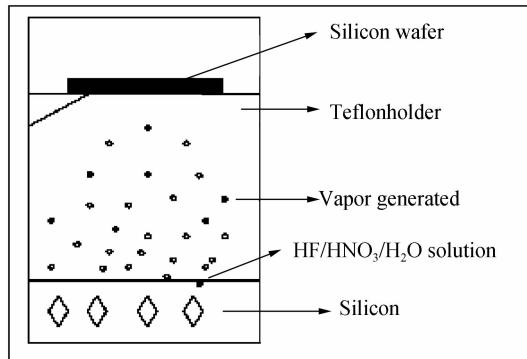


图 1 气相制绒装置图

Fig. 1 Schematic representation of the vapor texturing setup

将金刚石线锯切割多晶硅片在 HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (砂浆切割多晶硅片酸混合溶液制绒的工业配比 1:3.75:2) 酸混合溶液中, 5 °C 制绒 2 min 做对比分析.

采用激光共聚焦显微镜 (OLS4000, Japan) 测量硅片表面粗糙度并观察硅片表面微观形貌; 采用扫描电镜观察记录硅片表面微观形貌; 采用 Ocean Optics USB-4000 型光纤光谱仪配合积分球测量硅片表面反射率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌、粗糙度与反射率

图 2 为金刚石切割多晶硅片制绒后的扫描式电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 图, 从图 2(a)可以看出, 气相制绒能完全去除切割纹, 出现大坑套小坑的蜂窝状蚀坑, 蚀坑密布整个硅片表面. 从图 2(b)可以看出, 酸混合溶液制绒不能去除硅片表面的切割纹, 蚀坑的条形形状和分布有明显的沿切割纹分布的特点, 硅片表面切割纹凹处线条明显, 凸起处只有轻微腐蚀的痕迹, 经酸混合溶液制绒后的形貌与硅片原始形貌存在遗传特性, 这在文献[7]中有所阐述. 比较两张 SEM 图, 可以看出气相制绒较酸混合溶液制绒硅片表面单位面积分布的蚀坑更多更深, 蚀坑大小更均匀.

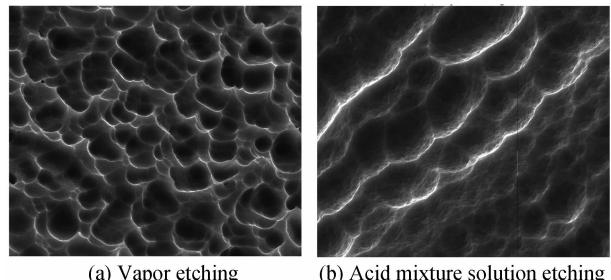


图 2 金刚石切割多晶硅片制绒后的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrographs of DWS wafers after etched

表 1 给出了用激光共聚焦显微镜测得两种不同制绒方法得到的硅片表面粗糙度(在取样长度 L 内轮廓偏距绝对值的算术平均值). 测量单元为分别 120 μm

表 1 在 120 μm 采样单元中测得的金刚石切割硅片

酸混合溶液制绒与气相制绒的表面粗糙度

Table 1 Roughness in 120 μm unit of diamond wire sawn silicon wafers by acid mixture solution texturing and vapor texturing

Sampling unit	Acid mixture solution texturing		Vapor texturing	
	R <sub>a</sub> /μm	R <sub>z</sub> /μm	R <sub>a</sub> /μm	R <sub>z</sub> /μm
1	0.46	1.83	0.53	2.09
2	0.36	1.43	0.46	1.99
3	0.38	1.63	0.42	2.02
4	0.41	1.84	0.54	2.05
5	0.44	1.77	0.50	2.18
Average	0.41	1.70	0.49	2.07

的线形区域, 在硅片上任意选 5 个点分别测量, 最后取平均值, 其中 R<sub>a</sub> 为轮廓算术平均粗糙度, 为表面各点高度与表面平均高度之差绝对值的平均, 其计算公式为

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (1)$$

或近似为

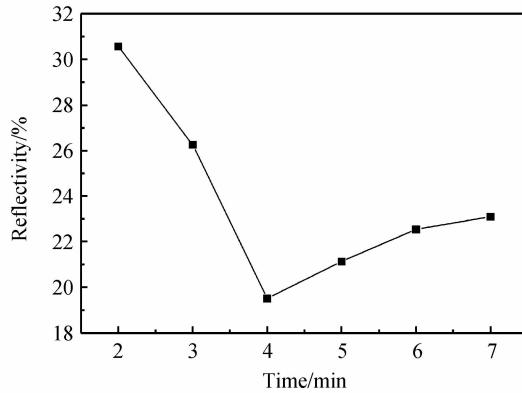
$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (2)$$

式(2)中轮廓偏距  $y$  指在测量方向上轮廓点与基准线之间的距离。基准线为轮廓的最小二乘中线,这条线划分轮廓并使其在取样长度内轮廓偏离该线的平方和为最小;  $R_z$  为微观不平度十点高度,在取样长度  $l$  内 5 个最大的轮廓峰高的平均值和 5 个最大的轮廓谷深的平均值之和,即

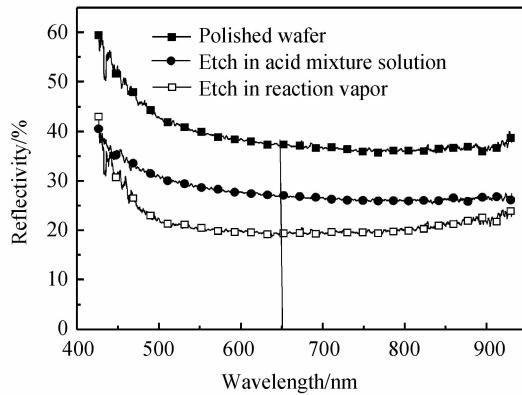
$$R_z = (\sum_{i=1}^5 y_{pi} + \sum_{i=1}^5 y_{vi}) / 5 \quad (3)$$

式中  $y_{pi}$  是第  $i$  个最大的轮廓峰高,  $y_{vi}$  是第  $i$  个最大的轮廓谷深。可以看到,在  $120 \mu\text{m}$  的线形区域,金刚石切割硅片气相制绒后的平均粗糙度值比在传统酸混合溶液中制绒后要高约 20% ( $R_a$  值高 19.51%,  $R_z$  值高 21.8%)。

图 3(a)为气相制绒不同时间的反射率,可以看出,反射率先降后升(反射率值取 650 nm 处的反射率),从 2 min 到 4 min 反射率降低速率很快,降低了 10%,制绒 4 min 反射率最低为 19.51%,4 min 到 7 min 反射率缓升。反射率缓升的原因是制绒 4 min 后,相邻腐蚀坑出现相互兼并,腐蚀坑变大,微观粗糙度降低。从图 3(b)可以看出,在可见光范围内,金刚石切割多晶硅片气相制绒后的反射率明显低于工业酸混合溶液制绒硅片的反射率。反射率的高低结果与制绒后的硅片表面形貌及粗糙度数值相吻合,酸混合溶液制绒表面存在



(a) Reflectivity of vapor etching with different time



(b) Reflectivity of three different types of wafers

图 3 金刚石切割多晶硅片反射率谱图

Fig. 3 Reflectivity curve of DWS multicrystalline silicon wafers

浅刻蚀区,表面平均粗糙度值小,吸光效果差<sup>[15]</sup>。测得气相制绒的硅片表面 650 nm 处的反射率为 19.51%。

## 2.2 反应速率和气相制绒过程形貌衍变

从图 4 可以看出,金刚石切割硅片气相制绒反应速率先快后慢(相邻两点连线的斜率逐渐变小),硅片气相制绒的失重  $\Delta W$  随制绒时间的延长,增加程度越来越小(相邻两点在纵坐标上的截距)。硅片加入到酸合溶混液中的反应非常迅速,瞬间被完全溶解,产生大量气体的同时释放大量热量,产生腐蚀性气体集中在前期,所以气相刻蚀反应开始时快,随着制绒反应的进行,腐蚀性气体被消耗,速率变慢。

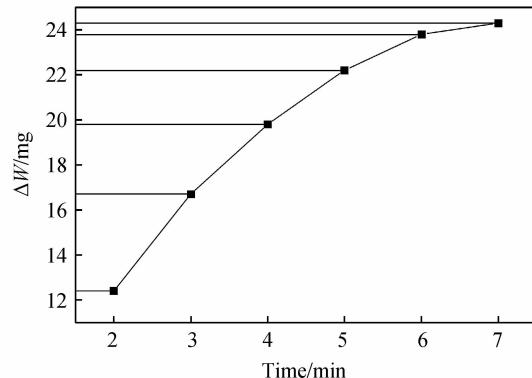


图 4 硅片的质量损失随制绒时间的变化

Fig. 4 Weight loss of silicon wafers with the etching time

图 5(a)~(c)为金刚石切割多晶硅片气相制绒随时间的形貌衍变图,作为对比,图 5(d)为硅片在工业配方酸混合溶液(HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 体积比为 1:3.75:2),温度为 8℃ 中制绒 2 min 的形貌图(激光共聚焦图片)。金刚石切割硅片气相制绒有很强的选择性,切割

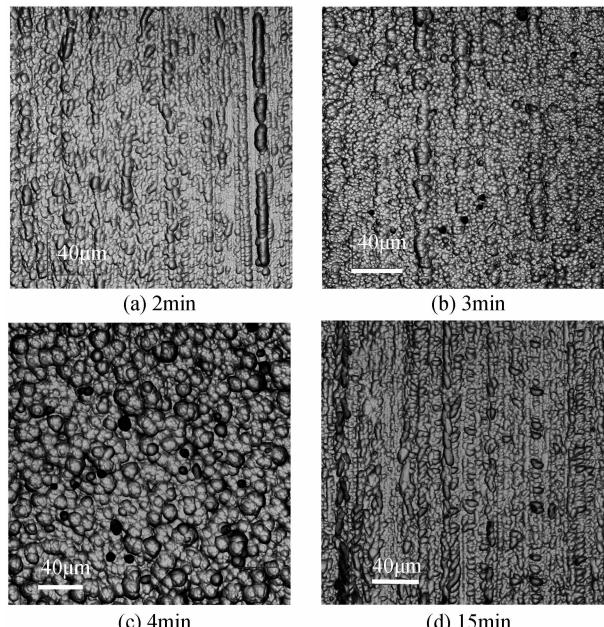


图 5 金刚石切割硅片的表面形貌图(激光共聚焦图片)

Fig. 5 Micrographs of diamond wire sawn multicrystalline silicon wafers (laser confocal micrographs)

纹凸起光亮的部分优先反应,图5(a)~(c)演示了硅片表面切割纹从模糊到消失的过程,且硅片表面越来越黑,陷光效果增强。观察图5(c),发现切割纹被彻底去除,大坑套小坑的蜂窝状腐蚀坑密布硅片表面。图5(d)中清晰可见切割纹。

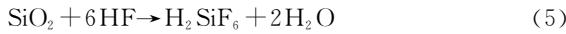
### 2.3 讨论

文献[9]中采用喷砂预处理成功去除金刚石切割多晶硅片切割纹的启发,本文采用气体对金刚石切割多晶硅片进行制绒研究。

腐蚀性气相由 HF、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 气体组成。首先硅片加到酸混合溶液中,HNO<sub>3</sub> 蒸汽与硅片发生氧化还原反应生成 NO 气体和 SiO<sub>2</sub>,即



接着硅片表面发生 SiO<sub>2</sub> 的溶解反应,生成 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>,即



这两个化学反应交替进行放出大量热量,产生的热量加速 HF、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 的气化,逸出的 NO 气体也为 HF、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 的气化上升提供助力。H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 在无液态水的条件下不稳定,易分解生成 SiF<sub>4</sub> 气体和 HF,即



腐蚀性气体优先接触金刚石切割硅片切割纹凸起部分,并液化成小液滴,在重力和润湿的双重作用下,出现先接触先刻蚀的现象,于是切割纹凸起处优先反应,凸起部分先被腐蚀变平,切割纹消失,随着制绒时间的推进,出现大坑套小坑的蜂窝状腐蚀坑,微观粗糙度变大,继续延长制绒时间,邻近的腐蚀坑会相互吞并,腐蚀坑变大,微观粗糙度降低,致使整个制绒过程中,硅片表面反射率先降后升。

## 3 结论

本文对金刚石切割多晶硅片气相制绒进行了系统研究,并探讨了其反应特性,对制绒后的硅片表面的微观形貌、粗糙度、反射率等进行了表征。研究表明:气相制绒能够完全去除多晶硅片表面切割纹的感观效果,出现大坑套小坑的蜂窝状蚀坑,蚀坑密布整个硅片表面。与传统酸混合溶液制绒相比,硅片气相制绒后的微观粗糙度较高,其 120 μm 微区范围微观粗糙度比传统酸混合溶液制绒后高约 20%。气相制绒后硅片反射率先陡降后缓升,制绒 4 min 反射率最低,低于传统工业酸混合溶液制绒硅片反射率,其值为 19.51 %。

**致谢** 作者诚谢 Bekaert 公司为本研究提供金刚石切割多晶硅片样品和经费赞助。

## 参考文献

- [1] BIFIBILLR A, WASMER K, KRAFT R, et al. Diamond wire-sawn silicon wafers - from the lab to the cell production [C]. Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2009 (PV-LAB-CONF-2010-026): 1400-1405.
- [2] CHEN C C A, CHAO P H. Surface texture analysis of fixed and free abrasive machining of silicon substrates for solar cells [C]. Advanced Materials Research, 2010, **126-128**: 177-180.
- [3] HOLT A, THØGERSEN A, ROHR C, et al. Surface structure of mono-crystalline silicon wafers produced by diamond wire sawing and by standard slurry sawing before and after etching in alkaline solutions [C]. IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010, 3501-3504.
- [4] KRAY D, SCHUMANN M, EYER A, et al. Solar wafer slicing with loose and fixed grains; proceedings of the photovoltaic energy conversion[C]. Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2006, **4**: 948-951.
- [5] MEINEL B, KOSCHWITZ T, ACKER J. Textural development of SiC and diamond wire sawed Sc-Silicon wafer [J]. Energy Procedia, 2012, **27**: 330-336.
- [6] CHEN Wen-hao, LI Miao, LIU Xiao-mei, et al. Research of the cutting marks on diamond wire cut multicrystalline silicon wafers and the method to remove them [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, **2**(14): 314-320.  
陈文浩,李妙,刘小梅,等.金刚石切割多晶硅片切割痕性质与消除方法研究[J].人工晶体学报,2014,2(14): 314-320.
- [7] LIU Xiao-mei, LI Miao, CHEN Wen-hao, et al. The surface characteristics of diamond wire sawn multicrystalline silicon wafers and their acidic texturization [J]. Acta Photonica Sinica, 2014, **43**(8): 0816001.  
刘小梅,李妙,陈文浩,等.金刚石线锯切割多晶硅片表面特性与酸刻蚀制绒问题研究[J].光子学报,2014,43(8): 0816001.
- [8] 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.
- [9] XIE C, EICHMAN D J. Pretreatment process for a surface texturing process[M]. Google Patents, 2001.
- [10] NOSITSCHKA W, VOIGT O, MANSHANDEN P, et al. Texturisation of multicrystalline silicon solar cells by RIE and plasma etching[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, **80**(2): 227-237.
- [11] RUBY D, ZAIDI S, NARAYANAN S, et al. Rie-texturing of multicrystalline silicon solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002, **74**(1): 133-137.
- [12] WINDERBAUM S, REINHOLD O, YUN F. Reactive ion etching (RIE) as a method for texturing polycrystalline silicon solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1997, **46**(3): 239-248.
- [13] DOU Wei-jiang, QIN Ying-xiong, JU Xiao-bao, et al. Diffusion processing and its matching property of multicrystalline silicon solar cells through RIE texturing[J]. Acta Photonica Sinica, 2013, **42**(6): 649-653.  
豆维江,秦应雄,巨小宝,等.多晶硅片 RIE 制绒后扩散工艺的匹配性研究[J].光子学报,2013,42(6):649-653.
- [14] JANSEN H, DE BOER M, LEGTENBERG R, et al. The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 1995, **5**(2): 115-121.
- [15] TENG Fan, LIU Zhi-ling, PENG Huan, et al. Light reflectivity calculation of acid corrosion surface of multicrystalline silicon [J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2009, **30**(10): 1319-22.  
滕繁,刘志凌,彭欢,等.酸腐蚀多晶硅表面的光反射率计算[J].太阳能学报,2009,30(10): 1319-1322.