

doi:10.3788/gzxb20144308.0816001

# 金刚石线锯切割多晶硅片表面特性与 酸刻蚀制绒问题

刘小梅, 李妙, 陈文浩, 周浪

(南昌大学 太阳能光伏学院, 南昌 330031)

**摘 要:**为解决金刚石切割多晶硅片与常规 HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 混合酸湿法制绒技术不兼容的问题,对金刚石切割多晶硅片的表面特性和大幅度提高混合酸溶液中 HF 的比例进行了刻蚀制绒实验.结果表明,金刚石线切割多晶硅片表面存在约 33% 的光滑条带区域,其余为与砂浆切割硅片表面相近的粗糙崩坑区域;这些光滑区域使得金刚石切割多晶硅片表面光反射率比砂浆切割多晶硅片高 3%~4%;而且光滑区域在富 HNO<sub>3</sub> 和富 HF 的 HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 混合酸溶液中均较难于腐蚀,使其刻蚀制绒后反射率比砂浆切割多晶硅片低 1%~2%,制绒后的金刚石切割多晶硅片反射率比制绒后的砂浆切割多晶硅片高 4%~6%,不能满足太阳能电池生产要求.富 HNO<sub>3</sub> 和富 HF 两种酸刻蚀体系,均不能解决金刚石切割多晶硅片的制绒问题.

**关键词:**多晶硅;金刚石线锯;酸刻蚀;制绒;反射率

**中图分类号:**TM914.4;TN305.2

**文献标识码:**A

**文章编号:**1004-4213(2014)08-0816001-6

## The Surface Characteristics of Diamond Wire Sawn Multicrystalline Silicon Wafers and Their Acidic Texturization

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

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

**Abstract:** In order to solve the incompatibility problems between the diamond cut multicrystalline silicon wafer and the currently used HNO<sub>3</sub>-rich HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O acidic wet etching technology, the surface feature of diamond cut multicrystalline silicon wafers was investigated, and the acidic etching was revealed aimed to improve the acidic texture of diamond cut multicrystalline silicon wafers by greatly increase the proportion of HF in the mixed acid solution. The results show that, diamond cut silicon surfaces have about 33% smooth band areas, with the rest of surface being pits of cracking and spalling, similar to the surfaces of slurry cut silicon wafers. These smooth areas leads to 3%~4% higher light reflectivity as compared to the slurry cut multicrystalline silicon wafers. The smooth area is relatively difficult to etch in both HNO<sub>3</sub>-rich and HF-rich HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O mixed acid solution, making the light reflectivity reduction 1%~2% lower than the slurry cut wafers, after the acidic etching. The final light reflectivity of the acidic wet textured diamond cut multicrystalline silicon wafers is thus 4%~6% higher than the similarly textured slurry cut multicrystalline silicon wafers, which is not low enough for solar cell application. Both HNO<sub>3</sub>-rich and HF-rich etching system, can not solve the problem of etching diamond wire saw multicrystalline silicon wafers.

**Key words:** Multicrystalline silicon wafer; Diamond wire saw; Acidic etching; Texturization; Reflectivity

**OCIS Codes:** 160.0160; 160.2100

**基金项目:**多晶硅太阳能电池设计与工艺优化研究,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

**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:**2013-11-20; **录用日期:**2014-03-17

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

## 0 引言

太阳能电池多晶硅片的切割方式主要有两种<sup>[1-4]</sup>：一种是游离磨料线切割，以钢丝线配合碳化硅磨料浆进行，简称砂浆切割(Slurry cut)；另一种是固结金刚石磨料线锯切割，简称金刚石切割(diamond cut)，前者为光伏业所普遍应用；固结金刚石磨粒线锯具有切割速度快、切割准确度高、切割硅屑容易回收，环境负荷小等优点。相对于砂浆切割<sup>[5-7]</sup>；金刚石线锯切割的硅片表面机械损伤较浅，且金刚石切割的单晶硅片比砂浆切割硅片制得的电池绝对效率提高 0.1%~0.15%。近两年来美国和日本已实现金刚石线锯切割单晶硅片的商业化生产，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<sup>[8]</sup>：一是多晶硅相对难切，较易断线；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刻蚀，硅片表面切割纹难以消除。前者通过适当减慢切割速率(但仍比砂浆切割快)能够较好地解决。关于金刚石线锯切割多晶硅片的酸刻蚀问题，国外已有一些报道。A. Bidiville<sup>[9]</sup>等通过喇曼谱发现，金刚石切割硅片表面有一层耐酸蚀的非晶硅薄膜层，因而较难刻蚀。B. Meinel<sup>[10]</sup>等发现砂浆切割多晶硅片酸刻蚀制绒的工业配方与参量，对金刚石线锯多晶硅片基本无效，得不到符合多晶硅片太阳能电池生产要求的减反射效果。本文针对酸刻蚀问题重点关注刻蚀硅片表面特性，实验考察该表面对酸刻蚀的响应特性和酸刻蚀效果，及其与金刚石切割表面特性的关联。

## 1 实验方法

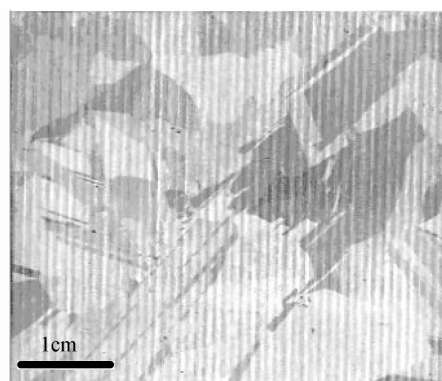
实验所用硅片是 Bekaert 公司提供的金刚石线锯切割的 p 型多晶硅片和砂浆切割的多晶硅 p 型硅片。硅片试样尺寸为 30×26 mm<sup>2</sup>，厚度 190~210 μm。刻蚀液为按一定比例配制的 HF(40%(w/w))、HNO<sub>3</sub>(65%(w/w))和超纯水(Deionized Water, DI)水。先将多晶硅片放入丙酮超声清洗 10 min，取出用 DI 水冲洗几次，再用 DI 水超声清洗 10 min，最后用 DI 水冲洗，晾干。两种配比的刻蚀液：一种是富 HNO<sub>3</sub>(HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:3.75:2)体系，是现在多数厂家用的砂浆切割多晶硅片制绒的工业配方，温度 5±3℃，刻蚀时间为 0.5~2.5 min；另一种是富 HF(HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=6:1:3)体系，室温下刻蚀 2~30 min。刻蚀后，先在 DI 水中清洗，然后用 5%的 NaOH 清洗 30 s，再用 DI 水清洗 3 遍。

采用普通光学扫描仪扫描记录硅片表面宏观形貌；采用光学显微镜、激光共聚焦显微镜、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。

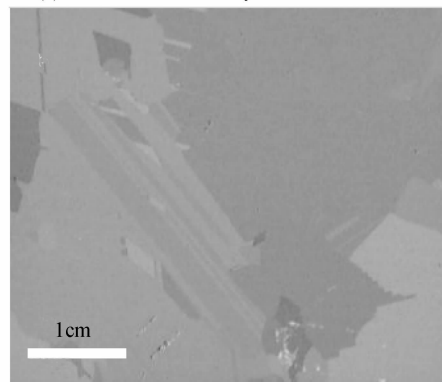
## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌与组成

图 1 为光学扫描仪对金刚石线切割多晶硅片和砂浆切割多晶硅片样品扫描得到的表现形貌。可以看到，金刚石切割硅片明显较为白亮，而且呈现比较清晰的切割纹。这种切割纹的周期与切割时线锯的往复运行周期相对应。



(a) Diamond cut multicrystalline silicon wafer



(b) Slurry cut multicrystalline silicon wafer

图 1 多晶硅片的光学扫描图

Fig. 1 Scanned images of multicrystalline silicon wafer

图 2 中，可见光范围内，金刚石切割硅片的反射率明显高于砂浆切割多晶硅片，印证了金刚石切割多晶硅表面较为白亮的情况。

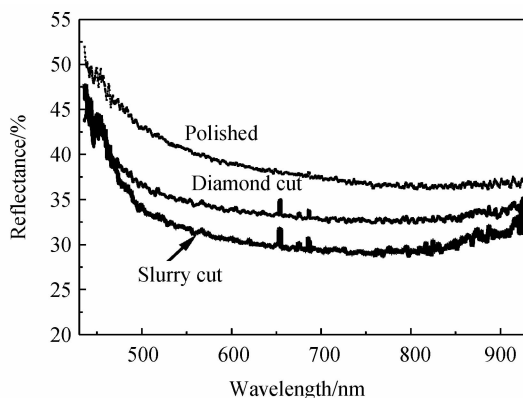


图 2 多晶硅及抛光硅片的反射率谱

Fig. 2 Reflectivity of diamond-cut, slurry-cut multicrystalline wafers and polished silicon

图3中,金刚石切割多晶硅片表面形貌主要有光滑区(椭圆内部)、粗糙区、崩碎凹坑(正方形内部)及平行线痕.砂浆切割多晶硅片表面均布崩碎凹坑,没有像金刚石切割硅片表面的线痕及光滑区,宏观观察表面较暗,反光较弱.

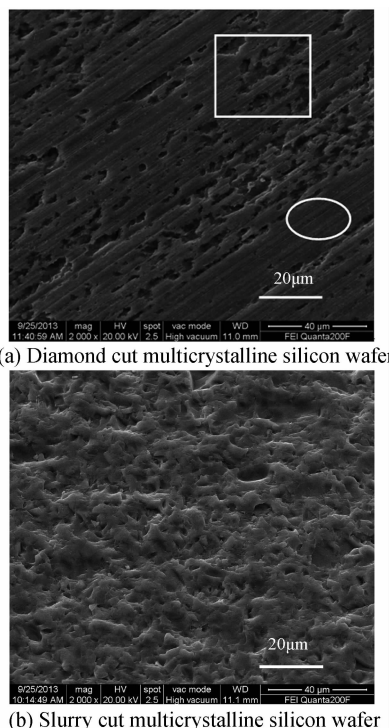


图3 多晶硅片的SEM图

Fig. 3 SEM micrographs multocrystalline silicon wafers

设光滑区面积占表面积分数为  $f_b$ ,粗糙区(脆崩疤痕+粗糙交界)面积分数为  $f_c$  ( $f_b + f_c = 1$ );根据两种区域微观形貌特征,假定光滑区反射率与硅晶体抛光面反射率  $R_0$  相同,而粗糙区反射率与砂浆切割硅片反射率  $R_s$  相同,则金刚石切割硅片反射率  $R_d$  应为

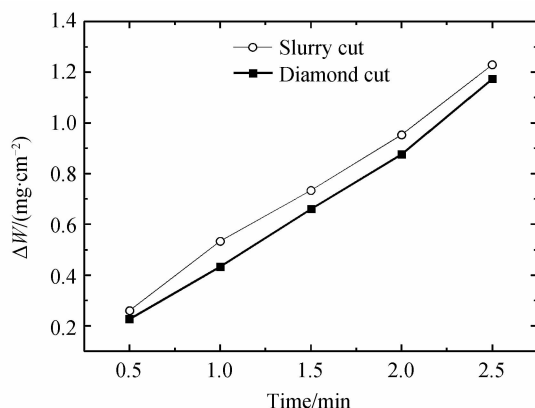
$$R_d = f_b R_0 + f_c R_s$$

图2中波长600 nm处的反射率测量值( $R_d = 33\%$ ,  $R_s = 30\%$ ,  $R_0 = 39\%$ )代入进行估算,得到光滑区面积占总面积的33%,这与显微照片(图2)得到的直观感觉相近. Bidiville<sup>[9]</sup>等通过喇曼光谱分析发现金刚石切割多晶硅片表面有一层非晶硅薄膜,这层薄膜处于光滑区表面.

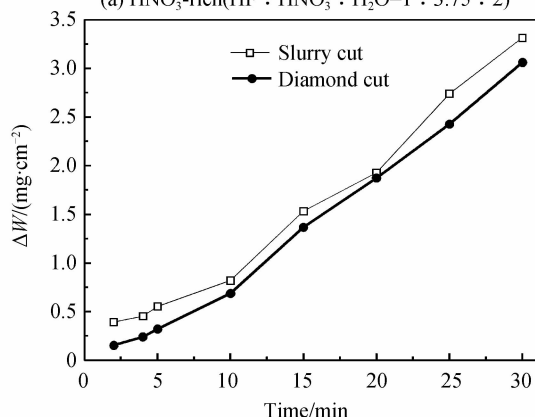
## 2.2 酸刻蚀的响应及酸刻蚀效果

### 2.2.1 表观刻蚀速率

在图4两种刻蚀液中,金刚石切割硅片的刻蚀速率都相对偏低,但在富  $\text{HNO}_3$  与富 HF 刻蚀液中的行为不同:在富  $\text{HNO}_3$  体系中,两种硅片刻蚀速率差异更小;在富 HF 体系中,刻蚀60 s内,金刚石切割硅片的刻蚀速率明显更低,而之后的刻蚀过程中两种硅片呈平行发展.



(a)  $\text{HNO}_3$ -rich (HF :  $\text{HNO}_3$  :  $\text{H}_2\text{O} = 1 : 3.75 : 2$ )



(b) HF-rich ( $\text{HNO}_3$  :  $\text{H}_2\text{O} = 6 : 1 : 3$ )

图4 金刚石线锯切割和砂浆线切割硅片刻蚀失重曲线

Fig. 4 Weight loss of the two types of wafers versus etching

在富  $\text{HNO}_3$  体系刻蚀过程中,两种硅片反应都较剧烈,且金刚石线锯切割硅片沿切割纹气泡相对较密.在富 HF 体系刻蚀过程中,砂浆切割的多晶硅片表面先冒泡,气泡均匀分布于整片硅片表面,而金刚石线锯切割硅片表面,沿切割纹先出现气泡,且数量很少,30 s以后,气泡才布满整个硅片表面.

综上可得金刚石切割硅片对酸刻蚀的响应特性:

1) 金刚石线锯切割硅片在 HF- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  混合酸溶液中的刻蚀速率低于砂浆切割硅片,且主要集中在前期;2) 金刚石切割硅片刻蚀反应存在与切割纹有关的择优;3) 以上两点在富 HF 的混合酸溶液中更为突出.硅晶体在 HF- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  混合酸溶液中的腐蚀一般明显择优于缺陷处,尤其是在富 HF 的体系中<sup>[11-12]</sup>.从图2可以看到,砂浆切割硅片表面均匀遍布机械缺陷,而金刚石切割硅片表面则多平滑部分,其余为崩碎的凹坑,这些崩坑形貌与性质与砂浆切割的多晶硅片表面很接近,但分布稀疏,且沿切割纹方向排布.因此金刚石切割硅片对酸刻蚀的响应特性实际上是酸刻蚀过程对晶体硅表面机械缺陷的择优性的一种体现.

### 2.2.2 刻蚀表面形貌

先采用现行生产上对普通砂浆切割多晶硅片的富  $\text{HNO}_3$  配方 (HF :  $\text{HNO}_3$  :  $\text{H}_2\text{O} = 1 : 3.75 : 2$ ) 和刻蚀

温度条件对两种硅片进行刻蚀制绒实验. 图 5 为其硅片样品的光学扫描像. 可以看到, 金刚石切割多晶硅片经蚀后仍然较为光亮, 而且还保留明显的切割纹.

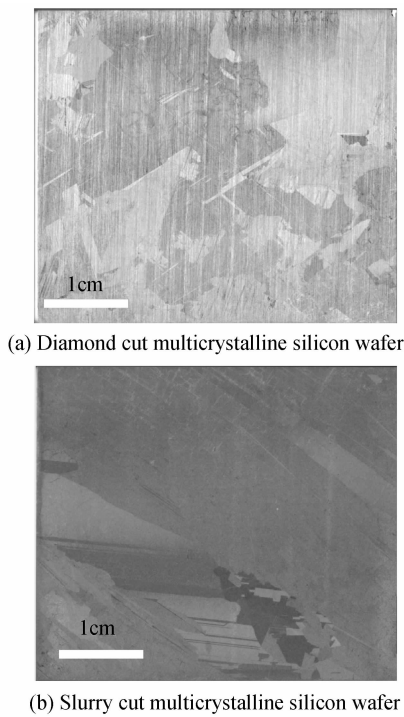


图 5 多晶硅片在富  $\text{HNO}_3$  混合酸溶液中刻蚀 2 min 后的光学扫描像

Fig. 5 Scanned images of multocrystalline silicon wafers for etching 2 min in the  $\text{HNO}_3$ -rich solution

相对于富  $\text{HNO}_3$  的混合酸体系, 富 HF 的体系被认为能得到更深的蚀坑, 尽管刻蚀速率较低<sup>[13]</sup>. 为解决金刚石切割多晶硅片制绒问题的尝试, 本文采用富 HF 体系进行了刻蚀实验研究.

图 6 为金刚石切割多晶硅片在富 HF ( $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 6 : 1 : 3$ ) 的混合酸溶液刻蚀过程中表面形貌演变((a)~(d))的激光共聚焦图并给出了砂浆切割多晶硅片在该溶液中刻蚀 15 min, 得到的表面形貌作为对照. 可以看到, 金刚石切割硅片在刻蚀中有很强的选择性, 线痕处优先刻蚀. 开始时出现很明显的刻蚀槽, 呈现为月牙状黑斑, 它们与切割纹成一定角度, 沿切割纹方向排列. 随刻蚀继续进行, 月牙形刻槽逐渐增大, 成为条状蚀坑, 而其它区域基本保持, 没有蚀坑. 相比之下, 砂浆切割的硅片上(图 6(e))蚀坑形状大小相对均匀, 且密布表面.

用扫描电子显微镜对两种硅片刻蚀 15 min 后的表面微观形貌做进一步观察, 如图 7, 可以看到, 金刚石切割多晶硅片表面上较大的条状刻蚀坑外, 实际上是一些较细浅的蚀坑. 在激光共聚焦显微镜下, 在硅片上随机取 5 个单元, 每个单元取  $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$  的矩形区域, 对每个区域内的凹坑深度进行测量求和, 最后求平均值. 金刚石线锯切割多晶硅片经酸蚀后, 凹坑的平均深度为  $3.35 \mu\text{m}$ , 而砂浆的凹坑深度为  $4.37 \mu\text{m}$ . 根据计算分析, 浅蚀坑一般没有减反射效果<sup>[14]</sup>, 因此在光学显微镜下它们未受腐蚀, 相对呈现为光亮区域.

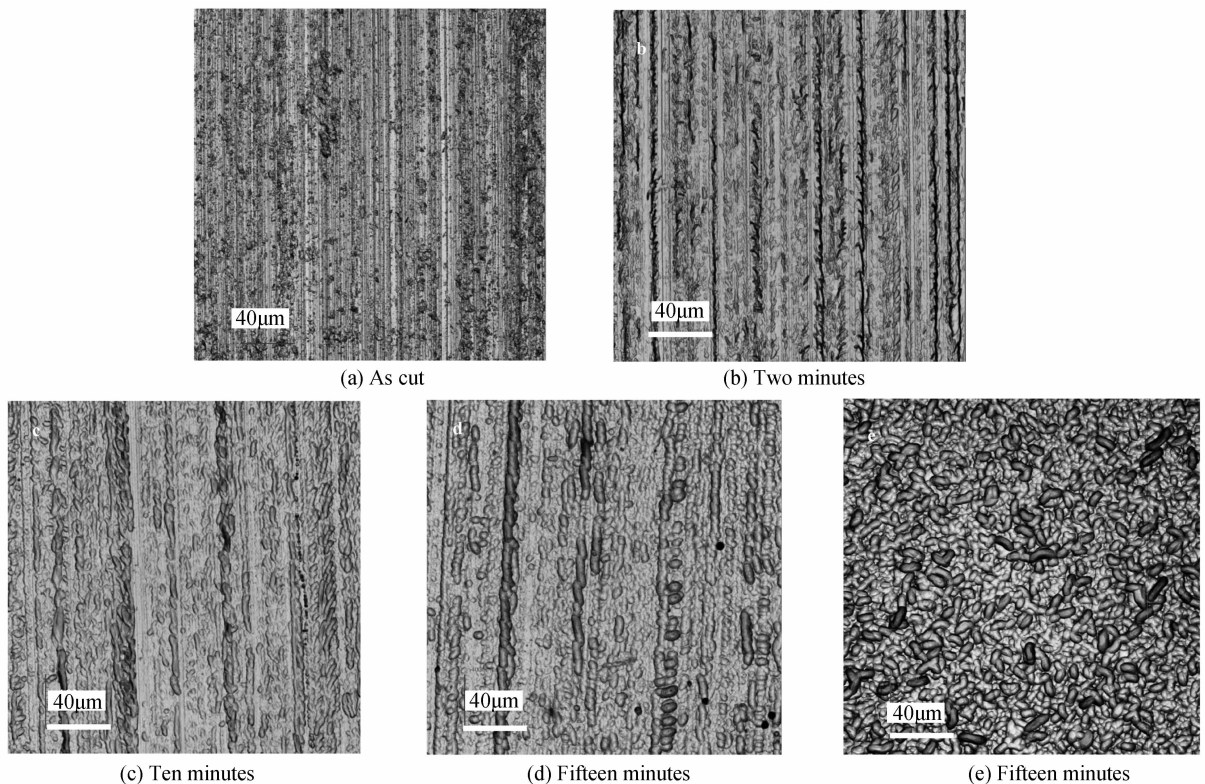
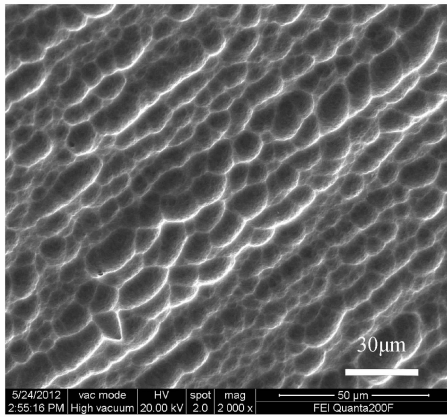
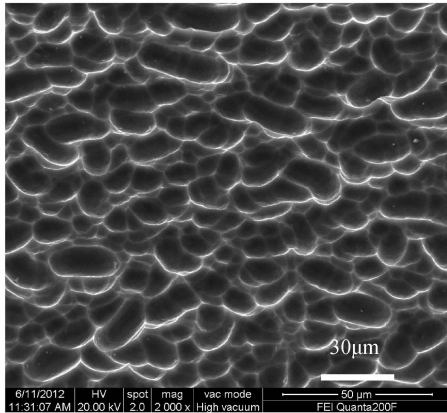


图 6 多晶硅片刻蚀表面形貌

Fig. 6 Micrographs of etched multi-crystalline silicon wafer



(a) Diamond cut multicrystalline silicon wafer



(b) Slurry cut multicrystalline silicon wafer

图7 多晶硅片在富 HF 混合酸溶液中刻蚀的表面显微形貌  
Fig.7 Micrographs of multi-crystalline silicon wafer after etching in HF-rich solution

### 2.2.3 减反射效果

图8为两种多晶硅片在富 HNO<sub>3</sub> (工业配方) 体系中刻蚀 2 min 后的反射率曲线。可以看到, 金刚石切割多晶硅片刻蚀后的反射率依然比砂浆切割的高。

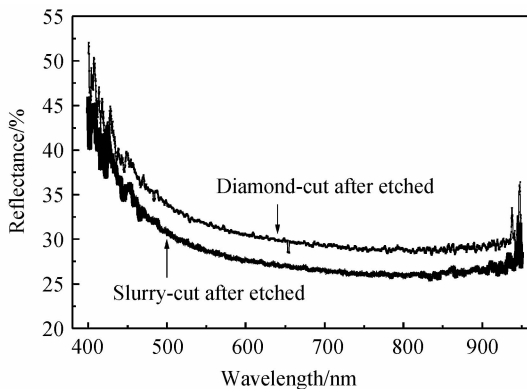


图8 富 HNO<sub>3</sub> 溶液中两种硅片刻蚀 2 min 后的反射率谱  
Fig.8 Reflectivity of the two types of silicon wafers after 2 min etching in the HNO<sub>3</sub>-rich solution

图9为两种硅片在富 HF 体系中(HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=6:1:3)刻蚀不同时间后的减反射效果, 即刻蚀前后反射率差值(波长为 600 nm 处的反射率为代表)。可以看到, 两种硅片基本刻蚀特性是一致的, 都是

在刻蚀 2 min 达到最大减反射效果, 随后随刻蚀时间延长, 减反射程度减小, 对砂浆切割硅片甚至在较长时间刻蚀后出现负值, 即反射率不减反增, 趋于抛光效果。注意 2 min 刻蚀达到的减反射效果虽然很好, 但对照此刻蚀失重(图4), 并将它折算为表层剥离厚度, 发现此时金刚石切割硅片表面只去除 0.65 µm, 砂浆切割硅片表面也只去除 1.68 µm, 远未达到去除损伤层要求(4~6 µm)。要满足这一要求, 刻蚀时间需在 10~15 min 范围。

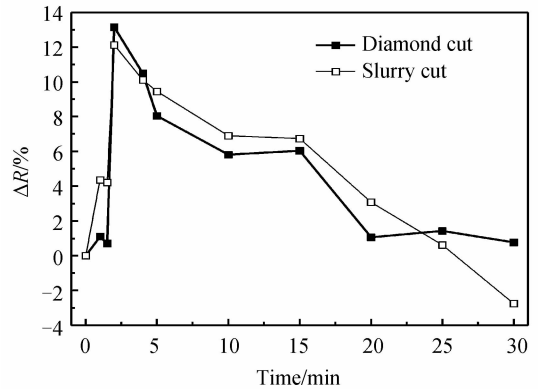


图9 两种硅片不同刻蚀时间的反射率  
Fig.9 Reflectivity of the two types of wafers in different etching time

两种硅片刻蚀减反射情况不一致之处在于: 金刚石切割硅片的减反射效果在 2 min 之后的大部分刻蚀时间范围都比砂浆切割硅片低 1%~2%; 由于金刚石切割硅片反射率本身比砂浆切割硅片高 3%~4%, 刻蚀后金刚石切割硅片的反射率要比刻蚀后的砂浆切割硅片高 4%~6%。

至此, 现行普遍运用于砂浆切割多晶硅片刻蚀制绒的 HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 混合酸体系对于金刚石切割多晶硅片是不可行的, 从富 HNO<sub>3</sub> 体系到富 HF 体系都不能使金刚石切割多晶硅片得到满足一般反射率要求 (<26%) 的绒面; 而且也不能消除其表面切割纹外观。

HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 混合酸溶液对硅晶体的刻蚀作用依赖于表面存在的晶体缺陷, 经抛光完全去损伤层的硅片可以在混合酸溶液中长时间不发生刻蚀反应。从表面形貌来看, 金刚石切割多晶硅片表面存在条带状分布的光滑区域, 它对混合酸的抗腐蚀能力相对较强, 只发生较轻微刻蚀。而砂浆切割多晶硅片表面不存在这样的光滑区域, 而是处处都有损伤和微裂。因此有待研究开发新的制绒技术来解决金刚石切割多晶硅片制绒问题。

### 3 结论

实验发现: 金刚石线切割多晶硅片表面存在 33% 的光滑条带区域, 其余为与砂浆切割硅片表面相近的粗糙崩坑区域。光滑区域使得金刚石切割多晶硅片表

面光反射率比砂浆切割多晶硅片高 3%~4%。这些光滑区域在 HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 混合酸溶液中难于腐蚀,使得其刻蚀制绒减反射效果也低于砂浆切割硅片,刻蚀制绒后反射率比砂浆切割多晶硅片绝对降低量低 1%~2%,最终造成制绒后的金刚石切割多晶硅片反射率比制绒后的砂浆切割多晶硅片高 4%~6%,不能满足太阳能电池生产要求。调整混合酸溶液中 HF 与 HNO<sub>3</sub> 相对比例,使混合酸溶液由富 HNO<sub>3</sub> 体系变为富 HF 体系,也不能解决金刚石切割多晶硅片的制绒问题。

致谢 诚挚感谢 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] CAI E, TANG B, FAHRNER W R, *et al.* Characterization of the surfaces generated by diamond cutting of crystalline silicon [C]. Conference and Exhibition 2011, Hamburg, Germany, 2011: 1884-1886.
- [2] CHEN C C A, CHAO P H. Surface texture analysis of fixed and free abrasive machining of silicon substrates for solar cells [J]. *Advanced Materials Research*, 2010, **126**: 177-180.
- [3] DU Hong-wen, XI Zhen-qiang. The research of fixed abrasive diamond wire saw technology [J]. *Modern Manufacturing Engineering*, 2010, **6**: 99-101.  
杜红文, 席珍强. 固结磨粒金刚石线锯技术的研究[J]. 现代制造工程, 2010, **6**: 99-101.
- [4] CAI Er-hui, Tang Bin-bing, ZHOU Jian, *et al.* Surface damage of crystalline silicon wafers and their effects on electrical properties[J]. *Semiconductor Technology*, 2011, **36** (8): 614-618.  
蔡二辉, 汤斌兵, 周剑, 等. 晶体 Si 片切割表面损伤及其对电学性能的影响[J]. 半导体技术, 2011, **36**(8): 614-618.
- [5] WATANABE N, KONDO Y, ZDE D. Characterization of polycrystalline silicon wafers for solar cells sliced with novel fixed-abrasive wire[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2010, **18**(7): 485-490.
- [6] HOLT A, THOGERSEN 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]. In Photovoltaic Specialists Conference, 35th IEEE, 2010.
- [7] YU X, WANG P, LI X, *et al.* Thin Czochralski silicon solar cells based on diamond wire sawing technology [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **98**: 337-342.
- [8] CAI Er-hui. Study on the performance of diamond wire saw cutting of crystalline silicon [D]. Nanchang: Nanchang University.  
蔡二辉, 晶体硅的金刚石线锯切割性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2011.
- [9] BIDIVILLE A, WASMER K, KRAFT R, *et al.* Diamond wire-sawn silicon wafers-from the lab to the cell production [C]. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference And Exhibition, 2009.
- [10] MEINEL B, KOSCHWITZ T, ACKER J. Textural development of SiC and diamond wire sawed sc-silicon wafer [J]. *Energy Procedia*, 2012, **27**: 330-336.
- [11] XIAO G E. Electrochemistry of silicon and its oxide [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2001: 245-259.
- [12] XU Hua-tian, FENG Shi-meng, SHAN Yi-hong, *et al.* Eliminating deep ditches on textured multi-crystalline silicon surfaces [J]. *Semiconductor Optoelectronic*, 2012, **33** (5): 690-693+714.  
徐华天, 冯仕猛, 单以洪, 等. 多晶硅表面暗纹的形成以及消除技术研究[J]. 半导体光电, 2012, **33**(5): 690-693+714.
- [13] ZHANG Fa-yun, YE Jian-xiong. Texturomg 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.
- [14] 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): 1039-1042.  
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): 1039-1042.