

·光电器件与材料·

用双氧水方法提高单晶硅片制绒效果的研究

韩丽, 高华, 张闻斌, 杨乐, 李杏兵, 戴丽丽

(上海超日太阳能科技股份有限公司, 上海 201406)

摘要:介绍了在制绒前使用双氧水+低浓度碱液+超声的预清洗工艺的新方法。与常规的预清洗工艺相比,新的预清洗工艺避免了生产过程中的漂篮现象,改善了硅片表面的清洁质量,降低了表面微粗糙度。通过扫描电子显微镜(SEM)观察,使用双氧水预清洗后的制绒面金字塔尺寸小而均匀,反射率也有所降低。新预清洗工艺制绒后的硅片增加了对入射光的吸收,有利于提高电池短路电流,对提升电池光电转换效率有重要意义。

关键词:双氧水;单晶硅片;制绒

中图分类号:TM914.4

文献标识码:A

文章编号:1673-1255(2012)04-0039-03

Research on Improving Monocrystal Silicon Wafer Texture Effect by Hydrogen Peroxide Method

HAN Li, GAO Hua, ZHANG Wen-bin, YANG Le, LI Xing-bing, DAI Li-li

(Shanghai Chaori Solar Energy Science & Technology Co., Ltd., Shanghai 201406, China)

Abstract: The new pre-cleaning process which uses hydrogen peroxide, low-concentration lye and ultrasonic before texturing is introduced. Compared with conventional pre-cleaning process, the new pre-cleaning process avoids the phenomenon of float-basket during production process, improves the cleanliness of the wafer surface and reduces the micro-roughness of the wafer surface. Observed through SEM after pre-cleaning, the texture surface size of the pyramid is small and uniform and the reflectivity also decreases. The monocrystal silicon wafer after new pre-cleaning texture process increases the absorption of incident light and helps to improve the short-circuit current and the conversion efficiency of cells.

Key words: hydrogen peroxide; monocrystal silicon wafer; texture

清洗制绒的目的就是去除硅片表面的机械损伤层,清除表面油污和金属杂质,形成起伏不平的绒面,增加硅片对光的吸收,通过减少光的反射率,提高短路电流,增加PN结的面积,最终提高电池的光电转换效率。

为了更好地得到制绒效果,一般在制绒前都设计预清洗工艺。常用的预清洗工艺是用较高浓度的碱液在高温下去腐蚀在切边过程中产生的损伤层,清除表面油污等。但用此方法使得硅片在碱液中反映剧烈,反应过

程中产生大量氢气泡,由于气泡无法及时脱离硅片表面,导致整篮硅片漂起,而使得部分硅片未浸泡在反应液中而无法继续反应,硅片外观存在明显界限,使生产过程中出现花片的概率较大。并且高浓度碱腐蚀后的硅片,表面微粗糙度较大,不利于制绒后形成均匀一致的绒面结构。此外,由于现在市场上的硅片普遍较薄,单用高浓度碱去腐蚀硅片表面的损伤层的预清洗工艺已经不适于目前的生产情况。为了加强硅片在预清洗过程的处理,在制绒前对硅片进行双氧水的预氧化清洗过程,

收稿日期:2012-06-04

基金项目:国家863项目(2011AA050502)

作者简介:韩丽(1985-),女,上海人,工程师,研究方向为晶体硅太阳能电池;高华(1982-),男,四川资阳人,硕士,高级工程师,研究方向为晶体硅太阳能电池。

改善硅片表面清洁程度,降低硅片表面微粗糙度,使制绒后绒面趋于均匀一致。

1 实验原理

在碱性溶液中,OH⁻对Si-Si键的攻击是各向异性的,对硅的(100)面的反应速度要比(111)面的速度快几倍甚至十几倍,正是因为这样的反应速度差造成了金字塔结构的形成^[1,2]。

通过HREELS和FTIR-ATR对硅片表面的分析,了解到硅片在氧化环境中氧化后的表面以-OH为终端,并且存在大量的Si-O-Si键。因此在H₂O₂溶液中,提出硅片表面反应模型:(1)在强氧化剂H₂O₂和HO₂⁻的作用下硅表面的氢终端被氧化为-OH终端,由于硅和氧的电负性相差较大,与之相连的Si-Si键极化;(2)在H₂O₂分子中的过氧键-O-O-非常不稳定,易分解出O₂溶于水,溶液中O₂(O)很容易进入Si-Si键生成Si-O-Si结构;(3)表面硅原子层生成Si-O-Si结构后,O₂(O)开始进入与桥氧相连的Si-Si键,从而在硅表面一层一层地逐渐向内部氧化。氧化过程可以由图1来表示。在H₂O₂溶液中,含有大量的O₂(O),生成Si-O-Si结构的速度非常快,并且氧化层的结构保持不变^[3,4]。

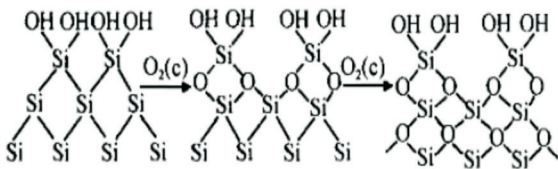


图1 硅(100)表面氧化反应过程的分子模型

根据背面键强度理论,没有氧化层时OH⁻对Si-Si键的直接攻击过程中,键的断裂是各向异性的,即(111)表面键的强度比(100)面大,OH⁻对(111)面的Si-Si键的攻击较慢,因此会出现(111)面小平面^[5,6],从而引起了表面的粗糙化。当形成Si-O-Si键后,硅与氧的电负性相差很大,与Si-O相连接的背面键强烈极化,减少了因背面键数目的不同而导致键强度的不同,屏蔽了不同取向的表面晶格差异,从而导致各向同性腐蚀^[7],表面微粗糙度值减小。

目前使用广泛的湿法清洗是:RCA1(SC1,或APM),NH₃(28%):H₂O₂(30%):H₂O=1:1:5;70℃,10 min和RCA2(SC2,或HPM),HCl(36%):H₂O(30%):

H₂O=1:1:6,70℃,10 min。

APM的清洗模式有两种^[8]:(1)双氧水氧化硅表面,然后氨水腐蚀此氧化层;(2)当双氧水不足时,OH⁻直接腐蚀未被二氧化硅覆盖的硅表面,从而增加微粗糙度,降低颗粒去除效率。当H₂O₂浓度大于3×10⁻³M时,即为第一种方式^[9]。若要有效去除颗粒,应使腐蚀速率大于0.25 nm/min;硅腐蚀速率与APM中的氨水含量成正比,0.05时未0.3 nm/min^[10]。在较高温度下,APM的配比是不稳定的。氨水会挥发,双氧水会分解,在兆声作用下分解更快。

参考APM的清洗模式,如果引入氨水,将增加一种化学试剂,并且氨水的化学稳定性差,不易控制。而氨水中主要起作用的还是OH⁻,所以采用低浓度的碱(NaOH)来替代。同时,在APM的模式中可以看出,控制双氧水与OH⁻的浓度,最终控制硅片的腐蚀速率十分重要。在加入双氧水后,可以改善硅片表面的RMS,对硅片制绒的均匀性起到了一定的作用^[11,12]。

2 实验方法

采用<100>晶向的p型单晶硅片,尺寸125 mm×125 mm,厚度0.2 mm。在深圳捷佳创制绒机上按常规工艺预清洗然后制绒生产。

用改进的预清洗工艺在预清洗时引入双氧水+碱液+超声的清洗方法。在预清洗槽,配置H₂O₂:DI=1:26(加入0.3%NaOH)的水溶液,时间160 s,温度降低到80℃;制绒槽按照正常工艺进行,根据实际出来的效果进行补液调整。

3 结果和讨论

3.1 硅片表面洁净度

由于预清洗初抛过程采用的常规工艺是1%低浓度碱,反应过程较为剧烈,反应过程中产生氢气泡,由于气泡无法及时脱离硅片表面,导致整篮硅片漂起,而使得部分硅片未浸泡在反应液中而无法继续反应,硅片外观存在明显界限。并且氢气泡吸附在硅片表面,阻碍溶液继续与硅片反应,而在硅片表面产生差异,存在一个个小的气泡状的黑洞印记。使用双氧水+碱液+超声方法,碱液约0.3%,反应较为缓和,表面不存在气泡状的黑洞印记。

3.2 绒面情况

用上述2种方法预清洗制绒后,采用扫描电镜FEI SIRION 200,加速电压为5~20 kV,进行形貌观察。正常工艺和双氧水预清洗后制绒的绒面情况分别如图2和图3所示。由图2和图3可知正常工艺的金字塔结构大小在3~4 μm 左右,双氧水实验出来的金字塔结构大小在2 μm 左右,新工艺使得金字塔变小。双氧水实验出来的硅片表面洁净程度有所提高,表面较干净,无明显的平台。

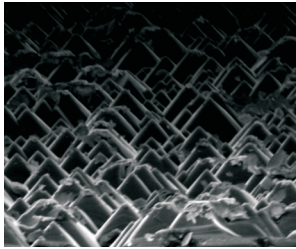


图2 正常工艺预清洗后制绒的绒面情况

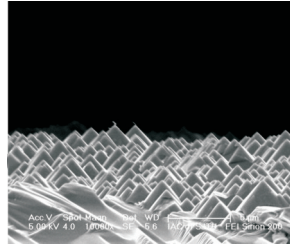


图3 双氧水预清洗后制绒的绒面情况

3.3 反射率

用上述2种方法制绒后,采用RADITECH D8积分式反射仪(λ 为350~1 050 nm)进行反射率测试,图4为采用两种方法测试的反射率对比图。

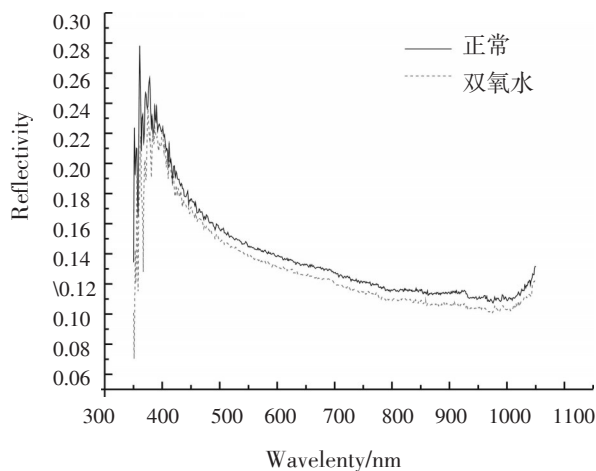


图4 反射率对比图

图4中,实线是常规工艺制绒后的硅片反射率图,在700 nm波长下反射率为14.2%。虚线是 H_2O_2 预清洗制绒后的硅片反射率图,700 nm波长下反射率为13.1%。实验数据表明,利用双氧水预清洗制绒后的硅片反射率降低,更利于对光的吸收。

4 结 论

通过在清洗中使用双氧水+低浓度碱液+超声预清洗方案,明显改善了硅片表面的清洁质量和绒面状况。在批量统计中,双氧水工艺实验片比正常工艺生产的硅片反射率都有所降低,更有利于对光的吸收。新的预清洗工艺提高了制绒后硅片的质量,有利于提高电池短路电流,对提升电池光电转换效率有重要意义。

参考文献

- [1] 李海玲, 赵雷, 刁宏伟, 等. 单晶硅制绒中影响金字塔结构因素的分析. 2010, 39(4):857-861.
- [2] 陈永生, 王海燕, 杨仕娥. 光陷阱在晶硅太阳能电池中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2004, 41(5):56-59.
- [3] 库黎明, 王敬, 周旗钢. 降低硅片表面微粗糙度的预氧化清洗工艺[J]. 半导体学报, 2006, 27(7):1331-1334.
- [4] Elena M, et al. Technological Process for a New Silicon Solar Cell Structure with Honeycomb Textured Front Surface [J]. SolarEnergy Materials and Solar Cells, 2006, 90(15): 2312-2318.
- [5] Lim S W. Control of SC1 wet cleaning process of nano-scale gate oxide integrity[J]. Jpn J Appl Phys., 2003, 42(8): 5002-5004.
- [6] amamoto K, Nakamura A, Hase U. Control of cleaning performance of an ammonia and hydrogen peroxide mixture (AMP) on the basis of a kinetic reaction model[J]. IEEE Trans Semicond Manuf., 1999, 12(3):288.
- [7] 毛强强, 文路, 刘宏芳, 等. 硅基表面无形貌改变的硫酸/过氧化氢氧化清洗[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(5): 1-3.
- [8] CHU Jia, MA Xiang-yang, YANG De-ren, et al. Silicon wafer cleaning[J]. Semiconductor Technology, 2001, 26(2): 17-20.
- [9] 张佩君, 黄庆安. 硅各向异性腐蚀速率图的模拟[J]. 固体电子学研究与进展, 2002, 22(1):89-92.
- [10] Itano M, Kern F W. Particler emoval from silicon wafer surface in wet cleaning process[J]. IEEE Trans Semiconductor Manufacturing, 1993, 6(3):258-261.
- [11] 樊丽梅, 文九巴, 赵胜利, 等. 化学蚀刻单晶硅及其表面形貌研究[J]. 表面技术, 2007, 36(1):19-21.
- [12] 杨志平, 杨勇, 励旭东, 等. 硅酸钠在太阳能电池单晶硅表面织构化的作用[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(12): 1472-1476.