

多晶硅表面金属催化化学腐蚀法制绒研究现状

武晓玮^{1,2}, 李佳艳^{1,2}

(大连理工大学 1. 三束材料改性教育部重点实验室; 2. 材料科学与工程学院, 大连 116024)

摘要: 在多晶硅太阳能电池的生产过程中, 金刚线切割(Diamond wire sawing, DWS)技术具有切割速度快、精度高、原材料损耗少等优点, 受到了广泛关注。金刚线切割多晶硅表面形成的损伤层较浅, 与传统的酸腐蚀制绒技术无法匹配, 金属催化化学腐蚀法应运而生。金属催化化学腐蚀法制绒具有操作简单、结构可控且易形成高深宽比的绒面等优点, 具有广阔的应用前景。本文总结了不同类型的金属催化剂在制绒过程中的腐蚀机理及其形成的绒面结构, 深入分析和讨论了具有代表性的银、铜的单一及复合催化腐蚀过程及绒面结构和电池片性能。最后对金刚线切割多晶硅片表面的金属催化化学腐蚀法存在的问题进行了分析, 并展望了未来的研究方向。

关键词: 金刚线切割; 多晶硅; 金属催化化学腐蚀法; 制绒; 综述

中图分类号: TM914 文献标志码: A

Texturing Technology on Multicrystalline Silicon Wafer by Metal-catalyzed Chemical Etching: a Review

WU Xiaowei^{1,2}, LI Jiayan^{1,2}

(1. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In the production process of multicrystalline silicon solar cells, diamond wire sawing (DWS) technology attracts wide attention because of its advantages of high cutting speed, high precision and less loss of raw materials. But the traditional acid etching technology cannot match the shallow damage layer formed on the surface of diamond wire sawn multicrystalline silicon wafer to make the texture surface. On the contrary, the metal-catalyzed chemical etching method owns the advantages of simple operation, controllable structure, and being easy to form the structure with high aspect ratio, indicating a wide range of application on diamond wire sawn multicrystalline silicon wafer. This paper systematically summarizes the work of the etching mechanisms and the structures of textures by different metal catalysts in the process of making texture surface, and deeply discusses the single and composite catalytic etching process of Ag and Cu, the structure of texture surface, and the performance of solar cells. Finally, the problems of metal-catalyzed chemical etching on the surface of diamond wire sawn multicrystalline silicon are analyzed, and their future research directions are prospected.

Key words: diamond wire sawing; multicrystalline silicon; metal-catalyzed chemical etching; texturization; review

收稿日期: 2020-06-30; 收到修改稿日期: 2020-08-30; 网络出版日期: 2020-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(51574057) National Natural Science Foundation of China (51574057)

作者简介: 武晓玮(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: wuxiaowei261@163.com

WU Xiaowei(1991-), male, PhD candidate. E-mail: wuxiaowei261@163.com

通信作者: 李佳艳, 副教授. E-mail: lijiaayan@dlut.edu.cn

LI Jiayan, associate professor. E-mail: lijiaayan@dlut.edu.cn

太阳能作为一种新型的可再生能源,是目前最清洁和环保的能源之一,具有储量巨大、来源稳定、清洁无污染等优点^[1]。光伏发电是太阳能能源利用的主要形式^[2],预计在2050年和2100年,将分别占全球总发电量的20%和70%,已成为21世纪最重要的新能源之一^[3]。

太阳能电池种类繁多,结构多样,光电转换效率也在逐年提高。在众多太阳能电池中,晶体硅太阳能电池以其生产工艺成熟、稳定性好、原材料来源广、储量大等优势,在光伏产业中一直占据90%以上的份额^[4]。作为晶体硅太阳能电池的主要原料,单晶硅的拉棒工艺复杂,制备成本较高;而多晶硅(mc-Si)的方形铸锭工艺简单,硅料利用率较高,生产成本低,优势显著^[5]。

从多晶硅铸锭到多晶硅片,切割技术是降低生产成本、提高硅片出成率的关键因素。多线切割可以将晶体硅的铸锭切割成一定厚度的硅片^[6-7],传统的主要切割方式为砂浆切割(Multi-wire slurry sawing, MWSS),砂浆由高硬度的SiC颗粒磨料和以聚乙二醇为主、其他添加剂为辅的切割液组成,切割时利用钢丝带动砂浆中的碳化硅颗粒对硅片进行挤压磨削切割。砂浆切割技术是光伏产业中应用最广泛、最成熟的技术,但存在易引入杂质、废料回收困难、硅的损耗较大、效率低等缺点^[8]。近年来新兴的金刚线切割(DWS)技术是利用电镀或树脂粘结的方法,将高硬度、耐磨的金刚石颗粒固定在不锈钢丝上制成固结磨料锯丝,通过线锯和金刚石颗粒的共同运动对硅片进行切割。具有速度快、精度高、废液易回收、对环境污染小等显著优点^[9],已经全面取代砂浆切割成为制备多晶硅片的主流技术。图1为两种切割方法的原理示意图。

1 金刚线切割多晶硅片制绒

硅片制绒是对切割后的硅片进行化学处理,在晶体硅的表面形成相应的微观结构,使太阳光入射到晶体硅表面后发生多次反射,从而降低晶体硅太

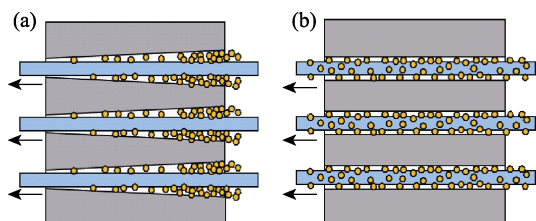


图1 (a)砂浆切割和(b)金刚线切割示意图

Fig. 1 Schematic diagram of (a) MWSS technique and (b) DWS technique

阳能电池对入射光的反射率,最终提高光电转换效率^[10]。

多晶硅的绒面结构需要满足以下三个要求。1)结构分布均匀,确保多晶硅片表面对入射光的吸收程度一致。这样经扩散、镀膜、丝网印刷等后续工艺形成的太阳能电池片性能较稳定。2)合适的深宽比,这样既有利于增强光陷阱效应、降低硅片反射率,还可以减小微结构的表面积、抑制载流子的复合、提高光电转换效率。3)较好的微观结构。线切割及制绒过程会给硅片表面带来裂纹、晶格畸变等损伤,裂纹面上有大量硅原子的悬挂键,易造成载流子的复合,而晶格畸变对载流子有严重的散射作用,从而影响迁移率。

图2为MWSS和DWS两种方法切割的多晶硅片表面扫描电子显微镜(SEM)照片。可以看出,砂浆切割的多晶硅片表面粗糙,在切割过程中SiC颗粒和硅片表面相互作用留下了大量分布均匀的凹坑。而金刚线切割的多晶硅片表面相对平滑,在相互平行的切割纹之间有随机分布的破碎凹坑。这是由于在切割过程中,切割线上的金刚石颗粒对晶体硅压力较大,颗粒以脆性崩脱的方式切割硅,进而形成破碎的凹坑^[11-12]。Bidiville等^[13]利用扫描电子显微镜和拉曼光谱对金刚线切割多晶硅片表面进行表征,发现其表面存在由强烈的塑性变形造成的非晶层,对硅片的腐蚀有抑制作用。上述两种多晶硅片表面性状的巨大差异,导致化学处理效果存在明显的区别。针对砂浆切割硅片的传统制绒工艺无法直接用于金刚线切割多晶硅片中,因此,开发适合于金刚线切割多晶硅片的制绒工艺成为近期的研究热点。

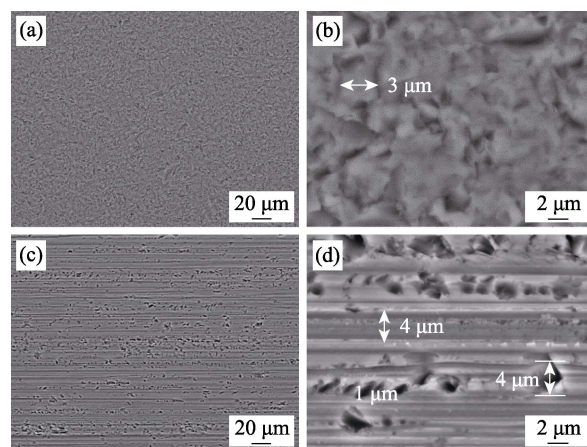


图2 (a, b)砂浆切割和(c, d)金刚线切割后多晶硅片表面形貌SEM照片

Fig. 2 SEM images of (a, b) MWSS and (c, d) DWS multicrystalline silicon wafer surface

1.1 制绒方法

目前国内外针对金刚线切割多晶硅片的制绒方法主要包括以下几种: 添加剂改性酸腐蚀法^[14]、电化学腐蚀法^[15]、气相刻蚀法^[16]、反应离子刻蚀法 (Reaction ion etching, RIE)^[17]和金属催化化学腐蚀法 (Metal-catalyzed chemical etching, MCCE)^[18-19]等。

传统酸腐蚀法是针对砂浆切割多晶硅片的制绒方法。图 3 为采用酸腐蚀法在金刚线切割多晶硅片表面制绒后的表面 SEM 形貌和反射率曲线。从图中可知, 传统酸腐蚀法制绒后绒面结构受划痕影响较大, 腐蚀坑均沿划痕方向分布, 且均匀性较差。反射率很高, 约为 36.72%, 无法达到太阳能电池对多晶硅片表面反射率的要求。为了降低硅片表面反射率, 在腐蚀液中引入添加剂, 改变腐蚀反应过程, 从而优化多晶硅表面形貌, 可以在一定程度上降低反射率, 但仍然无法达到要求。

气相刻蚀法的温度场较难控制, 稳定性、均匀性较差, 且酸蒸汽会对设备造成腐蚀, 易引起环境污染等问题。反应离子刻蚀法工艺复杂、设备昂贵, 无法大规模应用。相比之下, MCCE 具有以下显著优点: 1) 操作简单、成本低; 2) 绒面形貌易控制, 结构稳定; 3) 易获得高深宽比的结构, 减反射性能优异; 4) 可以制备各种不同尺寸的绒面结构。因此 MCCE 适合大规模生产, 具有广阔的应用前景。

1.2 金属催化化学腐蚀法制绒

MCCE 方法由 Dimova-Malinovska 团队^[20]于 1997 年首先报道, 他们通过 HF 和 HNO₃ 的水溶液对硅基体上的铝进行腐蚀而形成多孔硅。随后 Li 和 Bohn^[21]对 MCCE 法进行了详细的研究。

MCCE 法通常会在硅片表面沉积一层 Ag、Cu、Au、Pt 等金属层。沉积的方法主要有热蒸镀^[22]、溅射^[23]、化学沉积^[24]、聚焦离子束辅助沉积^[25]等。将沉积金属后的硅片放入含有 HF 和氧化剂的溶液中

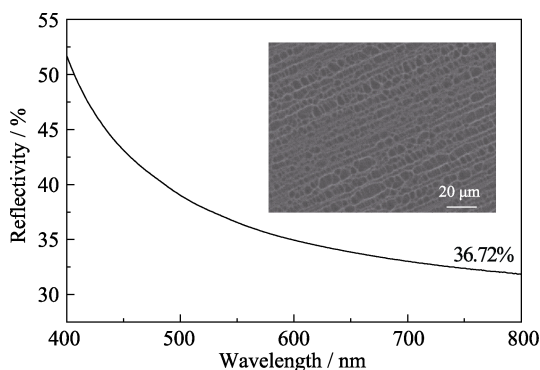
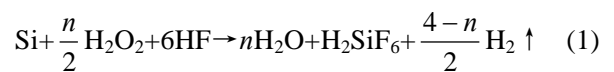


图 3 酸腐蚀法制绒后硅片表面 SEM 形貌和反射率曲线

Fig. 3 SEM morphology and reflectivity for texture surface of silicon wafer by acid etching

进行腐蚀, 其中最常用的氧化剂为双氧水。图 4 为 MCCE 法的反应原理示意图。

在金属的催化作用下, 氧化剂优先在金属表面发生反应, 产生大量空穴, 扩散到达金属和硅接触的界面处, 硅被氧化形成 SiO₂, 随即被溶液中的 HF 溶解。在反应过程中, 由于金属和硅界面处空穴浓度较高, 因此在该界面处发生腐蚀的速率要远高于没有金属覆盖的位置, 从而形成孔或凹坑状结构。当空穴的注入速率超过 HF 溶解 SiO₂ 的速率时, 界面将会累积大量空穴, 并扩散到其它没有金属覆盖的位置, 形成微多孔硅结构。在 MCCE 过程中, 反应溶液与腐蚀产物均沿着金属和硅接触的界面传递。总的反应式如(1)所示^[18]:



2 不同类型金属的催化化学腐蚀

在金刚线切割多晶硅片的金属催化化学腐蚀法中, 最为常用的金属主要有 Ag、Cu 的单一或复合组元催化剂。下文将对不同类型催化剂的 MCCE 法制绒研究进展进行介绍。

2.1 Ag 催化化学腐蚀

Ag 作为一种贵金属, 被广泛应用于 MCCE 法制绒过程中。常用的腐蚀液体系为 HF 和 AgNO₃ 的混合溶液^[26-29]。这是由于 Ag⁺/Ag 的电化学电位高于硅衬底的费米能级, 硅片浸入到含有 HF 和 AgNO₃ 的混合溶液中, 形成原电池。空穴可以从 Ag⁺ 中注入到硅的价带, Ag⁺ 被还原为 Ag 单质颗粒^[30]。由 Ag⁺ 注入到硅中的空穴使硅发生局部的氧化反应, 生成的 SiO₂ 被溶液中的 HF 溶解。随着 Ag 颗粒下方的硅被不断氧化、溶解, 硅表面形成腐蚀孔, Ag 颗粒沉积在被腐蚀的硅的孔洞中。在腐蚀前沿, 即硅和沉积的 Ag 颗粒之间的界面, 优先发生电荷转移。在 Ag⁺ 不断沉积的过程中, Ag 颗粒生长为枝晶状结构。同时, 通过改变 HF 和 AgNO₃ 的浓度, 可以有效控制腐蚀速率以及 Ag 颗粒的形貌, 制备出

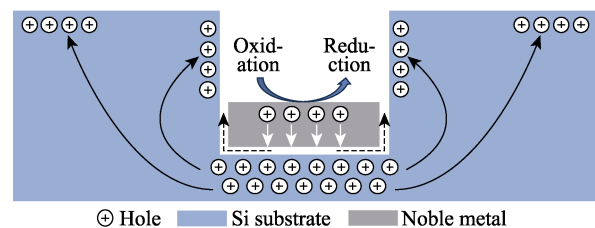


图 4 MCCE 法原理示意图^[18]

Fig. 4 Schematic diagram of MCCE^[18]

不同尺寸和结构的绒面。

Zhuang 等^[31]基于 MCCE 法研究了一种可以消除划痕获得理想绒面的技术。将硅片置于 MCCE 溶液(2.6 mol/L HF、1.1 mol/L H₂O₂ 和 2×10⁻⁴ mol/L AgNO₃)中, 在 45 °C 下反应 5 min。在此过程中, Ag 纳米粒子沉积在硅表面, 腐蚀后形成纳米孔。随后, 第一组硅片置于 NaOH 溶液中腐蚀形成纳米绒面; 第二组硅片置于 HF/HNO₃ 混合溶液中, 将纳米孔扩大形成微米绒面; 第三组硅片在第二组的基础上再依次置于 MCCE 溶液和 NaOH 溶液中, 最终获得纳米-微米的复合绒面。反应后的硅片置于 HNO₃ 水溶液中去多余的金属杂质, 得到的三种绒面形貌如图 5 所示。其中用纳米-微米绒面(反射率为 15%)制备获得的太阳能电池片的光电转换效率可达 18.45%。这是由于它具有较好的表面钝化, 显著减少了载流子复合。而单纯的纳米绒面虽然具有较低反射率(14%), 但由于其比表面积较大, 增加了载流子的复合, 导致太阳能电池片光电转换效率较低。

文献[32]报道了在 Ag-MCCE 过程中 Ag⁺浓度对制绒形貌及电池性能的影响。随着 Ag⁺浓度的提高, 硅片表面会形成较深的纳米孔, 可以有效提高捕获入射光的能力。但是, 当 Ag⁺离子浓度达到一定值

时, 制绒后晶体硅太阳能电池的性能急剧下降, 这是由于多晶硅表面形成的孔较深, 导致表面复合中心增多, 极大影响了其电学性能。在 Ag⁺的浓度为 0.02 mol/L 条件下制备绒面结构时, 太阳能电池性能达到最佳, 光电转换效率为 18.94%。

金刚线切割多晶硅片的表面存在损伤层, 因此在 MCCE 法制绒前需要将其去除。Wu 等^[33]提出了一种通过引入人工缺陷在金刚线切割多晶硅片表面制绒的方法。该方法无需去除损伤层, 直接将切割后的多晶硅片浸入到 HF/HNO₃/AgNO₃ 溶液中, 硅片表面就会引入大量的人工缺陷。HF/HNO₃ 溶液可以将纳米级的绒面腐蚀扩展为亚微米级的绒面, 过程示意图见图 6(a)。通过该方法获得的绒面, 形貌示意图和反射率曲线如图 6(b)所示, 反射率约

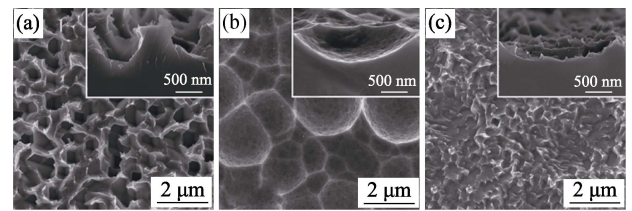


图 5 (a)纳米绒面、(b)微米绒面及(c)纳米-微米复合绒面 SEM 表面形貌照片^[31]

Fig. 5 SEM images of silicon surfaces with (a) nano-texture, (b) micro-texture and (c) nano-micro-texture^[31]

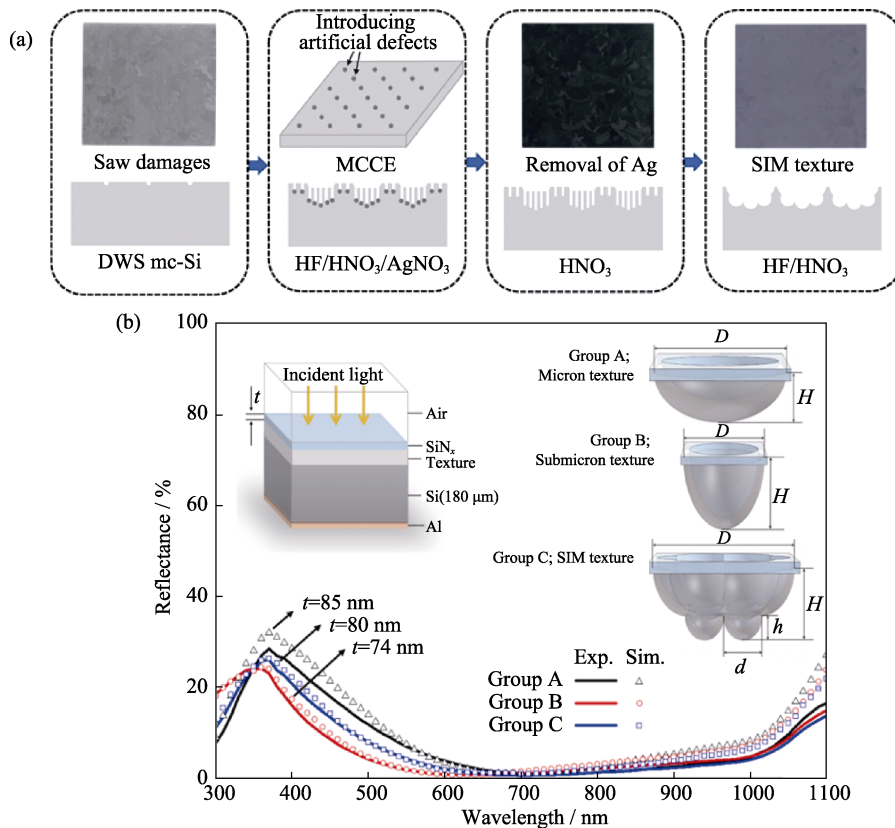


图 6 (a)DWS 多晶硅片表面制备亚微米级(SIM)绒面的过程示意图和(b)三种绒面结构的反射率结果^[33]

Fig. 6 (a) Schematic illustration of the main steps to prepare the submicron-in-micron (SIM) texture on the DWS mc-Si wafer and (b) experimental reflectance (curves) and simulated reflectance (scatter points) of three samples^[33]

为 19%，远低于传统的 HF/HNO₃ 制绒体系。太阳能电池的光电转换效率可以达到 19.07%。该方法简单易行，通过改进光学抗反射和表面钝化，最终提高了电池片的光电转换效率。

碱和 MCCE 腐蚀的多晶硅均出现了各向异性腐蚀现象，Zou 等^[34]结合碱腐蚀、Ag-MCCE 以及后腐蚀处理工艺，可以在多晶硅片表面消除各向异性腐蚀，获得均匀的绒面结构。第一次碱腐蚀后，在初始的 Si(100)、(110)和(111)晶面上分别出现了倒金字塔、阶梯以及倾斜面三种形貌。再经过 Ag-MCCE 和后腐蚀处理，不同晶粒上的微观结构可以调整为结构相似、反射率相近的形貌(图 7)。通过上述工艺制备的太阳能电池片具有良好的外观和约 19.4% 的光电转换效率。此外，该方法获得的亚微米绒面的太阳能电池具有优良的电流-电压特性以及弱光响应等性能。

除此之外，文献[35-36]研究了 Ag-MCCE 制绒过程中添加剂的影响，即在 Ag 辅助的 MCCE 法制绒过程中，添加含有烷基酚聚氧乙烯的添加剂可以改善 Ag 沉积，使 Ag 颗粒均匀地沉积在硅片表面，同时又确保颗粒大小适宜，避免绒面结构发生坍塌。实验结果表明，该添加剂改善了太阳能电池的外观和性能，获得的太阳能电池的最高光电转换效率为 19.51%。此外，在 Ag 颗粒沉积后的腐蚀环节，加入一种含有生物酶的添加剂，能够使金刚线切割

多晶硅片表面不同取向的晶粒都获得均匀的纳米结构，有助于提高太阳能电池的性能，最大光电转换效率达到 19.56%。并且使用添加剂后太阳能电池片的有效少数载流子寿命和俄歇复合率分别为未使用添加剂的两倍和三分之一。

在 Ag-MCCE 制绒过程中，目前主要采用复合工艺，同时引入适当的添加剂，对制绒过程进行优化，以获得结构和性能优良的绒面，进而改善太阳能电池的性能。

2.2 Cu 催化化学腐蚀

湿法黑硅技术中主要采用的 Au、Ag、Pt 等金属价格昂贵，且具有较高的氧化还原电位和催化活性，导致在 MCCE 过程中腐蚀反应速率过快，在硅片表面形成大面积的纳米多孔和纳米线阵列。这往往造成太阳能电池片钝化效果差、电流收集效率低等缺点。

针对上述问题，近年来 Cu 催化剂逐渐被人们所关注。但是不同于 Ag 等催化剂，Cu 在催化腐蚀过程中，随着 Cu²⁺不断被还原，铜颗粒不断长大，在硅片表面形成一层致密的铜膜^[37]。铜膜阻碍了腐蚀液与硅表面的进一步接触，使反应停滞，无法在硅片表面获得绒面结构。因此，往往需要在 Cu-MCCE 过程中加入氧化剂，例如 H₂O₂ 或 FeCl₃ 等，持续氧化 Cu，以确保腐蚀反应持续进行^[38]。

在传统的酸腐蚀基础上，有文献进行了酸腐蚀和铜催化腐蚀的复合制绒研究。Zou 等^[39]采用酸性湿法刻蚀预处理工艺，结合低成本的 Cu-MCCE 过程成功实现了金刚线切割多晶硅片的表面制绒，获得结构均匀的倒金字塔绒面。为了研究不同铜源对制绒过程的影响，Sheng 等^[40]分别选用 CuSO₄、CuCl₂ 和 Cu(NO₃)₂ 作为铜源，不同的阴离子会影响溶液中电荷的传递，影响腐蚀速率。上述三种铜源制绒后分别获得了沟槽状、蠕虫状和倒金字塔状结构的绒面。在铜催化腐蚀制绒过程中，Wang 等^[41]采用 HF/HNO₃/H₃PO₄ 的混合溶液进行后处理，修饰绒面结构，形成了亚微米级的多边形锥孔状结构(图 8)。该结构可以有效抑制表面复合，提高太阳能电池的光电性能，最高光电转换效率达到 18.88%。Zha 等^[42]利用 Cu 催化外加 HNO₃/HF 溶液腐蚀可以形成 300~600 nm 的亚微米级绒面，制备的金刚线切割多晶硅太阳能电池的转换效率达到 19.06%。

2.3 Ag-Cu 复合催化化学腐蚀

在 Ag-MCCE 过程中 Ag 颗粒沿着垂直于硅片表面的方向沉积，而在 Cu-MCCE 过程中，Cu 颗粒沿着腐蚀孔侧壁的方向沉积。因此，采用 Ag-Cu 复合

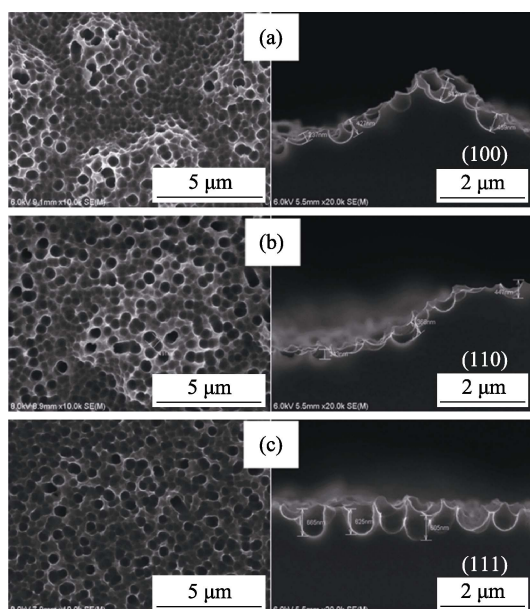


图 7 碱、Ag-MCCE 和后腐蚀处理获得的不同晶面的硅片表面和截面 SEM 照片^[34]

Fig. 7 Surface and cross-sectional SEM images of mc-Si grains after etching by alkali, Ag-MCCE and post-etching with different orientations^[34]

(a) (100); (b) (110); (c) (111)

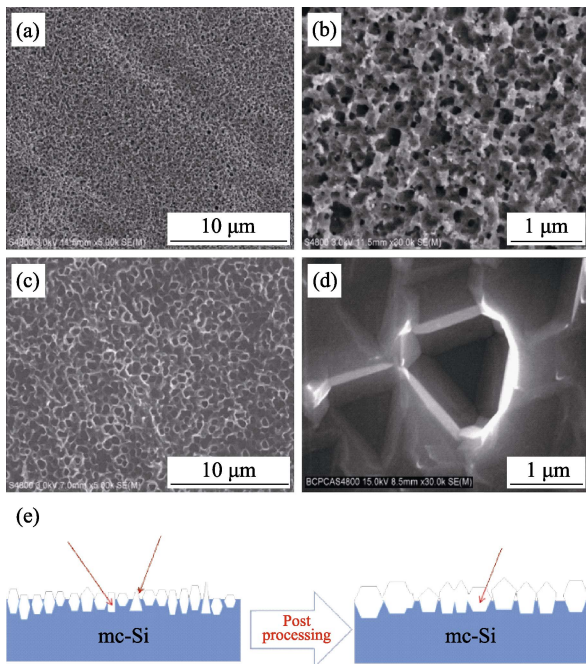


图 8 Cu-MCCE 制绒后采用后处理工艺(a, b)前和(c, d)后的硅片形貌图以及(e)后处理工艺示意图^[41]

Fig. 8 SEM images of Si nanostructures produced by Cu-MCCE method (a,b) before and (c,d) after the post-processing treatment and (e) schematic diagram of post-processing treatment^[41]

催化剂共同进行腐蚀, 既可以减少贵金属 Ag 的消耗, 又可以获得均匀的绒面结构。

Zheng 等^[43]在室温下采用一步 Ag-Cu 双原子催化腐蚀法制备绒面结构, 研究了 Ag-Cu 摩尔比对多晶硅表面反射率及形貌的影响。通过实验发现 Ag-Cu 双原子催化腐蚀法制备的绒面结构比单独催化更加平整, 且反射率更低。Wang 等^[44]研究了 Cu、Ag 以及 Ag-Cu 作为催化剂的金属催化腐蚀制绒, 探索不同比例的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2:\text{HF}$ 、 $\text{AgNO}_3:\text{HF}$ 和 $\text{AgNO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 对绒面结构的影响。研究表明, 由于硅各晶面的原子受背成键结合力不同, 在加入不同比例的 Cu^{2+} 和 Ag^+ 时, 由于腐蚀速率的差异, 可在不同晶面上获得锥形、楔形、倒金字塔状等不同的绒面结构。在 MCCE 制绒后, 采用 $\text{NaF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的混合溶液进行后处理, 腐蚀纳米结构和去除氧化层, 获得了类似倒金字塔的结构, 硅片表面的反射率低于传统的 HF/HNO_3 酸制绒体系。

Chen 等^[45]采用一步 Ag-Cu 共同催化腐蚀法制备金刚线切割多晶硅片的表面绒面, 研究了不同取向的晶面在腐蚀过程中的腐蚀反应。结果表明, 由于不同晶面硅原子的背成键结合力不同, 不同取向的腐蚀速率差异较大, 可制备出不同夹角的锥形、倒金字塔状绒面。该方法既不需要去除划痕, 也不需要后处理。在腐蚀过程中 Ag 催化腐蚀挖

孔和 Cu 催化腐蚀扩孔同时完成。由于倒金字塔结构良好的减反射及钝化效果, 大大提高了太阳能电池片的性能, 光电转换效率达 19.49%。如图 9 所示为 Cu-MCCE 和 Ag-MCCE 处理后的硅片截面形貌 SEM 照片以及 Ag-Cu 复合制绒过程的机理示意图。

2.4 其它金属催化化学腐蚀

除了常用的 Ag 和 Cu 催化剂外, 还有其它金属可用于 MCCE 法制绒。有报道^[46]称在硅表面采用磁控溅射法沉积 Ni 纳米颗粒, 然后置于 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的混合溶液中进行腐蚀, 可以制备出低反射率的表面结构。Takaloo 等^[47]研究了在金刚线切割多晶硅片表面 Ni 催化一步法制绒。他们选用 $\text{HF}/\text{NiSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 的混合溶液进行腐蚀, 通过 SEM 和电子背散射衍射研究不同取向晶面的腐蚀过程, 最终获得了反射率较低的纳米级多孔结构, 太阳能电池片的光电转换效率为 16.60%。Gao 等^[48]在 Cu-MCCE 的基础上, 通过在溶液中加入 Ni 离子, 大大提高了 Cu-MCCE 的制绒速率, 获得的绒面平均反射率为 18.53%。

此外, 有大量文献报道了在单晶硅和多晶硅表面采用 Au^[49-52]、Pt^[53-55]、Fe^[38] 进行催化腐蚀制备纳米孔或纳米线结构, 但是鲜有相关金属在金刚线切割多晶硅片表面制绒的应用报道。目前广泛采用的 MCCE 的金属仍然主要为 Ag 和 Cu。

2.5 不同 MCCE 法获得的绒面性能对比

表 1 归纳了采用不同金属催化剂, 以及不同制绒方法获得的金刚线切割多晶硅片表面反射率及太阳能电池片的性能。由表 1 可知, 当 Ag 作为催化剂时, 经催化腐蚀制绒后获得的太阳能电池片光电转换效率最高可达 20.89%, 此时反射率为 23.7%。这是由于该条件下绒面结构具有较好的深宽比, 同时

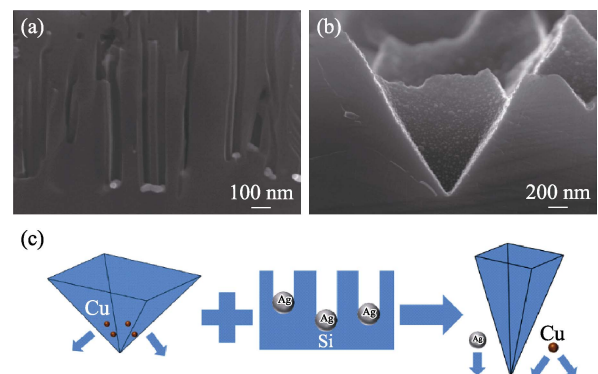


图 9 (a)Ag-MCCE 和(b)Cu-MCCE 处理后的硅片截面形貌 SEM 照片, 以及(c)单独的 Cu-MCCE、Ag-MCCE 和 Ag-Cu 复合制绒过程的原理图^[45]

Fig. 9 Cross-sectional SEM images of Si wafers after (a) Ag-MCCE and (b) Cu-MCCE, and (c) schematics of etching process by single Cu- and Ag-catalyzed chemical etching and Ag/Cu-cocatalyzed chemical etching^[45]

电池片表面通过沉积 $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ 叠加层可以获得较好的钝化效果, 经优化后最终获得较高的光电转换效率^[57]。Ag 属于贵金属, 会提高制绒过程的生产成本, 而且含 Ag 的废液较难处理。针对上述问题, 可以通过引入适当的添加剂来减少 Ag 的使用, 同时提高制绒效率。此外, 引入 Cu 作为催化剂, 可以制备复合绒面结构, 既降低了生产成本, 也使废液更易处理, 获得的电池片光电转换效率为 19.49%。

图 10 为电池片光电转换效率与绒面反射率之间的关系图。由图可知, 转换效率由反射率以及绒面结构共同决定, 反射率较低可以产生更多的光生载流子, 而绒面尺寸适宜, 则可以提高表面钝化效果, 减少载流子的复合。因此需要寻求反射率与绒面结构之间的平衡, 进而提高光电转换效率。

表 2 为金刚线切割多晶硅片表面不同 MCCE 方

法的优缺点对比。从表中可知, Ag 和 Cu 仍为目前主流的 MCCE 法制绒所选用的催化剂, 具有广阔的应用前景。这是由于 Ag 和 Cu 具有较好的催化活性,

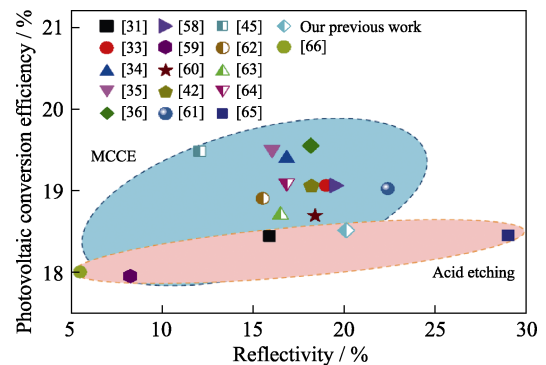


图 10 电池片光电转换效率与绒面反射率之间的关系图^[31,33-36,42,45,58-65]

Fig. 10 Relation between η of solar cells and reflectivity of texture surface^[31,33-36,42,45,58-65]

表 1 金刚线切割多晶硅片表面不同 MCCE 方法制绒后的性能对比

Table 1 Performances for texture surfaces of DWS multicrystalline silicon prepared via different MCCE methods

Catalyst	Method	R^a	η^b	Ref.
Ag	Ag-MCCE + HF/HNO ₃ +NaOH	15.9%	18.45%	[31]
Ag	Artificial defects (HF/HNO ₃ /AgNO ₃)+HF/HNO ₃	19%	19.07%	[33]
Ag	Alkali etching+Ag-MCCE+post etching	16.85%	19.4%	[34]
Ag	Ag deposition (additive)+etching	16.04%	19.51%	[35]
Ag	Ag deposition+etching (additive)	18.17%	19.56%	[36]
Ag	HF/HNO ₃ +Ag-MCCE+RIE	—	20.69%	[56]
Ag	Ag-MCCE	23.7%	20.89%	[57]
Ag	Ag-MCCE+modification by acid etching	19.46%	19.07%	[58]
Ag	HF/HNO ₃ +Ag-MCCE+NSR process	8.26%	17.96%	[59]
Ag	HF/HNO ₃ +Ag-MCCE+HF/HNO ₃	18.4%	18.7%	[60]
Cu	Cu-MCCE+post etching (HF/HNO ₃ /H ₃ PO ₄)	—	18.88%	[41]
Cu	Cu-MCCE+HF/HNO ₃	18.21%	19.06%	[42]
Cu	Cu-MCCE	22.4%	19.03%	[61]
Ag-Cu	Cu/Ag-MCCE	12.08%	19.49%	[45]
Ag-Cu	Alkali pretreatment (additive)+Cu/Ag-MCCE+post etching	15.52%	18.91%	[62]
Ag-Cu	Cu/Ag-MCCE + NSR (H ₂ O ₂ /NaF)	16.50%	18.71%	[63]
Ag-Cu	Cu/Ag-MCCE + NSR (H ₂ O ₂ /NaF)	16.85%	19.10%	[64]
Ni	Ni-MCCE	—	16.60%	[47]
Cu-Ni	Cu/Ni-MCCE (Cu(NO ₃) ₂ +NiSO ₄ +HF+H ₂ O ₂)	18.53%	—	[48]

Note: (a) R represents the reflectivity of texture surface with the highest η ; (b) η represents the maximum photoelectric conversion efficiency of solar cells obtained in the literature.

表 2 金刚线切割多晶硅片表面不同 MCCE 方法的对比

Table 2 Comparison of making texture surface on DWS multicrystalline silicon by different MCCE methods

Method	Advantages	Disadvantages	η
Ag-MCCE	Mature technology, easily formed nanostructure, stable performance	High cost, difficultly to recycled waste liquid	20.89%
Cu-MCCE	Low cost, easily removed residual Cu, significantly reduced impact of saw marks	Easily formed dense film, decreased etching rate, essential oxidants	19.06%
MCCE-additive	Uniform size, stable performance	Organic compounds increasing the cost of waste liquid treatment	19.56%
Composite MCCE	Composite structure	Complicated process, difficultly to recycled waste liquid	19.49%
Other metal-MCCE	Low cost, composite structure	Inmature	16.60%

可以通过在催化过程中改变腐蚀条件, 调控绒面结构。同时, 采用适当的添加剂, 可以显著提高制绒的效率及绒面的结构均匀性和电池性能。既减少了金属的消耗, 降低了生产成本, 又可以更有效地处理制绒后的废液, 减少环境污染。

3 展望

目前金刚线切割多晶硅片的主流制绒技术为 MCCE 法, 其具有过程可控、表面结构均匀、减反射效果好等优点, 具有广阔的发展应用前景, 但是仍然存在不足, 需要从以下几个方面解决:

1) 在 MCCE 法制绒过程中, 不同金属颗粒在硅中的沉积过程还不明晰, 同时金属颗粒沉积的形状及大小的影响因素也尚未明确, 缺乏系统地针对不同晶面、不同金属颗粒对腐蚀速率、腐蚀形貌等影响的研究。

2) 目前 MCCE 法制绒为槽式制绒, 相较于传统的酸腐蚀链式制绒, 具有工艺复杂, 流程较长, 时间成本和原料成本高等缺点。因此, 需要缩短制绒环节, 提高制绒效率, 从而节约成本。

3) 目前针对 MCCE 法制绒过程中添加剂对金属的沉积、腐蚀以及扩孔过程影响的研究较少。如何加入适当的添加剂获得结构均匀、深宽比优良且性能良好的绒面, 也将是今后的研究热点。

参考文献:

- [1] ADEBISI J A, AGUNSOYE J O, BELLO S A, *et al.* Potential of producing solar grade silicon nanoparticles from selected agro-wastes: a review. *Sol. Energy*, 2017, **142**: 68–86.
- [2] YIN Y, GAO Y, LI X, *et al.* Experimental study on slicing photovoltaic polycrystalline silicon with diamond wire saw. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 2020, **106**: 104779.
- [3] BASHER M K, MISHAN R, BISWAS S, *et al.* Study and analysis the Cu nanoparticle assisted texturization forming low reflective silicon surface for solar cell application. *AIP Adv.*, 2019, **9**: 075118.
- [4] ANDREANI L C, BOZZOLA A, KOWALCZEWSKI P, *et al.* Silicon solar cells: toward the efficiency limits. *Adv. Phys. X*, 2019, **4**(1): 1548305.
- [5] HUANG B J, ZHAO J, CHAI J Y, *et al.* Environmental influence assessment of China's multi-crystalline silicon (multi-Si) photovoltaic modules considering recycling process. *Sol. Energy*, 2017, **143**: 132–141.
- [6] MÖLLER H J, FUNKE C, RINIO M, *et al.* Multicrystalline silicon for solar cells. *Thin Solid Films*, 2005, **487**(1): 179–187.
- [7] MEINEL B, KOSCHWITZ T, BLOCKS C, *et al.* Comparison of diamond wire cut and silicon carbide slurry processed silicon wafer surfaces after acidic texturisation. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 2014, **26**: 93–100.
- [8] WU Y F, CHEN Y M. Separation of silicon and silicon carbide using an electrical field. *Sep. Purif. Technol.*, 2009, **68**(1): 70–74.
- [9] HARDIN C W, QU J, SHIH A J. Fixed abrasive diamond wire saw slicing of single-crystal silicon carbide wafers. *Mater. Manuf. Processes*, 2004, **19**(2): 355–367.
- [10] QIU M B, HUANG Y H, LIU Z D, *et al.* A review of the fabrication methods for solar silicon wafer. *Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering*, 2008, **27**(8): 1017–1020.
- [11] CAI E, TANG B, FAHRNER W R, *et al.* Characterization of the Surfaces Generated by Diamond Cutting of Crystalline Silicon. 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Hamburg, 2011: 1884–1886.
- [12] CHEN C C A, CHAO P H. Surface texture analysis of fixed and free abrasive machining of silicon substrates for solar cell. *Adv. Mater. Res.*, 2010, **126-128**: 177–180.
- [13] BIDIVILLE A, WASMER K, KRAFT R, *et al.* Diamond Wire-sawn Silicon Wafers-from the Lab to the Cell Production. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Hamburg, 2009: 1400–1405.
- [14] LIPPOLD M, BUCHHOLZ F, GONDEK C, *et al.* Texturing of SiC-slurry and diamond wire sawn silicon wafers by HF-HNO₃-H₂SO₄ mixtures. *Sol. Energy. Mat. Sol. C*, 2014, **127**: 104–110.
- [15] MEMMING R, SCHWANDT G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions. *Surf. Sci.*, 1966, **4**(2): 109–124
- [16] XIAO Z G, GENG G Y, WEI X Q, *et al.* On the mechanism of the vapor etching of diamond wire sawn multi-crystalline silicon wafers for texturing. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 2016, **53**: 8–12.
- [17] JANSEN H, DEBOER 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. Micromech. Microeng.*, 1995, **5**(2): 115–120.
- [18] HUANG Z P, GEYER N, WERNER P, *et al.* Metal-assisted chemical etching of silicon: a review. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(2): 285–308.
- [19] HSU C, WU J R, LU Y T, *et al.* Fabrication and characteristics of black silicon for solar cell applications: an overview. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 2014, **25**: 2–17.
- [20] DIMOVA-MALINOVSKA D, SENDOVA-VASSILEVA M, TZENOV N, *et al.* Preparation of thin porous silicon layers by stain etching. *Thin Solid Films*, 1997, **297**(1/2): 9–12.
- [21] LI X, BOHN P W. Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(16): 2572–2574.
- [22] HUANG Z P, WU Y, FANG H, *et al.* Large-scale Si_{1-x}Ge_x quantum dot arrays fabricated by templated catalytic etching. *Nanotechnology*, 2006, **17**(5): 1476–1480.
- [23] HUANG Z, SHIMIZU T, SENZ S, *et al.* Ordered arrays of vertically aligned [110] silicon nanowires by suppressing the crystallographically preferred <100> etching directions. *Nano Lett.*, 2009, **9**(7): 2519–2525.
- [24] PENG K Q, HU J J, YAN Y J, *et al.* Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**(3): 387–394.
- [25] CHATTOPADHYAY S, BOHN P W. Direct-write patterning of microstructured porous silicon arrays by focused-ion-beam Pt deposition and metal-assisted electroless etching. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(11): 6888–6894.
- [26] NIU Y C, LIU H T, LIU X J, *et al.* Study on nano-pores enlargement during Ag-assisted electroless etching of diamond wire sawn polycrystalline silicon wafers. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 2016, **56**: 119–126.
- [27] SU G Y, DAI X W, SUN H C, *et al.* The study of the defect removal etching of black silicon for diamond wire sawn multi-crystalline silicon solar cells. *Sol. Energy*, 2018, **170**: 95–101.
- [28] CAO F, CHEN K X, ZHANG J J, *et al.* Next-generation multi-crystalline silicon solar cells: diamond-wire sawing, nano-texture and high efficiency. *Sol. Energy. Mat. Sol. C*, 2015,

- 141:132–138.
- [29] KUMAGAI A. Texturization using metal catalyst wet chemical etching for multicrystalline diamond wire sawn wafer. *Sol. Energy Mat. Sol. C*, 2015, **133**: 216–222.
- [30] PENG K, FANG H, HU J, *et al.* Metal-particle-induced, highly localized site-specific etching of Si and formation of single-crystalline Si nanowires in aqueous fluoride solution. *Chemistry*, 2006, **12(30)**: 7942–7947.
- [31] ZHUANG Y F, ZHONG S H, HUANG Z G, *et al.* Versatile strategies for improving the performance of diamond wire sawn mc-Si solar cells. *Sol. Energy Mat. Sol. C*, 2016, **153**: 18–24.
- [32] ZHANG P F, JIA R, TAO K, *et al.* The influence of Ag-ion concentration on the performance of mc-Si silicon solar cells textured by metal assisted chemical etching (MACE) method. *Sol. Energy Mat. Sol. C*, 2019, **200**: 109983.
- [33] WU C K, ZOU S, ZHU J Y, *et al.* Forming submicron in micron texture on the diamond-wire-sawn mc-Si wafer by introducing artificial defects. *Prog. Photovoltaics*, 2020, **28**: 788–797.
- [34] ZOU S, YE X Y, WU C K, *et al.* Complementary etching behavior of alkali, metal-catalyzed chemical, and post-etching of multicrystalline silicon wafers. *Prog. Photovoltaics*, 2019, **27(6)**: 511–519.
- [35] LI X P, TAO K, ZHANG D, *et al.* Development of additive-assisted Ag-MACE for multicrystalline black Si solar cells. *Electrochim. Commun.*, 2020, **113**: 106686.
- [36] LI X P, GAO Z B, ZHANG D, *et al.* High-efficiency multi-crystalline black silicon solar cells achieved by additive assisted Ag-MACE. *Sol. Energy*, 2020, **195**: 176–184.
- [37] PENG K Q, ZHU J. Morphological selection of electroless metal deposits on silicon in aqueous fluoride solution. *Electrochim. Acta*, 2004, **49(16)**: 2563–2568.
- [38] CAO M, LI S Y, DENG J X, *et al.* Texturing a pyramid-like structure on a silicon surface via the synergetic effect of copper and Fe(III) in hydrofluoric acid solution. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **372**: 36–41.
- [39] ZOU Y X, XI F S, QIU J J, *et al.* Cu-assisted chemical etching of diamond wire sawn multicrystalline silicon wafers for texturing. *China Surface Engineering*, 2017, **30(6)**: 59–66.
- [40] SHENG G Z, ZOU Y X, LI S Y, *et al.* Controllable nano-texturing of diamond wire sawing polysilicon wafers through low-cost copper catalyzed chemical etching. *Mater. Lett.*, 2018, **221**: 85–88.
- [41] WANG P, XIAO S Q, JIA R, *et al.* 18.88%-efficient multi-crystalline silicon solar cells by combining Cu-catalyzed chemical etching and post-treatment process. *Sol. Energy*, 2018, **169**: 153–158.
- [42] ZHA J W, WANG T, PAN C F, *et al.* Constructing submicron textures on mc-Si solar cells via copper-catalyzed chemical etching. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, **110(9)**: 093901.
- [43] ZHENG C F, SHEN H L, PU T, *et al.* Fabrication and property of anti-reflection structures on multicrystalline silicon by Ag and Cu dually assisted chemical etching. *J. Funct. Mater.*, 2017, **48(1)**: 1230–1235.
- [44] WANG S D, CHEN T W. Texturization of diamond-wire-sawn multicrystalline silicon wafer using Cu, Ag, or Ag/Cu as a metal catalyst. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **444**: 530–541.
- [45] CHEN W, LIU Y P, WU J T, *et al.* High-efficient solar cells textured by Cu/Ag-cocatalyzed chemical etching on diamond wire sawing multicrystalline silicon. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2019, **11(10)**: 10052–10058.
- [46] YUE Z H, SHEN H L, JIANG Y, *et al.* Novel and low reflective silicon surface fabricated by Ni-assisted electroless etching and coated with atomic layer deposited Al₂O₃ film. *Appl. Phys. A-Mater.*, 2013, **114(3)**: 813–817.
- [47] TAKALOO A V, ES F, BAYTEMIR G, *et al.* Nickel assisted chemical etching for multi-crystalline Si solar cell texturing: a low cost single step alternative to existing methods. *Mater. Res. Express*, 2018, **5(7)**: 075506.
- [48] GAO K, SHEN H L, LIU Y W, *et al.* Enhanced etching rate of black silicon by Cu/Ni Co-assisted chemical etching process. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 2018, **88**: 250–255.
- [49] LAI R A, HYMEL T M, NARASIMHAN V K, *et al.* Schottky barrier catalysis mechanism in metal-assisted chemical etching of silicon. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2016, **8(14)**: 8875–8879.
- [50] MAURYA M R, TOUTAM V, SINGH P, *et al.* Optimization of electroless plating of gold during MACE for through etching of silicon wafer. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 2019, **100**: 140–144.
- [51] XIE T, SCHMIDT V, PIPPEL E, *et al.* Gold-enhanced low-temperature oxidation of silicon nanowires. *Small*, 2008, **4(1)**: 64–68.
- [52] BAYTEMIR G, CIFTPINAR E H, TURAN R. Enhanced metal assisted etching method for high aspect ratio microstructures: applications in silicon micropillar array solar cells. *Sol. Energy*, 2019, **194**: 148–155.
- [53] YAE S, KAWAMOTO Y, TANAKA H, *et al.* Formation of porous silicon by metal particle enhanced chemical etching in HF solution and its application for efficient solar cells. *Electrochim. Commun.*, 2003, **5(8)**: 632–636.
- [54] CHATTOPADHYAY S, LI X, BOHN P W. In-plane control of morphology and tunable photoluminescence in porous silicon produced by metal-assisted electroless chemical etching. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91(9)**: 6134–6140.
- [55] ZHU B, LIU W J, DING S J, *et al.* Formation mechanism of heavily doped silicon mesopores induced by Pt nanoparticle-assisted chemical etching. *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122(37)**: 21537–21542.
- [56] JIN J, SHEN H, ZHENG P, *et al.* >20.5% diamond wire sawn multicrystalline silicon solar cells with maskless inverted pyramid like texturing. *IEEE J. Photovolt.*, 2017, **7(5)**: 1264–1269.
- [57] SHENG J, WANG W, YE Q H, *et al.* MACE texture optimization for mass production of high-efficiency multi-crystalline cell and module. *IEEE J. Photovolt.*, 2019, **9(3)**: 918–925.
- [58] SU G Y, JIA R, DAI X W, *et al.* The influence of black silicon morphology modification by acid etching to the properties of diamond wire sawn multicrystalline silicon solar cells. *IEEE J. Photovolt.*, 2018, **8(4)**: 937–942.
- [59] JIANG Y, SHEN H L, PU T, *et al.* Hybrid process for texturization of diamond wire sawn multicrystalline silicon solar cell. *Phys. Status Solidi-R*, 2016, **10(12)**: 870–873.
- [60] CHEN K X, ZHA J W, HU F Q, *et al.* MACE nano-texture process applicable for both single- and multi-crystalline diamond-wire sawn Si solar cells. *Sol. Energy Mat. Sol. C*, 2019, **191**: 1–8.
- [61] WU J T, LIU Y P, CHEN Q S, *et al.* The orientation and optical properties of inverted-pyramid-like structures on multi-crystalline silicon textured by Cu-assisted chemical etching. *Sol. Energy*, 2018, **171**: 675–680.
- [62] ZHANG P F, SUN H C, TAO K, *et al.* An 18.9% efficient black silicon solar cell achieved through control of pretreatment of Ag/Cu MACE. *J. Mater. Sci. –Mater. El.*, 2019, **30(9)**: 8667–8675.
- [63] ZHENG C F, SHEN H L, PU T, *et al.* High-efficient solar cells by the Ag/Cu-assisted chemical etching process on diamond-wire-sawn multicrystalline silicon. *IEEE J. Photovolt.*, 2017, **7(1)**: 153–156.
- [64] SHEN H L, JIANG Y. Investigation on multi-crystalline black silicon and high efficiency solar cell based on inverted pyramid antireflective structure. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2017, **49(5)**: 744–752.
- [65] SREEJITH K P, SHARMA A K, KUMBHAR S, *et al.* An additive-free non-metallic energy efficient industrial texturization process for diamond wire sawn multicrystalline silicon wafers. *Sol. Energy*, 2019, **184**: 162–172.
- [66] LIU Y B, ZHANG J N, WANG L, *et al.* An innovative light trapping structure fabrication method on diamond-wire-sawing multi-crystalline silicon wafers. *Chemistry Select*, 2018, **3(26)**: 7561–7564.