

材料、结构及工艺

# 低成本多晶硅片表面织构的研究

潘 森<sup>1</sup>, 李艳华<sup>1</sup>, 陈 朝<sup>1,2,3</sup>

(厦门大学 1. 物理与机电工程学院; 2. 能源研究院, 福建 厦门 361005;

3. 福建省半导体照明工程技术研究中心, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用化学腐蚀液织构了经磷吸杂处理后的多晶硅片。利用 SEM 分析了化学腐蚀后多晶硅表面形态, 并通过反射谱测试分析了多晶硅片表面的陷光效果。实验结果表明: 经酸腐蚀后的样品表面分布着均一的“蚯蚓状”的腐蚀坑, 且反射率较低。在 400~1 000 nm 波长范围内, 反射率可达 22.75%; 生长了 SiN<sub>x</sub> 薄膜后, 反射率减小至 8.33%, 比原始硅片的反射率低 20.96%。

**关键词:** 低成本多晶硅; 磷吸杂; 织构; 酸腐蚀

**中图分类号:** TM914.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-5868(2011)06-0825-03

## Texturing of Low-cost Polycrystalline Silicon Wafers

PAN Miao<sup>1</sup>, LI Yanhua<sup>1</sup>, CHEN Chao<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Physics and Mechanical and Electrical Engineering; 2. School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, CHN; 3. Fujian Province Semiconductor Illumination Center, Xiamen 361005, CHN)

**Abstract:** After phosphorus gettering pretreatment, the low-cost polycrystalline silicon (poly-Si) wafers are textured by chemical etching solution. The poly-Si surface and its light trapping were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and reflection spectrum, respectively. Results show that the surface etched by the acid solution was distributed with uniform earthworm-like etched-pits, and it had a very low reflectance. The reflectivity of the sample can reach 22.75% within the wavelength of 400~1 100 nm. After the deposition of SiN<sub>x</sub> thin films, the reflectivity can be minimized to 8.33%, which is 20.96% lower than the bare Si wafer.

**Key words:** low-cost polycrystalline silicon; phosphorus gettering; texturing; acidic etching

## 0 引言

光伏产业的迅速发展<sup>[1]</sup>, 使得对太阳能级硅的需求急剧增长, 各国都在努力开发制备太阳能级硅的新技术。冶金法则是目前发展的制备太阳能级硅的一种最有前景的方法之一。其优点是投资少、成本低、污染少, 缺点是工艺不成熟、没有现成的设备、产品的纯度和电阻率较低(一般在 0.1~1 Ω·cm),

因此制备的电池的光电转换效率相对较低。

提高硅太阳能电池光电转换效率的方法有很多, 例如: 各种吸杂、钝化、表面制绒等, 其中表面制绒技术就是一项比较简单易行的方法。虽然关于多晶硅表面织构的研究已有很多报道<sup>[2-10]</sup>, 但不同多晶硅材料的织构条件是不一样的, 而且利用冶金法多晶硅材料完成表面织构的同时, 也完成去除损伤层以及去除吸杂层的工艺至今未见报道。

本文利用化学腐蚀液对磷吸杂处理后的冶金法多晶硅片进行表面织构, 并同时完成了去除损伤层以及吸杂层。通过 SEM 和反射谱测试对实验结果

收稿日期: 2011-07-13.

基金项目: 国家自然科学基金项目(61076056); 福建省重大专项项目(2007HZ0005-2).

进行了讨论。

## 1 材料与实验方法

本实验采用厦门大学材料系用冶金法制备的 p 型多晶硅片,厚度约  $180\ \mu\text{m}$ ,面积为  $2\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$ ,电阻率约为  $0.5\ \Omega \cdot \text{cm}$ ,少子寿命约  $0.5\ \mu\text{s}$ ,用 GDMS (辉光放电质谱)法检测表面样品纯度接近 6 N。

样品首先经过标准的 RCA 清洗液进行清洗,然后进行磷吸杂处理( $950\ ^\circ\text{C}$ , 4 h),处理后样品的少子寿命可达  $1\ \mu\text{s}$  左右,之后用 10% 的 HF 去除表面的磷硅玻璃,再用标准的 RCA 清洗液进行清洗,清洗完毕后用氮气吹干,并用烘箱烘干备用。

实验中样品的厚度用电子数显千分尺来测量(精度为  $0.001\ \text{mm}$ ),样品的反射谱用 UV-Visible-NIR spectrophotometer 反射谱测试仪器来测量,测试的波长范围在  $400\sim 1100\ \text{nm}$ 。实验中酸的反应是放热反应,为了维持酸腐蚀液的温度( $6\ ^\circ\text{C}$ ),将装有酸腐蚀液的塑料杯浸入大量的冰水混合物中,待腐蚀液的温度和外面冰水混合物的温度基本一致时开始实验,由于冰水混合物的量较大,并且反应时间也较短,默认为反应的温度为  $6\ ^\circ\text{C}$ ;实验结束后用大量热、冷去离子水冲洗。

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 旧腐蚀液

本实验室经过大量的实验发现, $V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{HF}} : V_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 12 : 1$ <sup>[11]</sup> (1# 腐蚀液)和  $V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{HF}} : V_{\text{H}_2\text{O}} = 5 : 1 : 3$ <sup>[12]</sup> (2# 腐蚀液)的酸腐蚀液都可以在类似冶金法多晶硅材料上取得绒面的较佳效果。其中采用 1# 配方可以在  $400\sim 800\ \text{nm}$  范围内的平均反射率约为 23.4%,比原始切割后的硅片平均反射率 34.7% 降低了 11.3%; 2# 配方可以在  $400\sim 1100\ \text{nm}$  范围内的平均反射率从原始硅片 29.2% 降低到 17.2%,在生长完  $\text{SiN}_x$  减反射膜后反射率仅为 6.02%。但这两种腐蚀液配方主要是针对未经磷吸杂处理的冶金法多晶硅样品,不知道磷吸杂处理后的样品是否也适用,为此我们先进行了这方面的研究。

实验发现采用 1# 腐蚀液不适宜吸杂处理样品的绒面制备。首先该配方反应速率比较不稳定(常温条件下,刚开始的腐蚀速率大约  $10\sim 15\ \mu\text{m}/\text{min}$ ,由于是放热反应,随着反应的进行,腐蚀液的温度迅

速上升,反应速率加快),不容易控制腐蚀过程,腐蚀 30 s 左右就可以使样品减薄  $10\ \mu\text{m}$  左右,但常常超过我们对腐蚀厚度( $10\ \mu\text{m}$ )的要求;其次随着反应的进行,溶液变黄,还会放出黄烟,估计是氮氧化物气体,会对人体和环境造成危害;此外这种腐蚀体系在反应过程中容易在硅片表面形成很深的“针孔”,如图 1 所示,肉眼可看到硅片呈现很多锈斑,这种很深的针孔会成为少数载流子的复合中心以及引起电池漏电,这将严重降低太阳能电池的效率。

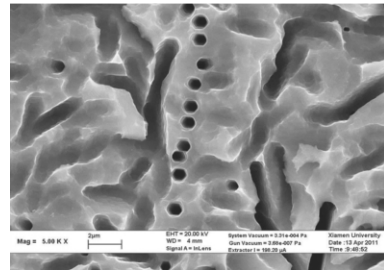


图 1 1# 腐蚀液处理后样品表面的 SEM 图

实验发现采用 2# 腐蚀液也不适宜吸杂处理样品的绒面制备。该腐蚀液反应速率较慢( $6\ ^\circ\text{C}$  开始腐蚀速率大约  $3\sim 5\ \mu\text{m}/\text{min}$ ),虽然比较容易控制腐蚀过程,但其最优的腐蚀条件是腐蚀 1 min,大约去除硅片的厚度仅为  $3\sim 5\ \mu\text{m}$ ,而减薄吸杂样品的最佳厚度要  $10\ \mu\text{m}$  左右,吸杂层去除不干净会影响最终电池的效率,甚至严重降低电池的效率。如果继续腐蚀,直至完全去除吸杂层后,发现硅片表面的腐蚀坑宽度过宽而且深度很浅,硅片表面趋于平整(如图 2 所示),则绒面效果被破坏,降低了抗反射的作用。

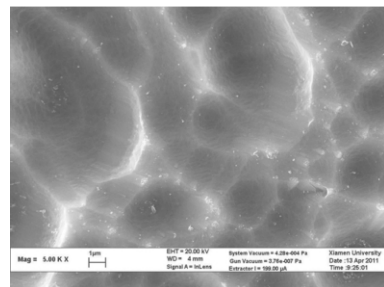


图 2 2# 腐蚀液处理后样品表面的 SEM 图

### 2.2 新腐蚀液

U. Gangopadhyay<sup>[6]</sup> 等人曾用  $V_{\text{NaOCl}} : V_{\text{NaOH}} = 1 : 1$  腐蚀液对多晶硅片进行腐蚀能形成一定的绒面结构,消除不同晶向间的晶界影响,使台阶高度下降到  $4\sim 5\ \mu\text{m}$ 。在这种新型腐蚀液中,NaOCl 当作强氧化剂控制氧化速率,而 NaOH 则控制腐蚀氧化层

的速率,因此与晶粒方向无关。我们通过实验发现这种腐蚀液对冶金法多晶硅片的腐蚀速率约  $1 \mu\text{m}/\text{min}$ ,实验时间比较好控制;并且这种体系既能对硅片进行腐蚀又能维持一定的绒面织构,为此我们重新设计了实验方案。

方案一:  $85^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{NaOCl}} : V_{\text{NaOH}} (10\%) = 1 : 1$  腐蚀 7 min。

方案二:  $85^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{NaOCl}} : V_{\text{NaOH}} (10\%) = 1 : 1$  腐蚀 5 min,然后在  $6^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{HF}} : V_{\text{H}_2\text{O}} (\text{去离子水}) = 5 : 1 : 3$  腐蚀 1 min,最后在室温  $1\% \text{NaOH}$  腐蚀 30 s。

方案一实验结束后,测量样品减薄厚度为  $8 \sim 10 \mu\text{m}$ ,基本符合我们对厚度的要求;但是测量其平均反射率为  $28\%$ ,而原始硅片的反射率是  $29.2\%$ ,仅降低了  $1.2\%$ 。用 SEM 观察样品的表面形貌如图 3 所示,发现表面织构不很明显,没有出现常见的“蚯蚓”状或“蜂窝”状。我们认为这种方法制备绒面的效果差的原因可能是由于实验用的材料不一样,并且腐蚀的时间也不一样,本实验腐蚀的时间较长,使原有密集微小的腐蚀坑逐渐变宽,相邻的腐蚀坑逐渐合并,导致硅片表面逐渐平整,绒面效果变差。

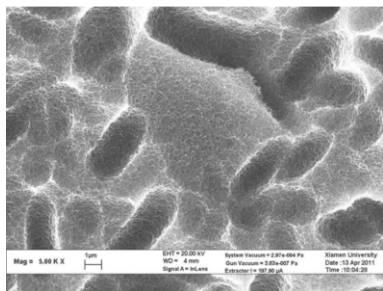


图3 方案一处理后样品表面的 SEM 图

方案二实验结束后,测量样品减薄厚度为  $8 \sim 10 \mu\text{m}$ ,用 SEM 观察样品的表面形貌如图 4 所示,从图中可发现硅片表面布满了“蜂窝”状的绒面结构,测量其反射率为  $22.7\%$ ,比原始硅片的反射率降低了  $6.5\%$ ,在生长完  $\text{SiN}_x$  减反射膜后反射率可减小至  $8.33\%$ 。说明采用方案二的织构方法可以实现去除损伤层、去除吸杂层和织构结合在一个工艺里完成。硅片在酸腐蚀完成后表面会有一层黑色的二氧化硅层,虽然黑色二氧化硅层的存在能使硅片表面反射率降低到  $7\%$  左右<sup>[11]</sup>,但是二氧化硅层具有很高的电阻率和表面复合速率,而且二氧化硅层会阻碍后续的磷扩散导致表面方块电阻值很大,不适合太阳能电池的生产,因此实验最后一步用  $1\%$

的  $\text{NaOH}$  将二氧化硅层腐蚀掉。

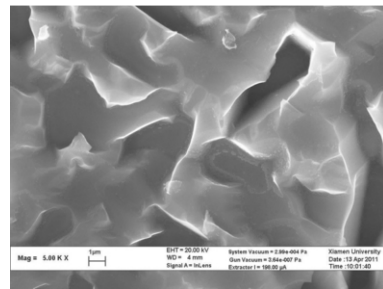


图4 方案二处理后样品表面的 SEM 图

为进一步比较不同制绒方案的效果,分别将未吸杂样品(I#)按 2# 腐蚀液制绒,吸杂样品按 2# 腐蚀液(II#)和方案二(III#)制绒,织构结束后将样品制备成电池。测得的电池性能参数如表 1 所示。

表1 不同制绒方案制备电池性能的比较

样品	反射率/%	电流密度/ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	开路电 压/mV	效率/%
I#	6.02%	24.79	576	10.36
II#	6.35%	17.62	498	5.8
III#	8.33%	26.14	580	11.32

表中反射率是指长完氮化硅后的测量结果。从表中看出:虽然与传统织构效果相比,改进溶液制备的样品表面的反射效果略差,但制备的电池的性能却更好。这主要是由于吸杂的作用(磷吸杂前后,少子寿命从  $0.5 \mu\text{s}$  提高到  $1 \mu\text{s}$ );但按照传统织构方案来处理吸杂的样品,制备出的电池的性能却变差,这是由于按照传统织构方法来制备绒面,大约去除硅片的厚度仅为  $3 \sim 5 \mu\text{m}$ ,而减薄吸杂样品的最佳厚度要  $10 \mu\text{m}$  左右,吸杂层去除不干净,导致样品表面残留有大量杂质,最终影响了电池的性能。

### 3 结论

考虑到冶金法多晶硅电池制作时要去除损伤层(约  $10 \sim 20 \mu\text{m}$ )和吸杂层(约  $10 \mu\text{m}$ ),而制作绒面时也会使电池片减薄,如果将这三个工艺结合在一步工艺中完成,将有利于降低成本、减少电池制作工艺中的碎片率(电池片减薄更少)、减少污染(减少了与化学药品接触的次数)。本文实现了吸杂处理后冶金法多晶硅片绒面的制备,利用化学腐蚀液制备的样品的反射率可达  $22.75\%$ ;生长了  $\text{SiN}_x$  薄膜后,反射率减小至  $8.33\%$ ,比原始硅片的反射率低  $20.96\%$ 。

(下转第 873 页)

## 4 结论

本文基于APD的激光主动探测原理,推导了APD用于“猫眼”目标探测的虚警概率和探测概率公式,研究了离焦量、探测距离对APD信噪比的影响;仿真了阈噪比对APD虚警率的影响曲线,确定了合适的阈噪比。在选定阈噪比的基础上,分析了不同探测阈值下APD的探测性能;同时研究了离焦量、激光发散角对探测概率的影响。结果表明:当目标距离一定时,“猫眼”目标离焦量的增大将降低APD的信噪比及探测概率,不利于系统对“猫眼”目标的探测,另一方面,在有限的牺牲光电装备观察效果的情况下,将光敏面或分划板设置在微弱的离焦状态,可有效获得“猫眼”目标的隐身效应;同时,压缩激光发散角可有效提高APD的探测概率。另外,根据本文讨论的不同探测阈值对ADP探测性能的影响及仿真结果,可知在对不同距离“猫眼”目标探测时,通过选择不同的探测阈值可使APD发挥最佳的探测性能。

### 参考文献:

- [1] 吴龙,赵远,靳辰飞,等.变阈值检测对无扫描距

(上接第827页)

### 参考文献:

- [1] 马晓东,张剑,李延举.冶金法制备太阳能级多晶硅的研究进展[J].铸造技术,2008,29(9):1288-1291.  
 [2] Zhao Jianhua,Wang Aihua,ComPell P, et al. A 19.8% efficient honeycomb multicrystalline silicon solar cells with improved light trapping [J]. IEEE Trans. on Electron Devices,1999,46:1978-1983.  
 [3] Nishimoto Y, Ishihara T, Namba K. Investigation of acidic texturization for multicrystalline silicon solar cells[J]. J. of the Electrochemical Society,1999, 146 (2):457-461.  
 [4] 赵百川,孟凡英,崔容强.多晶硅太阳能电池表面化学织构工艺[J].太阳能学报,2002,23(6):759-762.  
 [5] 孙晓峰,王海燕,卢景霄,等.大面积多晶硅绒面的制备[J].半导体光电,2004,25(3):197-199.  
 [6] Gangopadhyay U,Dhungel S K, Kim K, et al. Novel low cost chemical texturing for very large area industrial multi-crystalline silicon solar cells [J]. Semicond. Sci. Technol.,2005,20(9):938-946.  
 [7] 王立建,刘彩池,孙海知,等.多晶硅太阳能电池酸腐表面

离选通激光雷达探测概率的影响[J].光学学报,2010,30(11):3117-3123.

- [2] 欧阳俊华,黄庚华,程鹏飞,等.基于FPGA的激光雷达恒虚警率控制技术研究[J].红外与毫米波学报,2009,28(1):50-53.  
 [3] 胡春生.脉冲半导体激光器高速三维成像激光雷达研究[D].长沙:国防科技大学,2005:17-20.  
 [4] 任熙明,李丽,鄢冬斌.基于APD阵列三维成像激光雷达信噪比分析[J].激光与红外,2010,40(2):132-135.  
 [5] 马浩洲.目标反射特性与“猫眼”效应研究[J].激光技术,2003,27(6):600-602.  
 [6] 张博,牛燕雄,张雏,等.“猫眼”目标回波功率的影响因素分析[J].红外与激光工程,2009,38(3):420-423.  
 [7] 张瑜,刘秉琦,周斌,等.入射角对“猫眼”目标特性的影响[J].激光与红外,2011,41(4):431-435.

### 作者简介:

刘秉琦(1962—),男,河北衡水人,教授,博士生导师,主要研究方向为光电对抗。

E-mail: sjzzhangyu@yahoo.cn

织构的研究[J].光电子·激光,2007,18(3):289-291.

- [8] Tsujino K,Matsumura M,Nishimoto Y. Texturization of multicrystalline silicon wafers for solar cells by chemical treatment using metallic catalyst [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006,90:100-110.  
 [9] Macdonald D H,Cuevas A,Kerr M J, et al. Texturing industrial multicrystalline silicon solar cells[J]. Solar Energy, 2004,76:277-283.  
 [10] Kim K,Dhungel S K,Jung S, et al. Texturing of large area multi-crystalline silicon wafers through different chemical approaches for solar cell fabrication[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008,92:960-968.  
 [11] 张妹玉.物理冶金法提纯低成本多晶硅太阳能电池的研制[D].厦门:厦门大学,2008.  
 [12] 李艳华.多晶硅太阳能电池制绒和隐性缺陷的电致发光检测[D].厦门:厦门大学,2011.

### 作者简介:

潘森(1985—),男,福建省宁德市人,博士研究生,主要从事太阳能电池的研究工作。

E-mail: cchen@xmu.edu.cn