

单晶硅表面均匀小尺寸金字塔制备及其特性研究*

周春兰[†] 王文静 赵雷 李海玲 刁宏伟 曹晓宁

(中国科学院电工研究所, 太阳能热利用及光伏系统重点实验室, 北京 100190)

(2009 年 11 月 18 日收到; 2009 年 12 月 11 日收到修改稿)

表面织构是一种通过有效的光俘获增加短路电流从而提高太阳电池效率的主要途径之一。在加入间隙式超声和 NaClO 添加剂的碱性四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液中对单晶硅表面进行织构化处理, 研究超声与 NaClO 在织构过程中对金字塔成核和生长的影响, 以及金字塔大小对高温工艺之后的单晶硅少子寿命的影响。研究表明, 通过在织构溶液中加入间隙式超声控制气泡停留在硅片表面的时间和脱离硅片表面速度, 增强了小尺寸金字塔的均匀分布。织构之后硅片在 AM1.5G 光谱下的加权平均反射率能够达到 12.4%, 在高温扩散和氧化之后少子寿命的大小与金字塔大小之间存在近似于指数衰减函数的关系。

关键词: 表面织构化, 反射率, 少子寿命, 单晶硅太阳电池

PACC: 7820, 8630J, 7220J

1. 引言

目前的单晶硅太阳电池工艺中, 常采用单晶硅表面织构的方法减少光反射。已经有许多使用碱性溶液成功地织构单晶硅片表面的例子^[1,2]。低浓度的 NaOH, KOH 等碱腐蚀液在硅片表面形成随机分布的正金字塔。这种织构的表面能够增加耦合进太阳电池中的光以及能够将从电池中逃逸出来的光反射回电池中^[3,4], 从而增加了对光的吸收。电池要得到较好的性能, 金字塔的尺寸应该小于 4 μm(金字塔的基底宽度)^[5]。Jung 的研究结果显示, 金字塔的大小对太阳电池效率的影响主要体现在短路电流上, 尺寸小于 4 μm 的金字塔能够得到更高的太阳电池效率^[6], 太阳电池的结果显示织构之后反射率与短路电流并不是成简单的正比关系^[7]。由于扩散过程中在金字塔各处的应力不一样, 导致在金字塔顶部的地方张应力促进扩散掺杂, 在金字塔的谷底处掺杂较弱, 这种现象在大金字塔中更加明显, 而在小金字塔中这种效应影响很小^[8]。因此认为较小金字塔的织构表面有助于减少与金属电极的接触电阻以及减少漏电, 具有提高太阳电池效率的潜力。

四甲基氢氧化铵(TMAH)由于具有好的各向异

性刻蚀性能, 在微电子行业上得到广泛的应用^[9]。并且 TMAH 或者 TMAH 与异丙醇(IPA)的混合溶液也用来作为织构溶液在单晶硅太阳电池的硅表面形成随机分布的金字塔^[7-11]。TMAH 相对于 KOH 来说具有较慢的刻蚀速率^[10], 另外由于 TMAH 在水中分解形成的 OH⁻离子浓度低于 KOH 分解产生的 OH⁻, 并且由于 TMA⁺离子具有与 IPA 类似的能够附着在某个晶向表面的特性, 形成金字塔成核和生长的掩膜, 也就是“IPA 效应”^[11], 因此更容易形成较小的金字塔。Kim 和 Papet^[6]采用超声和不加超声的工作方式或者超声一直工作的方式, 得到相对均匀的织构结果。在硅太阳电池织构溶液中加入超声能够加快反应物质和产物的迁移和扩散, 降低 H₂ 气泡附着在硅片表面的时间, 从而增加刻蚀速率, 导致比较好的、更加均匀的绒面^[6]。由于 H₂ 气泡以及一些反应产物, 例如硅的氧化物, 溶液中的金属离子等能够成为金字塔成核的掩膜, 因此超声作用的功率, 超声作用时间长短也对金字塔的大小, 均匀性带来影响。

在单晶硅太阳电池中, 除了光的有效束缚、发射极的掺杂剖面, 以及金属与半导体的接触之外, 对太阳电池性能有较强影响的就是少子寿命^[12]。光生电子和空穴从一开始在半导体中产生直到消失

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2007AA05Z437), 中国科学院知识创新工程重要方向项目(批准号: KGCX2-YW-382)资助的课题。

† E-mail: zhouchl@mail.iee.ac.cn

的时间称为寿命。热生长的二氧化硅经常在高效单晶硅中作为扩散掩膜，化学镀掩膜，钝化层或者作为基本的减反射薄膜^[13,14]。热氧化随机金字塔表面后会使硅的体少子寿命会出现衰减现象，其产生原因为由于氧化过程中的体积膨胀会在硅基底上产生大的应力，在体内形成位错类型的缺陷，从而减小了硅的体少子寿命^[15]，而这种衰减程度随着金字塔的塔尖和谷处的曲率半径增加而减小。本文在 TMAH 溶液中加入少量的 NaClO 和间隙式超声，研究 NaClO 对金字塔生长的促进作用，以及超声作用对均匀、细小金字塔绒面形成的影响机理。采用扫描电子显微镜 (SEM)、紫外-可见-红外分光光度计观察织构之后的形貌、反射率大小，微波光电导衰减方法 (MW-PCD) 测试高温氧化之后织构硅片的体少子寿命变化。

2. 实 验

硅片采用的是太阳能级 p 型单晶硅片，电阻率为 $1 \Omega \text{cm}$ ，从 $125 \text{ mm} \times 125 \text{ mm}$ 的大片切成 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 的小片。织构溶液由 TMAH, IPA 或叔丁醇 (TBA) 组成，在溶液中加入 NaClO。TMAH 为固体样品（纯度为 93%）。超声波频率为 40 kHz 。刻蚀实验在 80°C 和 85°C 下进行 20 和 25 min。另一组对比样品是在 20% 的 NaOH 溶液中， 80°C 下化学抛光 5 min，硅片前后表面各去掉 $10 \mu\text{m}$ 。超声织构过程通过设置超声工作 t 和停止的时间长度进行间隙式超声，例如设置为 9，表示在超声作用的一个循环内超声作用的时间长度为 9，停止作用时间为 1，设置为 5，表示作用时间和停止作用时间各为 5，依次类推，变化超声功率大小，额定功率为 300W ，功率 W 设置 1，表示功率为 $300 \times 0.1 = 30\text{W}$ ，设置为 5，表示功率为 150 W ，整个超声条件定义为 (W, t) 。在刻蚀之后，用去离子水冲洗、 N_2 气吹干。在经过一个完整的 RCA 清洗之后，在气态磷源 POCl_3 氛围中， 850°C 扩散 30 min，然后在 1% 的 HF 溶液中去掉扩散后表面形成的磷硅玻璃。随后在 O_2 气氛下 850°C 氧化 30 min，获得厚度为 10 nm 的氧化层。硅片的有效少子寿命采用瞬态微波光电导方法 (WT-2000) 对整个硅片表面进行面扫描，最后得到的数值为平均值，化学抛光硅片的有效少子寿命作为硅材料的体少子寿命参考值。采用岛津生产的型号为 S4800 的扫描电子显微镜 (SEM) 检测绒面的形貌；用紫外-可见-

红外分光光度计测试织构硅片的反射谱，其波长范围 $300\text{--}1100 \text{ nm}$ 。

3. 结果与讨论

3.1. NaClO 与超声对金字塔生长的影响

NaClO 在水中发生化学反应为



然后 HClO 又分解成 HCl 和 O。热的 NaClO 溶液在水中分解的 O 是一种氧化剂，能够将硅片表面的有机物质氧化然后溶解在水中，从而增加硅片与反应物质的接触，促进金字塔的成核^[16]。另外一方面，NaClO 分解生成的 NaOH 能够与硅发生反应，刻蚀硅，其在单晶硅表面形成金字塔的过程与其他碱类溶液织构化硅相同^[17]，织构得到的金字塔大小能够优化到 $1 \mu\text{m}$ 左右。通过在 TMAH 织构溶液中加入少量的 NaClO 微调反应程度。表 1 给出了 TMAH 溶液中加入 NaClO 的织构条件以及结果。从 SEM 结果中计算得到织构化表面中的金字塔的平均大小^[18]。

图 1 为加入 NaClO 溶液后的 SEM 结果图。在 TMAH 与 TBA 混合织构的样品 A 中，许多大大小小的金字塔堆积在一起，尽管平均尺寸在 $5 \mu\text{m}$ ，但是其中也有 $1 \mu\text{m}$ 的小金字塔；而在加入 0.5 ml 的 NaClO 的溶液中，金字塔独立分布并且相对于未加入 NaClO 的大，但是金字塔的大小分布也不均匀。TMAH 与 IPA 溶液中却是出现不同的变化，在没有加入 NaClO 的溶液中，金字塔的分布并不致密，在许多小区域存在细小未成形的金字塔，在加入 NaClO 的溶液中，金字塔的密度得到很大的提高，因此变小并且各自成型。对比样品 A 和 B，相对于 IPA, TBA($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$) 由于比 IPA 多了一个甲基，当甲基数量增加时，吸附在硅片上 (100) 的醇类就减少，更多的甲基防止 (111) 面被刻蚀，增加了 (100) 和 (111) 面刻蚀速率之间的差距，容易形成很好分布的较小的金字塔^[8]，但是其金字塔表面较圆增加了光反射。在相同的织构条件下，加入合适的 NaClO 会使金字塔会进一步长大，而更多的 NaClO 加入将会导致表面发亮，减少金字塔的形成，也就是分解形成的 NaOH 量增多。总的说来，加入 NaClO 之后金字塔长大，也就是 NaClO 增加了金字塔成核和生长，但是当量进一步增加时溶液中的 OH^- 增加，造成金字塔成核减小，趋向于表面抛光。

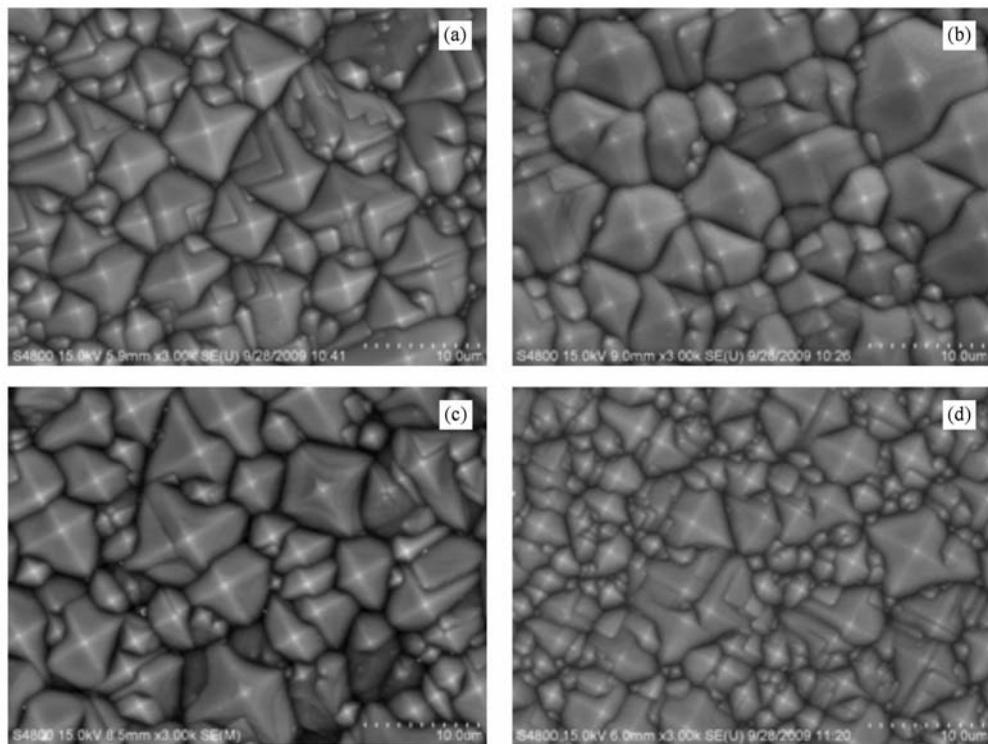


图 1 织构溶液中加入 NaClO 的比较样品的 SEM 像 (a) A; (b) NaClO-A; (c) B; (d) NaClO-B

表 1 加入 TMAH 织构溶液中加入微量 NaClO 的制备条件和得到的金字塔基底宽度平均值大小

样品	TMAH/g	IPA/TBA /ml	NaClO/ml	水/ml	时间/min	温度/℃	平均大小/μm
A	20	TBA : 20	0	500	25	80	5
NaClO-A	20	TBA : 20	0.5	500	25	80	6
B	20	IPA : 30	0	500	20	80	5
NaClO-B	20	IPA : 30	1	500	20	80	2.9

图 2 为不同超声条件下织构得到的单晶硅表面金字塔形貌 SEM 结果。在织构溶液中, TMAH, TBA, 温度以及时间都固定, 改变超声的工作状态。对比这几个不同超声作用状态下得到的织构结果,(5, 5),(1, 9), 不间断超声,(1, 7)条件下制备的金字塔平均大小分别为 2.3, 3.1, 2.9 和 4.6 μm。尽管(5, 5)条件下的金字塔比较小, 但是大小分布不均匀, 最大的能够到 4 μm, 但是有很多的尺寸小于 1 μm 的金字塔。在功率设定为 1 的状态下, 超声作用时间明显影响了金字塔的形貌。对比图 2(b)和(d)图, 当超声停止的时间增加后, 见图(d), 金字塔相对长大, 但是同时也保持了较高的金字塔覆盖率。这是由于在超声停止的时间内, 表面将会聚集大量的 H₂ 气泡以及反应产物, 阻止了反应物与硅的接触, 从而阻止了金字塔的成核和生长, 不利于金字塔在硅

片表面均匀成核, 造成金字塔的成核率较低, 尺寸较大。尽管(5, 5)中的超声工作时间更短, 但是从结果来看金字塔的大小会变得更小, 并且大小分布不均匀变得更明显, 这主要是由于功率增加后导致的变化掩盖了超声作用时间长短带来的影响。当功率增加时, 增强了溶液中反应物质的扩散速度, 也增加了反应产物脱离硅片表面的速度, 对反应起增强作用, 但是功率增加的同时会使很多小气泡在硅片表面聚集成大气泡, 这些大气泡附在硅表面阻碍了腐蚀液与硅片的接触, 造成局部地方的金字塔尺寸变大, 如图 2(a)所示, 会造成绒面的不均匀。由于超声的功率作用结果会受到容器、溶液以及硅片的量的影响, 但是这个变化现象应该是共性的。另外一方面, 脱泡的频率决定了 H₂ 气泡停留在硅片表面的时间, IPA 的量决定了气泡在表面的大小以及降

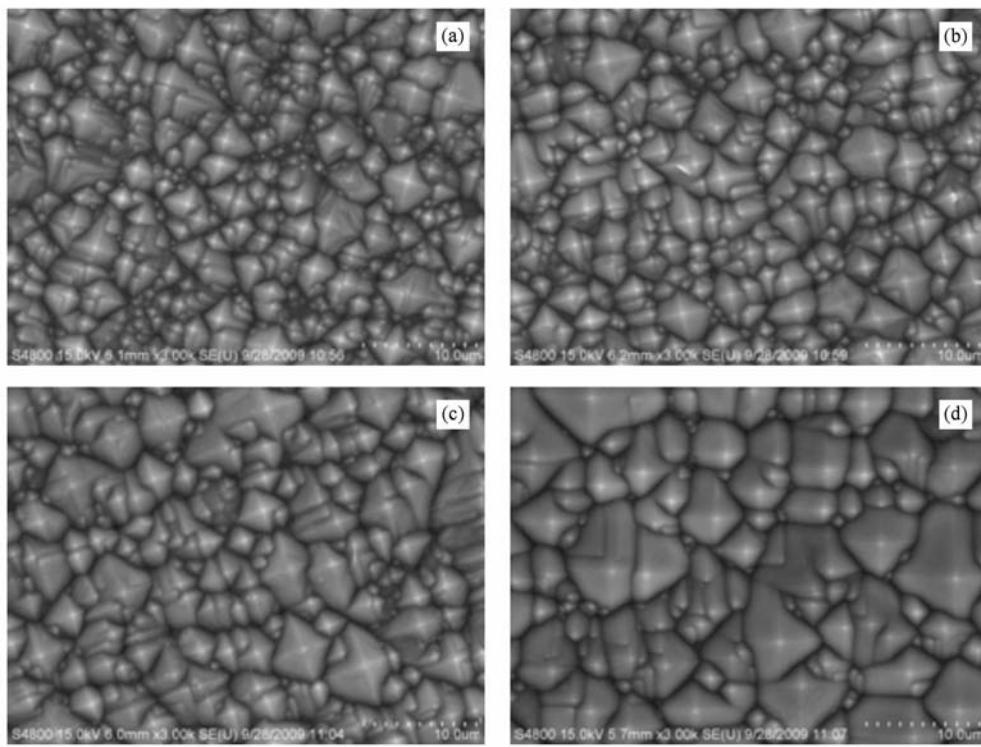


图 2 不同超声条件下的硅片织构 SEM 结果 TMAH 20 g, DI 水 500 ml, 温度 80 °C, TBA 20 ml, 时间 20 min (a) (5,5), (b) (1,9), (c) 为超声连续工作, 没有间隙, (d) (1,7)

低表面张力, 有助于气泡的脱离, 在织构溶液中如果没有 IPA 的加入, 需要更高的功率使这些气泡脱离硅片表面, 但是这样的结果将会导致表面抛光或者金字塔大小不均匀。与不间断的超声作用相比, 在织构过程中适当控制超声作用时间能够得到类似的均匀、小尺寸金字塔, 并且通过调整作用时间长短可以调整金字塔的大小。

3.2. 优化的绒面及性能

图 3 给出了在加入超声以及 NaClO 的 TMAH 溶液织构化单晶硅表面的 SEM 结果。表面获得分布均匀, 平均尺寸分别为 2.1 μm(加入 NaClO 0.5 ml) 和 2.9 μm(NaClO 1 ml)。在超声作用下与前面的结果相同, 当 NaClO 的量增加后独立成型金字塔密度增加, 同时伴随着金字塔尺寸的长大。但是由于超声的作用, 相对于 NaClO-D, 绒面大小变得更加均匀。图 3 同时也给出了单独使用 TMAH 和 IPA 溶液在优化条件下得到的绒面的 SEM 显微结构图, 尽管在此条件下只有少量的区域未被金字塔覆盖, 但是金字塔平均尺寸为 5.3 μm, 大小分布非常不均匀。图 4 为在加入超声与 NaClO 的溶液中织构得到的

单晶硅片的表面反射率, 与优化的 TMAH 和 IPA 溶液进行对比(TMAH 20 g, IPA 40 ml, 85 °C, 25 min)。尽管在增加 NaClO 和超声溶液中得到的尺寸较小的金字塔, 但是并没有影响其最终的反射率, 在 300—1100 nm 波段范围内, 其反射率都低于常规的 TMAH 织构溶液得到的结果。用 AM1.5G 光谱在 305—1100 nm 波段范围内对反射率曲线求加权平均反射率, 三个样品分别对应的加权平均反射率为 12.4% (0.5 ml NaClO, (1, 9)), 13.0% (1 ml NaClO, (1, 9)) 以及 13.5% (TMAH)。在图 3 的结果中, 只用 TMAH 和 IPA 的织构结果显示, 尽管金字塔的尺寸已经较大, 但是由于局部的地方没有覆盖金字塔, 从而导致最终的反射率较高。另外, 在超声作用状态下 NaClO 也是促进金字塔的生长, 当 NaClO 的量增加后, 其权重反射率确略微提高, 但是其数值的变化可以认为是非常低的。也就是影响织构表面反射率的并不主要是金字塔的大小, 而是金字塔的覆盖率。采用间隙的超声方式, 能够得到细小均匀的金字塔; TMAH, IPA 溶液在 85 °C, 25 min 才能够得到致密的金字塔, 而在织构溶液中另外加入 NaClO, 80 °C, 20 min 就能够得到覆盖率高的金

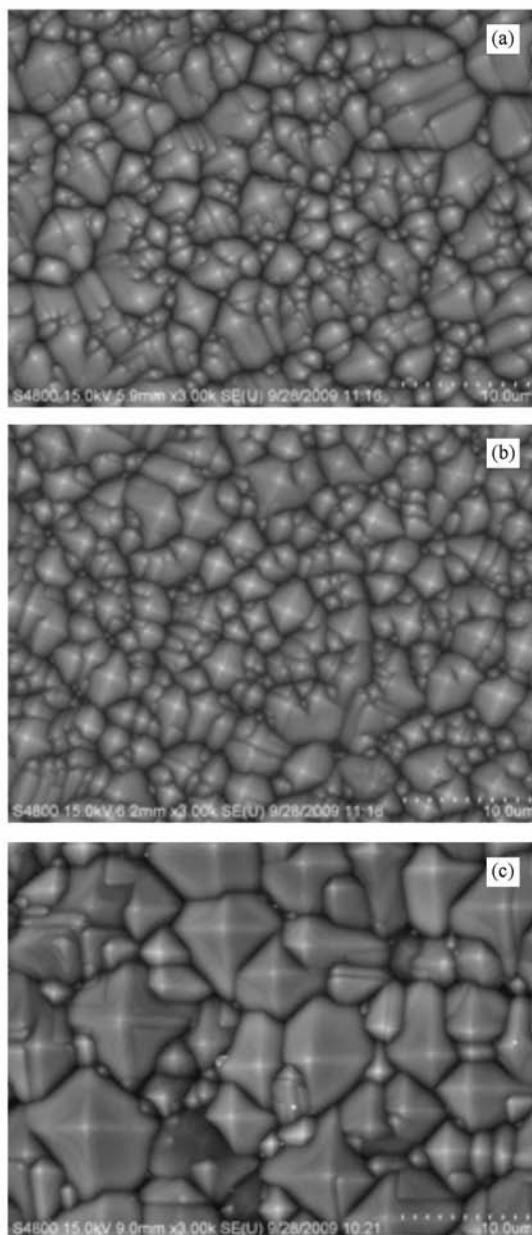


图3 不同超声条件下硅片织构SEM结果 TMAH 20 g, IPA 30 ml, 温度 80 °C, 时间 20 min, 超声(1,9) (a) 加入 NaClO 0.5 ml; (b) 加入 NaClO 1 ml; (c) 优化的 TMAH 与 IPA 溶液 (TMAH 20 g, IPA 40 ml, 85 °C, 25 min)

金字塔分布, 同时在整个AM1.5G光谱下的加权平均反射率低于常规织构硅片的值, 尽管后者的金字塔要大于 4 μm。这种比较显示了在织构溶液中加入 NaClO 以及超声辅助, 有可能获得均匀而尺寸小的金字塔分布, 并且节省时间和原材料。

为了研究金字塔大小对单晶硅片性能的影响, 尤其是在经过高温氧化之后有效少子寿命的变化, 测试了具有不同金字塔大小的硅片经过扩散、氧化

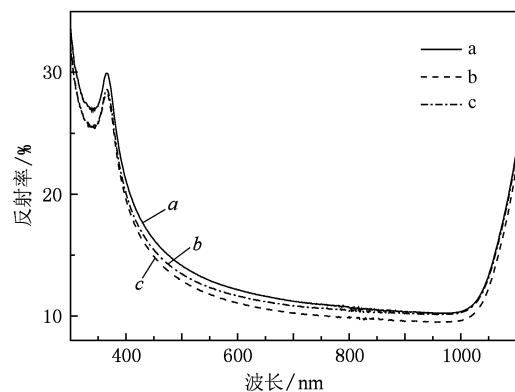


图4 加入超声以及 NaClO 溶液的 TMAH 溶液织构单晶硅的表面反射率曲线, (a) TMAH, 85 °C, 25 min; (b) TMAH + 0.5 ml NaClO, (1,9) 80 °C, 20 min; (c) TMAH + 1 ml NaClO, (1,9), 80 °C, 20 min

之后的有效少子寿命。在织构过程中, 硅片的前后表面各去掉 10 μm 以上, 从而避免损伤层对测试结果带来影响。化学抛光的硅片作为对比, 在经过扩散、氧化之后, 测试得到的有效少子寿命为 40 μs。图5为金字塔大小与有效少子寿命的关系曲线。结果显示有效少子寿命随着金字塔的增大反而减小, 拟合的结果显示, 二者之间近似为指数衰减函数关系。在测试的有效寿命中, 有效少子寿命 τ_{eff} 可以表述成

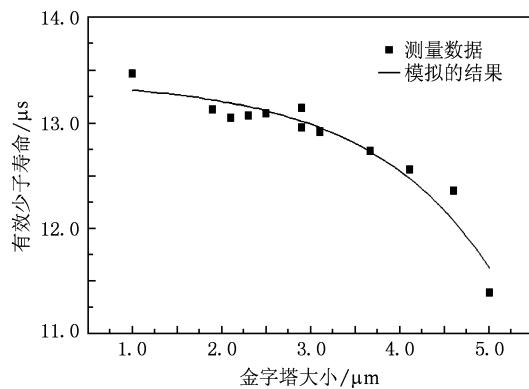


图5 金字塔大小与单晶硅有效少子寿命的关系 直线为采用指数衰减函数拟合的结果

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{S_1}{W} + \frac{S_2}{W}, \quad (2)$$

其中 τ_{eff} 为有效少子寿命, W 为硅片的厚度, S_1 和 S_2 为硅片前后表面少子复合速度。在这里 $S_1 = S_2$ 。如果表面复合速度足够低, 那么就认为测试的有效少子寿命就为硅片的体寿命 τ_b 。热氧化随机金字塔表面

后会使硅的体寿命会出现衰减现象,其产生原因为由于氧化过程中的体积膨胀会在硅基底上产生大的应力,在体内形成位错类型的缺陷,从而减少了硅的体寿命^[15],而这种衰减程度随着金字塔的塔尖和谷处的曲率半径增加而减少,采用酸腐蚀金字塔之后能够使其形状变得更圆,从而增加其曲率半径。但是还没有结果能够证实尺寸较小的金字塔在塔尖和谷处的曲率半径就大于尺寸较大的金字塔,这只是可能存在的原因。另外还有可能是在金字塔不同位置处扩散掺杂的差异随着金字塔的变大而变大的缘故,较高的掺杂浓度对硅片起到场效应钝化的效果,能够降低少子表面复合速率,从而使测试的有效少子寿命升高。但是与抛光的对比样品相比,在经过织构之后,硅片的有效少子寿命仍然较低,显示了织构化处理的表面对单晶硅的有效少子寿命有明显的影响,这种影响也许存在于体内的缺陷复合,或者是表面钝化。因此硅片有效少子寿命的变化最终对太阳电池性能的影响大小将会在后续工作中进行,尤其是对太阳电池中的开路电压、暗饱和电流的影响。

4. 结 论

在 TMAH 腐蚀溶液中加入 NaClO 以及间隙式超声,研究表明,NaClO 在溶液中增加金字塔的成核和生长,在织构过程中适当控制超声作用时间能够得到类似的均匀、小尺寸金字塔,并且通过调整作用时间长短可以调整金字塔的大小。优化的加入 NaClO 以及间隙超声作用的织构溶液能够在硅表面获得均匀,平均大小为 2 μm 左右的金字塔,制备的单晶硅片的表面反射在 AM1.5G 光谱中的加权平均反射率为 12.4%,而只用 TMAH 和 IPA 织构化的硅片的加权平均反射率为 13.5%。在经过高温扩散、氧化之后,表面织构化处理的单晶片的有效少子寿命低于表面抛光处理的硅片,并且少子寿命的大小随着金字塔尺寸变大而降低,其原因可能为氧化金字塔表面在晶体硅体内造成位错类型的缺陷,以及在金字塔的谷底地方掺杂较浅,导致对硅表面的场效应钝化不够。这种现象在大金字塔中尤为明显。

-
- [1] Yerokhov Y, Hezel R, Lipinski M, Ciach R, Nagel H, Mylyanych A, Panek P 2002 *Solar Energ. Mater. Solar Cells* **72** 291
 - [2] Zhao J, Wang A, Green M A, Ferraza F 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1991
 - [3] Campbell P, Green M A 2001 *Solar Energ. Mater. Solar Cells* **65** 369
 - [4] Rodriguez J M, Tobias I, Luque A 1997 *Solar Energ. Mater. Solar Cells* **45** 241
 - [5] Sopori B L, Pryor R A 1981 *Conference Record of 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Orlando*, May 1981 11—15 p466
 - [6] Kim J M, Kim Y K 2004 *Solar Energ. Mater. Solar Cells* **81** 239
 - [7] Kwona S, Jongheop Yi, Sewang Y, Joon S L, Donghwan K 2009 *Curr. Appl. Phys.* **10** 1310
 - [8] Hayoung P, Joon S L, Soonwoo K, Sewang Y, Donghwan K 2010 *Curr. Appl. Phys.* **10** 113
 - [9] Sarro P M, Brida D, Vlist W, Brida S 2000 *Sensor. Actuat. A: Phys.* **85** 340
 - [10] Yang C R, Chen P Y, Chiou Y C, Lee R T 2005 *Sensor. Actuat. A: Phys.* **119** 263
 - [11] Campbell S A, Coopert K, Dixont L, Earwakert R, Ports S N, Schiffrrins D J 1995 *J. Micromech. Microengng.* **5** 209
 - [12] You H L, Zhang C F 2009 *Chin. Phys. B* **18** 349
 - [13] Green M A, Chong C M, Zhang F, Sproul A, Zolper J, Wenham S R 1988 *Conference Record of the 20th IEEE Photovoltaics Specialists Conference* p411 Las Vegas, September 26—30 1988
 - [14] Schultz O, Glunz S W, Goldschmidt J C, Lautenschlager H, Leimenstoll A, Schneiderlochner E, Willeke G P 2004 *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* **12** 553
 - [15] Cousins P J, Cotter J E 2006 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** 228
 - [16] Gangopadhyay U, Dhungel S K, Mondal A K, Sahaa H, Yi J 2007 *Solar Energ Mater. Solar Cells* **91** 1147
 - [17] Sun L F, Tang JY 2009 *Appl. Surf. Sc.* **255** 9301
 - [18] Hayoung P, Soonwoo K, Joon S L, Hee J L, SewangY, Donghwan K 2009 *Solar Energ Mater. Solar Cells* **93** 1773

Preparation and characterization of homogeneity and fine pyramids on the textured single silicon crystal^{*}

Zhou Chun-Lan[†] Wang Wen-Jing Zhao Lei Li Hai-Ling Diao Hong-Wei Cao Xiao-Ning

(Institute of Electrical Engineering, Key Laboratory of Solar Thermal Energy and Photovoltaic System of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 18 November 2009; revised manuscript received 11 December 2009)

Abstract

Texturing of silicon surface is a major way to increase short circuit current and then improve the efficiency of silicon solar cells by effective light trapping. The anisotropic texturing of a (100) silicon surface was performed using tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) solution and NaClO additive in combination with continual ultrasonic wave treatment. The effect of ultrasonic wave and NaClO on the nucleation and growth of fine pyramids during the anisotropic texturing, and the effect of size of pyramids on the minority carrier lifetime of textured silicon wafer after the high temperature process were investigated. The enhancement of homogeneity of the smaller pyramids in the textured structure of silicon crystalline is obtained by adding continual ultrasonic wave treatment to control the time of H₂ bubble staying on the silicon surface and the speed of H₂ detaching from the surface. The weighted mean reflectance for the solar spectrum AM 1.5G is 12.4% for the silicon surface with the optimal size of pyramids. After high temperature oxidation, the size of pyramid has an obvious exponential relation with the minority carrier lifetime of textured silicon wafer.

Keywords: texturing surface, reflectance, minority carrier lifetime, single silicon crystalline

PACC: 7820, 8630J, 7220J

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA05Z437), the Main Direction of Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Science (Grant No. KGCX2-YW-382).

†E-mail: zhouchl@mail.iee.ac.cn