

新型添加剂对单晶硅表面金字塔形貌的影响*

田嘉彤¹⁾ 冯仕猛^{1)†} 王坤霞¹⁾ 徐华天¹⁾ 杨树泉²⁾
刘峰³⁾ 黄建华³⁾ 裴俊⁴⁾

1) (上海交通大学物理系光学工程, 上海 200240)

2) (上海航天技术研究院, 上海 200082)

3) (上海交大林洋太阳能光伏研发中心, 上海 201109)

4) (上海神舟新能源发展有限公司, 上海 201112)

(2011年4月17日收到; 2011年7月11日收到修改稿)

单晶硅表面微结构对晶体硅光电转换性能有非常重要的影响, 晶体硅表面微结构的调节技术一直是半导体、太阳能电池领域研究的热点之一. 利用碱液与单晶硅异向腐蚀特性的刻蚀技术, 在单晶硅表面可以获得布满金字塔的绒面, 但普通碱液刻蚀的绒面, 其金字塔大小、形貌和分布随机性大, 不利于提高硅太阳能电池的转换效率. 在普通的碱腐蚀液中加入不同量的特种添加剂, 然后在相同的温度、时间下刻蚀单晶硅表面, 通过观察样品表面 SEM 图, 发现在普通碱液中加入适量添加剂后刻蚀的单晶硅表面能形成均匀密集分布金字塔, 金字塔大小在 2—4 μm 之间, 棱边圆滑, 表面金字塔覆盖率高; 用积分反射仪测量了样品的反射率曲线, 发现样品平均反射率下降到 12.51%. 实验结果表明, 在普通碱液中加入特种添加剂, 能控制单晶硅表面金字塔的大小和分布.

关键词: 单晶硅, 绒面结构, 刻蚀碱液, 反射率

PACS: 68.47.Fg, 68.37.Hk, 68.55.jm, 78.68.+m

1 引言

提高晶体硅太阳能电池转换效率是产业发展的核心. 有效调节单晶硅表面金字塔大小是太阳能电池研究中的一个重点技术, 单晶硅表面金字塔大小以及密度分布与单晶硅表面裸反射率密切相关, 而硅表面反射率决定了太阳能电池的转换效率. 单晶硅太阳能电池化学腐蚀主要利用择优腐蚀原理^[1], 即碱腐蚀液与硅在不同晶向的反应速率不同. 由于 [100] 晶向的腐蚀速率比 [111] 晶向快得多, 所以通过对硅片 [100] 和 [111] 晶向的各向异性腐蚀, 在单晶硅表面形成随机分布的金字塔结构绒面, 这样的结构可以增加光在硅片表面的反射次数, 形成内部光陷阱, 从而有效地降低单晶硅表面反射率. 目前国内外研究小组通常采用 NaOH, KOH, Na_3PO_4 , Na_2CO_3 和 Na_2SiO_4 等碱性溶液制备单晶硅太阳能电池表面结构^[2-6]. 碱腐蚀方法的优点在于更方

便、低成本, 但传统的碱腐蚀溶液获得的单晶硅绒面金字塔大小相差较大, 而且在大的金字塔之间存在许多小金字塔, 这样的结构不利于提高太阳能电池的转换效率. 利用 TMAH (四甲基氢氧化铵) 溶液的高腐蚀速率、高的各向异性腐蚀特性, 采用浓度为 5%—25% 的 TMAH 溶液也能在单晶硅表面刻蚀出金字塔结构^[7-12], 但该方法获得表面金字塔大小相差仍然较大, 金字塔之间也存在许多小金字塔结构, 并且该溶液成本非常高, 这使得其在太阳能行业里的用途受到限制. 另一种方法在次氯酸钠和 TMAH 混合液中加入超声波辅助刻蚀单晶硅, 单晶硅表面能获得比较均匀的小金字塔^[13], 但在产业化中超声波极易导致硅片破碎, 使其产业化应用受到限制.

本文在普通碱腐蚀液中加入本课题组研究开发的一种新型添加剂, 研究不同量的添加剂对单晶硅表面金字塔形貌、大小及分布的影响. 实验研究

* 上海航天基金 (批准号: GC072003) 资助的课题.

† E-mail: smfeng@sjtu.edu.cn

发现,这种添加剂能有效调控单晶硅表面金字塔的大小,能有效消除金字塔之间的小金字塔,使单晶硅表面的金字塔分布更加均匀,降低单晶硅表面反射率.

2 实验与讨论

实验选用 $5 \times 5 \text{ cm}^2$, [100] 晶向 p 型单晶硅片. 在绒面制作前先用 25% 的 NaOH 溶液去除表面机械损伤层及油污. 样品大小为 $125 \times 125 \text{ cm}^2$, 单晶硅片为 [100] 晶向 p 型单晶硅, 厚约 $180 \mu\text{m}$, 电阻率为 $2\text{--}3 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, 少子寿命 $1.65 \mu\text{s}$. 用水浴恒温箱来控制反应温度, 温控精度为 $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 用 FEI SIRION 200/INCA OXFORD 扫描电子显微镜 (SEM) 观测样品表面形貌, SPI-CELL TESTER 测试其反射性能.

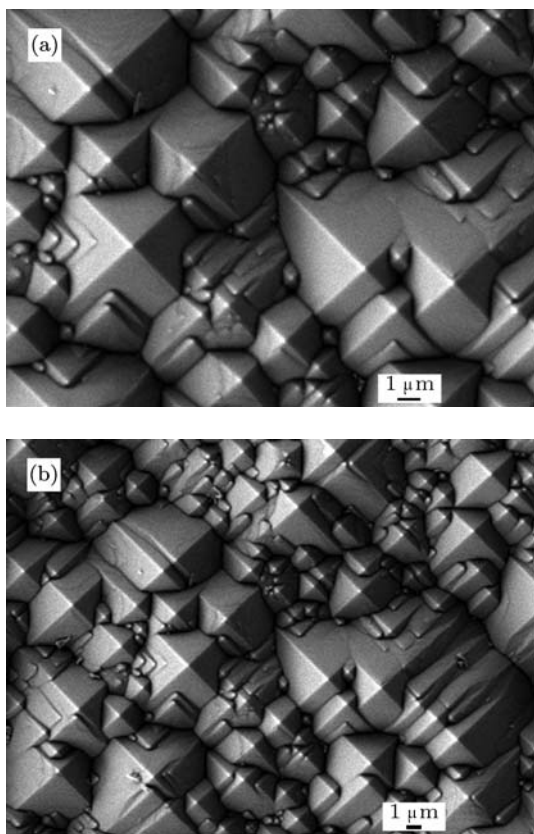


图1 传统碱刻蚀单晶硅表面 SEM 图 (a) 放大倍数 5000; (b) 放大倍数 3000

2.1 普通碱液调制的单晶硅表面

普通碱腐蚀液的配方为: NaOH (3.84 g)+C₂H₅OH (48 mL) +H₂O(408 mL), 温度控制在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 腐蚀时间为 20 min. 将刻蚀的单晶硅

样品切割成 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 大小, 依次放置在 SEM 测试样品金属台上, 用型号为 HTCY/JS-1600 的小型离子喷金仪对样品进行喷金, 时间为 30 s. 喷金主要是使得样品导电, 用金层复形样品表面, 同时减小样品中的激发体积, 提高观测倍率提高信号产额, 提高图像信噪比. 喷金完成后, 用场扫描电镜观察样品的表面形貌可以获得样品的 SEM 图. 刻蚀的样品 SEM 图如图 1(a) 和 1(b) 所示. 从图 1(a) 可以看出, 单晶硅表面布满了金字塔结构, 但金字塔结构大小差异很大, 最大的金字塔直径为 $8\text{--}10 \mu\text{m}$, 最小的为 $0.1\text{--}0.3 \mu\text{m}$, 而且大的金字塔之间存在许多不规则的小金字塔结构. 从图 1(b) 可以看出, 大面积绒面上金字塔的分布不均匀, 这样的结构制成的太阳能电池漏电流比较大, 不利于提高太阳能电池填充因子^[1]. 实验上测量样品表面反射率 (见图 4 的曲线 1). 样品的反射谱显示, 在波长为 450 nm 时反射率为 24.7%, 而在波长为 820 nm 左右时, 反射率最低达到 12.06%, 平均反射率为 15.3%, 这样高反射率的表面结构不利于提高太阳能电池转换效率.

2.2 新型添加剂和普通碱液调制的单晶硅绒面

在普通碱液 [NaOH (3.84 g) +C₂H₅OH (48 mL) +H₂O (408 mL)] 中添加课题组研发的添加剂 2 mL, 把样品放在温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的碱液中刻蚀 20 min 后获得样品的 SEM 图见图 2(a) 和 2(b). 从图 2(a) 可以看出, 普通碱液配方中添加本课题组开发的特种添加剂后, 金字塔开始变小并且趋向均匀致密, 最大的金字塔为 $6 \mu\text{m}$ 左右, 最小的 $1 \mu\text{m}$ 左右, 而且蜂窝状的小金字塔大幅度减少. 通过测量 2 号样品的反射率曲线 (见图 4 中曲线 2), 发现在波长为 450 nm 时反射率降到 21.8%, 在波长为 $650\text{--}850 \text{ nm}$ 之间时, 表面反射率降到 9.45%, 样品平均反射率为 12.95%.

在上述配方中加入添加剂 3 mL, 把样品放在温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的刻蚀液中刻蚀 20 min, 获得的样品 SEM 图见图 3(a) 和 3(b). 从图 3(a) 可以看到, 普通碱液配方中加入添加剂 3 mL 后, 刻蚀的单晶硅表面与图 2 相比, 金字塔的大小分布更加均匀, 金字塔平均尺寸变小为 $2\text{--}4 \mu\text{m}$, 而且大金字塔之间伴生的小金字塔几乎消失. 从图 3(b) 还可以看出, 大面积上单晶硅样品表面布满了金字塔. 图 3(b) 显

示有的地方出现个别稍大的金字塔,原因是单晶硅片在加工过程中局部出现机械型凹坑,凹坑附近就会出现稍大的金字塔.通过测量样品的反射率曲线,可以发现在可见光波段表面反射率最低为 9.13%,平均反射率为 12.51%.多次重复实验结果表明,在普通的碱液中添加 3 mL 添加剂能刻蚀出绒面:金字塔较小、尺寸均匀,绒面上金字塔覆盖率高、表面反射率低,这样的表面结构能有效提高太阳能电池的转换效率.

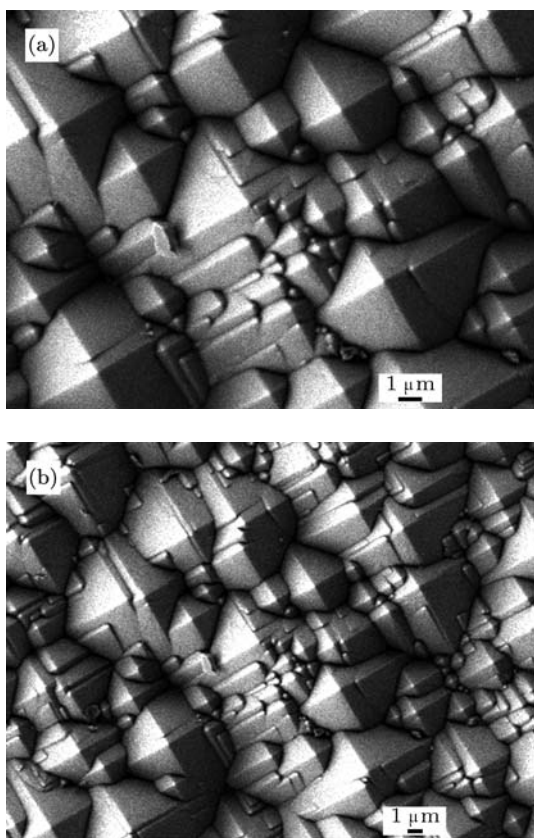


图 2 新型添加剂 2 mL 和碱混合刻蚀的单晶硅表面 SEM 图 (a) 放大倍数 5000; (b) 放大倍数 3000

对比图 1、图 2 和图 3 可以发现,图 3 显示的单晶硅表面上金字塔棱边不明显,呈圆弧过渡,而这种形貌有助于提高晶体硅太阳能电池的填充因子,原因是,金字塔变圆后硅片少子寿命能够得到提高,因为金字塔塔尖和棱边会在硅基底上产生较大的应力,而在体内形成位错类型的缺陷.由于半导体中的少子寿命与位错的密度成反比,所以金字塔棱边变成圆弧过渡会增大其曲率半径,降低其缺陷态密度,提高硅片少子寿命.此外金字塔变圆还能够降低金属与硅发射极之间的接触电阻,使硅电池填充因子得到明显提高^[14],这对提高晶体硅太阳能电池转换效率是非常有利的.

通过测量样品的反射率发现,在碱腐蚀液中加入添加剂能有效地降低硅表面反射率,表面平均反射率下降至 12.51%.

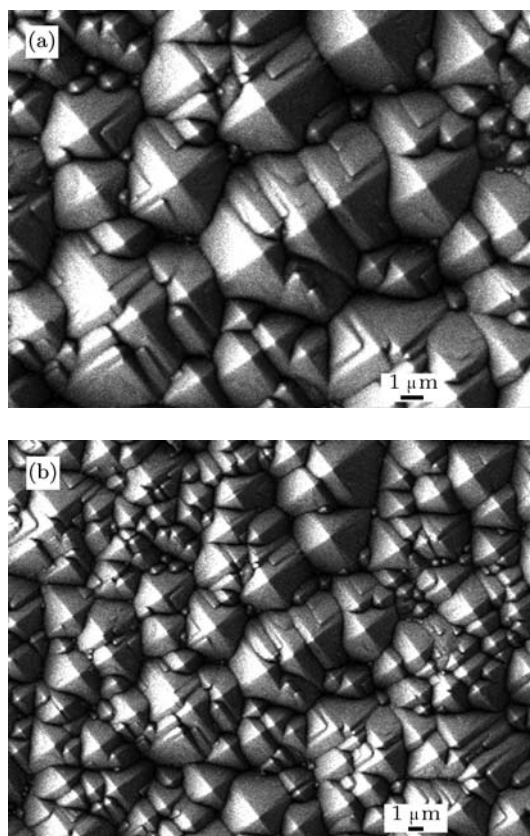
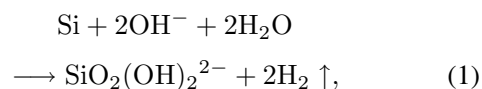


图 3 新型添加剂 3 mL 和碱混合刻蚀的单晶硅表面 SEM 图 (a) 放大倍数 5000; (b) 放大倍数 3000

2.3 讨论

与用其他方法刻蚀单晶硅表面相比,在普通的碱液中添加 3 mL 添加剂能在单晶硅表面刻蚀出比较好的绒面结构,金字塔尺寸小、均匀、形貌好,绒面上金字塔覆盖率高、表面反射率低.其原因分析如下.硅与碱液整个反应的反应式为



该反应的驱动力源自 Si—O 键的结合能大于 Si—Si 键结合能.一般地,硅 (111) 面的腐蚀速率比 (100) 面慢得多,将硅 (100) 面与 (111) 面腐蚀速率之比定义为各项异性因子 (anisotropic factor, AF),当 $\text{AF} = 1$ 时,各晶面腐蚀速率相当,形成较平坦的表面.若忽略逆反应,则其动力学方程式可表示为幂指数形式

$$r = kc_A^\alpha c_B^\beta, \quad (2)$$

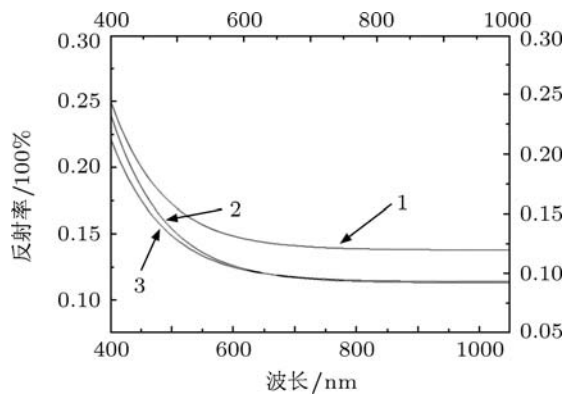


图4 单晶硅刻蚀后样品表面的反射率曲线 曲线1是普通碱液刻蚀后的样品反射谱;曲线2是加2 mL添加剂后的样品反射谱;曲线3是加3 mL添加剂后的样品反射谱

式中 c_A , c_B 分别为反应物 Si, OH^- 的摩尔浓度, k 为反应速度常数, 各浓度项上的指数 α , β 等为反应的分级数, 它们分别表示反应物 Si, OH^- 的浓度对反应速度影响的程度. 单晶硅 (111) 晶面每一个硅表面原子仅一个悬挂键, 表面悬挂键密度小; 而 (100) 每个硅原子有两个悬挂键, 导致表面悬挂键密度大. 而碱液与硅的反应速度决定于其悬挂键的密度. 在一定浓度的碱溶液中, OH^- 与硅的 (100) 面的反应速度要比 (111) 面的速度快几倍甚至十几倍, 正是这反应速度差造成了金字塔的形成. 当加入添加剂后, 添加剂首先和硅表面接触, 使硅表面的悬挂键被一定程度的钝化, 但不同晶体面上钝化效果不同, 导致碱与硅的腐蚀速度都下降. 当添

加剂含量增加到 3 mL 时, 硅表面的悬挂键钝化降低了碱与硅的腐蚀速度, 相比于晶体硅 (111) 晶面, 硅 (100) 晶体面下降的速度幅度更大些, 但碱的异向腐蚀性能仍然存在, 这样, (100) 面硅原子在不断被腐蚀掉的同时, (111) 晶面原子也被腐蚀掉, 所以非常小的金字塔很容易消失, 最后就剩下具有一定大小、结构完整且密集分布的金字塔 (如图 3 所示).

3 结论

普通碱性溶液刻蚀的单晶硅表面上金字塔分布随机, 尺寸相差大, 而且分布不均匀. 在普通碱液中加入特种添加剂, 能改变碱液与硅的反应速度, 调节碱液的异向腐蚀性能. 实验研究表明, 在普通碱液中添加一种无毒、无污染的特种添加剂, 碱液能刻蚀出金字塔形貌好、分布均匀、覆盖率高、表面反射率低的绒面. 通过对新型添加剂的添加量、溶液温度及腐蚀时间的调控, 能在单晶硅样品表面上刻蚀出 2—4 μm 左右的金字塔, 金字塔棱边呈弧形过渡, 表面金字塔覆盖率高, 样品表面测量反射率下降至 12.51%. 与传统碱腐蚀方法相比, 添加剂调节的单晶硅绒面上金字塔分布的均匀性和覆盖率都有显著提高, 这种调节方法能广泛用在太阳能电池的生产中.

- [1] Xi Z Q, Yang D R, Que D L 2003 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **77** 255
- [2] Vallejo B, González-Mañas M, Martínez-López J 2007 *Solar Energy* **81** 565
- [3] Xi Z Q, Yang D R, Wu D, Chen J 2004 *Renewable Energy* **29** 2101
- [4] Singh P K, Kumar R, Lal M, Singh S N, Das B K 2001 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **70** 103
- [5] Li H L, Zhao L, Diao H W, Zhou C L, Wang W J 2010 *Journal of Synthetic Crystal* **39** 856 (in Chinese) [李海玲, 赵雷, 刁宏伟, 周春兰, 王文静 2010 人工晶体学报 **39** 856]
- [6] Sundaram K B, Arun V, Ganesh S 2005 *Microelectronic Engineering* **77** 230
- [7] You J S, Kim D, Huh J Y 2001 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **66** 37
- [8] Iencinella D, Centurioni E, Rizzoli R, Zignani F 2005 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **87** 725
- [9] Papet P, Nichiporuk O, Kaminski A, Rozier Y, Kraiem J, Lelievre J F, Chaumartin A, Fave A, Lemiti M 2006 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90** 2319
- [10] Papet P, Nichiporuk O, Fave A, Kaminski A, Bazer-Bachi B, Lemiti M 2006 *Materials Science-Poland* **24** 1044
- [11] Vazsonyi E, De Clercq K, Einhaus R 1999 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **57** 179
- [12] Vazsonyi E, De Clercq K, Einhaus R, van Kerschaver E, Said K, Poortmans J, Szlufcik J, Nijs J 1999 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **57** 179
- [13] Zhou C L, Wang W J, Zhao L, Li H L, Diao H W, Cao X N 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5777 (in Chinese) [周春兰, 王文静, 赵雷, 李海玲, 刁宏伟, 曹晓宁 2010 物理学报 **59** 5777]
- [14] Zhou C L, Li X D, Wang W J, Zhao L, Li H L, Diao H W, Cao X N 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 038201 (in Chinese) [周春兰, 励旭东, 王文静, 赵雷, 李海玲, 刁宏伟, 曹晓宁 2011 物理学报 **60** 038201]

The influence of new additive in alkaline solution on the shape of pyramid on the monocrystal Si surface*

Tian Jia-Tong¹⁾ Feng Shi-Meng^{1)†} Wang Kun-Xia¹⁾ Xu Hua-Tian¹⁾
Yang Shu-Quan²⁾ Liu Feng³⁾ Huang Jian-Hua³⁾ Pei Jun⁴⁾

1) (*Physics Department of Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*)

2) (*Shanghai Academy of Spaceflight Technology, Shanghai 200082, China*)

3) (*Shanghai JiaoTong LinYang Solar Photovoltaic R & D Center, Shanghai 201109, China*)

4) (*Shanghai Shenzhou New Energy Development Co., Ltd, Shanghai 201112, China*)

(Received 17 April 2011; revised manuscript received 11 July 2011)

Abstract

The controlling technology of micro-structure on the surface of monocrystal silicon is a hot spot issue in semiconductor and solar cell fields because the conversion efficiency of monocrystal solar cell is affected by the structure of pyramid. With the traditional alkaline solution, monocrystal Si surface is easily textured, and becomes the surface full of the pyramid. However, it is difficult to control the sizes, the shapes and the distribution of pyramids in the process. In this paper, we discuss how a new additive influences the sizes, and the shapes of pyramids during the etching process. In experiment, silicon is etched in traditional alkaline solution with addition of the new additive at a fixed temperature and time. Samples are scanned by SEM. The SEM result shows that the samples are uniformly-densely filled with pyramids with smooth edges. The size of pyramid is smaller than that etched in the traditional alkaline solution. The etched surface is covered by pyramids with 2—4 μm in size. The reflectance spectrum of the textured surface is measured. The measured reflectance decreases to 12.51%. These experimental results show that the new additive can effectively control the sizes and the distribution of pyramids on the silicon surface during the texturing process, which is very meaningful to control the textured structures of single crystal silicon surface.

Keywords: single crystal Si, micro-structure, alkaline solution, reflectivity

PACS: 68.47.Fg, 68.37.Hk, 68.55.jm, 78.68.+m

* Project supported by the Shanghai Aerospace Fund (Grant No. GC072003).

† E-mail: smfeng@sjtu.edu.cn