

材料、结构及工艺

大面积多晶硅绒面的制备

孙晓峰, 王海燕, 卢景霄, 李维强

(郑州大学 物理工程学院, 河南 郑州 450052)

摘要: 采用酸腐蚀法, 在小面积(2 5 × 2 5)多晶硅绒面制作的基础上, 成功地在大面积(10 5 × 10 5)多晶硅片表面上制作了绒面。利用扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形貌并进行反射谱测试, 结果表明腐蚀比较均匀, 表面减反射效果较好, 加权反射率可以达到 5.26%, 其减反射效果对入射光波长选择性不明显, 远好于工业生产用的 SiN 减反膜。

关键词: 多晶硅绒面; 酸腐蚀; 减反射

中图分类号: TM914.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001 - 5868(2004)03 - 0197 - 04

Preparation of Large-area Textured Polycrystalline Silicon

SUN Xiao-feng, WANG Hai-yan, LU Jing-xiao, LI Wei-qiang

(Institute of Physical Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, CHN)

Abstract: By using acid-etching technique, large-area textured polycrystalline silicon (PS) layer (10 5 × 10 5) is successfully prepared. Its surface is observed through SEM, and its reflectance characteristics are tested. The results show that acidic etching of Si can lead to a uniform silicon surface layer with reflectance as low as 5.26%. The reflectance of PS layer shows non-apparent selectivity to optical wavelength, which is much better than that of SiN film used in industry.

Key words: textured polycrystalline silicon; acid-etching method; anti-reflection

1 引言

在太阳能电池的生产工艺中, 硅片表面织构化在降低表面反射方面起着重要作用, 这是提高太阳能电池表面的光吸收以提高其转换效率的有效手段之一。单晶硅电池的表面织构化问题已经用碱腐蚀的方法得到了很好的解决^[1], 而目前工业化生产的多晶硅电池表面的减反射措施主要是蒸镀 SiN 膜, 这种方法的设备成本较高, 且减反射效果一般, 特别是在短波部分效果更差; 其他一些方法比如反应离子刻蚀^[2]、机械刻槽^[3]以及光刻技术^[4]也是成本比较高。到目前为止, 仍然没有一个成本低、工艺简单的表面织构化方法可用于多晶硅太阳能电池的工业化生产, 为此本文在此方面做了一些有益的尝试。本文采用酸腐蚀法^[5,6]在多晶硅表面形成一层多晶硅绒

面(也称为多孔硅层), 可以达到良好的光陷阱作用和减反射效果, 并且制作工艺简单、成本低, 有一定的工业应用前景。

2 实验原理及方案

本实验采用酸腐蚀法对多晶硅片进行腐蚀形成多晶硅绒面。酸腐蚀液为 HF、HNO₃ 和去离子水按一定比例混合而成, 其中 HNO₃ 为强氧化剂, 在反应中提供反应所需要的空穴; HF 的作用是与反应的中间产物 SiO₂ 反应生成络合物 H₂SiF₆ 以促进反应进行; 水对反应起缓冲作用; 反应中还会生成少量的 HNO₂, 它能促进反应的发生, 因此这是一种自催化反应。整个反应的化学方程式可以用下式表示^[7]:



这种腐蚀方法是对多晶硅进行各向同性腐蚀,

收稿日期: 2003 - 12 - 01.

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(004040200).

与晶粒的晶向无关,因此可以在多晶硅表面形成均匀的多晶硅绒面。

本实验所用的硅片是德国 Baysix 公司生产的硼掺杂 P 型多晶硅片,电阻率为 0.5~2.0 $\Omega\cdot\text{cm}$,厚度约为 330 μm 。所用的硅片尺寸有两种:10 cm \times 10 cm 的片子及由此切割成的 2 cm \times 2 cm 的小片子。由于此反应对硅片表面的清洁度比较敏感,所以反应前需采取一定的措施对硅片进行清洗以去掉表面的有机和无机杂质。反应所用的容器是普通的塑料容器,腐蚀液由 40% 的 HF 溶液、70% 的 HNO_3 溶液和去离子水按比例混合而成。另外,部分实验的化学试剂采用不同生产厂家的试剂,这主要是为了检验不同厂家的化学试剂对腐蚀效果的影响。

实验中,先按比例配制腐蚀液并制作多晶硅绒面;然后对有绒面的多晶硅片进行常规工艺的扩散。实验所得的样品用扫描电子显微镜 (SEM) 观察表面形貌,用分光光度计测试表面的反射特性。

3 实验结果与分析

3.1 形貌分析

通过扫描电镜观察样品发现,用这种酸腐蚀方法可以在硅片表面形成比较均匀的微沟道结构,光入射后会在表层多次反射,形成多次吸收,最终得到比较好的减反射效果。

图 1(a) 和 (b) 分别是大面积和小面积多晶硅绒面的外观图,图中颜色较浅的是原始硅片 (5 cm \times 5 cm)。从外观上看,多晶硅绒面的表面黑度远大于原始硅片的黑度,这说明与原始硅片相比,多晶硅绒面能吸收比较多的表面入射光;另外,多晶硅绒面在硅片上的分布整体上也是比较均匀的,晶粒间界也变得不清晰了,这是因为酸腐蚀法对硅片的腐蚀是各向同性的,在不同晶向上的腐蚀没有明显的选择性。图 2(a) 和 (b) 分别是大面积和小面积多晶硅绒面 500 倍的扫描电镜照片,图 2(c) 和 (d) 分别是这两个尺寸下多晶硅绒面 5 000 倍的扫描电镜照片。从照片上可以看到大面积和小面积多晶硅绒面的微

观形貌都比较均匀,是由大量深浅不一的微沟道纵横交织在一起形成的,其表面极不平整,因此,当光入射后会在这里发生多次反射,从而降低表面反射率。

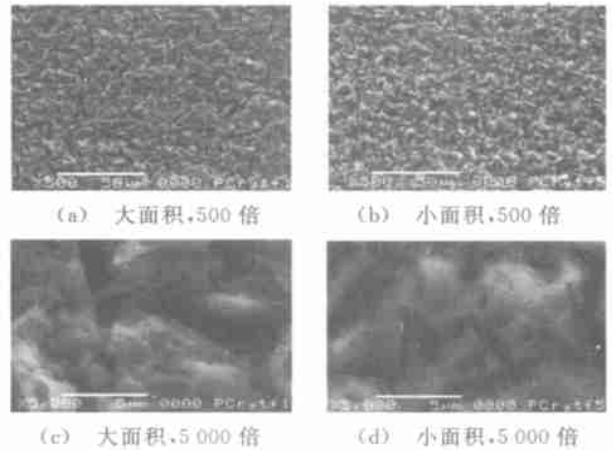


图 2 多晶硅绒面 SEM 照片

3.2 反射谱分析

检验多晶硅绒面减反射效果直观的方法是进行反射谱测试,对大量的样品进行测试的结果表明,多晶硅绒面的反射率一般为 7%~8%,最好的可以达到 5.26%,并且在实验的过程中发现,在一定范围内变换反应条件所制备出的多晶硅绒面减反射效果相差不大。图 3 是三种不同条件下制备样品的反射特性曲线,它们的反射特性曲线几乎重合,反射率 R 分别为 6.34%、6.08% 和 5.26%。图 4 是多晶硅绒面与工业生产用 SiN 减反膜的反射特性曲线比较

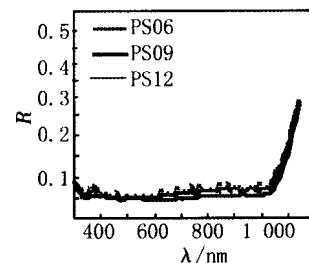


图 3 不同反应条件下样品的反射特性曲线

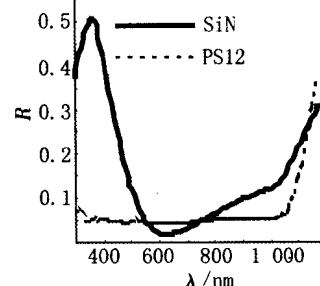
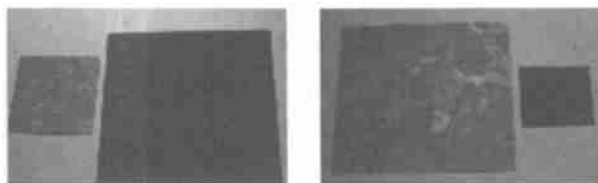


图 4 多晶硅绒面与 SiN 的反射特性曲线



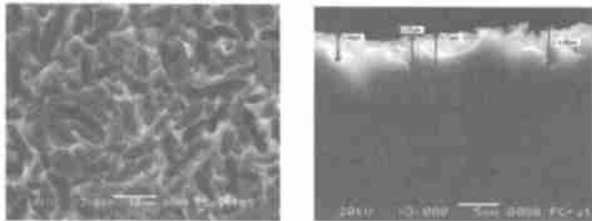
(a) 大面积 (b) 小面积

图 1 多晶硅绒面外观图

图,从图中可以看出绒面的减反射效果远好于 SiN 膜,前者的反射率为 5.26%,而后者为 12.06%,特别是在 300~1 000 nm 范围内,前者的曲线近似水平,而后者在此范围内反射率变化剧烈,对光波长有明显的选择性。这主要是因为它们的减反射机理不同:SiN 膜是利用薄膜的干涉原理减反射,并且是针对 600 nm 的光波长来设计的,因此对波长有明显的选择性;而多晶硅绒面的减反射机理是,通过光在多晶硅表面的织构之间多次反射来增加多晶硅对入射光的吸收,从而降低了反射率。因此,这种减反射机理对入射光波长的选择性是不明显的。

3.3 其他测试结果分析

多晶硅绒面微观结构的线度可以借助于扫描电镜照片进行估计。图 5(a)是一个样品在 2 000 倍下的扫描电镜照片,从图中可以估计出较大微沟道的长度在 10 μm 以上,宽度为 2~3 μm。图 5(b)是多晶硅绒面的截面图,可以看出绒面的凹陷深度一般为 4~5 μm,较深的地方可以达到将近 6 μm。在实验的过程中发现用酸腐蚀法难于形成 10 μm 左右的深度,这是因为多晶硅绒面这层物质与 HNO₃ 溶液和 HF 溶液都会发生反应,因此多晶硅绒面中的凹陷向深处腐蚀的同时又有部分相对突起的地方被酸溶液溶解掉,所以形成好的多晶硅绒面要掌握好反应所需的时间。



(a) 微结构线度观测图 (b) 截面图
图 5 多晶硅绒面微结构线度观测图和截面图

为了使这项技术能应用于工业生产,本实验的部分工作在无锡尚德太阳能电力有限公司进行。在 10 5 ×10 5 的硅片上制作出绒面后进行常规工艺的扩散,结果发现扩散前后绒面的表面状态有明显的变化,其表面黑度变小,绒面的均匀性也变差。图 6 是一样品扩散前后反射特性曲线比较图,从图中可以看到扩散后绒面的减反射效果变差,在短波方向更为明显,反射率由扩散前的 8.26%变为扩散后的 11.08%。原因可能是扩散过程中形成的磷硅玻璃填充了部分微沟道,对绒面的微结构有一定程度的破坏。

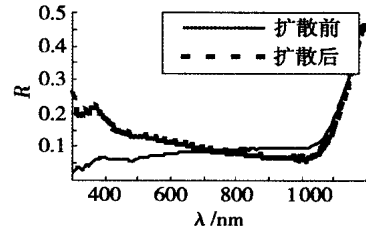


图 6 多晶硅绒面扩散前后的反射特性曲线

3.4 有待进一步解决的问题

虽然用这种方法可以在大面积硅片上制备出均匀的、减反射效果良好的多晶硅绒面,但是在实验的过程中还存在一些问题:

- (1) 腐蚀时间和反应溶液的温度对绒面的形成至关重要,因此,要进一步优化反应条件;
- (2) 在采用具有绒面的多晶硅片制作太阳能电池时需要解决绒面自身的稳定化以及表面的钝化问题。此外,根据国内外已有的经验,尚可利用多晶硅绒面吸杂来提高多晶硅片的少子扩散长度。

4 结论

增加太阳能电池表面光吸收是太阳能电池生产过程中的一个重要环节。在合适的反应条件下,用酸腐蚀法可以在硅片上制备出减反射效果良好的绒面,并且工艺简单、成本低,适合于实际应用。如果能解决好与太阳能电池生产后续工艺的兼容问题,这种方法将会有很好的工业应用前景。

致谢:本实验工作得到了无锡尚德太阳能电力有限公司研发部许彦旗、陈如龙等人的热情帮助,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Arndt R A, Allison J F, Hayons J G, et al. Optical properties of the CMOSAT non-reflective cell[A]. Proc. 11 th IEEE PVSC[C]. 1975, 40 - 43.
- [2] Inomata Y, Fukui K. Surface texturing of large area multicrystalline silicon solar cells using reactive ion etching method [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1997, 48: 237 - 242.
- [3] Zechner C, Fath P. Numerical simulation studies of mechanically textured high efficiency silicon solar cells [A]. Proc. 14 th EC PVSEC [C]. Barcelona, Spain: 1997, 69 - 72.
- [4] Zhao Jianhua, Wang Aihua. A 19. 8% efficient honeycomb multicrystalline silicon solar cell with

improved light trapping [J]. IEEE Trans. Electron Devices, 1999, 46(10): 1 978 - 1 983.

[5] Menna P, Di Francia G. Porous silicon in solar cells: A review and a description of its application as an AR coating [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1995, 37: 13 - 24.

[6] Bastide S, Strehlke S. Porous silicon emitter for solar cells[A]. Proc. 13 th EC PVSEC[C]. 1995, 1 280 -

1 283.

[7] 黄庆安. 硅微机械加工技术[M]. 北京:科学出版社, 1996.

作者简介:

孙晓峰(1979 -),男,硕士研究生,主要从事太阳能电池方面的研究工作。

E-mail : nysunxf @126.com

(上接第 182 页)

(4)系统分析和优化。这时计算机辅助光线追迹分析已经完成,光学系统已初步形成。这些结果需要与设计要求相比较。如果结果没有达到或超过性能要求,必须修改系统参数,并重新进行光线追迹和分析。对于LED的非序列光线追迹,这种优化通常需要工程师人为进行,计算机分析加以辅助。借助先进的计算机技术,光学系统可以非常逼真地显示在荧光屏上,光线追迹的结果可以以图形和数字表示出来。这种过程有时被称作虚拟试制。图3~5例举了LED手电筒的ASAP模拟设计。图3示出了LED加反射镜的非序列光线追迹。图4示出了光线追迹后的光强空间角分布。图5是手电筒光线追迹的三维图像;

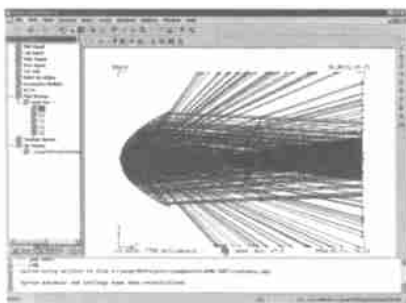


图3 LED加反射镜的非序列光线追迹

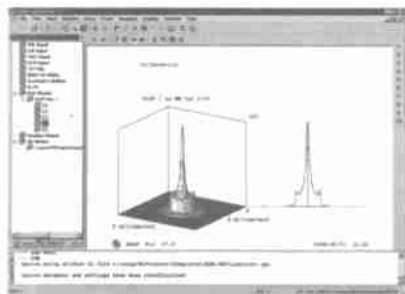


图4 光线追迹后的光强空间角分布

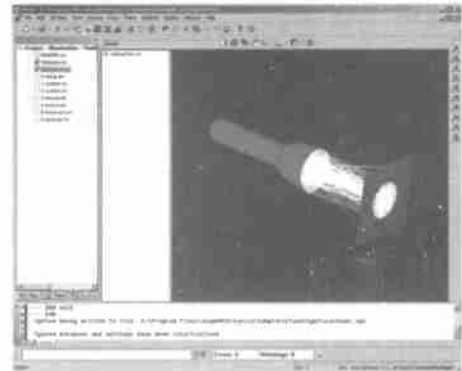


图5 手电筒和光线追迹的三维图像

(5)产品的生产可行性。在完成光学系统的设计和优化后,还需要进行批量生产的可行性分析。这包括机械对准容差、制造容差,以及热量散发等。计算机辅助分析在这些方面也都有着广泛的应用。

3 结束语

运用计算机辅助设计LED的光学系统,降低了设计难度,提高了效率,节约了开发及制作成本。作为新一代光源的LED的出现,给人类节约能源带来了福音。让LED发光能接近自然光,最终替代普通光源,还需由材料及器件研制、光学结构设计、封装材料、电子线路、灯具开发、照明效果与视觉匹配等多学科的科学家和工程师的不断努力,因此,计算机虚拟试制在LED光源设计和应用中大有可为。

作者简介:

严萍(1969 -),女,浙江杭州人,讲师,从事计算机辅助设计、光电技术研究。

E-mail : yagping88 @hotmail.com