

文章编号: 0254-0096 (2004) 02-0138-04

化学腐蚀法制备多晶硅的绒面

卢景霄¹, 孙晓峰¹, 王海燕¹, 李维强¹, 谷锦华²

(1. 郑州大学物理工程学院, 郑州 450052; 2. 中国科学院半导体研究所, 北京 100080)

摘 要: 为了降低光在多晶硅表面的反射, 采用化学腐蚀法在其表面制备了绒面。根据反射光谱的测试结果, 研究了不同多晶硅绒面的形貌特征及光学特性。在适当的腐蚀液中制备了 $3 \times 3 \text{cm}^2$ 、 $5 \times 5 \text{cm}^2$ 和 $10 \times 10 \text{cm}^2$ 多晶硅绒面。 $10 \times 10 \text{cm}^2$ 多晶硅绒面, 在 $300 \sim 1100 \text{nm}$ 波长范围内的加权反射率的最好结果为 5.2% , 表面织构均匀, 这一结果可以和具有双层减反射膜的多晶硅表面的反射率相比拟。

关键词: 多晶硅; 化学腐蚀; 绒面; 多孔硅; 减反射膜

中图分类号: TM914.4 **文献标识码:** B

0 引 言

目前多晶硅太阳能电池的工业化生产中, 尚缺乏有效、价廉的绒面制备技术。目前, 为了有效地减少入射到电池表面的阳光的损失, 常常采用 SiN 等减反射膜, 其工艺设备比较昂贵, 工艺成本也比较高。众所周知, 早在 1974 年就研究成功单晶硅表面的各向异性碱腐蚀法, 并一直沿用到今天。此法通过形成随机分布的金字塔织构(俗称绒面), 成功地将硅片表面的反射率从 $1/3$ 降低到 11% , 且工艺成本很低^[1]。但是, 多晶硅由于晶粒取向的随机性, 其表面的各向异性碱腐蚀不能有效地降低光损失。因此, 多晶硅表面的绒面制备技术成为当前国内外的一个研究热点。尽管已尝试了用机械刻槽^[2]、反应离子刻蚀^[3]以及光刻技术^[4]等方法形成多晶硅表面织构, 但是这些方法成本比较高, 难以被多晶硅电池生产厂家接受。为了解决上述问题, 发展低成本和行之有效的各向同性酸腐蚀法成为大家关注的焦点。用各向同性酸腐蚀法在多晶硅表面形成多孔硅减反射层起始于 1982 年^[5], 随后陆续探讨了将多孔硅层用作多晶硅电池绒面的可行性^[6-7], 并形成了化学腐蚀法和电化学腐蚀法^[8-12]两类不同的方法。其中, 化学腐蚀法由于工艺过程比较简单, 更适合工业化生产。本文介绍采用化学腐蚀法制备多晶硅绒面的结果, 并分析其形貌特征和光学性能。

1 实验过程和原理

试验样品($3 \times 3 \text{cm}^2$ 、 $5 \times 5 \text{cm}^2$ 或 $10 \times 10 \text{cm}^2$) 是从德国 Baysix 公司等国外商业多晶硅片上切割下来的硼掺杂的 p 型基片, 电阻率为 $0.5 \sim 20 \Omega \cdot \text{cm}$, 厚度为 $330 \mu\text{m}$ 左右。由于腐蚀受表面清洁程度的影响, 腐蚀前进行适当清洗。腐蚀是在聚四氟乙烯釜或塑料杯内进行的, 条件为室温。腐蚀液由 40% 浓度的 HF、 70% 浓度的 HNO_3 和 H_2O , 以适当比例混合而成。其中硝酸是强氧化剂, 氢氟酸是络合剂, 水是缓冲剂。水与 CH_3COOH 的作用相似, 但是水更廉价一些。

化学腐蚀反应机理: HNO_3 给硅表面提供空穴, 打破了硅表面的 Si-H 键, 使 Si 氧化为 SiO_2 , 然后 HF 溶解 SiO_2 , 并生成络合物 H_2SiF_6 。从而导致硅表面发生各向同性非均匀性腐蚀, 形成的粗糙的多孔硅层, 有利于减少光反射, 增强光吸收。

表面形貌通过观察和分析放大倍数分别为 500 倍和 3000 倍的 SEM 照片获得, 在波长为 $300 \sim 1100 \text{nm}$ 范围的反射特性是由 CARY 500 型等紫外-可见-近红外分光光度计测量获得的。

2 实验结果和讨论

2.1 化学腐蚀和 NaOH 腐蚀绒面的反射率比较

图 1 的曲线 c 是本文用化学腐蚀法制备的 $3 \times 3 \text{cm}^2$ 多晶硅表面的反射特性。作为比较, 曲线 b

收稿日期: 2002-08-20

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(004040200)

是用同样的多晶硅片在 NaOH 溶液中腐蚀后的反射特性; 曲线 a 和 d 引自文献[13]中的图 1, 其中曲线 a 是无减反射膜的多晶硅表面的反射特性, 曲线 d 是经过预腐蚀并具有 $\text{TiO}_2\text{-MgF}_2$ 双层减反射膜的多晶硅表面的反射特性。图 1 中给出了在 300 ~ 1000nm 波长范围内反射率 $R_{w\omega}$ 。

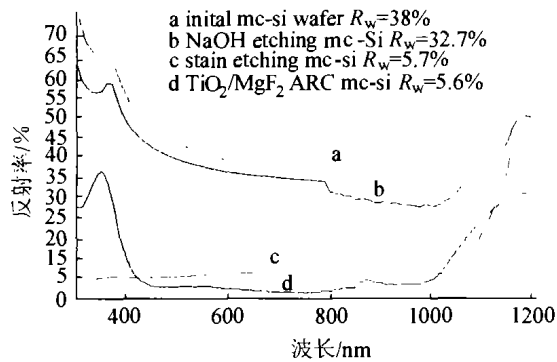


图 1 不同类型多晶硅表面的反射特性

Fig.1 Reflectance characteristics of different mc-Si surface

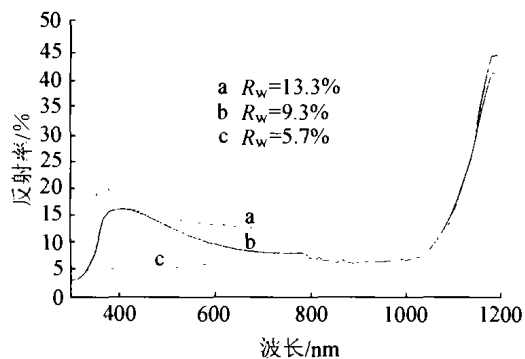


图 2 在不同配比腐蚀液中腐蚀的多晶硅表面的反射特性

Fig.2 Reflectance characteristics of mc-Si surface formed in different chemical etching solution

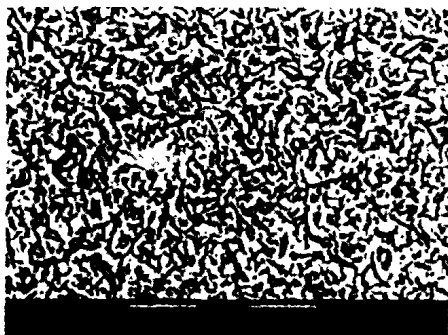


图 3 样品 a 的形貌 ($\times 500$ 倍)

Fig.3 SEM photograph of sample a ($\times 500$)

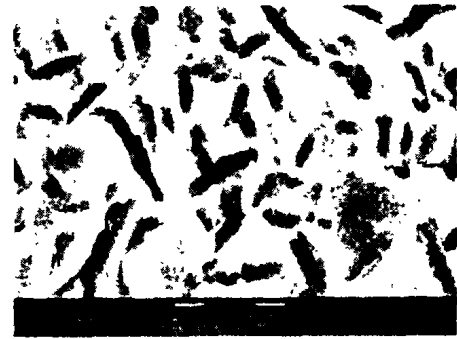


图 4 样品 a 的形貌 ($\times 3000$ 倍)

Fig.4 SEM photograph of sample a ($\times 3000$)

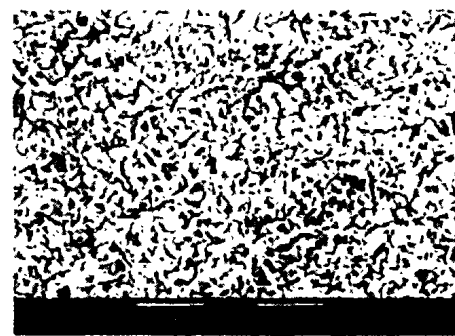


图 5 样品 b 的形貌 ($\times 500$ 倍)

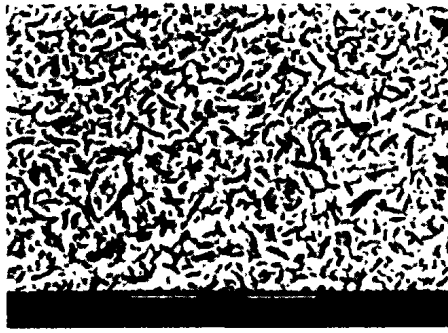
Fig.5 SEM photograph of sample b ($\times 500$)



图 6 样品 b 的形貌 ($\times 3000$ 倍)

Fig.6 SEM photograph of sample b ($\times 3000$)

从图 1 中可以清楚地看出, 曲线 c 代表的化学腐蚀法制备的多晶硅绒面具有两个明显的特征: 第一, 多晶硅表面的反射率明显降低, 在 300 ~ 1000nm 波长范围内的反射率由 38% 下降到 5.7%, 经 NaOH 腐蚀后其反射率只下降到 32.7%。这就是说, 前者比后者的入射光少损失约 27%。这一结果可以和曲线 d 代表的经过常规碱腐蚀并具有双层减反射膜的结果相比拟。第二, 曲线 c 在 300 ~ 1000nm 整个波长范围内比较平坦, 减反射效果都

图 7 样品 c 的形貌($\times 500$ 倍)Fig.7 SEM photograph of sample c ($\times 500$)图 8 样品 c 的形貌($\times 3000$ 倍)Fig.8 SEM photograph of sample c ($\times 3000$)

很好。第三, 曲线 c 与其它三者不同的是在短波段也很平坦, 减反射效果特别好。本文制备的多孔硅绒面的减反射效果具有第二及第三条两个特点。

2.2 反射特性和形貌的关系

为了研究绒面的反射特性和形貌的关系, 在不同配比的腐蚀溶液中制备了具有不同微结构的绒面, 它们的反射特性如图 2 所示。其中样品 a、b 和 c 是在不同配比的溶液中制备的, 三者的反射率 R_{WV} 分别为 13.3%, 9.3% 和 5.7%。图 3~8 中显示了上述三个样品腐蚀后的表面形貌。图 3 和图 4 是样品 a 的表面形貌, 图 5 和图 6 是样品 b 的表面形貌, 图 7 和图 8 是样品 c 的表面形貌。

从图 2 中可以看出样品 c 的反射率远低于样品 a 和 b 的反射率。与此相应地从图 7 和图 8 中可以看到, 样品 c 的腐蚀坑内部和表面的凸起部位都有更小的微腐蚀坑, 从而使表面的孔隙率更高, 有利于光的吸收。尽管样品 a 和 b 具有类似的微结构, 即表面均匀分布有约 $3\sim 4\mu\text{m}$ 大的孔洞, 但是样品 a 表面凸起处和孔洞底部比较平坦, 不利于光的吸收。相应的样品 a 的反射率高于样品 b。

实验发现腐蚀反应速度的大小直接影响腐蚀后的表面形貌。反应可能首先从机械损伤处开始, 逐渐扩散, 最后形成深的腐蚀坑。样品 a 由于反应速度太快, 以至于来不及在坑内和凸起处形成微腐蚀坑。样品 c 反应速度较慢, 腐蚀坑内结构更加细化。在形成深的腐蚀坑的同时, 坑的表面也发生缓慢的腐蚀, 形成更小的微腐蚀坑, 结果使表面的孔隙率更高。这就是说, 在反应速度较慢的条件下, 能够得到较好的绒面, 从而降低了反射率并增加了光的吸收。总的说来, 如果腐蚀液中 HNO_3 过多, 容易造成化学抛光效果, 不利于形成腐蚀坑。

如果腐蚀液中 HF 过多, 则反应速度太快, 不容易形成众多的微腐蚀坑, 也影响表面孔隙率的提高。

3 结 论

通过化学腐蚀法制备的多晶硅的 $10\times 10\text{cm}^2$ 多孔硅层绒面, 在 $300\sim 1100\text{nm}$ 波长范围内, 加权反射率的最好结果为 5.2%, 表面织构均匀, 这一结果可以和具有双层减反射膜的多晶硅表面的反射率相比拟。该法制备的多晶硅绒面和太阳能电池后续工艺具有兼容性, 并己为国外同行所证实。因此, 在对腐蚀液配比、腐蚀时间以及腐蚀温度的控制等因素进行优化后, 多晶硅绒面的制备工艺会更稳定, 效果会更好。这一方法将会在低成本、高效率和高可靠多晶硅太阳能电池的大规模生产中充分发挥作用。

致谢: 本工作得到无锡尚德太阳能电力有限公司、北京太阳能研究所和云南半导体厂的大力支持, 特此表示感谢。

[参考文献]

- [1] Arndt R A, Allison J F, Haynos J G, et al. Optical properties of the COMSAT non-reflective Cell [A]. Proc 11th IEEE PVSC[C]. 1975, 40—43.
- [2] Zechner C, Fath P, Willeke G, et al. Numerical simulation studies of mechanically textured high efficiency silicon solar cells [A]. Proc 14th EC PVSEC [C]. Barcelona, Spain. 1997: 69—72.
- [3] Inomata Y, Fukui K, Shirasawa 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.
- [4] Zhao Jianhua, Wang Aihua, Campbell P, et al. A

- 19.8% efficient honeycomb multicrystalline silicon solar cell with improved light trapping[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 1999, 46(10): 1978—1983.
- [5] Prasad A, Balakrishnan S, Jain S K, et al. Porous silicon oxide anti-reflection coating for solar cells[J]. J. Electrochem Soc, 1982, 129: 596—598.
- [6] Smestad G, Kunst M, Vial C. Photovoltaic response in electrochemically prepared photoluminescent porous silicon[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 1992, 26: 277—283.
- [7] Tsu Y S, Xiao Y, Heben M J, et al. Potential applications of porous silicon in photovoltaics[A]. Proc 23rd IEEE PVSC[C]. 1993. 287—293.
- [8] Menna P, Di Francia G, La Ferrara V. Porous silicon in solar cells: A review and a description of its application as an AR coating[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 1995, 37: 13—24.
- [9] Schirone L, Sotgiu G, Rallo F, et al. Large-area porous silicon solar cells [A]. Proc 13th EC PVSEC [C]. 1995, 2447—2450.
- [10] Bastide S, Strehlke S, Cuniot M, et al. Porous silicon emitter for solar cells[A]. Proc 13th EC PVSEC[C]. 1995: 1280—1283.
- [11] Vazsonyi E, Fried M, Lohner T, et al. High efficiency silicon PV cells with surface treatment by anodic etching[A]. Proc. 13th EC PVSEC[C]. 1995: 37—40.
- [12] 林安中, 周良德, 尹峰, 等. 多孔硅在多晶硅太阳能电池上的应用[J]. 太阳能学报, 1998, 19(1): 4—6.
- [13] Bilyalov R R, Stalmans L, Schirone L. Use of porous silicon antireflection coating in multicrystalline silicon solar cell processing[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 1999, 46(10): 2035—2040.

THE TEXTURISATION OF MULTICRYSTALLINE SILICON BY CHEMICAL ETCHING

Lu Jingxiao¹, Sun Xiaofeng¹, Wang Haiyan¹, Li Weiqiang¹, Gu Jinghua²

(1. Institute of Physical Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. Chinese Academy of Sciences. Semiconductor Institute, Beijing 100080, China)

Abstract: The chemical etching method was applied to form surface texture of multicrystalline silicon in order to reduce the reflectance of the surface. Morphology and optical properties of the texture were investigated by reflectance spectroscopy. The chemical etching method has been studied to form surface texture of multicrystalline silicon ($3 \times 3 \text{cm}^2$, $5 \times 5 \text{cm}^2$ and $10 \times 10 \text{cm}^2$) in appropriate etching solutions. The reflectance R_w on multicrystalline silicon surface ($10 \times 10 \text{cm}^2$) of 0.052 has been obtained in the wavelength range of 300nm~1100nm by the chemical etching. That is comparable in chemical etching to a conventionally pre-textured Si surface covered by a double layer ARC.

Keywords: multicrystalline silicon; chemical etching; texture; porous silicon; anti-reflection layer