

制绒添加剂在单晶硅制绒的作用

李 宁¹, 吴 闯², 康士贤², 谷书辉^{1,2}, 任丙彦¹

(1. 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300019; 2. 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

摘 要: 新型无醇添加剂碱溶液制绒可使硅表面形成1~3 μm 的金字塔结构;通过对制绒过程研究,硅表面损伤层在250~500 s被腐蚀掉,同时金字塔结构铺满硅表面,从500 s延长至到1000 s时,金字塔尺寸由1 μm 增至2 μm 以上,1250 s后金字塔尺寸达到平衡。不同添加剂配方可影响单晶硅表面的金字塔尺寸和均匀性,但对表面反射率影响不大。

关键词: 制绒; 硅太阳能电池; 硅片; 制绒添加剂

中图分类号: TM914

文献标识码: A

0 引 言

晶面为(100)单晶硅片采用碱溶液可在表面腐蚀出金字塔结构,金字塔的倾斜面为(111)晶面,该过程被称为制绒^[1,2]。金字塔绒面的形成不仅会使硅片表面的反射率减小,还可在电池内部形成光陷阱,增加强入射光吸收效果,增大单晶硅太阳能电池的转换效率。硅可与NaOH等碱溶液反应在表面形成绒面,关于硅的各向异性腐蚀已有一系列研究,早期认为不同硅表面的悬挂键数目对表面的制绒起到关键作用^[3,4], (111)面的硅原子与最近邻表面的3个原子形成共价键, (100)面的硅原子与最近邻的2个原子形成共价键, (110)面的硅原子与最近邻的1个原子形成共价键同时与表面的2个原子形成共价键,其中密排晶面(111)结合力较强,相对较难腐蚀。后来通过对腐蚀过程的研究发现,硅表面不仅有 H^+ 的吸附,还有 OH^- 的吸附;Vazsonyi等^[5]研究表明 OH^- 在腐蚀过程中起到重要作用。

碱环境通常采用NaOH、KOH、 NH_4OH 等溶液实现,反应温度控制在80~90 $^{\circ}\text{C}$ ^[6]。如果采用纯碱制绒, OH^- 不断被消耗和硅酸盐不断产生的过程中往往发生剧烈反应,生成大量气泡,导致反应物 OH^- 浓度减小,硅片表面无法与溶液充分接触影响制绒效率,容易造成金字塔尺寸的不均匀分布,从而致使制绒达不到理想效果。为了完善制绒技术,工业

上一般通过添加硅酸钠和异丙醇(IPA)来抑制反应的进行^[7,8],控制反应速率,从而得到较好的绒面状态;异丙醇可抑制腐蚀产生的气泡,从而控制反应速度,但异丙醇沸点相对较低(82.45 $^{\circ}\text{C}$)、易挥发、对腐蚀过程中的温度控制要求苛刻、在腐蚀过程中还需根据消耗量不断添加,且异丙醇具有毒性,价格也相对昂贵,不适合大范围使用^[9,10]。

近年来,无醇添加剂^[11,12]被研发并已用于大规模生产,无醇添加剂可促进Si与 OH^- 的接触速率,并得到小而均匀的金字塔结构,此方式是一种在工业上已被证明的稳定碱溶液体系,且具备较宽的工艺容差范围。无醇添加剂的成分主要包括阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、无水葡萄糖以及有机盐^[13]、柠檬酸钠、去离子水和十二烷基苯磺酸钠等。虽然不同厂家会有不同添加剂配方,但制绒添加剂最终目的都是为了得到表面小而且均匀的金字塔绒面结构,提高制绒质量^[14]。

1 实 验

首先用超声波清洗器清洗硅片,除去表面的油渍和沾污,然后采用无添加剂、异丙醇、A与B型添加剂对比制绒效果,2种添加剂均为无醇添加剂。使用KOH腐蚀溶液,其体积浓度为3%,添加剂比例为1.7%(V/V),反应温度为85 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$,制绒时间分别为250、500、750、1000、1250 s。制绒后的硅片用

收稿日期: 2017-08-14

基金项目: 国家高技术研究发展(863)计划(2012AA050301)

通信作者: 任丙彦(1946—), 男, 学士、教授, 主要从事半导体光电子材料方面的研究。tjrby@sohu.com

HCl 和 HF 的混合溶液进行中和处理,用扫描电镜对制绒后和经酸液中中和的硅片分别观测。

3 结果及讨论

3.1 传统方法得到的结果

如图 1 所示,硅片切割后表面会形成约 $5\ \mu\text{m}$ 的损伤层^[15,16],由于缺陷的存在,易造成硅片表面少子寿命低、机械强度低等问题,在制绒前需将其完全腐蚀去除。

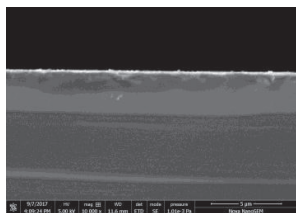


图 1 原始硅片损伤层电镜图

Fig. 1 Surface of c-Si wafer with damaged layers

当损伤层被碱溶液腐蚀掉之后,完整的硅表面暴露出来,此时在单晶硅表面有零星散落的小金字塔形成。如图 2 所示,随着腐蚀时间的延长,金字塔的数目逐渐增加,但在有限的腐蚀时间内(1250 s),金字塔并不能铺满整个硅表面,硅片表面大部分区域还未形成金字塔结构,且可看出形成的金字塔尺寸也不均匀。

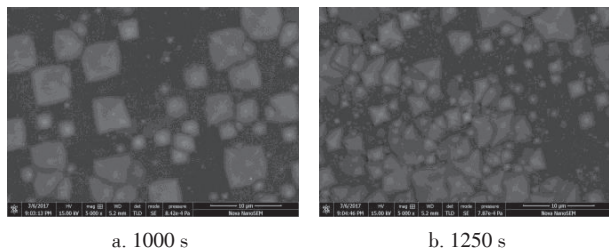


图 2 经过 1000 s 和 1250 s 不含添加剂腐蚀的硅片表面

Fig. 2 Surface of c-Si wafer after 1000 s and 1250 s etching

图 3 为在传统的碱腐蚀液中加异丙醇得到的硅表面形貌^[17]。可看出,制绒后的硅片表面铺满金

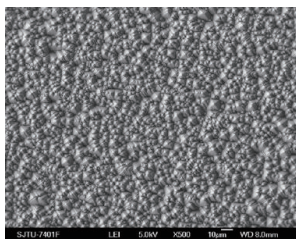


图 3 不含添加剂腐蚀的硅片表面(1000 s)

Fig. 3 Surface of c-Si wafer Etching without additives(1000 s)

字塔结构,但金字塔大小不一,大金字塔之间依附着许多小金字塔,此结构表明即使是异丙醇的碱液体系也很难有效调控单晶硅的表面微结构。

3.2 无醇添加剂制绒腐蚀过程

采用无醇添加剂,在实验中将腐蚀时间分别控制在 250、500、750、1000、1250 s,观察硅片的表面形貌,如图 4 所示。

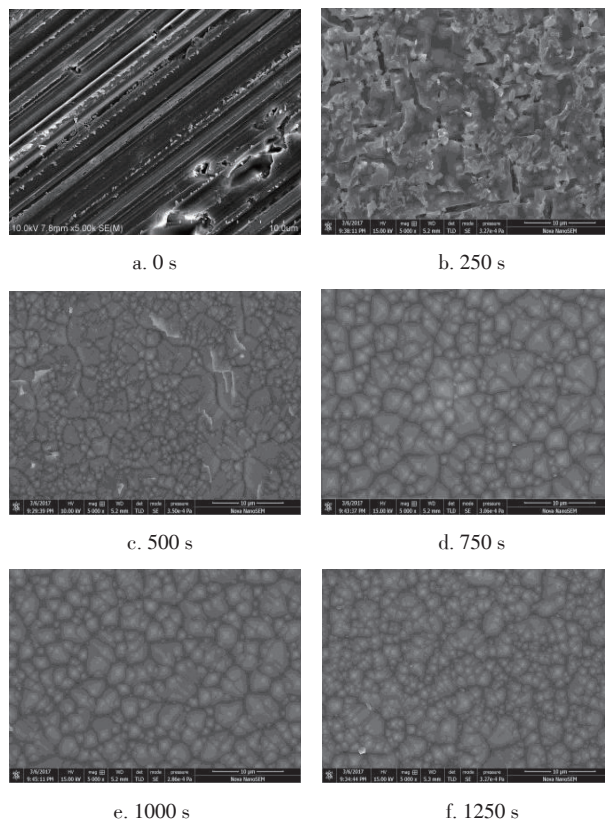


图 4 不同腐蚀时间的硅片表面

Fig. 4 Surface of c-Si wafer with different etching time

图 4 中,原始硅片的表面相貌呈划痕状;在最初的 250 s 内出现对损伤层的腐蚀过程,是无序的腐蚀状态,硅片表面为沟壑状,未呈金字塔形状;在 500 s 时大部分损伤层被腐蚀去除,同时在硅片表面铺满金字塔,硅片表面并未出现传统的添加异丙醇腐蚀液成核、生长、成型、过腐蚀的过程^[17],此时金字塔尺寸偏小。反应时间延长到 750~1000 s 后,金字塔绒面结构随腐蚀时间的延长不断长大,小金字塔消失;但自 1000 s 后单晶硅绒面金字塔尺寸增长速度趋缓,金字塔尺寸与 1000 s 时区别不大,硅片表面处于腐蚀平衡阶段。

3.3 2种制绒溶液的对比

3.2.1 腐蚀速率

采用 A、B 这 2 种无醇添加剂, 腐蚀时间分别为 250、500、750、1000、1250 s 时, 测量硅片减重可计算出腐蚀厚度, 从而得到腐蚀速率, 腐蚀速率对比如图 5 所示。腐蚀开始时, A 添加剂腐蚀的速率比 B 添加剂快, 经 1000 s 后, 二者的腐蚀速率基本持平。在起初的 250 s 内, 腐蚀位置主要发生在损伤层, 此过程反应最为剧烈, 腐蚀速率峰值可达 $0.32 \sim 0.38 \mu\text{m/s}$; 反应进行到 500 s 时, 金字塔绒面刚刚形成, 损伤层尚未被完全去除, 此时腐蚀速度减小到 $0.24 \mu\text{m/s}$; 当反应时间达到 1000 s 时, 2 种添加剂溶液的腐蚀速率一致; 到 1250 s 后, 两者腐蚀速率基本持平。这说明在腐蚀过程进行到 500 s 以后, 金字塔绒面逐渐形成, 2 种腐蚀液的腐蚀速率基本一致。

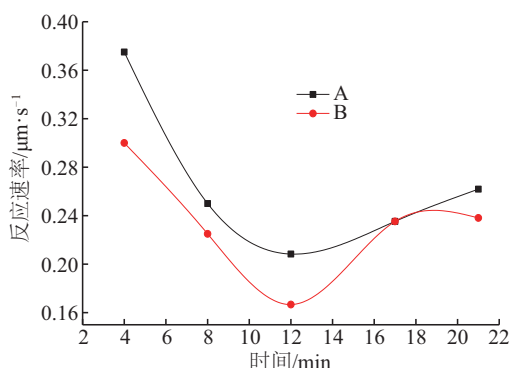
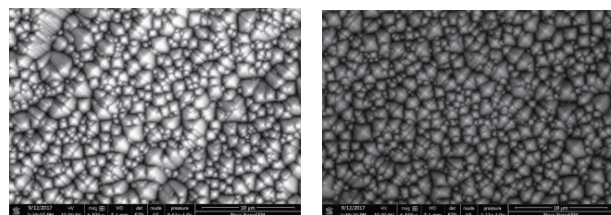


图 5 2 种不同添加剂腐蚀的腐蚀速度

Fig. 5 Etching rate for 2 additives in etching solutions

3.2.2 不同制绒添加剂的对绒面的影响

A、B 这 2 种制绒添加剂的碱溶液在腐蚀 1250 s 时形成的金字塔结构如图 6 所示。可看出, 金字塔尺寸较为均匀, 但仍会出现寄生的小金子塔。使用 A 添加剂制绒形成的金字塔尺寸大小不一, 在线痕处金字塔尺寸较大 ($3 \sim 4 \mu\text{m}$), 而 B 添加剂形成的金



a. 制绒添加剂

b. B 制绒添加剂

图 6 2 种不同添加剂的腐蚀结果 (1250 s)

Fig. 6 Morphology by 2 different etching additives solutions (1250 s)

字塔尺寸小且更均匀, 每个晶粒只有约 $1.5 \mu\text{m}$, 与添加剂 A 相比, B 添加剂的腐蚀效果更佳, 金字塔结构更均匀。

A、B 制绒添加剂的碱溶液在 1250 s 时形成的金字塔结构对可见光的反射率如图 7 所示。由图 7 可看出, 使用 2 种添加剂对光的平均发射率均约为 13%, 具有相同的减反射效果。

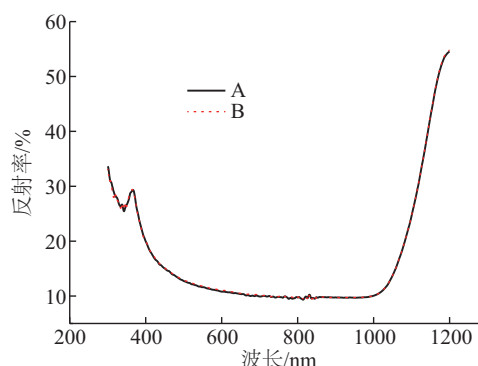


图 7 2 种添加剂在 1250 s 时反射率对比

Fig. 7 Reflectivity for 2 additives at 1250 s

采用 PC1D 软件模拟金字塔绒面尺寸对电池效率的对应关系, 计算结果表明, 在 $1 \sim 7 \mu\text{m}$ 绒面尺寸内不会对效率产生明显影响, 但这样的结构对后续的钝化过程有不良影响; 同时, 硅片表面越平整, 对后续的丝网印刷工艺的破坏性越小, 绒面的金字塔小而且高低均匀, 可使印刷的浆料与硅的表面接触时流动良好, 形成较为均匀的电路线, 将光生电子采集到有效区域。因此, 在生产线上均采用 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 的绒面结构。

4 结 论

研究发现, 金字塔绒面在制绒 500 s 时便已出现, 去除机械损伤层所需时间为 250~500 s, 不同的添加剂对初始腐蚀速度的影响有所差别, 但 1000 s 后不同添加剂的腐蚀速率基本持平。研究表明 B 型添加剂形成的金字塔绒面略优于 A 型添加剂, B 型添加剂的所形成金字塔小而均匀, 理论模拟发现金字塔绒面尺寸并不会对电池的效率产生决定性改变, 硅片的金字塔结构小有利于保证后续丝网印刷工艺的可靠性。

[参考文献]

- [1] Shi Biao, Liu Bofei, Luo Jingshan, et al. Enhanced light absorption of thin perovskite solar cells using

- textured substrates[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 168: 214—220.
- [2] Nositschka W A, Voigt O, Manshanden P, et al. Texturisation of multicrystalline silicon solar cells by RIE and plasma etching[J]. *Solar energy materials and solar cells*, 2003, 80(2): 227—237.
- [3] Polman A, Atwater H A. Photonic design principles for ultrahigh-efficiency photovoltaics[J]. *Nature Materials*, 2013, 11(3): 174—177.
- [4] Gosálvez M A, Nieminen R M. Surface morphology during anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon[J]. *New Journal of Physics*, 2003, 5(1): 100.
- [5] Vazsonyi E, De Clercq K, Einhaus R. Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1999, 57(2): 179—188.
- [6] 古贺生. 单晶硅太阳能电池制绒新技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [6] Gu Hesheng. Research on a new texturing technique of monocrystalline silicon solar cells[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
- [7] Verlinden P, Evrard O, Mazg E, et al. The surface texturization of solar cells: A new method using V-grooves with controllable sidewall angles[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1992, 26(1): 71—78.
- [8] 张启华. 单晶硅表面制绒研究[D]. 广州: 暨南大学, 2013.
- [8] Zhang Qihua. Study on the texturing of monocrystalline silicon solar wafers[D]. Guangzhou: Jinan University, 2013.
- [9] Singh P K, Kumar R, Lal M, et al. Effectiveness of anisotropic etching of Silicon in aqueous alkaline solutions[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, 70(1): 103—113.
- [10] 屈 盛. 一种无醇单晶硅制绒添加剂[P]. 中国: CN102586888A, 2012-07-18.
- [10] Qu Sheng. A alcohol free additive for monocrystalline silicon texturing[P]. China: CN102586888A, 2012-07-18.
- [11] 沈 专, 林佳继, 赵同荣. 单晶硅无醇制绒添加剂[P]. 中国: CN102943307A, 2013-02-27.
- [11] Shen Zhuan, Lin Jiaji, Zhao Tongrong. A new method for monocrystalline silicon texturing with none alcohol additive[P]. China: CN102943307A, 2013-02-27.
- [12] 丁兆兵, 景峭壁, 杨 进. 新型无醇单晶硅制绒添加剂的研究[J]. *人工晶体学报*, 2012, 41(Sup 1): 354—358.
- [12] Ding Zhaobing, Jing Xiaobi, Yang Jin. Research on new alcohol-free additive for surface texturization of monocrystalline silicon[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, 41(Sup 1): 354—358.
- [13] 高玉飞, 葛培琪, 李绍杰. 单晶硅线锯切片亚表层损伤层厚度预测与测量[J]. *中国机械工程*, 2009, 20(14): 1731—1735.
- [13] Gao Yufei, Ge Peiqi, Li Shaojie. Prediction and measurement of subsurface damage thickness of silicon wafer in wire saw slicing[J]. *China Mechanical Engineering*, 2009, 20(14): 1731—1735.
- [14] Salman K A. Effect of surface texturing processes on the performance of crystalline silicon solar cell[J]. *Solar Energy*, 2017, 147: 228—231.
- [15] Büchler A, Beinert A, Kluska S. Enabling stress determination on alkaline textured silicon using Raman spectroscopy[J]. *Energy Procedia*, 2017, 124: 18—23.
- [16] 高玉飞. 电镀金刚石线锯切割单晶硅技术及机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2009.
- [16] Gao Yufei. Study on the mechanism of monocrystalline silicon slicing by electroplated diamond Wire Saw[D]. Ji'nan: Shandong University, 2009.
- [17] 潘 盛. 单晶硅表面金字塔大小与少子寿命的关系[D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [17] Pan Sheng. Study on the pyramid size and minor carrier lifetime of monocrystalline silicon wafer[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2013.

INFLUENCE OF TEXTURE ADDITIVES TO SINGLE CRYSTAL SILICON TEXTURING

Li Ning¹, Wu Chuang², Kang Shixian², Gu Shuhui^{1,2}, Ren Bingyan¹

(1. *College of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300019, China;*

2. *College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China*)

Abstract: Currently, an environmentally friendly alkali solution with alcohol-free additives can make the silicon surface form an ideal pyramid structure with a uniformed pyramid size of 1-3 microns. The process of etching is studied. The 5-micro-depth Corrosion damage layer is etched in the early 250-500 s, while the pyramid structure are found out and covered the silicon surface at the same time; As the etching time increased from 500 s, 1000 s, the size of pyramids is enlarged from 1 micron size to 2-3 microns, and the size is stabled in 2-3 microns when the etching time increased to 1250 s; The pyramid size and uniformity of the two kinds of alcohol-free additives are slightly different but have the same reflectivity.

Keywords: texturing; silicon solar cells; silicon wafers; additives