

金刚石线锯切割多晶硅片表面制绒工艺研究

武晓玮^{1,2}, 李佳艳^{1,2}, 谭毅^{1,2}

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024; 2. 辽宁省太阳能光伏系统重点实验室, 大连 116024)

摘 要: 晶体硅片的制绒技术是太阳能电池制造工艺中的关键步骤。本研究以工业中酸制绒方法为基础, 研究了腐蚀时间、浓度对绒面结构以及反射率的影响。此外, 还采用金属催化化学腐蚀法进行制绒, 选用氢氟酸和硝酸银作为腐蚀液。而且对两种制绒方法效果进行了对比。研究获得的最优绒面结构及反射率结果的实验条件为: 氢氟酸浓度 4.6 mol/L、硝酸银浓度 0.02 mol/L, 室温下反应 90 min, 得到的平均反射率为 8%, 远低于目前多晶硅片制绒生产标准。

关 键 词: 金刚石线锯; 多晶硅; 制绒; 反射率

中图分类号: TM914 文献标识码: A

Technology of Preparing Diamond Wire Cut Multicrystalline Silicon Wafer Texture Surface

WU Xiao-Wei^{1,2}, LI Jia-Yan^{1,2}, TAN Yi^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Key Laboratory for Solar Energy Photovoltaic System of Liaoning Province, Dalian 116024, China)

Abstract: The texturization technology of multicrystalline silicon wafers is the key step of solar cell manufacture. Based on the acid etching technology widely used in industrial-scale manufacture, the influence of etching time and the components concentration of etching solution on the structure of texturization surface and reflectivity were investigated. In addition, the metal-catalyzed chemical etching technology was used to process the texture surface. The etching solution used in this method consists of hydrofluoric acid (HF) and silver nitrate (AgNO₃). At the same time, the texture surface and reflectivity of silicon wafers etched by these two technologies were compared to select the ideal texture surface with uniform structure and low reflectivity. The results show that the best texture surface structure and reflectivity can be obtained under following reaction conditions: concentrations of HF and AgNO₃ of 4.6 mol/L and 0.02 mol/L, respectively, reaction time of 90 min, and room temperature. The average reflectivity of silicon wafer after etching in this condition is 8 %, which is far lower than that by traditional method in current industry.

Key words: diamond wire-sawing; multicrystalline silicon; texturization; reflectivity

太阳能光伏发电系统是目前最清洁和环保的能源利用形式。近年来, 光伏发电产业迅速发展^[1], 到 2050 年全球光伏发电累计装机容量将达到 3000 GW, 约占全球电力生产的 11%, 发展潜力巨大。

目前常用的太阳能电池为多晶硅太阳能电池。

多晶硅太阳能电池片的切割方式主要有两种^[2-3]: 一种为砂浆切割, 即利用钢丝带动砂浆中的碳化硅颗粒和硅片发生作用, 进而进行切割; 另一种为金刚线切割, 即用电镀的方法将金刚石颗粒固定在不锈钢表面的镍基合金层中, 线锯和金刚石颗粒共同

收稿日期: 2016-11-29; 收到修改稿日期: 2017-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(51574057); 中央高校基本科研业务费专项资金(DUT15QY07)

National Natural Science Funds of China (51574057); Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT15QY07)

作者简介: 武晓玮(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: wuxiaowei261@mail.dlut.edu.cn

通讯作者: 李佳艳, 副教授. E-mail: lijiaayan@dlut.edu.cn

运动进行切割。前者已经在工业生产中广泛应用,但仍存在一些问题,如在硅片中易引入杂质、废料回收困难、硅损耗大、切割时间较长、效率低等;而后者具有切割速度快、精度高、切割废屑容易回收、对环境污染小等优点^[4-5],有望取代砂浆切割成为多晶硅切割的主流技术。目前限制金刚线切割在多晶硅片制备中广泛应用的原因主要有两点:一是多晶硅相对难切,较易断线^[6];二是金刚线切割的多晶硅片较难用现行的酸制绒方式进行制绒处理^[7]。

硅片的制绒技术是太阳能电池生产过程中很重要的一环。制绒的目的是在晶体硅的表面形成一种结构,这种结构可以是凹坑状或者是金字塔状等形状。通过这种结构使太阳光入射到晶体硅表面后可以产生多次反射,从而降低晶体硅太阳能电池对太阳光的反射率,进而提高光电转换效率^[8]。目前工业上采用的酸制绒体系为氢氟酸-硝酸腐蚀体系,首先硝酸作为强氧化剂,将硅氧化成为二氧化硅,氢氟酸和生成的二氧化硅生成水溶性络合物氟硅酸,使硅片表面产生凹坑状的结构,从而降低反射率。

针对砂浆切割法获得的硅片,单晶硅通常采用碱腐蚀法进行制绒,多晶硅常采用酸腐蚀法进行制绒,但是这种方法在金刚线切割多晶硅片的表面制绒时存在较多问题。有文献采用拉曼光谱分析金刚线切割硅片表面,发现存在一层非晶硅膜^[9],此膜在划痕内光滑区表面,由强烈的塑性变形造成,此非晶硅膜的存在使得传统的酸制绒方法不适用于金刚线切割多晶硅片。因此本工作改变酸制绒技术的相关参数,并使用金属催化腐蚀的技术制绒,以期有效地去除金刚线切割多晶硅片的划痕,在表面形成均匀的绒面结构,进而获得较低的硅片表面反射率。

1 实验方法

1.1 酸制绒

针对砂浆切割的多晶硅片,常用的制绒工艺中三种成分的主要配比是 $\text{HF}(40\text{wt}\%):\text{HNO}_3(68\text{wt}\%):\text{H}_2\text{O}=1:5:3$,室温下反应 130 s ^[10]。本研究通过改变腐蚀液的成分配比和反应时间等工艺参数,研究其对金刚线切割多晶硅片表面制绒形貌及反射率的影响。

1.2 金属催化化学腐蚀制绒

采用 $\text{HF}(40\text{wt}\%)$ 和 AgNO_3 作为腐蚀剂,浓度分别为 4.6 和 0.02 mol/L ,重点研究室温下反应时间对金刚线切割多晶硅片表面腐蚀形貌及反射率的影响。

1.3 分析检测手段

通过 TM3030Plus 型扫描电子显微镜观察制绒后硅片表面微观形貌,由 Lambda 750S 型紫外-可见-近红外分光光度计测量硅片表面的反射率。

2 结果与讨论

多晶硅表面的绒面形貌要求包括:(1)绒面表面微结构尺寸均匀,确保多晶硅电池片表面的入射光吸收程度一致;(2)绒面表面微结构尺寸小,有利于光栅效果的产生。有研究表明,多晶硅减反射效果会随着绒面微结构深宽比增大而增强,因此本工作研究了金刚线切割的多晶硅不同制绒工艺所形成的绒面表面形貌。图 1 为未腐蚀的砂浆切割和金刚线切割的多晶硅片表面微观形貌,从图中可以看出,砂浆切割获得的多晶硅片表面粗糙,存在切割过程中碳化硅颗粒和硅片表面相互作用而留下的凹坑,且这些凹坑分布比较均匀;而金刚线切割的多晶硅片表面相对比较平滑,存在金刚线摩擦而产生的平

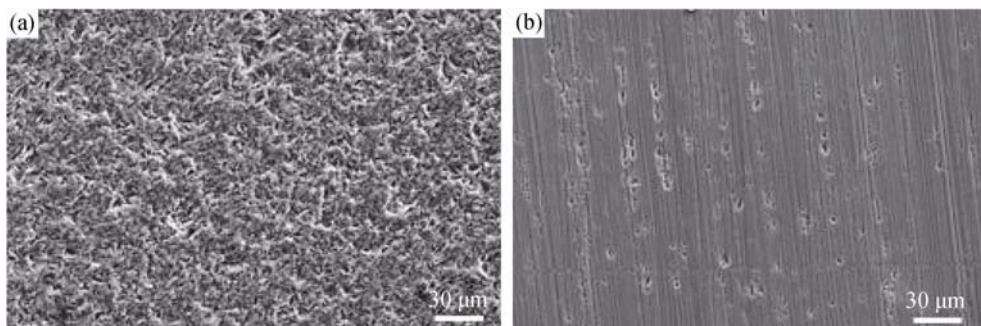


图 1 未腐蚀的砂浆切割(a)和金刚线切割(b)多晶硅片表面的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of noncorrosive slurry cut (a) and diamond wire cut (b) multicrystalline silicon wafer surfaces

行划痕沟槽,并且在划痕内部还存在着金刚石摩擦产生的不规则凹凸坑。整体来看,相较于砂浆切割的多晶硅片,金刚线切割技术获得的多晶硅表面均匀性较差,这也是使用相同的制绒工艺不能使其获得很好绒面结构的主要原因。

2.1 酸腐蚀制绒工艺优化研究

2.1.1 反应时间对酸制绒效果的研究

选择腐蚀溶液的组成及其体积比为 HF(40wt%): HNO₃(68wt%): H₂O=1:5:3,将多晶硅片放入该溶液中,在室温下分别反应 130、180、280 s 得到的多晶硅表面微观形貌如图 2 所示。由图 2 可以看到,在其他实验条件不变的情况下,改变反应时间,腐蚀表面的形貌会发生明显变化。当腐蚀时间由 130 s 增加至 180 s 时,绒面表面的腐蚀坑变均匀,且腐蚀坑的深度变浅;当腐蚀时间延长到 280 s 时,腐蚀坑更加均匀,且尺寸增大,腐蚀深度较腐蚀 180 s 的深。

对上述三组样品进行反射率测试,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,腐蚀 130 s 样品的反射率最低,这主要与绒面表面的微结构有关。当腐蚀时间

为 130 s 时,腐蚀坑尺寸小,深度深,更有利于光栅效应的发挥;当腐蚀时间提高到 180 s 时,腐蚀坑变浅,反射率升高;当腐蚀时间继续延长到 280 s 时,腐蚀坑的尺寸变大,且腐蚀深度较腐蚀 180 s 的深,因而反射率高于腐蚀 130 s 的反射率,但比腐蚀 180 s 的低。

2.1.2 反应浓度对酸制绒效果的影响

室温下腐蚀反应 130 s,改变腐蚀液的组成, HF(40wt%): HNO₃(68wt%): H₂O 分别为 1:5:3、2:5:3、3:5:3 和 1:5:3、1:6:3、1:8:3、1:10:3,分别提高氢氟酸和硝酸在腐蚀液中的比例,研究其对绒面结构的影响。

图 4 所示为依次提高氢氟酸比例得到的绒面形貌,可以看出随着氢氟酸浓度的增大,绒面结构变得更均匀,且多晶硅片切割过程中造成的沟槽结构对腐蚀坑的影响逐渐消失,腐蚀坑尺寸变大,深度变浅。对上述样品进行反射率测试,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,当 HF: HNO₃: H₂O 体积比由 1:5:3 提高到 2:5:3 和 3:5:3 时,绒面结构更加均匀,因而多晶硅的反射率降低。

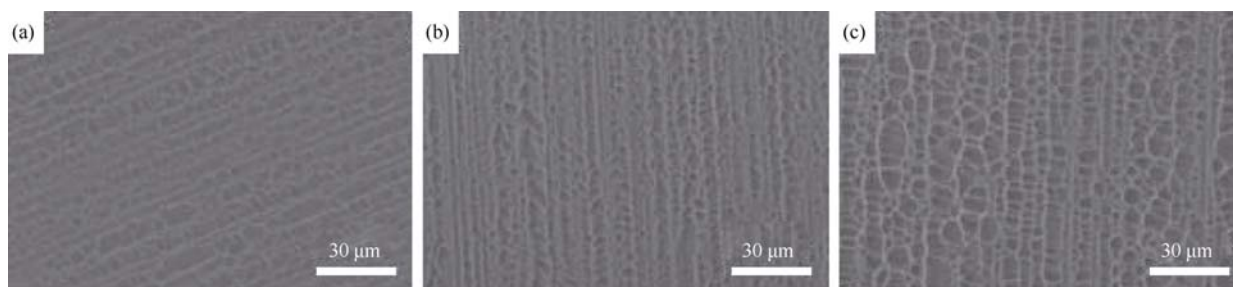


图 2 HF、HNO₃ 和 H₂O 的体积比为 1:5:3, 室温下反应 130 s (a)、180 s (b) 和 280 s (c) 得到的多晶硅表面 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of multicrystalline silicon wafer surface after etching at room temperature in the solution with HF: HNO₃: H₂O = 1:5:3 for 130 s (a), 180 s (b) and 280 s (c)

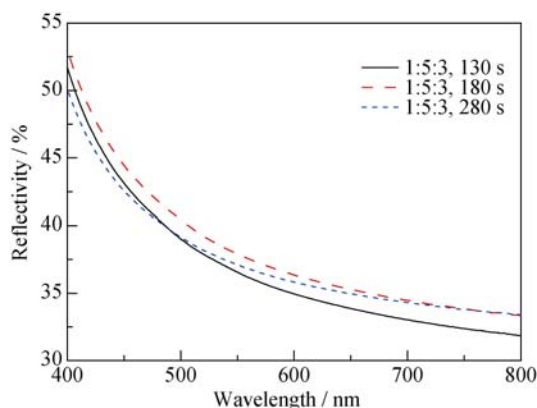
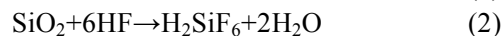
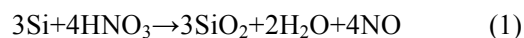


图 3 HF、HNO₃ 和 H₂O 的体积比为 1:5:3, 室温下不同反应时间的多晶硅反射率曲线
Fig. 3 Reflectivity curves of multicrystalline silicon wafer after etching at room temperature in the solution with HF: HNO₃: H₂O = 1:5:3 for different time

提高腐蚀液中硝酸含量,制绒后绒面形貌如图 6 所示,样品的反射率如图 7 所示。从图 6 可以看出,当 HF: HNO₃: H₂O 体积比由 1:5:3 增大到 1:6:3 和 1:8:3 时,腐蚀坑的尺寸变小,腐蚀深度变大,因而反射率降低。当 HF: HNO₃: H₂O 体积比达到 1:10:3 时,由于表面的划痕被逐渐腐蚀掉,腐蚀深度变浅,因而反射率又有所升高。

分别提高酸制绒液中氢氟酸和硝酸的浓度,对绒面结构的影响是不同的,这是因为这两种酸在腐蚀过程中所起到的作用是不同的,在硅制绒的过程中发生如下两步过程:



在 HF-HNO₃ 制绒体系中,决定反应速率的主要因素有两个因素:硝酸氧化硅片的速率和氢氟酸溶解生

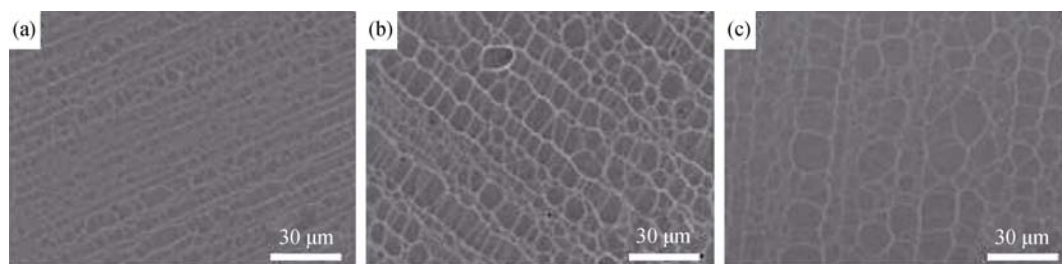


图 4 HF、HNO₃ 和 H₂O 的体积比为 1: 5: 3 (a)、2: 5: 3 (b) 和 3: 5: 3 (c) 时, 室温下反应 130 s 得到的多晶硅表面 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of multicrystalline silicon wafer surface after etching at room temperature in the solution with different volume ratios of HF, HNO₃ and H₂O (1: 5: 3(a), 2: 5: 3(b) and 3: 5: 3(c)) for 130 s

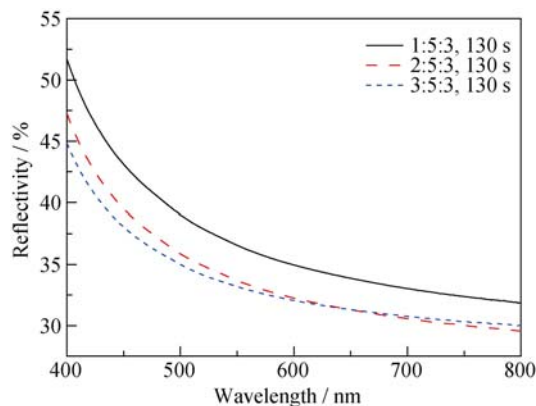


图 5 不同的 HF、HNO₃ 和 H₂O 的体积比, 室温下反应 130 s 得到的多晶硅反射率曲线

Fig. 5 Reflectivity curves of multicrystalline silicon wafer surface after etching with different volume ratios of HF, HNO₃ and H₂O at room temperature for 130 s

成二氧化硅的速率。在富硝酸体系中, 氢氟酸的扩散和溶解二氧化硅的速率是反应速率的控制步骤^[11]。因此仅仅提高硝酸的浓度, 没有足量的氢氟酸来溶解生成的二氧化硅, 则二氧化硅会附着在硅片表面, 阻止硝酸对硅片的进一步氧化, 导致绒面的均匀性变差, 腐蚀坑尺寸变小。

2.2 金属催化化学腐蚀制绒工艺研究

为了获得更理想的绒面结构, 本文还尝试了金属催化化学腐蚀法制绒工艺, 对金刚石切割的多晶硅片进行制绒处理。腐蚀剂由氢氟酸和硝酸银组成。选取的氢氟酸浓度为 4.6 mol/L, 硝酸银浓度为 0.02 mol/L, 反应时间分别为 30、60 和 90 min。反应过程中可以观察到, 在产生气泡的同时, 多晶硅片表面附着有析出物质, 并且随反应时间的延迟,

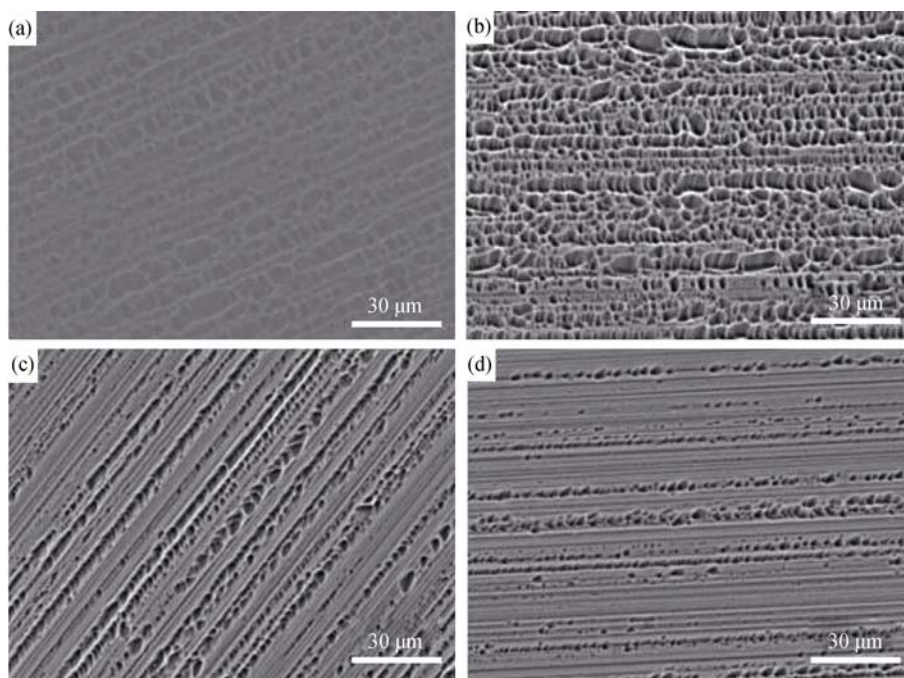


图 6 HF、HNO₃ 和 H₂O 的体积比为 1: 5: 3(a)、1: 6: 3(b)、1: 8: 3(c)和 1: 10: 3(d), 室温下反应 130 s 多晶硅表面 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of multicrystalline silicon wafer surface after etching at room temperature in the solution with different volume ratios of HF, HNO₃ and H₂O(1: 5: 3 (a), 1: 6: 3 (b), 1: 8: 3 (c) and 1: 10: 3 (d)) for 130 s

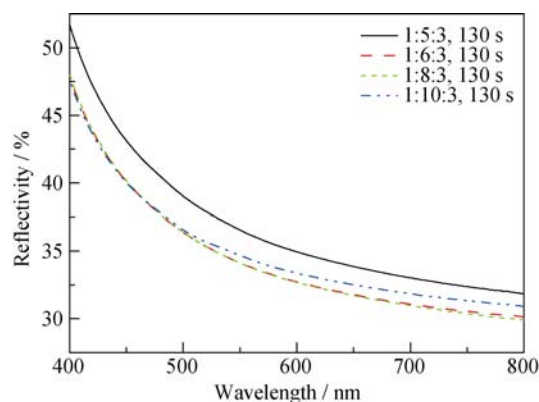


图7 不同的HF、HNO₃和H₂O的体积比,室温下反应130s得到的多晶硅反射率曲线

Fig. 7 Reflectivity curves of multicrystalline silicon wafer surface after etching at room temperature in the solution with different volume ratios of HF, HNO₃ and H₂O for 130 s

表面析出物逐渐增多。制绒后的表面形貌如图8所示,从图中可以看出,当反应时间为30 min时,多晶硅表面因切割产生的沟槽变得更加明显;当反应

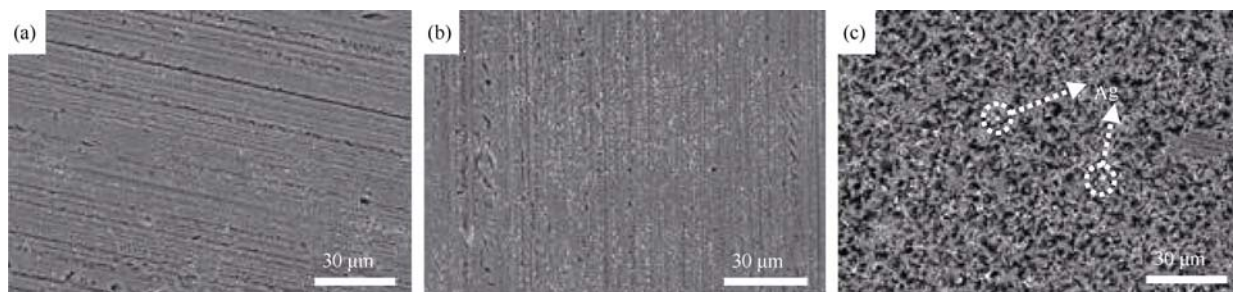


图8 氢氟酸浓度为4.6 mol/L,硝酸银浓度为0.02 mol/L,室温下反应30 min (a)、60 min (b) 和90 min (c)得到的多晶硅表面SEM照片

Fig. 8 SEM images of multicrystalline silicon wafer surface after etching at room temperature in the solution with HF and AgNO₃ concentration of 4.6 mol/L and 0.02 mol/L for 30 min (a), 60 min (b) and 90 min (c)

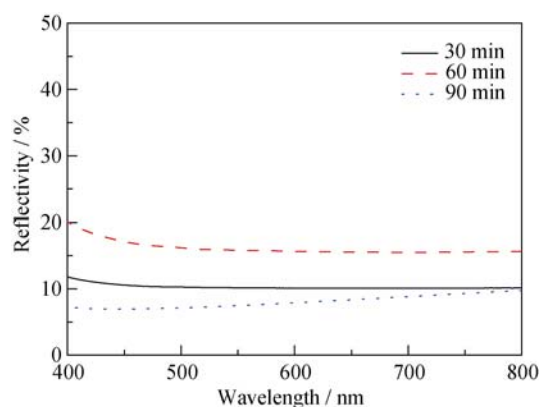


图9 金属催化化学腐蚀法,室温下反应不同时间得到的多晶硅反射率曲线

Fig. 9 Reflectivity curves of multicrystalline silicon wafer after etching by metal-catalyzed chemical etching technology at room temperature for different time

时间延长至60 min时,沟槽开始变浅并逐渐消失,在反应30和60 min时均没有出现明显的绒面结构。当进一步延长反应时间至90 min时,多晶硅表面有白色的银颗粒析出,还可以明显观察到硅片表面出现了腐蚀坑,这种腐蚀坑尺寸小,深度大,对降低反射率有明显作用。

对上述多晶硅样品进行反射率测试,结果如图9所示。由图9可以看出,当腐蚀时间由30 min延长至60 min时,由于多晶硅表面的沟槽被腐蚀掉,而明显的绒面结构又没有生成,因此样品的反射率得到提高。当腐蚀时间增加至90 min时,在多晶硅表面获得了较均匀的绒面结构,且腐蚀坑尺寸小,深度大,因此样品的反射率结果最低。

图10为本研究中酸制绒及金属催化化学腐蚀制绒后获得的最优反射率和工业中的砂浆切割及金刚石线切割多晶硅制绒后的反射率对比示意图。对比文献报道^[12],从图10中可以看出,在波长400 nm

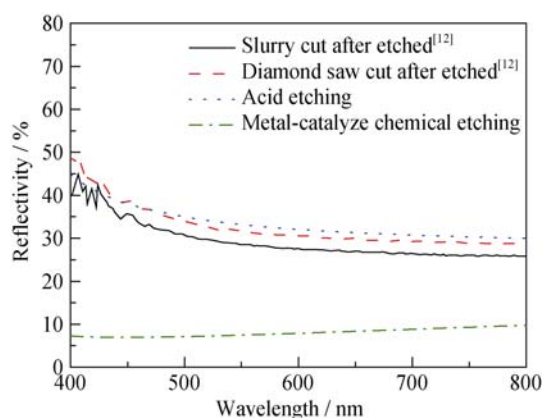


图10 不同条件下获得的绒面最优反射率曲线对比图

Fig. 10 Comparison of the most optimal reflectivity curve for the multicrystalline silicon wafer prepared at different conditions

至 800 nm 范围内,工业配方获得的金刚线切割多晶硅制绒后的平均反射率约为 31%,高于砂浆切割的多晶硅平均反射率(约为 29%)。而本研究酸制绒后的反射率约为 33%,高于工业配方获得的反射率。而选用金属催化化学腐蚀法获得的金刚线切割多晶硅片的反射率明显低于上述条件下的反射率,在 400 nm 至 800 nm 范围内平均反射率仅为 8%左右,远低于工业生产要求。

3 结论

1) 当氢氟酸、硝酸和水的体积比为 1:5:3,室温下反应时间由 130 s 增加到 180 s 和 280 s 时,绒面结构趋于均匀化,腐蚀坑尺寸增大,腐蚀深度减小,反射率不及 130 s 时低;

2) 当保持反应时间为 130 s,反应温度为室温,只改变腐蚀液组成时,随着氢氟酸浓度的增加,即氢氟酸、硝酸和水的体积比由 1:5:3 变化至 2:5:3 和 3:5:3 时,绒面结构更加均匀,切割造成的划痕对腐蚀坑的影响逐渐消失,腐蚀坑尺寸变大,深度较小,反射率减小;

3) 当保持反应时间为 130 s,反应温度为室温,随着硝酸浓度的提高,即氢氟酸、硝酸和水的体积比由 1:5:3 变化至 1:6:3 和 1:8:3 时,腐蚀坑尺寸变小,深度变大,反射率减小;当硝酸浓度继续提高,体积比变为 1:10:3 时,由于切割所引起的划痕被腐蚀掉,腐蚀深度变浅,反射率又有所提高;

4) 对于金属催化化学腐蚀法,控制氢氟酸浓度为 4.6 mol/L,硝酸银浓度为 0.02 mol/L,室温下当反应时间为 30 min 和 60 min 时,由于切割所引起的划痕变浅并逐渐消失,当反应时间为 90 min 时,出现了明显的腐蚀坑,尺寸小,深度大,反射率明显减小。

通过对不同实验条件下获得的反射率对比,在

400 nm 至 800 nm 范围内,利用金属催化化学腐蚀法获得的绒面平均反射率约为 8%,明显低于工业生产要求。

参考文献:

- [1] SWANSON R M. Photovoltaics power up. *Science*, 2009, **324**(5929): 891–892.
- [2] MÖLLER H J, FUNKE C, RINIO M, *et al.* Multicrystalline silicon for solar cells. *Thin Solid Films*, 2005, **487**(1): 179–187.
- [3] MEINEL B, KOSCHWITZ T, BLOCKS C, *et al.* Comparison of diamond wire cut and silicon carbide slurry processed silicon wafer surfaces after acidic texturisation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, **26**: 93–100.
- [4] WATANABE N, KONDO Y, IDE D, *et al.* Characterization of polycrystalline silicon wafers for solar cells sliced with novel fixed-abrasive wire. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2010, **18**(7): 485–490.
- [5] YU X, WANG P, LI X, *et al.* Thin Czochralski silicon solar cells based on diamond wire sawing technology. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, **98**: 337–342.
- [6] CHEN C C A, CHAO P H. Surface texture analysis of fixed and free abrasive machining of silicon substrates for solar cells. *Advanced Materials Research*, 2010, **126**: 177–180.
- [7] MEINEL B, KOSCHWITZ T, ACKER J. Textural development of SiC and diamond wire sawed sc-silicon wafer. *Energy Procedia*, 2012, **27**: 330–336.
- [8] QIU MING-BO, HUANG YIN-HUI, LIU ZHI-DONG, *et al.* A review of the fabrication methods for solar silicon wafer. *Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering*, 2008, **27**(8): 1017–1020.
- [9] LIU XIAO-MEI, CHEN WEN-HAO, LI MIAO, *et al.* Vapor etching method for diamond wire sawn multicrystalline silicon wafers. *Acta Photonica Sinica*, 2014(**11**): 26–29.
- [10] 林育琼. 酸腐蚀液调节多晶硅表面结构的研究. 上海: 上海交通大学硕士学位论文, 2011.
- [11] 刘志刚. 多晶硅太阳能电池新腐蚀液的研究及其应用. 上海: 上海交通大学博士学位论文, 2006.
- [12] 刘小梅. 金刚石线锯切割多晶硅片的表面性质与刻蚀制绒方法研究. 南昌: 南昌大学博士学位论文, 2014.