

硅片不同表面钝化工艺的稳定性研究*

曾湘安, 艾斌, 邓幼俊, 沈辉

(中山大学物理科学与工程技术学院//太阳能系统研究所, 广东 广州 510275)

摘要: 研究分析了热氧化钝化, 用 PECVD 双面沉积 SiN_x : H 膜钝化以及碘酒钝化三种表面钝化工艺的稳定性, 通过 WT-2000 少子寿命测试仪对采用这三种钝化工艺的单晶硅片, 多晶硅片以及物理提纯硅片在暗条件不同储存时间的少子寿命进行测量, 分析得到三种表面钝化工艺的效果以及稳定性。研究结果表明: 碘酒钝化效果好, 用 PECVD 双面沉积 SiN_x : H 膜钝化和热氧化钝化稳定性好。

关键词: 表面钝化; 稳定性; 少子寿命; 硅片

中图分类号: TK514 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2014) 03-0014-05

Study on the Stability of the Silicon Wafers Passivated by Different Surface Passivation Processes

ZENG Xiang'an, AI Bin, DENG Youjun, SHEN Hui

(School of Physics Science and Engineering //Institute of Solar Energy System, Sun Yat-sen university, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The relationship of minority carrier lifetime of various silicon wafers with the time stored in dark condition was investigated by using WT-2000 tester. The silicon wafers include the primary wafer, the chemical thinned wafer, the wafer passivated by thermal oxidation, the wafer passivated by SiN_x : H film deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) and the wafer passivated by iodine solution. Three types of silicon wafers are B-doped CZ-silicon, B-doped Multicrystalline (MC) silicon, B-doped upgraded-metallurgical-grade (UMG) silicon. As the results from fifteen types of silicon wafer specimens in total were used. Then the stability of the different surface passivation processes was studied. Finally, it was found that the passivation effect of iodine passivation is better, while the passivation stability of SiN_x : H and thermal oxidation passivation is better.

Key words: surface passivation; stability; minority carrier lifetime; silicon

硅片的体少子寿命是表征硅片质量的一个重要参数, 现在一般用 WT-2000 少子寿命测试仪以及 WCT-120 少子寿命测试仪测试硅片少子寿命^[1], 但这两种方法的测试少子寿命值都包含了体寿命和表面寿命, 是两者综合作用的结果^[2]。本文采用 WT-2000 少子寿命测试仪, 其测得的测试少子寿

命可由下式表示^[2-4]

$$\frac{1}{\tau_{\text{means}}} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{1}{\tau_{\text{diff}} + \tau_{\text{surf}}} \quad (1)$$

$$\tau_{\text{diff}} = \frac{d^2}{\pi^2 D_{n,p}}; \tau_{\text{surf}} = \frac{d}{2S} \quad (2)$$

τ_{bulk} 为体内少子寿命值, τ_{diff} 为少子从样品体内扩散

* 收稿日期: 2013-09-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50802118); 广东省战略性新兴产业核心技术攻关资助项目 (2011A032304001); 中央高校基本研究经费青年教师培育资助项目 (111gpy40)

作者简介: 曾湘安 (1988 年生), 女; 研究方向: 晶体硅及其太阳能电池的性能; 通讯作者: 邓幼俊; E-mail: dengyj@mail.sysu.edu.cn

到表面所需时间； τ_{surf} 为因表面复合产生的表面寿命； τ_{means} 为样品的测试寿命； d 为样品厚度； D_n, D_p 分别为电子和空穴的扩散系数； S 为表面复合速度。

由式 (1), (2) 可以知道, 在样品一定的情况下, 即样品本身的体少子寿命一定, 样品表面复合速率越大, 则测试少子寿命值与实际的体寿命值的偏差会越大。因此为了获得样品较真实的体寿命值, 我们需对样品表面进行钝化, 以降低样品的表面复合速率。

现在比较常用的表面钝化方法有热氧化钝化^[5-6], 用 PECVD 双面沉积 $\text{SiN}_x:\text{H}$ 膜钝化以及碘酒钝化^[3,5-10], 而这三种表面钝化的效果及稳定性有一定的差异, 这些差异会影响到测试少子寿命值的准确性, 从而影响我们对硅片质量的判断。为了确保测试少子寿命值的准确性以及尽量避免我们对硅片质量的失误判断, 本文通过用 WT-2000 少子寿命测试仪对原硅片, 去损减薄硅片, 热氧化钝化硅片, 用 PECVD 双面沉积 $\text{SiN}_x:\text{H}$ 膜钝化硅片以及碘酒钝化硅片的少子寿命进行测试, 并记录其随着在暗条件储存时间的变化值, 研究分析了这三种表面钝化的效果以及稳定性, 为了更好地对比分析, 实验中加入原硅片和去损减薄硅片进行对比。此外, 为了比较三种钝化工艺在不同类型硅片中的效果, 实验中采用单晶 P 型, 多晶 P 型以及物理提纯 P 型三种不同类型的硅片进行对比分析。

1 实验部分

在实验中, 选取 P 型 CZ 拉制的掺 B 的单晶硅片, 电阻率为 $0.5 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$, 厚度约为 $200 \mu\text{m}$, P 型常规掺 B 多晶硅片, 电阻率为 $0.8 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$,

厚度约为 $200 \mu\text{m}$, P 型掺 B 物理提纯硅片, 电阻率为 $1 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$, 厚度约为 $200 \mu\text{m}$, 样品尺寸均为 $156 \text{ mm} \times 156 \text{ mm}$ 。实验中原片: 从厂家购买, 不做任何处理的硅片; 去损减薄片: 用如下去损减薄工艺处理的硅片: ①去离子水中清洗 $2 \sim 3 \text{ min}$; ② $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 $w = 20\%$ KOH 反应 4 min ; ③去离子水清洗 $3 \sim 5 \text{ min}$; ④常温的 $\varphi = 15\%$ HCl 浸泡 10 min ; ⑤去离子水清洗 $3 \sim 5 \text{ min}$; ⑥常温的 $\varphi = 10\%$ HF 浸泡 2 min ; ⑦去离子水清洗 $3 \sim 5 \text{ min}$; ⑧甩干机甩干 15 min ; 热氧化钝化片: 将硅片去损减薄后放入热氧化炉(由中国电子科技集团公司第四十八研究所生产)中, 采用了本实验室最常用的 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 38 min 的热氧化工艺; 用 PECVD 双面沉积 $\text{SiN}_x:\text{H}$ 膜钝化片: 将去损减薄的硅片用 PECVD 低于 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 双面沉积 $\text{SiN}_x:\text{H}$ 膜在东莞南玻光伏科技有限公司进行, 采用工厂的常规沉积 $\text{SiN}_x:\text{H}$ 膜工艺; 碘酒钝化片: 将去损减薄的硅片用碘酒钝化, 因为碘酒浓度对硅片的钝化效果有很大的影响, 我们采用了 0.08 mol/L 碘酒溶液且当天现配, 该浓度被公认为钝化效果最好^[3,11]。

分析测试仪器: 少子寿命测试仪 (WT-2000, SEMILAB 公司生产)。

2 结果与讨论

经过不同工艺处理的各种硅片测试的少子寿命值如表 1, 由表 1 易看出对于 P 型硅来说无论是单晶硅片, 多晶硅片还是物理提纯硅片, 三种表面钝化都使硅片的测试少子寿命有大幅度提高, 其中碘酒钝化的钝化效果最好, 其次利用 PECVD 双面沉积 $\text{SiN}_x:\text{H}$ 膜钝化, 三者中最差是热氧化钝化。

表 1 不同处理工艺硅片的测试少子寿命¹⁾

Table 1 The measured minority carrier lifetime of the silicon wafers treated by different processes μs

类型	CZ1	CZ2	CZ3	MC1	MC2	MC3	UMG1	UMG2	UMG3
原片	1.731 6	1.697 4	1.643 2	1.546 5	1.626 2	1.465 4	2.085 0	2.088 8	2.085 0
去损减薄	5.262 4	5.790 3	5.619 5	5.067 1	4.790 8	4.720 7	4.259 4	3.847 1	3.858 3
热氧化钝化	24.053	30.474	37.172	14.355	11.864	10.331	9.753 8	9.606 8	9.957 8
双面 $\text{SiN}_x:\text{H}$	72.447	72.461	70.013	58.255	53.21	56.369	25.333	24.857	24.512
碘酒钝化	89.157	85.127	75.588	61.855	57.029	57.855	42.812	30.474	32.416

1) CZ - 单晶硅片; MC - 多晶硅片; UMG - 物理提纯硅片

用 PECVD 双面沉积 $\text{SiN}_x:\text{H}$ 膜在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右镀膜钝化, PECVD 沉积氮化硅薄膜时会在膜内含一部分的氢, 在快速退火时氢一部分逸出, 进入硅表面和体内对硅进行钝化, 提高测试时候的测试少

子寿命^[3,7,12]; 而热氧化钝化在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下得到一层氧化硅膜层, 这层氧化硅膜层是高质量的, 有较低的表面态密度的 Si-SiO₂ 界面, 可以有效地消除表面复合的影响, 从而使得测试少子寿命升

高^[3,13]; 碘酒钝化在常温下进行, 碘酒将硅片表面的悬挂键全部以 Si-I 键的形式饱和掉, 使得表面复合减少, 测试少子寿命增加。碘酒钝化形成的 Si-I 键几乎将表面悬挂键全部消除, 使得测试少子寿命基本等于体少子寿命, 用 PECVD 双面沉积 SiN_x:H 膜是由于逸出氢对硅片进行了表面钝化, 但是表面钝化没有碘酒钝化那么完全, 所以用 PECVD 双面沉积 SiN_x:H 膜钝化硅片的测试少子寿命比碘酒钝化要低, 热氧化钝化时生成了一层有较低的表面态密度的 Si-SiO₂ 界面, 这个界面层的表面态密度比 Si-I 键以及逸出 H 钝化的表面态密度要高, 所以三种表面钝化中, 热氧化钝化的效果最差。

将上面经过不同处理的硅片包括: 原硅片, 去损减薄硅片以及三种表面钝化硅片放在暗条件储存起来, 每隔一段时间拿出来用 WT-2000 少子寿命测试仪测试少子寿命值, 记录得到这些硅片的测试少子寿命值与在暗条件储存时间的关系 (图 1-4)。

图 1 为各种原硅片的测试少子寿命随着在暗条件储存时间的变化关系图。由图可看出实验中的单晶硅原片, 多晶硅原片以及物理提纯硅原片, 其测

试少子寿命随储存时间变化很小, 可见原硅片的稳定性很好, 可以较长时间保存。

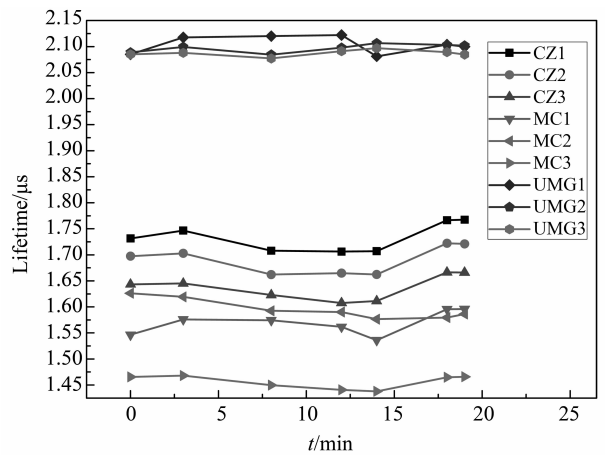


图 1 在暗条件下保存的原硅片的测试少子寿命随着时间的变化关系

Fig. 1 The minority carrier lifetime of the different kinds of primary silicon wafers as function of storage time under the dark condition

CZ - 单晶硅片; MC - 多晶硅片; UMG - 物理提纯硅片

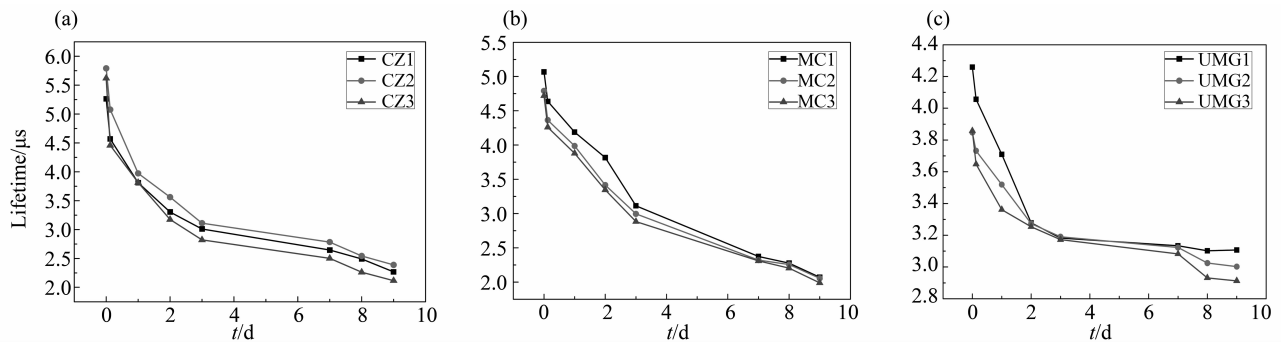


图 2 在暗条件下保存的去损减薄硅片的测试少子寿命随着时间的变化关系

Fig. 2 The minority carrier lifetime of various chemical thinned silicon wafers as function of storage time under the dark condition

(a) 单晶硅片; (b) 多晶硅片; (c) 物理提纯硅片

去损减薄硅片的测试少子寿命与在暗条件储存时间的关系图如图 2, 其中 (a) 图表示去损减薄的单晶硅片的关系图, (b) 图表示去损减薄的多晶硅片的关系图, (c) 图表示去损减薄的物理提纯硅片的关系图。由图 2 (a), (b), (c) 可以看出无论单晶硅片, 多晶硅片还是物理提纯硅片, 其去损减薄后的测试少子寿命随着在黑暗处保存时间的增长都呈现降低趋势, 并且刚去损减薄的头两天减少得比较快。

硅片去损减薄后由于去除硅片表面的机械损伤层以及清除表面氧化物、油污、金属离子杂质, 使得表面复合有所消除而测试少子寿命增加。但之后

会在硅片表面生成一层氧化层, 这层表面氧化层只是附在表面而不像热氧化钝化那样生成高质量低表面态密度的 Si-SiO₂ 界面层, 因此它不但不会减少表面复合, 反而会使表面复合有所增加, 导致测量少子寿命值降低。

热氧化钝化硅片的测试少子寿命随在暗条件储存时间的变化曲线如图 3 所示, 其中 (a) 为单晶硅片, (b) 为多晶硅片, (c) 为物理提纯硅片。从图 3 (a), (b), (c) 中可以看出热氧化钝化单晶硅片, 多晶硅片以及物理提纯硅片的测试少子寿命随在暗处储存时间的变化都非常小。这表明干氧热氧化在硅片表面产生一层高质量较低表面态密度

的 Si-SiO₂ 界面，这层界面膜在 900 °C 的高温环境下生成比较稳定，因此热氧化钝化的硅片测试少子寿命是比较稳定的，在暗条件下储存多日其测试少

子寿命也只有很小的波动，这少量的波动可能是因为保存时候一些表面的沾污以及本身生成的 Si-SiO₂ 界面少许的变化使得表面复合增加而造成的。

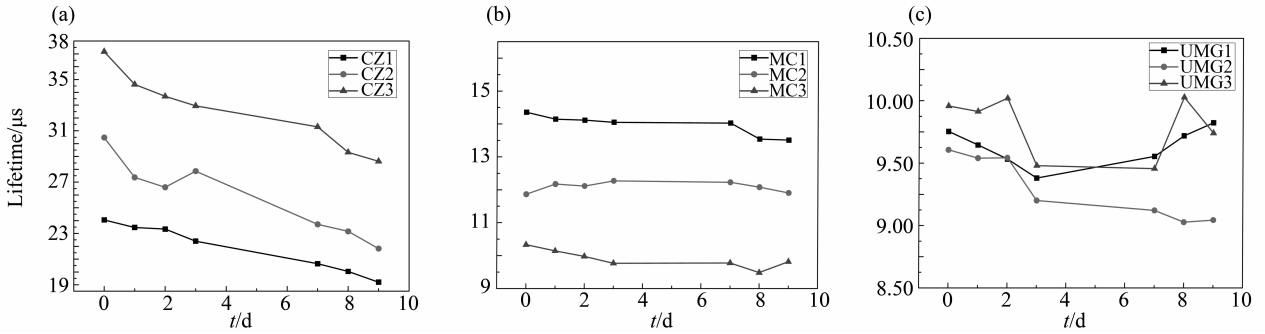


图 3 在暗条件下保存的热氧化钝化硅片的测试少子寿命随着时间的变化关系
 Fig. 3 The minority carrier lifetime of various silicon wafers passivated by thermal oxidation as function of storage time under the dark condition
 (a) 单晶硅片；(b) 多晶硅片；(c) 物理提纯硅片

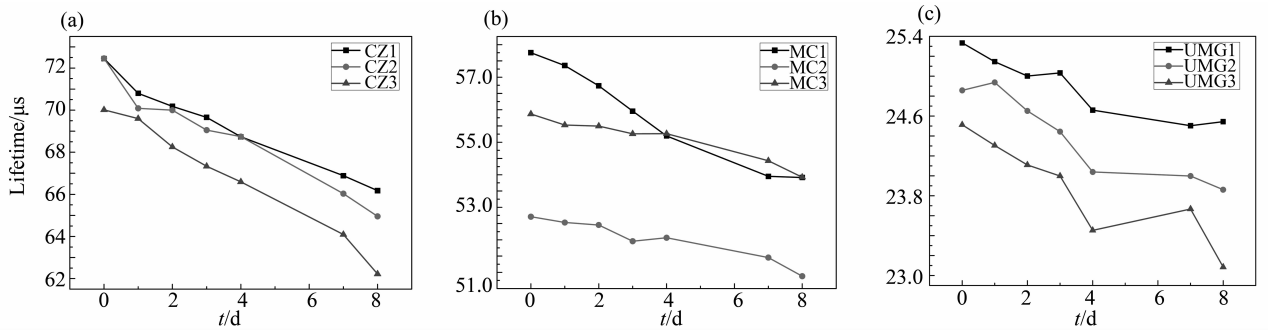


图 4 在暗条件下保存的用 PECVD 双面沉积 SiN_x: H 膜钝化硅片的测试少子寿命随着时间的变化关系
 Fig. 4 The minority carrier lifetime of various silicon wafers passivated by SiN_x: H films deposited by PECVD as function of storage time under the dark condition

图 4 所示的为用 PECVD 双面沉积 SiN_x: H 膜钝化硅片的测试少子寿命随着在暗条件储存时间的变化关系。由图 4 易看出用 PECVD 双面沉积 SiN_x: H 膜钝化的单晶硅片，多晶硅片以及物理提纯硅片的测试少子寿命随在暗处储存时间的变化都比较小。

这说明用 PECVD 双面沉积 SiN_x: H 膜钝化硅片的时候，氢产生的钝化是比较稳定的，因此用 PECVD 双面沉积 SiN_x: H 膜钝化的硅片测试少子寿命是比较稳定的，在暗条件下储存多日其测试少子寿命也只有较小的波动。由图 3 和图 4 也可以看出用 PECVD 双面沉积 SiN_x: H 膜钝化的硅片在暗条件储存相同时间的波动幅度跟热氧化钝化的相当，这表明这两种钝化工艺都经历了一个较高的温度的加工过程其产生的钝化效果都比较稳定。

碘酒钝化硅片的测试少子寿命与在暗条件储存时间的关系如图 5 所示。由图 5 可看出碘酒钝化确实给硅片带来了很好的钝化效果，使得测试少子寿命有较大的升高，但是这种钝化不是很稳定，其测试少子寿命在较短的时间内有大幅度的减少。这表明碘酒钝化时形成的 Si-I 键不是很稳定，容易分解。所以碘酒钝化硅片稳定性远不如热氧化钝化硅片以及用 PECVD 沉积双面 SiN_x: H 膜钝化硅片。但是碘酒钝化在常温下进行不会损伤硅片本身，不会带来新的缺陷而致使硅片本身的体少子寿命受损，而且钝化效果比热氧化钝化以及用 PECVD 沉积双面 SiN_x: H 膜钝化都要好，所以碘酒钝化是一种很好的辅助准确测试体少子寿命的表面钝化方法。

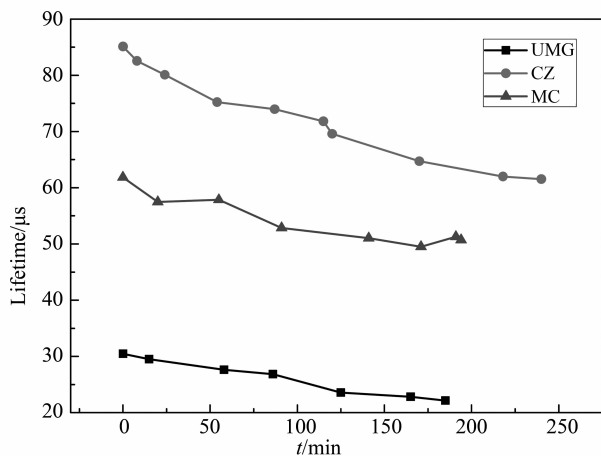


图 5 在暗条件下保存的碘酒钝化硅片的测试少子寿命随着时间的变化关系

Fig. 5 The minority carrier lifetime of various silicon wafers passivated by iodine solution as function of storage time under the dark condition

3 结 论

本文研究分析了硅片的热氧化钝化, 用 PECVD 双面沉积 SiN_x : H 膜钝化以及碘酒钝化三种硅片表面钝化工艺的效果及稳定性。最后得出结论: 热氧化钝化, 用 PECVD 双面沉积 SiN_x : H 膜钝化, 碘酒钝化这三种硅片表面钝化工艺, 就钝化效果来看: 最好为碘酒钝化, 其次是用 PECVD 双面沉积 SiN_x : H 膜钝化, 最差是热氧化钝化; 就钝化稳定性来看: 热氧化钝化很稳定, 其硅片测试少子寿命随着在暗处储存时间的变化非常小, 用 PECVD 双面沉积 SiN_x : H 膜钝化的稳定性与热氧化钝化相当, 碘酒钝化的稳定性在三种硅片表面钝化中最差。

参考文献:

- [1] 孙秀菊, 任丙彦, 周春兰. 用碘酒和氢氟酸钝化单晶硅的比较[C]//第十届中国太阳能光伏会议论文集: 迎接光伏发电新时代, 常州, 2008: 36 - 40.
- [2] 艾斌, 沈辉, 邓幼俊. WT-2000 少子寿命测试仪的原理及性能[C]//第十届中国太阳能光伏会议论文集: 迎接光伏发电新时代, 常州, 2008: 927 - 931.

- [3] 李凤, 马忠权, 孟夏杰. 表面钝化对少子寿命、铁-硼对浓度和复合中心浓度的影响[J]. 科学通报, 2010, 55(2): 188 - 193.
- [4] HORFINYI T S, PAVELKA T, TUTTO, et al. In situ bulk lifetime measurement on silicon with a chemically passivated surface[J]. Appl Surf Sci, 1993, 63: 306 - 311.
- [5] 刘祝鸿, 陈鸣. 类单晶硅太阳能电池制绒工艺及光致衰减现象研究[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2014, 53(1): 67 - 72.
- [6] SCHMIDT J, KERR M, ANDRES C. Surface passivation of silicon solar cells using plasma-enhanced chemical-vapour-deposited SiN films and thin thermal SiO_2 /plasma SiN stacks Semicond[J]. Sci Technol, 2001, 16: 164 - 170.
- [7] SCHMIDT J, KERR M. Highest-quality surface passivation of low-resistivity p-type silicon using stoichiometric PECVD silicon nitride[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 65: 585 - 591.
- [8] 段春艳, 沈辉. 等离子体太阳能电池的研究进展[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2011, 50(3): 35 - 41.
- [9] MACKEL H, LUDEMANN R. Detailed study of the composition of hydrogenated SiN_x layers for high-quality silicon surface passivation[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(5): 2602 - 2609.
- [10] ARMIN G, ABERLE. Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 65: 239 - 248.
- [11] STEPHENS A W, GREEN M A. Effectiveness of 0.08 molar iodine in ethanol solution as a means of chemical surface passivation for photoconductance decay measurements[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1997, 45: 255 - 265.
- [12] ROHATGI A, YELUNDUR V, JEONG J. Fundamental understanding and implementation of Al-enhanced PECVD $\text{SiN}(x)$ hydrogenation in silicon ribbons[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2002, 74: 117 - 126.
- [13] SCHMIDT J, MERKEL A, BRENDDEL R. Surface passivation of high-efficiency silicon solar cells by atomic-layer-deposited Al_2O_3 [J]. Progress in Photovoltaics, 2008, 16(6): 461 - 466.