

## 矽晶片的表面形貌對近表面載子生命週期的影響

林子卉<sup>1</sup> 田偉辰<sup>2</sup> 朱安國<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>國立中山大學光電工程學系

<sup>2</sup>財團法人金屬工業研究發展中心-醫療器材及光電設備處

### 摘 要

本研究我們採用傳統的含 IPA 的鹼性蝕刻液與不含 IPA 的 IPA Free 的鹼性蝕刻液兩種不同的蝕刻液對(100)矽基板進行表面的粗化製程，並自行架設載子生命週期量測系統，進行蝕刻後基板表面電性與光性的比較，我們調整蝕刻液之溶液濃度、溫度、蝕刻時間及添加劑含量等製程參數，以改善蝕刻後矽金字塔結構之表面形貌及基板的反射率。我們已成功使粗化後的矽基板之加權平均反射率小於 15%、金字塔覆蓋率大於 90%、表面載子生命週期達 600  $\mu$ s。

**關鍵詞：**氫氧化鉀蝕刻，粗糙化，非等向性，載子生命週期

## Effect of the Surface Morphology on Near Surface Carrier Lifetime of Crystal Silicon Wafers

Tzu-Hui Lin<sup>1</sup>, Wei-Chen Tien<sup>2</sup>, and Ann-Kuo Chu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Photonics, National Sun Yat-sen University

<sup>2</sup> Medical Devices and Opto-Electronics Equipment Department, Metal Industries Research & Development Centre

### ABSTRACT

In this study, surface texturization on (100) silicon wafer using isopropanol-free alkaline solution was proposed and compared with texturization using conventional isopropanol alkaline etchant. Texturization conditions, such as concentration of etchant, etching temperature, and etching time were optimized to reduce optical reflection. In addition, lifetime of the carriers was measured by a home-made photoconductance system. Carrier lifetime up to 600  $\mu$ s was obtained. The weighted reflectivity and surface coverage of pyramid of the textured Si substrate of better than 15% and 90% were achieved.

**Keywords:** etching in KOH solution, texture, anisotropic, carrier lifetime

## 一、前言

近年來，由於非再生能源的耗竭及溫室效應等環保問題的考量，使得歐、美、日等先進國家重新制定下世代的能源政策。以石油為例，過去 50 年來約佔美國能源支出的 40%，2000~2002 年全球經濟陷入不景氣，而原油價格卻上漲至歷史新高，油價已由以往的需求主導轉變為供給驅動。同時，隨著石油儲量減少，開採成本將逐漸提高，2008 年原油價格每桶已超過 100 美元。依照 BP Solar 的能源專家評估，自 2003 年起算，石油、天然氣、煤等非再生性能源將在 41 年、67 年及 192 年內耗盡。為避免全球經濟體系因能源危機而崩潰，我們必須在非再生能源耗竭前需尋求替代性能源的新方案。太陽能就是其中一種再生能源的選擇，太陽能電池具有壽命長、低汙染等優點。太陽能電池若以材料種類不同可區分為矽基晶片型太陽能電池、化合物型太陽能電池(如 GaAs、CuInSe<sub>2</sub>)、染料敏化太陽能電池及有機太陽能電池，其中以矽晶型太陽能電池的生產技術最為成熟，2017 年日本 KANEKA 公司提出的 HIT (heterojunction with intrinsic thin-layer)電池可以達 26.33%的效率。[1]

太陽能電池的發展過程中效率的提升是一個重要的議題，而常見提升效率的方法如下：

- (1) 在電池表面製作抗反射結構，減少入射光反射[2-3]
- (2) 材料界面的表面鈍化處理[4]
- (3) 加入透明導電薄膜，降低入射光反射及電池串聯阻抗

利用表面結構來降低入射光反射的方法相當常見且容易製作，以矽晶型太陽能電池為例，利用單晶矽在不同的晶格方向對鹼性蝕刻液的抵抗力不同造成非等向性蝕刻的特性，即可在(100)的矽基板上做出金字塔(pyramid)結構，增加入射光在基板表面二次反射的機會，使入射光的反射率降低。但只用鹼蝕刻液在蝕刻時會產生氫氣泡附著在基板，使金字塔的覆蓋率下降。因此，本研究中，我們將採用兩種不同的鹼性蝕刻液添加劑來進行矽表面的粗糙化(Texturization)製程，這兩種添加劑可使矽基板表面改質，讓氫氣泡不易附著在基板上，增加金字塔的覆蓋率。之後，我們會自行架設

之光學系統量測載子生命週期，以探討不同金字塔表面形貌對載子生命週期的影響。

## 二、文獻回顧

製作矽表面粗糙化時為了提升金字塔的覆蓋率會添加添加劑使表面改質和自行架設載子生命週期量測系統，詳細說明如下。

### 2.1 粗糙化製程添加物

#### 2.1.1 添加異丙醇(Isopropyl alcohol, IPA)

IPA 為常見的有機溶液，它可以使表面改質為親水性，降低氫氣泡在蝕刻時附著在基板的時間，許多研究都會透過添加 IPA[5-6]以增加金字塔的表面覆蓋率。但 IPA 的沸點為 82.4 °C，而大部分的鹼蝕刻粗糙化製程溫度界在 70 到 90°C 之間，在蝕刻過程中 IPA 容易揮發，導致添加物濃度改變，使實驗不穩定不易控制。

#### 2.1.2 添加異丙醇取代物(IPA-Free)

為解決 IPA 沸點太低的問題，德國 GP solar[7]開發一款不含 IPA 的有機溶液(以下簡稱 IPA-Free)，其沸點大於 200°C，其蝕刻的金字塔尺寸較添加 IPA 的小且均勻。而 Jan Kegel 團隊[8]透過比較添加不同的添加物的蝕刻差異得到添加 IPA-Free 有助於減少蝕刻後的表面缺陷。

### 2.2 載子生命週期量測系統

#### 2.2.1 準穩態光導 (Quasi Steady State Photoconductance, QSSPC)[9]

利用脈衝光使材料吸收產生電子電洞對，載子會慢慢複合，過程中待測物的電導會變化，而材料下方有一線圈會產生感應電導影響線圈的電流強度，透過電流強度的變化計算出過量載子濃度對載子生命週期的變化。

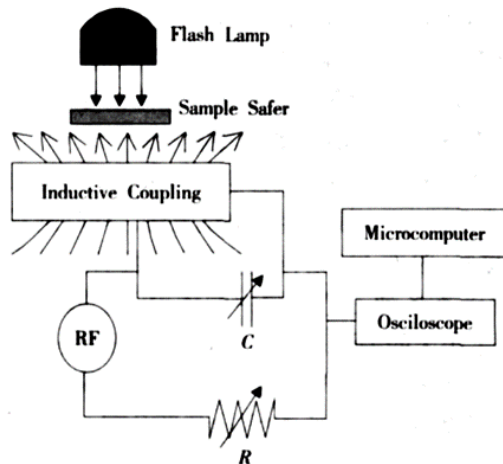


圖 1 QSSPC 測試示意圖[10]

### 2.2.2 微波反射光電導衰減 (Microwave-detected Photoconductance Decay, MW-PCD)[11]

使用脈衝光照射待測物產生載子，大量載子改變樣品的電導值，入射微波訊號的反射率是材料電導的函數，則分析反射微波的強度變化即可得到過剩載子濃度的變化。當照光結束後，載子濃度漸漸衰減，反射的微波訊號也越來越弱，透過分析反射微波的曲線，進而求得待測物的載子生命週期。

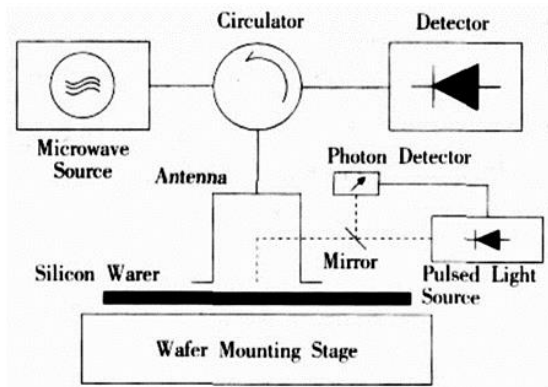


圖 2 微波反射光電導衰減量測示意圖[10]

本研究參考 P. J. Drummond 等人[12]的方法 (Near-surface photoconductance decay, ns-PCD)，其原理類似 MW-PCD。利用單波長脈衝光照射待測物產生載子改變試片的電導，其光源選擇對 Si 吸收係數高的波段，再將待測物串聯一電阻並外加偏壓，由電阻的端電壓變化時間的過程進而取得材料的載子生命週期。

## 三、研究內容及方法

圖 3 為實驗流程圖，我們使用兩面未拋光厚度 200 微米 n 型的(100) Czochralski 矽晶圓 (CZ-Si)作為基板，清洗基板後，垂直置入氫氧化鉀溶液作溼蝕刻，於基板兩面作出金字塔結構，之後量測試片的反射率與載子生命週期量測。

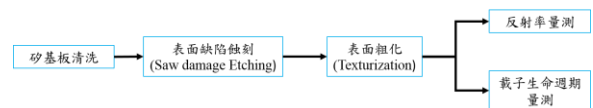


圖 3 實驗流程圖

### 3.1 清洗基板

為了去除表面粒子與油污，將矽基板依序放入裝有丙酮(acetone)、異丙醇(IPA)、去離子水(DI water)的燒杯中，放到超音波振盪機中震洗，再以氮氣槍將表面水分吹乾，再放入氫氟酸稀釋液(5% HF)蝕刻 1 分鐘，去除基板表面的原生氧化層。

### 3.2 溼蝕刻

#### 3.2.1 晶片表面缺陷蝕刻(Saw damage etched)

用 10 % 的 KOH 溶液在 75~90°C 的環境下蝕刻 10 分鐘，目的在去除晶圓切割時所造成的表面缺陷。

#### 3.2.2 表面粗化(Texturization)

實驗儀器架設如圖 4，以反向夾夾取試片放入隔水加熱的蝕刻溶液中，以 0.5%到 9%的 KOH 蝕刻液在 75 至 90°C 下，並加入 0.5%至 5%的 IPA 或是 0.3%的 IPA-Free，蝕刻 10 至 30 分鐘。

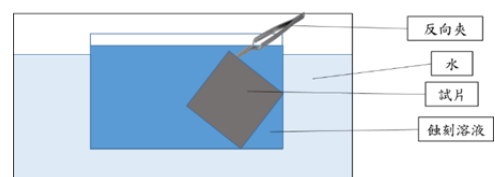


圖 4 實驗儀器架設圖

### 3.3 光學量測

使用紫外光-可見光譜儀量測試片的反射率，並乘上 AM1.5 的太陽光譜加權指數計算其加權平均反射率。其原理如圖 5，利用鎢絲燈為光源，當光源通過衍射光柵後，不同波長會發生散射，調整光柵角度以選擇不同量測波段，當光入射矽基板後，反射光因為基板表面不平會產生散射，造成光學量測上偵測器接收不易，因此我們利用積分球(Integrating sphere)做為收光工具，以解決散射所產生的問題。

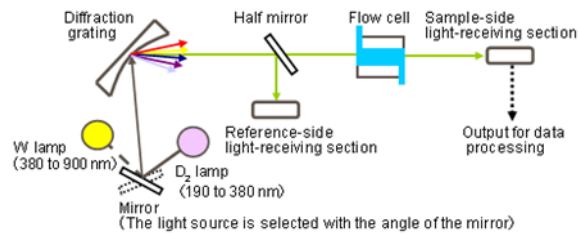


圖 5 紫外光-可見光光譜量測儀原理示意圖

### 3.4 材料檢測

我們將以自行架設之光學系統量測載子生命週期，如圖 6 所示。利用脈衝光照射晶表面粗糙化後之 Si 材料，將待測物串聯一電阻 ( $R_L$ ) 並外加偏壓，由  $R_L$  的端電壓變化時間的過程進而取得材料的載子生命週期。

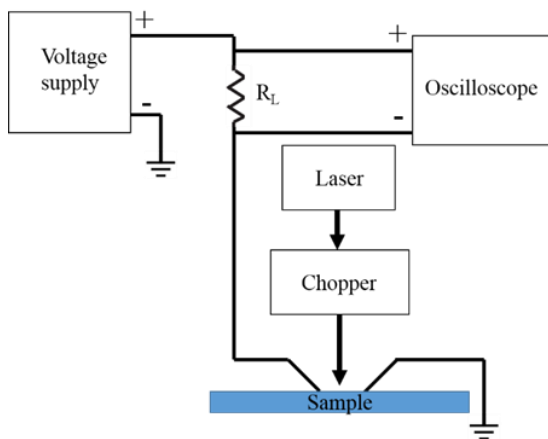


圖 6 Si 表面載子生命週期量測系統

由下式知當材料照光時產生光載子 ( $\Delta\mu_n$ 、 $\Delta\mu_p$ ) 使材料的電導率 ( $\sigma$ ) 上升。

$$\Delta\sigma = q(\mu_n\Delta n + \mu_p\Delta p) \quad (1)$$

$\mu_n$  及  $\mu_p$  為電子及電洞之載子遷移率，兩電極間量測到材料的電阻為

$$R = \frac{1}{\sigma} \times \frac{l}{A} \quad (2)$$

$l$  為電極間距、 $A$  為導電之截面積。由於產生之光載子將使電極間材料的導電率提高，則示波器量測到  $R_L$  的端電壓會因待測樣品之導電率改變而產生變化；當待測樣品不照光時，光載子會因表面缺陷而復合，使樣品的導電率以指數型態遞減，如下是所示：

$$\Delta V_L = A_1 e^{-\frac{t}{\tau}} + y_0 \quad (3)$$

其中， $\Delta V_L$  為  $R_L$  的端電壓差， $\tau$  為少數載子的生命週期。我們可藉由上述公式與量測結果進行擬合，進而求得載子的生命週期  $\tau$ 。

## 四、結果與討論

### 4.1 Saw-damage etch

我們在 75 至 90°C 的溫度下，以 10% 的 KOH 蝕刻 10 分鐘。如圖 7 所示，隨著溫度提升，蝕刻速率增加，基板表面更平整、缺陷可能更少。這將有助於後續表面粗化製程的進行，使金字塔結構的大小更均勻、覆蓋率更佳。因此，在後續製程中，我們會選用 90°C 進行 saw-damage etched 以減少反應時間。

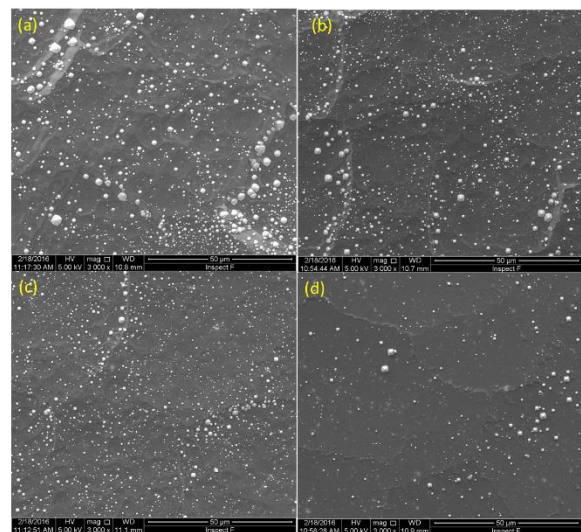


圖 7 10% KOH 在 (a) 75°C, (b) 80°C, (c) 85°C, (d) 90°C 蝕刻 10 分鐘



## 4.2 Texturization

此研究中，我們從 KOH 溶液不添加 IPA 開始，目的在於先找到金字塔結構最密集的蝕刻參數，再從此開始添加 IPA，進行調整參數，以找到 KOH/IPA 的最佳參數。

### 4.2.1 KOH 比例：

我們先選用 1% KOH、90°C，蝕刻時間為 10、20、30 分鐘。如圖 8 所示，蝕刻 30 分鐘的金字塔大小 3  $\mu\text{m}$  以上的覆蓋率約 64%，但金字塔頂部明顯過蝕，且金字塔大小分部並不均勻（2 ~ 14  $\mu\text{m}$ ）。而蝕刻 20 分鐘後金字塔大小 3  $\mu\text{m}$  以上的覆蓋率約 62%，金字塔大小約 3 ~ 10  $\mu\text{m}$ 。蝕刻 10 分鐘的金字塔大小 3  $\mu\text{m}$  以上的覆蓋率下降至 50%，金字塔大小 3 ~ 8  $\mu\text{m}$ 。因為 20 分鐘的金字塔覆蓋率達 6 成以上，且金字塔尺寸差距適中所我們選擇 20 分鐘的參數

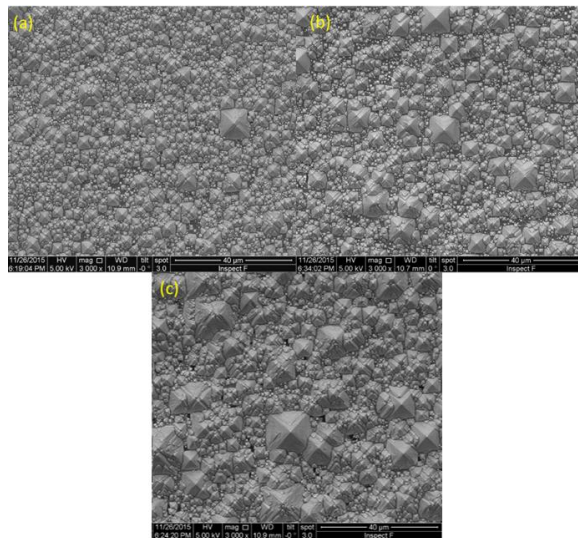


圖 8 1% KOH 在 90°C 蝕刻(a)10, (b)20, (c)30 分鐘的表面形貌圖

接著我們使用 0.5、1、2、3% KOH 溶液在 90°C 的條件下蝕刻 20 分鐘。如圖 9 所示，隨著 KOH 的濃度提升，蝕刻速率增加，使金字塔尺寸從 2 ~ 11  $\mu\text{m}$  縮小至 2 ~ 6  $\mu\text{m}$ 、覆蓋率從 80% 下降至 52%。從右上角小圖的局部放大圖中更清楚觀察出，當 KOH 溶液為 0.5% 時覆蓋率最高時覆蓋率最高（> 80%），雖然金字塔大小不均勻的情況增加（2 ~ 11  $\mu\text{m}$ ），

但以較佳表面覆蓋率為前提的考量下，我們選擇 KOH 溶液濃度為 0.5% 的蝕刻濃度參數。

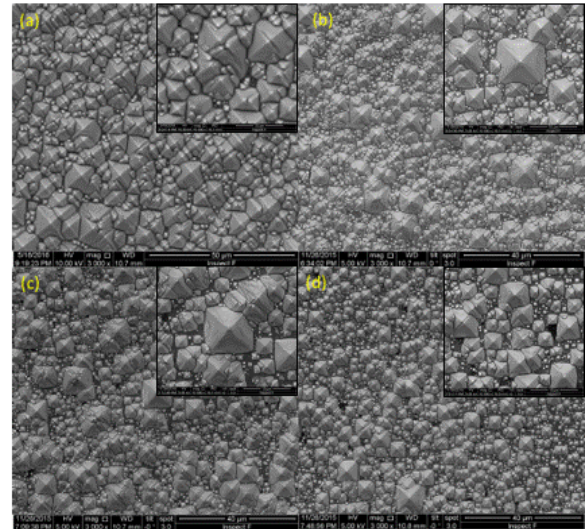


圖 9 (a)0.5, (b)1, (c)2, (d)3% KOH 在 90°C 下蝕刻 20 分鐘的表面形貌圖

最後我們使用 0.5% KOH 溶液在 70、80、90°C 下蝕刻 20 分鐘，如圖 10 所示，隨著溫度下降，蝕刻速率降低，大型金字塔的覆蓋率從 80% 降至 43%。因此我們之後從金字塔覆蓋率最高的參數，即 0.5% KOH 溶液 90°C 蝕刻 20 分鐘，開始進行 IPA 添加劑的參數調整。

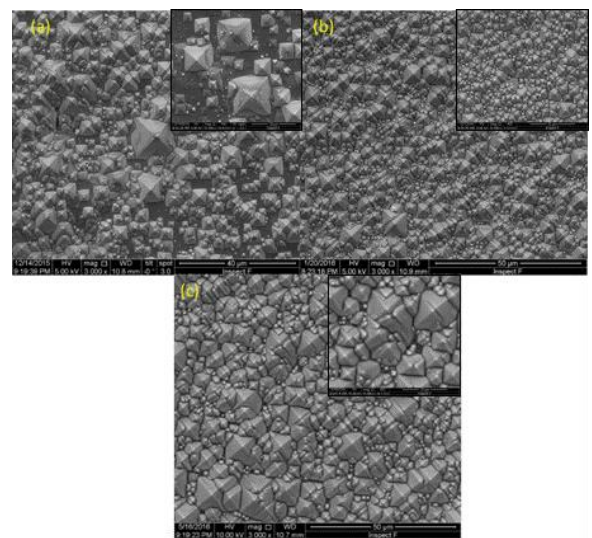


圖 10 0.5% KOH 在(a)70, (b)80, (c)90°C 下蝕刻 20 分鐘的表面形貌圖

#### 4.2.2 KOH 溶液添加 IPA：

KOH 溶液添加 IPA 後可使 Si 基板表面變得比較親水，使因反應所產生的氫氣泡不易附著在基板上，因此可以減少金字塔間的空隙使覆蓋率提高。但 IPA 的沸點是 82.4°C，所以在 90°C 的製程溫度下會快速揮發，使溶液中的 IPA 含量逐步下降因而造成製程的不穩定，因此接下來我們將逐步將製程溫度調降至 82°C。我們從 0.5% KOH 溶液 90°C 分別加入 1%、3%、5% IPA，另將蝕刻時間仍定在 20 分鐘。如圖 11 所示，從右上角的局部放大圖可清楚觀察到，金字塔大小隨著 IPA 濃度提升從 3~8  $\mu\text{m}$  縮小至 2~5  $\mu\text{m}$ ，但覆蓋率都達到 90% 以上。從幾何光學的角度來看，越大顆的金字塔可以捕捉光越多，因此我們選用添加 1% IPA 的製程參數。

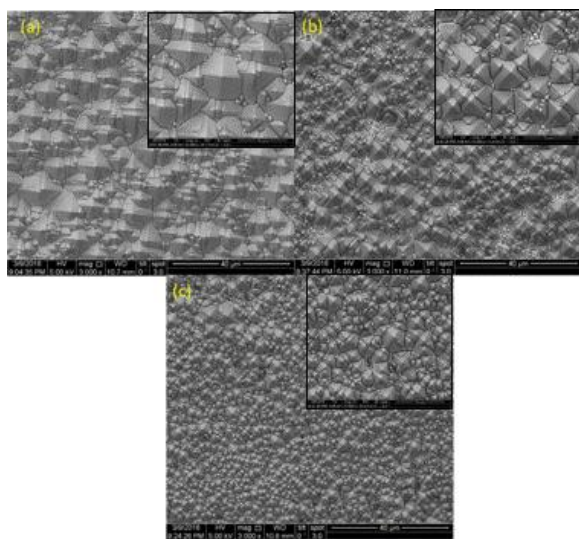


圖 11 0.5% KOH 加(a)1, (b)3, (c)5% IPA 在 90°C 蝕刻 20 分鐘的表面形貌圖

接下來我們會將 Si 基板的表面光反射率做為新參考依據，也就是說除了 Si 表面的金字表面的金字塔的大小、覆蓋率、均勻度之外，我們開始將基板光反射也納入考量，畢竟製作金字結構的主要目的是在於降低入射光的反射，以增加 cell 光電流的產生。

再來我們將製程溫度降 85°C 以 0.5% KOH 溶液添加 1、2、3% IPA，蝕刻時間為 20 分鐘。如圖 12 所示，Si 基板表面金字塔結構大小隨著 IPA 濃度提升從 3~10  $\mu\text{m}$  縮小至 2~

5  $\mu\text{m}$ 。在較高濃度（2 和 3%）的 IPA 添加時，因為蝕刻速率降低，在局部放大圖圓圈處可以看到部分區域的金字塔有不完整的跡象，權重光反射率增大至約 21%；不過 1% IPA 的添加量其光反射率仍保持在 15%，如圖 13 所示，因此我們選用 1% IPA 做為我們後續調整的參數依據。

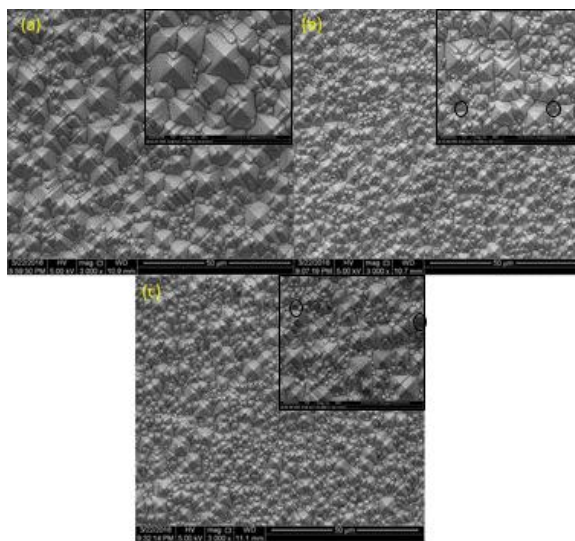


圖 12 0.5% KOH 加(a)1, (b)2, (c)3% IPA 在 85°C 蝕刻 20 分鐘的表面形貌圖

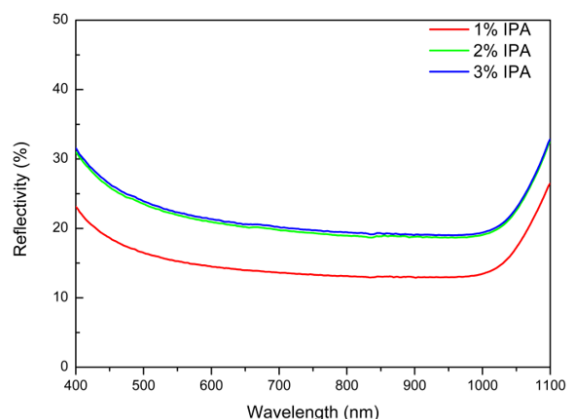


圖 13 0.5% KOH 加 1、2、3% IPA 在 85°C 蝕刻 20 分鐘的反射率圖

最後我們將製程溫度降至最終目標 82°C，以 0.5% KOH 溶液添加 0.5%、1%、1.5% IPA 進行蝕刻 20 分鐘。如圖 14 所示，在加入 1%、1.5% IPA 的條件，我們發現許多金字塔



結構明顯有蝕刻不完全的現象(右上小圖圓圈處)，光反射率升高至 20%左右。但若添加量僅為 0.5%IPA 時，其金字塔結構大小約為 2~8  $\mu\text{m}$ ，光反射率仍可保持在 15%，如圖 15。因此就 KOH 溶液添加 IPA 的蝕刻配方而言，我們最終選擇的製程條件為：0.5% KOH 溶液添加 0.5% IPA 在 82°C 的條件下蝕刻 20 分鐘。

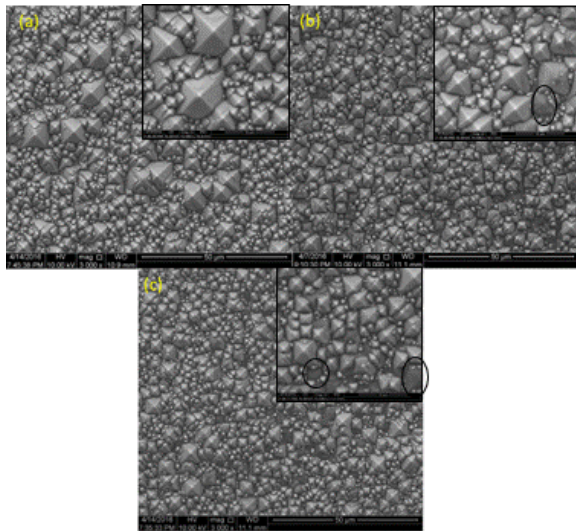


圖 14 0.5% KOH 加(a)0.5, (b)1, (c)1.5% IPA 在 82°C 蝕刻 20 分鐘的表面形貌圖

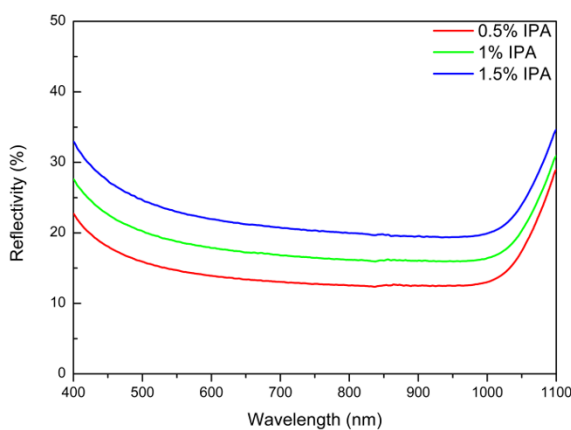


圖 15 0.5% KOH 加 0.5、1、1.5% IPA 在 82°C 蝕刻 20 分鐘的反射率圖

#### 4.2.3 KOH 溶液添加 IPA Free：

由於 IPA 的沸點過低，因而造成使用上困擾，因此我們向 GP Solar 購買新型的添加劑 (IPA Free)，因其配方不含 IPA，且沸點大於

200°C，將使蝕刻製程更為穩定。首先，我們依照廠商建議的參數下去做測試使用 3、5、7、9% KOH 溶液添加 0.3% IPA Free 在 80°C 下蝕刻 20 分鐘。如圖 16 所示，整體金字塔結構大小均勻，從右上角的大放圖來看，KOH 濃度越高金字塔結構大小越大，從 1~4  $\mu\text{m}$  增加至 3~8  $\mu\text{m}$ ，但反射率並無明顯下降，皆約在 11%左右，如圖 17，明顯優於傳統之 KOH 溶液添加 IPA。經考量之後金屬化製程鍍膜的覆蓋率，金字塔結構較小者其金屬接觸較佳，所以我們選擇 5% KOH 溶液做為我們後續的參數依據。

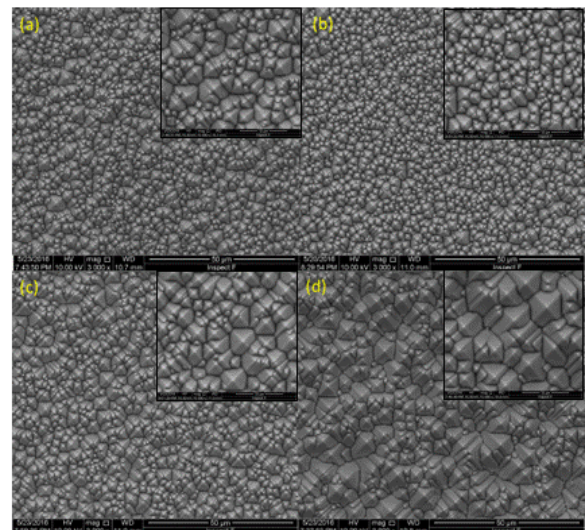


圖 16 (a)3, (b)5, (c)7, (d)9% KOH 加 0.3%IPA-Free 在 80°C 下蝕刻 20 分鐘的表面形貌圖

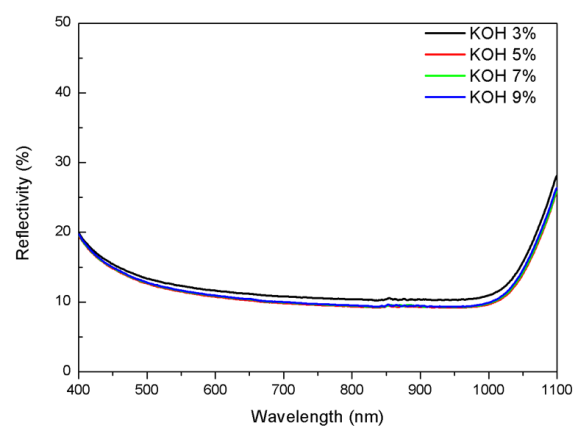


圖 17 3、5、7、9% KOH 加.3% IPA-Free 在 80°C 下蝕刻 20 分鐘的反射率圖

接著我們嘗試使用不同的蝕刻時間，5% KOH 溶液添加 0.3% IPA Free 在 80°C 下蝕刻 15、20、25、30 分鐘。如圖 18 所示，蝕刻時間變長，並無法有效改變金字塔結構的大小（為 1 ~ 4  $\mu\text{m}$ ），且反射率皆約 12% 左右，如圖 19，在考量時間成本下，我們選擇蝕刻 20 分鐘做為我們最終的參數。因此就 KOH 溶液添加 IPA Free 的蝕刻配方而言，我們最終選擇的製程條件為：5% KOH 溶液添加 0.3% IPA Free 在 80°C 的條件下蝕刻 20 分鐘。

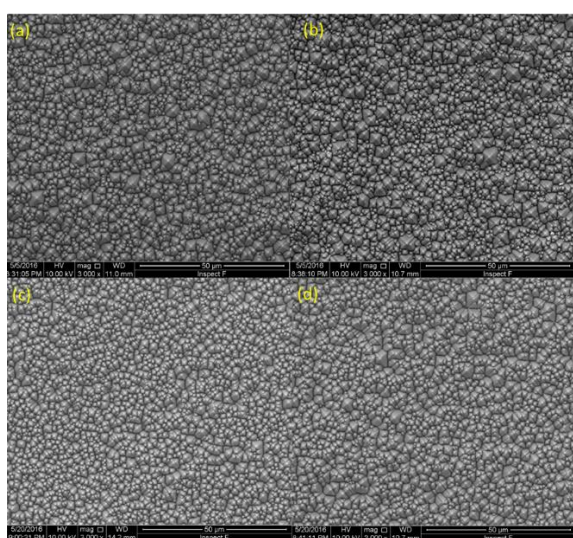


圖 18 5% KOH 加 0.3%IPA Free 在 80°C 下蝕刻  
(a)15, (b)20, (c)25, (d)30 分鐘的表面形貌圖

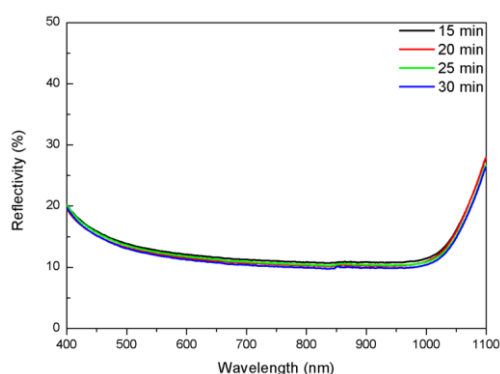


圖 19 5% KOH 加 0.3% IPA-Free 在 80°C 下蝕刻  
15、20、25、30 分鐘的反射率圖

#### 4.3 表面載子生命週期量測

首先我們將我們系統量測結果與金屬中

心的 WT-120 載子生命週期量測系統結果做比較。圖 20 是我們量測  $R_L$  的電壓訊號，我們從電壓下降開始扣掉截斷器（chopper）掃過雷射光點的時間，將後續的數據取對數得到前端的訊號的斜率，如圖 21，而斜率的倒數即為基板表面的載子生命週期。

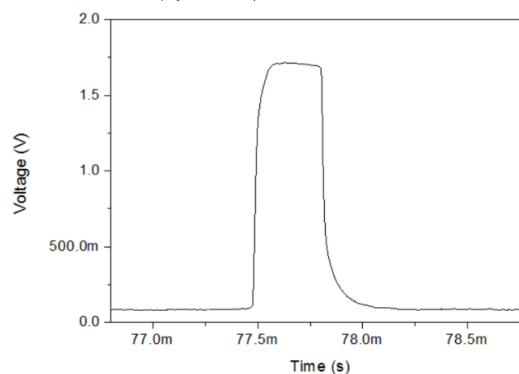


圖 20 負載電阻  $R_L$  的電壓對時間變化圖

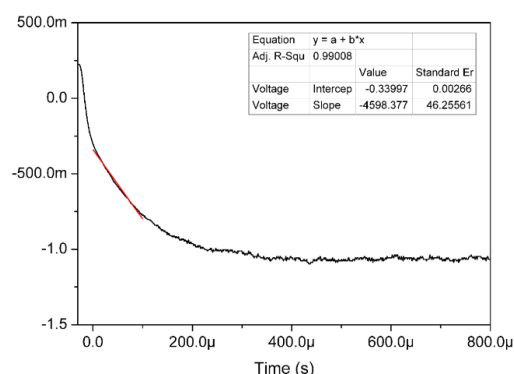


圖 21 光衰變訊號隨時間的變化圖

圖 21 中得到我們系統的量測結果為 217.47  $\mu\text{s}$ ，而圖 22 為 WT-120 載子生命週期量測系統所量測到的訊號，量測載子生命週期為 212.49  $\mu\text{s}$  (在少數載子密度為  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )，表示我們的系統是可信的，因此我們以我們的量測系統做後續的載子生命週期量測。



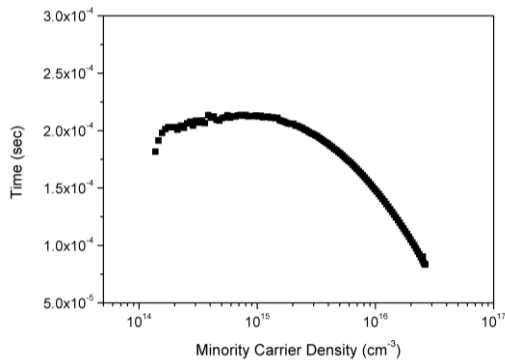


圖 22 WCT-120 的量測訊號

#### 4.3.1 CZ wafer 採用 KOH/IPA 蝕刻配方

我們從之前金字塔型貌與反射率得到 KOH/IPA 的最佳參數，0.5%KOH 加 0.5%IPA 在 82°C 下蝕刻 20 分鐘，開始量測載子生命週期，之後微調 IPA 的濃度，濃度分別為 0.7%和 1%，其金字塔表面結構大小、平均反射率與載子生命週期對 IPA 濃度的關係如圖 23 和表 1。雖然金字塔大小皆約 2~6 μm，但當 IPA 濃度為 0.7%時整體金字塔較均勻。而當 IPA 濃度為 1%時，金字塔開始有蝕刻不完全的現象，推測這是使反射率較高的原因。

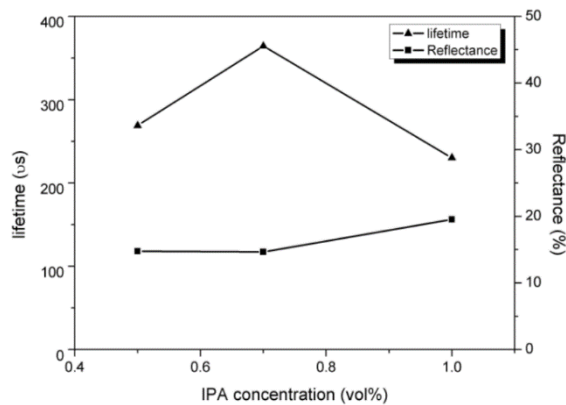


圖 23 CZ-Si wafer 用 0.5% KOH 加(a) 0.5%, (b) 0.7%, (c) 1% IPA 在 82°C 蝕刻 20 分鐘的平均反射率與載子生命週期對 IPA 濃度關係圖

表 1 CZ-Si wafer 用 0.5% KOH 加(a) 0.5%, (b) 0.7%, (c) 1% IPA 在 82°C 蝕刻 20 分鐘的平均反射率與載子生命週期對 IPA 濃度關係表

|                               | Lifetime (μs) | Pyramid size (μm) | Reflectance (%) |
|-------------------------------|---------------|-------------------|-----------------|
| 0.5%KOH+0.5%IPA<br>82°C 20min | 269.03        | 2-8               | 14.76           |
| 0.5%KOH+0.7%IPA<br>82°C 20min | 364.37        | 2-8               | 14.67           |
| 0.5%KOH+1%IPA<br>82°C 20min   | 230.29        | 2-6               | 19.54           |

#### 4.3.2 CZ wafer 採用 KOH/IPA-Free 蝕刻配方

我們從之前金字塔型貌與反射率得到 KOH/IPA-Free 的最佳參數，5% KOH 加 0.3%IPA-Free 在 80°C 下蝕刻 20 分鐘，開始量測載子生命週期，之後調整 KOH 的濃度，濃度分別為 7、9、11%，其金字塔表面結構大小，平均反射率與載子生命週期對波長的關係如圖 24 和表 2 隨著 KOH 濃度增加從均勻的 1~4 μm 變大成 3~8 μm，但當 KOH 濃度提高至 11%時，金字塔大小變小成 1~4 μm，但反射率都約 11.3%，表示反射率與金字塔大小較無關係而是與整體的金字塔均勻性相關。載子生命週期隨著金字塔大小變動從 200 μs 增長至 600 μs，表示金字塔大小與載子生命期相關。

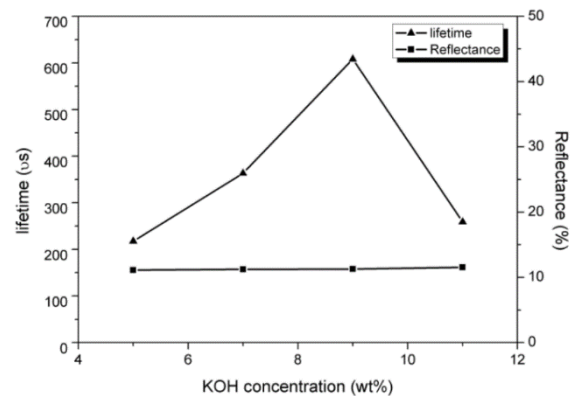


圖 24 CZ-Si wafer 用(a) 5%, (b) 7%, (c) 9%, (d) 11% KOH 加 0.3% IPA-Free 在 80°C 蝕刻 20 分鐘的平均反射率與載子生命週期對 KOH 濃度關係圖

表 2 CZ-Si wafer 用(a) 5%, (b) 7%, (c) 9%, (d)11% KOH 加 0.3% IPA-Free 在 80°C 蝕刻 20 分鐘的平均反射率與載子生命週期對 KOH 濃度關係表

|                                   | Lifetime<br>( $\mu$ s) | Pyramid size<br>( $\mu$ m) | Reflectance<br>(%) |
|-----------------------------------|------------------------|----------------------------|--------------------|
| 5%KOH+0.3%IPA-Free<br>80°C 20min  | 217.49                 | 1-4                        | 11.11              |
| 7%KOH+0.3%IPA-Free<br>80°C 20min  | 363.29                 | 2-6                        | 11.22              |
| 9%KOH+0.3%IPA-Free<br>80°C 20min  | 608.19                 | 3-8                        | 11.28              |
| 11%KOH+0.3%IPA-Free<br>80°C 20min | 259.02                 | 1-4                        | 11.55              |

## 五、結論

在 Si 基板表面的粗化製程開發上，我們從純 KOH 蝕刻液開始找金字塔覆蓋率最高的製程參數，當 0.5% KOH 溶液在 90°C 蝕刻 20 分鐘時，覆蓋率達 80%。因此我們從這個參數開始加入 IPA 添加劑，藉由 IPA 將 Si 基板表面改質，使氫氣泡不易附著在基板表面上，藉此更進一步提高金字塔結構的覆蓋率。但由於 IPA 的沸點為 82.4°C，所以我們需要將製程溫度降低，使製程更穩定。接下來我們降低製程溫度並微調 IPA 的添加量，因為我們的 KOH 濃度較低，蝕刻速率較慢，所以我們的 IPA 濃度也朝低濃度的方向進行調整，當 0.5% KOH 溶液添加 0.5% IPA 在 82°C 蝕刻 20 分鐘時，金字塔覆蓋率可達 90% 以上，金字塔的尺寸約在 2~8  $\mu$ m，加權光反射率約 15%。

除了傳統之 KOH/IPA 蝕刻配方外，我們也嘗試進行無 IPA 添加的蝕刻劑。在這項製程開發中我們尋求與 GP Solar 的合作，採用它們所提供之 IPA Free 配方。我們首先依照廠商的建議參數開始進行嘗試，因為此添加劑 IPA Free 的沸點大於 200°C，所以在蝕刻製程上更穩定。最終我們獲得當 5% KOH 加 0.3% IPA Free 在 80°C 蝕刻 20 分鐘的條件下，金字塔結構尺寸為 1~4  $\mu$ m，光反射率約 11.6%，在特性上優於傳統之 KOH/IPA 配方。另外，雖然 IPA Free 添加劑的沸點很高、穩定不易揮發，但基於製程時間與加熱蝕刻液的成本考量，我們並沒有採用時間較長與溫度較高的參數。

我們從最佳金字塔型貌與最低反射率得到的參數開始找載子生命週期最長的製程參數。主要影響反射率的是金字塔均勻度與金字塔結構大小較無關，越均勻反射率越低。而載子生命週期主要與金字塔大小有關，金字塔結構越大量測到的載子生命週期也越長。

## 六、參考文獻

- [1] Yoshikawa, P, Kawasaki, H., Yoshida, W., Irie, T., Konishi, K., Nakano, K., Uto, T., Adachi, D., Kanematsu, M., Uzu, H., Yamamoto, K., "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%", Nature Energy, vol. 2, no. 17032, 2017.
- [2] Papet, P., Nichiporuk, O., Kaminski, A., Rozier, Y., Kraiem, J., Lelievre, J. F., Chaumartin, A., Fave, A., Lemiti, M., "Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching", Solar energy materials & solar cells, vol. 90, pp. 2319-2328, 2006.
- [3] Stegemann, B., Kegel, J., Gref, O., Stürzebecher, U., Laades, A., Wolke, K., Gottschalk, C., Angermann, H., "Conditioning of textured silicon solar cell substrates by wet-chemical treatments", 27th European photovoltaic solar energy conference and exhibition, pp. 547-551, 2012.
- [4] Rattanapan, S., Watahiki, T., Miyajima, S., Konagai, M., "Improvement of rear surface passivation quality in p-type silicon heterojunction solar cells using boron-doped microcrystalline silicon oxide", Japanese journal of applied physics, vol. 50, pp. 082301, 2011.
- [5] Lien, S. Y., Cho, Y. S., Shao, Y., Hsu, C. H., Tsou, C. C., Yan, W., Han, P., Wu, D. S., "Influence of surface morphology on the effective lifetime and performance of silicon heterojunction solar cell" International journal of photoenergy, vol. 2015, article ID 273615, 2015.
- [6] Muñoz, D., Carreras, P., Escarré, J., Ibarz, D., Nicolás, S., Voz, C., Asensi, J. M., Bertomeu, J., "Optimization of KOH etching process to obtain textured substrates suitable for heterojunction solar cells fabricated by HWCVD", Thin solid films, vol. 517, pp. 3578-3580, 2009.
- [7] Krümmberg, J., Melnyk, I., Schmidt, M., Michel, M., Fidler, T., Kagerer, M., Fath, P., "New innovative alkaline texturing process for CZ silicon wafers, 24th European photovoltaic solar energy conference, pp. 1748-1750, 2009.

- [8] Kegel, J., Angermann, H., Stürzebecher, U., Stegemanna, B., “IPA-free texturization of n-type Si wafers: Correlation of optical, electronic and morphological surface properties”, *Energy procedia*, vol. 38, pp.833-842, 2013.
- [9] Sinton, R. A., Cuevas, A., “Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady - state photoconductance data”, *Applied physics letters*, vol.69 pp. 2510-2512, 1996.
- [10] Zhou, C. L., Wang, W. J., “Lifetime measurement for minority carrier of crystalline silicon solar cells”, *China measurement technology*, vol. 33, no. 6, 2007.
- [11] Lauer, K., Laades, A., Ü bensee, H., Metzner, H., Lawerenz, A., “Detailed analysis of the microwave-detected photoconductance decay in crystalline silicon”, *Journal of applied physics*, vol. 104, pp. 104503, 2008
- [12] Drummond, P. J., Bhatia, D., Kshirsagar, A., Ramani, S., Ruzyllo, J., “Studies of photoconductance decay method for characterization of near-surface electrical properties of semiconductors”, *Thin solid films*, vol. 519, pp. 7621-7626, 2011.