文章编号：1000-7032(2012)11-1264-04

液相沉积法制备的二氧化硅薄膜及其钝化性能

刘邦武*，钟思华，何 静，夏 洋，李超波
（中国科学院微电子研究所 中国科学院微电子器件与集成技术重点实验室，北京 100029）

摘要： 采用液相沉积法在硅基底上成功制备了二氧化硅薄膜，利用扫描电子显微镜、光电子能谱和少子寿命测试仪等对二氧化硅薄膜的组织结构和钝化性能进行了研究，结果表明，液相生长的二氧化硅薄膜致密平整，含有少量的F元素；对硅具有较好的减反和钝化作用，平均反射率由28.87%降低至10.88%，表面复合速度由6 923 cm/s降低至2 830 cm/s。

关 键 词： 液相沉积；二氧化硅薄膜；钝化
中图分类号： O76 **文献标识码：** A **DOI：** 10.3788/fgxb20123311.1264

SiO_2 Film Synthesized by Liquid Phase Deposition and Its Passivation Performance

LIU Bang-wu*, ZHONG Si-hua, HE Jing, XIA Yang, LI Chao-bo
(*Key Laboratory of Microelectronics Devices & Integrated Technology, Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100029, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: liubangwu@ime.ac.cn*

Abstract: The SiO_2 film has been successfully synthesized by liquid phase deposition (LPD) method. The microstructure and passivation performance of the SiO_2 film have been investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and microwave photoconductive decay (μ-PCD). The results show that the deposited SiO_2 film contains a little amount of F element and it is very smooth and dense. The reflectance and surface recombination velocity reduced to 10.88% and 2 830 cm/s, respectively.

Key words: liquid phase deposition; SiO_2 film; passivation

1 引 言

晶体硅太阳能电池目前是居主导地位的光伏器件，在生产和应用总量中占首位，并将向效率更高、成本更低的方向发展。晶体硅材料表面的质量对太阳能电池的转化效率起着至关重要的作用，这是因为晶硅材料的表面缺陷密度很高，存在大量的悬挂键、杂质和断键等，成为载流子的复合中心，导致硅片表面的少子寿命大大降低，因此需要对硅片进行表面钝化，以减少载流子复合。一般而言，通过采用热氧化（≥900 ℃）SiO_2 生长工艺可以对晶体硅表面进行有效钝化，抑制载流子在表面的复合。但是硅片中体少子寿命对高温工艺的敏感性非常高，尤其是对于多晶硅片，900 ℃

收稿日期： 2012-07-12；**修订日期：** 2012-09-12
基金项目： 国家自然科学基金(61106060)；中国科学院知识创新工程重大项目(Y2YF028001)；国家高技术研究发展计划(2012AA052401)资助项目
作者简介： 刘邦武(1979－)，男，山东巨野人，主要从事新能源材料与器件的研究。
E-mail：liubangwu@ime.ac.cn，Tel：(010)82995758

以上的热氧化工艺通常可导致体少子寿命的明显衰退。因此，对于高效的工业化硅太阳能电池技术而言，迫切需要一种新的低温表面钝化方法的出现。等离子体增强化学气相沉积（PECVD）生长 SiN_x 薄膜，具有低温、低成本等优点，因此 SiN_x 钝化成为晶硅电池表面的主要钝化工艺，但是 SiN_x/Si 界面晶格失配严重，其钝化性能不如 SiO_2/Si。液相沉积具有沉积温度低（30 ~ 50 ℃）、选择性生长、沉积速率快、无需真空环境、设备简单、薄膜质量好等优点[1-3]。本文利用液相沉积方法，在硅片表面生长二氧化硅薄膜对其进行钝化，研究薄膜微观组织结构和钝化性能。

2　实　　验

实验所用衬底面积为 125 cm × 125 cm、厚度为（200 ± 10）μm、电阻率为 1 ~ 3 Ω · cm 的 p 型单晶硅片。硅片表面预处理：将硅片在 4% HF 溶液中浸泡 5 min，然后去离子水中浸泡 1 h，硅表面状态为 Si—OH。配制溶液：量取适量的分析纯氟硅酸（H_2SiF_6）溶液，其浓度为 30% ~ 34%，然后加入高纯硅酸（H_4SiO_4）粉末（> 99.99%）至溶液饱和，判断溶液饱和的标志是往里加入过氧化氢时，溶液会显示橙黄色。将上述溶液磁力搅拌 20 min，溶液温度调节为 40 ℃，把预处理好的硅片放入溶液中进行液相沉积二氧化硅薄膜。利用场发射扫描电镜（JEOL JSM-7001F）对薄膜的微观形貌进行观察；采用德国 BRUKER 公司的 Vertex 70V 型傅立叶红外光谱仪（FTIR）测定 SiO_2 薄膜的官能团结构；利用 Thermo Scientific 公司的 ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪对薄膜的成分进行分析，激发源为单色化 Al Kα X 射线，功率为 150 W，分析时的基础真空度约为 6.5×10^{-8} Pa，结合能用烷基碳或污染碳的 C1s 峰（284.8 eV）校正。少数载流子寿命由微波光电导衰减（μ-PCD）测试，利用 Semilab 公司生产的 WT-2000 型 μ-PCD 仪对样品进行少子寿命测量，测量时采用波长为 904 nm、脉冲宽度为 200 ns 的激光激发光生载流子，每个脉冲产生的载流子数为 120×10^{11}。

3　结果与讨论

3.1　薄膜的微观组织

沉积后薄膜的微观形貌如图 1 所示，可以看到液相沉积获得的二氧化硅薄膜比较致密平整，均匀地覆盖在硅表面。300 ℃温度下快速热退火 5 min 后薄膜的表面形貌见图 1（c），经过退火处理后二氧化硅薄膜表面变得更平整、更致密。

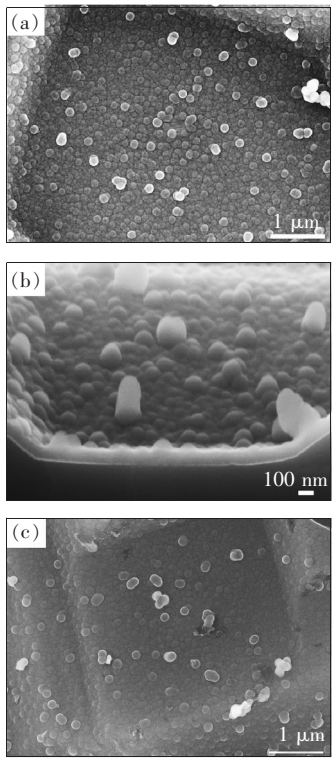

图 1　液相沉积 SiO_2 薄膜的扫描电镜照片。（a）沉积态薄膜表面；（b）沉积态薄膜界面；（c）退火态薄膜表面。

Fig. 1　The microstructure of the SiO_2 film prepared by liquid phase deposition, (a) as-deposited (top view), (b) as-deposited (side view), and (c) annealed.

3.2　薄膜的成分结构

图 2 为液相沉积 SiO_2 薄膜的光电子能谱谱图，可以看到液相沉积生长的薄膜中主要含有 Si、

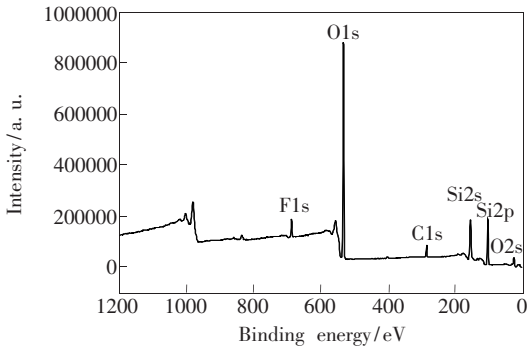

图 2　液相沉积 SiO_2 薄膜的光电子能谱全谱

Fig. 2　XPS spectrum of the SiO_2 film prepared by liquid phase deposition

O、F 和 C 元素,其中 C 元素为校正元素。图 3 为 Si2p 和 O1s 的高分辨光电子能谱,Si2p 的峰位于 103.6 eV 结合能处,从 99 eV(Si)到 103.6 eV(SiO_2)之间没有其它的峰位出现,说明 Si 元素是以 SiO_2 的形式存在于薄膜之中,并且峰形单一平滑,表明利用液相沉积法能在 Si 基底上制备质量良好的 SiO_2 薄膜;O1s 的峰位于 533.04 eV 结合能处,并且峰的形状非常对称,说明形成的氧化物薄膜具有非常高的化学纯度。

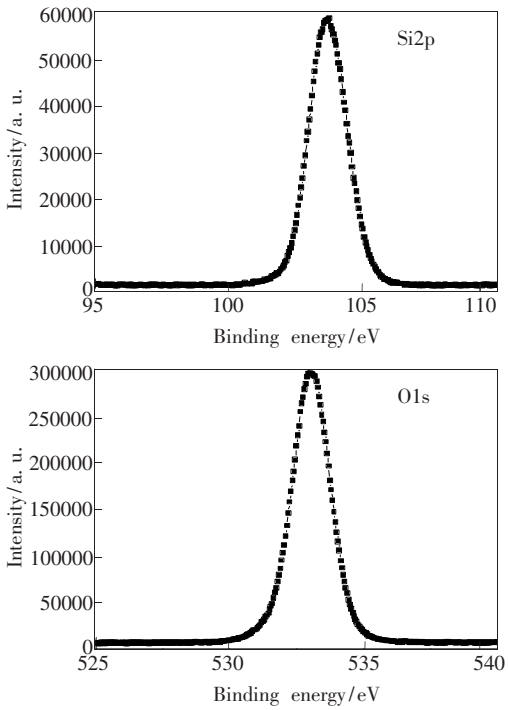

图 3 Si2p 和 O1s 的光电子能谱

Fig. 3 XPS spectra of Si2p and O1s

图 4 为液相沉积 SiO_2 薄膜的红外吸收光谱。1 103,815,463 cm^{-1} 等处的峰值分别代表 Si—O—Si 的非对称振动吸收峰、对称振动吸收峰、摇

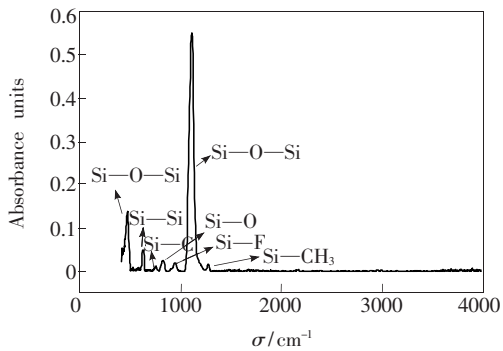

图 4 液相沉积 SiO_2 薄膜的红外吸收光谱

Fig. 4 The infrared absorption spectrum of the SiO_2 film prepared by liquid phase deposition

摆振动吸收峰,而且如此强的振动吸收峰说明所生成的 SiO_2 网络排布规则,具有很好的化学稳定性[2]。位于 938 cm^{-1} 处的 Si—F 振动吸收峰来源于在薄膜生长过程溶液中的部分 F 离子以 Si—F—Si 的形式停留在薄膜中。对于 622,746,1 270 cm^{-1} 所对应的 Si—Si、Si—C、Si—CH_3 均来源于硅衬底。另外值得注意的是在 3 330 ~ 3 750 cm^{-1} 处并没有观察到有些文献中所报道的 OH 振动吸收峰[3],说明液相沉积生长的薄膜中不含水分子,薄膜生长有序,质量较好。

3.3 薄膜的性能研究

图 5 是多晶硅制绒和液相沉积二氧化硅薄膜后的反射光谱,可以看到,在可见光波段,液相沉积二氧化硅薄膜后的硅片的反射率大大降低。液相沉积二氧化硅的减反射效果可用加权平均反射率 R_a 表示:

$$R_a = \frac{\int_{300}^{1100} R(\lambda)N(\lambda)\,d\lambda}{\int_{300}^{1100} N(\lambda)\,d\lambda}, \tag{1}$$

其中 $R(\lambda)$ 为整体的反射率,$N(\lambda)$ 为标准太阳光谱 AM1.5G、1 000 W/cm^2、25° C 入射光子通量[4-6]。经过计算得到,300 ~ 1 100 nm 波段范围内,液相沉积二氧化硅薄膜后的加权平均反射率分别为 10.88%,远低于酸制绒硅片的 28.87%。

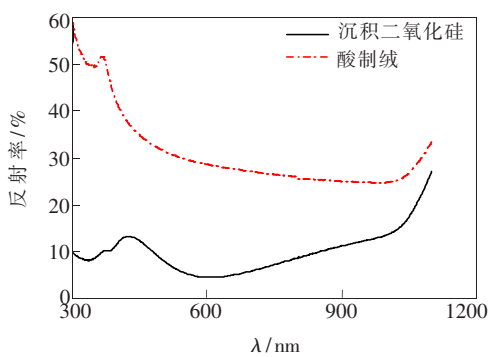

图 5 多晶硅制绒和液相沉积二氧化硅薄膜后的反射光谱

Fig. 5 The reflectance of the textured silicon before and after liquid phase deposition of the SiO_2 film

WT2000 测试的少子寿命是硅片的有效少子寿命,衡量的是体少子复合和表面少子复合速度的综合值。为了提取出表面少子复合信息,可以通过如下公式进行计算[7-8]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2S_{eff}}{W}, \tag{2}$$

其中 τ_{eff} 代表有效少子寿命，τ_{bulk} 代表体少子寿命，S_{eff} 是表面少子复合速度，W 是硅片厚度。为了更直接反映二氧化硅的表面钝化效果，我们将通过此公式把有效少子寿命换算成表面复合速度进行表征。

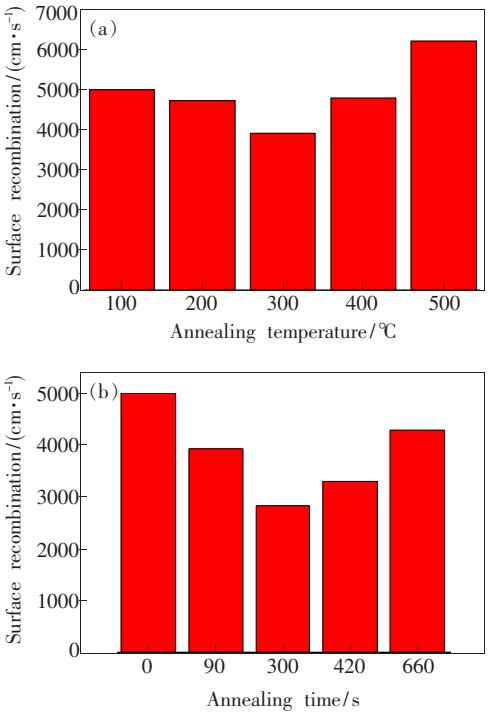

图 6　退火温度与时间对表面复合速率的影响

Fig. 6　The surface recombination velocity varying with the annealing temperature and time

退火温度与退火时间对液相沉积 SiO_2 薄膜钝化性能的影响见图 6。随退火温度的升高，表面复合速度下降，薄膜钝化效果变好；高于 300 ℃，继续升高退火温度反而使钝化特性变差。退火温度为 300 ℃时，随着退火时间的增加，表面复合速度先下降，至退火时间为 300 s 时达到最低，随后随着退火时间的增加，表面复合速度又呈增加趋势。与未沉积薄膜的硅片相比，表面复合速度由 6 923 cm/s 降低至 2 830 cm/s。

4　结　　论

利用液相沉积方法成功在硅基底上制备了二氧化硅薄膜，薄膜致密平整，均匀覆盖在硅片表面，成分中含有少量的 F 元素。液相沉积二氧化硅薄膜后，硅在 300 ~ 1 100 nm 波段范围内的反射率由 28.87% 降低至 10.88%。研究了退火温度和退火时间对液相沉积二氧化硅薄膜钝化性能的影响，300 ℃退火 660 s，表面复合速度从 6 923 cm/s 降低至 2 830 cm/s。

参　考　文　献：

[1] Houng M P, Wang Y H, Huang C J, *et al*. Quality optimization of liquid phase deposition SiO_2 films on gallium arsenide [J]. *Solid-state Electronics*, 2000, 44(11):1917-1923.

[2] Kyoung S K, Yonghan R. Silicon dioxide deposited by using liquid phase deposition at room temperature for nanometer-scale isolation technology [J]. *J. Korean Phys. Soc.*, 2007, 51(3):1191-1194.

[3] Huang C J, Houng M P, Wang Y H, *et al*. Improve formation of silicon dioxide films in liquid phase deposition [J]. *J. Vac. Sci. and Technol.* A, 1998, 16(4):2646-2652.

[4] Liu C B, Wang Z G. Effects of swift heavy ion irradiations on the photoluminescent properties of amorphous SiO_2 thin films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(6):608-611 (in Chinese).

[5] Li Q Y, Wei C P, Sun X F. Preparation and optical properties of Ag: ZnO/SiO_2 thin composite films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(2):230-234 (in Chinese).

[6] 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]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1995, 37(1):13-24.

[7] Kerr M J, Cuevas A. Very low bulk and surface recombination in oxidized silicon wafers [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2002, 17(1):35-38.

[8] Li Q Y, Wei C P, Sun X F. Preparation and optical properties of Ag: ZnO/SiO_2 thin composite films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(2):230-234 (in Chinese).