



多晶矽製絨技術的介紹

Polysilicon Etching Technology Introduction

呂信緯 H. W. Lu¹、陳建勳 C. H. Chen²

工研院綠能所(GEL/ITRI) ¹副研究員、²資深研究員

在太陽能市場中，矽晶太陽電池擁有超過九成的市占率，其中又有將近64%為多晶矽太陽電池。因此如何提升多晶矽太陽電池的效率並且降低成本，一直是廠商們努力的重點。隨著新型切割技術的開發，新的製絨製程也開始受到關注，本文介紹目前多晶矽製程常用的酸蝕刻技術，以及新開發的金屬輔助蝕刻與乾蝕刻的技術原理與發展進度，並且分析各技術目前的優缺點及對產業的影響。

Silicon solar cells are the main stream products in the photovoltaic (PV) market. Meanwhile, more than 60% of silicon solar cells are made of multi-crystalline (mc) silicon. It has been a crucial issue for all PV companies that how to increase an efficiency of a mc silicon solar cell and lower its cost. Nowadays, people have focused on the development of the texturization for the mc silicon due to a new wafering process. There are three texturization technologies are introduced in this article. Analysis as well as influences on PV industry are discussed.

關鍵詞/Key Words

多晶矽太陽電池(Multi-crystalline Solar Cell)、酸蝕刻製程(HNA Etching)、金屬輔助蝕刻製程(Metal-assisted Chemical Etching)、乾蝕刻(Dry Etching)

前言

世界各國在加速發展經濟的情況下，大量的消耗傳統石化能源，如石油、煤礦、天然氣等，導致傳統石化能源的價格節節攀升，隨之而來的溫室效應造成極端氣候等環境問題也日益嚴重。為此，世界各國開始重視綠色能源的開發，包含太陽能、地熱、潮汐能、風力、生質能等可循環利用之能源，而其中又以太陽能因不需特定地理條件及製作成本、便利性及安全性

的優勢，成為綠色能源開發的重點之一。

根據Solar Power Europe(SPE) 2016/06「Global Market Outlook 2016-2020」統計(圖一)，2015年全球太陽能裝置容量需求已超過50 GW，SPE預測，在政策驅動下，2020年全球需求可望成長至120.2 GW，保守估計亦至少有62.6 GW的需求，全球太陽能市場在往後幾年還有很大的成長空間。

而在2015年全球太陽能市場中，矽晶太陽電池擁有超過九成的市占率，是現今太陽能市場產品的主流。而矽晶太陽電池

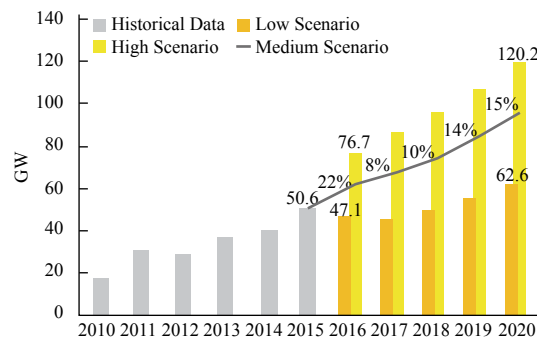


又可分為單晶矽(Mono-Si)太陽電池與多晶矽(Mc-Si)太陽電池兩大類。其中多晶矽晶片因為製作成本較低(每片價格約比單晶矽售價低10%)，是目前矽晶太陽電池的主流。根據ITRPV在2016年的報告指出，多晶矽晶片在整體矽晶太陽電池的市占率高達64%(圖二)。

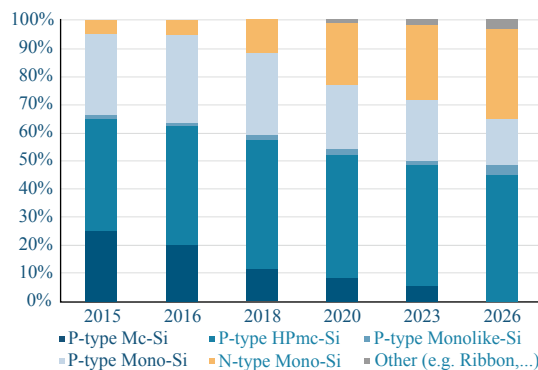
但隨著太陽電池市場的擴大，導致市場價格在激烈競爭下產生大幅的下滑，以

圖三為例，多晶矽太陽電池模組在2010年7月每瓦的價格為1.75美元，但到了2015年7月已經降為每瓦0.6美元。這樣的價格跌幅，使得各家廠商必須努力降低製造成本，以期有更好的獲利。

分析矽晶太陽電池模組的生產成本(圖四)，矽原料及晶片製程占了電池成本的60%，就算延伸至模組亦占了40%成本，

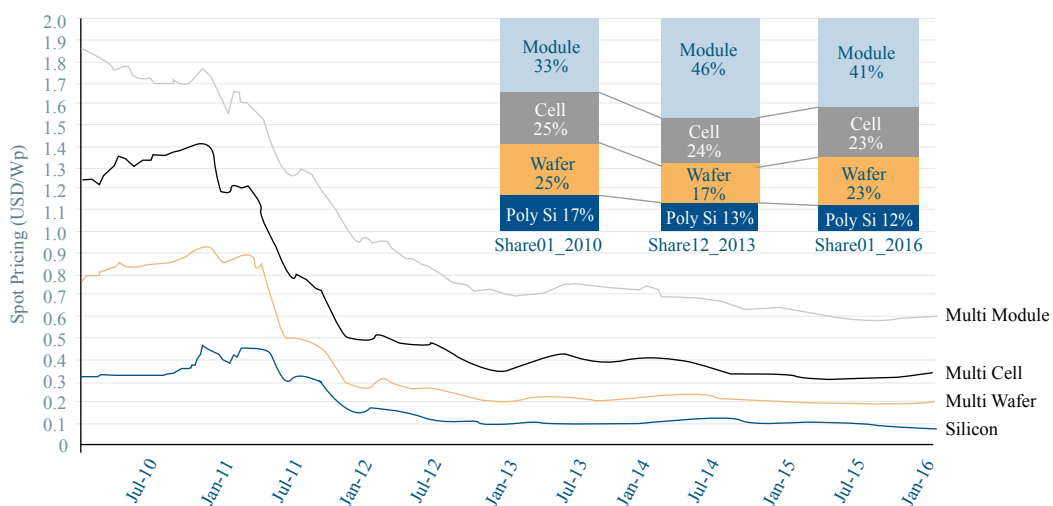


▲圖一 SPE預測2016年至2020年全球裝置容量趨勢⁽¹⁾



資料來源：ITRPV 2016

▲圖二 ITRPV預期矽晶太陽電池之不同材料分類市占率趨勢⁽²⁾



資料來源：ITRPV 2016

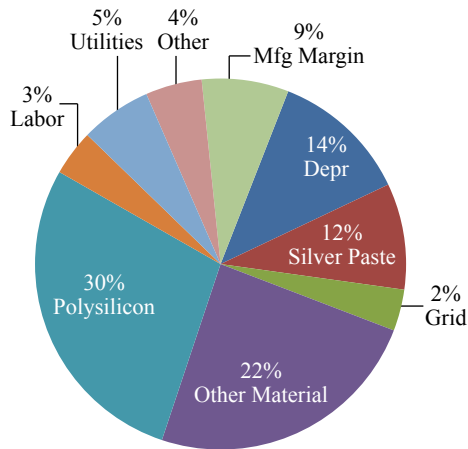
▲圖三 多晶矽太陽電池價格變化走勢⁽³⁾



▼表一 鑽石線切割與傳統線切割的產能比較⁽⁵⁾

Feature	Slurry	Diamond Wire
Maximum Feed Rate	0.8 mm/min	2.0~3 mm/min*
Cutting Time - 300 mm Ingot Height	6.4 Hours (400 minutes)	2.83 Hours (170 minutes)
Capacity - G5 Ingot, 156 × 156, 25 Bricks/Ingot	3.3 Cuts/Day ; 92 Bricks/Day	8.3 Cuts/Day ; 207 Bricks/Day
Capacity - G6 Ingot, 156 × 156, 36 Bricks/Ingot	—	8.3 Cuts/Day ; 299 Bricks/Day
Heat Induction	40~60°C	< 20°C

* Dependent on Ingot Quality and Machine



▲圖四 矽晶太陽電池成本⁽⁴⁾

因此，降低矽材使用量以及晶片的製程成本，是各家廠商的重要目標。

在降低矽材使用量的前提下，晶片生產商開始逐漸以鑽石線切割技術(Diamond Wire Saw; DWS)取代傳統的線切割技術(SiC Slurry Process; SP)，如此的轉變原因主要在於切割速度、設備成本降低以及原料使用率的改善，其中的差異我們可以參考由 Meyer Buger所製作的比較(表一)。

鑽石線切割技術在製程速度上與傳統線切割有著兩倍以上的差距，而且由於切割方式的改變，鑽石線切割無需使用冷卻

劑與潤滑劑，在後端部分又可節省廢液的處理與冷卻設備的成本，可以使得晶片生產成本降低約25%。

另外一個重要的關鍵是晶片製程方法，主要包含了晶片的清洗與製絨製程，其中晶片製絨為太陽電池前段製程中的重要步驟。矽晶片表面的處理除了可以消除晶片在切削及研磨過程中所造成的缺陷，以提高晶片的品質外，還可以藉由製絨手法的控制，降低表面的反射率，好的表面製絨可以使入射光在晶片表面進行多次的反射與折射，使光有更多的機會進入到矽晶體，讓更多的太陽光進入矽晶體以提高太陽電池之效率。現在市面上常見的製絨製程分為兩大類，分別是溼式蝕刻與乾式蝕刻，由於前述矽晶片切割技術的改進，使得固有的多晶矽製絨技術出現了瓶頸，傳統酸蝕刻製程無法有效處理鑽石線切割多晶矽片，使得晶片生產廠商無法全面投入到成本更低的新技術，因此各家廠商開始尋求新的多晶矽製絨技術，以突破現在的困境。本文就此現況，分別介紹傳統製程與新興製程的原理與優缺點分析。

多晶矽製絨手法，主要分為兩大類，分別是溼式蝕刻與乾式蝕刻，而在溼式蝕刻

技術上，又分類為傳統酸蝕刻製程(Hydro-fluoric Acid, Nitric Acid, Acetic Acid Etching; HNA Etching)與現在倍受矚目的金屬輔助蝕刻製程(Metal-Assisted Chemical Etching)。

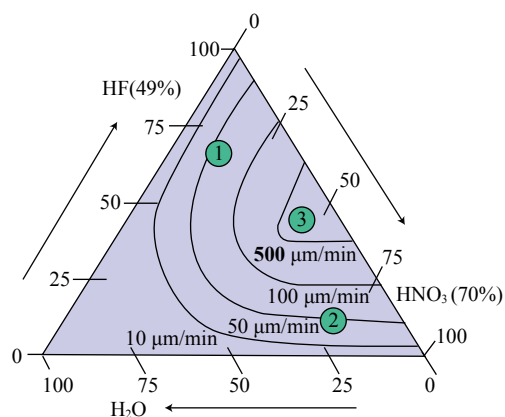
溼式蝕刻技術

1. 酸蝕刻技術

酸蝕刻製程(HNA Etching)是多晶矽製絨技術中最常見的製程，使用氫氟酸、硝酸與水或醋酸的混合液為蝕刻液，其化學反應式為：



利用硝酸與矽晶片表面進行氧化反應，將表面氧化為二氧化矽後，再經由氫氟酸與二氧化矽反應生成液態的六氟矽酸，藉此進行蝕刻以移除矽晶片表面的缺陷和表面製絨，藉由控制氫氟酸與硝酸的濃度，可以控制蝕刻速率，其中硝酸的濃度會影響矽晶片表面的氧化速度；而氫氟酸的濃度則會影響蝕刻二氧化矽的速度，兩者的比例與蝕刻速率關係可參考圖五。

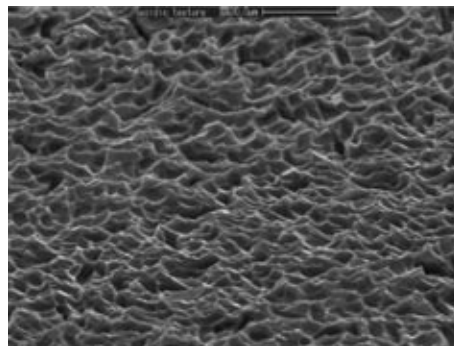


▲圖五 氫氟酸、硝酸與水的比例和蝕刻速率的變化關係⁽⁶⁾

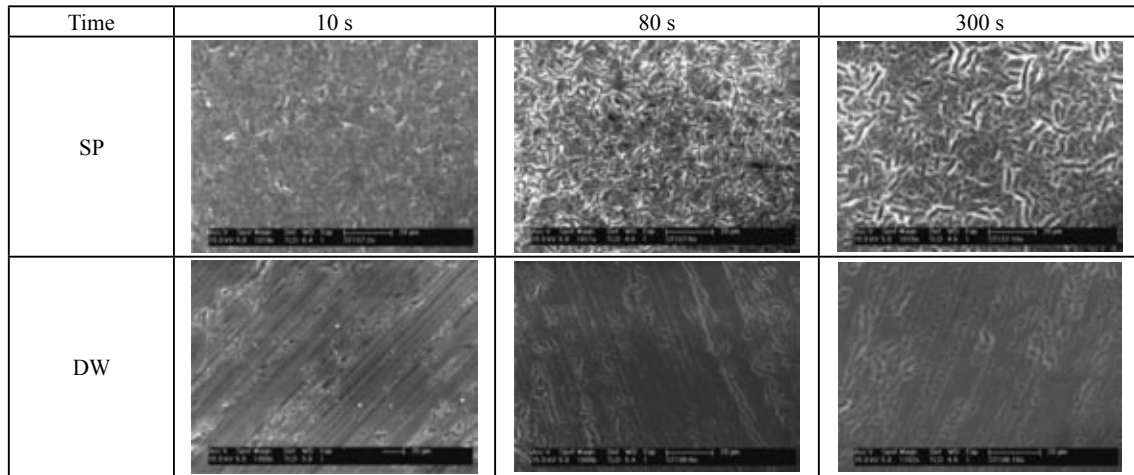
蝕刻的速率最高可達500微米/分鐘，由於蝕刻速率快的因素，酸蝕刻製程製絨所需時間非常短，一般酸蝕刻製絨時間約3~4分鐘即可完成，表面形貌如圖六所示。傳統酸蝕刻製程有時會添加少量醋酸，除了可以增加矽晶片表面與蝕刻液的接觸外，還可以抑制硝酸的解離，以提高硝酸的氧化性來增加蝕刻的速率。

傳統酸蝕刻製程的優點在於製程快速，成本低廉；而一直存在的缺點則有硝酸造成的氮氧化物(NO_x)汙染，以及混酸反應導致溫度容易升高的危險性和蝕刻速率不易掌控等，但最大的問題是無法應用在鑽石線切割技術的多晶矽晶片上，主要是因為多晶矽晶片經過鑽石線切割之後的表面，形成很深的切削線痕及零星散布的小凹痕。相對的，傳統線切割的多晶片表面，則是均勻散布這些凹痕。在酸蝕刻的製絨過程中，這些凹痕有助於形成太陽電池多晶片所需要的表面結構，也因此，較為平整的鑽石線切割多晶片反而不利於結構化處理表面，若以傳統酸蝕刻製程處理，其表面會如圖七所示，在鑽石線切割多晶片上無法進行蝕刻處理。

因為這個問題，導致廠商必須開始尋



▲圖六 傳統酸蝕刻製絨表面⁽⁷⁾



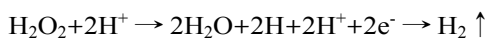
▲圖七 HF/HNO₃酸蝕刻製程於傳統線切割與鑽石線切割矽晶片⁽⁸⁾

找解決方案，而現在最普遍的解決方案則為金屬輔助蝕刻製程與乾蝕刻製程。

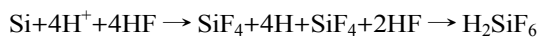
2. 金屬輔助蝕刻製程

金屬輔助蝕刻製程(Metal-Assisted Chemical Etching) (圖八)，與傳統酸蝕刻不同點在於使用雙氧水取代硝酸作為蝕刻液，藉由金屬觸媒的輔助與矽基板進行電子交換，其中金屬作為陰極反應區，而矽基板則作為陽極反應區，其化學反應式如下。

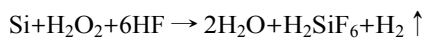
陰極：



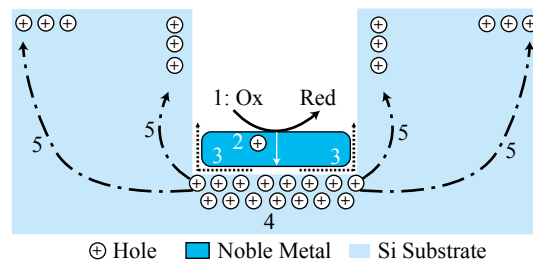
陽極：



總反應：



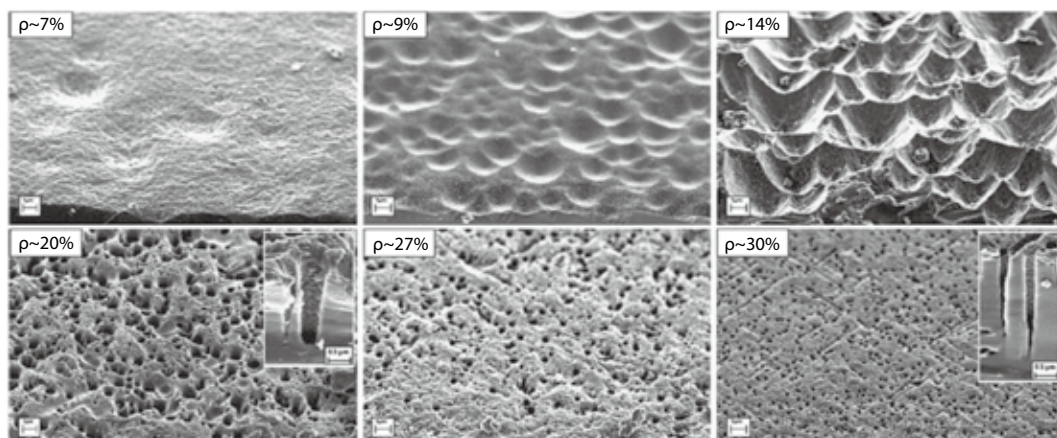
藉由陰極反應所產生的氫氣，可以提高氫氟酸對矽基板的蝕刻速率，且反應過程中，矽基板與金屬接觸面會發生氧化反應，生成二氧化矽，與氫氟酸反應後生成



▲圖八 金屬輔助蝕刻⁽⁹⁾

液態的矽氟化合物，更提高氫氟酸對矽基板的蝕刻速度，只要表層金屬顆粒均勻塗佈，便可以達到均勻且快速的蝕刻效果。

一般塗佈金屬的方式大多使用化學還原法，常用的金屬為銀或銅的硝酸鹽類，將矽晶片浸泡於硝酸銀或硝酸銅溶液中，並於溶液中添加氫氟酸與雙氧水，此時金屬離子會與雙氧水進行氧化還原反應，並還原於矽晶片表面。而氫氟酸則扮演了促進還原的催化角色，根據不同種類金屬，反應溫度也有所不同，例如硝酸銀可以在室溫下反應，但硝酸銅則需加熱至攝



▲圖九 氫氟酸與雙氧水不同比例下之蝕刻矽晶片表面⁽¹⁰⁾

氏50~55°C方會產生還原反應。

在此技術中，氫氟酸與雙氧水的比例是影響表面製絨的關鍵，如圖九所示。

圖中的 ρ 表示氫氟酸濃度：氫氟酸+雙氧水的濃度比例，當氫氟酸濃度越高，表面蝕刻速度越快，會導致表面產生許多小且深的孔洞，使得奈米金屬在內部難以去除，使後續製程容易出現金屬汙染，因此適當的濃度控制是本技術的關鍵之一。

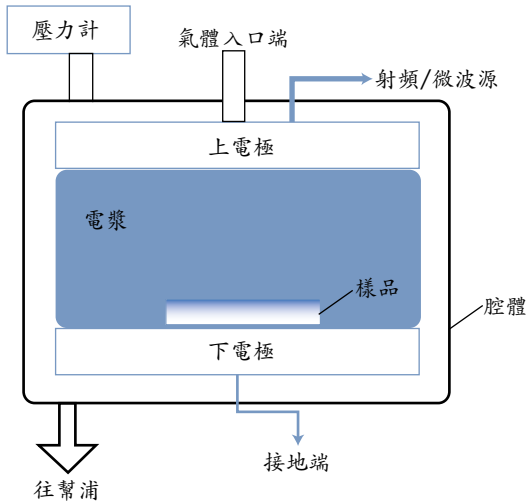
在優缺點方面，由於沒有使用硝酸的緣故，使得傳統酸蝕刻所造成的氮氧化物(NO_x)汙染問題得以解決，而且製程溫度易於控制，無需使用冰水機降溫，無論線切割或鑽石線切割多晶矽片均可蝕刻，且可藉由蝕刻液的比例調整，製作表面反射率極低的黑面電池製絨。但金屬鹽類添加物的製程穩定性、金屬粒子對後續製程的汙染以及添加金屬粒子的成本等，都是金屬輔助蝕刻需面對的缺點。

乾式蝕刻技術

乾蝕刻技術(Dry Etching)多是應用於半

導體積體電路的製作，相對於溼式蝕刻技術，它能製作於更窄的線寬以及更高的深寬比元件，這是因為溼蝕刻本質而言是屬於等向性蝕刻技術，不但會縱向蝕刻，也會在橫向蝕刻，形成所謂的底切現象(Under Cut)，造成線寬變大。乾式蝕刻最大的優點就是非等向性蝕刻，此特點在高解析度的轉移遮罩圖案上，有相當卓越的表現。

在乾蝕刻過程中，試片是處在電漿環境中，如圖十所示。電漿是一種有別於三相(固態、液態、氣態)的一種狀態，有人將它稱為第四態。它是由離子、電子、自由基(Free Radical)、中性分子的部分或完全游離子氣體所組成。在足夠大的電場加至氣體上時(電壓大於崩潰電壓)，氣體完全崩潰而游離形成電漿。電漿蝕刻製程主要由下列三個步驟組成：①產生(Generation)，蝕刻氣體經由高電壓與真空過程分解產生上述各種蝕刻劑；②移動與吸附(Transportation/Adsorption)，蝕刻劑藉由移動穿過邊界層而達到並吸附於試片表面，由於整個反應過程很快，因此電漿蝕刻過程的速率是由這



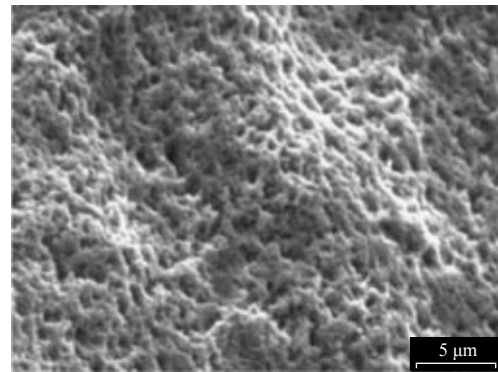
▲圖十 乾式蝕刻系統示意圖

個步驟所決定的；③反應與脫附(Reaction/Desorption)，蝕刻劑在表面經由物理性撞擊或化學性反應形成易揮發的化合物，而被真空系統所帶出。此步驟是過程中最關鍵的過程，因為物理性撞擊，只有單純的牽涉到蝕刻劑與試片表面的動量轉移，其實就是一般大家熟知的濺射反應(Sputtering)，對蝕刻速率貢獻很小；化學性反應才可使蝕刻速率實質上的增加。也因此，適當的選擇一種或多種氣體進行乾式蝕刻反應，可調配組成理想的蝕刻速率、選擇性或兩者兼具，這在超大型積體電路的製作過程是十分常見的，表二列出在乾蝕刻上常用的氣體。

矽晶片太陽能電池製作中，製絨過程一直是以溼式蝕刻的方法來進行處理。將乾式蝕刻的方法應用在矽晶片的處理，則是在2000年才開始出現相關議題，主要是以黑面電池為主。此法可以製作出反射率極低的表面結構(圖十一)，希望能藉由這種表面結構，進一步增加光吸收的能力，

▼表二 常見的被蝕刻材料及其對應的蝕刻氣體

材料	蝕刻氣體
Si	SF ₆ , CF ₄ , Cl ₂ , XeF ₂ /Ar
SiO ₂	CF ₄ /H ₂ , CF ₄ /O ₂
Si _x N _y	CF ₄ /O ₂ , CF ₄ /H ₂
GaAs	SiCl ₄ /SF ₆ (NF ₃ , CF ₄)
W	SF ₆ , NF ₃ /Cl ₂
TiW	SF ₆
Al	SiCl ₄ /Cl ₂ , HBr/Cl ₂
有機物	O ₂ /Ar



▲圖十一 以乾式蝕刻法蝕刻的矽晶片表面結果，其表面形貌可藉由製程參數與通入的蝕刻氣體所控制；同時，對於不同的晶面，同樣的蝕刻參數也會有不同的蝕刻形貌⁽¹¹⁾

來達到增加短路電流，提升效率的目的。但是，矽晶片在電漿環境中，不斷遭到離子撞擊而產生許多微缺陷，使得此結構因為乾蝕刻製程所造成的表面缺陷過多，進而造成電子與電洞在此容易被捕捉復合，使得開路電壓下降，所造成的損失，遠遠不是短路電流的增益所能彌補。關於這個缺點，遲遲無法提出有效的解決辦法。近年來，因為製程持續改善，加上表面鈍化技術提升，最重要的是，乾蝕刻技術的導入，可以有效解決鑽石線切割的多晶矽晶



片不易表面製絨的問題。

在乾蝕刻製程的優缺點方面，包含了無廢液處理問題、廠務端管路成本較低、製程較溼式穩定與安全、可使用在各種矽晶片上、均勻性佳等優點，缺點則主要在設備價格較溼式昂貴，製程生產速度等。

結 論

綜觀目前太陽能市場的走向，降低成本並且提高效率是各家廠商們必須努力的方向，各家廠商勢必會尋求更好更有效率的技術。因此，晶片切割技術由線切割轉變為鑽石線切割是必然的趨勢，但在市占率最高的多晶矽太陽電池製程上又必須仰賴著製絨技術的改善，若國內廠商能成功替換為鑽石線切割系統，每片晶片成本保守估計可以降低0.01~0.02美元，對台灣每年約4 GW的產能來看，可以增加約4,700萬美元（約14.1億台幣）的產值，所以多晶矽製絨技術的開發是近幾年整體太陽能產業的關鍵。

以本文所介紹的兩種新技術來看，乾蝕刻現在是居於領先地位的，由於使用乾蝕刻進行製絨處理的電池效率，可以較傳統製程再往上提升0.2~0.6%，且有更好的弱光表現以及無PID效應等優點。目前已有廠商宣稱利用乾蝕刻技術所製作之多晶矽太陽電池，於60片的模組發電瓦數已可達到275瓦，較傳統模組高出5瓦，具有相當大的競爭優勢，這使得很多太陽電池晶片廠商，對此技術充滿高度興趣，但面臨的主要問題在於設備過於昂貴。相較之下，金屬輔助蝕刻技術並無太多詳細的量產研發數據，但若能達到與乾蝕刻相近的成果，使效率可以較傳統製程提高0.3%以上，憑

藉金屬輔助蝕刻技術在設備上與傳統酸蝕刻共通區域相似的優勢，在設備轉換上相對付出的成本會低於乾蝕刻設備許多，可以大幅降低製程轉換的成本，再加上開發黑面製絨技術的潛力，使各家廠商對此技術有莫大的期待。☒

誌 謝

本研究工作承蒙經濟部能源局資助，謹此致謝。

參考文獻

1. SPE「Global Market Outlook 2016-2020」<http://www.solarpowereurope.org/insights/new-global-market-outlook-2016/>
2. ITRPV Rodamap 2016: <http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/2016/>
3. ITRPV Rodamap 2016: <http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/2016/>
4. Photon International: <http://www.photon.info/en/photon-international-solar-power-magazine>
5. meyer burger: http://www.meyerburger.com/fileadmin/user_upload/diamondwiretech.com/factsheets/DW_PV_1204LD_Fctsht_01.pdf
6. <https://www.ee.washington.edu/research/microtech/cam/PROCESSES/PDF%20FILES/WetEtching.pdf>
7. D. Macdonald, A. Cuevas, M. Kerr, C. Samundsett, D. Ruby1, S. Winderbaum2 and A. Leo, Texturing Industrial Multicrystalline Silicon Solar Cells, ISES 2001 Solar World Congress
8. B. Meinel, T. Koschwitz, J. Acker; "Textural development of SiC and diamond wire sawed scsilicon wafer", Energy Procedia 27 (2012) 330-336
9. Zhipeng Huang, Nadine Geyer, Peter Werner, Johannes de Boor, and Ulrich Gösele, "Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review" Adv. Mater. 2011, 23, 285-308
10. C. Chartier, S. Bastide, C. Levy-Clement, Electrochimica Acta 2008, 53, 5509 .
11. H. F. W. Dekkers, G. Agostinelli, D. Dehertoghe, G. Beaucarne,, "Improved Performance Of mc-Si Solar Cells By Isotropic Plasma Texturing", presented at Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, 2004.