

Б. П. ПОЛОЗОВ, к. ф.-м. н. О. А. ФЕДОРОВИЧ, В. Н. ГОЛОТЮК,
А. А. МАРИНЕНКО, Д. В. ЛУКОМСКИЙ

Украина, г. Киев, Институт ядерных исследований, ОАО «Квазар»
E-mail: boris@kinr.kiev.ua, interdep@kinr.kiev.ua

Дата поступления в редакцию
23.11 2005 г.

Оппонент к. т. н. С. И. КРУКОВСКИЙ
(НПП «Карат», г. Львов)

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Предлагаемый комбинированный способ структурирования поверхности пластин фотоэлектрических преобразователей позволяет повысить эффективность фотопреобразования, КПД и величину тока короткого замыкания.

В настоящее время весьма актуальным становится поиск альтернативных источников энергии. Одним из наиболее перспективных источников является энергия солнечного излучения, которая может быть легко преобразована непосредственно в электрическую. Этот источник энергии практически неисчерпаем, а себестоимость произведенной таким способом электроэнергии в ближайшие годы сравнится с себестоимостью электроэнергии, полученной от традиционных источников [1]. В связи с этим разработке и совершенствованию фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) солнечной энергии уделяется очень большое внимание.

Одной из основных характеристик ФЭП является коэффициент полезного действия, который в итоге и характеризует генерируемую мощность. В настоящее время КПД отечественных промышленных образцов составляет около 12%. Проблема увеличения КПД остается одной из наиболее актуальных при разработке новых и совершенствовании существующих конструкций ФЭП, тем более что максимальный КПД западных аналогов редко превышает 15%.

Эффективность фотопреобразования кремниевых ФЭП зависит от многих факторов, в том числе от качества используемого кремния и от электрических и оптических потерь при преобразовании энергии излучения.

При промышленном производстве ФЭП для снижения оптических потерь широко применяется структурирование их поверхности. Обычно структура поверхности создается при помощи спонтанного анизотропного химического травления в горячих щелочных растворах, при котором на поверхности кремниевых пластин образуется текстура из четырехгранных пирамид, направленных вершинами вверх. Это позволяет получить следующие существенные преимущества [2]:

1) снижается коэффициент оптического отражения от поверхности ФЭП;

2) поглощение фотонов происходит ближе к области пространственного заряда из-за их перпендикулярного вхождения в объем полупроводника.

Проведенные исследования показали, что серийные текстурированные в щелочных растворах пластины имеют коэффициент оптического отражения около 10% [3]. Последующее формирование микрорельефа на поверхности пирамид текстуры позволит дополнительно снизить отражение от поверхности ФЭП и, соответственно, увеличить их КПД и величину тока короткого замыкания.

В настоящее время авторами проводятся исследования химических, электрохимических и плазмохимических методов создания такого микрорельефа. Важнейшим преимуществом плазмохимического травления (ПХТ) перед химическим является то, что ПХТ проходит неселективно к осям кристалла кремния, позволяет относительно точно управлять процессом травления и не требует больших расходов травителя. Поэтому при помощи ПХТ можно проводить дополнительное микроструктурирование пирамид текстуры.

В статье приводятся результаты исследований ФЭП, подвергнутых плазмохимической обработке после текстурирования их стандартным химическим способом.

Образцы ФЭП изготавливались по промышленной технологии на основе монокристаллических кремниевых пластин КДБ 1.0 (102,8×102,8 мм и толщиной 300 мкм). Эти пластины подвергались обработке в плазмохимическом реакторе (ПХР) [4, 5], основной особенностью которого является использование высокочастотных разрядов (13,56 МГц) в скрещенных магнитных полях, что позволяет регулировать энергию ионов и работать при энергиях химически активных ионов ниже 200 эВ.

Плазмохимическое травление образцов в плазме с низкоэнергетичными ионами позволяет получить поверхность без радиационных повреждений и избежать перераспыления на поверхность ФЭП материалов, из которых изготовлен плазмохимический реактор. Кроме этого, наличие магнитных полей дает возможность получить более высокую степень диссоциации молекул рабочего газа и ионизации атомов и, соответственно, реализовать более высокие скорости травления материалов, используемых в микроэлектронике.

Плазмохимическое травление проводилось с использованием основного рабочего газа SF₆ (элегаз) с

добавлением кислорода (до 10%). При энергии химически активных ионов фтора до 200 эВ и разрядном токе в плазме 14 А была получена скорость травления кремния до 1,5 мкм/мин. Давление смеси рабочих газов в реакторе составляло 0,05—0,10 мм рт. ст.

При травлении пластин ФЭП проводились масс-спектрометрические исследования химических процессов, происходящих в плазме. Для этого использовался времяпролетный масс-спектрометр МХ-7304, в котором имеется собственная ионизационная камера, где также может происходить диссоциация сложных молекул. Поэтому исследования проводились таким образом, чтобы при анализе масс-спектрограмм можно было различать эффекты диссоциации рабочего газа в масс-спектрометре от эффектов в плазмохимическом реакторе.

Методика исследований химически активных газов в ПХР и техника их отбора из разрядной камеры приведены в работе [6]. Согласно этой методике вначале проводились исследования остаточных газов в самом масс-спектрометре, затем записывались спектры остаточных газов в реакторе, спектры газов, образующихся при высокочастотном разряде в камере реактора без травления пластин, и наконец, спектры газов в реакторе при травлении пластин.

На масс-спектрограммах (рис. 1) приводятся результаты исследований масс-спектров при напуске в реактор смеси газа с кислородом в соотношении 10/1. Давление газа в масс-спектрометре поддерживалось одинаковым при всех исследованиях и составляло $6,5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Сам анализатор откачивался при помощи электроразрядного насоса, что позволяло удалить пары масел.

На рис. 1, а приведены масс-спектры, полученные при напуске в ПХР смеси газов $SF_6 + 10\%O_2$. Наблюдаются такие ионы радикалов как SF_5^+ , SF_4^+ , SF_3^+ , SF_2^+ , SF^+ , O_2^+ , а также ионы остаточных газов в ПХР — азота (молекулярного и атомарного), кислорода,

воды, водорода. При включении разряда в ПХР масс-спектры кардинально меняются (рис. 1, б) — наряду с отмеченными выше появляются SF_3O^+ , $SF_2O_2^+$, SF_2O^+ , SFO_2^+ , SFO^+ , SO_2^+ , SO^+ . Происходит также перераспределение амплитуд ионов радикалов. Амплитуды ионов кислородсодержащих радикалов достигают, а в некоторых случаях и превышают амплитуды пиков радикалов SF_4^+ , SF_3^+ , SF_2^+ . Добавка кислорода в небольших количествах в плазму SF_6 за счет реакций замещения освобождает атомы фтора из радикалов, увеличивая тем самым скорость травления материалов [6].

Травление в ПХР пластин кремния с общей площадью поверхности 68 см² привело к практически полному использованию радикалов, наблюдаемых ранее: на спектрограмме (рис. 1, в) наблюдаются в основном только продукты реакции фтора с кремнием SiF_4^+ , SiF_3^+ , SiF_2^+ . Присутствуют также продукты взаимодействия кислорода с серой в разряде SO_2^+ , SO^+ . Пик атомарной серы совпадает с пиком кислорода O_2^+ , поэтому различить их нельзя. Наблюдается также пик HF^+ , который, вероятно, получается в результате взаимодействия водорода с SiF_4 ($2SiF_4 + H_2 \rightarrow 2SiF_3 + 2HF$) — основным летучим соединением при травлении кремния, пик которого на спектрограмме имеет очень маленькую амплитуду.

Следует отметить, что SiF_4^+ практически не наблюдается и другими авторами [7, 8].

Было обработано более 20 пластин при различных напряжениях автосмещения (120—200 В), составах рабочего газа, температурах охлаждения и с различным временем травления. При этом скорость травления одной пластины размерами 102,8×102,8 мм изменялась от 0,3 до 1,5 мкм/мин.

Изменения структуры поверхности кремниевых пластин после их обработки в ПХР исследовались на электронном микроскопе при увеличении от 2000 до 20000 раз и угле наклона пластин 25°.

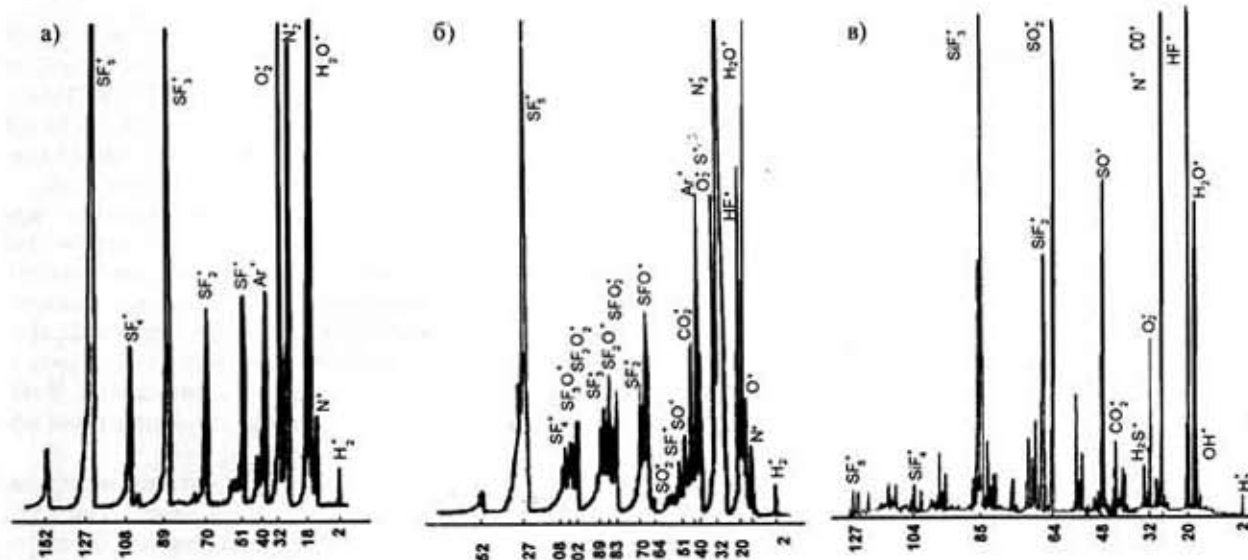


Рис. 1. Масс-спектрограммы, полученные в плазмохимическом реакторе (давление газа в ПХР $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., ток разряда 14 А, напряжение автосмещения 200 В)

а — после напуска рабочего газа $SF_6 + 10\%O_2$; б — во время разряда в реакторе; в — при травлении кремниевых пластин ФЭП

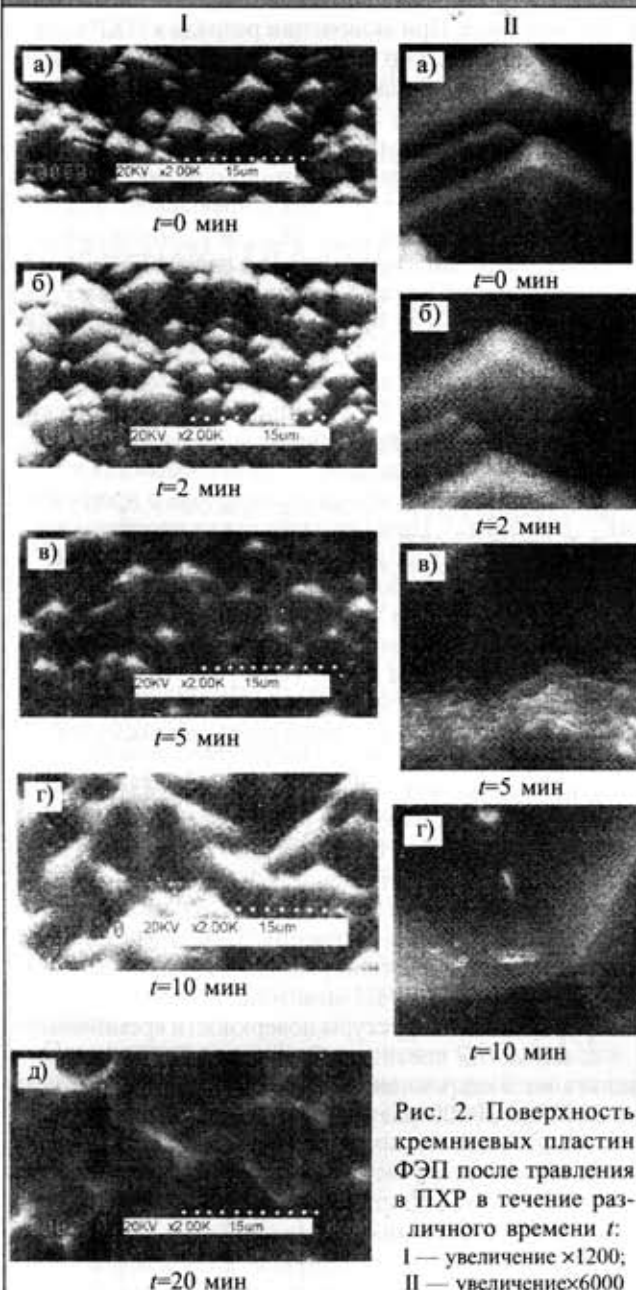


Рис. 2. Поверхность кремниевых пластин ФЭП после травления в ПХР в течение различного времени t : I — увеличение $\times 1200$; II — увеличение $\times 6000$

Наблюдения показали, что поверхность пластин при плазмохимическом травлении претерпевает существенные изменения.

На рис. 2 приведены изображения поверхности пластины, полученной стандартным химическим травлением в 50%-ном растворе KOH, до и после травления в рабочем газе $SF_6 + 10\% O_2$ с временем экспозиции от 2 до 20 мин. После двухминутной экспозиции наблюдается небольшое стравливание острых вершин структуры и появление неровностей на гранях четырехгранных пирамид, которые можно заметить только при более сильном увеличении. После пятиминутной экспозиции структура изменяется более существенно — острые вершины стравливаются, а грани становятся достаточно шероховатыми. Увеличение времени травления кремниевой пластины в ПХР до 10 мин приводит к еще большему сглаживанию вершин и к более глубокому травлению впадин между пирамидами — струк-

тура кремния сильно меняется, поверхность становится более развитой. При этом упорядоченные структуры, которые были получены при химическом травлении, практически исчезают, а грани четырехгранных пирамид из плоских становятся сильно шероховатыми.

На рис. 3 приведены изображения участка поверхности пластины ФЭП после 10-минутной обработки в ПХР, полученные при разном увеличении. Видно существенное изменение граней пирамид и появление мелкой структуры на поверхности кремния, что приводит к увеличению площади поверхности ФЭП.

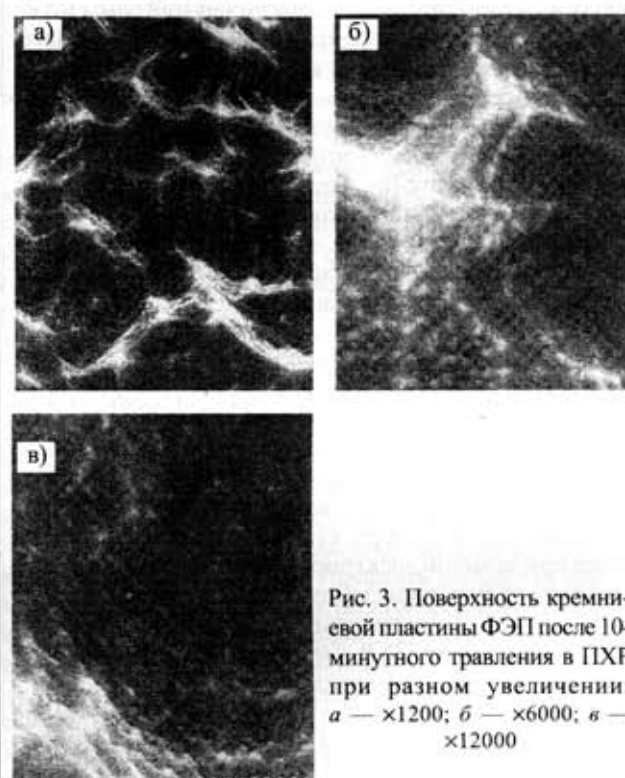


Рис. 3. Поверхность кремниевой пластины ФЭП после 10-минутного травления в ПХР при разном увеличении: а — $\times 1200$; б — $\times 6000$; в — $\times 1200$; г — $\times 12000$

При времени экспозиции 20 мин разность высот углублений и возвышений, как показали измерения на микроинтерферометре Линника МИИ-4, достигает 15—18 мкм и более. В таком случае для изучения структуры поверхности по всей глубине уже не хватает глубины резкости электронного микроскопа.

Из обработанных ПХТ пластин были изготовлены ФЭП и измерены основные параметры 15 образцов — коэффициент полезного действия (η), ток короткого замыкания ($I_{кз}$) и напряжение холостого хода ($U_{хх}$). Зависимости этих параметров от времени травления пластин в плазме показаны на рис. 4. Среднее значение тока короткого замыкания для образцов ФЭП после стандартной промышленной обработки составляет 3,25 А.

Из приведенных графиков видно, что при непродолжительном травлении (до 2 мин) $I_{кз}$ возрастает на 5,5%, а при увеличении времени экспозиции до 20 мин — уменьшается на 6,7%. Максимальные значения КПД ФЭП также приходится на короткие экспозиции, увеличиваясь с 12% до 13%. И хотя $U_{хх}$ при малых экспозициях несколько снижается, увеличение $I_{кз}$ сви-

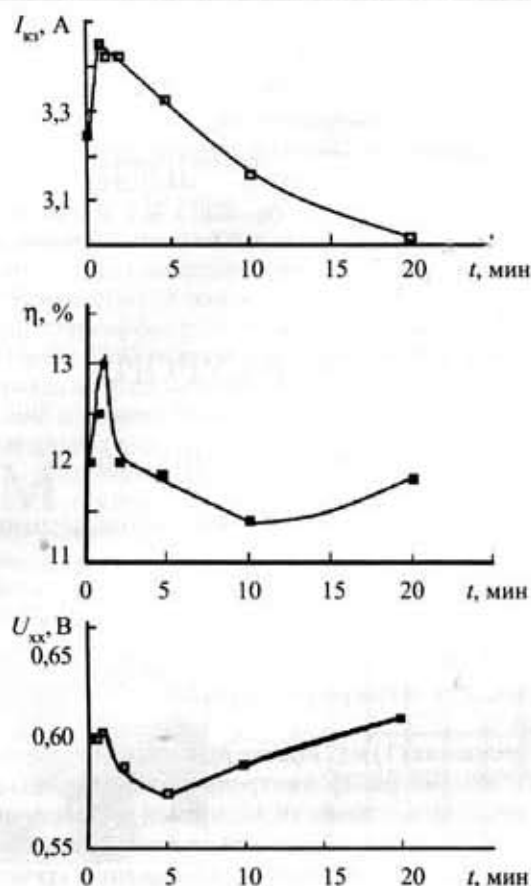


Рис. 4. Зависимости характеристик ФЭП от времени травления пластин в ПХР (ток разряда 14 А, напряжение смещения 200 В)

детельствует о наличии хорошего омического контакта серебра с кремниевой подложкой.

Ухудшение характеристик ФЭП при экспозиции в плазме более 5 мин можно объяснить тем, что при обычном, химическом, травлении глубина травления составляет 6—7 мкм и на нее рассчитана стандартная технология вжигания проводящих покрытий серебра и алюминия. Увеличение глубины впадин (до 20 мкм при обработке в плазме в течение 20 мин) приводит к невозможности создания сплошного проводящего покрытия и, соответственно, к уменьшению тока короткого замыкания и КПД, несмотря на максимально развитую поверхность ФЭП.

Таким образом, предлагаемый способ структурирования поверхности кремниевых пластин фотоэлектрических преобразователей, сочетающий обычное химическое травление с плазмохимическим, позволяет повысить эффективность фотопреобразования ФЭП, а также более гибко управлять рельефом поверхности.

Степень и характер изменений рельефа при плазмохимическом травлении зависят от многих факторов — времени обработки, разрядного тока в плазме, энергии ионов, давления и состава рабочего газа, температуры охлаждающей жидкости и др. Для получения максимальных значений основных характеристик ФЭП необходимо проводить поиск оптимальных режимов обработки.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Archer M. D., Hill R. Clean electricity from photovoltaic. — London: Imperial College Press, 2001.
2. Николаенко Ю. Е., Вакив Н. М., Круковский С. И. и др. Состояние и тенденции развития твердотельных фотопреобразователей солнечной энергии // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2001. — № 3. — С. 21—30.
3. Лисков С. В., Лукомский Д. В., Ликов О. I., Зубарев В. В. Підвищення ефективності кремнієвих фотоелектричних перетворювачів за допомогою текстурування їх поверхні // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. — Одеса. — 2004. — № 2. — С. 58—62.
4. Коновал В. М., Усталов В. В., Федорович О. А. Плазмохимический реактор с замкнутым дрейфом электронов для производства элементов с субмикронными размерами // Материалы 6-й Междунар. конф. «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии». — Севастополь. — 1996. — С. 285—287.
5. Усталов В. В., Федорович О. А., Вдовенков А. А., Левицкая С. К. Плазмохимический реактор с низкой энергией ионов для селективного травления материалов // Материалы 10-й Междунар. конф. «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии». — Севастополь. — 2000. — С. 434—435.
6. Костин Е. Г., Усталов В. В., Федорович О. А. Масс-спектрометрические исследования химически активной плазмы высокочастотных разрядов в управляемых магнитных полях // Збірн. наук. праць Інституту ядерних досліджень. — 2004. — № 2. — С. 86—95.
7. Плазменная технология в производстве СБИС / Под ред. Н. Айнспрука и Д. Брауна. — М.: Мир, 1987.
8. Данилин Б. С., Киреев В. Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. — М.: Энергоатомиздат, 1987.

НОВЫЕ КНИГИ

НОВЫЕ КНИГИ

Голубь Б. И., Котюк А. Ф., Кузин А. Ю. Основы обеспечения единства оптико-физических измерений. — М: Горячая линия — Телеком, 2005. — 151 с.

Приведены основы обеспечения единства оптико-физических измерений величин, характеризующих некогерентное и когерентное оптические излучения. Особое внимание уделено методам и средствам воспроизведения единиц и передачи их размеров в спектрометрии, фотометрии, колориметрии, спектрофотометрии, поляриметрии, а также измерениям величин, характеризующих непрерывное и импульсное лазерные излучения.

Для инженерных и научных работников в области техники оптических измерений; будет полезна студентам, обучающимся по направлениям «Стандартизация, сертификация и метрология», «Оптотехника».

