

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 структурирования 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 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 SF<sub>6</sub> (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 элегаза 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 см<sup>2</sup> 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°.

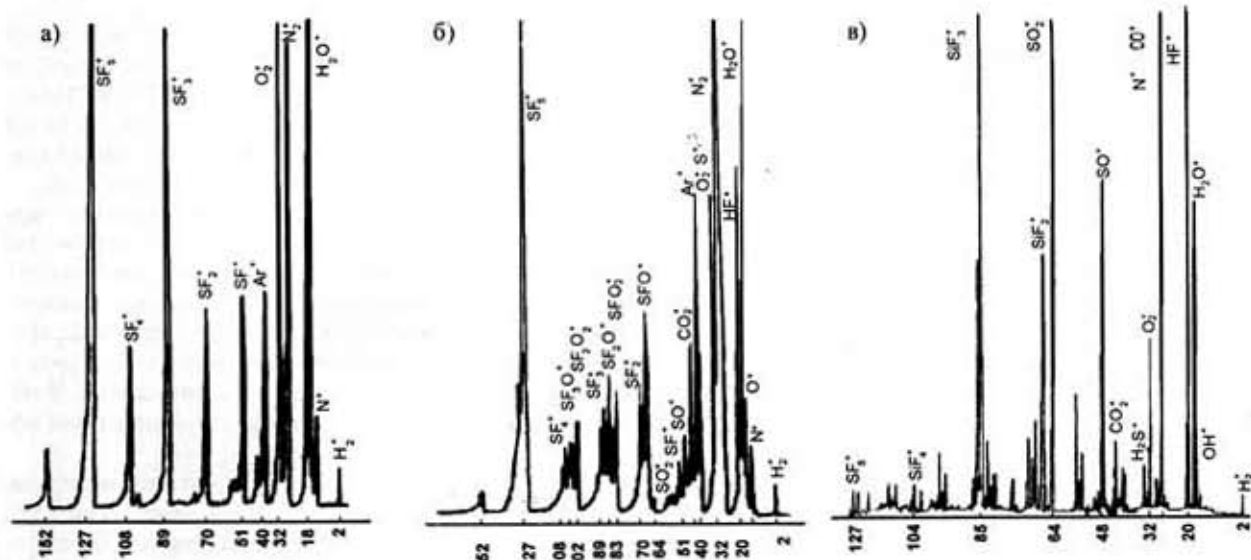


Рис. 1. Масс-спектрограммы, полученные в плазмохимическом реакторе (давление газа в ПХР  $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., ток разряда 14 А, напряжение автосмещения 200 В)

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

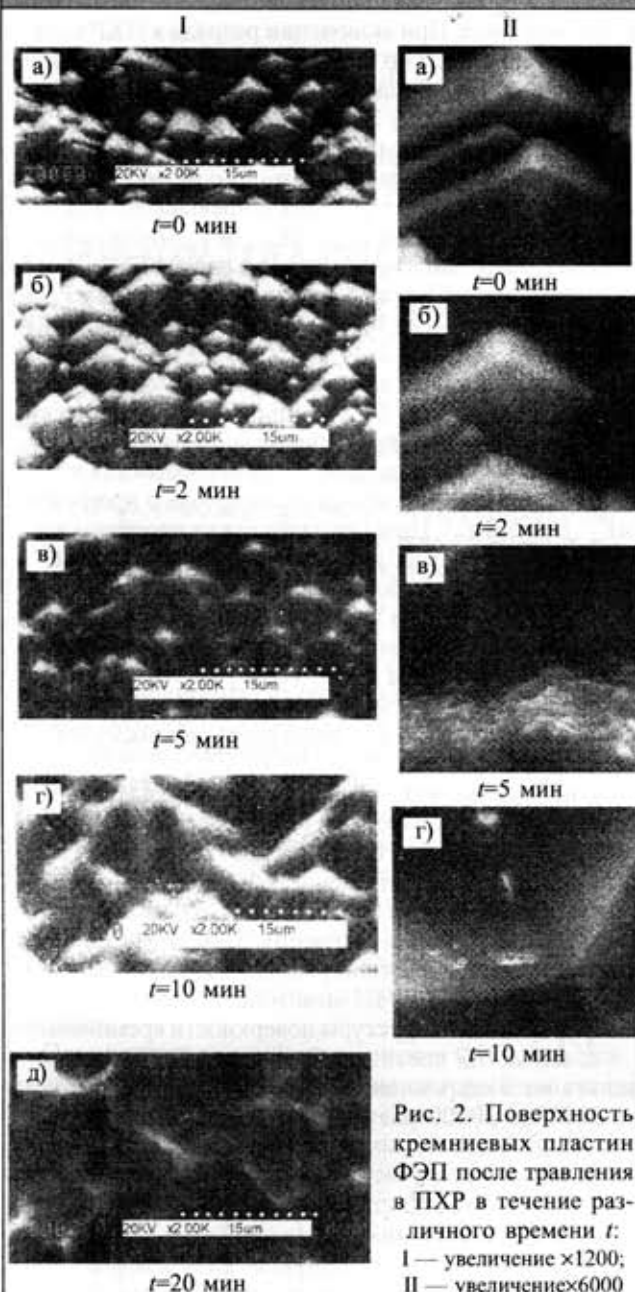


Рис. 2. Поверхность кремниевых пластин ФЭП после травления в ПХР в течение различного времени  $t$ : I — увеличение  $\times 1200$ ; II — увеличение  $\times 6000$

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  $\text{SF}_6 + 10\% \text{O}_2$  с временем экспозиции от 2 до 20 мин. После двухминутной экспозиции наблюдается небольшое стравливание острых вершин структуры и появление неровностей на гранях четырехгранных призм, 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 призмами — 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.

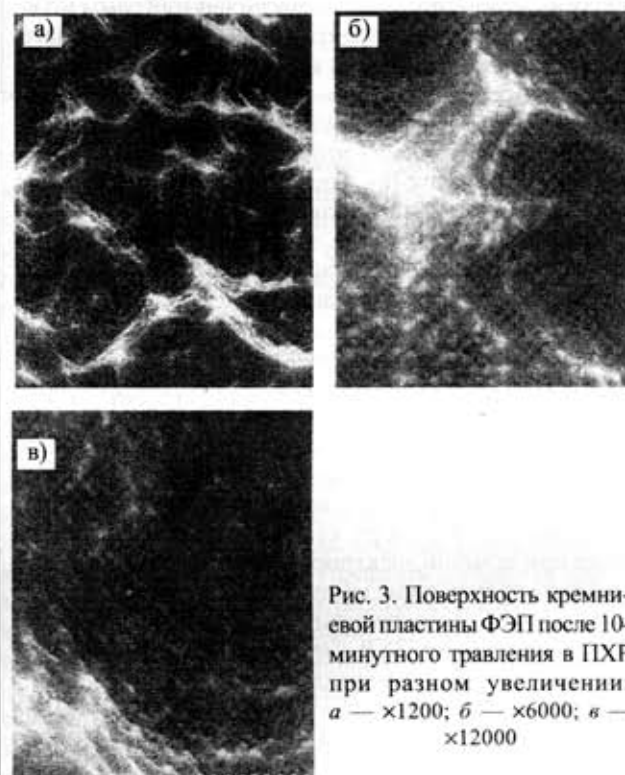


Рис. 3. Поверхность кремниевой пластины ФЭП после 10-минутного травления в ПХР при разном увеличении: а —  $\times 1200$ ; б —  $\times 6000$ ; в —  $\times 12000$

При времени экспозиции 20 мин разность высот углублений и возвышений, как показали измерения на микроинтерферометре Линника МИИ-4, достигает 15—18  $\mu\text{m}$  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 ( $\eta$ ), ток короткого замыкания ( $I_{\text{кз}}$ ) и напряжение холостого хода ( $U_{\text{хх}}$ ). 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)  $I_{\text{кз}}$  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  $U_{\text{хх}}$  при малых экспозициях несколько снижается, увеличение  $I_{\text{кз}}$  сви-



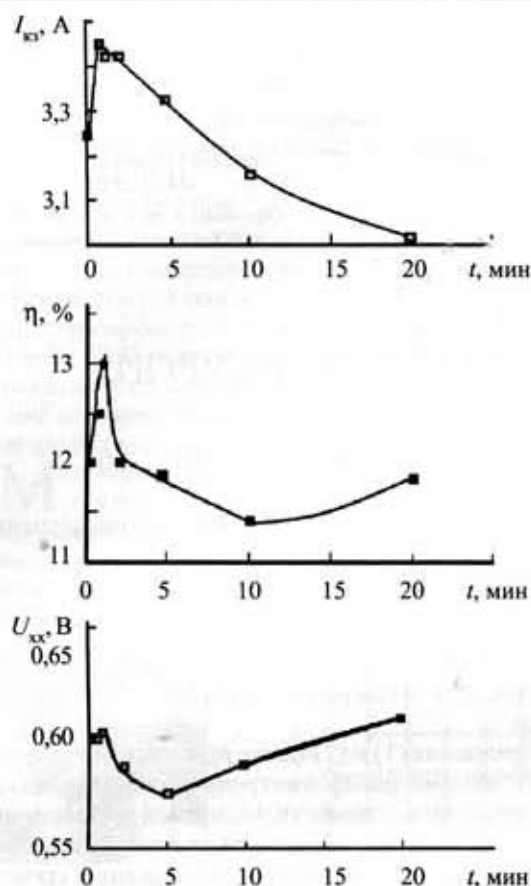


Рис. 4. Зависимости характеристик ФЭП от времени травления пластин в ПХР (ток разряда 14 А, напряжение смещения 200 В)

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. Ленков 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 высококачественных 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».

