

**Чучвага Н.А. *, Кислякова Н.М., Аймаганбетов К.П.,
Рақыметов Б.А., Токмолдин Н.С.**

Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева,
ТОО «Физико-технический институт», Казахстан, г. Алматы,
*e-mail: nikolay.chuchvaga@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЛАЖНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТЬ КРЕМНИЕВЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИН

В ходе выполнения работ были проведены эксперименты по влажной химической обработке монокристаллических кремниевых пластин. Были получены образцы монокристаллических кремниевых пластин после различных этапов влажной химической обработки и измерены времена жизни неосновных носителей в данных образцах. Помимо исследования влияния каждого шага химической чистки на свойства пластин монокристаллического кремния были проведены опыты направленные на изучение влияния различных рецептов влажной химической чистки кремниевых пластин на время жизни неосновных носителей заряда (ННЗ) и коэффициента отражения света от поверхности образцов. Были выбраны несколько рецептов метода влажной химической обработки. А именно, изменялась концентрация травящего раствора и время травления в данной методике, а затем проводились измерения образцов. Результаты исследований показали, что увеличение времени жизни ННЗ в пластинах начинается со стадии травления нарушенного слоя, в то время как само обезжиривание на время жизни ННЗ влияния не оказывает. Также, было показано, что важную роль играет очищение поверхности от металлов и финальная обработка в плавиковой кислоте. Выявлено, что для достижения лучших результатов травления гораздо эффективнее увеличивать время обработки пластин в растворе нежели концентрацию щёлочи.

Ключевые слова: фотовольтаика, аморфный кремний, НИТ, фотоэлемент, пассивация

Chuchvaga N.A. *, Kislyakova N.M., Aimagambetov K.P.,
Rakymetov B.A., Tokmoldin N.S.

K.I. Satpayev Kazakh National Technical University,
Institute of Physics and Technology, Kazakhstan, Almaty,
*e-mail: nikolay.chuchvaga@gmail.com

A study of the effects of wet chemical treatment on the surface of monocrystalline silicon wafers

In the course of the work, experiments on wet chemical treatment of single-crystal silicon wafers were carried out. Samples of monocrystalline silicon wafers after various stages of wet chemical treatment were obtained and the lifetimes of non-basic carriers in these samples were measured. In addition, we studied the effect of each step of dry cleaning on the properties of single-crystal silicon wafers, experiments were conducted to study the effect of various recipes for wet dry cleaning of silicon wafers on the lifetime of non-basic charge carriers and the reflection coefficient of light from the surface of the samples. A few recipes of the method of wet chemical processing was selected. Namely, the concentration of the etching solution and the etching time were changed in this technique, and then the samples were measured. The results of studies have shown that the increase in the lifetime of non-basic charge carriers in the plates begins with the etching stage of the disturbed layer, while the degreasing itself has no effect on the lifetime of non-basic charge carriers. Also, it was shown that an important role is played by the purification of the surface from metals and the final treatment in hydrofluoric acid. It was found

that to achieve better etching results it is much more effective to increase the time of plate treatment in solution than the concentration of alkali.

Key words: photovoltaics, amorphous silicon, HIT, solar cell, passivation.

Чучвага Н.А.*, Кислякова Н.М., Аймағанбетов К.П.,
Рақыметов Б.А., Токмолдин Н.С.

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті,
«Физика-техникалық институт» ЖСШ, Қазақстан, Алматы қ.,
*e-mail: nikolay.chuchvaga@gmail.com

Монокристаллды кремнийлі пластинасының бетіне химиялық ылғалды өңдеу әсерін зерттеу

Жұмыста монокристаллды кремнийлі пластиналарды дымқыл химиялық өңдеу бойынша эксперименттер жүргізілді. Монокристаллы кремнийлі пластиналардың үлгілері ылғал химиялық өңдеудің әртүрлі кезеңдерінен кейін алынды және осы үлгілердегі азшылықты тасымалдаушылардың өмірі өлшеді. Монокристаллы кремнийлі пластиналардың қасиеттері бойынша құрғақ тазалаудың әр сатысының әсерін зерттеуден басқа, минералды заряд тасымалдаушылардың өмір сүру мерзіміне кремнийлі пластиналардың әртүрлі сулы химиялық тазалау рецептілерінің әсерін зерттеуге және үлгілердің бетіндегі жарықтың көрсетілуіне бағытталған эксперименттер жүргізілді. Ылғалды химиялық өңдеу үшін бірнеше рецепт таңдалды. Атап айтқанда, осы техникада ерітінді ерітіндісінің концентрациясы және қайнату уақыты өзгертілді, содан кейін үлгілер өлшенді. Зерттеу нәтижелері монокристаллды пластинадағы негізгі емес заряд тасымалдаушылардың өмір сүру қасиетінің артуы, өңдеу жұмыстарын жүргізу кезіндегі қабаттардың бұзылуы арқылы басталатынын, алайда өңдеу үрдісімен майсыздандыру кезінде, өмір сүру қасиетіне әсер етпейтінін көрсетті. Сондай-ақ, пластинаның бетін металдардан тазарту және соңғы өңдеуді фтор сутегі ерітіндісімен жүргізу жұмыстары, маңызды рөл болып саналады. Сонымен қатар, көрсетілгендей, ең жақсы өңдеу нәтижелеріне қол жеткізу үшін, сілтілердің концентрациясын ұлғайтқанға қарағанда, пластиналардың сілтілі ерітіндідегі өңдеу уақытын ұлғайтуы әлдеқайда тиімді болып келеді.

Түйін сөздер: фотовольтаика, аморфты кремний, HIT, фотоэлемент, пассивтеу.

Введение

Первые кремниевые ФЭП изготавливались с использованием кристаллических подложек *n*-типа проводимости, однако, вскоре был совершён переход на использование подложек *p*-типа проводимости, так как он более устойчив к космической радиации [1]. Но для использования ФЭП в условиях атмосферы Земли это не играет большой роли, поэтому со временем в процессе улучшения технологии ФЭП структуры HIT, начали снова использовать кристаллические подложки *n*-типа проводимости. Это связано с тем, что время жизни неосновных носителей в пластинах *n*-типа проводимости, произведённых методом Чохральского, больше нежели у пластин *p*-типа проводимости. Также, под действием солнечного излучения в пластинах *p*-типа проводимости примеси бора могут вступать в реакции с кислородом или железом [2].

При низкотемпературных процессах монокристаллический кремний выглядит более предпочтительным материалом, нежели поликристаллический, так как при низких температурах не происходит геттерирования примесей

и гидрирования дефектов, что должно способствовать увеличению качества в объёме поликристаллического материала [3,4]. Также, из-за более высокой степени ориентации на подложке монокристаллического кремния происходит должно происходить более качественное осаждение тонких плёнок.

Для уменьшения внешнего отражения света от поверхности ФЭП и улучшения внутреннего отражения на пластинах делается текстурирование поверхности. На одной из стадий влажной химической очистки пластин производится текстурирование – травление слоёв кремния в направлении (111), так, чтобы на поверхности монокристаллической кремниевой пластины получились пирамидки. Поэтому для производства ФЭП предпочтительней использовать кремниевые пластины с ориентацией (100) [5,6]. Высота пирамид обычно составляет около нескольких микрон, одновременно с текстурированием или непосредственно до его проведения производят травление поверхности от нарушенного слоя, образовавшегося при резки слитка на пластины.

Так как методы магнетронного распыления и PECVD чувствительны к качеству поверх-

ности подложки, то важно чтобы пирамидки получились одинаковыми с гладкими поверхностями. В работе [7] показано, что плёнки аморфного кремния, нанесённые на текстурированные пластины более чем в полтора раза тоньше, чем плёнки, нанесённые на гладкие плоские поверхности. Можно заметить, что на поликристаллических кремниевых пластинах в процессе текстурирования образуются впадины U-образной формы.

Для финальной очистки от загрязнений, а также травления оксида кремния с поверхности используют плавиковую кислоту (HF), что позволяет получить необходимую для качественного осаждения аморфных плёнок поверхность [8,9]. Полный метод очистки пластины включает в себя обезжиривание в перекиси водорода (окисление) и щёлочи (удаление оксида), промывку водой, травление нарушенного слоя в щёлочи, очистку от металлов в кислотах и удаление оксидной плёнки в плавиковой кислоте [10]. Во время процесса окисления вместе захватываются загрязнения поверхности, которые потом травлятся вместе с оксидной плёнкой во время процесса восстановления. Стоит отметить, что важным условием для получения качественной пассивации является минимальное время между химической обработкой пластин и осаждением слоёв аморфного кремния.

Целью исследования является определение влияния условий обработки поверхности кремниевых пластин и качества поверхности, достигаемого при осаждении пассивирующих слоёв аморфного гидрогенизированного кремния собственной проводимости (a-Si:H).

В данной работе авторским коллективом представлены измерения времени жизни неосновных носителей заряда, спектры отражения света от поверхности пластин, а также снимки поверхности образцов выполненные сканирующим электронным микроскопом. Был проведён анализ результатов и сделаны выводы.

Образцы и методика эксперимента

В ходе эксперимента образцы коммерческих кремниевых пластин n-типа проводимости с заявленным поверхностным сопротивлением 1-50 Ом/квадрат погружали в ёмкости с растворами кислот, щелочей, деионизированной водой для проведения влажной химической обработки согласно выбранной технологии. Результаты этой обработки исследовались на приборе для изме-

рения времени жизни неосновных носителей заряда методом Синтона.

Методов влажной химической очистки состоит из следующих шагов:

1. Очистка кремниевой пластины от органических соединений в растворе KOH/H₂O₂ (формирует оксидный слой, а затем травит его).

2. Промывание водой.

3. Травление нарушенного слоя в растворе KOH (формирует оксид кремния, а затем травит его с образованием K₂SiO₃+H₂).

4. Промывание водой.

5. Очистка от металлов в растворе HF/HCl.

6. Промывание водой.

7. Процесс оксидирования в растворе HNO₃ ($\text{Si} + 4\text{HNO}_3 = \text{SiO}_2 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).

8. Промывание водой.

9. Травление оксидного слоя в растворе HF (травлит оксидную плёнку с образованием SiF₄).

10. Промывание водой.

11. Сушка пластин в сушильном шкафу.

На стадии обезжиривания коммерческие кремниевые квадратные подложки со стороной квадрата 7 см загружали в авторский фторопластовый держатель образцов. Затем, держатель образцов погружался в раствор гидроксида калия малой концентрации и перекиси водорода. После этого процесса образцы промывались бидистиллированной деионизированной водой и производилась сушка в сушильном шкафу фирмы «BINDER». Вода для растворов была получена на «комбинированной мембранной установке серии ДВС-М/1Н(5Н).

На следующей стадии удалялся нарушенный слой с поверхности кремниевых пластин методом травления в щелочной среде. Образцы опускались в сильно концентрированный раствор гидроксида калия, а затем промывались в воде, аналогично предыдущему этапу обработки пластин. Далее, производилась сушка пластин в сушильном шкафу.

После каждой стадии производились измерения времени жизни неосновных носителей заряда в образцах. Перед каждым измерением пластины опускались в слабый раствор плавиковой кислоты для снятия оксидного слоя, образованного в естественной среде.

Результаты измерений показали, что после этапа травления нарушенного слоя описанной методикой время жизни неосновных носителей заряда (ННЗ) в пластинах кремния увеличивается в два-три раза (Таблица 1).

Таблица 1 – Данные времени жизни ННЗ. Initial – исходный образец. Degreased – обезжиренный. Etched – протравленный. Sample Name – название образца. Lifetime at Spec. MCD – время жизни ННЗ, измеренное при определённом значении концентрации носителей заряда в секундах. Ohm-cm – удельное сопротивление Ом-см. Lifetime/R – отношение времени жизни ННЗ к удельному сопротивлению

Sample Name	Lifetime at Spec. MCD	Ohm-cm	Lifetime/R
initial	2,00E-06	1,17	1,7094E-06
initial	2,00E-06	1,25	0,0000016
initial	2,00E-06	1,25	0,0000016
degreased	2,00E-06	1,26	1,5873E-06
degreased	2,00E-06	1,12	1,78571E-06
Etched +HF	4,00E-06	1,40	2,85714E-06
Etched +HF	4,00E-06	1,42	2,8169E-06
cSC1+etched+cSC1+HCL+HF	8,00E-06	1,32	6,06061E-06
cSC1+etched+cSC1+HCL+HF	9,00E-06	1,29	6,97674E-06
cSC1+etched+HNO3+HF	11E-06	1,33	8,27068E-06
cSC1+etched+HNO3+HF	14E-06	1,30	1,07692E-05
cSC1+etched+HNO3+HF	11E-06	1,31	8,39695E-06

Как видно из таблицы 1 каждый из этапов очистки, начиная с травления увеличивает время жизни ННЗ. В целях экономии места в таблице приведены не все эксперименты, так как результаты остальных экспериментов совпадают с приведёнными в таблице.

Помимо исследования влияния каждого шага химической чистки на свойства пластин монокристаллического кремния были проведены опыты направленные на изучение влияния различных рецептов влажной химической чистки кремниевых пластин на время жизни неос-

новных носителей заряда (ННЗ) и коэффициента отражения света от поверхности образцов.

Были выбраны несколько рецептов метода влажной химической обработки, который был представлен в предыдущей главе. А именно, изменялась концентрация травящего раствора и время травления в данной методике, а затем проводились измерения образцов.

Эксперименты показали, что ощутимой разницы в приросте времени жизни ННЗ увеличение концентрации кислот в растворах не даёт (рисунки 1-2).

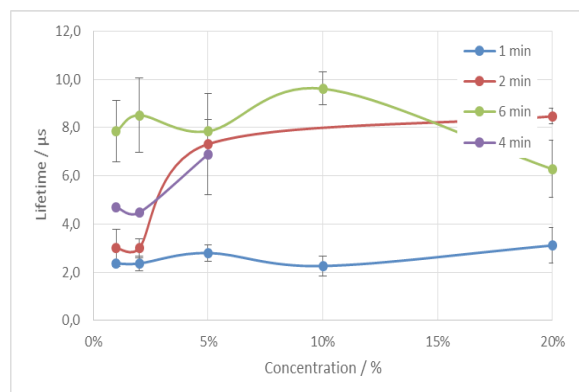


Рисунок 1 – Зависимость времени жизни ННЗ (Lifetime) от концентрации (concentration) травящего раствора

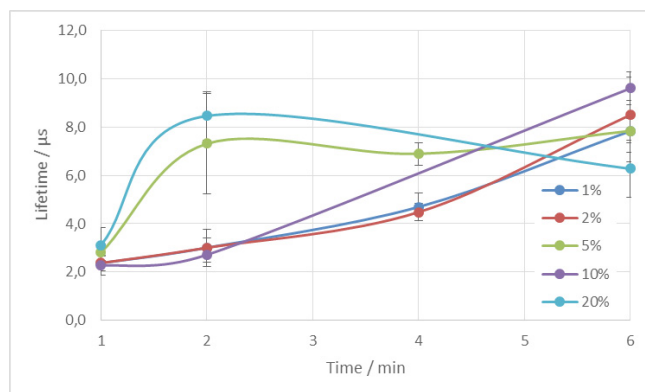


Рисунок 2 – Зависимость времени жизни ННЗ от времени травления в KOH

Помимо измерения времени жизни ННЗ были так же сняты спектры отражения света от поверхности обработанных пластин. Важно отметить, что в процессе травления необходимо добиться стравливания разрушенного слоя, то есть сделать топоологию пластины более идеальной, что должно привести к увеличению коэффициента отражения света.

Проведённые опыты показали, что увеличение концентрации кислот в растворах ведёт к увеличению коэффициента отражения (рисунки 3-4). Измерения проведены при использовании установки «PV-measurements». Так же

были исследованы изменения таких величин, как толщина стравленного слоя и сопротивление исследуемых кремниевых монокристаллических пластин (рисунки 5-7). Однако, проделанные эксперименты и затронутые аспекты свойств кремниевых пластин не являются достаточными для определения оптимального рецепта травления.

Из рисунков 5-6 можно сделать вывод, что на толщину слоя, стравленного кремния в растворе КОН, в большей степени влияет время травления в щёлочи, нежели концентрация травящего раствора.

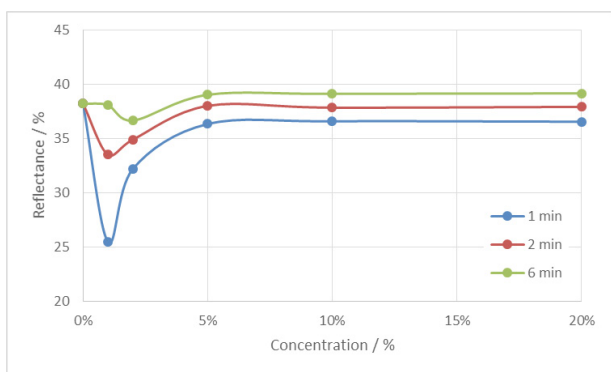


Рисунок 3 – Зависимость отражения света от поверхности кремниевой пластины от концентрации травящего раствора

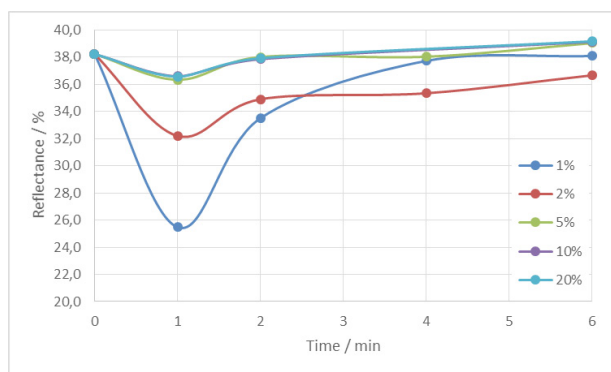


Рисунок 4 – Зависимость отражения света от поверхности кремниевой пластины от времени травления в КОН

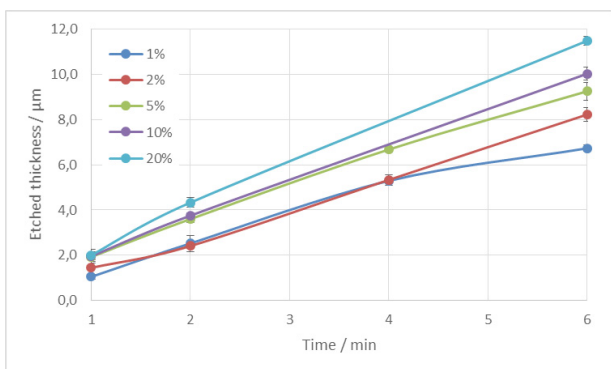


Рисунок 5 – Зависимость толщины стравленного слоя кремниевой пластины от времени травления в растворе

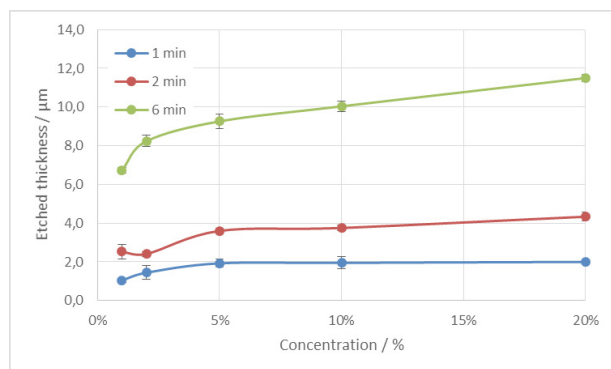


Рисунок 6 – Зависимость толщины стравленного слоя кремниевой пластины от концентрации травящего раствора

Из рисунка 7 видно, что разброс сопротивления настолько мал, что им можно пренебречь, с учётом того, что разброс значений удельного сопротивления в исходных образцах был анало-

гичен представленному. Изменение топоологии поверхности пластины при травлении были измерены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) (рис. 8).

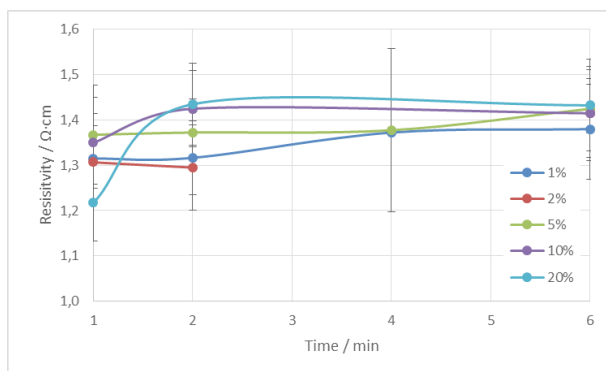
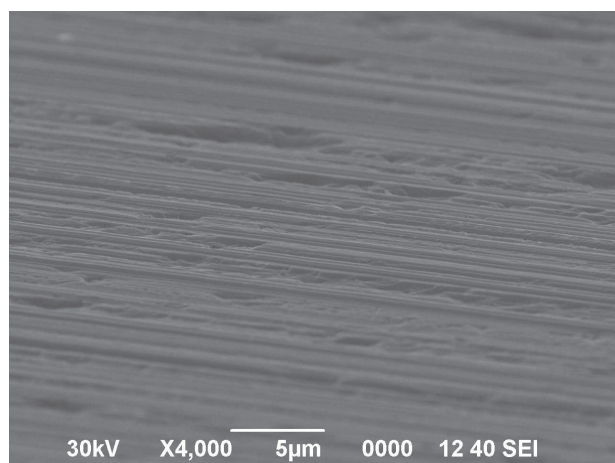
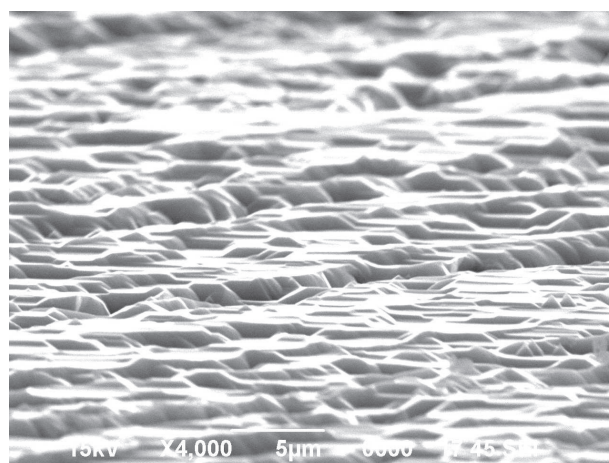


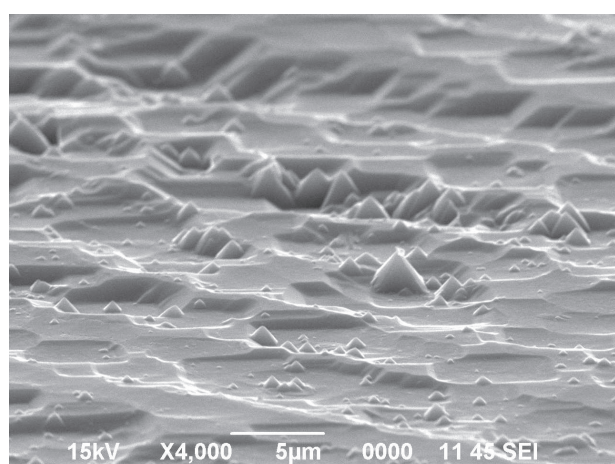
Рисунок 7 – Зависимость удельного сопротивления кремниевой пластины от времени (Time) травления в растворе в минутах (min)



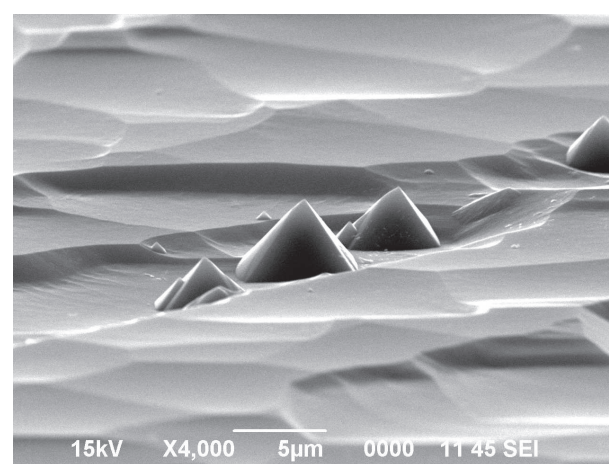
а



б



в



г

а – исходный образец, б – травление в 10% растворе в течение 1-ой минуты, в – травление в 10% растворе в течение 2-х минут, г – травление в 10% растворе в течение 6-ти минут.

Рисунок 8 – Изображения поверхности кремниевых пластин после травления, полученные при помощи СЭМ

Данные СЭМ подтверждают, что с увеличением времени травления поверхность исследуемых пластин становится более гладкой.

Заключение

Результаты исследований показали, что увеличение времени жизни ННЗ в пластинах начинается со стадии травления нарушенно-

го слоя, в то время как само обезжиривание на время жизни ННЗ влияния не оказывает. Также, важную роль играет очищение поверхности от металлов и финальная обработка в плавиковой кислоте. Так же было показано, что для достижения лучших результатов травления гораздо эффективнее увеличивать время обработки пластин в растворе нежели концентрацию щёлочи.

Литература

- 1 Mandelkorn J. et al. Fabrication and Characteristics of Phosphorus- Diffused Silicon Solar Cells // Journal of The Electrochemical Society. – 1962. – Vol. 109. – P. 313.
- 2 Schmidt J., Cuevas A. Electronic properties of light-induced recombination centers in boron-doped Czochralski silicon // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 86. – P. 3175.
- 3 Myers S., Seibt M., Schroeter W. Mechanisms of transition-metal gettering in silicon // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 88. – P. 3795–3819.
- 4 Duerinckx F., Szlufcik J. Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2002. – Vol. 72. – P. 231–246.
- 5 Seidel H. et al. Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137. – P. 3612.
- 6 Campbell P., Green M.A. Light trapping properties of pyramidally textured surfaces // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 62. – P. 243–249.
- 7 Olibet S. et al. Properties of interfaces in amorphous/crystalline silicon heterojunctions // Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. – 2010. – Vol. 207. – P. 651–656.
- 8 Froitzheim A. et al. Interface recombination in heterojunctions of amorphous and crystalline silicon // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2002. – Vol. 299-302. – P. 663–667.
- 9 Kern W. Overview and Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology, 2nd Edition, 2008. – P. 3–92.
- 10 Reinhardt K., Kern W. Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology. (Second Edition). [Online]. – William Andrew Inc., 2008. – 396 p. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780815515548>.

References

- 1 J. Mandelkorn et al., Journal of The Electrochemical Society, 109, 313 (1962).
- 2 J. Schmidt, and A. Cuevas, J. Appl. Phys., 86, 3175 (1999).
- 3 S. Myers, M. Seibt, and W. Schroeter, J. Appl. Phys., 88, 3795–3819 (2000).
- 4 F. Duerinckx, and J. Szlufcik, Solar Energy Materials and Solar Cells, 72, 231–246 (2002).
- 5 H. Seidel et al., J. Electrochem. Soc., 137, 3612 (1990).
- 6 P. Campbell, and M.A. Green, J. Appl. Phys., 62, 243–249 (1987).
- 7 S. Olibet et al., Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci., 207, 651–656 (2010).
- 8 A. Froitzheim et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 299-302, 663–667 (2002).
- 9 W. Kern, Overview and Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology (Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology, 2nd Edition, 2008), p.3–92.
- 10 K. Reinhardt, and W. Kern, Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology, 2nd Ed. (William Andrew Inc., 2008), p.396. <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780815515548>.