

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К. И. Сатпаева

Институт промышленной инженерии имени А. Буркитбаева

Кафедра инженерной физики

Чекиева Аружан Сунгатолдакызы

Изучение процесса травления монокристаллических кремниевых пластин

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

специальность 5В072300 - Техническая физика

Алматы 2019

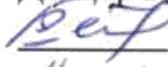
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К. И. Сатпаева

Институт промышленной инженерии имени А. Буркитбаева

Кафедра инженерной физики

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой ИФ
Доктор PhD

 Р. Е. Бейсенов
«14» мая 2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

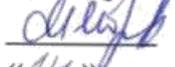
На тему: «Изучение процесса травления монокристаллических кремниевых
пластин»

по специальности 5В072300 – Техническая физика

Выполнил

Чекиева Аружан Сунгатолдакызы

Рецензент
Доктор PhD

 М. К. Ибраимов
«14» мая 2019 г.

Научный руководитель
Доктор PhD

 Н. С. Токмолдин
«14» мая 2019 г.

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К. И. Сатпаева

Институт промышленной инженерии имени А. Буркитбаева

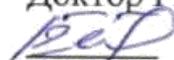
Кафедра инженерной физики

5B072300 – Техническая физика

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой ИФ

Доктор PhD



Р. Е. Бейсенов

«14» мая 2019 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающемуся Чекиеве Аружан Сунгатолдакызы

Тема: Изучение процесса травления монокристаллических кремниевых пластин

Утверждена приказом Ректора Университета № 1252 – п. от. «06» 11. 2018 г.

Срок сдачи законченной работы

« 15 » 05 2019 г.

Исходные данные к дипломной работе: *Задан образец монокристаллической кремниевой пластины n-типа проводимости после растила, с удельным сопротивлением 1-3 Ом*см, толщиной 200 мкм для изучения процесса травления в 1% и 10% растворах КОН при T=70°C, t=6,10,20,30,45 мин.*

Краткое содержание дипломной работы:

- а) описание механизма травления, важность удаления дефектов растила с поверхности кремниевых пластин;*
- б) образцы монокристаллических кремниевых пластин после травления в 1% и 10% растворах КОН;*
- в) измерение стравленной толщины и спектров отражения, изображения поверхности пластин, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа;*

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): *представлены 12 слайдов презентации, 17 рисунков, 4 графика, 4 таблицы.*

Рекомендуемая основная литература:

- 1) Kern W. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology//J.Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137, No 6. P. 1887.*
- 2) H. Seidel et al., Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions, J. Electrochem. Soc. 137, 11, 3622 (1990).*

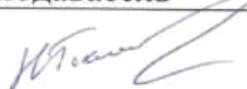
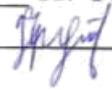
ГРАФИК
подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Литературный обзор	21.11.2018 – 25.01.2019	
Экспериментальные методы исследования	01.02.2019 – 30.03.2019	
Результаты исследования и их обсуждение	01.04.2019 – 01.05.2019	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименование разделов	Консультанты И.О.Ф. (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Литературный обзор	Н. С. Токмолдин доктор PhD	14.05	
Экспериментальные методы исследования	Н. С. Токмолдин доктор PhD	14.05	
Результаты исследования и их обсуждение	Н. С. Токмолдин доктор PhD	14.05	
Нормоконтролер	Б. Д. Сарсембаева старший преподаватель	14.05	

Научный руководитель  Н. С. Токмолдин
Задание принял к исполнению обучающийся  А. С. Чекиева

Дата

«14» 05. 2019 г.

РЕЦЕНЗИЯ

на дипломную работу

Чекиевой Аружан Сунгатолдакызы

5B072300 – Техническая физика

На тему: «Изучение процесса травления монокристаллических кремниевых пластин»

Выполнено:

- а) графическая часть на 15 листах
- б) пояснительная записка на 24 страницах

Дипломная работа Чекиевой А.С. освещает актуальную научно-прикладную тему исследования процесса химического травления монокристаллических кремниевых пластин на стадии удаления дефектов распила. Практическая значимость этой дипломной работы обусловлена оптимизацией процесса химического травления. Структура диплома образована введением, тремя главами, заключением, списком литературных данных.

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

К преимуществам оцениваемой дипломной работы можно отнести отличную логику построения текста, использование зарубежной тематической литературы, практическую значимость сделанных выводов. Существенных недостатков в дипломной работе не выявлено.

Оценка работы

В целом данная дипломная работа представляет собой законченный структурированный научный труд, оформленный согласно существующим стандартам. Работа полностью соответствует предъявляемым требованиям и рекомендуется к защите, заслуживая оценки 98 %(А) – «отлично».



М. К. Ибраимов
2019г.

**ОТЗЫВ
НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ**

на дипломную работу

Чекиевой Аружан Сунгатолдакызы

Специальность 5B072300 – Техническая физика

Тема: «Изучение процесса травления монокристаллических кремниевых пластин»

Солнечная энергетика представляет собой одно из наиболее перспективных направлений чистой энергетики настоящего времени и обозримого будущего, о чем свидетельствует высокая скорость установки солнечных энергоустановок во всех регионах мира на протяжении последних нескольких лет. Важнейшим материалом, продемонстрировавшим на протяжении длительного времени свою ключевую роль для развития солнечной энергетики, является кремний. В последние годы в качестве одной из основных тенденций развития данного рынка выступает растущее доминирование монокристаллического кремния, вследствие его высокой эффективности в готовых ячейках и снижающейся себестоимости производства.

Процесс влажной химической обработки монокристаллических кремниевых пластин представляет собой одну из ключевых стадий технологии изготовления высокоэффективных солнечных элементов. Оптимизация этого процесса является важным и интересным предметом исследования как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения. Дипломная работа Чекиевой Аружан направлена на исследование влияния условий травления монокристаллического кремния применительно к этапу удаления дефектов распила.

В работе описываются теоретические аспекты процесса травления кремния, а также механизмы реализации этого процесса. В экспериментальной части приводятся полученные в ходе лабораторных работ результаты, демонстрирующие возможность контроля топографии поверхности кремния при использовании различных концентраций травителя. Кроме того, полученные Аружан результаты позволяют сделать ряд выводов о возможностях дальнейшей оптимизации изучаемого процесса.

В процессе написания дипломной работы Чекиева Аружан продемонстрировала трудолюбие, умение работать с литературой, в том числе на иностранном языке, умение проводить самостоятельно лабораторные работы и анализировать полученные результаты.

Считаю, что Чекиева Аружан может быть допущена к защите дипломной работы.

Научный руководитель
Доктор PhD



Токмолдин Н.С.

«14» Май 2019 г.

АҢДАТПА

Қарастырылып отырған дипломдық жұмыста кесу ақауларын жою сатысында n-типті өткізгіштігі бар монокристалды кремний пластиналарын өңдеу процесі қарастырылады. Химиялық өңдеу шарттарын оңтайландыру мақсатында КОН түрлі концентрацияларымен және өңдеу уақытын өзгертумен эксперименттік жұмыстар жүргізілді. Өңдеу ерітінділерінде өңдегеннен кейін пластиналардың тегістелген қалыңдығы өлшенді. Тегістелген қалыңдығын өлшеуден бөлек үлгілердің шағылу спектрлері алынды. Зерттеулер көрсеткендей, 10% ерітіндіде өңдеу уақытының ұлғаюымен монокристалды кремний пластиналарының беті тегіс болады, шағылу коэффициенті артады. Бірақ бұл ерітіндіде ұзақ өңдеу шағылу коэффициентінің төмендеуіне әкеледі. Сондай-ақ, сканерлеуші электронды микроскоп көмегімен үлгілердің үстіңгі бетінің бейнелері алынды. Пирамиданың өсуін 1% КОН ерітіндісінде өңдеу уақытының ұлғаюымен байқадық, бұл шағылу қабілетінің азаюына ықпал етеді. Алынған суреттер шағылу қабілетінің графиктерімен сәйкес келеді.

АННОТАЦИЯ

В данной дипломной работе рассматривается процесс травления монокристаллических кремниевых пластин n-типа проводимости на стадии удаления дефектов распила. В целях оптимизации условий химической обработки, были проведены экспериментальные работы с разными концентрациями КОН и варьированием времени травления. После обработки в травильных растворах была измерена стравленная толщина пластин. Помимо измерения стравленной толщины, были получены спектры отражения образцов. Исследования показали, что с увеличением времени травления в 10% растворе, поверхность монокристаллических кремниевых пластин становится более гладкой, увеличивается коэффициент отражения. Однако длительная обработка в данном растворе приводит к снижению коэффициента отражения. Также были получены изображения поверхности образцов на сканирующем электронном микроскопе. Заметили рост пирамид с увеличением времени травления в 1% растворе КОН, что способствует уменьшению отражательной способности. Полученные снимки коррелируют с графиками отражательной способности.

ABSTRACT

In this diploma work we consider the process of etching mono-crystal silicon wafer of n-type conductivity at the stage of removing saw defects. In order to optimize the conditions of chemical treatment, experimental work was carried out with different concentrations of KOH and varying the etching time. After treatment in etching solutions, the etched wafer thickness was measured. In addition to the measurement of the etched thickness, the reflection spectra of the samples were obtained. Studies have shown that with an increase in the etching time in 10% solution, the surface of mono-crystal silicon wafers becomes smoother, also the reflection coefficient increases. However, long-term treatment in this solution leads to a decrease in the reflection coefficient. Images of the sample surface were also obtained on a scanning electron microscope. Noticed the growth of the pyramids with an increase in etching time in a 1% KOH solution, which contributes to a decrease in reflectivity. The resulting images correlate with reflectivity graphs.

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	9
1	Литературный обзор	13
1.1	Химическая очистка пластин. Удаление нарушенного слоя (химическое полирование)	13
1.2	Процесс травления кремниевых пластин	14
1.2.1	Структура кристаллического кремния	14
1.2.2	Микрообработка кремния	16
1.2.3	Механизм травления	16
1.3	Текстурирование	20
1.4	Альтернативные рецепты травления	23
1.4.1	Травильный раствор: гидроксид калия (KOH)– монобутиловый эфир диэтиленгликоля (ДЭГ)	23
1.4.2	Раствор для травления: гидроксид калия(KOH) – глицерин	24
1.4.3	Травильный раствор: гидроксид калия(KOH)– поливиниловый спирт(PVA)	25
2	Методика эксперимента	27
2.1	Используемые материалы и приборы	27
2.2	Подготовка образцов	27
2.3	Измерение характеристик образцов	29
3	Результаты и обсуждение	30
3.1	Измерение толщины стравливания образцов	30
3.2	Измерение спектров отражения	31
3.3	Сканирующая электронная микроскопия образцов	34
3.4	Обсуждение результатов	36
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	37
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	38

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность: Оптимизация процесса изучения высокоэффективных кремниевых солнечных элементов.

Практическая значимость: Оптимизация процесса химического травления.

Цель: Исследование процесса химического травления кремниевых пластин на стадии удаления дефектов распила.

Основная задача: Изучение изменений в структуре поверхности, и как она влияет на отражательную способность.

В данной работе особое внимание уделяется одному из главных этапов производства солнечных элементов – химической подготовке пластин. Оптимизация условий химической обработки является важной задачей данного этапа. Поверхность коммерческих кремниевых пластин представляет собой зеркальную поверхность, которая по большей части отражает, попавший на нее свет. В свою очередь на поверхности пластин присутствуют дефекты распила. Удаление данных дефектов и получение более гладкой поверхности путем процесса химического травления является целью данной работы. Помимо метода химического травления, используемого для текстурирования моно-Si-пластин, текстурирование также может быть выполнено посредством механической обработки [1], лазерной обработки [2] или методом плазменного травления [3].

В литературном обзоре изложены разные этапы химической обработки пластин, в том числе механизм травления, образование пирамидальной структуры на поверхности, которое называется текстурированием, и альтернативные рецепты травления.

Вторая глава посвящена методике эксперимента, описаны используемые материалы и приборы для измерений, также процесс подготовки пластин.

В третьей главе обсуждены результаты спектров отражений, изображений образцов, которые были получены на сканирующем электронном микроскопе, и измерений толщины образцов после процесса травления.

В 60-е годы прошлого века основой энергетики многих стран была нефть, так было до 1973 года пока не случился ближневосточный нефтяной кризис (нефтяное эмбарго). Начиная с этого момента в странах западной Европы стали усиленно разрабатываться и внедряться альтернативные методы получения энергии [4]. Ситуация на нефтяном рынке стабилизировалась, но страны не остановились в реализации плана перехода на альтернативные источники энергии, и в этом направлении были достигнуты существенные результаты [5].

В настоящее время и в обозримом будущем высокие мировые потребности в энергии представляют (и будут представлять) серьезную проблему для настоящего и будущего поколения. В прошлом и сегодня традиционные ископаемые виды топлива, такие как нефть, газ и уголь

служили стандартными источниками энергии. К сожалению, эти источники энергии имеют ряд проблем:

- 1) Они ограничены в количестве (не возобновляемы);
- 2) Они выделяют большие объемы углекислого газа CO_2 , который, по-видимому, по крайней мере частично имеет отношение к глобальному потеплению [6, Р.11].

Среди основных альтернативных способов получения энергии, не претендуя на полный обзор методов, можно выделить следующие: вода, атомная энергия, биомасса, ветер и фотоэлектрическая энергия и другие. К сожалению, гидроэнергетика экономически выгодна и осуществима только в странах с обильными реками и водопадами. Ядерная энергия имеет проблемы с хранением и захоронением отходов топлива и опасностью попадания радиоактивных отходов в окружающую среду в результате аварии на ядерном реакторе. Примерами таких катастроф являются авария на Чернобыльской АЭС в 1986 году (Россия, 26 апреля 1986 года) и авария на АЭС Фукусима-1 в 2011 году (Япония, 11 марта 2011 года). Преимущество источников энергии, таких как биомасса, ветер и фотоэлектрическая энергия, заключается в том, что они не генерируют много CO_2 . Поэтому их можно использовать для уменьшения выбросов CO_2 в атмосферу (проблема 2). Однако их основным недостатком являются относительно высокие производственные затраты. [6, Р.11].

Гелиоэнергетика – направление альтернативной энергетики, основанное на непосредственном использовании солнечного излучения для получения энергии в каком-либо виде. Принцип работы фотоэлементов основан на фотоэлектрическом эффекте – преобразовании энергии фотонов в электричество.

Впервые фотовольтаический эффект наблюдался в электролитической ячейке Эдмондом Беккерелем в 1839 г. [7]. Рисунок 1 иллюстрирует экспериментальный массив, используемый Беккерелем. Он освещал ванну, состоящую из кислого раствора, содержащего хлорид серебра AgCl или бромид серебра AgBr и два платиновых Pt -электрода. При освещении AgCl распадается на ионы Ag^+ и Cl^- . Такие ионы затем движутся к соответствующему электроду, генерируя электрический ток.

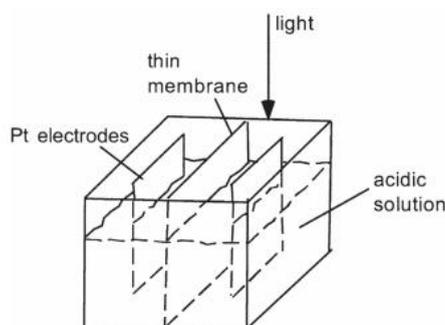


Рисунок 1 – Экспериментальный массив, использованный Беккерелем в 1839 году, Беккерель использовал этот массив для демонстрации фотоэлектрического эффекта [7]

Первый солнечный элемент на основе кремния был изготовлен компанией Ohl в 1946 году [8], то есть через 107 лет после того, как фотоэлектрический эффект был впервые продемонстрирован. Существенная разница между работой, выполняемой Беккерелем и Олом, заключается в том, что Ол заменил раствор кислоты (с AgCl) на полупроводник (кремниевый p-n-переход). Влажные химические процессы также очень важны для дальнейшего улучшения солнечных элементов.

Первые эксперименты с твердотельными фотоэлектрическими элементами на основе селена проводились Адамсом и Деєм в Лондоне в 1876 г. [9]. Более полувека понадобилось для того, чтобы появились первые солнечные фотоэлементы с эффективностью, едва превышающей 1%. Такими фотоэлементами стали серно-галлиевые фотоэлементы с запорным слоем, разработанные в 1930-е годы в Физико-техническом институте [10]. Первое практическое использование кремниевых солнечных батарей для энергетических целей имело место не на Земле, а в околоземном космическом пространстве. В 1958 г. были запущены искусственные спутники Земли, оснащенные такими батареями — советский «Спутник-3» и американский «Авангард-1» [11].

Солнечные элементы – это фотоэлектрические устройства, построенные в основном из полупроводниковых материалов. Наиболее распространенные солнечные элементы состоят из: кристаллического арсенида галлия (GaAs), кристаллического кремния (Si), кристаллического фосфида индия (InP), меди (Cu) - индия (In) - галлия (Ga) - селенида (Se) Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS), аморфный кремний, нанокристаллический краситель, органические материалы и теллурид кадмия (CdTe) .

Фотоэлектрические свойства кристаллического кремния (c-Si) были открыты в лабораториях Белла в Нью-Джерси в 1941 году, а первые концепции формирования фотовольтаических устройств на основе кремния описаны в [12]. К 1954 году был разработан элемент на основе кристаллического кремния КПД 6% с использованием диффузионных p-n переходов [13]. Это устройство можно считать первым современным солнечным элементом. Оно было предназначено для питания повторителя на телефонной станции, но стоимость устройства была слишком высока и первые его применения были осуществлены на спутниках.

Два важных фактора способствовали доминированию кремния в фотоэлектрической промышленности: кремний является вторым наиболее распространенным элементом в земной коре после кислорода, и он предпочтителен из-за его электрических свойств. Наиболее важными электрическими свойствами кремния являются:

а) Под действием солнечного излучения могут образовываться электронно-дырочные пары;

б) Его способность проводить электроны и / или дырки, а также тот факт, что такая проводимость может быть изменена путем введения атомов других элементов.

Постоянно улучшающееся электронное качество кремниевых пластин и слитков, из которых их изготавливают, стало основным фактором для улучшения КПД монокристаллических кремниевых элементов. Процесс изготовления фотовольтаических устройств также усложнился [14].

После экспериментального прогресса в разработке солнечных элементов кремния появились некоторые теоретические работы. Одним из них является исследование, представленное Шокли и Кейссером в 1961 году [15]. Они обнаружили, что максимальная эффективность кремниевых солнечных элементов составляет около 33%. После теории, представленной Шокли и Кейссером, появились другие публикации, которые расширили их работу [16], [17], [18].

Снижение затрат на производство солнечного электричества играет важную роль в распространении фотоэлектрической энергии в качестве чистого и возобновляемого источника энергии.

Стоимость солнечных элементов может быть уменьшена двумя способами. Одним из них является повышение их эффективности, а другим – разработка недорогой технологии производства.

1 Литературный обзор

1.1 Химическая очистка пластин. Удаление нарушенного слоя (химическое полирование)

В зависимости от цели очистки поверхностных слоев полупроводниковых пластин применяются различные химические реагенты (органические и неорганические) с соответствующими характеристиками. Состав растворов, температуры и длительности обработок зависят от типа обрабатываемых пластин, состояния их поверхности перед обработкой и дальнейших технологических операций. После воздействия химических реагентов на пластину проводится отмывка пластин в чистой деионизованной воде (с сопротивлением не менее 18 МОм·см) с целью удаления остатков раствора, адсорбированного на поверхности [19, С.79].

Первым широко используемым процессом химической обработки был двухстадийный процесс, разработанный фирмой RCA (Radio Corporation of America) в 1965 г. и опубликован в 1970 г [20]. Процесс проводится на основе водной смеси перекиси водорода H_2O_2 , аммиака NH_4OH и водной смеси перекиси водорода с соляной кислотой HCl . В настоящее время данный вид обработки широко применяется с некоторыми изменениями концентраций растворов, температурных режимов, варьированием времени обработки. Возможно проведение дополнительных операций обработки в других реагентах, направленных на повышение эффективности очистки поверхности пластин [21].

В результате обработки в химических растворах пластина покрыта слоем оксида кремния, который предотвращает проникновение примесей-загрязнений в структуру кремния. Операции сушки после обработки кремниевых пластин в химических веществах являются критическими, так как возможно повторное загрязнение подложек, что может привести к общим неудовлетворительным результатам всего процесса очистки.

Традиционная «жидкостная» химическая RCA отмывка имеет ряд существенных недостатков, к которым следует отнести: большое число этапов химической отмывки, значительные объемы потребления химических реагентов и деионизованной воды. Кроме того, использование химических смесей при высокой температуре способствует быстрому испарению жидкостей и ухудшению качества растворов. Совершенствованием традиционного процесса RCA занимаются практически все крупные технологические центры. Тем не менее, применение очистки по методу RCA позволяет достичь высоких показателей солнечных элементов [22].

Для удаления нарушенного слоя используют главным образом два метода [23]:

– Кислотное травление - смеси азотной HNO_3 и плавиковой кислот HF с водой (или уксусной кислотой CH_3COOH);

– Щелочное травление - водные растворы гидроксида калия KOH или натрия NaOH .

Лучшими полирующими свойствами обладают кислотные травители с большим содержанием азотной кислоты ($\text{HNO}_3:\text{HF} = 2:1$ или $3:1$). Для уменьшения скорости травления к основным кислотам добавляют уксусную кислоту CH_3COOH , которая замедляет окисление кремния и растворение оксида и облегчает управление процессом травления.

1.2 Процесс травления кремниевых пластин

Процесс травления кремния является «только» окислительно-восстановительным процессом, но пока еще нет всеобъемлющей теории, способной объяснить весь процесс травления. Это связано с тем, что, помимо прочего, такие процессы происходят в течение очень коротких периодов времени (в наносекундах или даже быстрее). Кроме того, процессы происходят на субатомном уровне. Оба этих фактора усложняют детальное изучение процесса травления.

О процессе травления известно следующее: конечные продукты, то есть геометрия, сформированная на протравленном материале моно-Si, и побочные продукты, образующиеся в процессе травления. Такое знание позволяет нам получить представление о механизмах, участвующих в процессе травления. Однако окончательная теория, описывающая процесс травления полупроводников, остается «загадкой».

1.2.1 Структура кристаллического кремния

Прежде чем дать обзор процесса травления, важно упомянуть некоторые основные характеристики кремниевого полупроводника, чтобы лучше понять процесс травления.

Кремний представляет собой полупроводниковый материал с электронной проводимостью σ между $10^4 > \sigma > 10^{-8} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$. Эта проводимость может быть изменена путем легирования. Кристалл кремния состоит из множества единичных кристаллов, расположенных периодически. Единичный кристалл представляет собой кубическую структуру (рисунок 2). Атомы кремния ковалентно связаны друг с другом. Кремний имеет четыре валентных электрона, и каждый атом кремния в объеме связан с четырьмя соседними атомами.

Например, на поверхности кремниевой пластины разорваны связи Si (эти разорванные связи называются «оборванными связями»), то есть они не связаны с другими атомами кремния. Некоторые из этих оборванных связей

становятся насыщенными, образуя нестабильные связи с атомами в атмосфере, такими как кислород, азот и так далее.

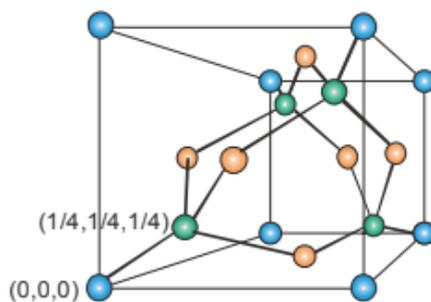


Рисунок 2 – Кристалл кремния имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру с основанием из двух одинаковых атомов, которые расположены в точках $(0,0,0)$ и $(1/4, 1/4, 1/4)$ позиции. Это алмазная структура. Каждый атом кремния находится в центре тетраэдра и ковалентно связан с еще четырьмя атомами кремния

Другие важные характеристики атомов кремния соответствуют порядку (расположению) атомов в кристаллической структуре. Положение атомов относительно координационной системы x - y - z хорошо описывается индексами Миллера. Индексы Миллера — кристаллографические индексы, характеризующие положение атомных плоскостей в кристалле. Индексы Миллера представлены числами в скобках [24]. Например, индекс Миллера (100) описывает положение атомов, расположенных на плоскости, перпендикулярной осям x в единичном кристалле (рисунок 3).

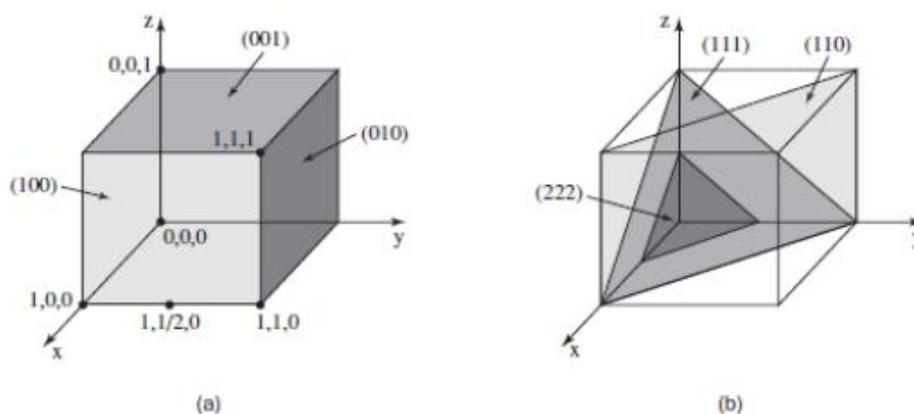


Рисунок 3 – Индексы Миллера в кубической структуре [16]

Также из рисунков 3 и 2 видно, что плотность атомов кремния в плоскости (111) выше, чем в других плоскостях (направлениях). Этот факт имеет очень важные последствия для дальнейшего объяснения геометрии, создаваемой некоторыми процессами травления.

Несмотря на то, что первые классические монокристаллические солнечные элементы изготавливались на кремниевых пластинах n -типа, в

скором времени был совершен переход на пластины р-типа, что было связано с их большей устойчивостью к космическому излучению [25]. Однако эта устойчивость не играет столь большой роли при наземном применении солнечных модулей. Однако кремний р-типа стал стандартным для применения на рынке монокристаллических кремниевых солнечных модулей. Несмотря на это солнечные элементы с наибольшей эффективностью, полученные в последнее время, используют кремний n-типа, полученный методом роста Чохральского [19, С.19].

1.2.2 Микрообработка кремния

Развитие технологических процессов микрообработки кремния обеспечило быстрый прогресс в области микроэлектромеханических систем (МЭМС). Под термином «микрообработка кремния» подразумевается формирование микроскопических механических элементов внутри кремниевой подложки или на ее поверхности. Существует две технологии микрообработки кремния: объемная микрообработка, при которой элементы системы вытравливаются внутри кремниевой подложки, и поверхностная микрообработка, при которой микромеханические слои формируются из пленок, осажденных на поверхности подложки. Объемная и поверхностная микрообработка являются двумя основными технологиями обработки кремния [26].

Существуют два вида объемной микрообработки кремния: жидкостное (влажное) травление и сухое травление, которые различаются фазовым состоянием используемого травильного реагента. Для жидкостного травления используются жидкие травильные реагенты, представляющие собой водные растворы химических реактивов, а для сухого травления применяются реагенты в виде паров и плазмы.

Сухое травление представляет собой метод селективного удаления немаскированных участков поверхности. Особенности процесса заключаются в том, что этот процесс можно комбинировать с технологией тонких плёнок. Также посредством физико-химического травления контролируется профиль травления [27]. Сухое травление происходит за счет химического и физического взаимодействий между ионами газового травильного реагента и атомами кремниевой подложки [28].

Жидкостное травление происходит путем погружения подложки в травильную ванну или ее опрыскиванием травильными реагентами, которые могут быть щелочами или кислотами. Жидкостное травление может быть изотропным или анизотропным в зависимости от используемых травильных реагентов и структуры материала подложки.

1.2.3 Механизм травления

Первые попытки травления кремния были предприняты в шестидесятые годы [29]. Также в 1967 году впервые был использован травильный раствор для травления кремния. Он состоял из гидроксида калия (KOH), воды (H₂O) и изопропилового спирта (IPA) [30].

В 1969 году Ли [31] использовал раствор тройного жидкого травления для кремния, состоящий из гидразина, изопропилового спирта (IPA) и воды. Гидразин использовали в качестве окислителя, IPA в качестве комплексообразующего агента, а вода, по-видимому, функционировала в качестве катализатора. Он объяснил процесс травления кремния следующим образом: окислитель окисляет кремний до гидратированного кремнезема, а комплексообразующий агент реагирует с кремнеземом и образует растворимый комплексный ион. Вода обеспечивает избыток ионов- (OH) для стадии окисления.

Вышеупомянутые травильные растворы, используемые для травления кремния, обладают двумя важными характеристиками: они действуют анизотропно и избирательно (селективно). Анизотропный означает, что скорость травления зависит от ориентации кристалла, а селективность означает, что скорость травления зависит от концентрации легирования кремния.

Раствор травления, используемый Прайсом [30], в настоящее время хорошо известен в фотоэлектрической промышленности как стандартный раствор KOH-IPA, используемый для текстурирования моно-кремниевых пластин. Раствор KOH-IPA очень хорошо работал в течении долгого времени после его введения в 1974 году, но разработка новых методов распила и различных химикатов для очистки суспензии от распиленных пластин изменила характеристики поверхности кремниевых пластин после распила, что снизило эффективность этого раствора травления.

В 1983 году Палик и соавторы [32] измеряли продукты травления, записывая спектры комбинационного рассеяния в реальном времени, когда травление прогрессировало в 5% растворе KOH. Он обнаружил, что основными видами травления были ионы-OH, а продукты травления были силикатом SiO₂(OH)₂. Изопропиловый спирт (IPA), по-видимому, не участвует химически в процессе травления. Таким образом, роль IPA в процессе травления разработанная Паликом и соавторы противоречит наблюдениям Ли [31]. Результаты Палика и соавторов касательно роли IPA противоречит выводам других авторов, которые ясно видят большое влияние комплексообразующих агентов (например, IPA) на растворы тройного травления [33].

Сайдел также предположил, что IPA не играет основную роль в процессе травления кремния, хотя он видел, что добавление IPA в раствор травления значительно снижает скорость травления кремния [34]. Из этих результатов ясно, что роль комплексообразующего агента (например, IPA) в тройных растворах, используемых для травления кремния, продолжает оставаться загадкой. В своей работе он также предложил эмпирическое уравнение,

описывающее скорость травления кремния, из которого он также пришел к выводу, что для удаления одного атома кремния необходимы четыре электрона. Теперь мы более подробно рассмотрим объяснение механизма травления кремния Сайдела.

На первой стадии окисления два иона-ОН из щелочного раствора связаны с двумя оборванными связями Si, и, таким образом, устанавливаются связи Si-OH. В этом процессе два электрона из ионов-ОН вводятся в зону проводимости кремния (рисунок 4).

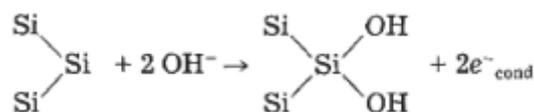


Рисунок 4 – Механизм травления кремния, описываемый Сайделом [34]

Связи Si-OH ослабляют две кремниевые обратные связи. Чтобы разорвать обратные связи (которые уже были ослаблены), два электрона из обратных связей Si-Si должны быть возбуждены в кремниевую зону проводимости. Когда это происходит, обратные связи Si-Si разрушаются, и образуется положительный комплекс гидроксида кремния (Si-OH) (рисунок 5).

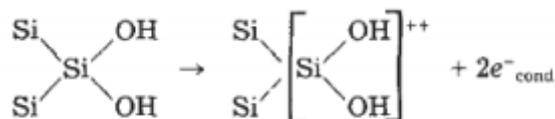


Рисунок 5- Механизм травления кремния, описываемый Сайделом [34]

Комплекс гидроксида кремния далее реагирует с двумя другими гидроксильными ионами из раствора с образованием монокремниевой кислоты (рисунок 6).

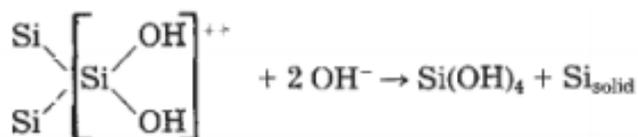


Рисунок 6- Механизм травления кремния, описываемый Сайделом [34]

Четыре электрона в кремниевой зоне проводимости, которые расположены вблизи поверхности, могут быть переданы четырем молекулам воды, которые также расположены вблизи поверхности. Таким образом, еще четыре молекулы воды разлагаются на гидроксильные ионы и атомарный водород. Атомарный водород далее рекомбинирует, чтобы произвести молекулярный водород (рисунок 7).

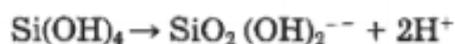
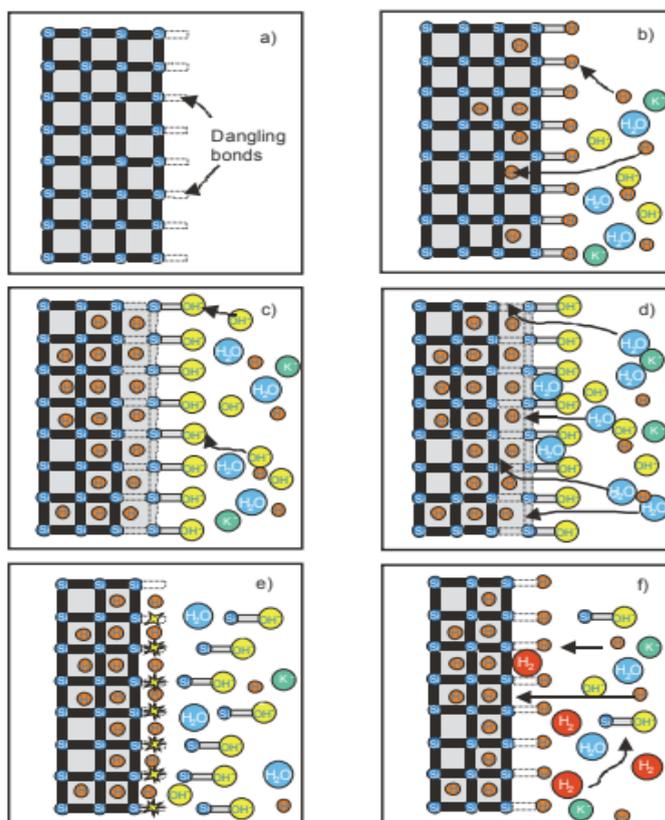


Рисунок 7 – Механизм травления кремния, описываемый Сайделом [34]

Рисунок 8 – показывает схематическое представление процесса травления кремния: а) кремниевая пластина в разрезе, оборванные связи (открытые связи) покрывают поверхность кремния; б) монокристаллический кремний погружен в травильный раствор KOH, на поверхности кремния образуются связи Si-H, и, кроме того, атомарный водород диффундирует в объем кремния; в) поскольку связи Si-H представляют собой нестабильные связи, они заменяются связями Si-OH; д) Si-OH-связи уменьшают электронную плотность обратных связей Si-Si, и два термически возбужденных электрона отводятся в зону проводимости. Комплекс Si-OH далее реагирует с двумя ионами OH, и образуется монокремниевая кислота; е) орто-кремниевая кислота теперь диффундирует в раствор. Четыре электрона на зоне проводимости кремния дается четырем молекулам воды, производя больше OH-ионов; ф) разорванные связи (оборванные связи) немедленно заменяются атомарным водородом. Поверхность остается H-концевой во время травления.

Катионы калия K^+ и комплексообразователь (IPA, например, если он используется в травильном растворе) в растворе не играют большой роли в процессе травления кремния, согласно объяснению Сайдела.



- а) кремниевая пластина в разрезе;
- б) монокристаллический кремний погружен в травильный раствор КОН; с) Si-H связи заменяются связями Si-OH; d) образуется монокремниевая кислота; е) орто-кремниевая кислота диффундирует в раствор; f) разорванные связи (оборванные связи) заменяются атомарным водородом

Рисунок 8 – Процесс травления монокристаллического кремния в травильном растворе, который содержит гидроксид калия КОН, изопропиловый спирт IPA и воду (H₂O)

Важность анизотропного эффекта при травлении моно-Si пластин связана с образованием случайных пирамид на поверхностях кремниевых пластин. Такая пирамидальная текстура на кремниевых пластинах значительно уменьшает полное отражение света. Таким образом, происходит генерация электронно-дырочных пар в материале кремния. Такой процесс очень желателен в кремниевых солнечных элементах, поскольку солнечные элементы преобразуют солнечный свет в электрическую энергию. Поэтому изучение химических растворов, которые образуют пирамидальную структуру на моно-Si, является предметом современного научного интереса в сообществе фотоэлектрических исследователей.

1.3 Текстурирование

Конечной целью химической обработки кремниевых подложек в растворах является удаление загрязнений, локальных повреждений поверхности и изготовление специальной топологии поверхности, чтобы уменьшить отражение света. Текстурированная поверхность представляет собой множество хаотично расположенных пирамид.

Срезанные кремниевые пластины имеют повреждения на обеих поверхностях, глубина которых составляет около 10 мкм. Повреждения должны быть устранены, чтобы избежать высокой рекомбинации носителей заряда на поверхности.

Процесс текстурирования для монокристаллических кремниевых пластин обычно проводится с использованием раствора щелочного травления, который состоит из деионизированной (DI)-воды, гидроксида калия (KOH) и изопропилового спирта (IPA). Раствор KOH-IPA нагревают до 80°C и в него погружают кремниевые пластины (рисунок 9). В фотоэлектрической промышленности щелочной раствор широко известен как стандартный раствор KOH-IPA.

После оптимального времени травления щелочной раствор не только удаляет повреждения, но и образует небольшие пирамиды на поверхности Si. Пример пирамидальной текстуры показан на рисунке 10. Образование пирамид происходит из-за анизотропии раствора травления, то есть различные ориентации кристаллов травятся с разными скоростями.

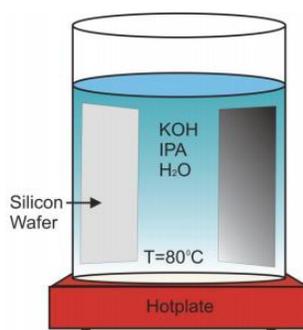


Рисунок 9 – Кремниевая пластина, погруженная в раствор[3, Р.28]

На рисунке 10а показана пирамидальная текстура пластины, вытравленной в течение 25 минут. На поверхности пластины видны маленькие и большие пирамиды. Есть также области, еще не покрытые пирамидами, что связано с коротким временем травления [3, Р.41].

После 30 мин времени травления (рисунок 10b) вся поверхность покрыта небольшими пирамидами (шириной $\approx 10\text{--}16\ \mu\text{м}$ и высотой $\approx 7\text{--}11\ \mu\text{м}$). Эта текстура уменьшает общее отражение света кремниевой пластины примерно до 10% на длине волны $800 \leq \lambda \leq 1000\ \text{нм}$ [3, Р.41].

На рисунке 10с после 35-минутного времени травления некоторые пирамиды стали больше, а некоторые области стали свободными от пирамид, то есть через 35 минут однородность пирамидальной текстуры начинает снижаться, что также видно на ее отражательной способности. На рисунке 10d после 40 мин времени травления размер пирамиды уменьшается по сравнению с размером пирамиды, показанным на рисунке 10с. Также небольшие регионы становятся свободными от пирамид.

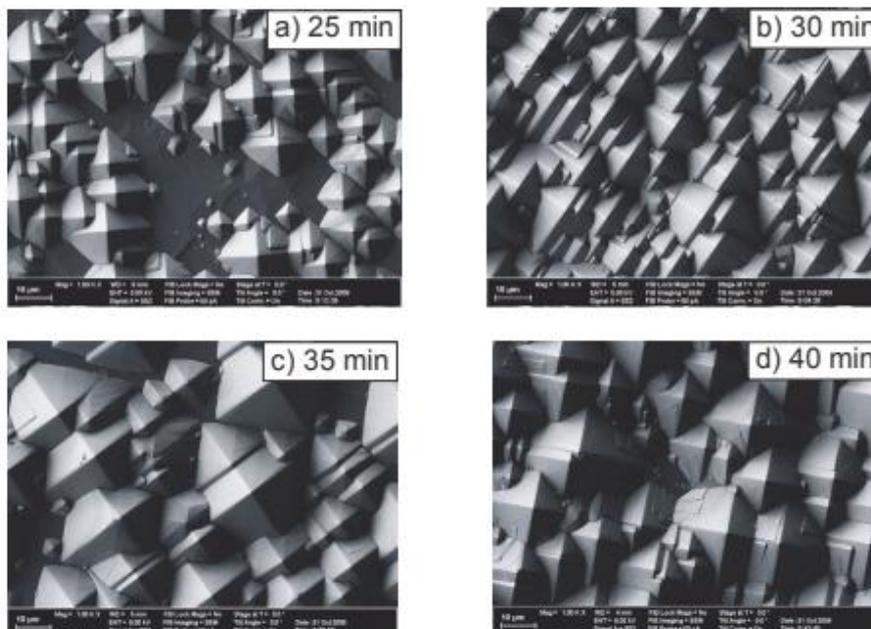


Рисунок 10- Снимки SEM протравленных кремниевых пластин[3, Р.42]

Пирамидальная текстура значительно уменьшает общее отражение кремниевых пластин приблизительно от 25% до 10% (на длинах волн 850–1000 нм).

Из рисунка 10 можно сделать вывод о важности времени травления при получении однородной пирамидальной текстуры с низкими значениями отражения. Но не только время травления значительно влияет на формирование пирамиды на кремниевых пластинах, но также и на все компоненты раствора травления. Следовательно, все параметры травления должны быть тщательно исследованы, чтобы получить желаемую оптимальную пирамидальную текстуру и, таким образом, уменьшить общее отражение кремниевых пластин. Здесь необходимо упомянуть важность IPA для формирования пирамид. Отсутствие IPA в этом растворе также означает отсутствие пирамид. Другими словами: высокие скорости травления означают отсутствие анизотропии в растворе травления [3, Р.42].

На всех снимках SEM на рисунке 10 мы видим маленькие пирамиды. Образование пирамид на поверхности кремния обусловлено сильной зависимостью скорости травления от ориентации кристалла (анизотропия). Самая низкая скорость травления наблюдается с плоскостью (111) по сравнению с другими кристаллографическими ориентациями кристаллов (100) и (110). Причина, по которой ориентация кристалла (111) показывает самую низкую скорость травления, будет объяснена ниже.

Из кристаллической структуры кремния видно, что кристалл кремния представляет собой гранцентрированную кубическую структуру с основанием из двух одинаковых атомов, которые расположены в точках (0,0,0) и (1/4,1/4),1/4) положение. Это алмазная структура. Каждый атом кремния находится в центре тетраэдра и связан с четырьмя другими атомами. Разница в плоскостях поверхности зависит от количества свободных связей атомов кремния. Атомы кремния в кристаллической плоскости (111) связаны с кристаллом кремния тремя другими атомами кремния, благодаря чему одна связь остается свободной. Атомы других кристаллических плоскостей, таких как (100) и (110), связаны с кристаллом кремния с двумя атомами кремния; следовательно, две связи остаются свободными. Таким образом, для растворения атомов кремния, расположенных на плоскости (111), требуется более высокая потребность в энергии по сравнению с энергией, необходимой для удаления атомов кремния, расположенных на плоскостях (100) или (110). Различие в свободных связях разных плоскостей приводит к образованию пирамидальной текстуры на моно-Si пластинах с ориентацией (100).

Хотя (DI) воду, и IPA необходимо повторно дозировать через некоторое время, чтобы сохранить хорошие текстурные характеристики, в фотоэлектрической промышленности этот метод продолжает представлять собой недорогой метод текстурирования Si-пластин. Другие исследуемые растворы травления - это растворы, в которых в качестве окислителей используют карбонат натрия Na_2CO_3 [35] или тетраметиламмоний гидроксид ТМАН [36].

Кремниевые пластины производятся несколькими производителями, которые, конечно, используют различные чистящие средства в своих процессах очистки производственной линии. Таким образом, они косвенно влияют на процессы текстурирования, которые необходимо выполнить, чтобы получить однородные пирамидальные текстуры с низкими значениями отражения, что важно в солнечных элементах. Таким образом, ясно, что использование разных чистящих средств оказывает большое влияние на конечную текстуру. Таким образом, процесс текстурирования с использованием стандартного решения КОН-IPA больше не работает для многих различных ассортиментов кремниевых пластин с нарезкой, и его необходимо корректировать для каждого ассортимента (от разных производителей), или необходимо найти новое решение для травления, которое менее чувствителен к различным процессам предварительной очистки. Фотовольтаическое сообщество уделило гораздо больше внимания второму варианту, смотреть следующую главу.

1.4 Альтернативные рецепты травления

В фотогальваническом сообществе были предприняты некоторые усилия для преодоления проблемы неэффективности стандартного решения КОН-IPA для текстурирования различных ассортиментов срезанных кремниевых пластин. Например, Бирман и соавторы [37] использовали 1,4 циклогександиол вместо IPA. Из-за высокой температуры кипения спирта была использована температура травления 90°C , и, таким образом, время травления было уменьшено до 10 минут. Кроме того, размер пирамиды также уменьшился.

Вийекун и соавторы [38] использовали полимер (с температурой кипения выше 100°C) в качестве замены IPA. При использовании новой добавки в травильном растворе была получена пирамидальная текстура с высотой пирамиды приблизительно 1 мкм. Они также произвели стандартные моно-Si солнечные элементы с трафаретной печатью, которые достигли эффективности солнечных батарей до 17,8%. Тем не менее, ни один из авторов, упомянутых выше, не показал, что их новые решения травления работают для различных видов срезанных кремниевых пластин.

Как видно из работ этих авторов, хороших результатов можно достичь, используя заменители IPA с более высокой температурой кипения для раствора травления КОН. С одной стороны это позволяет текстурировать процессы при более высоких температурах и, следовательно, более короткое время травления, с другой стороны, более низкие потери испарения для спирта и, следовательно, более низкие затраты.

1.4.1 Травильный раствор: гидроксид калия(КОН) – монобутиловый эфир диэтиленгликоля (ДЭГ)[3, P.65]

Спирты, используемые в этой работе, были выбраны в соответствии с их характеристиками температуры кипения. Для первых экспериментов в щелочном растворе использовался монобутиловый эфир диэтиленгликоля ($C_8H_{18}O_3$). ДЭГ имеет температуру кипения 224-228°C. Из-за высокой температуры кипения было разумно выбрать температуру травления выше 80°C. Поэтому большинство экспериментов с этим спиртом проводились при 90°C.

Для следующих экспериментов в качестве эталона были взяты параметры травления раствора КОН-IPA (6 литров воды, 120 грамм КОН, 300 мл IPA, температура травления 80°C и время травления 30 мин). Поэтому состав травления КОН-ДЭГ выглядит следующим образом:

- Вода: 6 литров;
- КОН: 120 грамм;
- Диэтиленгликоль: 300 мл;
- Температура травления: 90°C;
- Время травления: 25 мин.

На рисунке 11 показаны измерения отражения четырех кремниевых пластин, текстурированных в растворе травления КОН-ДЭГ.

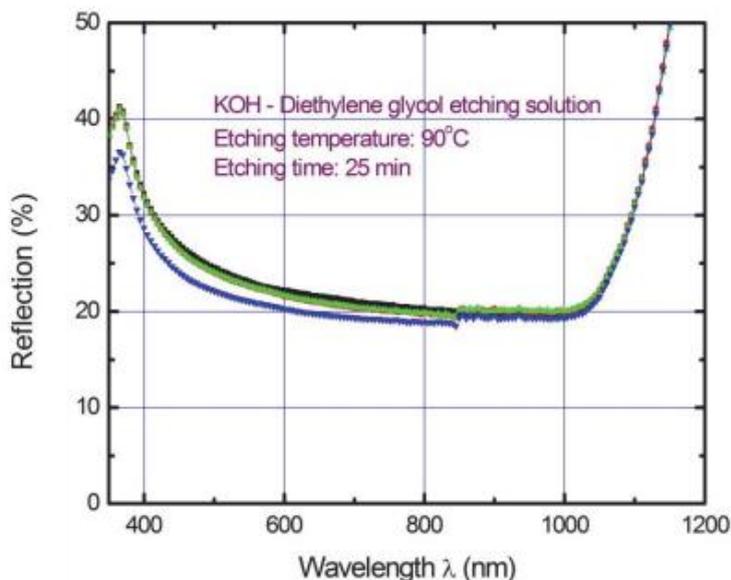


Рисунок 11 – Измерение отражения четырех кремниевых пластин, текстурированных в растворе КОН-ДЭГ [3, Р.66]

На рисунке 11 видно, что четыре текстурированные Si-пластины показывают значения отражения около 20% (между 850-1000 нм), что является слишком высоким относительно ожидаемых значений отражения около 10%, или по крайней мере 15%, наблюдаемых на текстуре КОН-IPA после того же времени травления.

1.4.2 Раствор для травления: гидроксид калия(КОН) – глицерин [3, Р.67]

Для раствора КОН-глицерин параметры травления раствора КОН-IPA были взяты в качестве эталона. Раствор КОН-глицерин состоит из:

- Вода: 6 литров;
- КОН: 120 грамм;
- Глицерин: 100 мл;
- Температура травления: 90°C;
- Время травления: 15 минут.

После процесса травления кремниевые пластины промывали достаточным количеством деионизированной воды. Для расчета удаления кремния кремниевые пластины были взвешены до и после процесса травления. Среднее удаление кремния 53,1 мкм было рассчитано для этих кремниевых пластин, то есть 26,5 мкм/сторона. В течение 15 минут травления это значение увеличилось. Для дальнейшей характеристики протравленных кремниевых пластин также были проведены измерения отражения.

На рисунке 12 показаны измерения отражения четырех текстурированных кремниевых пластин. Четыре кремниевые пластины были подвергнуты травлению в одном и том же растворе и с одинаковыми параметрами травления.

Из рисунка 12 значения отражения между 25% (аналогичные значения отражения наблюдаются на кремниевых пластинах после распила) и 30% (отражение выше, чем у кремниевых пластин после распила) наблюдаются для кремниевых пластин, текстурированных в растворе КОН-глицерин.

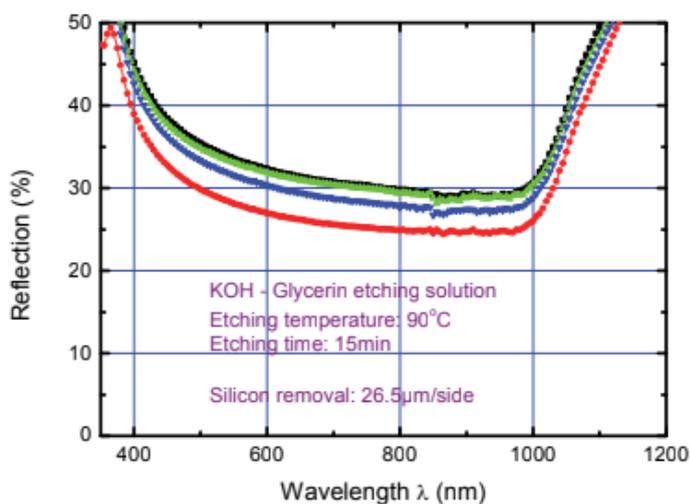


Рисунок 12 – Измерения отражения кремниевых пластин, протравленных в растворе КОН-глицерин[3, Р.68]

1.4.3 Травильный раствор: гидроксид калия(КОН) – поливиниловый спирт(PVA)[3, Р.68]

Как и в случае двух вышеописанных растворов травления, параметры травления раствора КОН-IPA будут приняты в качестве эталона. Здесь важно

упомянуть, что PVA представляет собой порошок (ДЭГ и глицерин являются жидкостями); поэтому PVA должен быть растворен в растворе травления. Другой важной характеристикой этого спирта является его высокая молекулярная масса, равная 72000. Поэтому разумно использовать более низкие количества PVA в растворе травления. Раствор KOH-PVA состоит из :

- Вода: 6 литров;
- KOH: 120 грамм;
- PVA: 200 грамм;
- Температура травления: 80°C;
- Время травления: 20 минут.

После процесса травления четыре кремниевые пластины промывали достаточным количеством деионизированной воды. Среднее удаление кремния этими пластинами составляло 1,4 мкм/сторона. Это удаление кремния является слишком низким по сравнению с удалением 10 мкм/сторона, которое должно быть вытравлено, чтобы устранить повреждения. Однако значения отражения не слишком далеки от значений около 10% (Рисунок 13).

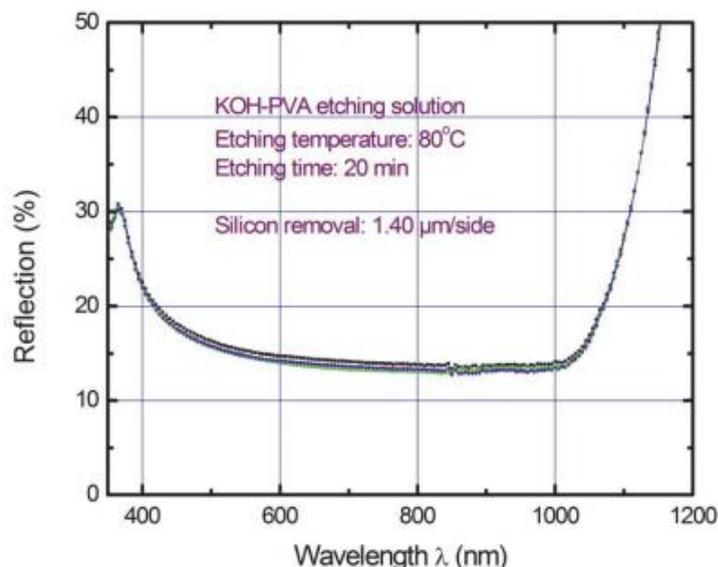


Рисунок 13 – Измерения отражения моно-Si пластин, текстурированных раствором травления KOH-PVA. Для всех пластин наблюдались значения отражения около 13% (850–1000 нм)[3, Р.69]

Текстурированные кремниевые пластины из первого эксперимента по текстурированию с KOH-PVA показывают значения отражения около 13%, то есть только на 3% выше, чем значение отражения около 10% хорошей текстуры KOH-IPA. Как объяснено выше, роль спирта в травильном растворе заключается в создании маскирующего эффекта, и поэтому следует избегать использования слишком большого количества спирта в травильном растворе.

2. Методика эксперимента

Эксперимент проводился в рамках дипломного проекта в лаборатории фотоэлектрических явлений и приборов физико-технического института под руководством доктора PhD Токмолдина Нурлана Серикболовича. Исходные образцы – монокристаллическая кремниевая пластина n-типа проводимости после распила, с удельным сопротивлением 1-3 Ом*см, толщиной 200 мкм. Ниже подробно описана выбранная методика химической обработки пластин.

2.1. Используемые материалы и приборы

Для данного эксперимента были использованы следующие материалы и приборы.

Материалы:

- Раствор для обезжиривания $\text{H}_2\text{O}_2(1\%) + \text{KOH}(1\%)$;
- KOH (1%, 10%);
- Дистиллированная вода H_2O ;
- Кремниевая пластина n-типа проводимости.

Приборы:

- Магнитная мешалка Heidolph MR 3001 K («Heidolph Instruments», Германия);
- Аналитические весы BP 221S («Sartorius», Германия);
- Прибор для измерения квантовой эффективности QEX10 («PV Measurements, Inc.», США);
- Сканирующий электронный микроскоп («JEOL JSM-6490LA», Япония);
- Лазер для скрайбирования кремниевых пластин («ВХМ», Китай).

2.2. Подготовка образцов

В ходе выполнения работ было проведено 2 эксперимента с использованием 1% и 10% растворов KOH . Для эксперимента использовались кремниевые пластины n-типа проводимости фирмы Atecom Technology Co., Ltd. Для удобства проведения эксперимента в лабораторных условиях, образцы коммерческих кремниевых пластин разрезают на 4 равные части с помощью лазера для скрайбирования компании «ВХМ». Посуда ёмкостью 3000мл использовалась для растворов. Раствор для обезжиривания готовится следующим образом: необходимо по таблицам найти плотности растворов данного вещества исходной и конечной концентраций — ρ_1 и ρ_2 соответственно, чтобы найти объем исходного раствора используем формулу (1):

$$V_1 = \frac{V_2 * \rho_2 * P_2}{P_1 * \rho_1}, \quad (1)$$

где V_1 – объем исходного раствора, м^3 ;
 V_2 – объем конечного раствора, м^3 ;

P_1 – концентрация исходного раствора, %;

P_2 – концентрация конечного раствора, %.

Раствор для обезжиривания:

$$1\% \text{ KOH} \rightarrow \rho_2=1.0075 \text{ г/см}^3, V_2=2500 \text{ мл}, V_1=\frac{V_2\rho_2P_2}{\rho_1P_1}=\frac{2500*1.0075*1}{1.46*45.66}=38\text{мл}$$

$$1\% \text{ H}_2\text{O}_2 \rightarrow \rho_2=1.0022 \text{ г/см}^3, V_2=2500 \text{ мл}, V_1=\frac{V_2\rho_2P_2}{\rho_1P_1}=\frac{2500*1.0022*1}{1.143*37.5}=59\text{мл}$$

Раствор для травления:

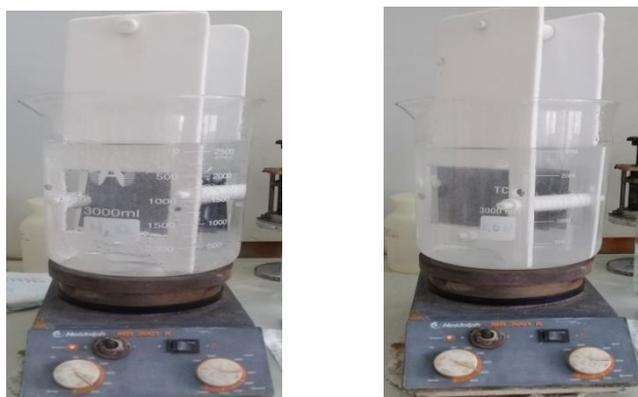
$$1\% \text{ KOH} \rightarrow \rho_2=1.0075 \text{ г/см}^3, V_2=2500 \text{ мл}, V_1=\frac{V_2\rho_2P_2}{\rho_1P_1}=\frac{2500*1.0075*1}{1.46*45.66}=38\text{мл}$$

$$10\% \text{ KOH} \rightarrow \rho_2=1.09 \text{ г/см}^3, V_2=2500 \text{ мл}, V_1=\frac{V_2\rho_2P_2}{\rho_1P_1}=\frac{2500*1.09*10}{1.46*45.66}=408.79\text{мл}$$

Раствор для обезжиривания нагревается до 65°C, раствор для травления до 70°C на плите с магнитной мешалкой Heidolph MR 3001K. Дистиллированная вода была комнатной температуры. Процесс травления состоит из следующих шагов:

- 1) Обезжиривание в растворе KOH(1%)+H₂O₂(1%) при t=4мин, T=65°С;
- 2) Промывание дистиллированной водой H₂O при комнатной температуре 2 минуты (дважды);
- 3) Сушка пластин;
- 4) Травление KOH(1% / 10%) при t=6,10,20,30,45 мин, T=70°С;
- 5) Промывание дистиллированной водой H₂O при комнатной температуре 2 минуты (дважды);
- 6) Сушка пластин;
- 7) Обезжиривание в растворе KOH(1%)+H₂O₂(1%) при t=4мин, T=65°С;
- 8) Промывание дистиллированной водой H₂O при комнатной температуре 2 минуты (дважды);
- 9) Сушка пластин.

Кремниевые пластины загружали во фторопластовый держатель. На первой стадии пластины погружались в раствор для обезжиривания 4 минуты (рисунок 14а). Далее, пластины дважды промывали дистиллированной водой 2 минуты, и производилась сушка образцов феном. Затем, пластины погружались в 1% и 10% растворы гидроксида калия в целях удаления нарушенного слоя с поверхности кремниевых пластин (рисунок 14б), время травления варьировалась от 6 до 45 минут. После процесса травления пластины промывали водой и сушили. На последней стадии образцы опускались в раствор гидроксида калия и перекиси водорода на 4 минуты, следом промывали водой и сушили.



а) б)

а) раствор $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH}$; б) раствор KOH

Рисунок 14 – Ёмкости с растворами

2.3 Измерение характеристик образцов

После процесса травления измеряли показатель отражения каждой стороны пластины прибором для измерения квантовой эффективности QEX10 компании «PV Measurements, Inc.» (рисунок 15). Источником света является ксеноновая лампа 65Вт. Данный прибор позволяет измерить свет, отраженный от кремниевой пластины, в диапазоне 300-1100нм длин волн. Изучение зависимости отражательной способности от длины волны является важной характеристикой при определении эффективности пластин. Коэффициент отражения равен отношению потока излучения, отраженного пластиной, к потоку, упавшему на пластину.



Рисунок 15 – Прибор QEX10

Для получения изображения поверхности пластины с высоким пространственным разрешением использовали сканирующий электронный микроскоп (SEM) японской компании «JEOL», марки JSM-6490LA.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Измерение толщины стравливания образцов

Изменение толщины пластин, после травления в растворе КОН(1%, 10%) находим по следующей формуле

$$m=V*\rho \quad (2)$$

где m-масса пластин, кг;

V-объем пластин, м³;

$\rho=2,33$ г/см³-плотность кремния.

Объем каждого образца вычисляют по формуле

$$V=S*h \quad (3)$$

где S-площадь пластин, м²;

h-толщина пластин, м.

Вставляя формулу (3) в формулу (2), находим толщину пластин

$$h=\frac{m}{S*\rho} \quad (4)$$

Масса кремниевых пластин измерялась аналитическими весами ВР 221S фирмы «Sartorius». Толщина пластин вычисляется по формуле (4). На таблице 1 и 2 приведены значения толщины пластин до и после травления в 1% и 10% травильных растворах, также указана стравленная толщина пластин для каждого времени травления. Можно заметить, что в 10% растворе КОН, значения стравленной толщины больше, чем в 1% растворе. Для наглядности при 6 минутах в 1% растворе стравилось 3,725мкм с каждой стороны пластины, а в 10% растворе 5,07мкм.

Таблица 1 – Данные толщины пластин в 1% травильном растворе. Time-время травления. S-площадь пластин. m₁-масса пластин до травления. m₂-масса пластин после травления. h₁-толщина пластин до травления. h₂-толщина пластин после травления. Δh-стравленная толщина

КОН, %	Time, мин	S, см ²	m ₁ , г	m ₂ , г	h ₁ , мкм	h ₂ , мкм	Δh, мкм
1	6	59,675	2,7508	2,6492	201,64	194,19	7,45
1	10	60,8375	2,8011	2,6399	201,34	189,76	11,58
1	20	60,8375	2,8137	2,5351	202,25	182,22	20,03
1	30	60,84	2,8176	2,4578	202,49	176,63	25,86
1	45	59,675	2,7557	2,2966	202	168,35	33,65

Таблица 2 – Данные толщины пластин в 10% травильном растворе. Time-время травления. S-площадь пластин. m₁-масса пластин до травления.

m_2 -масса пластин после травления. h_1 -толщина пластин до травления. h_2 -толщина пластин после травления. Δh -стравленная толщина

КОН, %	Time, мин	S, см ²	m1, г	m2, г	h1, мкм	h2, мкм	Δh , мкм
10	6	60,8375	2,8008	2,6597	201,32	191,18	10,14
10	10	60,06	2,7440	2,5193	199,81	183,45	16,36
10	20	60,8375	2,8006	2,3972	201,29	172,30	28,99
10	30	61,23	2,8454	2,1443	203,18	153,12	50,06
10	45	60,84	2,8427	1,7424	204,305	125,23	79,075

На графике 1 сравнена стравленная толщина кремниевых пластин, обработанных в растворах с 1% и 10% концентрацией КОН. При увеличении времени травления и концентрации, значение стравленной толщины также увеличивается.

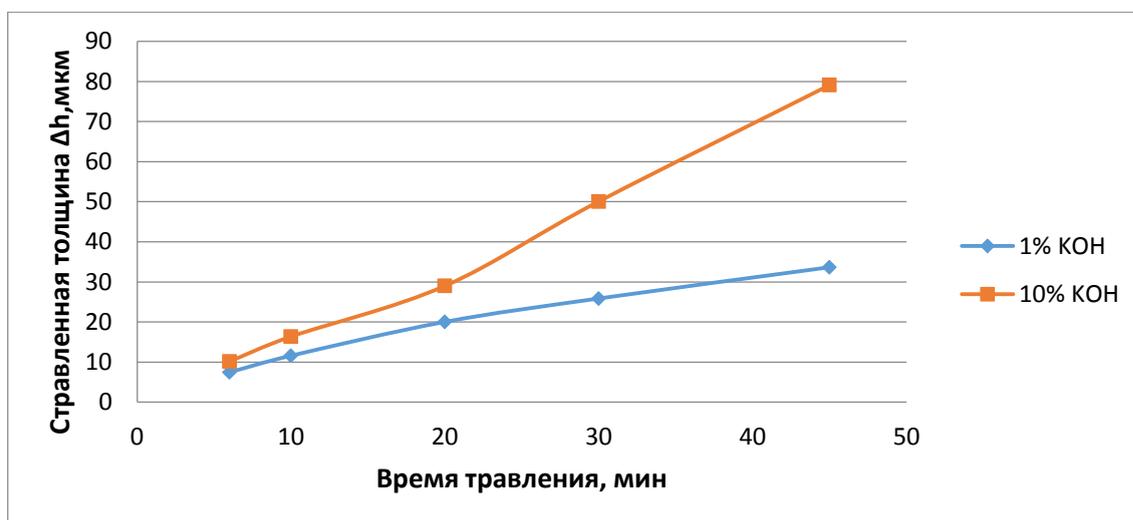


График 1 – Зависимость времени травления от стравленной толщины в 1% и 10% растворе КОН

3.2 Измерение спектров отражения

На приборе QEX10 проводилось измерение отражательной способности образцов. Были получены графики зависимости длины волны от коэффициента отражения для 1% и 10% растворов КОН. На таблицах 3 и 4 для каждого времени травления показан коэффициент отражения исходной пластины и трех пластин с каждой стороны.

Таблица 3 – Данные отражательной способности пластин, протравленных в 1% растворе КОН при длине волны $\lambda=650$ нм. Time-время

травления. Ref-коэффициент отражения. <Ref>-среднее значение коэффициента отражения

Time, min	Ref1,%	Ref2,%	Ref3,%	Ref4,%	Ref5,%	Ref6,%	<Ref>,%
0	34,712	-	-	-	-	-	34,712
6	36,451	36,9	37,01	36,84	37,094	36,808	36,8505
10	35,648	35,418	34,61	35,77	35,436	35,105	35,3325
20	29,364	29,425	27,46	28,45	29,908	28,009	28,76817
30	20,675	19,191	20,62	20,56	-	-	20,26125
45	14,011	14,113	14,05	14,18	13,913	14,071	14,05583

На графике 2 показана зависимость коэффициента отражения от времени травления для 1% и 10% растворов КОН. При увеличении времени травления коэффициент отражения образцов, обработанных в растворе с 1% концентрацией КОН, значительно снижается по сравнению с 10% концентрацией.

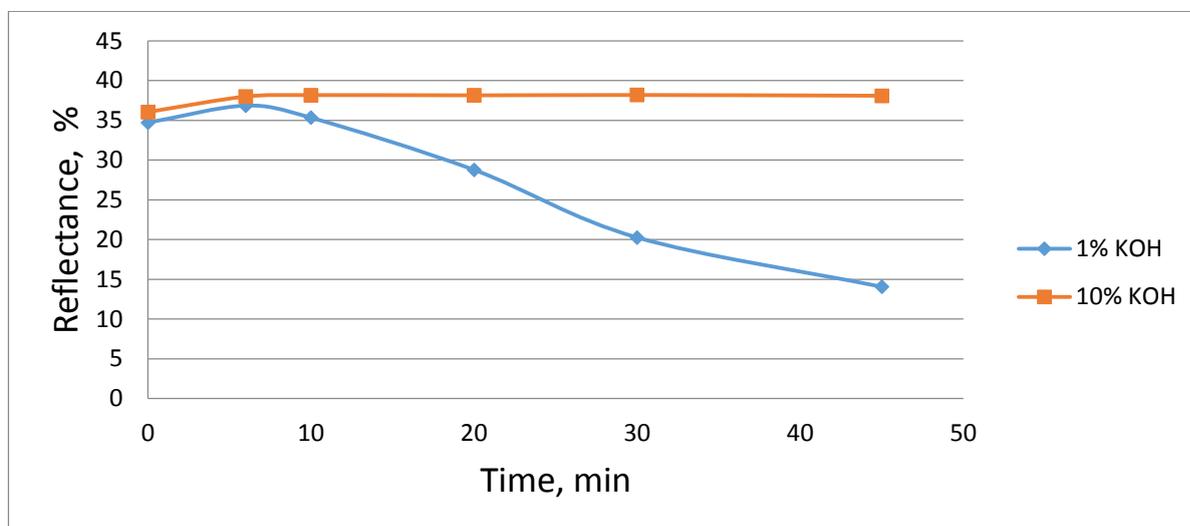


График 2 – Зависимость отражательной способности от времени травления для 1% и 10% растворов КОН

Из таблицы 3 и графика 3 можно заметить, что в 1% травильном растворе коэффициент отражения значительно снижается при увеличении времени травления. Отсутствие двух значений на графике 3 объясняется тем, что при травлении больше 20 минут пластины всплывали с фторопластового держателя, и их приходилось придерживать до окончания эксперимента.

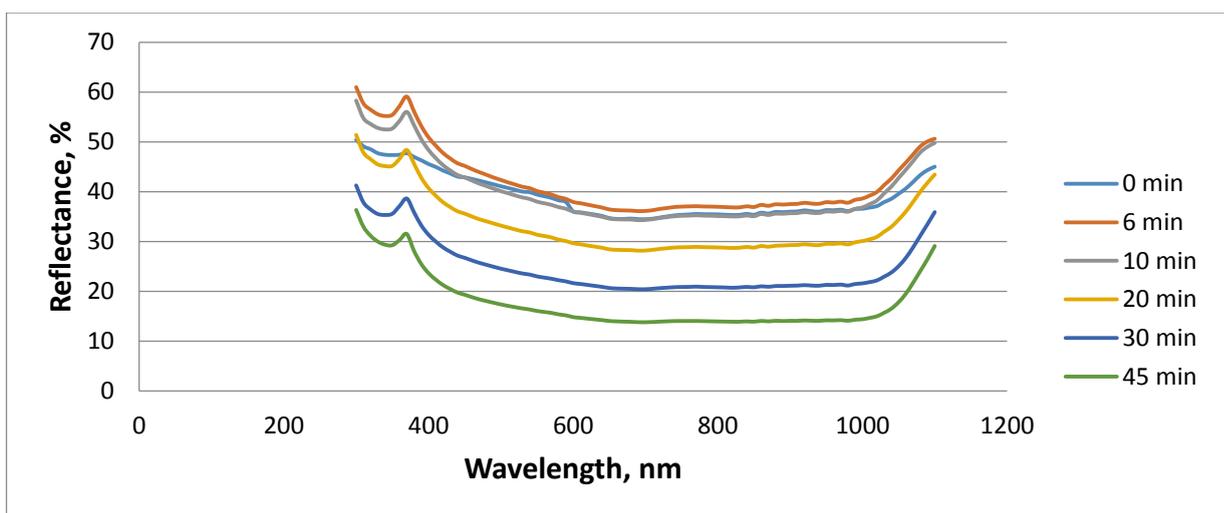


График 3 – Спектр отражения пластин, протравленных в 1% травильном растворе

Таблица 4 – Данные отражательной способности пластин, протравленных в 10% растворе КОН при длине волны $\lambda=650$ нм. Time-время травления. Ref-коэффициент отражения. <Ref>-среднее значение коэффициента отражения

Time, min	Ref1,%	Ref2,%	Ref3,%	Ref4,%	Ref5,%	Ref6,%	<Ref>,%
0	36,045	-	-	-	-	-	36,045
6	38,036	37,883	38,031	37,994	37,78	38,178	37,98317
10	38,173	38,153	38,169	38,232	38,11	38,215	38,17533
20	38,217	38,216	38,15	38,102	38,08	38,076	38,14033
30	38,211	38,179	38,158	38,25	38,17	38,15	38,1865
45	38,106	38,089	38,099	38,086	38,14	38,036	38,09317

В 10% травильном растворе реакция проходила не так бурно, как в предыдущем растворе, пластины не всплывали. Из таблицы 4 и графика 4 видно, что отражательная способность практически остается одного значения вне зависимости от времени травления.

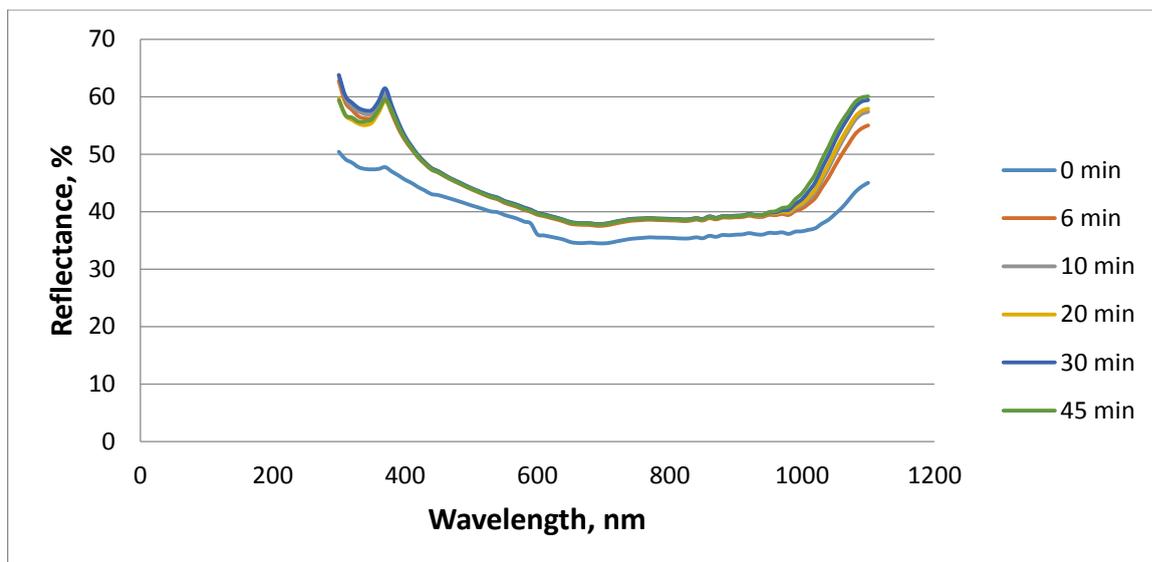
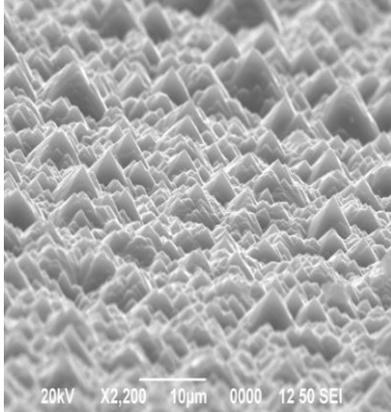
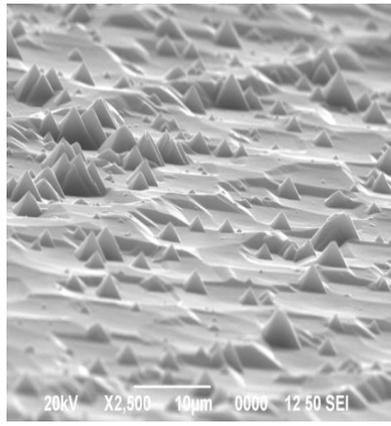
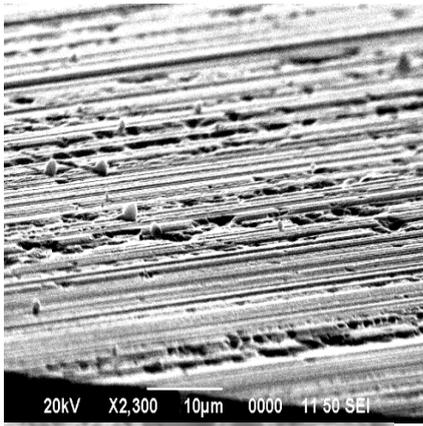


График 4- Спектр отражения пластин, протравленных в 10% травильном растворе

3.3 Сканирующая электронная микроскопия образцов

На сканирующем электронном микроскопе были получены изображения поверхности образцов после процесса травления в 1% и 10% растворах КОН. На рисунке 16а изображение исходной пластины, можно заметить дефекты распила на поверхности. На рисунке 16б показана пирамидальная текстура пластины, вытравленной в течение 6 минут. На поверхности пластины видны маленькие и большие пирамиды. Есть также области, еще не покрытые пирамидами, что связано с коротким временем травления. После 45 минут травления (рисунок 16в) вся поверхность покрыта пирамидами разных размеров.

На рисунке 17а изображена поверхность исходной пластины. После 10 минут травления в 10% растворе КОН(рисунок 17б) большая часть поверхности пластин не покрылась пирамидальной текстурой, но также можно обнаружить небольшие пирамиды. На рисунке 17в показана поверхность пластины после 45 минут травления, некоторые регионы все так же остались свободными от пирамид, но их стало больше чем на рисунке 17б(высота пирамид $\approx 3,88\mu\text{m}$)



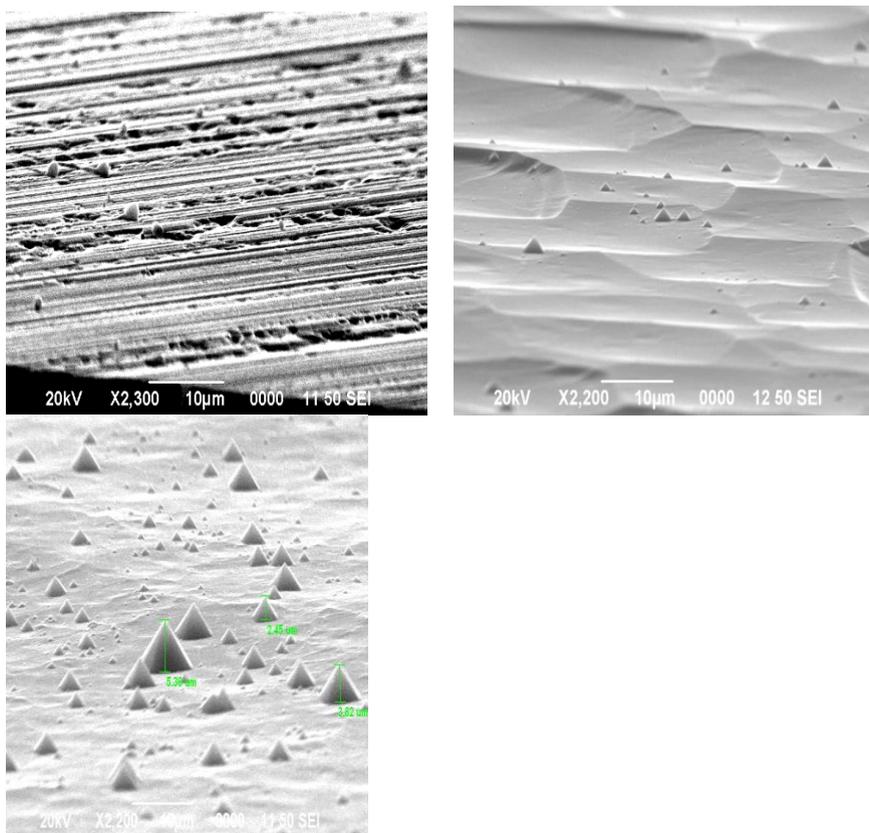
а)

б)

в)

а)исходная пластин; б)после 6 мин травления; в) после 45 мин травления

Рисунок 16 – Изображения поверхности, протравленных в 1% растворе, пластин, полученные при помощи СЭМ



а) исходная пластина; б) после 10 мин травления; в) после 45 мин травления

Рисунок 17 – Изображения поверхности, протравленных в 10% растворе, пластин, полученные при помощи СЭМ

3.4 Обсуждение результатов

Исследования по изменению толщины стравливания образцов, показали каким образом можно контролировать толщину конечной кремниевой пластины. Разработка недорогой технологии производства является одним из способов снижения стоимости солнечных элементов. Скорость травления при 1% и 10% растворах КОН одинакова до 20 минут. В большинстве случаев используются пластины со стравленной толщиной 10-20мкм. Из графика 1 видно, что такой стравленной толщины можно достичь, увеличив время травления в 1% растворе КОН, сэкономив при этом на стоимости химической обработки пластин.

Спектры отражения для растворов с 1% и 10% концентрацией КОН отличаются, потому что при 1% травильном растворе с увеличением времени травления замечаем рост пирамидальной структуры на поверхности пластин, что способствует снижению коэффициента отражения. Травление в растворе с 10% концентрацией КОН приводит к более гладкой поверхности, однако после 30 минут травления пирамид становится все больше, тем самым уменьшая отражение. Нужно отметить, что целью процесса травления является добиться стравливания разрушенного слоя (удаление дефектов

распила), то есть сделать топологию пластины более гладкой, что должно привести к увеличению коэффициента отражения. Все данные из графиков 3 и 4 коррелируют с изображениями пластин, полученных при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Процесс текстурирования является следующим шагом обработки пластин. Текстурированная поверхность представляет собой множество хаотично расположенных пирамид. Такая поверхность уменьшает отражение света. Для данного этапа используются другие химические реагенты, которые были описаны в литературном обзоре. У авторов весьма спорное мнение насчет роли комплексообразующего агента (например, IPA) в растворе. Некоторые утверждают, что пирамиды на поверхности не будут наблюдаться без добавления комплексообразователя. В данном эксперименте в 1% травильном растворе с увеличением времени травления увеличился и рост пирамид, однако в данных пирамидах замечается неоднородность их структуры. Возможно, в 1% растворе сам кремний выступает в роли комплексообразователя. Учитывая высокую стоимость комплексообразующего агента и рост пирамид в 1% травильном растворе, разработка технологии, которая обходилась бы без добавления комплексообразователя в раствор может служить целью дальнейших работ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В лаборатории фотоэлектрических явлений и приборов физико-технического института, было проведено 2 эксперимента по жидкостному химическому травлению монокристаллических кремниевых пластин. Использовались 1% и 10% концентрация гидроксида калия с целью удаления дефектов распила с поверхности пластин.

Результаты исследований показали, что

- При увеличении концентрации раствора и времени травления, увеличивается и толщина стравливания образцов;
- Увеличение концентрации раствора приводит к увеличению коэффициента отражения, и тем самым поверхность исследуемых образцов становится более отполированной;
- Спектры отражения отличаются для 1% и 10% растворов КОН, так как при 1% растворе с увеличением времени травления все больше областей поверхности пластин покрываются пирамидальной структурой, в то время, как при 10% растворе поверхность остается более гладкой.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 T. Nuno et al., Cast polycrystalline silicon solar cells with grooved surface, Proc. 21st IEEE PVSC, 664 (1990).
- 2 J.C. Zolper et al., 16.7% efficient, laser textured, buried contact polycrystalline silicon solar cell, Appl. Phys. Lett. 55, 2363 (1989).
- 3 H.F.W. Dekkers et al., Silicon surface texturing by reactive ion etching, Opto-Electronics Review 8, 311 (2000).
- 4 Ю.В.Писаревский, А.В.Тикунов Альтернативная энергетика: Учеб.пособие. - Воронеж: издательство «Научная книга». –2005. –С. 124
- 5 И.Я. Львович, С.Н. Мохненко, А.П. Преображенский Альтернативные источники энергии.//Воронежский институт высоких технологий. –2011.–С. 2
- 6 Jose Nestor Ximello Quiebras Wet chemical textures for crystalline silicon solar cells, Konstanz. –2013. –P. 124
- 7 А.Е. Becquerel, Les effets electriques produits sous l'influence des rayons solaires, C. R. Acad. Sci. 9, 561 (1839).
- 8 R.S. Ohl, Light-sensitive electric device, US Patent 2 402 662 (1946).
- 9 W.G. Adams, R.E. Day. Phil. Trans. R. Soc., 167 (part 1) 313 (1877)
- 10 A.F. Ioffe, A.V. Ioffe. Phys. Z. Sov. Un., 7, 343 (1935)
- 11 Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия (Получена 9 февраля 2004 г. Принята к печати 11 февраля 2004 г.)
- 12 Ohl R.S. Patent No. 2,402,622, filed May 27th. US, 1941.
- 13 D. M. Chapin C.S.F. and G.L.P. A New Silicon p-n Junction Photocell for Radiation into Electrical Power Davis // J. Appl. Phys. 1954. Vol. 25. P. 676–677.
- 14 Swanson R.M. Applied physics. Photovoltaics power up. // Science. 2009. Vol. 324. P. 891–892.
- 15 W. Shockley et al., Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, J. Appl. Phys. 32, 510 (1961)
- 16 J.H. Werner et al., Radiative efficiency limit of terrestrial solar cells with internal carrier multiplication, Appl. Phys. Lett. 67, 1028 (1995)
- 17 Luque et al., Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels, Physical Rev. Lett. 78, 26,5014 (1997)
- 18 A.S. Brown et al., Limiting efficiency of multiple band solar cells: an overview, Proc. 17th EU PVSEC, 246 (2001).
- 19 Д.Л.Орехов Разработка технологии гетероструктурных солнечных элементов на кристаллическом кремнии с использованием промышленных реакторов плазмохимического осаждения. Диссертация. -2015. – С. 124
- 20 Kern W. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology//J.Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137, No 6. P. 1887.

- 21 Ohmi T. Total Room Temperature Wet Cleaning for Si Substrate Surface // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143, No 9. P. 2957.
- 22 Kranz C. et al. Industrial Cleaning Sequences for Al₂O₃-passivated PERC Solar Cells // Energy Procedia. Elsevier B.V., 2014. Vol. 55, No 0. P. 211–218.
- 23 Шмаков М., Паршин В., Смирнов А. Школа производства ГПИС. Очистка поверхности пластин и подложек. Часть 1. // Технологии в электронной промышленности. 2008. No 5. P. 76–80.
- 24 R. E. Hummel, Understanding materials science. History, properties and applications, second edition, Springer, 39 (2004).
- 25 Mandelkorn J. et al. Fabrication and Characteristics of Phosphorous Diffused Silicon Solar Cells // Journal of The Electrochemical Society. 1962. Vol. 109. P. 313.
- 26 Иванов Сергей Викторович, Карелин Евгений Юрьевич Основы технологии кремниевой микрообработки Воронежский государственный технический университет, Россия, Воронеж, 2018. –С. 1
- 27 Материалы сайта www.pcweek.ru.
- 28 В. Варадан, К. Виной, К. Джозе / Варадан В. ВЧ МЭМС и их применение – М.: Техносфера, 2004. – 528 с.
- 29 R.M. Finne et al., A water-amine-complexing agent system for etching silicon, J. Electrochem. Soc. 114, 965 (1967).
- 30 J.B. Price, Anisotropic etching of silicon with KOH-H₂O-isopropyl alcohol, J. Electrochem. Soc. 120, 3, C96 (1973).
- 31 D.B. Lee, Anisotropic etching of silicon, J. Appl. Phys. 40, 4569 (1969).
- 32 E.D. Palik et al., A raman study of etching silicon in aqueous KOH, J. Electrochem. Soc. 130, 4, 956 (1983).
- 33 W.J. Cho et al., Effects of alcoholic moderators on anisotropic etching of silicon in aqueous potassium hydroxide solutions, Sens. Actuators A 116, 357 (2004).
- 34 H. Seidel et al., Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions, J. Electrochem. Soc. 137, 11, 3622 (1990).
- 35 Melnyk et al., Na₂CO₃ as an alternative to NaOH/IPA for texturisation of monocrystalline silicon, Proc. 19th EU PVSEC, 1090 (2004).
- 36 P. Papet et al., Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 66, 1 (2006).
- 37 K. Birmann et al., Fast alkaline etching on monocrystalline wafers in KOH/CHX, Proc. 23rd EU PVSEC, 1608 (2008).
- 38 K. Wijekoon et al., Production ready novel texture etching process for fabrication of single crystalline silicon solar cells, Proc. IEEE PVSC, 3635(2010).