

Проблемы при использовании травителя КОН-IPA для текстурирования кремниевых пластин

© Н.А. Чучвага,^{1,2} Н.М. Кислякова,¹ Н.С. Токмолдин,^{1,2,3} Б.А. Рақыметов,¹ А.С. Серикканов¹

¹ Satbaev University, Institute of Physics and Technology, Алматы, Казахстан

² ТОО „НПЦ Агроинженерии“, 050005 Алматы, Казахстан

³ Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040 Алматы, Казахстан
e-mail: nikolay.chuchvaga@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 5 марта 2020 г.

Принято к публикации 5 марта 2020 г.

Процесс влажной химической обработки монокристаллических кремниевых пластин, включающий их текстурирование, представляет собой одну из ключевых стадий технологии изготовления высокоэффективных солнечных элементов. В рамках работы были изучены способы текстурирования монокристаллических кремниевых пластин для солнечных элементов. В результате исследований были определены оптимальные параметры технологии текстурирования для исследуемых образцов, а также определен основной вид травителя для процессов текстурирования, представляющий собой раствор КОН с изопропанолом.

Ключевые слова: фотовольтаика, кристаллический кремний, НТ, фотоэлемент, текстурирование, влажная химия, СЭМ.

DOI: 10.21883/JTF.2020.10.49810.431-19

Введение

Щелочное травление кремния имеет анизотропный характер. Оно применяется для сглаживания поверхности, выявления дефектов и утончения пластин. Для щелочных травителей характерна разница в скорости реакции в различных кристаллографических направлениях, изменение скорости травления соответствует схеме $(100) > (110) > (111)$. Конечной целью химической обработки кремниевых подложек в растворах является удаление загрязнений, локальных повреждений поверхности и изготовление специальной топологии поверхности, чтобы уменьшить отражение света. Для уменьшения внешнего отражения света от поверхности кремниевых фотозлектрических преобразователей (ФЭП) и улучшения внутреннего отражения на пластинах подложки кремния необходимо произвести текстурирование поверхности. Текстурированная поверхность представляет собой множество хаотично расположенных пирамид. Одновременно с текстурированием или непосредственно до его проведения производят травление поверхности для удаления нарушенного слоя, образованного при резке слитка на пластины. Срезанные кремниевые пластины имеют повреждения на обеих поверхностях, глубина которых составляет около $10 \mu\text{m}$. Повреждения должны быть устранены, чтобы избежать высокой рекомбинации носителей заряда на поверхности.

Текстурирование — травливание слоев кремния в направлении (111) — производится так, чтобы на поверхности монокристаллической кремниевой пластины

образовывался рельеф, способствующий увеличению количества света, попадающего вглубь структуры ФЭП. 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 Si видно, что кристалл кремния представляет собой гранцентрированную кубическую структуру с основанием из двух одинаковых атомов, которые расположены в точках $(0,0,0)$ и $(1/4, 1/4, 1/4)$. 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 Si в кристаллической плоскости (111) связаны с кристаллом Si тремя другими атомами Si, благодаря чему одна связь остается свободной. Атомы других кристаллических плоскостей, таких как (100) и (110) , связаны с кристаллом Si двумя атомами Si; следовательно, две связи остаются свободными. Таким образом, для растворения атомов Si, расположенных на плоскости (111) , требуется большая энергия по сравнению с энергией, необходимой для удаления атомов Si, расположенных на плоскостях (100) или (110) . Различия в свободных связях разных плоскостей приводит к образованию пирамидальной текстуры на моно-Si-пластинах с ориентацией (100) . Поэтому

для производства ФЭП предпочтительней использовать кремниевые пластины с ориентацией (100) [1,2]. Высота пирамид, образующихся на поверхности кремниевых пластин в результате текстурирования, обычно составляет несколько микрон.

Так как методы магнетронного распыления и химического осаждения из газовой фазы (PECVD) чувствительны к качеству поверхности подложки, важно, чтобы пирамидки получились одинаковыми с гладкими поверхностями. В работе [3] показано, что пленки аморфного кремния, нанесенные на текстурированные пластины, более чем в полтора раза тоньше, чем пленки, нанесенные 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 травливания оксида кремния с поверхности пластины используют водный раствор плавиковой кислоты ($\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$), что позволяет получить поверхность, необходимую для качественного осаждения аморфных пленок [4,5]. Полный метод очистки пластины включает в себя обезжиривание в перекиси водорода (окисление) и щелочи (удаление оксида), промывание водой, травление нарушенного слоя в щелочи, очистку от металлов в кислотах и удаление оксидной пленки в растворе плавиковой кислоты [6]. Во время процесса окисления захватываются загрязнения поверхности, которые потом стравливаются вместе с оксидной пленкой во время процесса восстановления. Стоит отметить, что важным условием для получения качественной пассивации является минимальное время между химической обработкой пластин и осаждением слоев аморфного кремния.

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

После оптимального времени травления щелочной раствор не только удаляет повреждения, но и образует небольшие пирамиды на поверхности Si-пластины. Образование пирамид происходит из-за анизотропии раствора травления, т. е. различные ориентации кристаллов травятся с разными скоростями. Пирамидальная текстура уменьшает общее отражение кремниевых пластин приблизительно от 25 до 10% (на длинах волн 850–1000 nm) [7].

Важную роль при получении однородной пирамидальной текстуры с низкими значениями отражения играет время процесса травления. Но не только время травления значительно влияет на формирование пирамиды на Si-пластинах, но также и 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 (изопропанол) для формирования пирамид. Отсутствие IPA в этом растворе также означает отсутствие пирамид, так как изопропанол значительно влияет на скорость травления. Другими словами, высокие скорости травления означают отсутствие анизотропии в растворе травления [7].

Минусом использования технологии текстуризации пластин с использованием раствора КОН-IPA можно назвать испарение и загрязнение DI воды и IPA для долгих процессов, когда через одну ванну с раствором проходят сотни пластин кремния. Чтобы нивелировать этот отрицательный эффект, необходимо с течением времени, повторно доливать рассчитанное количество раствора в ванну. В фотоэлектрической промышленности этот метод представляет собой недорогой метод текстурирования Si-пластин. Альтернативными методами травления можно назвать методы с использованием растворов, в которых в качестве окислителей используют карбонат натрия Na_2CO_3 [8] или тетраметиламмоний гидроксид ТМАН [9].

Рынок монокристаллического кремния велик, и каждый производитель имеет свои особенности в технологиях производства и очистки кремния, поэтому для каждой коммерческой кремниевой пластины следует найти свой оптимальный рецепт травления и текстуризации. В фотогальваническом сообществе были опубликованы работы, посвященные преодолению проблемы неэффективности стандартного решения КОН-IPA для текстурирования кремниевых пластин. Например, Бирман и соавторы [10] 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 min. Кроме того, размер пирамиды также уменьшился. Вийекун и соавторы [11] 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 $1\ \mu\text{m}$. 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 упомянутых выше авторов не показал, что их новые решения задачи травления работают для различных видов кремниевых пластин.

Как видно из обзора литературы, хороших результатов можно достичь, используя заменители IPA с более высокой температурой кипения для раствора травления в КОН, что позволяет, с одной стороны, текстурировать пластины при более высоких температурах и, следовательно, за более короткое время, и, с другой стороны, иметь более низкие потери испарения для спирта и, следовательно, более низкие затраты. Однако альтернативные изопропанолу добавки являются более дорогими химическими реагентами. Исходя из этого, наша иссле-

Характеристики исследуемых образцов

№ образца	Текстурирование			Δh , μm
	КОН, %	IPA, %	Время, min	
T-2	1	6	10	23.712
T-7	10	6	10	29.614
T-10	20	6	10	38.208
T-15	1	6	1	18.527
T-16	1	6	5	21.327
T-23	1	6	12	21.89
T-27	1	6	15	23.017
T-30	1	6	20	26.662
T-31	1	6	45	42.352
T-34	4	6	10	28.059
T-39	4	6	12	31.066
T-41	4	6	15	28.867
T-43	4	6	17	32.663
T-47	4	6	20	40.067
T-50	4	6	25	55.68

довательская группа попыталась найти оптимальный рецепт травления с использованием раствора КОН-IPA для имеющихся у нас коммерческих монокристаллических кремниевых пластин (фирма АТЕСОМ) ориентации $\langle 100 \rangle$ толщиной $200 \mu\text{m}$, так как процесс влажной химической обработки монокристаллических кремниевых пластин, включающий текстурирование, представляет собой одну из ключевых стадий технологии изготовления высокоэффективных солнечных элементов.

1. Методика эксперимента

Суть эксперимента заключается в оптимизации рецепта текстурирования пластин из монокристаллического кремния с применением раствора щелочи КОН с добавлением IPA. Было проведено текстурирование пластин при различных временах процесса и концентрациях КОН. Контроль качества осуществлялся при помощи измерения коэффициента отражения на образцах, также проводилось исследование поверхности пластины с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Изменение толщины пластин Δh после химической обработки определялось, исходя из площади пластины и плотности кремния, путем взвешивания.

В ходе экспериментов была выбрана технологическая схема поэтапного проведения текстурирования.

Этапы проведения эксперимента:

1. Обезжиривание. Раствор (1% КОН + 1% H_2O_2) — 65°C , 4 min.

2. Травление. Раствор 10% КОН, 70°C , 10 min.

3. Текстурирование (см. таблицу). Раствор (КОН — 1, 4, 10, 20% + 6% IPA) — 80°C ; 1, 5, 10, 12, 15, 17, 20, 25, 45 min.

4. Обезжиривание. Раствор (1% КОН + 1% H_2O_2) — 65°C , 4 min.

5. Измерение коэффициента отражения.

В настоящей работе концентрации растворов приведены в весовых процентах. Из наших наблюдений через 1 h и 25 min в 6%-ом растворе IPA концентрация спирта уменьшается до 4%. В связи с этим для каждого эксперимента изготавливались свежие растворы. В ходе экспериментов IPA добавлялся в раствор КОН + H_2O , нагретый до 80°C . В процессе текстурирования IPA больше не добавлялся. Более подробно вопрос испарения IPA не исследовался. После каждого этапа обработки пластин в растворах проводилась промывка пластин деионизированной водой 2 раза по 2 min.

После процесса текстурирования измерялся коэффициент отражения каждой пластины на установке QEX10 компании „PV Measurements, Inc.“. Данный прибор работает в диапазоне длин волн 300–1100 nm. Изучение зависимости отражательной способности пластины от длины волны является важной характеристикой при определении эффективности пластин.

Для исследования морфологии кремниевой пластины использовался сканирующий электронный микроскоп JEOL (SEM) с высоким пространственным разрешением.

2. Результаты и заключение

Настоящая работа является продолжением работы [12], поэтому обоснование выбора рецептов травле-

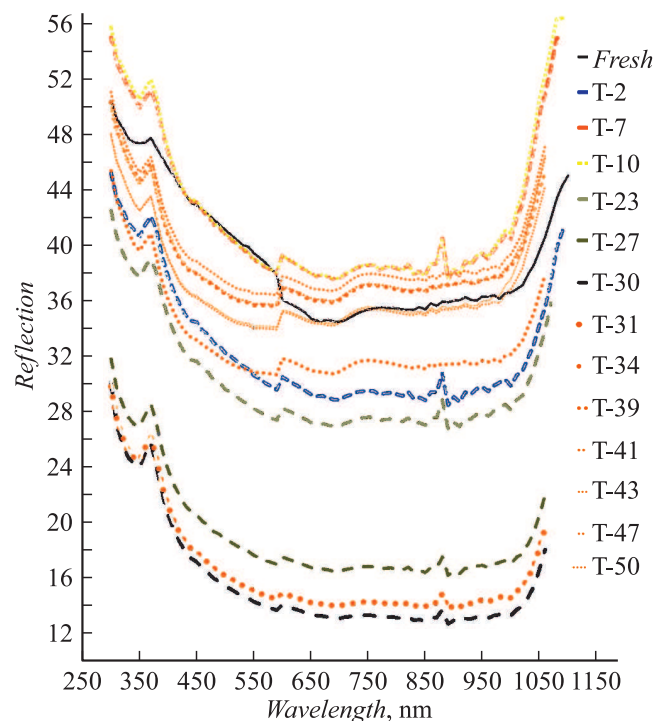


Рис. 1. Данные коэффициента отражения всех исследованных образцов. Сплошной черной кривой обозначена пластина монокристаллического кремния без травления и текстуризации. Пунктирными линиями темных тонов от более широких к тонким обозначены образцы, где коэффициент отражения идет на спад, начиная от образца T2.

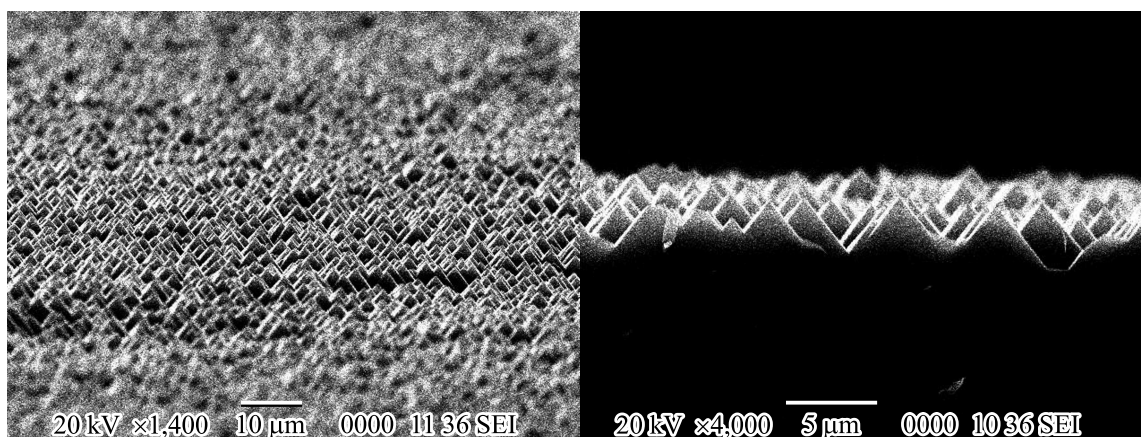


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности образца, текстурированного в 1% KOH + 6% IPA в течение 20 min.

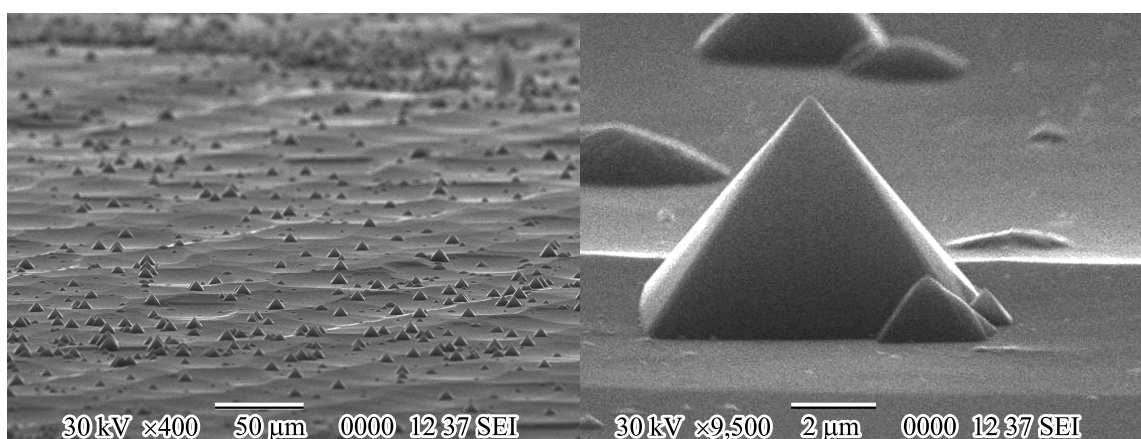


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности образца, текстурированного в 10% KOH + 6% IPA в течение 10 min.

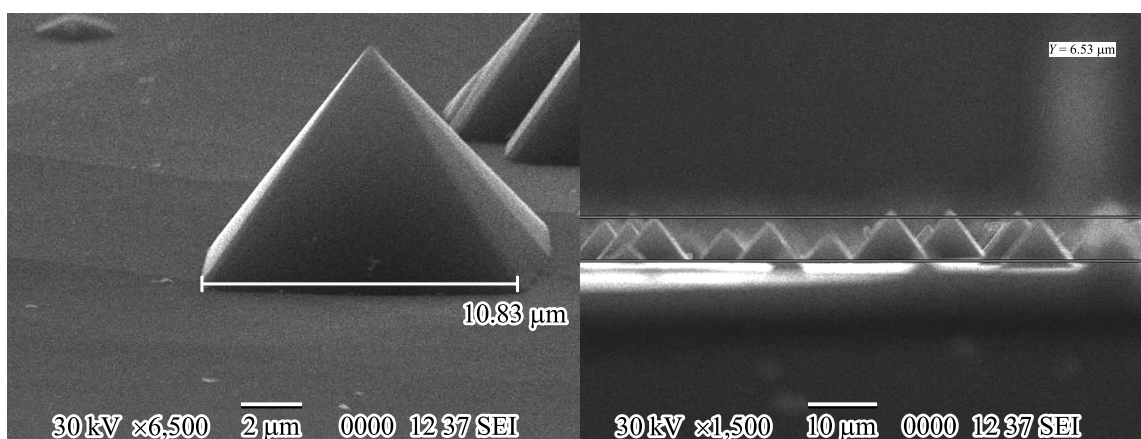


Рис. 4. СЭМ-изображение поверхности образца, текстурированного в 20% KOH + 6% IPA в течение 10 min.

ния кремния даны в предыдущей работе. Анализируя рис. 1, на котором изображены данные по коэффициенту отражения исследуемых образцов, о которых речь пойдет далее, и данные таблицы, можно сделать вывод о

том, что оптимальным рецептом получения наилучших текстурированных образцов является рецепт травления раствором 1% KOH + 6% IPA при времени травления, равном 20 min. В этих условиях образцы имеют наимень-

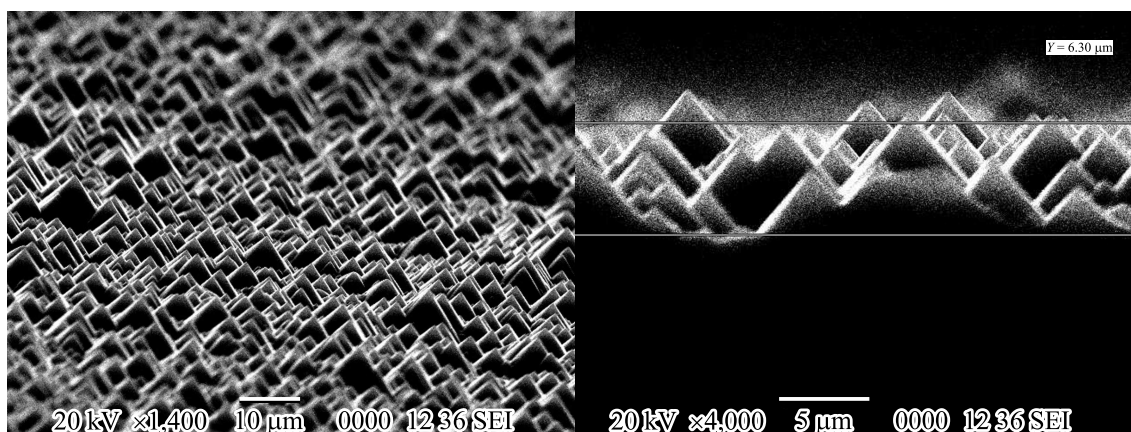


Рис. 5. СЭМ-изображение поверхности образца, текстурированного в 1% КОН + 6% IPA в течение 45 min.

ший коэффициент отражения, порядка 13–14% (рис. 1). Размер стороны основания таких пирамидок составляет $5\ \mu\text{m}$ (рис. 2).

Из представленных данных можно сделать вывод, что при увеличении времени текстуризации при 1%-ом КОН уменьшается процент отражения света от поверхности кремния. Однако начиная с времени травления в 45 min, отражение начинает расти. При увеличении концентрации КОН процент отражения света от поверхности кремниевых пластин увеличивается.

Увеличение концентрации травителя при 6% IPA приводит к увеличению скорости травления, вследствие чего поверхность покрывается пирамидами больших размеров ($6\text{--}7\ \mu\text{m}$ высоты и $10\ \mu\text{m}$ ширины) при малой плотности (рис. 3, 4). На изображениях можно заметить наличие дефектов и ступенек у основания пирамидок, которые оказывают негативное влияние на эффективность ФЭП. Такие дефекты могут образовываться вследствие образования геля — силиката калия K_2SiO_3 . При больших концентрациях силиката калия пленка оксида кремния SiO_2 , образующаяся на поверхности пластины, приводит к разбросу по скоростям на различных участках кремния [13].

Увеличение времени процесса при малых концентрациях приводит к медленному росту пирамидок. Однако при времени травления более или равном 45 min наблюдается увеличение размера пирамидок и увеличение процента отражения света от поверхности (рис. 5).

В ходе исследований выявлено, что при использовании технологии текстурирования пластин монокристаллического кремния ориентации (100) в растворе КОН с добавлением IPA оптимальной концентрацией щелочи является 1%, и время процесса при температуре 80°C составляет 20 min. Было выявлено, что увеличение времени процесса при малых концентрациях приводит к медленному росту пирамидок. Однако при времени травления более или равном 45 min наблюдается увеличение размера пирамидок и увеличение процента отражения света от поверхности.

Благодарности

Авторы благодарят администрацию ТОО „Физико-технический институт“ и администрацию ТОО „Научно-производственный центр агроинженерии“ за предоставленную возможность работать над проектом, в рамках которого была выполнена эта работа.

Финансирование работы

Авторы признательны министерству образования и науки (МОН) Республики Казахстан за финансирование в рамках BR05236498, AP05133645, AP05133651, AP05130235. А также поблагодарить АО „Фонд науки“ за финансирование проекта 0355-18-ГК.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgärtel Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions // J. Electrochem. Soc., 1990. Vol. 137. P. 3612. DOI: 10.1149/1.2086277
- [2] P. Campbell, M.A. Green. Light trapping properties of pyramidally textured surfaces // J. Appl. Phys., 1987. Vol. 62. P. 243–249. DOI: 10.1063/1.339189
- [3] S. Olibet, E. Vallat-Sauvan, L. Fesquet, Ch. Monachon, A. Hessler-Wyser, J. Damon-Lacoste, S. De Wolf, Ch. Ballif. Properties of interfaces in amorphous/crystalline silicon heterojunctions // Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci., 2010. Vol. 207. P. 651–656. DOI: 10.1002/pssa.200982845
- [4] A. Froitzheim, K. Brendel, L. Elstner, W. Fuhs, K. Kliefoth, M. Schmidt Interface recombination in heterojunctions of amorphous and crystalline silicon // J. Non-Crystalline Solids. 2002. Vol. 299–302. P. 663–667. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)01029-8

- [5] *W. Kern* Overview and Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology, 2nd Edition, 2008. P. 3–92.
- [6] *K. Reinhardt, W. Kern* Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology. (Second Edition). [Online]. William Andrew Inc., 2008, 396 p. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780815515548>.
- [7] *H. Dekkers, F. Duerinckx, J. Szlufcik, J. Nijs*. Silicon surface texturing by reactive ion etching, Opto-Electronics Review. 2000. Vol. 8. N 4. P. 311–316.
- [8] *I. Melnyk, E. Wefringhaus, M. McCann, A. Helfricht, A. Hauser, P. Fath* Na₂CO₃ as an alternative to NaOH/IPA for texturisation of monocrystalline silicon. Proc. 19th EU PVSEC, 1090 (2004).
- [9] *P. Papet, O. Nichiporuk, A. Kaminski, Y. Rosier, J. Kraiem, J.-F. Lelievre, A. Chaumartin, A. Fave, M. Lemiti* et al., Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2006. Vol. 90. N 15. P. 2319–2328, DOI: 10.1016/j.solmat.2006.03.005
- [10] *K. Birman, M. Zimmer, J. Rentsch* Fast alkaline etching on monocrystalline wafers in KOH/CHX, 2008, Proc. 23rd EU PVSEC, P. 1608–1611. DOI: 10.4229/23rdEUPVSEC2008-2CV.5.8
- [11] *K. Wijekoon, T. Weidman, S. Paak, K. McWilliams*. Production ready novel texture etching process for fabrication of single crystalline silicon solar cells. Proc. IEEE PVSC. 2010. P. 3635. DOI: 10.1109/PVSC.2010.5614441
- [12] *N.A. Chuchvaga, N.M. Kislyakova, K.P. Aimaganbetov, B.A. Rakymetov, N.S. Tokmoldin*. Исследование влияния влажной химической обработки на поверхность кремниевых монокристаллических пластин // Recent Contributions to Physics (Rec. Contr. Phys.). 2018. Т. 67. № 4. С. 108–114.
- [13] *С.Е. Никитин, А.В. Бобыль, Н.Р. Авезова, Е.И. Теруков*. Новые технологические подходы к созданию текстур и согласованию термического расширения в дизайне высокоэффективных кремниевых солнечных фотопреобразователей // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52. № 13. С. 1675–1682. DOI: 10.21883/FTP.2018.13.46886.8938