

## Плазмохимическое травление в постростовой технологии фотоэлектрических преобразователей

© А.В. Малевская, Ю.М. Задиранов, Н.Д. Ильинская, Д.А. Малевский, П.В. Покровский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: amalevskaya@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 28 октября 2021 г.

В окончательной редакции 25 января 2022 г.

Принято к публикации 25 января 2022 г.

Проведены исследования плазмохимической технологии травления гетероструктур при формировании каскадных фотоэлектрических преобразователей. Рассмотрен этап формирования разделительной мезаструктуры при различных режимах травления и последующего удаления нарушенного слоя методом жидкостной химической обработки гетероструктуры. Проведено исследование влияния методов травления мезы на электрические характеристики элементов. Разработана технология формирования фотоэлектрических преобразователей с низкими значениями токов утечки менее  $10^{-9}$  А при напряжении менее 1 В с высокой стойкостью элементов к деградации.

**Ключевые слова:** фотоэлектрический преобразователь, гетероструктура, плазмохимическое травление, мезаструктура.

DOI: 10.21883/JTF.2022.04.52248.282-21

### Введение

Концентраторные каскадные фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) имеют наивысшую эффективность преобразования солнечного излучения [1–4]. Рекордные значения КПД для 6-каскадных ФЭП составляют 47% при кратности концентрирования солнечного излучения  $140\times$  (AM 1.5) [2].

Наиболее распространенными являются трехкаскадные ФЭП на основе гетероструктуры GaInP/Ga(In)As/Ge, включающей в состав более 20 разных по физическим и химическим свойствам слоев [3–6]. Проведение постростовой обработки данных гетероструктур при изготовлении ФЭП является весьма трудозатратной задачей. Исследования и разработки в области постростовой технологии изготовления ФЭП позволяют снизить омические и оптические потери путем оптимизации режимов формирования омических контактов и антиотражающих покрытий, а также снизить токи утечек при создании разделительной мезаструктуры [7].

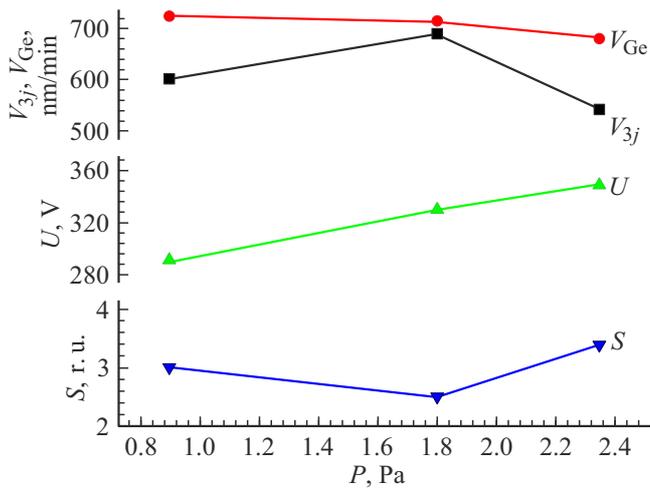
В настоящей работе проведены исследования формирования разделительной мезы при изготовлении ФЭП на основе гетероструктуры GaInP/Ga(In)As/Ge методом плазмохимического травления на установке STE ICP 200e (SemiTEq). Оптимизированы режимы проведения процесса травления и обработки гетероструктур. Проведены оценки влияния параметров процесса на электрические характеристики ФЭП.

### 1. Параметры плазмохимического травления

Одним из этапов постростовой обработки гетероструктур при изготовлении ФЭП является разделение пластины на чипы. Для снижения токов утечки по периметру чипа предлагается проводить травление слоев гетероструктуры GaInP/Ga(In)As и германиевой подложки на глубину 10–15  $\mu\text{m}$ , в 2 раза превышающую толщину слоев гетероструктуры, для защиты торца  $p$ – $n$ -переходов от механического воздействия при резке гетероструктур. Широко используемым методом формирования мезаструктуры является плазмохимическое травление в комбинированной плазме индуктивного и емкостного разряда (ICP/RIE) в потоке рабочего газа  $\text{BCl}_3$  [8,9].

Процесс плазмохимического травления включает набор технологических параметров, оказывающих влияние на скорость травления отдельных слоев гетероструктуры, на стойкость маски фоторезиста, используемой для защиты фоточувствительной области элементов, и на качество поверхности мезаструктуры в целом. Для оптимизации режимов выполнен ряд исследований при варьировании различных технологических параметров плазмохимического травления.

Основными параметрами процесса являются: давление ( $P$ ) в камере, мощность индуктивно связанной плазмы (ICP), мощность смещения (RIE), напряжение смещения ( $U$ ), температура столика ( $T$ ), на котором располагается гетероструктура. Изменение этих параметров оказывает влияние на скорость травления



**Рис. 1.** Зависимость скорости травления структуры ( $V_{3j}$ ,  $V_{Ge}$ ), напряжения смещения ( $U$ ) и селективности ( $S$ ) от давления в камере.

слоев гетероструктуры GaInP/Ga(In)As ( $V_{3j}$ ), скорость травления германиевой подложки ( $V_{Ge}$ ), селективность травления структуры по отношению к защитной маске ( $S$ ). Параметр селективности травления определяет различие скоростей травления слоев структуры и маски, и соответственно характеризует степень защиты структуры в процессе формирования мезы.

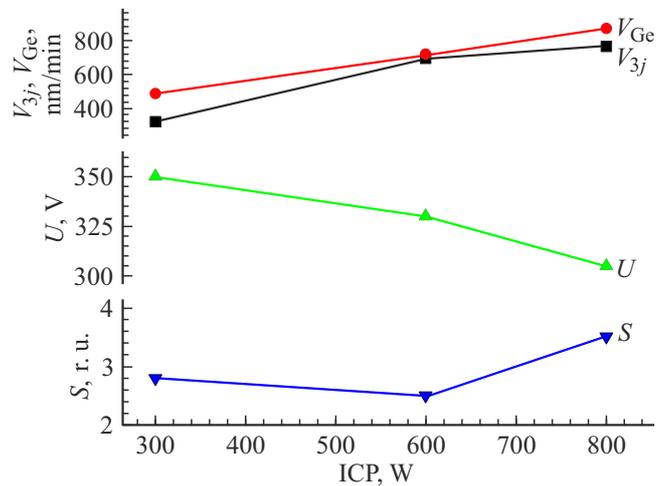
Для оценки влияния большого набора параметров на протекание технологического процесса было проведено несколько независимых экспериментов при фиксированном значении ряда параметров и варьировании одного параметра попеременно. Для оценки влияния давления в камере на процесс травления заданы фиксированные значения: ICP = 600 W, RIE = 100 W (рис. 1). Величина напряжения смещения электрода подложкодержателя является характеристикой процесса плазмохимического травления и определяет энергию и поток ионов на поверхность гетероструктуры. Температура столика задается постоянной  $\sim 10^\circ\text{C}$ , что обеспечивает охлаждение обрабатываемой гетероструктуры и увеличивает стойкость маски фоторезиста.

Эксперимент показал, что при давлении в камере  $\sim 1.8$  Pa наблюдается выравнивание скоростей травления слоев гетероструктуры и германиевой подложки, что позволяет формировать ровную боковую поверхность мезы. Селективность травления структуры по отношению к защитной маске варьируется от 2.5 до 3.5, что обеспечивает стойкость маски, достаточную для формирования разделительной мезы глубиной 10–15  $\mu\text{m}$ .

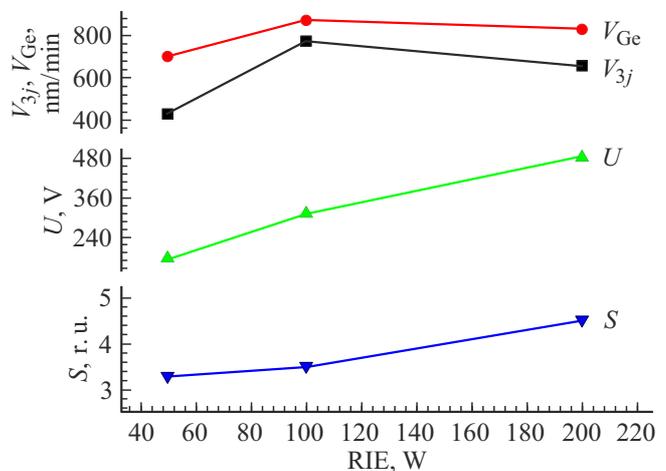
Для оценки влияния мощности индуктивно связанной плазмы (ICP) на процесс травления заданы фиксированные значения: RIE = 100 W,  $P = 1.8$  Pa (рис. 2). Выравнивание скоростей травления наблюдается при ICP = 600 W.

Для оценки влияния мощности смещения (RIE) на процесс травления заданы фиксированные значения: ICP = 800 W,  $P = 1.8$  Pa (рис. 3). Выравнивание скоростей травления наблюдается при RIE = 100 W.

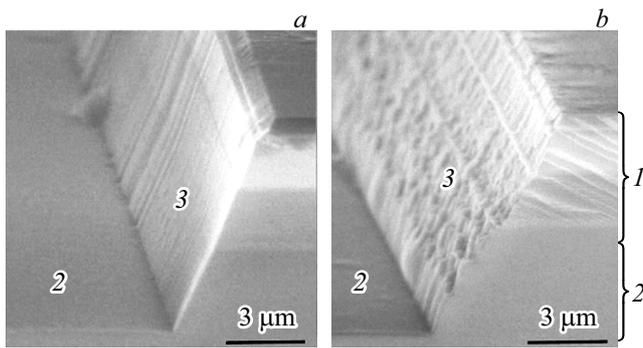
В результате проведенного исследования были определены оптимальные параметры плазмохимического травления гетероструктуры GaInP/Ga(In)As/Ge в потоке рабочего газа  $\text{BCl}_3$ : мощность индуктивно связанной плазмы ICP = 600 W, мощность смещения RIE = 100 W, напряжение смещения  $U = 290$  V, давление в камере  $P = 1.8$  Pa, температура столика  $T = 10^\circ\text{C}$ . Данные параметры процесса обеспечивают формирование разделительной мезаструктуры с ровной боковой поверхностью за счет выравнивания скоростей травления разных по физико-химическим свойствам слоев гетероструктуры GaInP/Ga(In)As и германиевой подложки. При этом формируется поверхность травления высокого качества,



**Рис. 2.** Зависимость скорости травления структуры ( $V_{3j}$ ,  $V_{Ge}$ ), напряжения смещения ( $U$ ) и селективности ( $S$ ) от мощности индуктивно связанной плазмы (ICP).



**Рис. 3.** Зависимость скорости травления структуры ( $V_{3j}$ ,  $V_{Ge}$ ), напряжения смещения ( $U$ ) и селективности ( $S$ ) от мощности смещения (RIE).



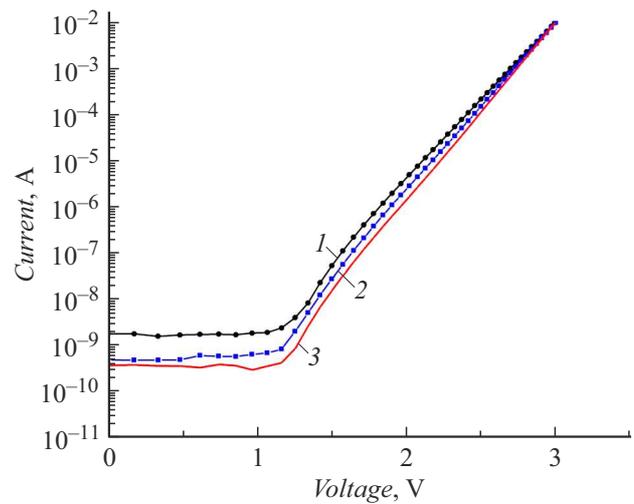
**Рис. 4.** Фотография скола мезаструктуры, выполненная на растровом электронном микроскопе, после плазмохимического травления (а), после удаления нарушенного слоя при травлении в  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  на 100 нм (б). 1 — гетероструктура GaInP/Ga(In)As, 2 — германиевая подложка, 3 — боковая поверхность мезаструктуры.

без дефектов, что обеспечивает снижение токов утечки по боковой поверхности мезы в местах выхода  $p-n$ -переходов (рис. 4, а). Селективность травления слоев структуры и защитной маски фоторезиста ( $S > 2.5$ ) обеспечивает надежную защиту фоточувствительной области ФЭП и снижает вероятность возникновения дефектов и протравов структуры.

## 2. Удаление нарушенного слоя

При плазмохимическом травлении слоев гетероструктуры образуется нарушенный слой, который может привести к деградации элементов при работе в агрессивных условиях окружающей среды, а именно при перепадах температур и высокой влажности. Для удаления нарушенного слоя в настоящей работе осуществлялась обработка поверхности мезаструктуры методом жидкостного химического травления на глубину 30–100 нм.

Проведено исследование способов травления мезы с использованием ряда сильноразбавленных травителей на основе ортофосфорной или серной кислоты с добавлением перекиси водорода. В результате обработки в жидкостных химических травителях наблюдается ухудшение морфологии боковой поверхности мезы, что связано с различием скоростей травления разных по химическим свойствам слоев гетероструктуры (рис. 4, б), однако искажение профиля незначительно, протравов по отдельным слоям гетероструктуры не наблюдается, а проведение анализа влияния методов обработки поверхности на электрические характеристики ФЭП показало снижение токов утечки на темновых вольт-амперных характеристиках (рис. 5). Результаты исследования показали, что удаление нарушенного слоя в жидкостных травителях на основе ортофосфорной или серной кислот с добавлением перекиси водорода при травлении на глубину  $\sim 30$  нм привело к небольшому снижению токов утечки. Наилучший результат достигнут при обработке



**Рис. 5.** Темновые вольт-амперные характеристики ФЭП после создания разделительной мезаструктуры методами плазмохимического травления: 1 — без обработки, 2 — травление в  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  на 30 нм, 3 — травление в  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  на 100 нм.

в травителе на основе серной кислоты и перекиси водорода при травлении на глубину  $\sim 100$  нм, токи утечки составили менее  $10^{-9}$  А при напряжении менее 1 В.

## 3. Уменьшение деградации ФЭП при термоциклировании

Для анализа качества поверхности мезы и стойкости готовых ФЭП к деградации проведено термоциклирование элементов с разными вариантами обработки поверхности. Количество исследуемых ФЭП составило порядка 100 элементов. Было выполнено 10 циклов, состоящих из нагрева ФЭП до  $+85^\circ\text{C}$ , выдержки их при заданной температуре и 85% влажности в течение 20 ч и охлаждения до  $-40^\circ\text{C}$ . Этот тип испытаний определяет способность ФЭП противостоять воздействию высокой температуры и высокой влажности с последующим охлаждением до температуры ниже температуры заморозания.

Результаты исследования показали, что при формировании мезаструктуры методом плазмохимического травления без проведения дополнительной обработки поверхности и удаления нарушенного слоя деградируют  $\sim 20\%$  ФЭП после проведения термоциклирования. Удаление нарушенного слоя в сильноразбавленных травителях на основе ортофосфорной или серной кислоты с добавлением перекиси водорода при травлении на глубину 30 нм снизило процент деградированных ФЭП до 10–15%, а при травлении на глубину 100 нм процент деградированных ФЭП уменьшился до величины  $\sim 6\%$ . Деградация ФЭП заключалась в проявлении каналов утечки на темновых вольт-амперных характеристиках, при этом происходило увеличение токов утечки до величин более  $10^{-7}$  А при напряжении менее 1 В.

## Заключение

В работе проведен анализ темновых вольт-амперных характеристик ФЭП, который показал, что состояние боковой поверхности разделительной мезы (в местах выхода  $p-n$ -переходов) после проведения плазмохимического травления и дополнительной обработки поверхности оказывает существенное влияние на электрические параметры ФЭП. Наличие нарушенного слоя, составляющего всего единицы–десятки нанометров на боковой поверхности мезы, в котором образуются каналы проводимости, ведет к увеличению паразитных токов утечки. А нарушение поверхностной кристаллической структуры приводит к снижению стойкости ФЭП к воздействию окружающей среды: к перепадам температуры и влажности, что приводит к ускоренной деградации ФЭП, заключающейся в проявлении каналов утечки, и соответственно в ухудшении фотоэлектрических характеристик, таких, как КПД и максимальная генерируемая мощность.

Выполнен анализ влияния параметров плазмохимического травления на ход протекания процесса. Важным аспектом является нелинейные зависимости скорости травления слоев гетероструктуры GaInP/Ga(In)As/Ge от давления в камере, мощности индуктивно связанной плазмы (ICP) и мощности смещения (RIE), что может быть обусловлено физическими особенностями протекания процесса, такими, как баланс скорости подвода реагентов в область травления и отвода продуктов реакции.

Проведена разработка и оптимизация параметров плазмохимического травления слоев трехкаскадной гетероструктуры GaInP/Ga(In)As/Ge ФЭП для формирования разделительной мезаструктуры. Проведены исследования методов удаления нарушенного слоя на боковой поверхности мезы, и достигнуто снижение количества деградирующих ФЭП в 3 раза (до величины 6%) путем оптимизации процесса плазмохимического травления с последующей обработкой поверхности методом жидкостного химического травления. При этом величина токов утечки уменьшена до величины менее  $10^{-9}$  А при напряжении менее 1 В. Результаты исследования показали высокую стабильность и воспроизводимость параметров ФЭП, изготавливаемых с использованием разработанной постростовой технологии.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, V.D. Rummyantsev. „III–V Heterostructures in Photovoltaics“ in „Concentrator Photovoltaics“, ed. by A. Luque, V. Andreev. Springer Ser. in Optical Sciences (Springer, Berlin-Heidelberg, 2007), v. 130, p. 25–50. DOI: 10.1007/978-3-540-68798-6\_2
- [2] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao. *Solar Cell Efficiency Tables* (Version 58). Prog. Photovolt.: Res. Appl., **29** (1), 657 (2021). DOI: 10.1002/pip.3444
- [3] Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, M.Z. Shvarts. „III–V Solar Cells and Concentrator Arrays“ in „High Efficient Low-Cos Photovoltaics“, ed. by V. Petrova-Koch, R. Hezel, A. Goetzberger (Springer Ser. in Optical Sciences, 2020), v. 140, p. 133–174. DOI: 10.1007/978-3-030-22864-4\_8
- [4] *Handbook of Concentrator Photovoltaic Technology*, ed. by Carlos Algora, Rey-Stole Ignacio (John Wiley&Sons, Ltd, 2016)
- [5] Е.В. Слыщенко, А.А. Наумова, А.А. Лебедев, М.А. Генали, Н.Т. Вагапова, Б.В. Жалнин. Сибирский журнал науки и техники, **19** (2), 308 (2018).
- [6] M.E. Levinshtein, *Semiconductor Technology* (Wiley-Interscience Publication, USA, 1997)
- [7] А.В. Малевская, Д.А. Малевский, П.В. Покровский, В.М. Андреев. Письма в ЖТФ, **46** (19), 35 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.19.50043.18375
- [8] M. de Lafontaine, E. Pargon, C. Petit-Etienne, G. Gay, A. Jaouad, M.-J. Gour, M. Volatier, S. Fafard, V. Aimez, M. Darnon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **195**, 49 (2019). DOI: 10.1016/j.solmat.2019.01.048
- [9] А.В. Малевская, Ю.М. Задиранов, Д.А. Малевский, П.В. Покровский, Н.Д. Ильинская, В.М. Андреев. Письма в ЖТФ, **47** (3), 14 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.03.50568.18446