

07

## Плазмохимическое и жидкостное травление в постростовой технологии каскадных солнечных элементов на основе гетероструктуры GaInP/GaInAs/Ge

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: amalevskaya@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 30 июня 2020 г.

В окончательной редакции 19 октября 2020 г.

Принято к публикации 19 октября 2020 г.

Проведены исследования и разработана технология формирования разделительной меза-структуры при создании каскадных солнечных элементов на основе гетероструктуры GaInP/GaInAs/Ge. Исследованы методы травления слоев гетероструктуры: жидкостное химическое травление в составах на основе HBr,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2O$  и плазмохимическое травление в потоке рабочего газа  $BCl_3$ . Проведен сравнительный анализ методов травления. Разработаны защитные маски на основе слоя фоторезиста и  $TiO_x/SiO_2$ . Получены каскадные солнечные элементы с низкими значениями токов утечки (менее  $10^{-7}$  А при напряжении 0.5–1 В).

**Ключевые слова:** каскадный солнечный элемент, гетероструктура, травление, меза-структура.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.03.50568.18446

Каскадные солнечные элементы (КСЭ) на основе гетероструктур  $A_3B_5$  являются одними из наиболее перспективных в солнечной фотоэнергетике за счет высоких значений КПД: достигнут мировой рекорд 47% для шестикаскадных элементов при 140-кратном концентрировании солнечного излучения (AM 1.5) [1,2].

Постростовая технология изготовления КСЭ включает следующие технологические операции: проведение фотолитографии, нанесение слоев диэлектрических и контактных материалов, локальное травление слоев гетероструктуры с использованием изотропных и анизотропных методов травления [3]. Полупроводниковая гетероструктура на основе GaInP/GaInAs/Ge включает более 20 слоев (см. таблицу), которые обладают различными физико-химическими свойствами, что приводит к необходимости разработки технологии травления отдельных слоев структуры. В настоящей работе проведены исследования методов жидкостного химического и плазмохимического травления слоев гетероструктуры для разделения ее на чипы КСЭ с целью увеличения технологичности и воспроизводимости процесса травления, а также увеличения срока службы КСЭ.

Жидкостное химическое травление является широко распространенным методом по причине низкой стоимости используемого оборудования и большого выбора химических реактивов. К недостаткам метода следует отнести ухудшение качества поверхности за счет различия скоростей травления разных по химическим свойствам слоев, а также изотропность процесса травления, приводящую к снижению точности топологии КСЭ и надежности пассивации слоев, находящихся вблизи поверхности структуры.

Травление слоев гетероструктуры проводится через маску, обеспечивающую защиту фоточувствительной области элемента и омических контактов, с последующим использованием этой же маски для нанесения диэлектрического покрытия методом взрывной литографии. При проведении жидкостного химического травления используется однослойная маска фоторезиста толщиной 3–4  $\mu m$ , задубленная методом инфракрасного поэтапного нагрева до температуры 130°C.

Для формирования мезы в гетероструктуре GaInP/GaInAs/Ge с использованием жидкостного химического травления были исследованы различные методики [4,5]:

— одностадийное травление слоев гетероструктуры и германиевой подложки в сильноразбавленном травителе на основе бромистоводородной кислоты и перекиси водорода ( $HBr:H_2O_2:H_2O$ );

— травление слоев гетероструктуры селективно до германиевой подложки в травителе на основе бихромата калия и бромистоводородной кислоты ( $K_2Cr_2O_7:HBr:H_2O$ ) с последующим травлением германиевой подложки в травителе на основе водного раствора церия и серной кислоты ( $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O : H_2SO_4$ );

— травление слоев гетероструктуры в травителе на основе бихромата калия и бромистоводородной кислоты ( $K_2Cr_2O_7:HBr:H_2O$ ) с последующим травлением германиевой подложки в слабощелочном электролите на основе глицерина (глицерин:KOH:H<sub>2</sub>O). Данный метод является наиболее воспроизводимым и надежным, поэтому он был выбран для проведения дальнейшего анализа технологии формирования меза-структуры.

Различие физико-химических свойств слоев гетероструктуры  $A_3B_5$  и германиевой подложки приводит к

Состав гетероструктуры GaInP/GaInAs/Ge

Слой	Описание
$n$ -GaAs	Контактный слой $n$ -GaAs
$n$ -AlInP	Широкозонное окно GaInP-субэлемента
$\left\{ \begin{array}{l} n\text{-GaInP} \\ p\text{-GaInP} \end{array} \right.$	Верхний GaInP-субэлемент
$p^+$ -(AlGa)InP	Тыльный потенциальный барьер GaInP-субэлемента
$\left\{ \begin{array}{l} p^{++}\text{-AlGaAs} \\ n^{++}\text{-GaInP} \end{array} \right.$	Верхний туннельный диод
$n$ -AlInP	Гетеробарьер для верхнего туннельного диода
$n$ -GaInP	Широкозонное окно GaInAs-субэлемента
$\left\{ \begin{array}{l} n\text{-GaInAs} \\ p\text{-GaInAs} \end{array} \right.$	Средний GaInAs-субэлемент
$p$ -(AlGa)InP	Тыльный потенциальный барьер среднего GaInAs-субэлемента
$\left\{ \begin{array}{l} p^{++}\text{-AlGaAs} \\ n^{++}\text{-GaAs} \end{array} \right.$	Нижний туннельный диод
$n$ -(AlGa)InP	Гетеробарьер для нижнего туннельного диода
$\times 8 \left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_{0,9}\text{GaAs} \\ \text{Al}_{0,1}\text{GaAs} \end{array} \right.$	Брэгговский отражатель (8 пар)
$n$ -GaInAs	Буферный слой
$n$ -GaInP	Широкозонное окно Ge-субэлемента
$p$ -Ge-подложка с $p$ - $n$ -переходом	Нижний Ge-субэлемент

разнице в скоростях травления отдельных слоев при использовании перечисленных выше методов жидкостного химического травления. В результате на боковой поверхности меза-структуры наблюдается появление протравов и уступов. Зависимости скорости травления и профиля мезы от кристаллографического направления и плоскости травления не обнаружено (рис. 1, *a*). Сложный профиль мезы снижает качество защитных и изолирующих покрытий, наносимых на ее поверхность, что в дальнейшем приводит к возникновению токов утечки.

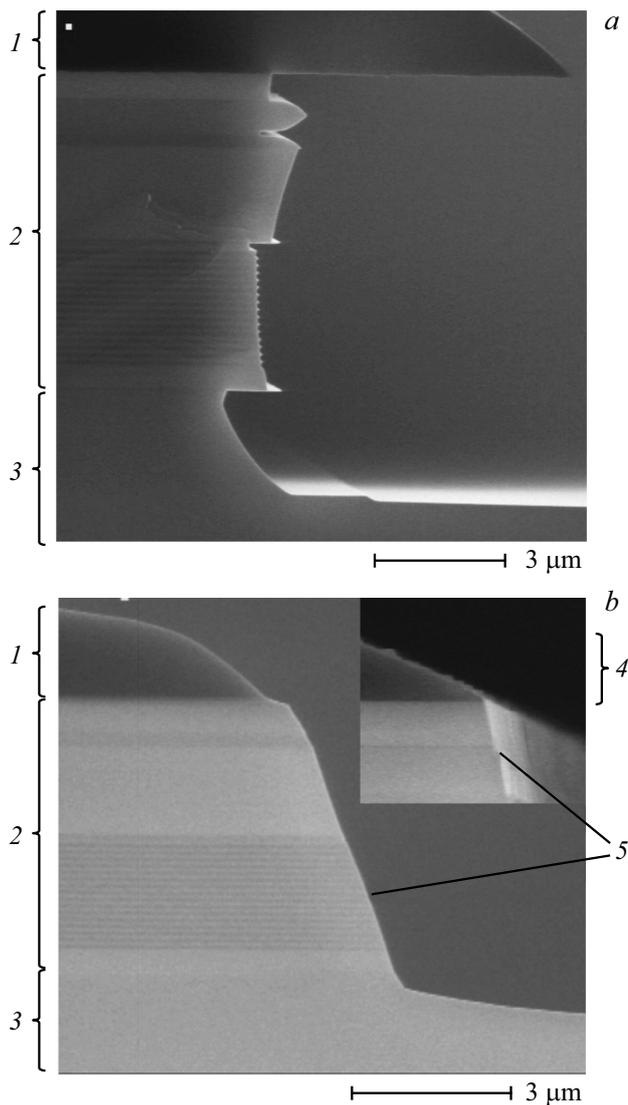
Альтернативным методом формирования меза-структуры является плазмохимическое травление [6,7]. В настоящей работе процессы плазмохимического травления проводятся в комбинированной плазме индуктивного и емкостного разряда (ICP/RIE). Преимуществом этого метода является анизотропность травления, что позволяет увеличить точность топологии КСЭ.

При проведении плазмохимического травления предъявляются особые требования к защитным маскам. Формируется однослойная маска фоторезиста толщиной 4–5  $\mu\text{m}$ , в ходе травления она разрушается и уменьшается ее толщина, что в свою очередь приводит к изменению профиля боковой стенки мезы и искажению ее геометрических размеров на 1–2  $\mu\text{m}$  (рис. 1, *b*). С целью увеличения стойкости маски можно использовать многослойные покрытия, например, на основе слоев  $\text{TiO}_x$  (при  $x$ , близком к 2) толщиной 20–30 nm,  $\text{SiO}_2$  толщиной 70–80 nm и фоторезиста толщиной 4–5  $\mu\text{m}$ . Слои  $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$  обладают высокой устойчивостью к

плазмохимическому травлению, при этом они используются в технологии изготовления КСЭ в качестве антиотражающего покрытия. Таким образом, формирование слоев защитной маски проводится без увеличения числа технологических операций. Изменение размеров меза-структуры на несколько микрометров не оказывает влияния на параметры КСЭ, что позволяет проводить травление как через однослойные, так и через многослойные маски. Однако использование слоев  $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$  увеличивает надежность защитных функций маски.

Травление слоев гетероструктуры GaInP/GaInAs/Ge осуществлялось в плазме трихлорида бора ( $\text{BCl}_3$ ) на установке плазмохимического травления STE ICP 200e (SemiTEq). Трихлорид бора имеет ряд преимуществ при травлении соединений  $\text{A}_3\text{B}_5$ : обладает меньшей токсичностью и меньшей химической активностью, чем чистый хлор, а также меньшей степенью полимеризации в условиях разряда, чем хлоруглеродные соединения, что предотвращает загрязнение оборудования и обрабатываемой структуры [8,9].

Различие физико-химических свойств отдельных слоев гетероструктуры приводит к необходимости разработки режимов проведения процесса для обеспечения низкой селективности травления, низкой шероховатости поверхности мезы и высокой стойкости маски. С целью достижения данных требований были подобраны оптимальные режимы плазмохимического травления: мощность индуктивного источника 600 W, мощность емкостного источника 100 W, напряжение смещения 290 V. Температура столика, на котором располагалась структура,



**Рис. 1.** Профили гетероструктуры GaInP/GaInAs/Ge после жидкостного химического травления в травителе  $K_2Cr_2O_7:HBr:H_2O$  и глицерин:KOH: $H_2O$  через маску (a) и после плазмохимического травления через маску (b). 1 — маска фоторезиста, 2 — гетероструктура, 3 — германиевая подложка, 4 — маска  $TiO_x/SiO_2$ /фоторезист, 5 — боковая поверхность мезы.

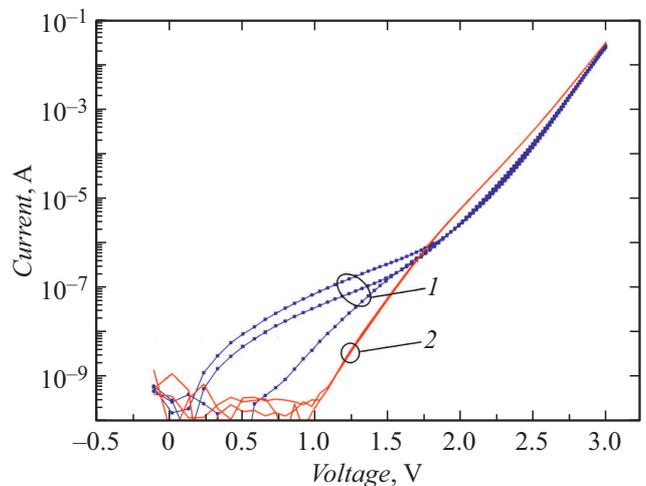
составила  $10^\circ C$ , что позволило избежать деформации защитной маски фоторезиста. Поток рабочего газа ( $BCl_3$ )  $40\text{ cm}^3/\text{min}$  обеспечил оптимальную скорость травления всех слоев гетероструктуры порядка  $0.6\text{--}0.8\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$  при давлении в рабочей камере  $0.5\text{ Pa}$ .

Травление гетероструктуры осуществлялось на глубину, превышающую суммарную толщину эпитаксиальных слоев гетероструктуры (порядка  $5\text{--}6\text{ }\mu\text{m}$ ) на  $1\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ , в германиевую подложку. Данные режимы травления обеспечили получение боковой поверхности мезы без селективных протравов благодаря выравниванию скоростей травления отдельных слоев гетероструктуры, а

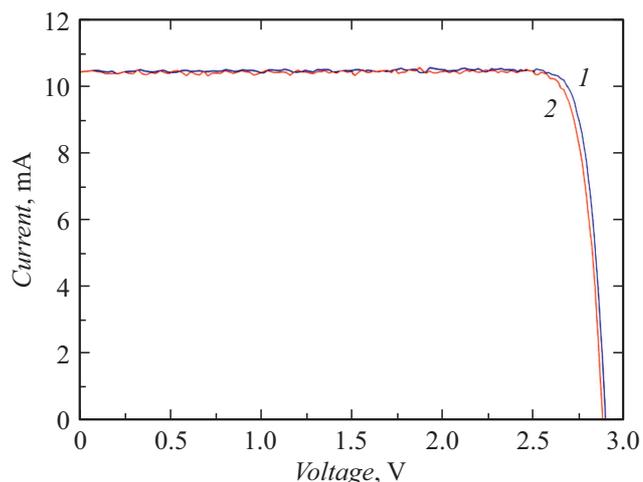
также за счет анизотропности травления, угол наклона боковой стенки зависит от параметров процесса и используемой маски (рис. 1, b). Ровный профиль меза-структуры обеспечивает оптимальные условия для нанесения защитных и изолирующих покрытий на боковую поверхность мезы. Надежная защита мезы позволяет снизить воздействие параметров окружающей среды на КСЭ и увеличить срок их службы.

Для сравнения результатов технологических процессов создания разделительной мезы проведены измерения темновых и световых вольт-амперных характеристик (ВАХ) КСЭ на основе гетероструктуры GaInP/GaInAs/Ge, полученных при использовании технологии плазмохимического и жидкостного химического травления. На темновых ВАХ КСЭ, изготовленных с использованием метода жидкостного химического травления, наблюдается возрастание токов утечки в диапазоне  $10^{-8}\text{--}10^{-7}\text{ A}$  при напряжении  $U = 0.5\text{--}1\text{ V}$  на большинстве исследованных элементов. В КСЭ, изготовленных с использованием технологии плазмохимического травления, значения токов утечки составляют менее  $10^{-9}\text{ A}$  при  $U < 1\text{ V}$  (рис. 2), а в рабочем диапазоне напряжений  $U = 1.5\text{--}3\text{ V}$  токи прямого смещения приблизительно одинаковы. На изменение токов утечки при использовании разных методов травления влияет качество и состояние боковой поверхности мезы КСЭ. Также исходя из темновых ВАХ КСЭ можно отметить высокую однородность и воспроизводимость параметров при изготовлении серии элементов с использованием плазмохимического метода травления мезы, что является существенным преимуществом при обработке пластин большой площади.

При анализе световых ВАХ (рис. 3) КСЭ на основе гетероструктуры GaInP/GaInAs/Ge сделан вывод о незначительном влиянии каналов утечки, о чем свидетельствует малый угол наклона горизонтальной составляющей ВАХ в диапазоне напряжений  $0\text{--}2.6\text{ V}$ .



**Рис. 2.** Темновые вольт-амперные характеристики КСЭ после создания разделительной меза-структуры методами жидкостного химического (1) и плазмохимического (2) травления.



**Рис. 3.** Световые вольт-амперные характеристики (AM 1.5, 10X) КСЭ после создания разделительной мезо-структуры методами жидкостного химического (1) и плазмохимического (2) травления.

Фактор заполнения ( $FF$ ) ВАХ составил 89.3% для КСЭ, изготовленных с использованием технологии плазмохимического травления, и 89.9% для КСЭ с применением жидкостного химического травления для формирования разделительной мезо-структуры. Значения  $FF$  ВАХ более 89% свидетельствуют о высоком качестве ростовой и постростовой технологий изготовления КСЭ.

Таким образом, проведены исследования и сравнительный анализ жидкостного химического и плазмохимического методов травления многослойных гетероструктур на основе GaInP/GaInAs/Ge для создания разделительной мезо-структуры КСЭ. Рассмотрены преимущества и недостатки различных технологических процессов. Метод плазмохимического травления позволяет формировать ровную боковую поверхность мезо-структуры, обеспечивает возможность качественной пассивации мезы, показывает высокую степень воспроизводимости, что позволяет достичь высокой технологичности процесса и увеличить срок службы КСЭ. Результаты исследований показали низкие значения токов утечки и высокие значения фактора заполнения ВАХ (более 89%) исследуемых КСЭ, что свидетельствует о высоком качестве разработанной постростовой технологии изготовления КСЭ на основе гетероструктуры GaInP/GaInAs/Ge.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

[1] M.A. Green, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A.W.Y. Ho-Baillie, *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **27** (7), 565 (2019). DOI: 10.1002/pip.3171

- [2] Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, V.D. Rumyantsev, in *Concentrator photovoltaics*, ed. by A. Luque, V. Andreev. Springer Ser. in Optical Sciences (Springer, Berlin–Heidelberg, 2007), vol. 130, p. 25–50. DOI: 10.1007/978-3-540-68798-6\_2
- [3] M.E. Levinshtein, *Semiconductor technology* (Wiley-Interscience, USA, 1997).
- [4] А.В. Малевская, Н.Д. Ильинская, В.М. Андреев, *Письма в ЖТФ*, **45** (24), 14 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.24.48795.17953
- [5] Е.В. Контрош, А.В. Малевская, Н.М. Лебедева, Е.А. Гребенщикова, Л.В. Контрош, Н.Д. Ильинская, В.С. Калиновский, *Альтернативная энергетика и экология*, **19** (183), 70 (2015). <http://dx.doi.org/10.15518/isjaee.2015.19.009>
- [6] Д.И. Соловецкий, *Механизмы плазмохимического травления материалов. Энциклопедия низкотемпературной плазмы* (Наука, М., 2000), кн. III.
- [7] 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 Mater. Solar Cells*, **195**, 49 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.01.048>
- [8] F.F. Chen, J.P. Chang, *Lecture notes on principles of plasma processing* (Kluwer/Plenum, N.Y., 2002).
- [9] Т.В. Свистова, *Лучевые и плазменные технологии* (ВГТУ, Воронеж, 2016).