

Селективное травление Si, SiGe и Ge и использование его для повышения эффективности кремниевых солнечных элементов

© Н.А. Байдакова¹, В.А. Вербус^{1,2}, Е.Е. Морозова¹, А.В. Новиков^{1,3,¶}, Е.В. Скороходов¹,
М.В. Шалеев¹, Д.В. Юрасов¹, А. Hombe⁴, Y. Kurokawa⁴, N. Usami⁴

¹ Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

² НИУ „Высшая школа экономики“,
603155 Нижний Новгород, Россия

³ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

⁴ Nagoya University,
Furocho, Chikusa-ku, 464-8603 Nagoya, Japan

¶ E-mail: anov@ipmras.ru

(Получена 17 апреля 2017 г. Принята к печати 12 мая 2017 г.)

В работе для растворов KOH и HF : H₂O₂ : CH₃COOH исследована селективность травления SiGe-структур в зависимости от их состава. Полученные результаты предложено использовать для создания на кремнии субмикронного рельефа поверхности за счет селективного травления структур с самоформирующимися наноструктурами Ge(Si). В предлагаемом подходе наноструктуры Ge(Si) служат маской для селективного травления Si в водном растворе KOH с добавлением изопропилового спирта, а затем удаляются с поверхности селективным травлением в HF : H₂O₂ : CH₃COOH. Экспериментально показано, что подобный подход позволяет создавать на кремнии субмикронный рельеф поверхности, который приводит к существенному уменьшению коэффициента отражения в широком спектральном диапазоне. Полагается, что предлагаемый метод создания рельефа поверхности может быть использован для повышения эффективности тонкопленочных солнечных элементов на основе кристаллического кремния.

DOI: 10.21883/FTP.2017.12.45170.33

1. Введение

В последние годы в связи с широким использованием SiGe-гетероструктур в современной микроэлектронике развиваются различные методы травления этих структур, в которых реализуется сильная зависимость скорости травления от состава слоев SiGe [1–4]. Развитие таких методов позволяет удалять слои SiGe одного состава, сохраняя при этом слои другого состава. При этом можно отметить, что, несмотря на целый ряд преимуществ методов плазмохимического, „сухого“, травления SiGe-гетероструктур (высокая анизотропия, хороший контроль скорости травления и т. д.), для них характерна невысокая селективность при травлении Si, Ge и сплавов на их основе [1]. В то же время методы химического, „влажного“, травления позволяют добиться высокой селективности травления этих полупроводников [2–4].

Ранее предлагалось использование влажного селективного травления SiGe для повышения эффективности кремниевых солнечных элементов [5,6]. Создание эффективных солнечных элементов толщиной < 100 мкм на основе кристаллического кремния является одним из путей развития современной солнечной энергетики [7]. При этом для сохранения эффективности тонкопленочных солнечных элементов необходимо применение новых методов уменьшения в широком спектральном диапазоне отражения от поверхности кремния и увеличения доли фотонов, поглощенных кремнием, с целью

создания так называемого „черного кремния“ (black-Si) [7]. Ранее для этих целей широко использовалось формирование на кремнии рельефа поверхности в виде пирамид микронного масштаба за счет анизотропного травления Si в KOH [8]. Однако этот метод неприменим к солнечным элементам на основе тонких Si пластин, так как толщина слоя Si, удаляемого при анизотропном травлении, сопоставима с общей толщиной таких солнечных элементов [7]. **В связи с этим в настоящее время ведутся активные поиски дешевых методов уменьшения отражения от Si за счет создания субмикронного рельефа на его поверхности [7].**

Как было отмечено выше, ранее для создания такого рельефа поверхности предлагалось использовать селективное травление многослойных структур с самоформирующимися наноструктурами Ge(Si)/Si(001) в смеси кислот HF : HNO₃ [5,6]. Одним из преимуществ данного подхода является возможность в достаточно широком диапазоне менять характерный масштаб создаваемого рельефа поверхности за счет изменения условий роста решетки с наноструктурами Ge(Si) [6,9]. К его недостаткам можно отнести необходимость использования многослойных структур с островками Ge(Si), технология эпитаксиального роста которых достаточно сложна, и то, что после формирования рельефа поверхности в структурах остаются включения сплава SiGe. Эти включения могут приводить к уменьшению напряжения холостого хода в создаваемых солнечных элементах [5].

В настоящей работе представлены результаты исследования селективного химического травления Si, Ge и сплавов на их основе в различных растворах. Полученные результаты используются для создания на кремнии субмикронного рельефа поверхности за счет селективного травления однослойных структур с наноструктурами Ge(Si). В работе приведены теоретические и экспериментальные результаты по влиянию формируемого рельефа поверхности на спектральную зависимость коэффициента отражения. Полагается, что созданный рельеф поверхности может быть использован для повышения эффективности солнечных элементов за счет уменьшения отражения света от их поверхности.

2. Селективное травление слоев Si, Ge и SiGe

Ранее в литературе рассматривались различные химические растворы для селективного травления Si, Ge и сплавов на их основе [2–5]. В настоящей работе исследована зависимость скорости травления сплавов SiGe от их составов для водного раствора KOH (2 моль/л, далее — раствор 2М KOH) и раствора HF : H₂O₂ : CH₃COOH, используемого в пропорции 1 : 2 : 3 (далее — раствор 1 : 2 : 3). Для выявления этой зависимости проводилось травление монокристаллических подложек Si(001) и Ge(001), релаксированных буферных слоев SiGe/Si(001), а также напряженных слоев SiGe различного состава, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках Si(001) и Ge(001). Все эксперименты по травлению были выполнены при комнатной температуре. Для определения скорости травления часть структур защищалась от воздействия травителей маской из фоторезиста. Скорость травления определялась после удаления фоторезиста по измерению ступеньки между травленным и нетравленным участками с помощью интерферометра белого цвета Talysurf CCI 2000.

Проведенные эксперименты показали существенную зависимость скорости травления от состава сплава SiGe для обоих растворов (рис. 1). Выявлено, что скорость травления в 2М KOH резко падает практически до нуля при увеличении доли Ge в слое SiGe до 10%. Для этого раствора селективность травления Si по отношению к травлению слоев SiGe даже с небольшой долей Ge составляет больше, чем 30 : 1. В то же время скорость травления сплавов SiGe в растворе 1 : 2 : 3 резко растет с увеличением доли Ge в них (рис. 1). В результате для раствора 1 : 2 : 3 выявлена селективность более, чем 500 : 1, при травлении слоев чистого Ge и 100 : 1 при травлении слоев SiGe с долей Ge 20–30% по отношению к травлению Si (рис. 1). Можно отметить, что полученные экспериментальные данные для раствора 1 : 2 : 3 близки к данным, приведенным в работе [10].

Сравнение результатов травления напряженных и релаксированных слоев SiGe различного состава не вы-

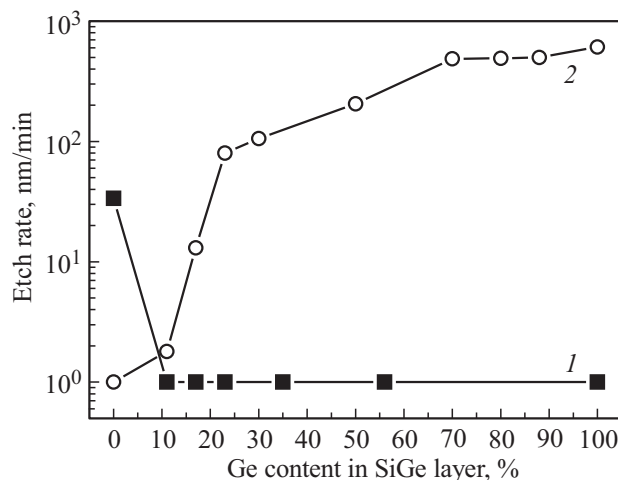


Рис. 1. Зависимости скорости травления от состава сплава SiGe для 2М KOH (1) и HF : H₂O₂ : CH₃COOH (2). С целью представления полученной зависимости в логарифмическом масштабе для малых скоростей травления (< 1 нм/мин) используется значение скорости травления в 1 нм/мин. Все данные получены при комнатной температуре.

явили зависимости скоростей травления от величины деформации для обоих исследованных растворов.

3. Создание субмикронного рельефа на поверхности кремния за счет селективного травления структур с наноструктурами Ge(Si)

Результаты селективного травления Si и SiGe в растворах 2М KOH 1 : 2 : 3 могут быть использованы для уменьшения отражения от солнечных элементов за счет создания на поверхности кремния субмикронного рельефа. Для этих целей предлагается использовать селективное травление структур с самоформирующимися наноструктурами Ge(Si). Схематическое описание предлагаемого метода представлено на рис. 2. Исходными структурами для создания субмикронного рельефа поверхности, в отличие от ранее предложенного в работе [5] метода, служат не многослойные структуры с самоформирующимися наноструктурами Ge(Si)/Si(001), а структуры со всего одним слоем наноструктур (рис. 2). На первом шаге в предлагаемом в настоящей работе методе выполняется селективное травление Si в растворе 2М KOH (рис. 2). При этом наноструктуры Ge(Si) служат маской при травлении [11]. Существенная зависимость размеров и поверхностной плотности островков Ge(Si) от условий роста (см., например, [12,13]) позволяют менять параметры создаваемого рельефа. На втором, заключительном, этапе происходит удаление наноструктур Ge(Si) с поверхности за счет их селективного травления в растворе 1 : 2 : 3 (рис. 2). Этот шаг необходим для того, чтобы избежать уменьшения напряжения холо-

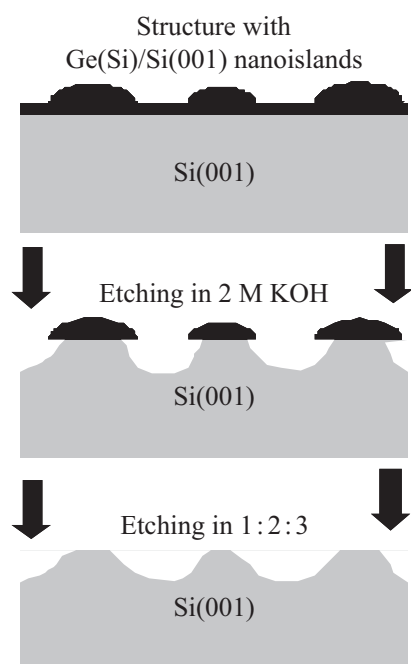


Рис. 2. Схематическое представление предлагаемого метода создания субмикронного рельефа на поверхности кремния за счет селективного травления однослойных структур с самоформирующимися наноструктурами Ge(Si)/Si(001).

стого хода в кремниевых солнечных элементах за счет более узкозонных по сравнению с Si включений сплава SiGe [5]. Ожидается, что в результате предложенного подхода будет создан субмикронный рельеф поверхности Si, который приведет к существенному падению коэффициента отражения в широком спектральном диапазоне.

Возможность существенного уменьшения отражения от поверхности Si за счет создания на ней субмикронного рельефа подтверждено теоретическими расчетами, в которых исследовалось влияние неровности поверхности на отражающие свойства тонких пленок Si в широком диапазоне длин волн (400–1200 нм). Численные расчеты проводились методом конечных элементов (finite element method). В расчетах рассматривался только случай нормального падения излучения на поверхность структур. В качестве модели в расчетах рассматривалась пластина Si толщиной 20 мкм, на поверхности которой находятся островки из кремния в виде полусфер с радиусами в диапазоне 75–375 нм. Использовалась элементарная ячейка, состоящая из семи островков различного диаметра, на боковых сторонах которой накладывались периодические граничные условия. В расчетах варьировалось расстояние между островками, для того чтобы учесть случайный разброс островков по поверхности. Схематически одна из структур, используемая в расчетах, показана на рис. 3. Вычислялись коэффициент зеркального отражения и дифракционные поправки, вызванные рассеянием на периодической структуре. Для определения влияния рельефа поверхно-

сти на отражение была также рассчитана спектральная зависимость коэффициента отражения для пластины Si с гладкой поверхностью. Константы диэлектрической проницаемости (действительная и мнимая) в диапазоне длин волн 400–1200 нм оценивались по эмпирическим формулам [14].

Результаты расчета для плоской пластины Si и усредненного коэффициента отражения для десяти различных пространственных комбинаций островков в элементарной ячейке представлены на рис. 3. Видно, что наличие на поверхности неровностей в виде островков Si субмикронного масштаба приводит к существенному уменьшению отражения по сравнению с плоской поверхностью во всем рассмотренном спектральном диапазоне (рис. 3). Наблюдаемые для длин волн > 800 нм коротковолновые изменения коэффициента отражения при изменении длины волны для поверхности с островками связываются с резонансным рассеянием на поверхностных неоднородностях излучения, прошедшего в кремниевую пластинку и рассеянного обратно в свободное пространство. Расчеты показали, что с ростом числа островков в элементарной ячейке и усреднением по различным комбинациям амплитуда коротковолнового периодического изменения коэффициента отражения уменьшается.

Для практической проверки предлагаемого подхода к созданию субмикронного рельефа поверхности методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках Si(001) были выращены структуры с самоформирующимися наноструктурами Ge(Si). С целью получения островков с субмикронными латеральными размерами формирование островков за счет осаждения Ge происходило при высокой температуре (750°C). При данной температуре за счет большой длины поверхностной диффузии атомов и образования в островках сплава SiGe с высокой долей Si [12] латеральный размер островков

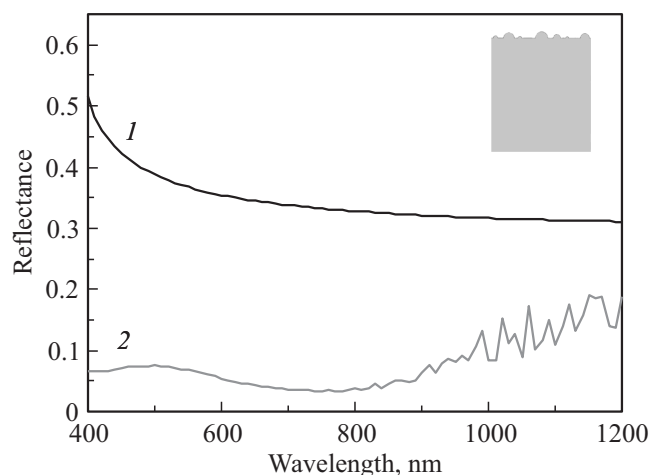


Рис. 3. Теоретически рассчитанная спектральная зависимость коэффициента отражения от плоской поверхности кремния (1) и от поверхности с наноструктурами Si в виде полусфер с радиусом в диапазоне 75–375 нм (2). На вставке схематически показана структура с островками Si, используемая в расчетах.

составляет несколько сотен нанометров. Согласно ранее выполненным исследованиям [12], среднее содержание Ge в островках, сформированных при 750°C, составляет ~40%. Также с целью увеличения размера островков количество осажденного Ge (4.2 нм) заметно превышало максимальное количество Ge (~1 нм), которое необходимо для формирования массива бездефектных самоформирующихся наноструктур Ge(Si). Исследования выращенных структур с наноструктурами, выполненные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), подтвердили, что на поверхности присутствуют как когерентные, напряженные, островки, так и дефектные островки, в которых произошла частичная релаксация упругих напряжений. При этом анализ АСМ-снимков показал, что латеральный размер островков лежит в диапазоне 100–600 нм, т.е. попадает в диапазон размеров неровностей поверхности, который был рассмотрен в теоретических расчетах. Так как в предлагаемом подходе островки Ge(Si) используются только в качестве маски для селективного травления кремния и удаляются с поверхности на заключительном этапе, наличие дефектов кристаллической решетки в островках не должно оказывать влияния на процесс формирования рельефа поверхности. Как было сказано выше, различия в упругих напряжениях когерентных и дефектных островков не должны оказывать влияния на скорость их травления в выбранных селективных травителях.

Несмотря на выявленную достаточно высокую (более 30) селективность травления Si в 2М КОН по отношению к сплаву SiGe с долей Ge 40% (рис. 1), который соответствует среднему составу полученных наноструктур Ge(Si), первые эксперименты по травлению структур с островками Ge(Si) показали резкое уменьшение амплитуды формируемого рельефа поверхности при увеличении времени травления в КОН до 5 мин и более. Данный факт трудно связать с полным стравливанием островков Ge(Si) в 2М КОН, так как их скорость травления в данном растворе составляет < 1 нм/мин (рис. 1). Было предположено, что причиной резкого падения амплитуды рельефа поверхности при травлении островков в 2М КОН является сильная анизотропия травления Si в этом растворе (см., например, [15]). При этом при травлении в водном растворе КОН с невысоким содержанием щелочи скорость травления плоскостей семейства (110) заметно превосходит скорость травления плоскости (001) [15,16]. В результате при травлении структур с островками Ge(Si) в 2М КОН быстрое удаление островков с поверхности происходит не за счет их травления, а за счет бокового травления Si под ними (см. среднее схематическое изображение на рис. 2). Вследствие этого островки удаляются с поверхности за счет потери связи с подложкой Si до того момента, как произойдет ее травление на заметную глубину в направлении (001).

Анализ литературных данных показал, что добавление изопропилового спирта (isopropyl alcohol, IPA) существенно модифицирует анизотропию травления Si

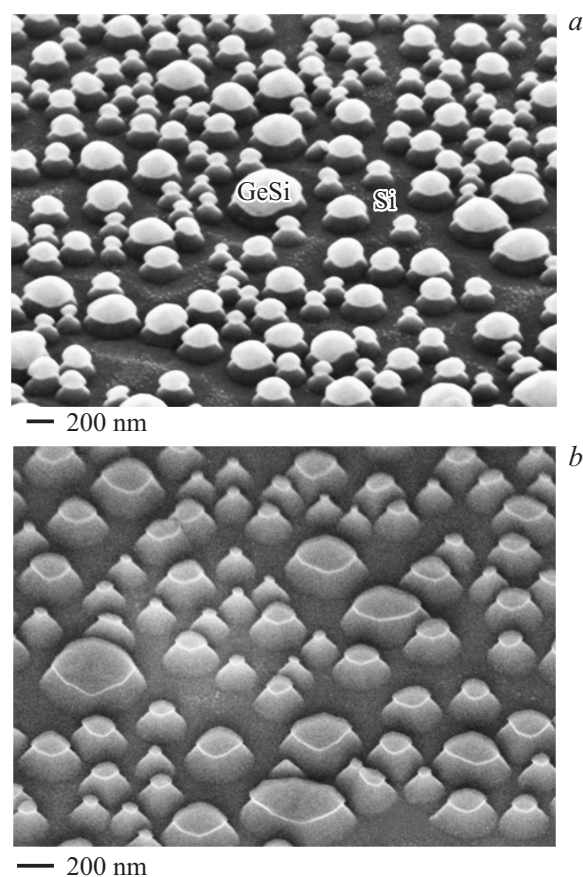


Рис. 4. СЭМ-снимки поверхности структуры с наноструктурами Ge(Si) после травления в течение 5 мин в растворе КОН + IPA (а) и после удаления островков травлением в растворе 1 : 2 : 3 в течение 10 мин (б). а: отмечены островки GeSi и поверхность Si.

в КОН [15,16]. При этом существует такое соотношение КОН и изопропилового спирта в водном растворе, при котором скорость травления грани (001) оказывается заметно больше, чем грани (110) [16]. Дальнейшие эксперименты по созданию рельефа на поверхности кремния были проведены за счет травления структур с островками Ge(Si) в водном растворе КОН с добавлением изопропилового спирта (далее — раствор КОН + IPA).

Проведенные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследования структур с островками после их травления в КОН + IPA показали, что островки сохраняются на поверхности и после травления в этом растворе в течение 5 мин (рис. 4, а) и более. На СЭМ-снимках хорошо виден боковой подтрав кремния под островки, который для 5-минутного травления составляет заметную часть латерального размера только для островков Ge(Si) с минимальными исходными размерами (рис. 4, а). Рельеф на поверхности кремния, созданный в результате травления в КОН + IPA, сохраняется и после удаления островков за счет травления в растворе 1 : 2 : 3 (рис. 4, б). Необходимо отметить,

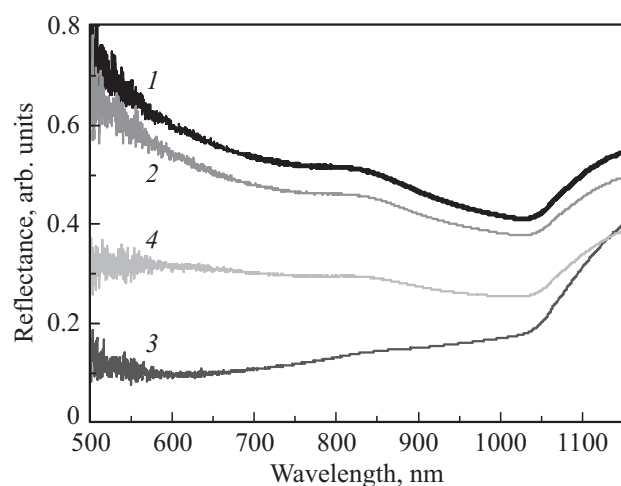


Рис. 5. Измеренные спектры отражения от гладкой поверхности Si(001) (1), исходной структуры с наноструктурами Ge(Si) (2), после ее травления в KOH + IPA (3) и последующего удаления островков травлением в растворе 1 : 2 : 3 (4).

что после травления в растворе 1 : 2 : 3 на вершинах созданных Si-неровностей остаются небольшие следы островков Ge(Si) (рис. 4, б). Вероятно, это области островков с низким содержанием Ge, образованные на границе с подложкой Si в результате диффузии Si в островки в процессе их роста. По данным СЭМ, латеральный размер созданных неровностей лежит в диапазоне 100–600 нм, что совпадает с диапазоном латеральных размеров островков Ge(Si) в выращенных структурах. Таким образом, меняя размер островков путем изменения условий их роста, можно управлять масштабом создаваемого рельефа поверхности.

На рис. 5 представлены измеренные спектры отражения от исходных структур с наноструктурами Ge(Si) и после их последовательного травления в растворах KOH + IPA и 1 : 2 : 3. Спектры отражения от структур после травления измерены на тех же структурах, СЭМ-снимки которых приведены на рис. 4. Видно, что наличие на поверхности Si(001) самоформирующихся островков Ge(Si) приводит к небольшому уменьшению отражения. Значительно большее падение отражения наблюдается после селективного травления кремния в KOH + IPA, когда рельеф поверхности создан как оставшимися на поверхности наноструктурами, так и созданным в Si рельефом (рис. 4, а и 5). После удаления островков с поверхности травлением в растворе 1 : 2 : 3 происходит рост отражения. Однако при этом коэффициент отражения от Si-структуры с субмикронным рельефом поверхности, созданным с помощью предложенного метода, в широком спектральном диапазоне остается существенно меньше, чем от гладкой поверхности Si (рис. 5). Следовательно, предложенный метод может быть использован для повышения эффективности солнечных элементов за счет уменьшения отражения излучения от их поверхности. Для сохранения низких зна-

чений коэффициента отражения от поверхности структур после удаления островков Ge(Si) и уменьшения отражения в области длин волн > 1000 нм необходима оптимизация параметров островков Ge(Si) и условий проведения селективного травления.

4. Заключение

В работе исследована зависимость скорости травления SiGe-структур от их состава в двухмольном водном растворе KOH и растворе HF : H₂O₂ : CH₃COOH. Показано, что щелочной раствор позволяет селективно по отношению к SiGe-сплавам травить кремний, а раствор HF : H₂O₂ : CH₃COOH, напротив, может быть использован для селективного травления слоев SiGe. Полученные результаты предложено использовать для создания на кремнии субмикронного рельефа поверхности за счет селективного травления структур с самоформирующимися наноструктурами Ge(Si). При этом наноструктуры служат маской для селективного травления Si в водном растворе KOH с добавлением изопропилового спирта. После формирования рельефа поверхности островки удаляются селективным травлением в растворе HF : H₂O₂ : CH₃COOH. Экспериментально показано, что подобный подход позволяет создавать на кремнии субмикронный рельеф поверхности, который приводит к существенному уменьшению коэффициента отражения в широком спектральном диапазоне. Предлагаемый метод создания рельефа поверхности может быть использован для повышения эффективности солнечных элементов на основе тонких (100 мкм и менее) пластин кристаллического кремния.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-52-50017_ЯФ-а и 16-29-14056-офи_м.

Список литературы

- [1] M.S.B. Castro, S. Barnola, B. Glück. J. Integr. Circuits Systems, **8**, 104 (2013).
- [2] T.K. Carns, M.O. Tanner, K.L. Wang. J. Electrochem. Soc., **142**, 1260 (1995).
- [3] M. Stoffel, A. Malachias, T. Merdzhanova, F. Cavallo, G. Isella, D. Chrastina, H. von Kanel, A. Rastelli, O.G. Schmidt. Semicond. Sci. Technol., **23**, 085021 (2008).
- [4] F. Sebaai, L. Witters, F. Holsteys, K. Wostyn, J. Rip, Y. Yuki-fumi, R. Lieten, S. Bilodeau, E. Cooper. Sol. St. Phenomena, **225**, 3 (2016).
- [5] N. Usami, W. Pan, T. Tayagaki, S.T. Chu, J. Li, T. Feng, Y. Hoshi, T. Kiguchi. Nanotechnology, **23**, 185401 (2012).
- [6] Y. Hoshi, W. Pan, T. Kiguchi, K. Ooi, T. Tayagaki, N. Usami. Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 080202 (2013).
- [7] X. Liu, P.R. Coxon, M. Peters, B. Hoex, J.M. Cole, D.J. Fray. Energy Environ. Sci., **7**, 3223 (2014).
- [8] W.L. Bailey, M.G. Coleman, C.B. Harris, I.A. Lesk. US patent: 4137123 (1979).
- [9] O. Aonuma, Y. Hoshi, T. Tayagaki, A. Novikov, D. Yurasov, N. Usami. Jpn. J. Appl. Phys., **54**, 08KA01 (2015).

- [10] B. Holländer, D. Buca, S. Mantl, J.M. Hartmann. J. Electrochem. Soc., **157**, H643 (2010).
- [11] A. Hombe, Y. Kurokawa, N. Usami. *16th Intern. Conf. Nanotechnology (IEEE NANO 2016)* (Sendai, 2016) TuPM17.
- [12] A.V. Novikov, B.A. Andreev, N.V. Vostokov, Yu.N. Drozdov, Z.F. Krasil'nik, D.N. Lobanov, L.D. Moldavskaya, A.N. Yablonskiy, M. Miura, N. Usami, Y. Shiraki, M.Ya. Valakh, N. Mesters, J. Pascual. Mater. Sci. Engin. B, **89**, 62 (2002).
- [13] K. Brunner. Rep. Progr. Phys., **65**, 27 (2002).
- [14] D.F. Edwards. In: *Handbook of optical constants of solids*, ed. by E.D. Palik (Academic Press, 1998) v. 1, p. 552.
- [15] O. Powell, H.B. Harrison. J. Micromech. Microeng., **11**, 217 (2001).
- [16] K.P. Rola, I. Zubel. Mater. Sci. (Poland), **29**, 278 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

Selective etching of Si, SiGe, Ge and its usage for increasing the efficiency of silicon solar cells

N.A. Baidakova¹, V.A. Verbus^{1,2}, E.E. Morozova¹,
A.V. Novikov^{1,3}, E.V. Skorohodov¹, M.V. Shaleev¹,
D.V. Yurasov¹, A. Hombe⁴, Y. Kurokawa⁴, N. Usami⁴

¹ Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

² National Research University Higher School
of Economics,
603155 Nizhny Novgorod, Russia

³ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

⁴ Nagoya University,
Furocho, Chikusa-ku, 464-8603 Nagoya, Japan

Abstract Dependences of the etch rates in KOH and HF : H₂O₂ : CH₃COOH solutions for SiGe layers on the layer composition were investigated. The obtained results has been proposed to use for formation of the submicron relief on the silicon surface via selective etching of the structures with Ge(Si) self-assembled nanoislands. In the framework of the approach proposed the Ge(Si) nanoislands served as a mask for selective etching of Si in mixture of an aqueous solution of KOH with isopropyl alcohol, followed by the islands removal from the surface by the selective etching in HF : H₂O₂ : CH₃COOH. It was demonstrated experimentally that such approach allows to produce the submicron relief on a silicon surface, which leads to the significant decrease of the reflectivity in a wide spectral range. It is believed that the proposed method of surface relief formation can be used to improve the efficiency of the thin-film solar cells based on the crystalline silicon.