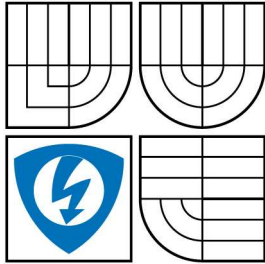


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

CHEMICKÁ PASIVACE POVRCHU KŘEMÍKOVÝCH DESEK PRO SOLÁRNÍ ČLÁNKY

CHEMICAL PASSIVATION OF SURFACE FOR SILICON SOLAR CELLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Marek Solčanský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jaroslav Boušek, CSc.

BRNO 2009

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Mikroelektronika

Student: Solčanský Marek, Bc.
Ročník: 2

ID: 83244
Akademický rok: 2008/09

NÁZEV TÉMATU:

Chemická pasivace povrchu křemíkových desek pro solární články

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s technologií výroby solárních článků na bázi krystalického křemíku a s programem PC1D na modelování chování článku při osvětlení. Seznamte se s metodami chemické pasivace křemíkového povrchu pro měření doby života nosičů metodami MW PCD a QSSPC a ověřte různé metody chemické pasivace. S použitím programu PC1D se pokuste namodelovat jak doba života minoritních nosičů proudu a její změna v průběhu technologického procesu výroby limituje dosažitelnou účinnost fotovoltaických solárních článků. Navrhněte postup pro chemickou pasivaci křemíkového povrchu pro měření doby života minoritních nosičů náboje v objemu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

- [1] K. A. Reinhard and W. Kern, Handbook of silicon wafer cleaning technology, ISBN 978-0-8155-1554-8, William Andrew, Norwich, NY, USA, 2008
- [2] Manuál k řízení pro měření QSSPC
- [3] Manuál k řízení pro měření MW PCD

Termín zadání: 9.2.2009

Termín odevzdání: 3.6.2009

Vedoucí práce: doc. Ing. Jaroslav Boušek, CSc.

Konzultanti diplomové práce:



prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.
předseda oborové rady



UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Licenční smlouva

poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Bc. Marek Solčanský
Bytem: Hlohovec, Gaštanová 2399/14, 920 01
Narozen/a (datum a místo): 21.4.1985 Trnava (Slovenská republika)

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
Prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.
(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1

Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- disertační práce
- diplomová práce
- bakalářská práce
- jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

.....

(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Chemická pasivace povrchu křemíkových desek pro solární články
Vedoucí/ školitel VŠKP: doc. Ing. Jaroslav Boušek, Csc.
Ústav: Ústav mikroelektroniky
Datum obhajoby VŠKP: Červen 2009

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- tištěné formě – počet exemplářů 2
- elektronické formě – počet exemplářů 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.

3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ihned po uzavření této smlouvy
 - 1 rok po uzavření této smlouvy
 - 3 roky po uzavření této smlouvy
 - 5 let po uzavření této smlouvy
 - 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne:

.....
Nabyvatel

.....
Autor

ABSTRAKT:

Táto diplomová práca sa zaoberá skúmaním rôznych druhov roztokov pre chemickú pasiváciu kremíkového povrchu na testovacie účely kremíkových rezov s ich následným porovnaním. Hlavnou úlohou práce je nájsť optimálny roztok, ktorý vyhovuje požiadavkám časovej stability a rýchlosti nábehu pasivačných schopností roztoku, reprodukovateľnosti merania a možnosti dokonalého oplachu zbytkov pasivačného roztoku z kremíkového povrchu, aby po opätovnom vrátení kremíkovej dosky do výrobného procesu nedochádzalo k zhoršeniu vlastností meranej kremíkovej dosky a kontaminácii celej série vyrábaných solárnych článkov, pričom oplachovacia metóda po chemickej pasivácii je takisto predmetom skúmania.

ABSTRACT:

This master's thesis deals with an examination of different solution types for the chemical passivation of a silicon surface. Various solutions are tested on silicon wafers for their consequent comparison. The main purpose of this work is to find optimal solution, which suits the requirements of a time stability and start-up velocity of passivation, reproducibility of the measurements and a possibility of a perfect cleaning of a passivating solution remaining from a silicon surface, so that the parameters of a measured silicon wafer will not worsen and there will not be any contamination of the other wafers series in the production after a repetitive return of the measured wafer into the production process. The cleaning process itself is also a subject of a development.

Kľúčové slová:

pasivácia kremíkového povrchu, chinhydrón, chemická pasivácia, jódová pasivácia, simulačný program PC1D, meranie doby života minoritných nosičov náboja, metóda MW PCD

Keywords:

passivation of a silicon surface, quinhydrone, chemical passivation, iodine passivation, simulation program PC1D, measurement of minority carrier lifetime, method MW PCD (Microwave Photoconductivity Decay)

Bibliografická citace mé práce:

SOLČANSKÝ, M. *Chemická pasivace povrchu křemíkových desek pro solární články*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 92 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jaroslav Boušek, CSc.

PREHLÁSENIE:

Prehlasujem, že som celú diplomovú prácu na tému “ Chemická pasivace povrchu křemíkových desek pro solární články“ vrátane praktických úloh vypracoval samostatne, pod dohľadom vedúceho diplomovej práce a v spolupráci s firmou Solartec s.r.o., a uviedol som všetky použité podklady a literatúru v zozname použitých štúdijských materiálov na konci práce.

Ako autor uvedenej diplomovej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto diplomovej práce som neporušil autorské práva tretích osôb a nezasiahol som nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúceho autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia § 152 trestného zákona č. 140/1961 Sb.

V Brne dňa 23.5.2009

podpis

POĎAKOVANIE:

Ďakujem vedúcemu diplomovej práce doc.Ing. Jaroslavovi Boušekovi, Csc. a Dr. Alešovi Porubovi za metodické a cielene orientované vedenie a rady pri plnení úloh realizovaných v návaznosti na diplomovú prácu, a ďakujem spoločnosti Solartec s.r.o., so sídlom Rožnov pod Radhoštem za podmienky vytvorené pre napísanie tejto práce.

Obsah

1	ÚVOD K DIPLOMOVEJ PRÁCI	11
2	SOLÁRNY ČLÁNOK	12
2.1	Úvod	12
2.2	Simulačný program PC1D	13
2.2.1	Doba života nosičov náboja	13
2.2.2	PC1D - verzia 5.9.....	15
2.3	Zhodnotenie modelovania v programe PC1D	19
3	NÁVRH METÓDY CHEMICKEJ PASIVÁCIE	20
3.1	Úvod do chemickej pasivácie.....	20
3.2	Chemická pasivácia.....	21
3.2.1	Postup pri chemickej pasivácii.....	21
3.2.2	Pasivácia v roztoku jódu v etanole.....	22
3.2.3	Oplach jódového roztoku s etanolom v DEMI80 po dobu 5 minút.....	23
3.2.4	Oplach jódového roztoku s etanolom v DEMI80 po dobu 10 minút.....	25
3.2.5	Záver časti o jódom roztoku	26
3.2.6	Chinhydrón	26
3.2.7	Chemická pasivácia v roztoku chinhydrónu v metanole	27
3.2.8	Problematika pasivácie pri texturovaných Si-doskách	31
3.2.9	Oplach chinhydrónového roztoku CHM005 v METANOLE.....	33
3.2.10	Oplach roztoku CHM005 v DEMI80 po dobu 10 minút	34
3.2.11	Oplach texturovaných dosiek.....	36
3.2.12	Oplach roztoku CHM001.....	38
3.2.13	Oplach roztoku CHM007 a CHM005.....	40
3.2.14	Oplach roztoku CHE007 v technickom liehu	41
3.2.15	Oplach chinhydrónového roztoku CHE007 v ETANOLE	42
3.2.16	Chemická pasivácia v roztoku jódu a polymeru v etanole	43
3.3	Zhodnotenie všetkých druhov pasivačných roztokov	48

4	STABILITA PASIVAČNEJ VRSTVY V LOKÁLNYCH MIESTACH	51
4.1	Vyhodnotenie lokálnych miest na kremíkovej doske	51
4.2	Vyhodnotenie lokálnych miest na kremíkovej doske po 1.oplachu v DEMI80 na dobu 10 minút	52
5	SUCHÁ PASIVÁCIA CHINHYDRÓNOM	54
6	VODÍKOVÁ PASIVÁCIA	57
6.1	Leptanie v kyseline fluorovodíkovej (vodíková pasivácia)	59
6.1.1	Stanovenie minimálneho času leptania v roztoku HF.....	59
6.1.2	Stanovenie maximálneho času leptania v HF	62
6.1.3	Problematika oplachu v DEMI po leptaní v HF lesklých dosiek.....	69
6.1.4	Vodíková pasivácia texturovaných dosiek.....	70
6.1.5	Oplach v DEMI po leptaní texturovaných dosiek v HF	73
6.2	Parametre vodíkovej pasivácie pri vzájomnom styku dosiek	75
6.2.1	Lesklé dosky	75
6.2.2	Texturované dosky.....	75
6.3	Chemická pasivácia v závislosti na dobe leptania v HF	79
6.3.1	Lesklé dosky	79
6.3.2	Texturované dosky.....	80
6.4	ZHRNUTIE KAPITOLY “VODÍKOVÁ PASIVÁCIA“	81
7	MERANIE OBSAHU ŽELEZA V KREMÍKU	83
7.1	Zhodnotenie merania koncentrácie železa v kremíku	89
8	ZHRNUTIE CELKOVÝCH VÝSLEDKOV A ZÁVER	90
9	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATURY	92

1 ÚVOD K DIPLOMOVEJ PRÁCI

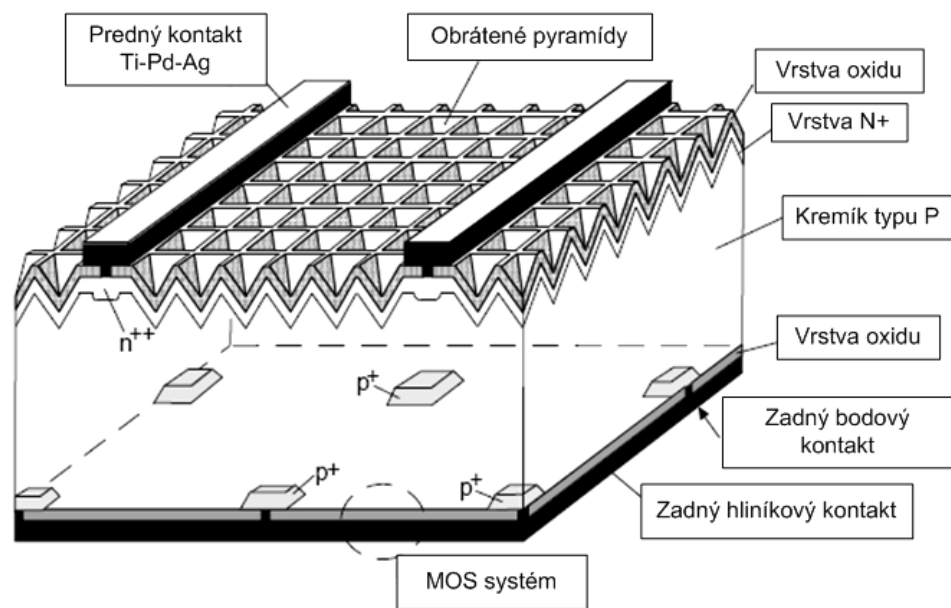
Počas bakalárskeho štúdia na Fakulte elektrotechniky a komunikačných technológií som sa venoval problematike solárnych článkov, konkrétne testovaniu solárnych článkov, výrobným technológiám a rôznym štruktúram solárnych článkov. Pri písaní bakalárskej práce som začal spolupracovať s firmou Solartec s.r.o. so sídlom Rožnov pod Radhoštem a táto spolupráca sa ďalej rozvíjala a získal som tu námety pre napísanie dvoch diplomových prác. Jedna diplomová práca na Fakulte elektrotechniky a komunikačných technológií VUT v Brne samozrejme v technickom zameraní, kde som sa venoval téme “chemická pasivácia kremíkového povrchu“ s návrhom metódy chemickej pasivácie pre dané prostredie a typy používaného materiálu, a spolu s ďalšími komplikáciami, ktoré sa pri tomto procese vyskytujú. Druhá diplomová práca na Podnikateľskej fakulte VUT v Brne na tému marketingový prieskum, kde prvoradým cieľom je osloviť tisíce respondentov, ktorí by vyjadrili názor na tému “Alternatívne zdroje energie“ a “Výroba elektrickej energie dopadajúcim slnečným žiarením“ a to z dôvodu zmapovania situácie, v ktorej sa nachádzajú alternatívne zdroje energie a fotovoltaická energia na území Česka a Slovenska s následným porovnaním. V súčasnosti je solárna energia diskutovanou témou pre široké skupiny vedcov a odborníkov ako z oblasti elektrotechniky a technológií pri stálej snahe o zvýšenie výkonu solárnych elektrární, tak aj z oblasti ekonomiky a ekológie.

Niekoľko rokov sa venujem práci so solárnymi článkami so špeciálnym zameraním na technológiu výroby, testovanie, ale v podstate sa zaujímam o všetko čo súvisí s elektrotechnikou a technológiou od úplného začiatku procesu až po konečný produkt – solárny článok. Dôvod je ten, že práca so solárnymi článkami je poučná a uplatňované princípy je možné použiť aj v ďalších technických odvetviach.

2 SOLÁRNY ČLÁNOK

2.1 Úvod

Solárny článok je polovodičová súčiastka s veľkoplošným PN prechodom a činnosť je založená na princípe vnútorného fotovoltaického javu. Najčastejšie používaným základným materiálom je kremík, ktorý môže byť vo forme monokryštalickej, polykryštalickej alebo amorfnej. Na Obr.2.1.1 je vyobrazená klasická štruktúra fotovoltaického článku.



Obr. 2.1.1: Bežne používaná štruktúra solárneho článku [1]

Kvalita solárneho článku je ovplyvnená už pri výrobe základného materiálu, kremíka. Pri amorfnom kremíku sa dosahuje účinnosti článkov asi 5 %, pri polykryštalickom 12 % a pre monokryštál aj cez 20 %. Čistota materiálu ovplyvňuje výkon fotovoltaického článku a to ovplyvňovaním doby života nosičov náboja v kremíku. Počas výrobného procesu solárneho článku z hotovej kremíkovej dosky sa dostávajú do materiálu nečistoty z výrobného linky a zhoršujú parametre výsledného produktu. Pri výrobe monokryštálu je najväčším problémom kyslík, ktorý preniká do materiálu a má negatívny vplyv na elektrické vlastnosti materiálu. Pri výrobnom

proces je problémom železo (všeobecne všetky kovy), ktoré pôsobí ako rekombinačné centrum a znižuje dobu života τ nosičov náboja v kremíku. Vo výrobnom procese je potrebné tieto miesta kontaminácie nájsť a odstrániť.

2.2 Simulačný program PC1D

2.2.1 Doba života nosičov náboja

Doba života nosiča náboja je čas, ktorý uplynie medzi generáciou a rekombináciou páru elektrón- diera. Generácia je proces, pri ktorom sa z valenčného pásu uvoľní elektrón a prejde do pásu vodivostného. Rekombinácia je proces opačný, to znamená zánik elektrónu spojením s dierou. U skutočných polovodičoch nedochádza k rekombinácii rovnomerne v celom objeme, ale takisto sa významne uplatňuje povrchová rekombinácia samozrejme na povrchu polovodiča, kde tento povrch predstavuje porušenie štruktúry materiálu. Rekombinácia môže prebiehať aj pomocou rekombinačných centier, ktorých energetické hladiny sa nachádzajú v zakázanom páse. Tento jav je žiadúci pre rýchle polovodičové súčiastky (Schotkyho dióda), kde sa používa prímes zlata Au, a na koncentráciu 10^{20} pripadá doba života asi 100 ns, a na druhej strane nežiadúci jav pre aplikácie, kde sa vyžaduje dlhá doba života nosičov náboja (fotovoltaické články), kde rekombinačné centrá sa do materiálu dostali ako nečistoty vo výrobnom procese. V ultra čistých materiáloch sa doba života τ môže pohybovať rádovo v milisekundách. [7]

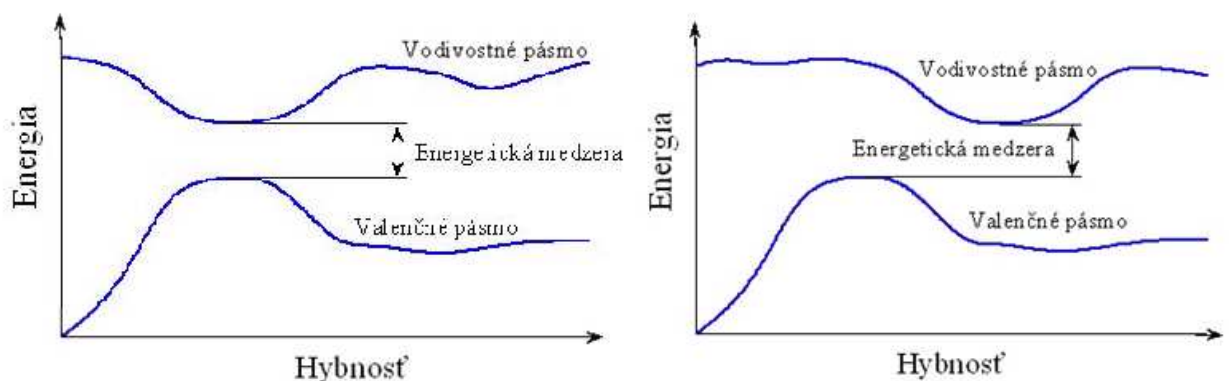
Šírka energetickej medzery polovodiča je daná rozdielom minima spodného okraja vodivostného pásma a maxima vrchného okraja valenčného pásma. Avšak vo všeobecnosti sa nemusí maximum valenčného a minimum vodivostného pásma nachádzať pri tej istej hodnote hybnosti elektrónu.

V prípade, že sa minimum vodivostného pásma a maximum valenčného pásma nachádza pri rovnakej hodnote hybnosti elektrónu, budeme takýto polovodič nazývať **polovodič s priamou pásovou štruktúrou**. Energetický pásmový diagram priameho polovodiča je ilustrovaný na Obr. 2.2.1.1 – vľavo. Keď sa bude minimum vodivostného pásma a maximum valenčného pásma nachádzať pri inej hodnote hybnosti elektrónu, polovodič nazývame **polovodič s nepriamou pásovou štruktúrou** a takáto situácia je

znázornená na Obr.2.2.1.1. [9] Dôsledok delenia polovodičov na priame a nepriame je v aplikácii daného polovodičového materiálu. Fotón s dostatočne veľkou energiou môže spôsobiť vznik elektrón-dierového páru. Každý elektrón s energiou E má hybnosť $p=E/c$, kde c je rýchlosť svetla. Napríklad fotón z oblasti viditeľného svetla má energiu na úrovni 10^{-19} J, a keďže rýchlosť svetla je 3×10^8 m/s jeho hybnosť je veľmi malá. Fotón s energiou rovnou hodnote šírky energetickej medzery (E_g) polovodiča môže vytvoriť elektrón-dierový pár v priamom polovodiči veľmi jednoducho, pretože elektrón nepotrebuje zmeniť svoju hybnosť. [9] V polovodiči s nepriamou pásovou štruktúrou je tento proces omnoho zložitejší, pretože elektrón musí okrem prekonania E_g zmeniť aj svoju hybnosť. Takýto proces je tiež možný, ale elektrón musí okrem interakcie s fotónom podstúpiť aj interakciu s kmitmi mriežky nazývané fonóny, vďaka ktorým môže získať alebo stratiť hybnosť.

Je zrejmé, že generácia bude v polovodičoch s nepriamou pásovou štruktúrou prebiehať s menšou pravdepodobnosťou ako v priamych polovodičoch, pretože na jeho realizáciu sú potrebné až tri častice: elektrón, fotón a fonón. [9]

Rovnaký princíp platí aj počas rekombinácie elektrónu s dierou za vzniku fotónu, ktorá sa nazýva aj **žiarivá rekombinácia**. V polovodičoch s priamou pásovou štruktúrou bude žiarivá rekombinácia omnoho efektívnejšia v porovnaní polovodičmi s nepriamou pásovou štruktúrou, kde sú na rekombináciu navyše potrebné fonóny. Z uvedeného vyplýva, prečo sa napríklad gálium arzenid a ďalšie polovodiče s priamou pásovou štruktúrou používajú na výrobu optických prvkov ako LED či polovodičové lasery, zatiaľ čo kremík (nepriama pás. štruktúra) je na takéto aplikácie nepoužiteľný. [9]



Obr. 2.2.1.1: Energetický diagram polovodiča s priamou (vľavo) a nepriamou pásovou štruktúrou [9]

2.2.2 PC1D - verzia 5.9

Program sa používa na modelovanie chovania solárnych článkov pre rôzne zostavené štruktúry solárneho článku podľa potrieb užívateľa, ako napr. hrúbka článku, parametre texturácie, prednej a zadnej difúzie a pod. Výstupom modelového prípadu je súbor grafov podľa požiadaviek užívateľa.

Predstavenie programu:

V prvom kroku sa nastavujú parametre solárneho článku v troch oblastiach:

DEVICE - nastavujú sa parametre článku: plocha článku, hrúbka texturácie, povrchový náboj, odrazivosť, kontakty

REGION1 – nastavujú sa parametre materiálu: hrúbka, šírka zakázaného pásu, intrinzičná koncentrácia, parametre difúzie, doba života nosičov náboja, povrchová rekombinácia

EXCITATION – teplota, parametre analýzy, parametre svetelného zdroja, spektrum, ďalší svetelný zdroj

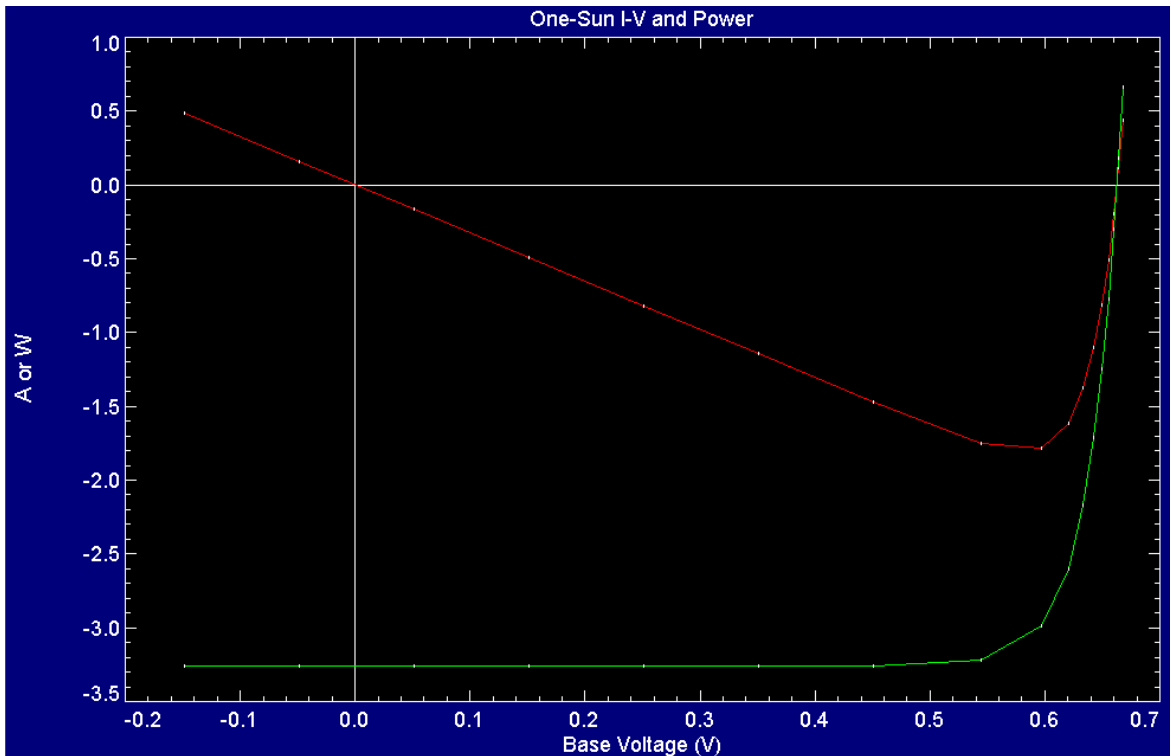
RESULTS – zobrazenie najdôležitejších parametrov ako prúd tečúci článkom pri skrate, maximálny výkon, napätie naprázdno

Ďalšími dôležitými časťami programu sú súbory s grafmi, kde je možné nastavenie grafov podľa potreby (zmena zobrazovaných parametrov).

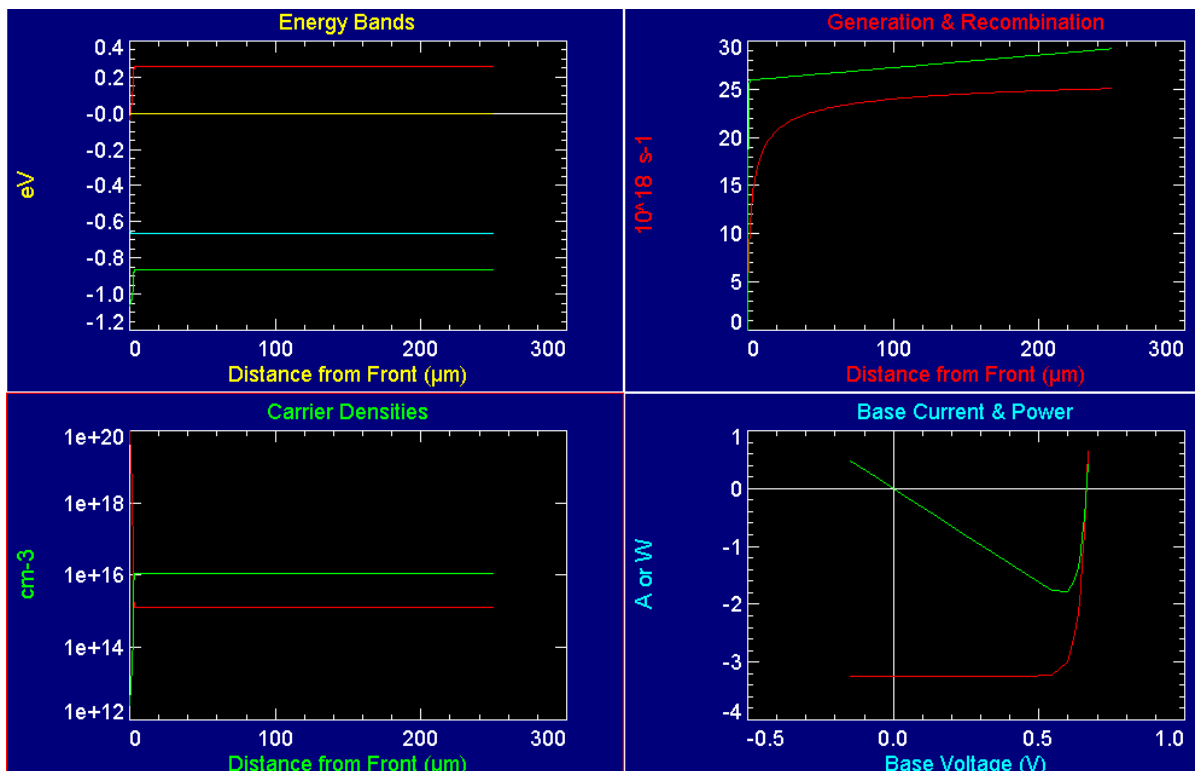
1. Základný model pri osvetlení 1000 W/m²

parametre modelu:

4 palcová doska (100 cm²), bez texturácie, hrúbka 250 μm, P-typ 10¹⁶ cm⁻³, τ = 1000 μs, difúzia z vrchu N-typ 10²⁰ cm⁻³



Obr. 2.2.2.1: Výstupný graf prúdu a výkonu solárneho článku z programu PC1D



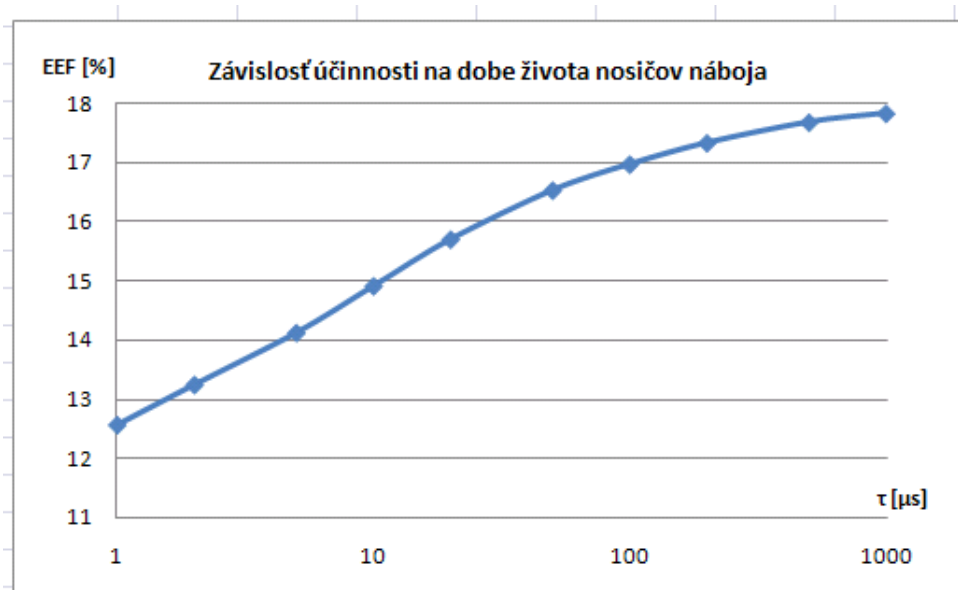
Obr. 2.2.2.2: Výstupné grafy solárneho článku z programu PC1D (šírka zakázaného pásu, rýchlosti generácie a rekombinácie, hustota nosičov náboja, prúd, výkon)

Účinnosť základného modelu je 17,84 %, ktorá bola vypočítaná z maximálneho výkonu 1,784 W pri výkone osvetlenia 10 W (prepočítané na 100 cm²). Vysoká účinnosť je daná vysokou dobou života nosičov náboja (1000 μs).

V reálnom procese sa však moc nevyskytujú kremíkové dosky, ktoré by mali dobu života 1000 μs, v podstate v prípade kremíka sa jedná o takmer ideálny prípad, v skutočnosti sa dosahuje doba života τ rádovo v desiatkách možno stovkách μs (do 200 - 300 μs). V ďalšom modeli bola zadaná doba života $\tau = 100 \mu\text{s}$, kde účinnosť klesla o necelé 1 % na 16,9 %.

Tab. 2.2.2.1 Hodnoty závislosti účinnosti na τ zistené z programu PC1D

τ [μs]	1000	500	200	100	50	20	10	5	2	1	0,5
EEF [%]	17,84	17,69	17,34	16,98	16,54	15,71	14,92	14,13	13,25	12,57	11,85



Obr. 2.2.2.3: Závislosť účinnosti na dobe života nosičov náboja

Počas výrobného procesu sa však do štruktúry dostávajú nečistoty, najmä železo, ktoré pôsobí ako rekombinačné centrum a podstatne znižuje dobu života τ nosičov. Problematika železa, vytvárania železo-bórovitých párov bude v kapitole 7. Na konci výrobného procesu môže byť τ rovná jednotkám nanajvýš pár desiatok μs. V nasledujúcom modeli bola zadaná doba života 10 μs, kde účinnosť dosahuje

14,92 %, čo je pokles o 3 % v porovnaní s ideálnym stavom a pri výrobnom procese je nutné dbať na čistotu prostredia, prachu alebo atómy železa a pod. významne znižuje dobu života. Predchádzajúci základný model nepočítal z viacerými parazitnými javmi. V ďalšom príklade bude nastavená reflexia na 20 %, bežne sa u solárnych článkov s texturáciou vyskytuje odrazivosť 10 %. Účinnosť pri reflexii 20 % klesla z 17,8 % na 14,3 %, pre 10 % reflexiu 16,2 % resp. 12,3 % pri odrazivosti 30 %.

V nasledujúcom modeli je navrhnutý solárny článok charakterizujúci v súčasnosti bežne vyrábaný článok sériovou výrobou. Plocha článku 100 cm² s vytvorenou texturáciou o hrúbke 3 μm a uhlom pri vrchole 54,74°, reflexia 10 %, v modeli sú zahrnuté aj odpory kontaktov a paralelná vodivosť s vodivosťou 0,3 S. Hrúbka článku je 300 μm, ide o kremíkový materiál typu P s koncentráciou prímiesy $1,513 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a na povrchu je difúziou vytvorená vrstva N s koncentráciou $2,87 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Doba života oboch typov nosičov náboja je 7,2 μs (hodnota zadaná v definícii modelu solárneho článku v [6]). Model počíta aj s povrchovou rekombináciou, pretože v skutočnosti aj pri vytvorení veľmi kvalitnej pasivačnej vrstvy bude k povrchovej rekombinácii dochádzať, jedná sa o parazitný jav, ktorý znižuje účinnosť solárnych článkov. Osvetlenie bude vykonané výkonom 1000 W/m² pri 25 °C a spektre slnečného žiarenia. Po simulácii bolo zistené, že tento článok dosahuje účinnosť 13,6 %, skratový prúd 3,2 A a napätie na prázdno 0,592 V. Pri 5 násobnom zvýšení povrchovej rekombinácie zo zadu aj z predu je pokles účinnosti len o 0,3 %.

Ďalším predmetom štúdie programu PC1D bolo zistenie teplotnej závislosti výkonu solárneho článku, podľa lit [1] po zohriatí solárneho článku na teplotu 100 °C je oproti teplote 0 °C pokles výkonu o 70 %, tento výsledok bol v [1] zistený praktickým meraním. V lit. [1] je ďalej použitá simulácia teplotnej závislosti výkonu v programe PSpice, kde bolo zistený pokles asi 50 % pri rovnakých teplotách. Je možné predpokladať, že presnosť praktického merania je ďaleko spoľahlivejšia než simulácia v PSpice, pretože program nepočíta so všetkými parazitnými javmi, ktoré sa v solárnom článku pri zohrievaní uplatňujú.

Pre model solárneho článku v programe PC1D bolo zistené, že účinnosť pri 0 °C je 15,03 %, zatiaľ čo pre 100 °C je účinnosť 8,45 % čo je pokles o 45 %, takisto je jasné, že sa v programe PC1D nepočíta so všetkými teplotne závislými parazitnými javmi.

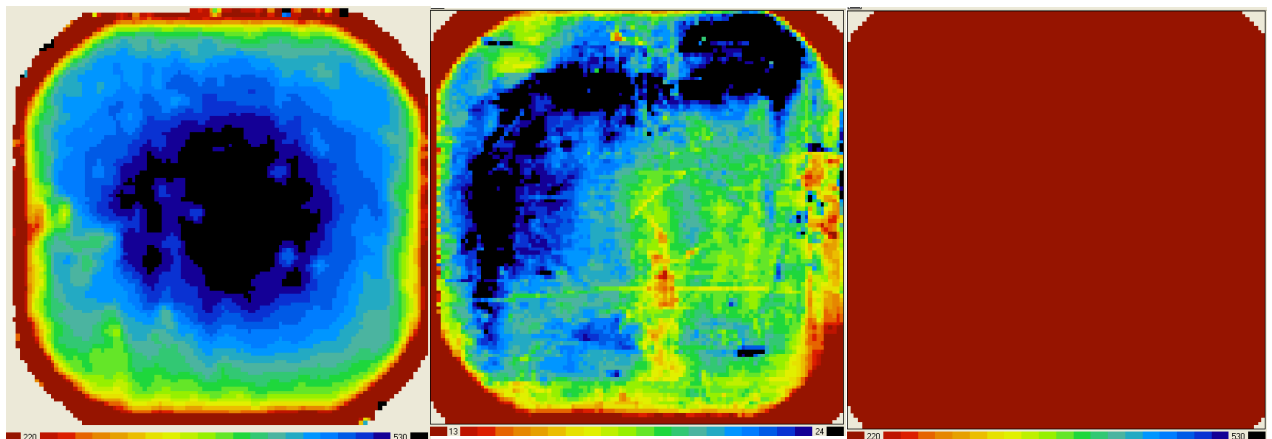
2.3 Zhodnotenie modelovania v programe PC1D

Program PC1D má široké využitie pri modelovaní solárneho článku, kde je možné nastavenie rôznych parametrov, či sa jedná o materiál, pracovné podmienky apod. Vďaka programu je možné predpovedať akým smerom sa ubera technologický proces a jednotlivé časti procesu najprv namodelovať, predtým než sa proces uskutoční, napr. parametre texturácie alebo difúzie. A tak je následne možné skúmať odchýlky, ktoré vznikli pri výrobe v dôsledku nesprávneho technologického procesu alebo zabudovaním nečistôt do kremíka.

3 NÁVRH METÓDY CHEMICKEJ PASIVÁCIE

3.1 Úvod do chemickej pasivácie

Do procesu výroby solárnych článkov je vstupnou surovinou kremík resp. kremíková doska o hrúbke rádovo v stovkách mikrometrov. Pre optimalizáciu výrobného procesu a stále zvyšovanie kvality výsledného produktu je potrebné kremíkovú dosku testovať, pričom najpoužívanejším parametrom je doba života τ voľných nosičov náboja (čas, ktorý uplynie medzi generáciou a rekombináciou páru elektrón-diera). Najkvalitnejším zariadením pre takéto meranie je prístroj WT-2000, ktorého hlavnou výhodou je grafický výstup znázornenej doby života τ po celej ploche kremíkovej dosky. Pre názornosť je na Obr. 3.1.1 (vľavo) zobrazená štvor-palcová kremíková dosky s nadpriemernými hodnotami doby života τ .



Obr. 3.1.1: Grafický výstup po meraní v prístroji WT-2000

vľavo-doba života τ v objeme, stred,vpravo-povrchová doba života

(pozn. výsledkom merania je vždy efektívna doba života, no s chemickou pasiváciou sa uplatňuje objemová doba života a bez pasivácie povrchová doba života τ)

Kremíková doska na Obr. 3.1.1 (vľavo) je po chemickej pasivácii a dosahuje priemernú dobu života $420 \mu\text{s}$, v strede je tá istá doska bez chemickej pasivácie, kde na povrchu je iba prirodzeným spôsobom vytvorený oxid a priemer τ je necelých $20 \mu\text{s}$, na pravo je ten istý prípad len merítko je rovnaké ako pri chemicky pasivovanej doske. Rozdiel je na prvý pohľad viditeľný, okrem 20- násobného poklesu doby života je zjavný aj iný nákras rozloženia zmeranej doby života τ po ploche kremíkovej dosky.

Dôvodom chemickej pasivácie na testovaných doskách vo výrobnom procese je zabrániť povrchovej rekombinácii a tým získať obraz o dobe života vo vnútri materiálu, kde môžu byť odhalené chyby pri nesprávne nastavenom výrobnom procese. K povrchovej rekombinácii dochádza vplyvom povrchovým defektov, ktoré vďaka chemicky pasivovanému povrchu sú odstránené a k rekombinácii dochádza “len“ vo vnútri kremíka a zmeraná hodnota odzrkadľuje kvalitu základného materiálu. Doba života nosičov náboje závisí od čistoty materiálu, kde pri veľmi čistom kremíku je možné dosiahnuť dobu života rádovo v milisekundách. Naopak pri obsahu nečistôt ako železo je pokles nezanedbateľný, pretože železo pôsobí ako rekombinačné centrum, čím je skracovaná doba života nosičov náboja.

Zmeraná doba života sa vypočíta podľa vzorca [8]:

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_s} \quad (1)$$

kde τ_B je objemová a τ_s je povrchová doba života.

Ak sa chemickou pasiváciou odstráni povrchová rekombinácia, uplatní sa iba objemová doba života a nameraná hodnota $\tau_{ef} = \tau_B$.

3.2 Chemická pasivácia

3.2.1 Postup pri chemickej pasivácii

V prvom kroku je potrebné kremíkovú dosku zbaviť natívného oxidu, tento proces sa deje leptaním v roztoku kyseliny fluorovodíkovej. Tejto téme je venovaná celá kap.6, pretože tento proces je možno samostatne použiť ako pasivácia kremíkoveho povrchu vodíkom tzv. vodíková pasivácia. Po doleptaní vrstvy oxidu prichádza na rad uloženie dosky do pasivačného roztoku v plastovom sáčiku, kde zostáva počas celého merania v prístroji WT-2000, kde je vykonané meranie metódou MW PCD (Microwave Photoconductance Decay). Existuje ešte ďalšia metóda pre meranie τ a to QSS PC – (Quasi Steady State Photo Conductance). Táto metóda však pre návrh metódy chemickej pasivácie je nevhodná z dôvodu menšej presnosti a výsledok je len priemer z časti kremíkoveho rezu, pričom metódou MW PCD je výsledkom plošné rozloženie

doby života po celom reze s možnosťou lokálneho vyhodnotenia doby života τ . Po skončení merania je doska oplachnutá (zistenie spôsobu oplachu je dôležitou súčasťou tejto kapitoly) a uložená späť do ochranného púzdra a poslaná späť do výroby.

3.2.2 Pasivácia v roztoku jódu v etanole

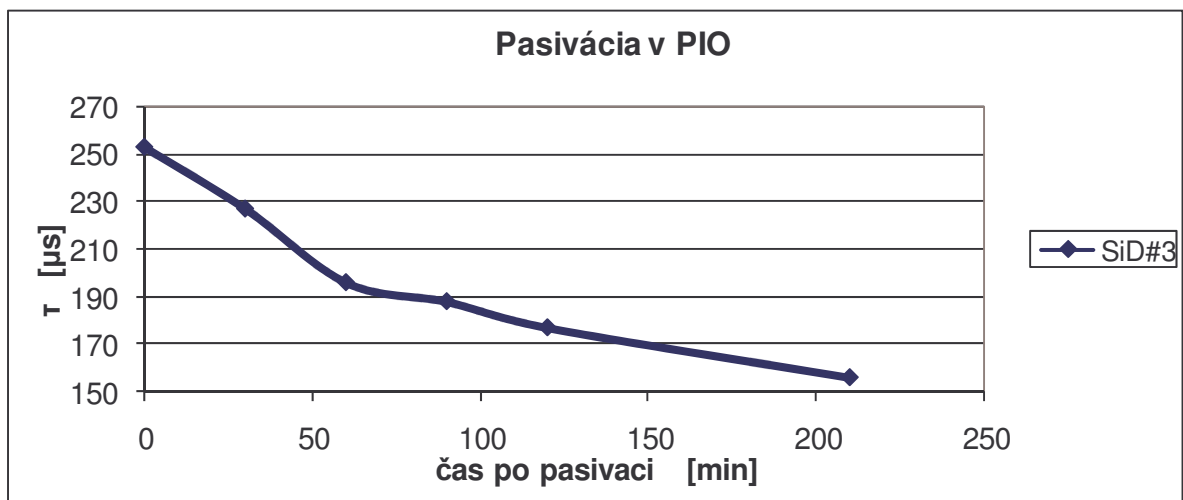
Najpoužívanejším roztokom pre chemickú pasiváciu v súčasnosti je 1 %-ný roztok jódu rozpusteného v etanole. Nevýhodou tohoto roztoku je rýchla degradácia pasivačnej vrstvy a s tým spojený pokles nameranej priemernej doby života τ . V Tab. 3.2.2.1 a 3.2.2.2 je zachytené meranie dvoch lesklých kremíkových dosiek, ktoré prešli procesom MK1 (leptanie v 60 %-nom hydroxide draselnom KOH) s úberom 18 μm a rezistivitou 20 $\Omega\cdot\text{cm}$. (skr. **SiD – kremíková doska**)

Tab 3.2.2.1: Pasivácia jód(1%) + etanol => označenie PIO SiD #3 (lesklá)

čas po pasivaci[min]	0	30	60	90	120	210
τ [μs]	253	227	196	188	177	156

Tab 3.2.2.2: Pasivácia jód(1%) + etanol PIO SiD #6 (lesklá)

čas po pasivaci[min]	0	5	10	15	20	25
τ [μs]	241	233	228	225	221	218



Obr. 3.2.2.1: Stabilita pasivácie jódom (1%) v etanole pre SiD#3

Na Obr. 3.2.2.1 vidieť rýchlosť degradácie pasivačných schopností roztoku, čo nie je pre praktické účely výhodne, niektoré merania kremíkových dosiek s prístrojom WT-2000 trvajú aj 20 minút, pričom touto chemickou pasiváciou dochádza k značným nepresnostiam a skresleniam. Ďalšou nevýhodou tohto roztoku je problematika oplachu zbytkov roztoku po chemickej pasivácii, pretože ak chce byť Si-doska opäť zaradená do výrobného procesu musí jej stav zodpovedať stavu, v akom sa nachádzala pred chemickou pasiváciou, to znamená nesmú na jej povrchu nečistoty, ktoré by pri ďalších operáciách, najmä vysokoteplotných, Si-dosku a výsledný solárny článok znehodnotili, pričom vplyvom nečistôt môže dôjsť aj ku kontaminácii ďalších kremíkových dosiek súčasne zpracovávaných pri výrobe.

V ďalšom bode bude kremíková doska meraná po jednotlivých oplachoch a vyhodnotený pokles priemernej doby života τ . Bude skúmaný oplach v 80 °C teplej DEMI vode s označením DEMI80 po dobu 5 a 10 minút.

3.2.3 Oplach jódového roztoku s etanolom v DEMI80 po dobu 5 minút

Si-dosky sú umyvané v DEMI80 v kombinácii s predchádzajúcim oplachom v etanole (popr. v technickom liehu) na umytie zbytkov jódu z povrchu. Po vybraní z DEMI80 sú osušené a znovu leptané 30 sekúnd v HF.

Tab. 3.2.3.1: Meranie po chemickej pasivácii v PIO úvodné meranie SiD#5 (lesklá)

čas po pasivaci[μ min]	0	30	60	90	120	210
τ [μ s]	253	227	196	188	177	155

Tab. 3.2.3.2: Po 1.oplachu v DEMI80 po dobu 5 minút

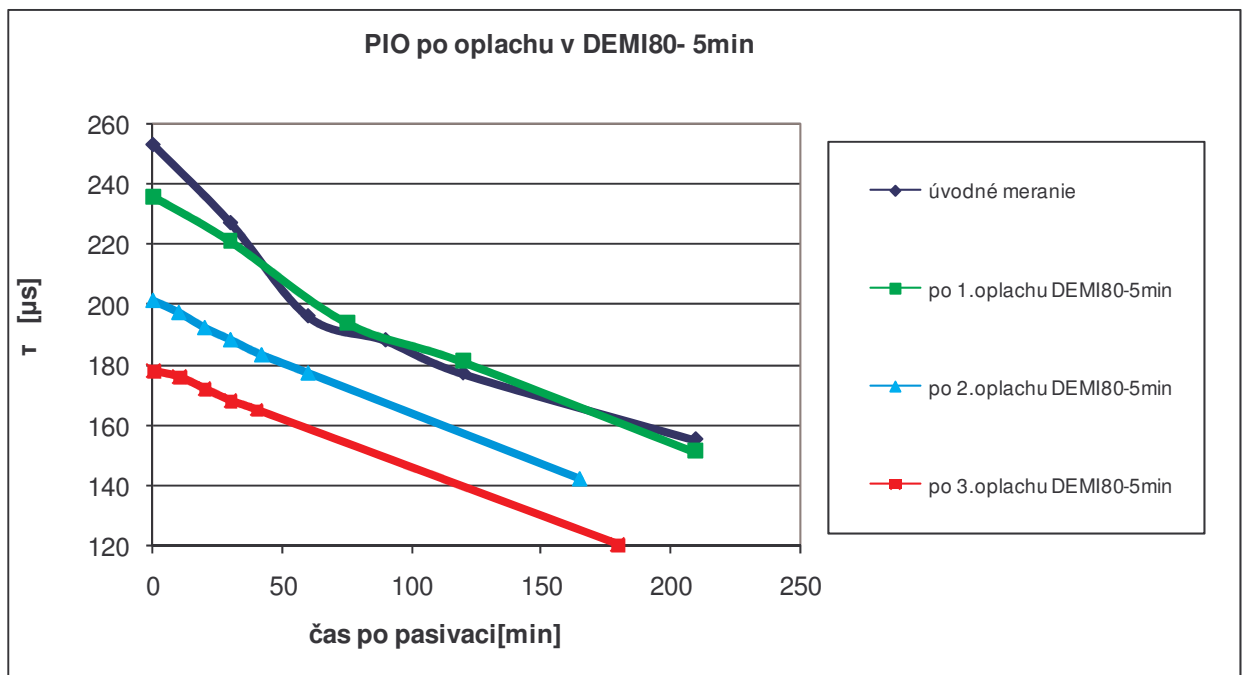
čas po pasivaci[μ min]	0	30	75	120	210	1050
τ [μ s]	236	221	194	181	151	75

Tab. 3.2.3.3: Po 2.oplachu v DEMI80 po dobu 5 minút

čas po pasivaci[min]	0	20	30	42	60	165
τ [μ s]	201	192	188	183	177	142

Tab. 3.2.3.4: Po 3.oplachu v DEMI80 po dobu 5 minút

čas po pasivaci[min]	0	10	20	30	40	50
τ [μ s]	178	176	172	168	165	161



Obr. 3.2.3.1: Časový priebeh vlastností pasivačnej vrstvy v PIO po oplachoch v DEMI80 - 5minut

3.2.4 Oplach jódového roztoku s etanolom v DEMI80 po dobu 10 minút

Tab. 3.2.4.1: Meranie po chemickej pasivácii v PIO- SiD#5 (lesklá)

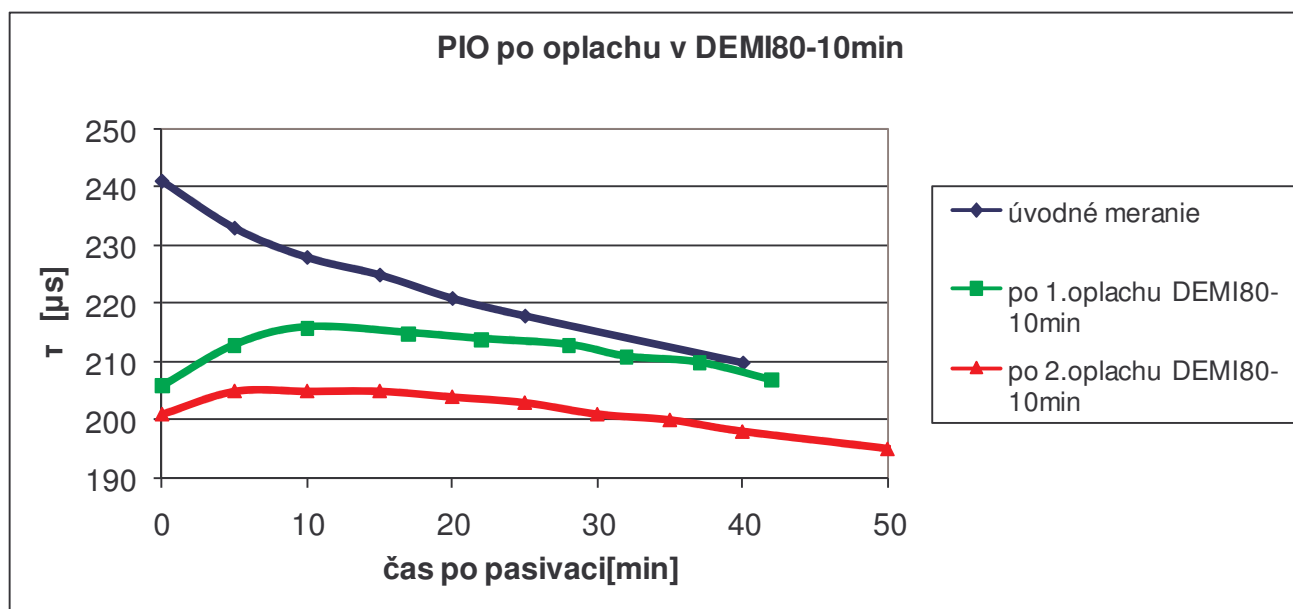
čas po pasivaci[min]	0	5	10	15	20	25	40
τ [μ s]	241	233	228	225	221	218	210

Tab. 3.2.4.2: Po 1.oplachu v DEMI80 po dobu 10 minút

čas po pasivaci[min]	0	5	10	17	22	28	32	37	42
τ [μ s]	206	213	216	215	214	213	211	210	207

Tab. 3.2.4.3: Po 2.oplachu v DEMI80 po dobu 10 minút

čas po pasivaci[min]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
τ [μ s]	201	205	205	205	204	203	201	200	198	195



Obr. 3.2.4.1: Časový priebeh vlastností pasivačnej vrstvy v PIO po oplachoch v DEMI80 – 10 minút

3.2.5 *Záver časti o jódovom roztoku*

Chemická pasivácia v 1 %-nom roztoku jódu v etanole je pre praktické účely nevhodná. Časová stabilita je nevyhovujúca, pretože po hodine od začiatku pasivácie dochádza až k 30 % poklesu oproti počiatočnej hodnote, čo spôsobuje významný problém pri dlhotrvajúcich meraniach (napr. pri meraní 5 palcových kremíkových dosiek s vysokou dobou života – s rastrom 1 mm trvá meranie aj 30 minút). Po oplachoch dochádza k poklesu hodnoty τ v porovnaní s úvodným meraním až o 15 – 20 %, čo je náznakom zvýšeného podielu zbytkov usadených na povrchu kremíkovej dosky z predchádzajúceho merania. Po ukončení merania boli dosky umyté v etanole a snahou bolo, takto umyté dosky natekturovať procesom MK3 (leptanie v NaOH), no po tejto chemickej pasivácii ich nebolo možné natekturovať, problematika texturácie po oplachoch bude prebraná v kapitole 3.2.11.

Zhrnutie:

- overenie pasivačných vlastností jódového roztoku
- výsledkom sú nedostatočné parametre jódového roztoku
- potreba hľadať roztok s lepšími parametrami

3.2.6 *Chinhydrón*

Podľa literatúry [2] a [3] má roztok chinhydrónu v metanole alebo etanole lepšie pasivačné vlastnosti ako jódový roztok. Pre získanie potrebných vlastností je potrebné určiť takú koncentráciu roztoku chinhydrónu, aby bolo možné tieto vlastnosti využiť. Koncentrácia chinhydrónu sa bude určovať v jednotkách mol/dm³, preto je potrebné hmotnostné jednotky prepočítať na mol.

Chemický vzorec chinhydrónu: $C_{12}H_{10}O_4$ ($C_6H_4(OH)_2 \cdot C_6H_4O_2$)

$M(C) = 12 \text{ g/mol}$; $M(H) = 1 \text{ g/mol}$; $M(O) = 16 \text{ g/mol}$;

$M(C_{12}H_{10}O_4) = 12 \cdot 12 + 10 \cdot 1 + 4 \cdot 16 = 218 \text{ g/mol}$

pozn. pri rozpustení 218 g chinhydrónu v 1 litri rozpúšťadla získame koncentráciu mol/dm³.

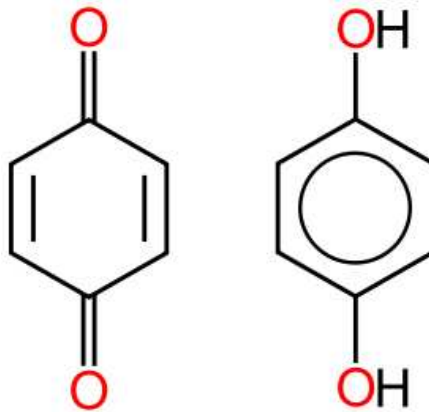
Vlastnosti chinhydrónu [4]:

prášok čiernej farby (s nádychom zelenej a zlatej)

teplota vzplanutia 121,4 °C

Rozpustný aj vo vode, zdraviu škodlivý

Skladá sa z chinonu a hydrochinonu v pomere 1:1



Obr. 3.2.6.1 Chemická značka chinhydrónu (chinón + hydrochinón) [4]

3.2.7 Chemická pasivácia v roztoku chinhydrónu v metanole

Na začiatku sú testované pasivačné vlastnosti roztokov s koncentraciami 0,01 mol/l a 0,05 mol/l chinhydrónu v metanole, čo vo váhových jednotkách predstavuje 0,218 g chinhydrónu na 100 ml metanolu resp. 1,09 g na 100 ml metanolu.

Označenia roztokov : **0,01 mol/l** => **CHM001**

0,05 mol/l => **CHM005**

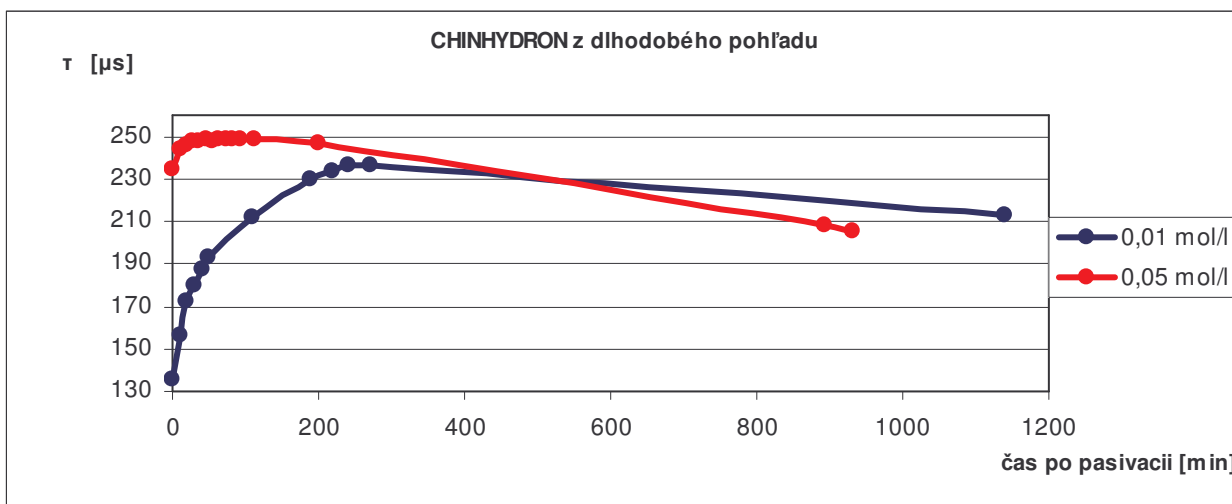
V ďalších dvoch tabuľkách sú namerané hodnoty priemernej doby života τ na určenie časovej stability a doby nábehu pasivačných schopností. Obe meranie sú urobené na doskách s rovnakými vlastnosťami ako pri meraní s jódom roztokom (po procese MK1 (leptanie v 60 %-nom hydroxide draselnom KOH) s úberom 18 μm a rezistivitou 20 $\Omega\cdot\text{cm}$.)

Tab. 3.2.7.1: CHINHYDRÓN V METANOLE pre koncentráciu 0,01 mol/l SiD #3 (lesklá)

čas po pasivaci [min]	τ [μ s]	medián [μ s]
0	136	142
10	156	161
20	172	177
30	180	185
40	187	194
50	193	200
110	212	229
190	238	256
220	236	253
240	236	253
270	236	253
1140	213	223

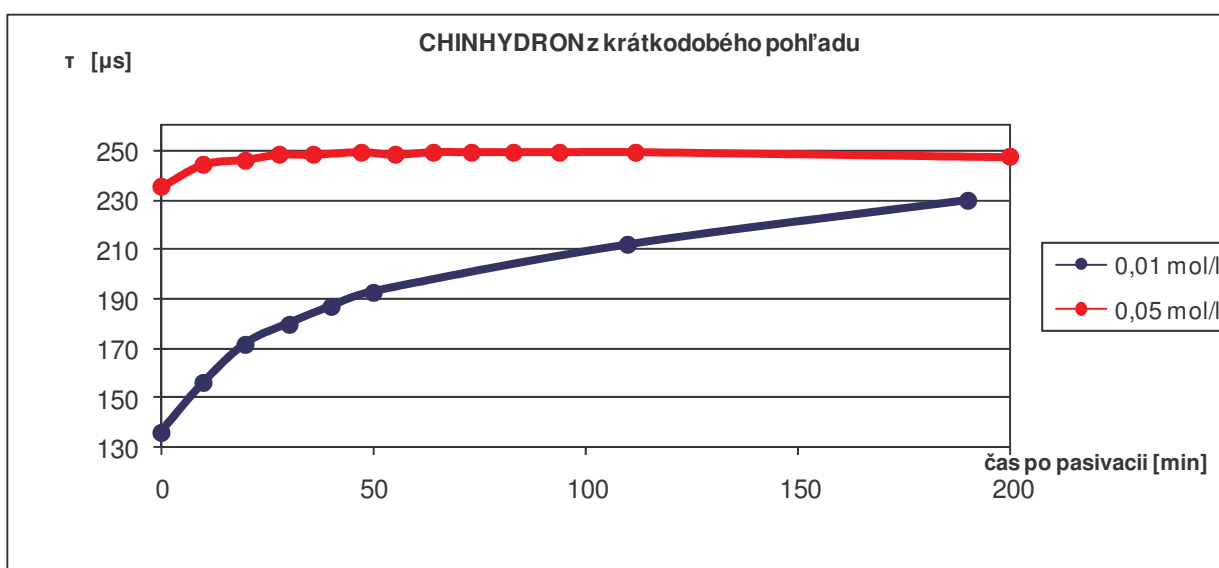
Tab. 3.2.7.2: CHINHYDRÓN V METANOLE pre koncentráciu 0,05 mol/l SiD #6 (lesklá)

čas po pasivaci [min]	τ [μ s]	medián τ [μ s]
0	235	251
10	244	263
20	246	265
28	248	266
36	248	266
47	249	266
55	248	267
64	249	267
73	249	268
94	249	268
112	249	266
200	247	227
894	208	226
931	205	223



Obr. 3.2.7.1: Stabilita chemickej pasivácie chinhydrónom v roztoku metanolu
0,01mol/l – SiD #3, 0,05mol/l – SiD #6

Pre testovanie vo výrobnom procese sú dôležité vlastnosti pasivačnej vrstvy pre čas do 3 hodín.



Obr. 3.2.7.2: Stabilita chemickej pasivácie chinhydrónom v roztoku metanolu
0,01mol/l – SiD #3, 0,05mol/l – SiD #6

Z týchto výsledkov vidieť, že pre meranie doby života nosičov náboja je vhodnejšie použiť koncentráciu 0,05 mol/ dm³ , pričom je zaručené, že doba života asi po 20 minútach od ponorenia do roztoku dosahuje požadovaných hodnôt. Koncentrácia

0,01 mol/ dm³ je pre praktické účely takmer nepoužiteľná. Na jej výhodu bude poukázané v kapitolách o oplachoch po chemickej pasivácii (konkrétne 3.2.12).

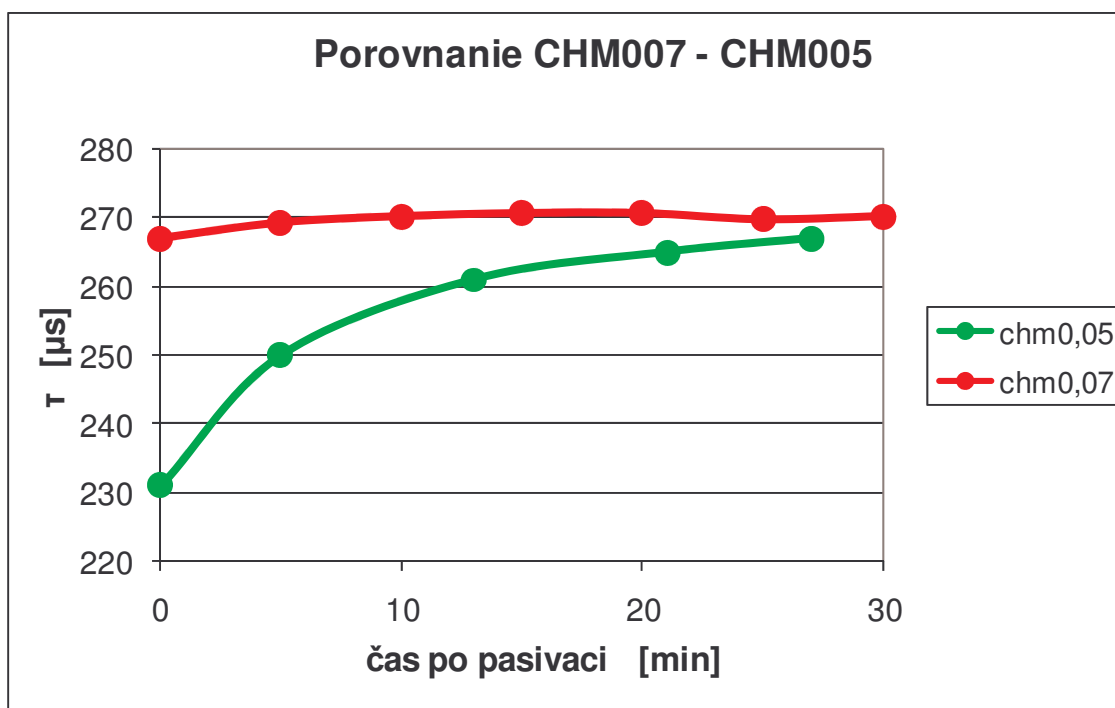
Aj keď koncentrácia 0,05 mol/l roztoku CHM005 nevyzerá najhoršie, tak cieľom je namiešať taký roztok, ktorý bude pasivovať okamžite, čím by sme sa vyhli 20 minútovému čakaniu na ustálenie pasivačných schopností. Jedinou možnosťou na odstránenie zbytočne dlhého nábehu podľa predchádzajúcich poznatkov je zvýšenie koncentrácie chinhydrónu v metanole. Konkrétne bude testovaná koncentrácia 0,07 mol/l (1,526 g na 100 ml metanolu), roztok s označením **CHM007**.

Tab. 3.2.7.3: CHINHYDRÓN V METANOLE pre koncentráciu 0,07 mol/l SiD #25 (lesklá)

čas po pasivaci [min]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
τ [μ s]	574	579	581	582	582	580	581	581	578	578	576	575	571	568

pozn.!!! SiD#25 je po druhom namývaní H₂SO₄ -15 minút + oplach 5 minút,

HCl 5 minút + oplach 5 minút, MK1 4 minúty úber 5,35 μ m



Obr. 3.2.7.3: Relatívne porovnanie chemickej pasivácie CHM007(hodnoty τ pre SiD#25 po druhom namývaní sú pre lepšiu názornosť podelené koeficientom 2,15) a CHM005 (hodnoty SiD#10)

Z Obr. 3.2.7.3 je zrejmý rozdiel medzi nábehom pasivačných schopností oboch testovaných roztokov. Roztok CHM007 je pre praktické použitie ideálny, pretože pasivuje od samého začiatku pri styku kremíkovej dosky s roztokom.

Pre overenie okamžitej pasivácie bolo zmeraných niekoľko kremíkových dosiek, kdesa dospelo k rovnakému záveru, že roztok CHM007 vytvára okamžite na povrchu kremíkovej dosky pasivačnú vrstvu.

Príklad merania k overeniu okamžitému vytvoreniu pasivačnej vrstvy:

Meranie pre SiD#05 *

*SiD#05 je po druhom namývaní H₂SO₄ -15 minút + oplach 5 minút,
HCl 5 minút + oplach 5 minút, MK1 4 minúty úber 5,35 μs:

na začiatku **419 μs** CHM007

po 30 minútach **419 μs** CHM007

3.2.8 *Problematika pasivácie pri texturovaných Si-doskách*

Používané Si-dosky pre test sú po procesoch MK1 + MK3 s úberom 10,7 μm + 31,3 μm a rezistivitou 20 Ω.cm.

Tab. 3.2.8.1: CHINHYDRÓN V METANOLE pre koncen. 0,05 mol/l SiD#03 (textura)

čas po pasivaci[min]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
τ [μs]	492	509	525	540	552	562	568	577	584	585

Tab. 3.2.8.2: CHINHYDRÓN V METANOLE pre koncen. 0,07 mol/l SiD#25 (textura)

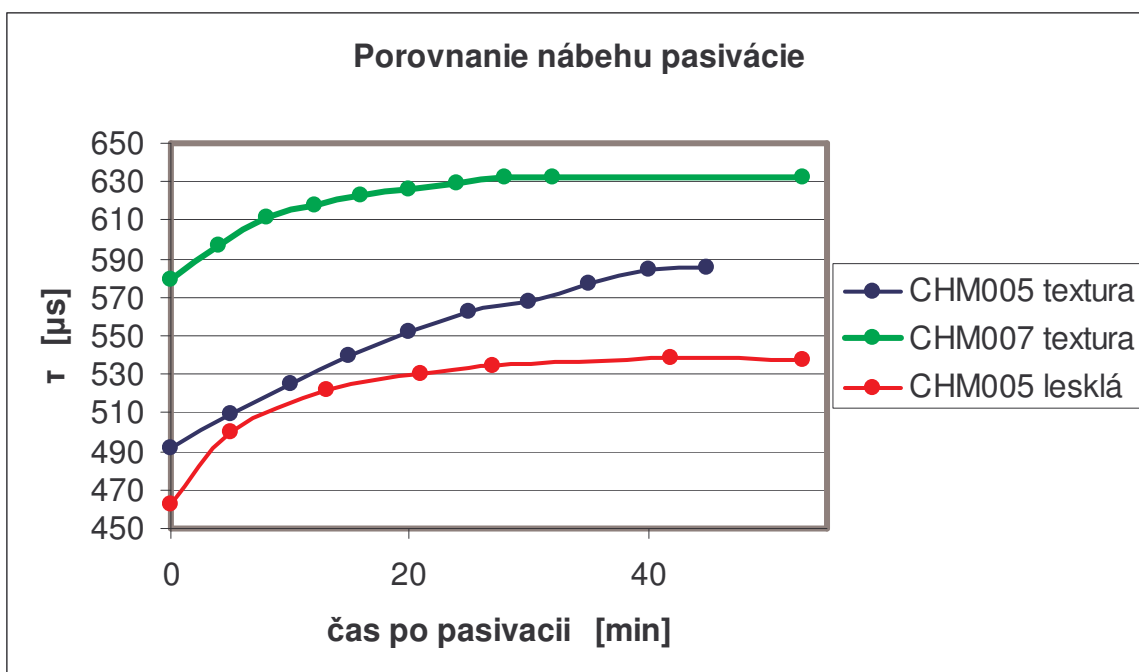
čas po pasivaci[min]	0	4	8	12	16	20	24	28	32	52
τ [μ s].k	579	597	611	618	622	626	629	632	632	632

pozn. upravené hodnoty τ , z dôvodu názornosti v grafe (k = 1,5)

Tab. 3.2.8.3: Pre porovnanie texturovaných dosiek s lesklou Si-doskou CHM 0,05mol/l SiD#10 (lesklá)

čas po pasivaci[min]	0	5	13	21	27	42	53
τ [μ s] . q	462	500	522	530	534	539	538

pozn. upravené hodnoty τ , z dôvodu názornosti v grafe (q = 2)



Obr. 3.2.8.1: Porovnanie nábehu pasivácie pre 3 rôzne prípady

(graf je upravený pre lepšiu názornosť)

V **Obr. 3.2.8.1** vidieť, že pasivácia texturovaných dosiek trvá dvojnásobne viac času ako pri lesklých doskách, čo je spôsobené väčšou plochou povrchu texturovanej dosky. V prípade pasivácie texturovaných dosiek pomocou roztoku CHM007 dlhší nábeh nie je kritický, ale pri praktickom použití je dobré tento jav zohľadniť. Roztok CHM005 je pre texturované dosky nepoužiteľný.

3.2.9 Oplach chinhydronového roztoku CHM005 v METANOLE

Pre oplach po chemickej pasivácii bude použitá už testovaná metóda v DEMI80 po dobu 5 a 10 minút, ale prioritou bude testovanie “studeného“ oplachu len použitím metanolu, čo podstatne uľahčí testovanie Si-dosiek vo výrobnom procese. Takisto bude testovaná časová stabilita pasivačnej vrstvy, či po oplachoch nedochádza k nejakým skrytým komplikáciám.

Tab. 3.2.9.1: Úvodné meranie CHM005 SiD#6 (lesklá)

čas po pasivaci[min]	0	10	20	28	36	47	55	64	73
τ [μs]	235	244	246	248	248	249	248	249	249

Tab. 3.2.9.2: Po 1.oplachu v metanole CHM005 SiD#6 (lesklá)

čas po pasivaci[min]	0	10	20	28	36	44	52	60	70
τ [μs]	220	230	232	232	233	233	233	234	234

Tab. 3.2.9.3: Po 2.oplachu v metanole CHM005 SiD#6 (lesklá)

čas po pasivaci[min]	0	5	13	20	26	33	38	48	174
τ [μs]	208	220	225	226	227	228	228	228	219

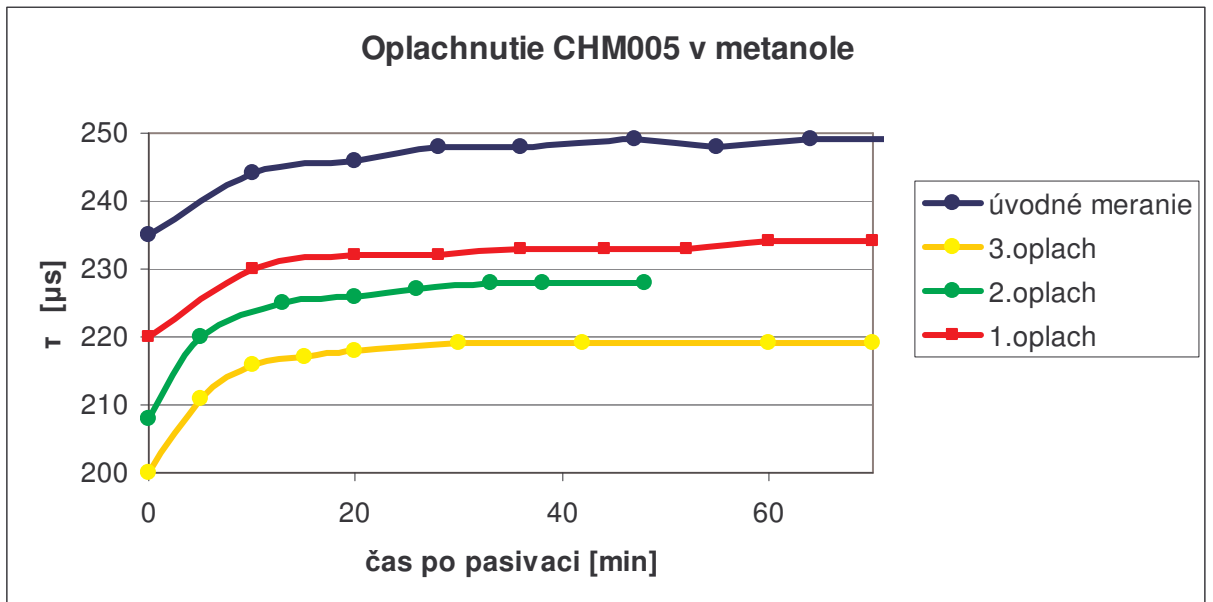
Tab. 3.2.9.4: Po 3.oplachu v metanole CHM005 SiD#6 (lesklá)

čas po pasivaci[min]	0	5	10	15	20	30	42	60	70
τ [μs]	199	211	216	217	218	219	219	219	219

Tab. 3.2.9.5: Zhrnutie ustálených hodnôt po oplachoch v metanole

	úvodné meranie	po 1.oplachu	po 2.oplachu	po 3.oplachu
ustálená hodnota τ [μs]	249	234	228	219

Celkovo po troch oplachoch v metanole došlo k poklesu nameranej priemernej doby života o 13,5 %, čo predstavuje pokles 4,5 % na každý oplach, čo je výrazne menej ako pri oplachu jódového roztoku.



Obr. 3.2.9.1: Časový priebeh vlastností pasivačnej vrstvy CHM005 po oplachu v metanole

3.2.10 Oplach roztoku CHM005 v DEMI80 po dobu 10 minut

Tab. 3.2.10.1: Úvodné meranie CHM005 SiD#10 (lesklá)

čas po pasivaci [min]	0	5	13	21	27	42	53
τ [μs]	231	250	261	265	267	269	269

Tab. 3.2.10.2: Po 1. oplachu CHM005 v DEMI80-10minut SiD#10 (lesklá)

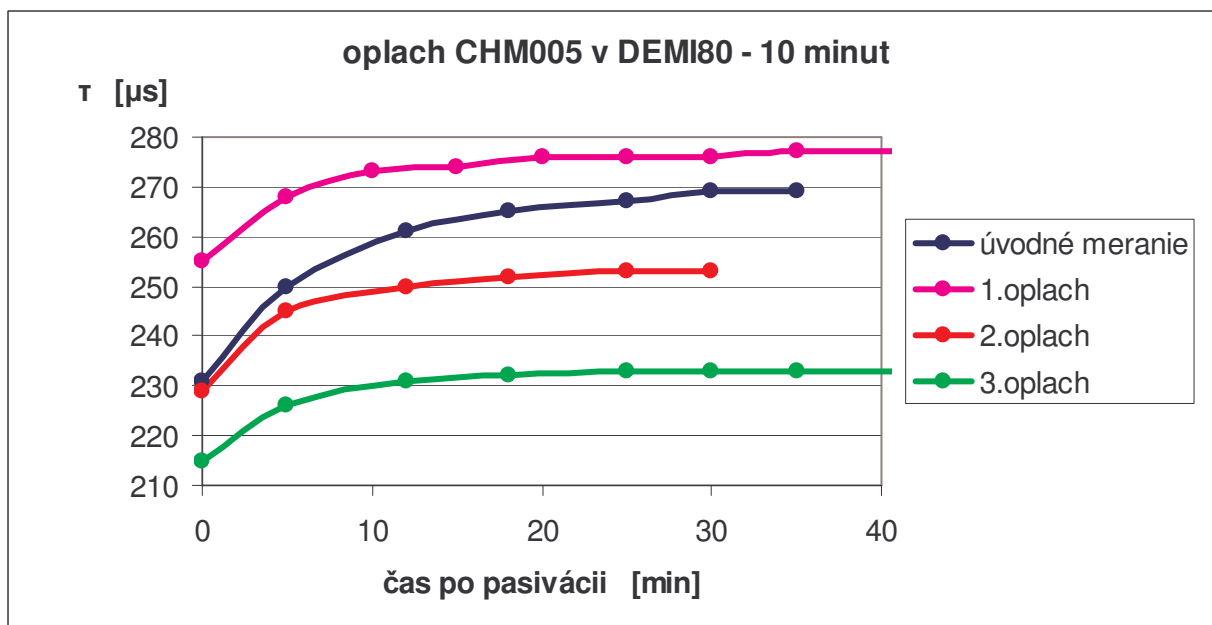
čas po pasivaci [min]	0	5	10	15	20	25	30	35	51
τ [μs]	255	268	273	274	276	276	276	277	277

Tab. 3.2.10.3: Po 2.oplachu CHM005 v DEMI80-10minut SiD#10 (lesklá)

čas po pasivaci[min]	0	5	10	15	20	25	130
τ [μ s]	229	245	250	252	253	253	244

Tab. 3.2.10.4: Po 3.oplachu CHM005 v DEMI80-10minut SiD#10 (lesklá)

čas po pasivaci[min]	0	5	12	18	25	30	35	60
τ [μ s]	215	226	231	232	233	233	233	233



Obr. 3.2.10.1: Časový priebeh vlastností pasivačnej vrstvy CHM0,05 po oplachu v DEMI80 po dobu 10 minut

3.2.11 Oplach texturovaných dosiek

Tab. 3.2.11.1: SiD#25(textura) CHM007 - úvodné meranie

čas po pasivaci[min]	0	10	24	28	32	36	40	44	48
τ [μs]	424	431	434	441	443	446	447	450	450

Tab. 3.2.11.2: SiD#25(textura) CHM007 - po 1.oplachu v metanole

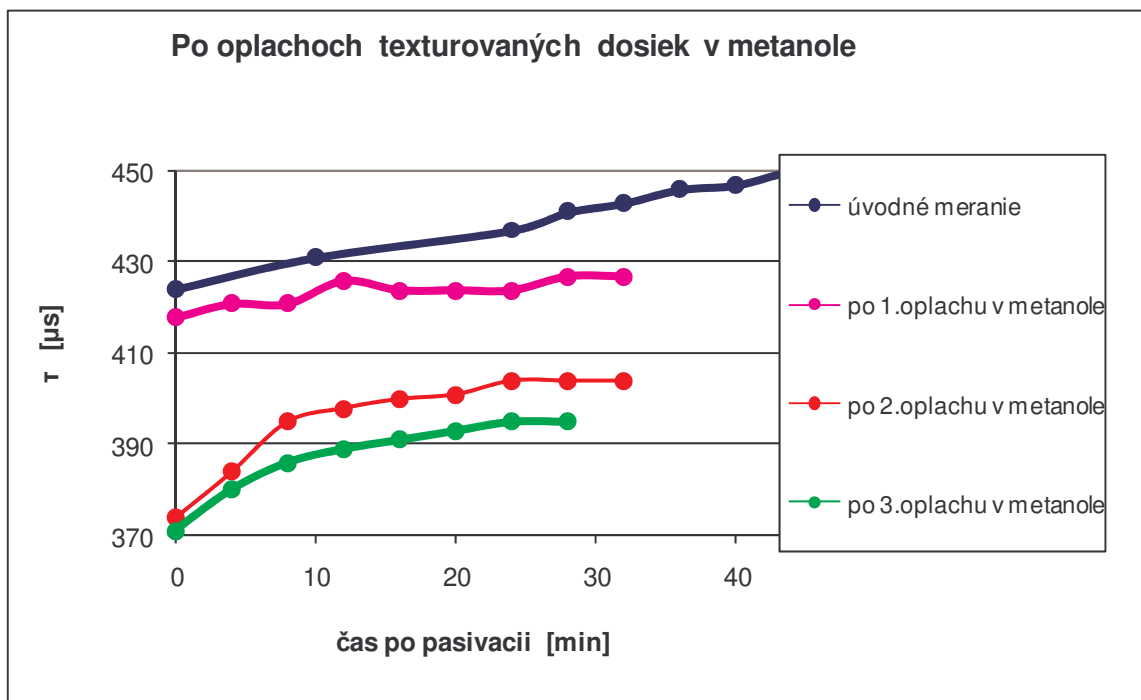
čas po pasivaci[min]	0	4	8	12	16	20	24	28	32
τ [μs]	418	421	421	426	432	424	432	427	427

Tab. 3.2.11.3: SiD#25(textura) CHM007 - po 2.oplachu v metanole

čas po pasivaci[min]	0	4	8	12	16	20	24	28	32
τ [μs]	373	382	395	398	400	401	404	404	404

Tab. 3.2.11.4: SiD#25(textura) CHM007 - po 3.oplachu v metanole

čas po pasivaci[min]	0	4	8	12	16	20	24	28
τ [μs]	372	381	386	389	391	393	395	395



Obr. 3.2.11.1: časové závislosti doby života texturovanej dosky po oplachoch v metanole

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté výsledky po jednotlivých oplachoch, rozdiely medzi použitím oplachu v metanole a DEMI80 sú veľmi podobné a vo výrobnom procese nie je potrebné používať komplikovaný oplach v DEMI80, pretože nič sa tým nezíska. Zbytky chinhydrónu sa aj tak na zhoršených pasivačných vlastnostiach nepodielajú.

Tab. 3.2.11.4 Zhrnutie nameraných výsledkov po oplachoch

SiD	τ [μ s]						poznámky
	úvod.mer	1.oplach	2.oplach	3.oplach	4.oplach	5.oplach	
#14	339	303	294	278			CHM0,05 DEMI80-12min
#15	322	317	325	280			CHM0,05 DEMI80-12min
#13	349	297					CHM0,05 DEMI80-10min
#10	269	277	253	233			CHM0,05 DEMI80-10min
#16	255	247	225	218			CHM0,05 oplach prúdom DEMI
#18	320	306	296				CHM0,05 oplach METANOL
#19	284	328	313	288	263	255	CHM0,05 DEMI80-10min
#20	299	265					CHM0,05 oplach METANOL
#21	349	367	323	280	256		-II-, 3.oplach DEMI80-15min
#22	325	313	287	246			CHM0,05 oplach METANOL
#23	348	327					CHM0,05 oplach prúdom DEMI
#25	385	353	327	328			CHM0,05 oplach METANOL
#6	249	233	228	219			CHM0,05 oplach METANOL
#5	241	216	205				PIO DEMI80-10min
#3	253	236	201	178	82		PIO DEMI80-5min, 4.oplach KOH-0,1% +ultrazvuk
#4	236	228	213	204	CHM0,01 1.oplach METANOL, 2.oplach DEMI80-5min, 3.oplach DEMI80-10min		
#25tx	450	427	404	395			CHM0,07 oplach METANOL

posledné dve dosky sú po texturácii MK1+MK3, úber 10,7 + 31,3 μ m, rezistivita 20 Ω cm, bol potrebný dvoj-násobný čas ustálenia.

3.2.12 Oplach roztoku CHM001

Pri skúmaní efektivity oplachu je potrebné stanoviť iný typ roztoku, a to CHM001, pretože jeho dlhý nábeh môže ukázať rozdiely po oplachoch, konkrétne strmosť krivky, pretože pri strmšom nábehu je zrejmé, že na povrchu zostali z predchádzajúceho merania zbytky chinhydrónu, ktoré zvyšujú koncentráciu roztoku na povrchu Si-dosky a tým znižujú čas ustálenia doby života kremíkovej dosky.

Tab. 3.2.12.1: SiD #4 pre koncentráciu 0,01 mol/dm³ - úvodné meranie

čas po pasivaci[min]	0	10	20	30	40	50	110	190	240	270	1140
τ [μ s]	136	156	172	180	187	193	212	236	236	236	213

Tab. 3.2.12.2: SiD #4 pre koncentráciu 0,01 mol/dm³ - 1.oplach v metanole

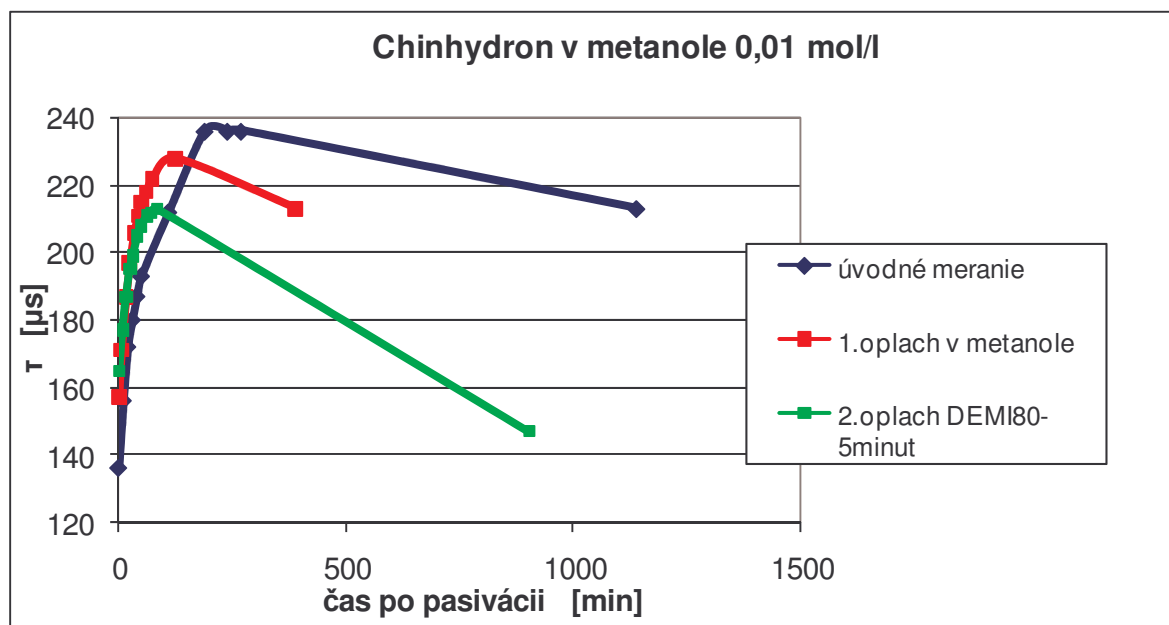
čas po pasivaci[min]	0	6	16	24	34	42	50	60	74	123	390
τ [μ s]	157	171	187	197	206	211	215	218	222	228	213

Tab. 3.2.12.3: SiD #4 pre koncentráciu 0,01 mol/dm³ - 2.oplach v DEMI80 - 5 minut

čas po pasivaci[min]	0	7	15	23	30	40	48	62	71	82	900
τ [μ s]	165	177	187	195	199	205	208	211	212	213	147

Tab. 3.2.12.4: SiD #4 pre koncentráciu 0,01 mol/dm³ - 3.oplach v DEMI80 - 10 minut

čas po pasivaci[min]	0	5	10	15	20	30	46	55	65
τ [μ s]	134	154	163	170	176	187	198	202	204



Obf. 3.2.12.1: Časový priebeh vlastnosti pasivačnej vrstvy CHM001 po rôznych oplachoch

Z Obr. 3.2.12.1 je jasné, že oplach v metanole na odstránenie zvyškov chinhydrónu je neúčinný, pretože krivka má o niečo málo strmší priebeh ako po oplachu v DEMI80, bezpečne sa dajú zvyšky chinhydrónu odstrániť aj použitím “studeného“ oplachu a to kaskádovým oplachom v metanole.

3.2.13 Oplach roztoku CHM007 a CHM005

Cieľom tohto experimentu bolo zistiť, či roztok CHM007 má nižšiu ustálenú hodnotu priemernej doby života ako roztok CHM005, to sa však na nasledujúcich meraniach nepotvrdilo.

Meranie pre SiD#05 *

*SiD#05 je po druhom namývaní H₂SO₄ -15 minút + oplach 5 minút,
HCl 5 minút + oplach 5 minút, MK1 4 minúty úber 5,35 μs:

na začiatku	<u>419 μs</u>	CHM007
po 30 minutach	<u>419 μs</u>	CHM007

Po 1.oplachu v metanole:

na začiatku	<u>364 μs</u>	CHM007
po 30 minutach	<u>364 μs</u>	CHM007

Po 2. oplachu v metanole:

po 15 minutach	<u>324 μs</u>	CHM005
po 30 minutach	<u>327 μs</u>	CHM005

pozn. U tejto dosky dochádzalo k zvýšenému poklesu po oplachu (okolo 10 %), no aj zmenou na roztok CHM005 sa pokles zopakoval, z čoho vyplýva, že CHM005 nemá lepšie pasivačné schopnosti ako roztok CHM007.

Meranie pre SiD#06 *

*SiD#06 je po druhom namývaní H₂SO₄ -15 minút + oplach 5 minút,
HCl 5 minút + oplach 5 minút, MK1 4 minúty úber 5,35 μs:

1.meranie ustálený stav pre CHM005: 440 μs

Po oplachu v metanole pre CHM007: 413 μs

pozn. pokles 6 %, čo je pre oplach v metanole normálna hodnota.

3.2.14 Oplach roztoku CHE007 v technickom liehu

V tejto časti experimentu sú predmetom skúmania pasivačné vlastnosti chinhydrónu rozpusteného v etanole a pri použití oplachu v technickom liehu alebo v etanole.

Tab. 3.2.14.1: SiD #15* CHE007 - úvodné meranie

čas po pasivaci[min]	0	15	30
τ [μs]	414	416	414

Tab. 3.2.14.2: SiD #15* CHE007 - po 1.oplachu v technickom liehu

čas po pasivaci[min]	0	15	30
τ [μs]	390	392	392

Tab. 3.2.14.3: SiD #15* CHE007 - po 2.oplachu v technickom liehu

čas po pasivaci[min]	0	15	30
τ [μs]	348	347	347

Tab. 3.2.14.4: SiD #15* CHE007 - po 3.oplachu v technickom liehu

čas po pasivaci[μ s]	0	15	30
τ [μ s]	298	300	301

Tab. 3.2.14.5: SiD #15* CHE007 - po 4.oplachu v technickom liehu

čas po pasivaci[μ s]	0	15	30
τ [μ s]	290	299	301

*SiD#15 je po druhom namývaní H₂SO₄ -15 minút + oplach 5 minút, HCl 5 minút + oplach 5 minút, MK1 4 minúty úber 5,35 μ s

Po štyroch oplachoch v technickom liehu predstavuje pokles priemernej doby života necelých 40 %, čo je 10 % na každý oplach a to je mierne zvýšená hodnota oproti použitiu metanolu. V technickom liehu sa okrem etanolu (asi 85 %) nachádzajú aj rôzne iné prímiesy, ako isoprop-2-ol, benzín, petrolej a iné alkoholy, čo môže byť príčinou relatívne neúspešného oplachu.

3.2.15 Oplach chinhydronového roztoku CHE007 v ETANOLE

Tab. 3.2.15.1: SiD #10* (lesklá) CHE007 po oplachoch v etanole

	úvodné meranie	po 1.oplachu v etanole	po 2.oplachu v etanole	po 3.oplachu v etanole
ustálená hodnota τ[μs]	410	392	373	372

*SiD#10 je po druhom namývaní H₂SO₄ -15 minút + oplach 5 minút, HCl 5 minút + oplach 5 minút, MK1 4 minúty úber 5,35 μ s

pozn. v Tab. 3.2.15.1 sú v riadku zapísané už ustálené hodnoty zmeranej doby života, nie časová závislosť (0-15-30 minút) ako v Tab. 3.2.14.1 až 3.12.14.5

Na tri oplachy je celkový pokles doby života 10 %, čo je lepší výsledok ako pri použití metanolu. Ďalšie výhody a hlavná nevýhoda etanolu je popísaná v zhodnotení kapitoly 3.3.

3.2.16 Chemická pasivácia v roztoku jódu a polymeru v etanole

Cieľom tejto časti práce je overiť pasivačné schopnosti roztoku jódu a polymeru v etanole so zložením 4 % polymeru a 1 % jódu. Doba života nosičov náboja bude meraná prístrojom WT-2000 metódou MW PCD. Pri meraní budú používané lesklé kremíkové dosky, ktoré prešli procesom MK1 (60% KOH leptanie pri teplote 80-110°C po dobu 1-5 minút + 3x2 min sprchovanie a mytie v DEMI vode), úber 7,2µm, hrúbka v priemere 210 µm, s rezistivitou 20 Ω.cm a s hranou 4“, a texturované dosky po procesoch MK1 + MK3 (celkový úber 47,5 µm) s hrúbkou v priemere 170 µm a rovnakou rezistivitou ako lesklé dosky. Výsledky skúmaného roztoku budú porovnané s referenčnými hodnotami získanými pri meraní dosiek chemickou pasiváciou v roztoku chinhydrónu v metanole (CHM007)

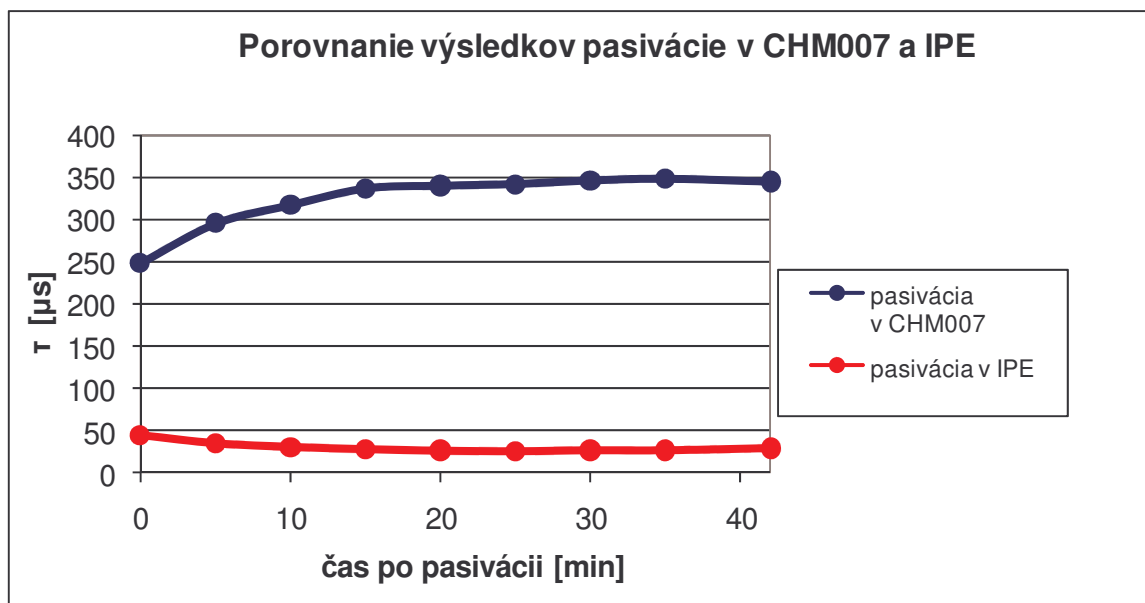
Texturované kremíkové dosky

Prvé meranie bolo vykonané na texturovanej doske, ktorá bola pasivovaná referenčným roztokom CHM007. Následne bola doska oplachnutá štandardným oplachom v metanole a znovu pasivovaná v testovanom roztoku “jód 1% + polymer 4%“ v etanole **označenie IPE**

Tab. 3.2.16.1: Porovnanie pasivácie CHM007 a IPE pre jednu texturovanú dosku SiD10

čas po pasivácii [min]	pasivácia v CHM007 <u>SiD zostali stále vo WT-2000</u> τ priemer [μs]	pasivácia v IPE <u>SiD zostali stále vo WT-2000</u> τ priemer [μs]
0	248,02	43,69
5	294,85	34,45
10	316,87	30,31
15	336,56	27,67
20	339,76	25,97
25	341,80	25,34
30	346,09	26,40
35	348,06	26,47
42	344,58	28,88

pozn. z predchádzajúceho projektu o pasivácii chinhydrónom je známe, že úplny nábeh pasivačných schopností u texturovaných dosiek trvá približne 20 minút



Obr. 3.2.16.1: Porovnanie výsledkov chemickej pasivácie v CHM007 a IPE

Po takto extrémnej odchýlke pasivačných schopností roztoku IPE v porovnaní s CHM007 sú všetky nasledujúce merania už bez predchádzajúceho merania v roztoku CHM007, čím sa odstráni prípadné ovplyvnenie výsledkov (aj keď je to

nepravdepodobné) po oplachu. Za referenčné hodnoty sa považuje priemerná doba života 350 μs , ktorú tieto texturované dosky dosahujú štandardne v roztoku CHM007.

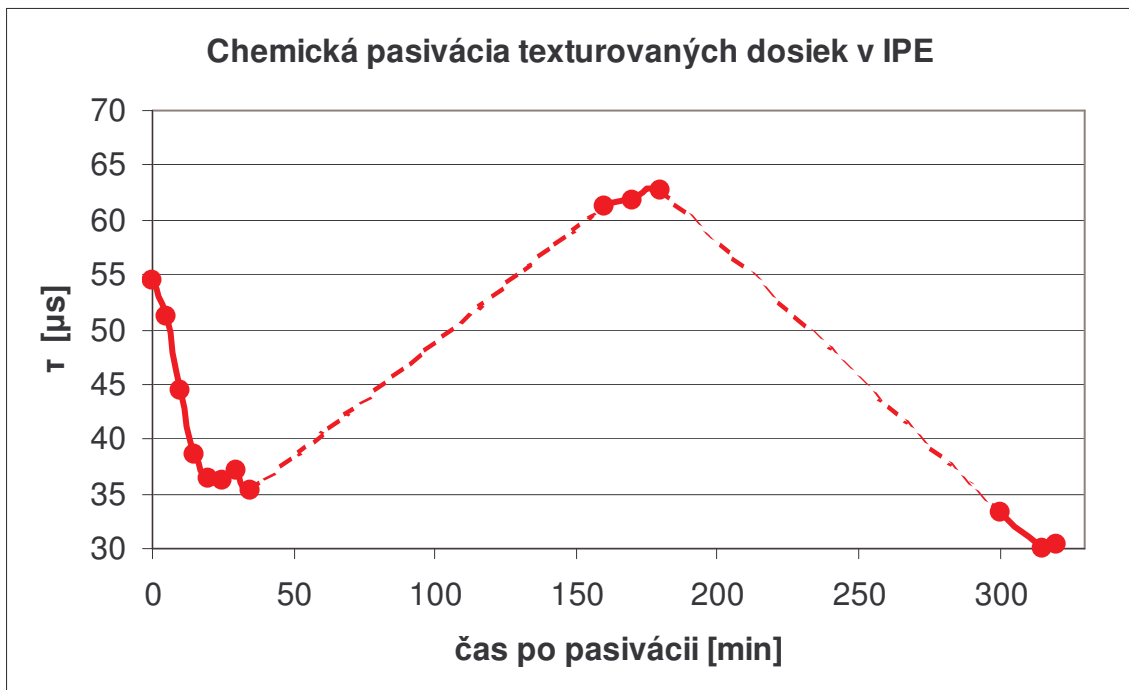
Tab. 3.2.16.2: Chemická pasivácia v roztoku IPE pre texturovanú dosku SiD12

čas po pasivácii [min]	τ priemer [μs]
0	54,47
5	51,16
10	44,39
15	38,52
20	36,31
25	36,25
30	37,13
35	35,36
160	61,17
170	61,78
180	62,69
300	33,24
315	30,07
320	30,29

1.séria meraní
SiD bola stále vo WT-2000, bez prístupu svetla (potom bola vytiahnutá)

2.séria meraní,
po dvoj-hodinovom vytiahnutí z WT-2000

3.séria meraní,
po ďalšom dvoj-hodinovom vytiahnutí



Obr. 3.2.16.2: Chemická pasivácia v roztoku IPE (jód, polymer, etanol)

Aj pri tejto doske je maximálna zmeraná priemerná doba života τ minimálne 5-krát menšia ako pri pasivácii v roztoku chinhydrón + metanol. Pasivačný roztok IPE má pre texturované dosky veľmi zlý účinok a priebeh je nepravidelný, ktorý zo začiatku klesá, pričom pokles je podobný ako pri pasivácii jódovým roztokom, ale po určitom čase znova dochádza k miernemu rastu, čoho príčinou je obsah polymeru v roztoku IPE, no za krátky čas opäť dochádza k poklesu, ktorý je už nevratný.

Lesklé kremíkové dosky

Meranie lesklých dosiek je urobené už bez predchádzajúceho merania v roztoku CHM007 a referenčná hodnota priemernej doby života je u týchto dosiek 400 μs .

Tab. 3.2.16.3: Chemická pasivácia v roztoku IPE pre lesklú dosku SiD19

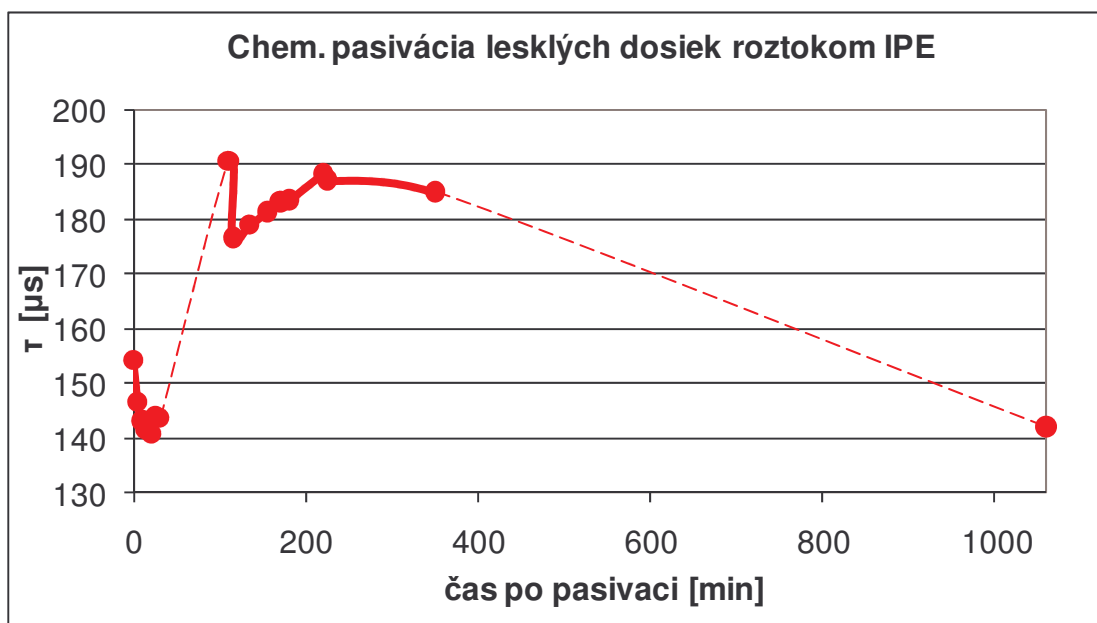
čas po pasivácii [min]	τ priemer [μs]
0	154,22
5	146,56
10	142,99
15	141,34
20	140,72
25	143,84
30	143,64
110	190,52
115	176,50
135	178,92
155	181,33
170	183,16
180	183,47
220	188,25
225	187,17
350	184,91
1060	141,91

1.séria meraní
SiD bola stále
vo WT-2000

2.séria meraní
SiD bola stále
vo WT-2000
po prvom
vytiahnutí

3.séria - meranie po druhom vytiahnutí

V porovnaní s referenčnou priemernou dobou života je to približne 2,5-krát menšia hodnota a priebeh je podobný ako na predchádzajúcom obrázku, to znamená počiatočný pokles, potom nárast a znova pokles. Z dlhodobého hľadiska (17 hodín) nie je však pokles taký výrazný ako pri chemickej pasivácii jódovým roztokom.



Obr. 3.2.16.3 Chemická pasivácia lesklých dosiek roztokom IPE

ZHRNUTIE PASIVÁCIE V ROZTOKU JÓD+POLYMER+ETANOL

V porovnaní s roztokmi chinhydrón+metanol(etanol) a jód+etanol dopadol tento roztok výrazne zle. Jeho pasivačné schopnosti sú pre lesklé kremíkové dosky polovičné a pre texturované dosky dokonca 5 násobne horšie, jeho časová stabilita je nevyrovnaná (Obr. 3.2.16.2 a 3.2.16.3), čo je spôsobené obsahom dvoch navzájom opačne pôsobiacich zložiek, zatiaľ čo jód pasivuje od začiatku a jeho schopnosť postupne klesá, tak polymer sa začne zapájať do pasivácie až po 20 minútach so vzrastajúcou tendenciou, ktorá po troch hodinách ustane.

(Poznámka: Problémom je vysoká koncentrácia polymeru, ktorý bráni jódu pasivovať od začiatku, no polymér mal za úlohu znížiť degradáciu jódovej pasivácie, čo sa však touto koncentráciou nepodarilo. Pri koncentrácii jód 1% a polymer 1 % by mohli byť výsledky lepšie, no pre praktické účely takisto nepoužiteľné.) Problém by takisto nastal aj pri oplachu (nielen z dôvodu problematiky etanolu), kde roztok sa javí príľnavým dojomom a je problém ho odstrániť dokonale z povrchu dosky (a to už pri pohľade na opláchnutú dosku).

3.3 Zhodnotenie všetkých druhov pasivačných roztokov

Pri testovaní sa používalo viac druhov roztokov. Prvým bol 1%-ný roztok jódu v etanole, ktorý po nanosení na kremíkovú dosku vykazoval najvyšších nameraných hodnôt doby života τ už od samého začiatku merania, čo je samozrejme pre testovací proces najvýhodnejšie, tento roztok však má vyšší stupeň degradácie s časom, kde po 2 hodinách býva pokles aj viac ako 30% z počiatočnej doby života τ . Ďalší roztok bol chinhydrón rozpustený v metanole s koncentráciou 0,01 mol/l – označenie CHM001, kde je z **Obr. 3.2.7.1** resp. **Obr. 3.2.7.2** postupný nábeh doby života τ elektrónov v kremíkovej doske, čo súvisí s postupným vytváraním pasivačnej vrstvy na povrchu kremíku. Čas ustálenia sa pohybuje okolo 3 hodín, čo je pre praktické aplikácie takmer nepoužiteľné (možnosť využitia pripadá na zisťovanie účinnosti oplachovacích metód). Roztok CHM001 má však veľmi dobrú časovú stabilitu, kde ani po 3 hodinách od ustálenie na maximálnej hodnote τ nedochádza k výraznej degradácii (pokles asi 1% za 2 hodiny). Ďalší testovaný roztok chinhydrón rozpustený v metanole s koncentráciou 0,05 mol/l – označenie CHM005 má takisto ako CHM001 výbornú časovú stabilitu, avšak sa vyššou koncentráciou odstraňuje pomalé vytváranie dokonalej pasivačnej vrstvy, čo je vidieť aj z **Obr. 3.2.7.1** resp. **Obr. 3.2.7.2** maximálnej hodnoty sa dosahuje už po 20 minútach, ale už od začiatku sú namerané vysoké hodnoty, ktoré sú od maxima v priemere menšie asi o 5 %. Avšak ani CHM005 nemusí byť vzhľadom na 20 minútový nábeh ideálne riešenie, preto bola namiešaná koncentrácia chinhydrónu v metanole 0,07 mol/dm³ za účelom odstránenia práve zbytočného 20 minútového nábehu. Po testovacích meraniach sa ukázalo, že chinhydrón v metanole s koncentráciou 0,07 mol/l s označením **CHM007** je ideálnym riešením chemickej pasivácie z pohľadu nábehu a časovej stability. V závere kapitoly je skúmaný roztok chinhydrónu v etanole s koncentráciou 0,07 mol/l, kde boli namerané obdobné hodnoty a závislosti ako pri použití roztoku chinhydrónu v metanole.

Zmývanie zvyškov jódového roztoku bol porovnaný pre 2 spôsoby oplachu a to DEMI80-5min a DEMI80-10min, z výsledkov na **Obr. 3.2.4.1**, kde je vidieť rozdielny časový priebeh nameranej doby života, avšak k zásadným rozdielom nameraných hodnôt medzi 5 a 10 minútovým oplachom nedošlo.

Predmetom rozsiahlejšieho skúmania bol oplach roztoku CHM005 kde po niektorých oplachoch dokonca dochádzalo k zvýšeniu nameranej priemernej doby

života elektrónov v kremíkovej doske. K zvýšeniu dochádzalo jak po oplachoch v DEMI80 tak aj po oplachu v metanole. Taktiež bol vyskúšaný oplach prúdom (sprchovaním) v DEMI a pri tomto spôsobe takisto nedochádzalo k výrazným poklesom doby života τ (v priemere pokles asi 7 % po každom oplachu). Rozdiel medzi oplachom CHM005 v metanole a DEMI80 nie je takmer žiadny a v priemere sa pokles doby života τ pohybuje okolo 5 % na oplach. Rozdiel medzi oplachom v metanole a DEMI80 môže byť viditeľný až pri použití roztoku CHM001, kde na **Obr. 3.2.12.1** po oplachu v metanole vidieť strmší nárast výslednej krivky než po ďalšom oplachu v DEMI80-10min, čo môže súvisieť s tým že po oplachu v metanole zostalo na povrchu kremíka viac zbytkov chinhydrónu než po oplachu v DEMI80, vďaka ktorým sa zvýšila koncentrácia roztoku na povrchu kremíka a tým aj zrýchlil nárast doby života v meranom čase. V DEMI vode o teplote 80°C môže dochádzať k rýchlejšiemu odplavovaniu častíc chinhydrónu z povrchu kremíka vďaka rýchlejšiemu pohybu molekúl vody.

Je možné, že zbytky chinhydrónu na povrchu po jednotlivých oplachovacích cykloch nemajú nepriaznivý vplyv na testovanie, je však otázne ako by mohli tieto zbytky uškodiť kremíkovej doske pri vysoko-teplotných operáciach. Chinhydrón sa nie zrovna ľahko rozpúšťa v metanole a preto pre zaradenie tejto testovacej metódy do výrobného procesu je potrebné chinhydrón oplachovať v čistom (nepoužitom) metanole a poprípade ešte zvážiť použitie oplachu metanolom v ultrazvuku, kde za urýchlí proces odstraňovania častíc chinhydrónu z povrchu kremíkovej dosky, použitie DEMI80 nie je nutné.

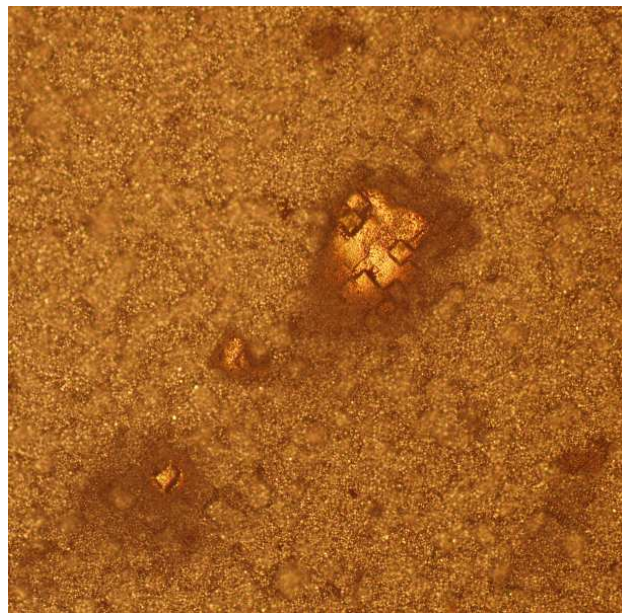
Predmetom skúmania bol oplach roztoku CHE007 v technickom liehu alebo v čistom etanole. Pri oplachovaní v technickom liehu bol pokles nameranej priemernej hodnoty τ po troch oplachoch 40 %, čo predstavuje asi 13 %-ný pokles na každý oplach a to je v porovnaní s oplachom v metanole významný nárast, čo môže byť spôsobené obsahom rôznych látok v technickom liehu, ako je isoprop-2-ol, iné alkoholy, stopy benzínu či petroleja atď.

Oplach roztoku CHE007 v čistom etanole dosahuje výborné výsledky, dokonca lepšie ako pri oplachovaní v metanole, kde pokles na jeden oplach bol v priemere 3 %, čo je oproti 5 % poklesu pri použití metanolu jasným zlepšením.

Pri oplachu ako v technickom liehu, tak aj v etanole bol pozorovaný nový jav, ktorý súvisí so smáčivosťou povrchu po oplachoch, a ktorý sa pri oplachu v metanole

vôbec nevyskytoval. Jedná sa o to, že po oplachoch v metanole sa stal povrch **smáčivý** a napr. po 4.oplachu v metanole lesklá Si-doska skôr pripomínala dosku texturovanú, pretože kvapaliny stekali po povrchu veľmi ťažko. Tento jav sa pri oplachoch v etanole resp. technickom liehu nevyskytoval a aj po 5.oplachu bol povrch lesklej kremíkovej dosky **nesmáčivý**, a pripomínal novú ešte nepoužitú Si-dosku.

Ďalším skúmaným javom je proces texturácie na doskách, ktoré prešli oplachovaním po chemickej pasivácii. Pri použití metanolu ako rozpúšťadla v roztoku, tak aj pri oplachovacom procese, sa takto testované dosky podarilo natexturovať v MK3 (3%-ný roztok NaOH). Avšak pri použití etanolu nebolo možné lesklé kremíkové dosky natexturovať, čo je možné vidieť aj na nasledujúcom obrázku, kde sú zjavné netexturované plochy, a pri podrobnejšom skúmaní plochy, ktorá vyzerá natexturovaná sa zistila nedokonalá texturácia. Záver je ten, že etanol zvyšuje povrchové napätie kremík, čo spôsobuje problém pri texturácii.



Obr. 3.3.1: Nesprávne natexturovaná Si-doska po oplachu v etanole

Pri poklese priemernej doby života τ pri jednotlivých oplachoch je takisto potrebné počítať s tým, že pokles vznikne vďaka manipulácii s kremíkovou doskou, pri ktorej vznikajú na povrchu defekty a zhoršujú vlastnosti kremíka, či už pri chytaní do pinzety, zasúvaní do meracieho sáčku, viacnásobným leptaním v HF a pod. Napr. jeden nevhodný dotyk pinzetou zníži priemernú dobu života τ v kremíkovej doske asi o 1 % a takých dotykov môže byť pri jednom oplachovacom procese niekoľko.

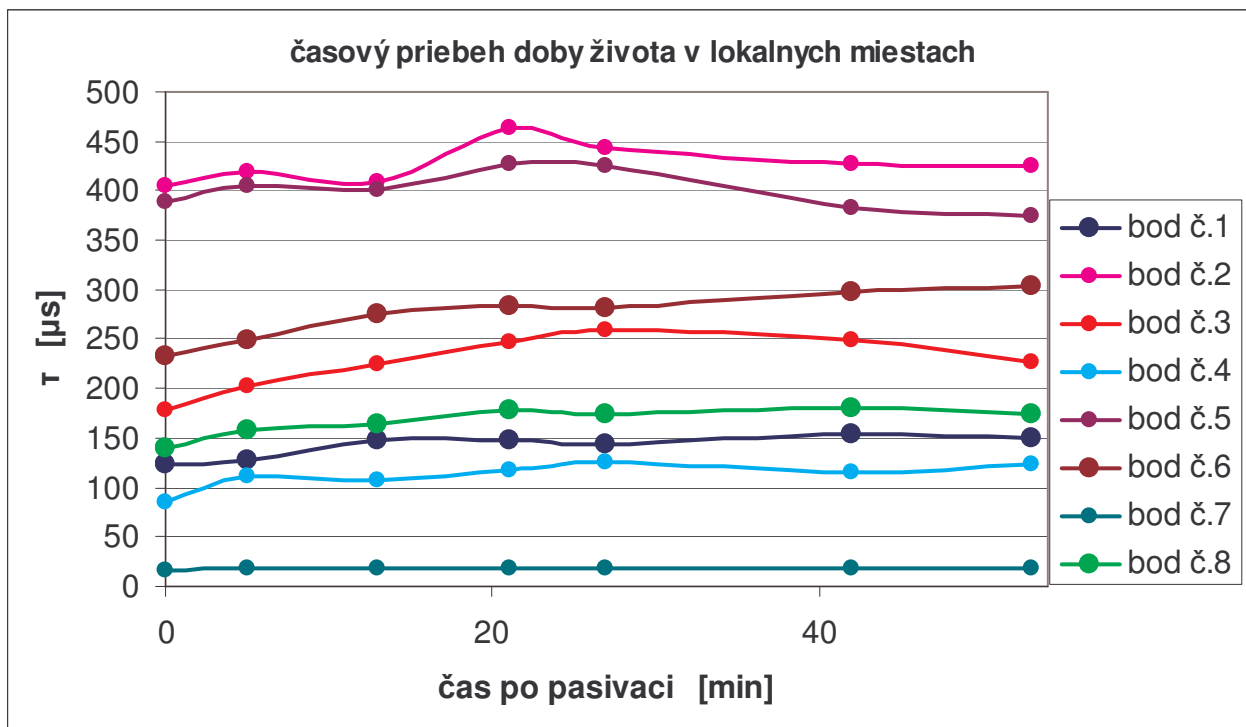
4 STABILITA PASIVAČNEJ VRSTVY V LOKÁLNYCH MIESTACH

O pasivačných vlastnostiach roztoku rady CHM je možné sa dozvedieť viac vyhodnotením doby života v konkrétnom mieste kremíkovej dosky. Nutnou podmienkou je dodržiavať presné súradnice testovaného bodu.

4.1 Vyhodnotenie lokálnych miest na kremíkovej doske

Tab. 4.1.1: stabilita pasivačnej vrstvy CHM005 v bodoch Si-dosky SiD#10 (lesklá)

čas po pasivácii [min]			0	5	13	21	27	42	53
súradnice bodu									
X [mm]	Y [mm]	R [mm]	τ [μ s]	τ [μ s]	τ [μ s]	τ [μ s]	τ [μ s]	τ [μ s]	τ [μ s]
0	-28	28	123,09	128,54	147,55	148,47	143,92	153,81	150,52
42	-37	56	404,85	419,99	408,93	462,56	443,79	426,63	425,03
17	-18	25	177,14	203,38	225,09	246,36	258,16	248,83	226,62
27	22	35	84,06	111,91	107,24	116,74	126,16	116,14	123,62
42	32	53	388,18	404,88	400,17	426,75	425,54	383,27	324,09
-8	-8	12	231,89	249,35	274,33	282,67	280,50	297,18	303,02
-32	-39	51	16,60	18,32	18,93	19,11	18,61	17,67	17,69
47	42	63	140,05	158,82	162,98	177,77	173,54	180,90	173,94

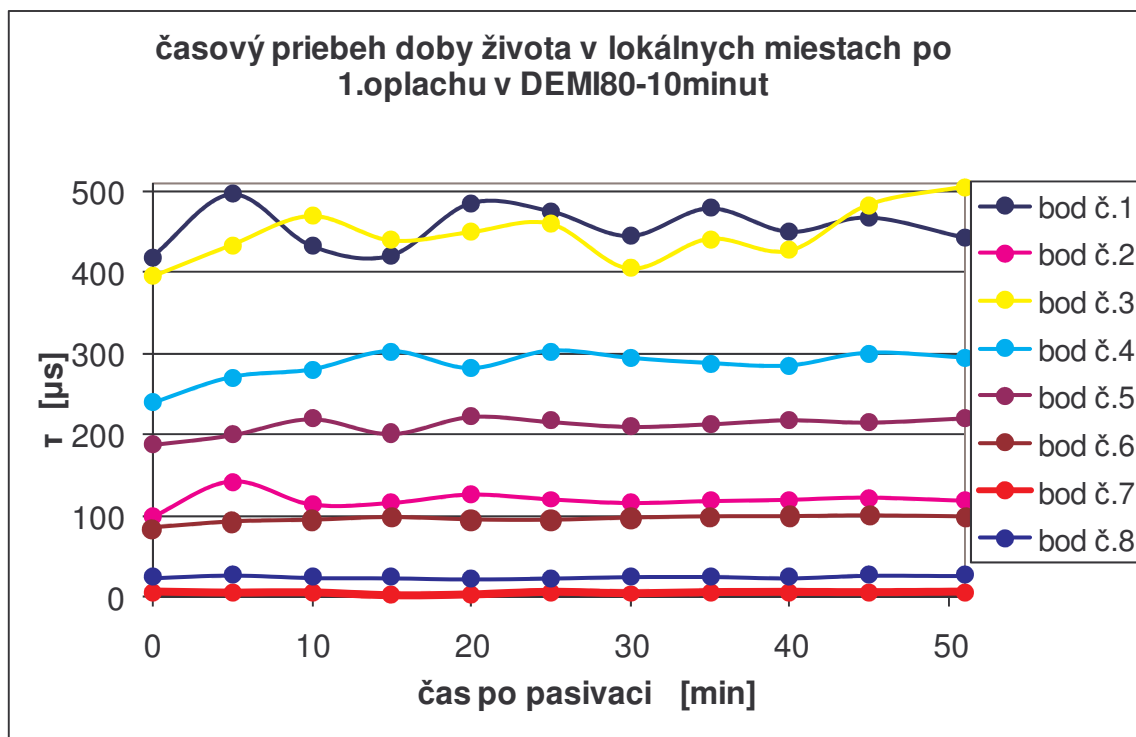


Obr. 4.1.1: stabilita pasivačnej vrstvy CHM0,05 v bodoch kremíkovej dosky SiD#10

4.2 Vyhodnotenie lokálnych miest na kremíkovej doske po 1.oplachu v DEMI80 na dobu 10 minút

Tab. 4.2.1: stabilita pasivačnej vrstvy CHM0,05 v bodoch kremíkovej dosky SiD#10 po 1.oplachu v DEMI80 po dobu 10 minút

čas po pasivaci [min]			0	5	10	15	20	25	35	40	45	51
súradnice bodu												
X [mm]	Y [mm]	R [mm]	τ [μs]	τ [μs]	τ [μs]	τ [μs]	τ [μs]	τ [μs]	τ [μs]	τ [μs]	τ [μs]	τ [μs]
-32	54	63	418,80	497,35	433,08	420,72	486,11	476,40	479,83	450,59	468,36	443,34
-19	31	36	98,48	141,18	113,74	115,46	125,50	119,75	117,76	119,31	121,90	118,17
39	45	60	395,29	433,83	469,06	439,43	449,42	459,83	441,37	426,86	482,90	505,07
40	13	42	239,68	271,08	280,15	302,43	281,89	302,93	287,98	285,03	300,43	294,67
29	-17	34	187,77	199,66	219,47	201,30	222,21	216,14	213,23	218,31	215,41	220,57
1	-28	28	84,55	92,83	95,14	98,89	95,61	95,04	99,77	100,11	101,11	99,77
44	58	73	5,24	4,42	4,56	2,25	2,90	5,03	4,78	4,97	4,74	5,18
-47	56	73	22,86	26,48	23,21	22,80	21,39	22,51	24,58	22,80	26,08	25,76



Obr. 4.2.1: stabilita pasivačnej vrstvy CHM005 v bodoch kremíkovej dosky SiD#10 po 1.oplachu DEMI80 po dobu 10 minút

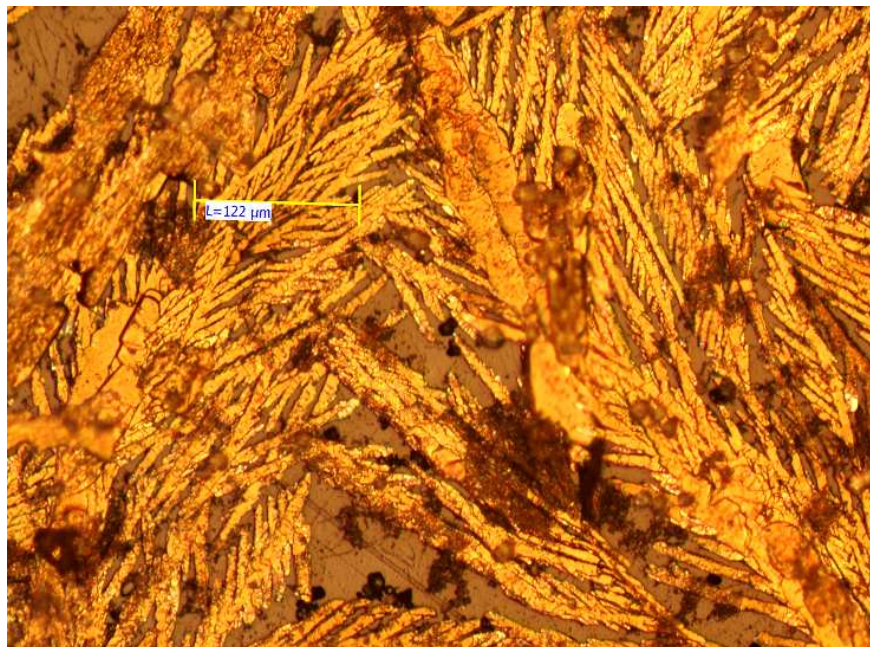
Pri vyhodnotení časovej závislosti doby života τ v lokálnych bodoch kremíkovej dosky nebol nájdený žiadny princíp, ktorý by objasnil vlastnosti chemickej pasivácie roztokom CHM005. Doby života τ dosahovali náhodných hodnôt v úzkom intervale (maximálna odchýlka od priemernej hodnoty v danom bode asi $\pm 10\%$) ako je vidieť z **Obr. 4.2.1**. Po oplachu v DEMI80- 10 minút sa situácia nezmenila a niektoré krivky dokonca pripomínajú sínusovku.

5 SUCHÁ PASIVÁCIA CHINHYDRÓNOM

Táto kapitola sa zaoberá možnosťou, či je možné vytvoriť na povrchu kremíka suchú vrstvu chinhydrónu, ktorá by dokázala pasivovať rovnako dobre ako pri použití roztoku.

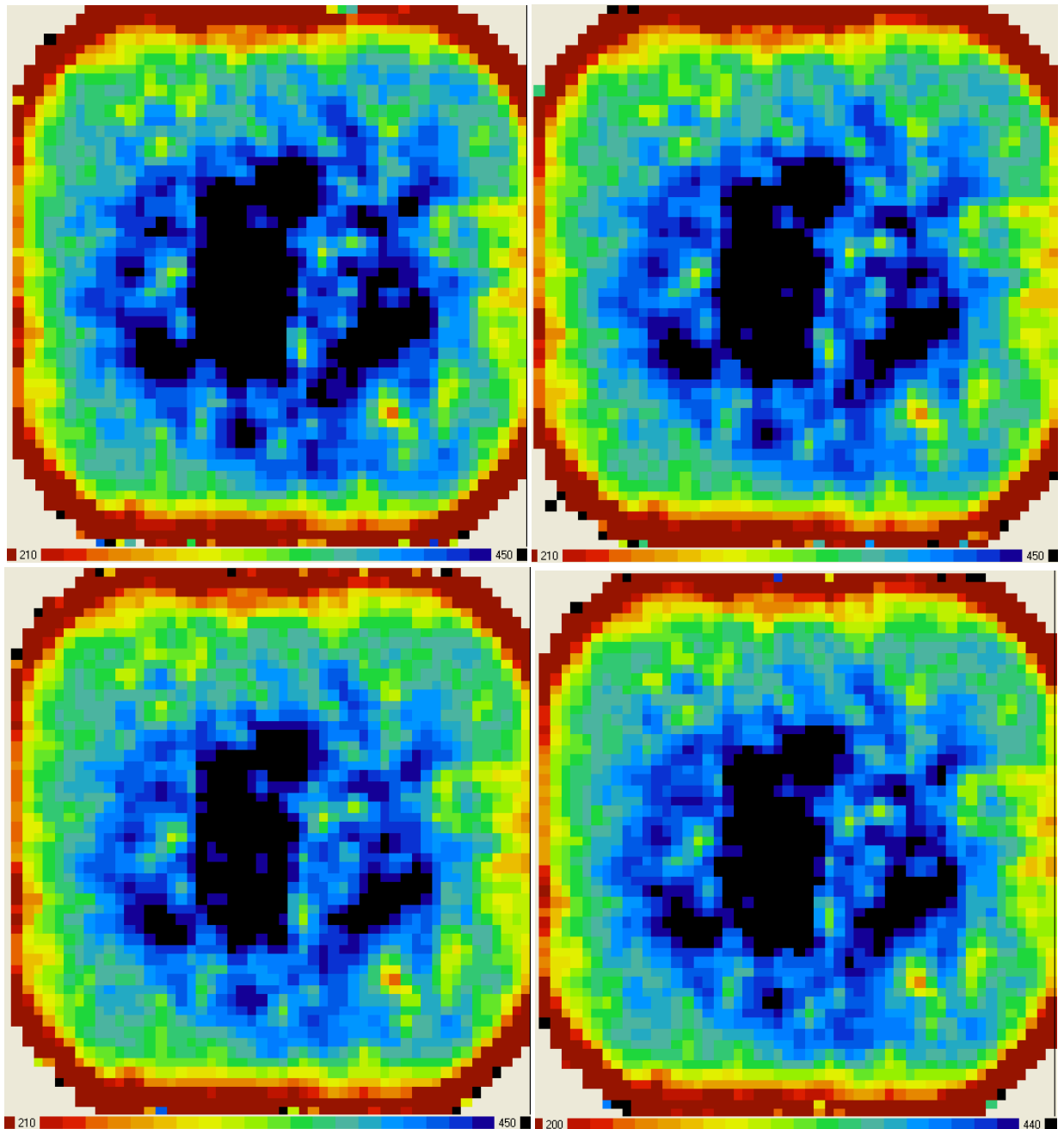
Pri prvom pokuse bola lesklá kremíková doska ponorená do roztoku CHM007 na dobu 2 minúty, čo je čas bohato postačujúci na vytvorenie pasivačnej vrstvy pri meraní v sáčku s roztokom. Takto zapasivovaná doska bola vytiahnutá z roztoku a prirodzeným odparovaním osušená. Na povrchu kremíku sa vytvorila viditeľná vrstva chinhydrónu. Následne bola doska zmeraná, pričom bola na začiatku nameraná priemerná doba života vyše 400 μs , čo zodpovedá hodnote predtým meraných dosiek štandardným spôsobom chemickej pasivácie v roztoku CHM007. Po 5 minútach sa však nameralo už len 200 μs , a po ďalších 5 minútach len 100 μs , a to nie sú vyhovujúce výsledky.

Dôvodom tohto neúspechu je postupné vytváranie kryštálov chinhydrónu na povrchu, ktoré sa tvoria postupne a jednotlivé častice chinhydrónu sa zhlukujú do typických zoskupení, čím sa poruší súvislá vrstva potrebná pre dokonalú pasiváciu, typická kryštalizácia je vidieť na **Obr. 5.1**



Obr. 5.1: Chinhydrón po vykryštalizovaní z roztoku CHM007

Pri druhom pokuse sa ďalšia kremíková doska zmerala štandardným spôsobom v sáčiku s CHM007, kde bola nameraná ustálená hodnota doby života asi 380 μ s. Táto kremíková doska bola zo sáčika vytiahnutá a zvyšky roztoku boli odstránené prúdom stalečeného vzduchu, po vysušení sa na povrchu vytvorila vrstva chinhydrónu, ktorá nebola voľným okom pozorovateľná a Si-doska vyzerala ako ešte nepoužitá. Táto doska bola zmeraná počas nasledujúcich 20 minút s týmito výsledkami:



Obr. 5.2 SiD#20 po suchej pasivácii chinhydrónom - úvodné meranie (2.Q), po 8 minútach (1.Q) po 12 minútach (3.Q), po 16 minútach (4.Q)

V každom obrázku doba života dosahovala okolo 350 μ s, a je to výrazne lepší výsledok než ten zo začiatku tejto kapitoly. Hlavný dôvod by mal byť v tom, že aj keď chinhydrón vykryštalizoval na povrchu kremíku, jeho kryštály boli malé vďaka veľmi tenkej vrstve roztoku, ktorá bola na povrch na začiatku nanosená, čím sa nedovolilo vytvoriť veľké kryštály, ktoré by výrazne zhoršili pasivačné schopnosti.

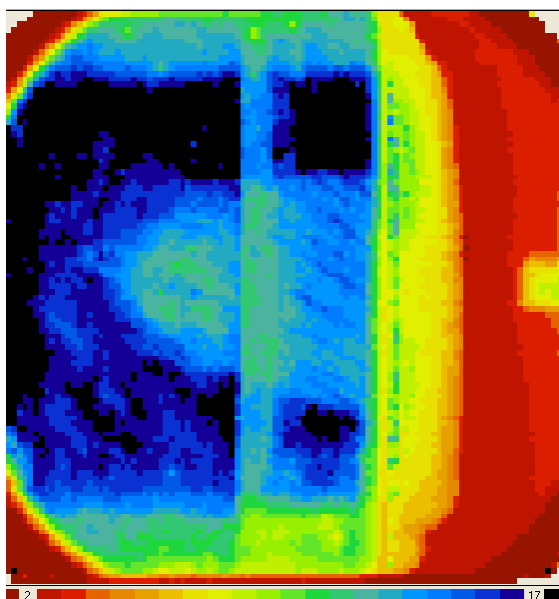
Postupným doladením tejto metódy by bolo možné vytvoriť metódu suchej pasivácie chinhydrónom, kde odpadá pracné používanie sáčikov, náročná manipulácia s nimi a degradácia povrchu kremíka pri vkladaní a vyťahovaní zo sáčiku.

V ideálnom prípade by proces chemickej pasivácie vyzeral takto:

1. leptanie Si-dosky v roztoku HF na 30 sekúnd
2. odstránenie zvyškov roztoku HF z povrchu bez oplachu v DEMI vode
3. ponorenie Si-dosky do roztoku CHM007 na 1 minútu
4. sušenie povrchu Si-dosky asi 1 minúta
5. meranie doby života vo WT2000, bez použitia sáčika
6. oplach Si-dosky v metanole + prúd DEMI
7. odloženie Si-dosky

6 VODÍKOVÁ PASIVÁCIA

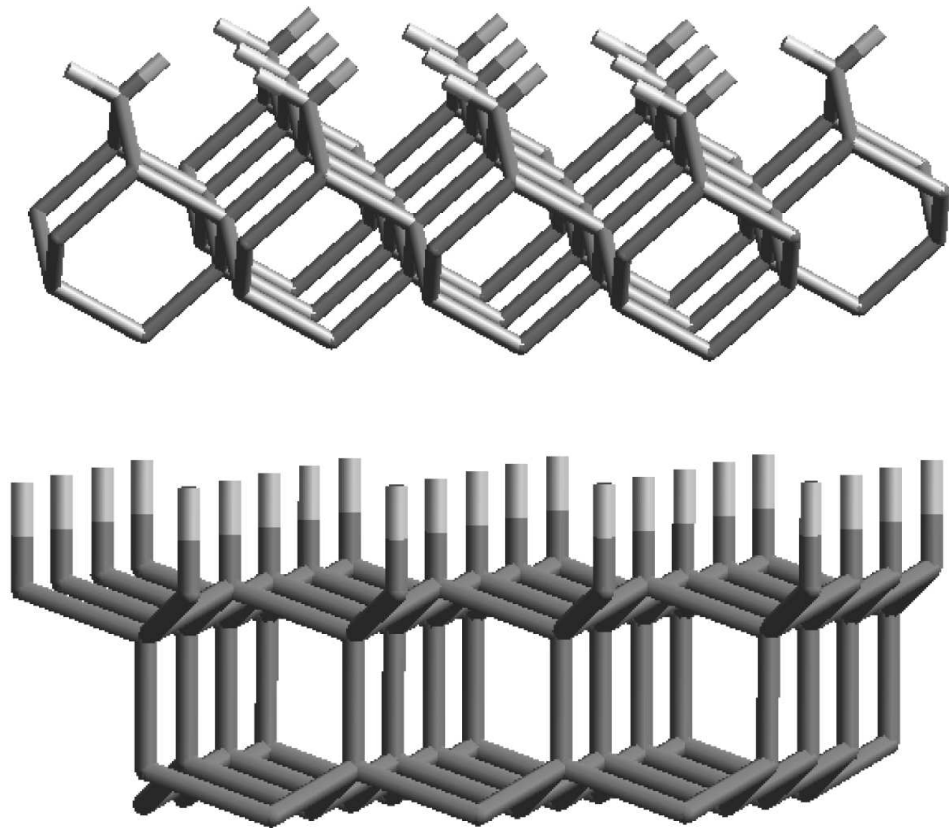
Kremíková doska je v prvom kroku zbavená prirodzeného oxidu, ktorý by znemožnil prístup pasivačného roztoku ku kremíku. Tento proces sa vykonáva leptaním v 2 %-nom roztoku kyseliny fluorovodíkovej (HF), ktorá je charakteristická tým, že leptá oxid kremičitý SiO_2 , ale už neleptá kremík. Na povrch kremíka sa pri tomto procese naviaže vodík, ktorý má takisto pasivačné schopnosti tzv. vodíková pasivácia, ale nie také ako používané pasivačné roztoky, no výrazne lepšie ako natívny oxid. Na **Obr. 6.1** je vyobrazená kremíková doska, ktorej ľavá tretina bola leptaná v HF po dobu 1 minúty, stred na 30 sekúnd a pravá tretina leptaná nebola. Takto leptaná doska je desiatky minút chránená pred tvorbou natívneho oxidu a do tohto času musí byť ponorená do pasivačného roztoku.



Obr. 6.1: Texturovaná kremíková doska po leptaní v HF
(ľavá tretina na 60 sekúnd, stred na 30 sekúnd, vpravo neleptané)

Vodík sa po procese leptania naviaže na povrchové atómy kremíka, pričom záleží na kryštálovej orientácii kremíka. Pri orientácii 100 sa na každý atóm naviažu 2

atómy vodíka a pre orientáciu 111 len jeden atóm vodíka. Na Obr. 6.2 je naznačený povrch kremíka pre obe orientácie a pripravené väzby pre vodík uvoľnený z HF.



Obr. 6.2: Povrch kremíka pre orientáciu 100 (hore) a 111 (dole)

A tak po leptaní v HF je doska na desiatky minút chránená pred tvorbou natívneho oxidu a do tohto času musí byť ponorená do pasivačného roztoku, ktorý sa aplikuje do čistého plastového priesvitného sáčiku, pre ktorý stačí aby sa v ňom nenachádzali nečistoty, ktoré by kontaminovali povrch a zhoršili vlastnosti chemickej pasivácie a tak znížili hodnotu nameranej doby života τ .

6.1 Leptanie v kyseline fluorovodíkovej (vodíková pasivácia)

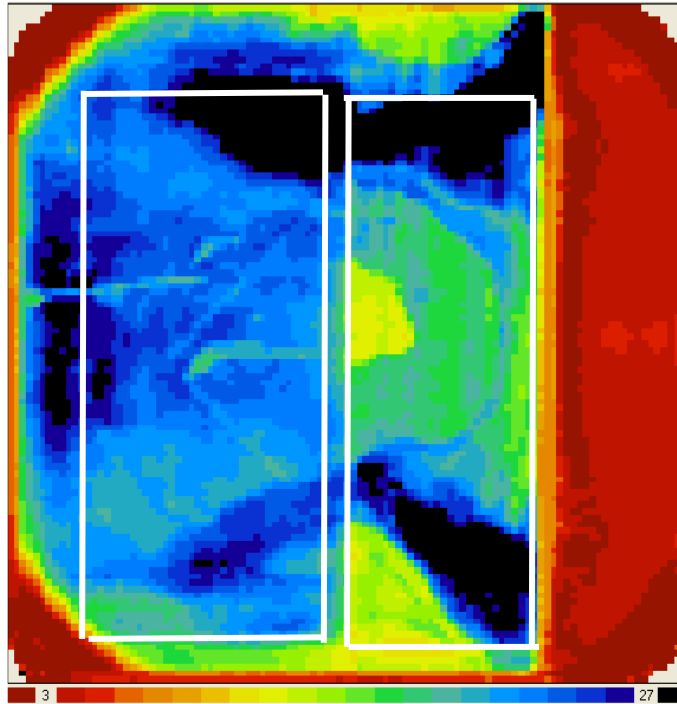
Cieľom tohto experimentu je overiť pasivačné schopnosti vodíka, ktorý sa po leptaní v kyseline fluovodíkovej HF prichytil na povrchu kremíkovej dosky, čím dochádza k čiastočnej pasivácii (pasivácia vodíkom nie je tak účinná ako chemická pasivácia). Bude potrebné určiť čas leptania v HF tak, aby sa získali čo najvyššie namerané hodnoty doby života, kde bude stanovený interval, pričom dolná hranica je čas, kde ešte nebola odleptaná vrstva natívneho oxidu a pri vrchnej hranici dochádza k zhoršeniu pasivačných schopností (degradácia povrchu). Ďalej je skúmaná doba leptania kremíkovej dosky v HF s následným zistením meniacich sa vlastností chemickej pasivácie, t.z. či je možné dobou leptania v HF ovplyvniť vlastnosti chemickej pasivácie. Skúmaný bude aj vplyv oplachu DEMI vodou po leptaní kremíkovej dosky v HF, ale aj iných možností ovplyvnenia vlastností vodíkovej pasivácie (napr. pri kontakte s inými doskami), čo by mohlo napomôcť k zlepšeniu parametrov časti výrobného procesu, tam kde je potrebná kyselina fluorovodíková.

6.1.1 Stanovenie minimálneho času leptania v roztoku HF

Meranie Si-dosiek bude prebiehať tak, že jedna tretina bude neleptaná v HF a každá zvyšná tretina bude leptaná v rozdielnych časoch s následným porovnaním, iba týmto spôsobom je možné zistiť rozdiely medzi rôznymi časmi. Na leptanie sa používa 2%-ný roztok HF. **Obrázky z meraní v tejto podkapitole sú pre lepšiu porovnateľnosť vždy v rovnakom merítku!!!**

Na **Obr. 6.1.1.1** je znázornené plošné rozloženie doby života pre dosku, ktorá bola leptaná v HF po dobu 30s (vľavo) resp. 20s (stred) . V nasledujúcej tabuľke sú priemerné doby života z oblastí určených **diagonálnymi súradnicami**. Bielymi čiarami v obrázku je naznačená plocha, ktorá bolo vyhodnotená. Pre presnosť bol po každom meraní urobený AUTOSETTING meracieho zariadenia.

pozn. napr. súradnice -37,42,56 znamenajú vzdialenosť na x-ovej a y-ovej ose, X = -37 mm, Y= 42 mm, R = 56 – jemné ladenie na súradniciach x,y. Každý skúmaný obdĺžnik (Obr. 6.1.1.1) je daný práve dvoma súradnicami (po diagonále)



Obr. 6.1.1.1: Kremíková doska SiD9 (lesklá) 30sekúnd -vľavo, 20sekúnd - stred,
po_vytiahnutí_z_HF_po_24_minutach

Tab. 6.1.1.1: Porovnanie 20s a 30s leptania v HF na jednej doske

	oblasť leptaná v HF 30 s τ priemer [μ s]	oblasť leptaná v HF 20 s τ priemer [μ s]
ihned po leptaní	22,603	20,464
meranie po 6 minútach	22,464	20,180
meranie po 12 minútach	22,769	20,718
meranie po 18 minútach	22,835	21,074
meranie po 24 minútach	23,223	21,532
diagonálne súradnice:	-37,42,56 a -3,-50,50	1,45,45 a 28,-49,57

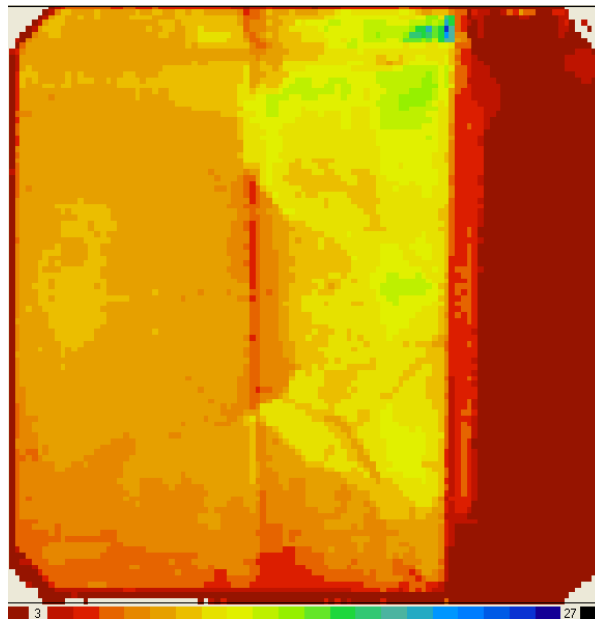
Pre 20s-leptanie dosahuje priemerná doba života vyše 20 μ s, čo je v porovnaní s neskoršími meraniami vysoká hodnota a z toho by vyplývalo, že čas 20s je ako

pre leptanie v HF (s pohľadu odleptania natívneho oxidu) tak s pohľadu vodíkovej pasivácie dostačujúci čas. Lenže pri všetkých ďalších merania dochádzalo k dovedy nejasným odchýlkam v porovnaní s predpokladanými hodnotami. A tak z toho dôvodu bolo urobené nasledujúce meranie: 20 sekúnd ľavá strana a 10s stred (Obr. 6.1.1.2)

Tab. 6.1.1.2: Porovnanie 10s a 20s leptania v HF na jednej doske

	oblasť leptaná v HF 20 s τ priemer [μ s]	oblasť leptaná v HF 10 s τ priemer [μ s]
ihneď po leptaní	7,676	8,450
meranie po 6 minútach	7,959	8,861
meranie po 12 minútach	8,050	9,072
meranie po 18 minútach	8,464	10,172
meranie po 24 minútach	8,389	10,230
meranie po 30 minútach	8,313	10,262

diagonálne súradnice: -39,43,58 a -12,-42,44 -5,48,48 a 22,-47,52



Obr. 6.1.1.2: Kremíková doska SiD6 (lesklá) 20sekúnd -vľavo, 10sekúnd - stred,
po_vytiahnutí_z_HF_po_30_minutach

V tomto prípade je výsledok úplne iný a predpokladá sa, že v tomto prípade nie je ani odleptaný všetok natívny oxid. Tento jav súvisí s tým, že pri leptaní vždy

poslednej tretiny dosky, pôsobia na predchádzajúce dve tretiny dosky výpary kyseliny fluorovodíkovej, čo má za následok doleptávanie už neponorenej časti. Z týchto prvých dvoch meraní je možné urobiť záver a to, že či už pri chemickej pasivácii, ktorej súčasťou je leptanie v HF alebo vo výrobnom procese na odleptanie natívneho oxidu kremíka z lesklých dosiek je potrebná doba leptania ponorením do HF minimálne na 30 sekúnd. Neskôr boli tiež vykonané testy (Obr. 6.2.1.1), ktoré potvrdili, že pri chemickej pasivácii sú pre 10 a 20 sekundové leptanie na jednej doske pasivačné schopnosti roztoku nedostačujúce, ale už pre 20 a 30 sekundové leptanie na jednej doske sú pasivačné schopnosti roztoku v poriadku a to je tiež dôkaz, že po 20 sekundách ponorenia do HF nie je odleptaný oxid kremíka z povrchu dosky. Ďalej sa dokázalo pôsobenie výparov kyseliny fluorovodíkovej.

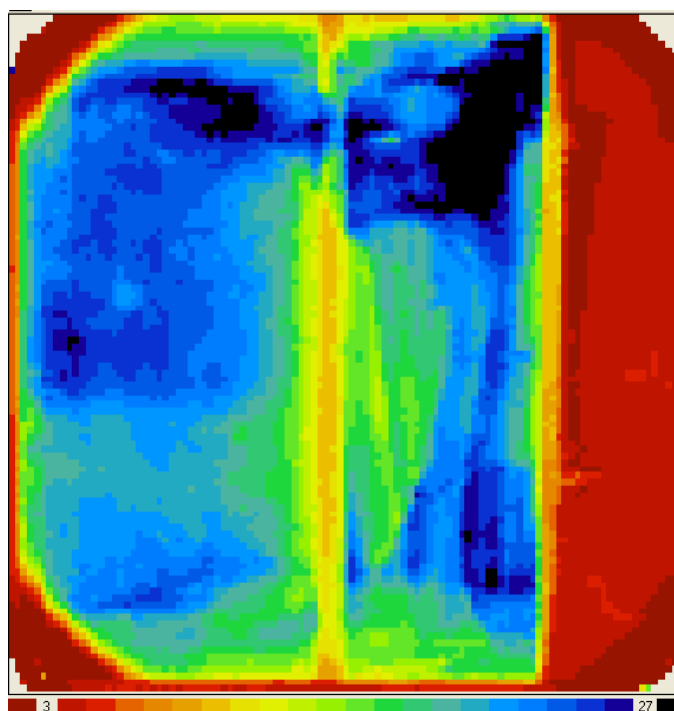
6.1.2 Stanovenie maximálneho času leptania v HF

Celkové vyhodnotenie nasledujúcich 5 meraní na str. 68.

Tab. 6.1.2.1: Porovnanie 30s a 60s leptania v HF na jednej doske

	oblasť leptaná v HF 60 s τ priemer [μ s]	oblasť leptaná v HF 30 s τ priemer [μ s]
ihneď po leptaní	19,045	19,907
meranie po 6 minútach	19,339	19,700
meranie po 12 minútach	20,305	20,313
meranie po 18 minútach	20,968	20,733
meranie po 24 minútach	21,416	21,143
meranie po 30 minútach	21,819	21,500
meranie po 36 minútach	22,118	21,765
meranie po 42 minútach	22,182	21,926
meranie po 48 minútach	21,772	21,793
meranie po 54 minútach	21,475	21,651
meranie po 60 minútach	21,152	21,532

diagonálne súradnice: -39,46,60 a -7,-44,45 1,45,45 a 29,-50,58



Obr. 6.1.2.1: Kremíková deska SiD8 (lesklá) 60sekúnd -vľavo, 30sekúnd - stred, po_vytiahnutí_z_HF_po_30_minutach

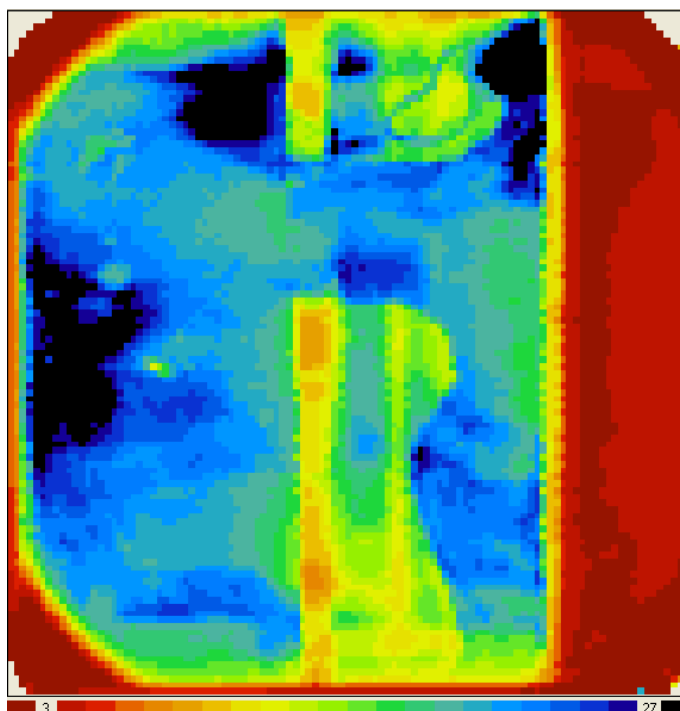
Tab. 6.1.2.2 Porovnanie 45s a 60s leptania v HF na jednej doske

	oblasť leptaná v HF 60 s	oblasť leptaná v HF 45 s
	τ priemer [μ s]	τ priemer [μ s]
ihneď po leptaní	17,133	15,165
meranie po 6 minútach	18,068	15,491
meranie po 12 minútach	20,846	17,284
meranie po 18 minútach	21,304	18,194
meranie po 24 minútach	21,378	18,896
meranie po 30 minútach	21,750	19,602
meranie po 36 minútach	22,306	20,186
meranie po 42 minútach	22,270	20,702
meranie po 48 minútach	22,374	21,247
meranie po 54 minútach	22,142	21,696

diagonálne súradnice:

-39,46,60 a -8,-45,46

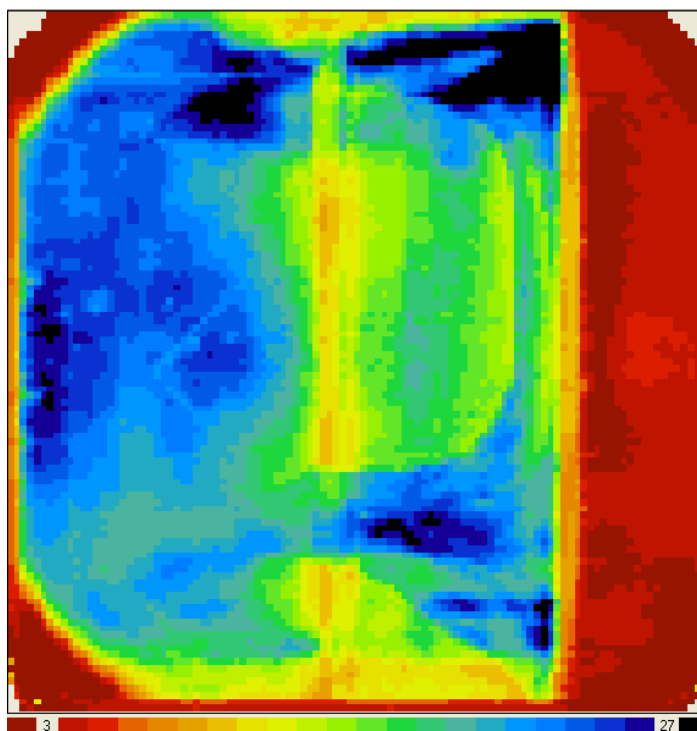
-3,47,47 a 29,-44,53



Obr. 6.1.2.2: Kremíková deska SiD11 (lesklá) 60sekúnd -vľavo, 45sekúnd - stred,
po_vytiahnutí_z_HF_po_30_minutach

Tab. 6.1.2.3: Porovnanie 30s a 45s leptania v HF na jednej doske

	oblasť leptaná v HF 45 s τ priemer [μ s]	oblasť leptaná v HF 30 s τ priemer [μ s]
ihneď po leptaní	18,835	16,987
meranie po 6 minútach	19,709	16,774
meranie po 12 minútach	20,596	17,469
meranie po 18 minútach	21,031	18,150
meranie po 24 minútach	21,253	18,670
meranie po 30 minútach	21,407	18,958
meranie po 36 minútach	21,468	19,312
meranie po 42 minútach	21,428	19,604
meranie po 48 minútach	21,404	19,836
meranie po 54 minútach	21,373	19,995
meranie po 60 minútach	21,321	20,129
diagonálne súradnice:	-41,43,60 a -8,-42,43	1,47,47 a 26,-45,52



Obr. 6.1.2.3: Kremíková deska SiD7 (lesklá) 45sekúnd -vľavo, 30sekúnd - stred,
po_vytiahnutí_z_HF_po_30_minutach

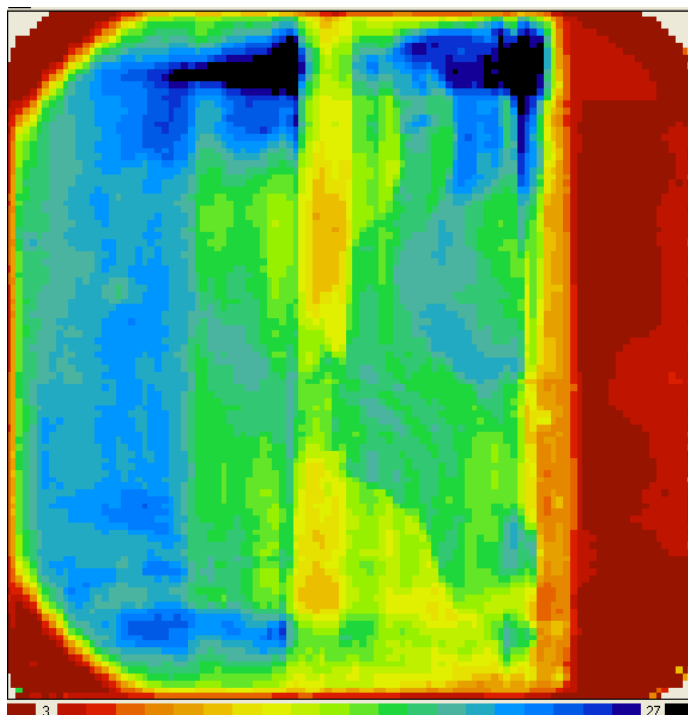
Tab. 6.1.2.4: Porovnanie 90s a 180s leptania v HF na jednej doske

	oblasť leptaná v HF 180 s	oblasť leptaná v HF 90 s
	τ priemer [μ s]	τ priemer [μ s]
ihneď po leptaní	16,335	14,483
meranie po 6 minútach	17,142	15,041
meranie po 12 minútach	18,083	16,053
meranie po 18 minútach	18,827	16,497
meranie po 24 minútach	19,395	17,021
meranie po 30 minútach	19,826	17,411
meranie po 36 minútach	20,142	17,676
meranie po 42 minútach	20,362	17,953
meranie po 48 minútach	20,543	18,145
meranie po 54 minútach	20,612	18,205

diagonálne súradnice:

-39,43,58 a -9,-44,45

1,47,47 a 26,-50,56

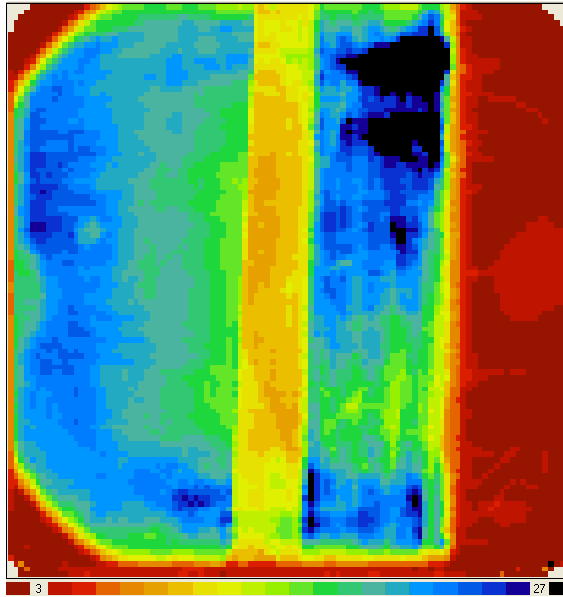


Obr. 6.1.2.4: Kremíková doska SiD3 (lesklá) 180sekúnd -vľavo, 90sekúnd - stred,
po_vytiahnutí_z_HF_po_30_minutach_AUTOSSET

Tab. 6.1.2.5: Porovnanie 60s a 120s leptania v HF na jednej doske

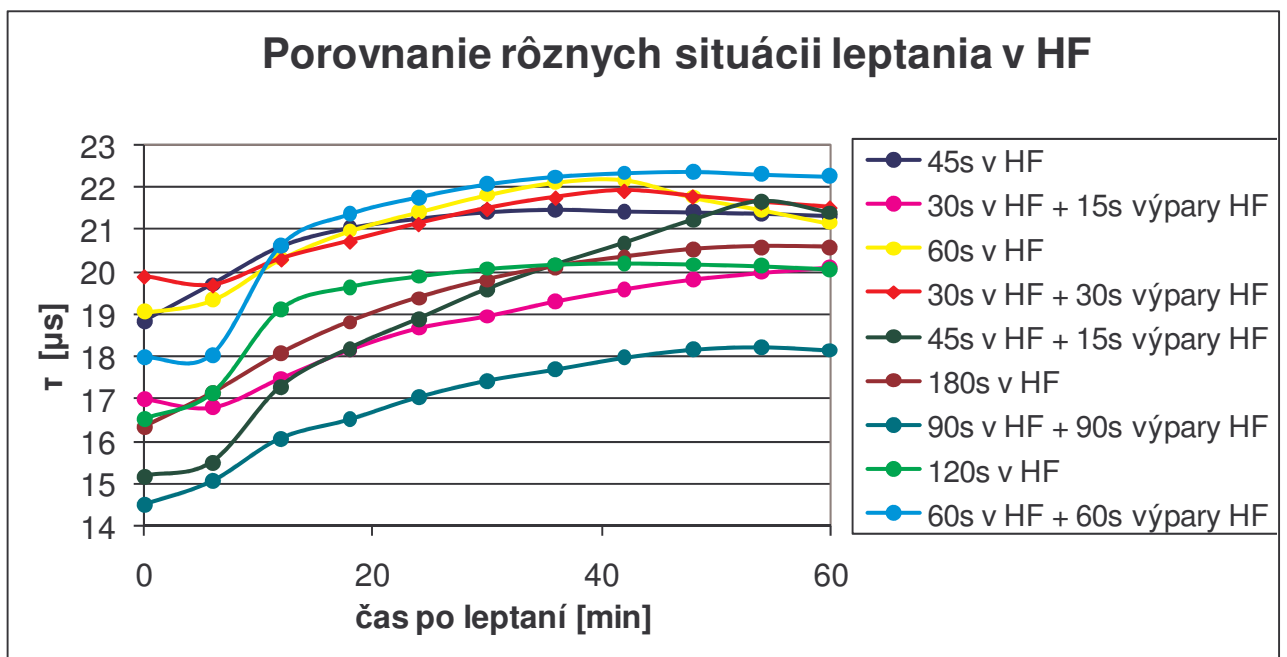
	oblasť leptaná v HF 120 s τ priemer [μ s]	oblasť leptaná v HF 60 s τ priemer [μ s]	“žltý” pás v strede obmývaný v HF τ priemer [μ s]
ihneď po leptaní	16,514	17,986	9,780
meranie po 6 minútach	17,123	18,046	9,051
meranie po 12 minútach	19,131	20,624	9,052
meranie po 18 minútach	19,661	21,376	9,502
meranie po 24 minútach	19,915	21,781	9,910
meranie po 30 minútach	20,091	22,085	10,244
meranie po 36 minútach	20,196	22,268	10,568
meranie po 42 minútach	20,225	22,354	10,867
meranie po 48 minútach	20,201	22,386	11,119
meranie po 54 minútach	20,156	22,322	11,357
meranie po 60 minútach	20,081	22,270	11,531

diagonálne súradnice: -41,44,60 a -11,-42,43 6,48,48 a 27,-47,55 -6,50,50 a 2,-50,50



Obr. 6.1.2.5: Kremíková deska SiD8 (lesklá) 120sekúnd -vľavo, 60sekúnd - vpravo, po_vytiahnutí_z_HF_po_30_minutach

V nasledujúcom grafe sú zobrazené časové priebehy vodíkovej pasivácie pre rozdielne časy a situácie, pri ktorých boli aktivované, pričom je braní do úvahy aj čas pôsobenia výparov HF.

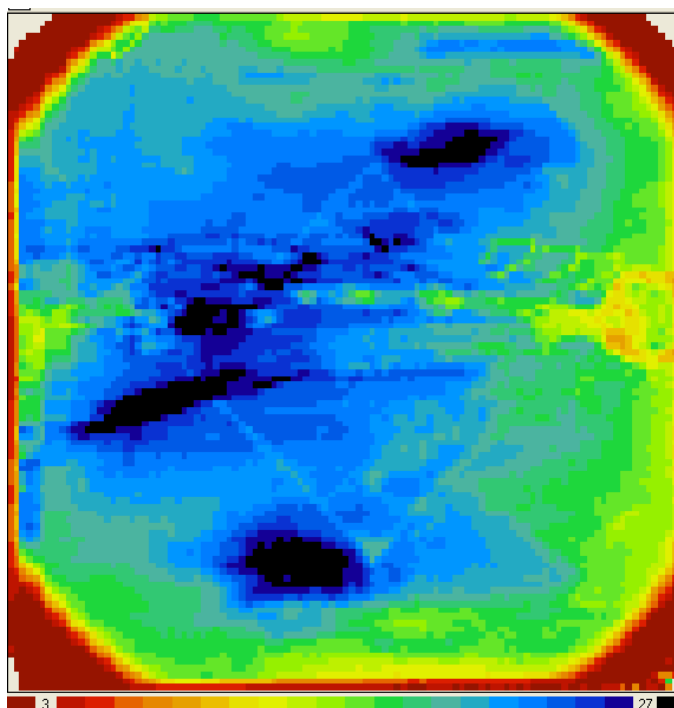


Obr. 6.1.2.6: Porovnanie rôznych situácií leptania v HF

Z nameraných hodnôt nie sú vidieť zásadné rozdiely pre časy leptania v HF od 30 sekúnd a vyššie, ale pri podrobnejšom skúmaní odchýlok vo výške približne 10 až 20 % je záver taký, že leptanie dlhšie ako 60 sekúnd znižuje schopnosť pasivácie vodíkom. Je možné, že pri dlhšom leptaní v HF dochádza k narúšaniu povrchu kremíka z dôvodu opätovného vytvárania a leptania oxidu pri dlhšom ponorení v HF (komentár: “nemyslím, že HF v roztoku pôsobí ako antioxidant a v 2% roztoku HF by sa vďaka obsahu vody znovu nevytváral na povrchu dosky oxid kremíka. Ten princíp by mohol byť takýto: Po 30s je kyselinou fluorovodíkovou napadnutý oxid, ale po jeho odstránení nastáva kolobeh vytvárania oxidu (pôsobením vody v roztoku) a jeho následného odleptávania“), čím dochádza k porušeniu hladkého povrchu, čo je však možné odhaliť iba vodíkovou pasiváciou, pretože následná chemická pasivácia vzniknuté defekty už neodhalí (dôvodom je vytvorenie dokonalej pasivačnej vrstvy), čo bude vidieť pri testoch s chemickou pasiváciou pri rôznych časoch leptania v HF, kde po meraní sú získané jednoliate obrázky bez rozhraní pri rôznych časoch leptania v HF. Druhým problémom sú výpary HF, ktoré takisto spôsobujú pri dlhšom pôsobení (celkový čas nad 60s) zhoršenie pasivačných vlastností vodíka, čo je vidieť aj na **Obr. 6.1.2.6**, kde najhoršie dopadlo meranie 90s+90s. Tu však môže byť na príčine ďalší problém a to sú zbytky po leptaní, ktoré sa v roztoku odplavia, ale pri pôsobení výparov zostanú na povrchu Si-dosky a zhoršujú jej vlastnosti. Pri leptaní SiO₂ v HF vzniká kyselina fluorokremičitá, ktorej zbytky zhoršujú pasivačné schopnosti vodíka. Na **Obr. 6.1.2.5** je na rozhraní leptania medzi 120s a 60s “žltý“ pás, ktorý bol spôsobený pohybom dosky v roztoku HF. Tento pás dosahuje nízkych hodnôt, ktoré majú podobnosť s leptaním pre čas 10s a je možné, že v tomto mieste sa počas leptania v HF a pohybom dosky v roztoku rýchlejšie vytvorila vrstva oxidu a povrchové defekty, pretože vodík sa opakovaným pohybom v roztoku neudržiaval vo väzbe s kremíkom. Preto je taktiež dôležitý spôsob leptania a to znamená, že proces vkladania a vyťahovania dosky musí byť plynulý. Takisto viacnásobné leptanie v roztoku HF pôsobí na povrch kremíka negatívne a zhoršuje parametre Si-dosky.

6.1.3 Problematika oplachu v DEMI po leptaní v HF lesklých dosiek

Cieľom tohto experimentu je zistiť, či oplach v DEMI vode po leptaní v roztoku HF má vplyv na účinok vodíkovej pasivácie.



Obr. 6.1.3.1: Kremíková doska SiD21 (lesklá), 45 sekúnd v HF s oplachom v DEMI, po_vytiahnutí_z_HF_po_30_minutach

Tab. 6.1.3.1: Časová závislosť τ na dobe po pasivácii

čas po pasivácii [min]	0	6	12	18	24	30	42	48	54	60	66
τ [μ s]	19,23	18,60	18,25	17,81	17,48	18,60	16,45	15,09	14,32	14,59	14,25

Zmerané hodnoty τ sú v priemere o 20 % nižšie (aj časová nestabilita je výraznejšia - po hodine merania je pokles 40 %) ako bez oplachu v DEMI, aj na Obr. 6.1.3.1 sú náznaky zle pasivovaných častí. Pri takto oplachnutej doske v DEMI dochádza k rýchlejšej oxidácii.

6.1.4 Vodíková pasivácia texturovaných dosiek

Tab. 6.1.4.1: Porovnanie 20s a 10s leptania v HF na jednej texturovanej doske SiD04t

	oblasť leptaná v HF 20 s τ priemer [μs]	oblasť leptaná v HF 10 s τ priemer [μs]
ihneď po leptaní	19,305	13,390
meranie po 5 minútach	20,082	14,768
meranie po 10 minútach	19,977	15,323
meranie po 15 minútach	19,812	15,609
meranie po 20 minútach	19,620	15,758
meranie po 30 minútach	19,057	15,801
meranie po 40 minútach	18,555	15,647
meranie po 50 minútach	18,602	15,661
meranie po 60 minútach	18,302	15,502

diagonálne súradnice: -39,46,60 a -5,-45,45 -1,46,46 a 29,-45,54

Tab. 6.1.4.2: Porovnanie 30s a 20s leptania v HF na jednej texturovanej doske SiD05t

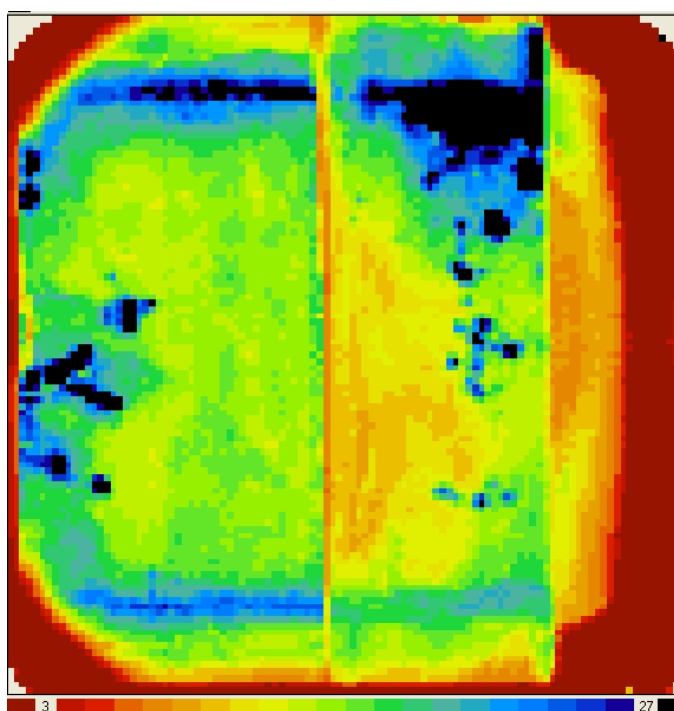
	oblasť leptaná v HF 30 s τ priemer [μs]	oblasť leptaná v HF 20 s τ priemer [μs]
ihneď po leptaní	17,269	15,980
meranie po 5 minútach	16,741	15,753
meranie po 10 minútach	16,702	15,583
meranie po 15 minútach	16,839	15,539
meranie po 20 minútach	16,822	15,411
meranie po 30 minútach	16,673	15,216
meranie po 40 minútach	16,699	15,155
meranie po 50 minútach	16,655	15,053
meranie po 60 minútach	16,498	14,873

diagonálne súradnice: -39,46,60 a -5,-45,45 -1,46,46 a 29,-45,54

Tab. 6.1.4.3: Porovnanie 60s a 30s leptania v HF na jednej texturovanej doske SiD06t

	oblasť leptaná v HF 60 s	oblasť leptaná v HF 30 s
	τ priemer [μ s]	τ priemer [μ s]
ihneď po leptaní	15,733	16,351
meranie po 5 minútach	15,780	16,047
meranie po 10 minútach	16,036	16,056
meranie po 15 minútach	16,216	16,052
meranie po 20 minútach	16,239	16,036
meranie po 30 minútach	16,313	16,204
meranie po 40 minútach	16,207	16,209
meranie po 50 minútach	16,211	16,257
meranie po 60 minútach	16,192	16,340

diagonálne súradnice: -39,46,60 a -5,-45,45 -1,46,46 a 29,-45,54



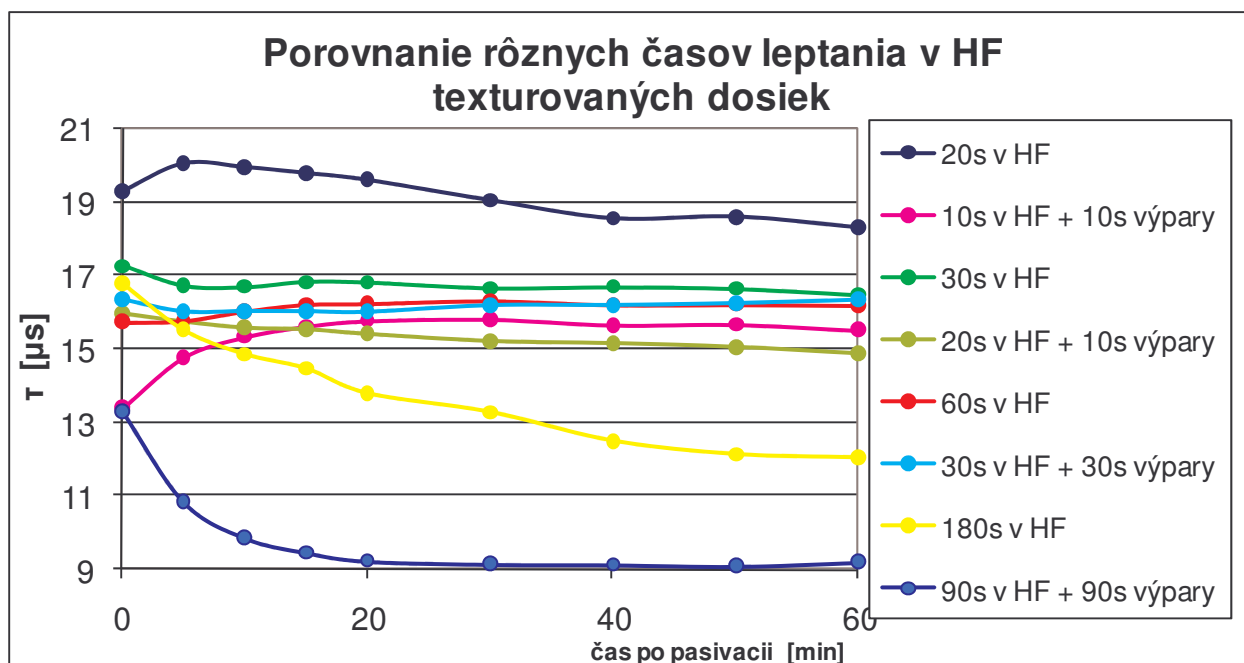
Obr. 6.1.4.3 Kremíková doska SiD06 (textura) 60sekúnd -vľavo, 30sekúnd - stred,
po_vytiahnutí_z_HF_po_30_minutach

Tab. 6.1.4.4 Porovnanie 180s a 90s leptania v HF na jednej texturovanej doske

	oblasť leptaná v HF 180 s	oblasť leptaná v HF 90 s
	τ priemer [μs]	τ priemer [μs]
ihneď po leptaní	16,813	13,335
meranie po 5 minútach	15,536	10,848
meranie po 10 minútach	14,873	9,858
meranie po 15 minútach	14,480	9,455
meranie po 20 minútach	13,803	9,220
meranie po 30 minútach	13,289	9,136
meranie po 40 minútach	12,503	9,123
meranie po 50 minútach	12,136	9,081
meranie po 60 minútach	12,042	9,188

diagonálne súradnice: -39,46,60 a -5,-45,45 -1,46,46 a 29,-45,54

Po 90 sekundách leptania v roztoku HF je povrch texturovanej dosky dokonale nesmáčivý, čo sa pri čase do 60 sekúnd nestalo (drobné kvapky roztoku HF sa držali povrchu).



Obr. 6.1.4.4: Porovnanie rôznych časov leptania v HF texturovaných dosiek

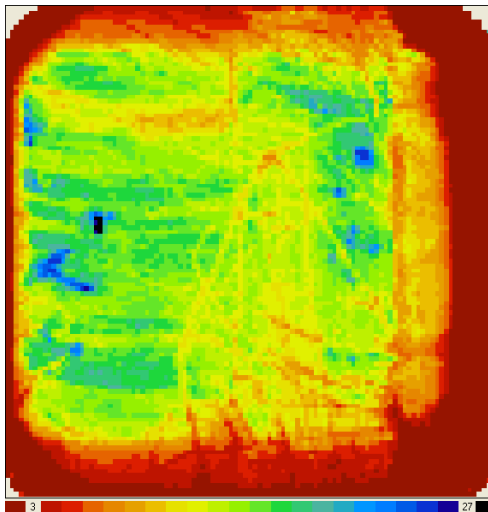
Z **Obr. 6.1.4.4** je vidieť, že leptanie 20s je pre texturované dosky ideálne a dokonca sa dosahuje len o 10 % menších hodnôt doby života ako pri lesklých doskách. Texturované dosky nebolo možné zapasivovať vodíkom ako pri lesklých doskách a v priemere dosahujú o 30 % nižšie hodnoty. Z grafu 6.1.4.4 sa zdá, že pasivácia je počas doby merania až priveľmi stabilná, no skôr pripadá do úvahy tá možnosť, že texturované dosky sú od samého začiatku zle zapasivované vodíkom a už samotné zhoršovanie nie je také kritické, a u lesklých dosiek je na každom priebehu vidieť charakteristický nábeh pasivácie (až 30 % nárast po 40 minútach), čo u texturovaných dosiek pozorované nebolo.

6.1.5 Oplach v DEMI po leptaní texturovaných dosiek v HF

Oplach klasickým spôsobom, t.z. vyplachaním v nádobe s DEMI pri držaní v pinzete.

Tab. 6.1.5.1: Porovnanie 60s a 30s leptania v HF na jednej texturovanej doske s oplachom v DEMI

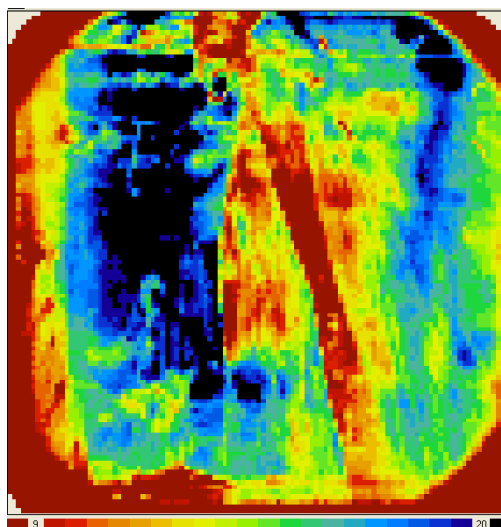
	oblasť leptaná v HF 60 s τ priemer [μ s]	oblasť leptaná v HF 30 s τ priemer [μ s]
ihneď po leptaní	13,964	13,785
meranie po 5 minútach	13,424	13,113
meranie po 10 minútach	13,308	12,785
meranie po 15 minútach	13,418	12,710
meranie po 20 minútach	13,453	12,581
meranie po 25 minútach	13,584	12,564
meranie po 30 minútach	13,686	12,560
meranie po 40 minútach	13,617	12,366
meranie po 50 minútach	13,360	12,234
diagonálne súradnice:	-39,46,60 a -5,-45,45	-1,46,46 a 29,-45,54



Obr. 6.1.4.3: Kremíková doska SiD07 (textura) 60sekúnd -vľavo, 30sekúnd - stred, po_vytiahnutí_z_HF_po_30_minutach (+DEMI oplach)

Oplach texturovaných dosiek v DEMI po leptaní v roztoku HF takisto ako u lesklých dosiek zhoršuje pasivačné schopnosti vodíka v priemere o 30 % a dochádza k rýchlejšiemu vytváraniu natívneho oxidu na povrchu dosky (+ horšia stabilita). Na predchádzajúcom obrázku sú vidieť pásy, ktoré naznačujú ako pri vytiahnutí z DEMI-vody stekali kvapky vody z povrchu, čím odstránili atómy vodíka z povrchu dosky.

Prúdom DEMI bola opláchnutá polovica texturovanej dosky po 60 sekundovom leptaní v roztoku HF, kde sa zistilo, že neopláchnutá časť dosahuje až o 41 % lepšie hodnoty priemernej doby života (18,4 μ s resp. 13 μ s). Na Obr. 6.1.4.4 je tento rozdiel (rozhranie oplachu) vidieť.

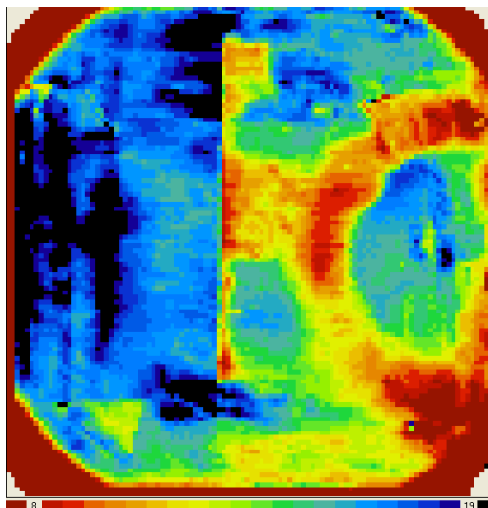


Obr. 6.1.4.4: Texturovaná doska SiD14 (práva polovica opláchnutá prúdom DEMI)

6.2 Parametre vodíkovej pasivácie pri vzájomnom styku dosiek

6.2.1 Lesklé dosky

Táto meraná doska bola uložená medzi dve rovnaké dosky cez pravú polovicu na 10 minút, vrchná doska bola zaťažená plastovou nádobou, pričom všetky dosky boli leptané v roztoku HF na 45 sekúnd. Pri meraní bola doska podložená leptanými črepmi kremíka, tak sa doska nedotýkala plastovej podložky v zariadení WT-2000, aby sa vylúčil jej vplyv.

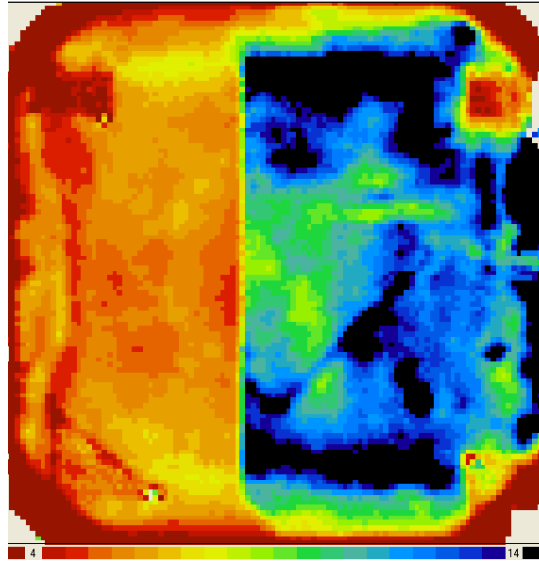


Obr. 6.2.1.1: SiD21_lesklá - pravá polovica po styku z každej strany s inými lesklými kremíkovými doskami na 10 minút

V miestach styku dochádza u lesklých dosiek k rýchlejšej degradácii pasivačných schopností, z čoho sú vidieť aj zhoršené vlastnosti vodíkovej pasivácie. Pri týchto testoch bolo zistené, že je úplne jedno (ak nepočítame negatívny vplyv podložených črepov), či je doska podložená črepmi alebo sa dotýka plastovej podložky vo WT-2000, na meranie to nemalo vplyv a tým sa vylúčilo ovplyvňovanie výsledku plastovou podložkou. (V celkovom závere je spomenutý charakteristický kosoštvorec, ktorý je vidieť na niektorých meraniach)

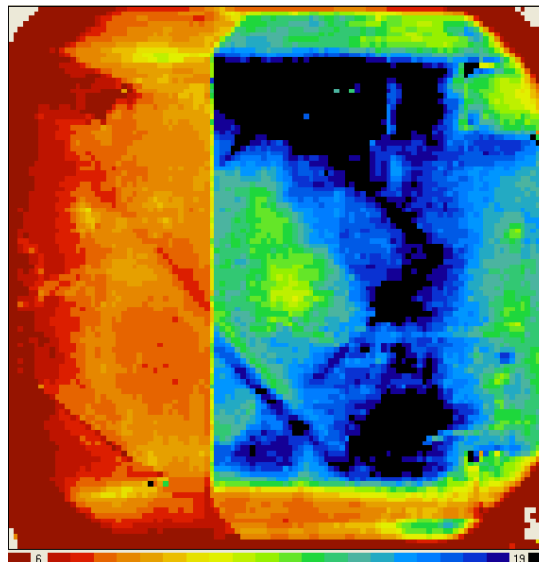
6.2.2 Texturované dosky

Rovnakým spôsobom sa postupovalo aj pri textúrovaných doskách (45s v HF, 10 minút vzájom. kontakt dosiek) s rozdielom, že vrchná SiD bola pritlačená celoplošne, aby sa pri meraní nevytvárali obrazce tvaru záťaže. (črepy boli z lesklej SiD)



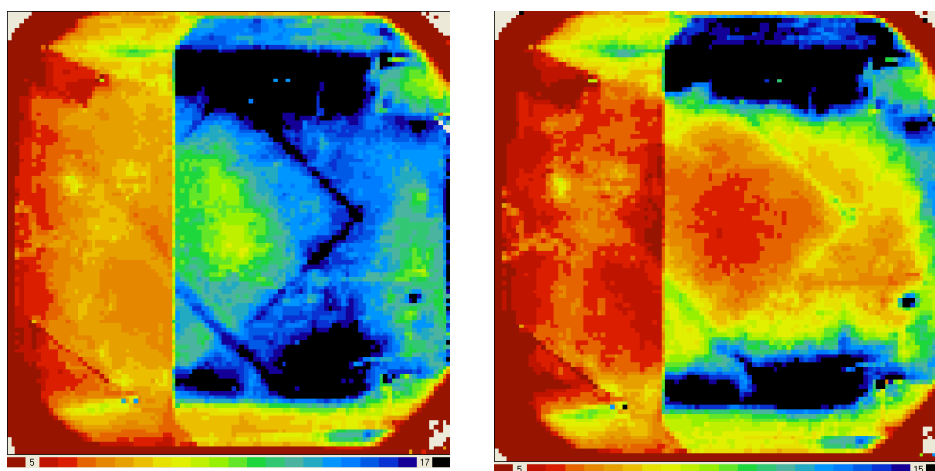
Obr. 6.2.2.1: SiD16_textura - pravá polovica po styku z každej strany s inými texturovanými kremíkovými doskami na 10 minút (po 40 minútach od leptania v HF)

Presne opačný výsledok ako pri lesklých doskách. Z toho vyplýva, že pri styku texturovaných dosiek nedochádza k rýchlejšej degradácii pasivačných schopností vodíka a takisto ostávajú zachované vlastnosti vodíkovej pasivácie. Tento výsledok bol pre istotu overený ďalším meraním, ale styk dosiek trval 20 minút.



Obr. 6.2.2.2 SiD22_textura - pravá polovica po styku z každej strany s inými lesklými kremíkovými doskami na 20 minút (po 25 minútach od leptania v HF)

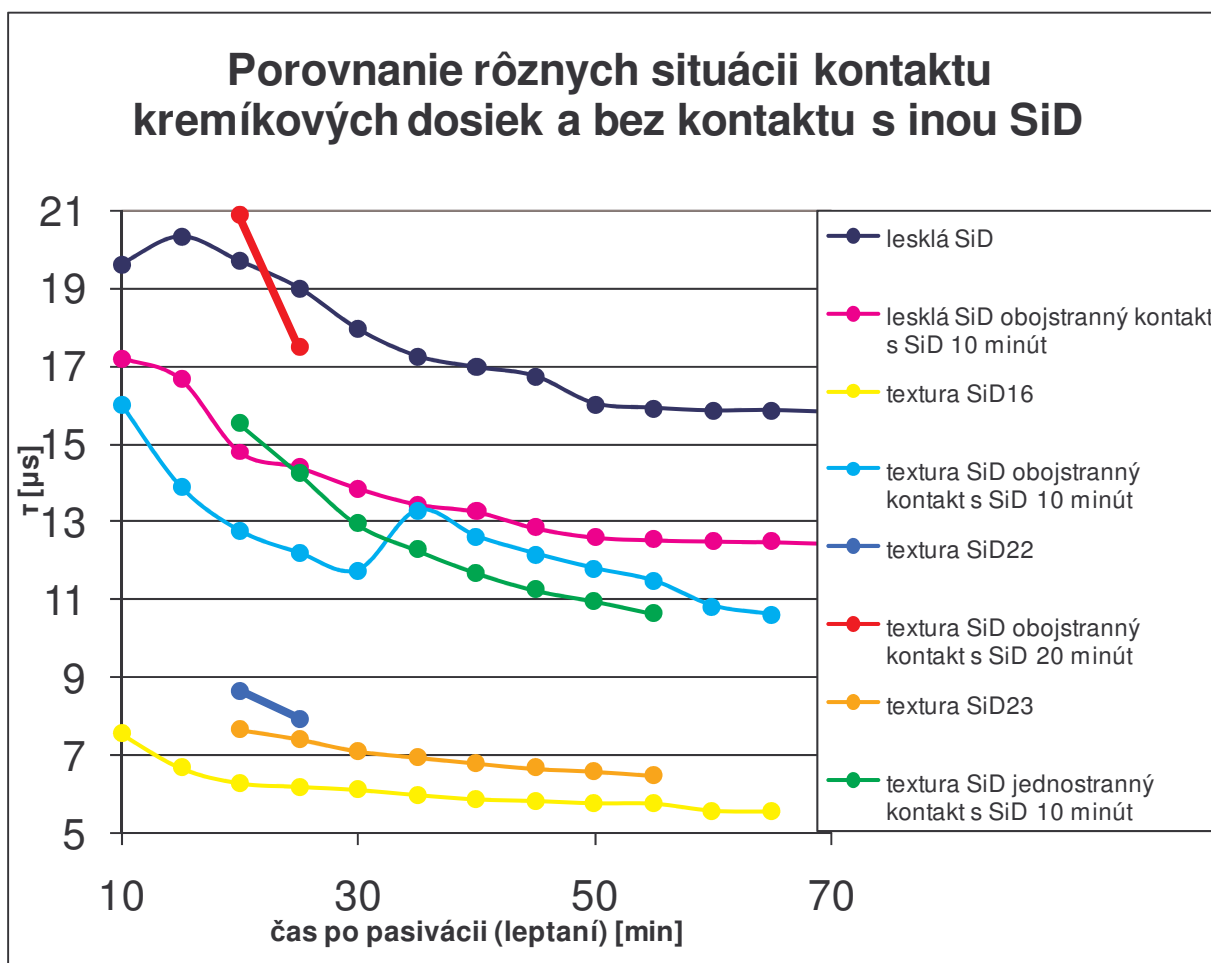
Výsledok styku texturovaných dosiek sa potvrdil. V ďalšom teste bude styk meranej dosky len s jednou texturovanou doskou.



Obr. 6.2.2.3: SiD23_textura, kontakt 10 minút na pravej polovici s jednou texturovanou doskou (45s v HF) vľavo-meranie po 10 minútach, vpravo-po 45 minútach

Tab. 6.2.2.1: Zhrnutie výsledkov kapitoly (každá doska 45s v HF)

čas po pasivácii (leptaní) [min]	lesklá SiD, bez kontaktu s inou doskou SiD21 $\tau[\mu\text{s}]$	lesklá SiD, v kontakte s 2 doskami 10 minút $\tau[\mu\text{s}]$	textura SiD, bez kontaktu s inou doskou SiD16 $\tau[\mu\text{s}]$	textura SiD, v kontakte s 2 doskami 10 minút $\tau[\mu\text{s}]$	textura SiD, bez kontaktu s inou doskou SiD22 $\tau[\mu\text{s}]$	textura SiD, v kontakte s 2 doskami 20 minút $\tau[\mu\text{s}]$	textura SiD, bez kontaktu s inou doskou SiD23 $\tau[\mu\text{s}]$	textura SiD, v kontakte s 1 doskou 10 minút $\tau[\mu\text{s}]$
0 (+10nebo20)	19,65	17,22	7,56	16,02	8,67	20,90	-----	-----
5	20,36	16,68	6,69	13,91	7,95	17,50	-----	-----
10	19,73	14,81	6,30	12,77	-----	-----	7,67	15,53
15	19,04	14,41	6,21	12,20	-----	-----	7,43	14,26
20	17,98	13,87	6,13	11,76	-----	-----	7,12	12,94
25	17,28	13,46	6,00	13,29	-----	-----	6,96	12,28
30	16,99	13,27	5,89	12,63	-----	-----	6,81	11,70
35	16,73	12,86	5,85	12,18	-----	-----	6,67	11,25
40	16,06	12,61	5,79	11,80	-----	-----	6,60	10,97
45	15,94	12,54	5,78	11,48	-----	-----	6,49	10,65
50	15,87	12,51	5,60	10,84	-----	-----	-----	-----
55	15,88	12,49	5,58	10,62	-----	-----	-----	-----
60	15,83	12,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----



Obr. 6.2.2.4: Porovnanie rôznych situácií kontaktu kremíkových dosiek a bez kontaktu s inou SiD

Zhrnutie kapitoly

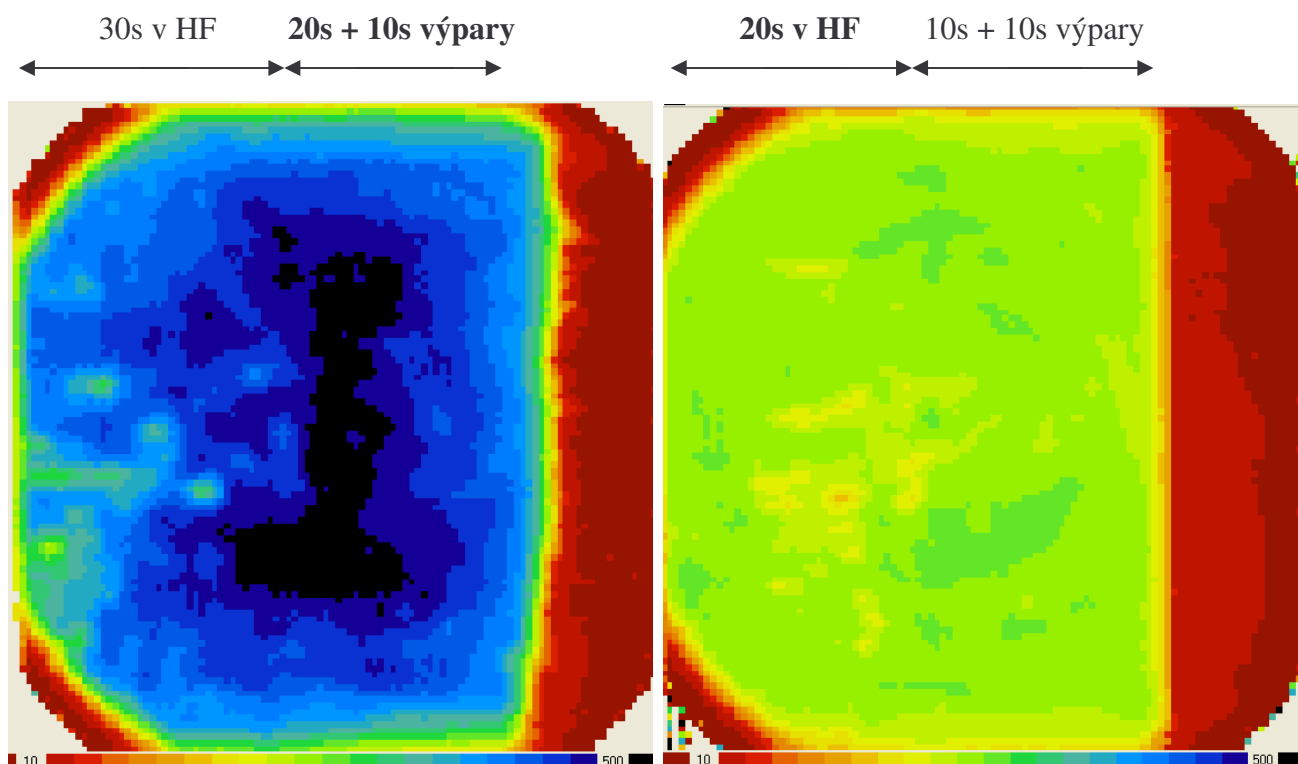
“Parametre vodíkovej pasivácie pri vzájomnom styku dosiek“:

Pri kontakte lesklých kremíkových dosiek (orientácia 100) dochádza v mieste styku k narušeniu vlastností vodíkovej pasivácie a tým k rýchlejšiemu vytváraniu natívneho oxidu. U textúrovaných dosiek je tento jav opačný, to znamená v mieste styku dochádza k zachovaniu vodíkovej pasivácie (akási konzervácia vodíka na povrchu). Pri jednostrannom kontakte texturovaných dosiek je výsledok taký, že došlo iba k čiastočnému zachovaniu pasivácie vodíkom, a to určite práve zo strany styku dosiek.

6.3 Chemická pasivácia v závislosti na dobe leptania v HF

6.3.1 Lesklé dosky

Meranie ma za úlohu zistiť, či je možné ovplyvniť výsledok po chemickej pasivácii roztokom CHM007 v závislosti na dobe leptania v roztoku HF pre lesklé a texturované dosky, pričom bol skúmaný rozdiel medzi dvoma najviac sa líšiacimi prípadmi z predchádzajúcich kapitol, a to 30 a 20 sekundové leptanie v HF na jednej doske resp. 20 a 10 sekundové leptanie na 1 doske.

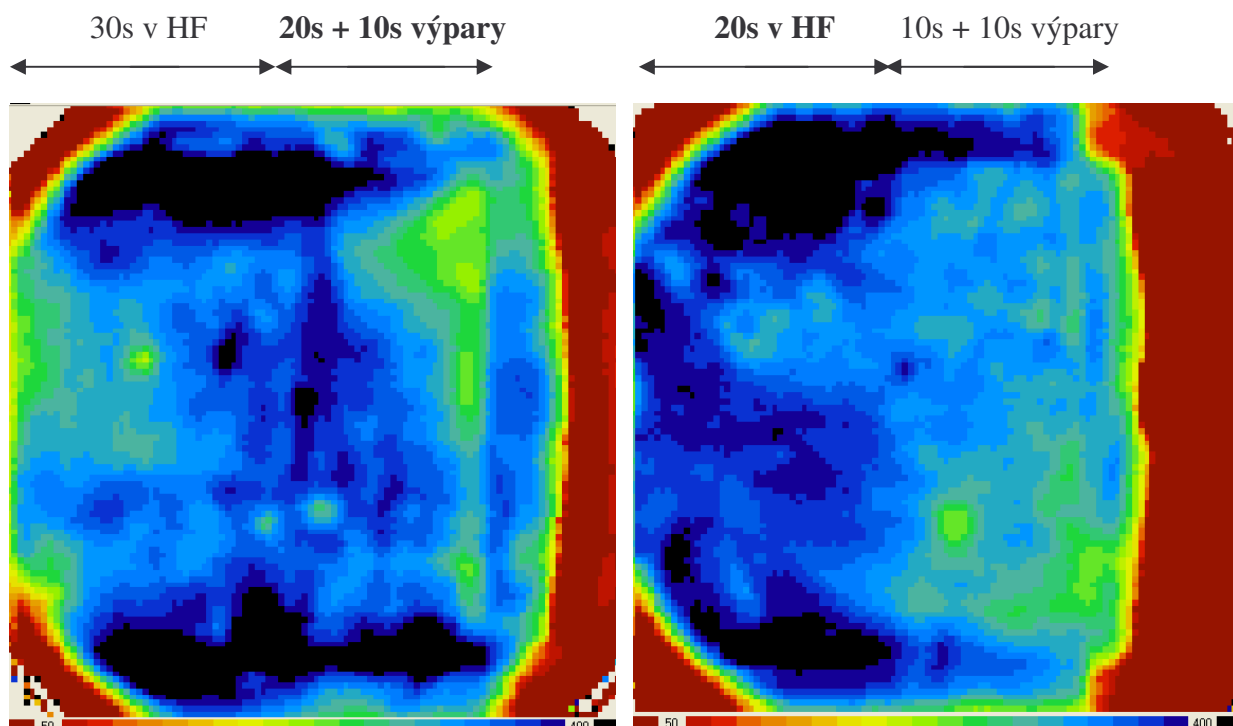


Obr. 6.3.1.1: vľavo: ľavá tretina leptaná v HF 30 sekúnd, stred 20 s, + CHM007
vpravo: ľavá tretina leptaná v HF 20 sekúnd, stred 10 s, + CHM007
(po 39 minútach od začiatku pasivácie)

Rozdiel medzi týmito meraniami je zjavný, doba života v pravom obrázku (20s a 10s v HF) je polovicou oproti ľavému obrázku (priemer 182 μ s resp. 340 μ s), z toho vyplýva, že leptanie ponorením na 20s nestačí a tento test takisto dokázal pôsobenie výparov HF.

6.3.2 Texturované dosky

Rovnakým spôsobom bolo urobené meranie aj pre texturované dosky.



Obr. 6.3.2.1: vľavo: ľavá tretina lepaná v HF 30 sekúnd, stred 20 s, + CHM007
vpravo: ľavá tretina lepaná v HF 20 sekúnd, stred 10 s, + CHM007
(po 26 minútach od začiatku pasivácie)

Pre texturované dosky to vychádza tak, že pre 10 sekundové lepanie je výsledok horší len o 20 % (312 μ s) v porovnaní so zvyšnými časťami, kde v týchto častiach dosahuje priemerná doba života 375 μ s, čo je významne odlišný výsledok ako pre lesklé dosky, z čoho sa dá usúdiť, že lepanie na texturovaných doskách trvá vďaka väčšiemu povrchu kratšie a to v porovnaní s 30 sekundami pre lesklé dosky, iba 15 sekúnd pre dosky texturované.

6.4 ZHRNUTIE KAPITOLY “VODÍKOVÁ PASIVÁCIA“

V prvej časti sa zistili rozdiely medzi schopnosťou vodíka pasivovať lesklé a texturované dosky, pričom priemerná hodnota τ lesklých dosiek sa pohybovala v priemere okolo 21 μ s a u texturovaných dosiek 16 μ s, z čoho je jasné zhoršené správanie vodíka na povrchu texturovanej dosky. Dôvodom odlišných výsledkov je iná orientácia atómov kremíka na povrchu (Obr. 6.2) a veľkosť celkovej plochy povrchu. Pri tomto spôsobe pasivácie by sa dali odhaliť povrchové defekty, nerovnosti a drsnosti povrchu, či rozdielnosti povrchu dosiek, ktoré boli natekturované, kvalita procesu texturácie a pod, pretože pri chemickej pasivácii sú tieto povrchové rozdiely takmer odstránené.

Pri používaní vodíkovej pasivácie sa odporúča leptanie v roztoku HF (2%) 30 sekúnd pre lesklé dosky a 20 sekúnd pre texturované dosky. Musí byť dodržaná plynulosť vkladania a vyťahovania dosky “z“ a “do“ roztoku HF, pretože v opačnom prípade to má nepriaznivý vplyv na výsledok merania. Pri meraní vo WT-2000 by bolo ideálne, keby podkladová plastová podložka nemala na sebe vyrytý kosoštvorec, ktorý je často vidieť na výsledku merania, a to aj v prípade, že bola Si-doska podložená črepmi. V tomto prípade ide o chybnú odozvu prístroja (často sa však stáva, že kosoštvorec vo výsledku nie je vidieť).

Ďalej bolo dokázané pôsobenie výparov kyseliny fluorovodíkovej, kde pomocou nich dochádza takisto k atakovaniu povrchu, čo spôsobuje zmenu vlastností povrchu a dokonca je pôsobenie výparov HF na dosku agresívnejšie než v roztoku HF (dôkaz napr. **Obr. 6.1.1.2**). Ďalším problémom bolo vyriešiť „Ako je to s oplachovaním v DEMI po leptaní v roztoku HF?“. Pri použití leptania v roztoku HF za účelom vodíkovej pasivácie je vylúčené oplachovať kremíkové dosky v DEMI, pretože dochádza k narušeniu vodíkovej vrstvy, pričom u texturovaných dosiek je tento jav výraznejší než u lesklých SiD. Ani pri následnej chemickej pasivácii po leptaní v HF nie je potrebné dosky oplachovať, pretože zvyšky roztoku ľahko stečú z povrchu (u lesklých dosiek lepšie), často bezo zvyšku, čím sa ušetrí jeden krok pri chemickej pasivácii a zvýši sa účinok chemickej pasivácie z dôvodu minimálnej tvorby natívneho

oxidu (oxid, ktorý vznikne v čase, za ktorý sa dostane Si-doska do pasivačného roztoku) - vytvoreniu oxidu bráni vodík na povrchu, ktorý nezmyjeme v DEMI.

V druhej časti práce sa zistil (kap.6.4) vplyv doby leptania v roztoku HF na výsledok chemickej pasivácie. Určilo sa, že leptanie 20s pre lesklé dosky vôbec nestačí (polovičná zmeraná priemerná τ), ale pre texturované dosky je už postačujúci. Pri týchto meraniach je veľmi ťažko rozoznať rozhranie rôznych časov a situácii leptania v roztoku HF a to je dôkaz, že pasivačný roztok dokonale zabraňuje povrchovej rekombinácii, pretože zaceluje povrchové defekty, ktoré vznikli aj napr. pri leptaní v roztoku HF, týmto spôsobom (chemickou pasiváciou) nie je možné určiť vplyv HF na povrch kremíka.

V poslednej časti práce bol skúmaný vplyv styku s inou Si-doskou na vodíkovú pasiváciu. Zistilo sa, že pri lesklých doskách kontakt s inou Si-doskou takisto leptanou v roztoku HF spôsobí degradáciu vodíkovej pasivácie a následne tvorbu natívneho oxidu. Osobne som predpokladal, že pri texturovaných doskách bude tento efekt rovnaký. Z predchádzajúcich meraní bolo jasné, že texturované dosky sa horšie pasivujú vodíkom a rýchlejšie vytvárajú oxid na povrchu, a kontaktom s inou texturovanou Si-doskou sa mal tento jav ešte urýchliť a zhoršiť, lenže tento jav sa nepotvrdil. Styk medzi vodíkom pasivovaných texturovaných dosiek uchoval vodík na povrchu, čím sa zachovali jeho pasivačné schopnosti a takto merané dosky dosahovali o 100% vyššiu dobu života τ než vodíkom pasivované texturované Si-dosky, ktorým bol prístupný okolitý vzduch. Nemusí byť na prvý pohľad jasné, prečo má táto doska na neskúmanej strane (tab. 6.2.2.1 štvrtý, šiesty a ôsmi stĺpec) dobu života τ len okolo 6 μ s, keď z predchádzajúcich meraní je známe, že vodíkom pasivované texturované dosky majú 16 μ s. Problém je opäť s nastavením meracieho prístroja WT-2000, kde pri dvoch odlišných polovičkách dosky sa snaží software prístroja WT-2000 nájsť kompromis medzi ľavou a pravou stranou dosky pri AUTOSSETTINGu. Preto je potrebné viac skúmať relatívne odchýlky a vzájomné porovnania medzi dvoma (alebo aj tromi) testovacími situáciami na jednej doske ako absolútne hodnoty.

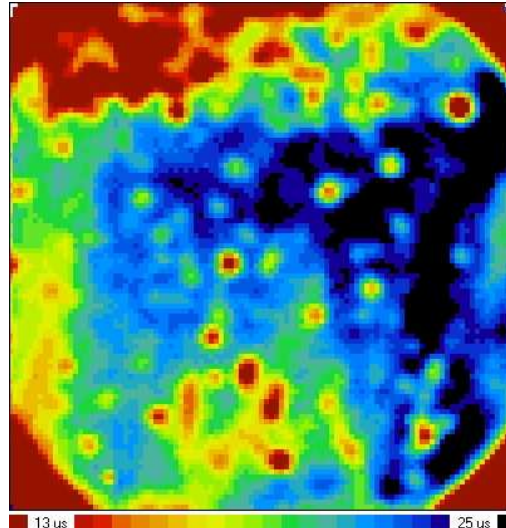
7 MERANIE OBSAHU ŽELEZA V KREMÍKU

Po každej výrobnej operácii je možné vyhodnotiť koncentráciu atómov železa, ktoré sa dostali do kremíkového materiálu počas výrobného procesu [5]. Aby bolo možné takéto meranie vykonať je potrebné navrhnuť metódu chemickej pasivácie, aby bolo možné získať hodnoty doby života τ v objeme materiálu, čo je hlavným cieľom tejto práce.

Pre určenie doby života minoritných nosičov náboja môžu byť použité rôzne charakterizačné metódy. Medzi najznámejšie patrí MW PCD (Microwave Photoconductance Decay) a QSSPC (Quasi Steady State Photoconductance). Výsledkom merania v oboch prípadoch je tzv. efektívna doba života nosičov náboja, ktorá veľmi závisí na rýchlosti povrchovej rekombinácie, teda na kvalite pasivácie kremíkového povrchu.

Doba života nosičov náboja bola meraná prístrojom WT-2000 metódou MW PCD. Princíp tejto metódy spočíva v tom, že kremíková doska je v jednom bode osvetlená krátkym IR laserovým pulzom, vďaka ktorému sú uvoľnené nosiče náboja. Následne je Si-vzorok ožiarený mikrovlnným žiarením (v danom bode) a meria sa časový pokles odrazu mikrovlnného žiarenia (mikrovlny sa odrážajú od voľných nosičov), takže môže byť reflexie priamo prevedená na aktuálne množstvo nosičov s následným prevedením na dobu života nosičov náboja v danom bode. Tento postup je vykonaný po celej ploche Si-dosky a zo získaných hodnôt je vykreslený obraz plošného rozloženia doby života τ . Pre nasledujúce testy sa bude do úvahy brať priemer zo všetkých meraných bodov. (najčastejšie používané rastrovanie 1 mm). [10]

Počiatkové meranie doby života τ prístrojom WT-2000:



Obr. 7.1: Zobrazenie dôb života τ po celom povrchu 4 palcovej kremíkovej dosky s typom vodivosti P a povrchovou oxidáciou

Z výstupného súboru boli zistené nasledujúce údaje:

Priemerná doba života nosičov náboja	19,87 μs
Medián doby života τ	21,16 μs
Maximum	32,31 μs

V rámci testovania bol vykonaný test s osvetlením 1000 W/m² po dobu 1 minúty. Rovnakým spôsobom bolo vykonané meranie zariadením WT-2000.

Výsledok:	Priemerná doba života nosičov náboja	32,96 μs
	Medián doby života τ	33,77 μs
	Maximum	50,96 μs

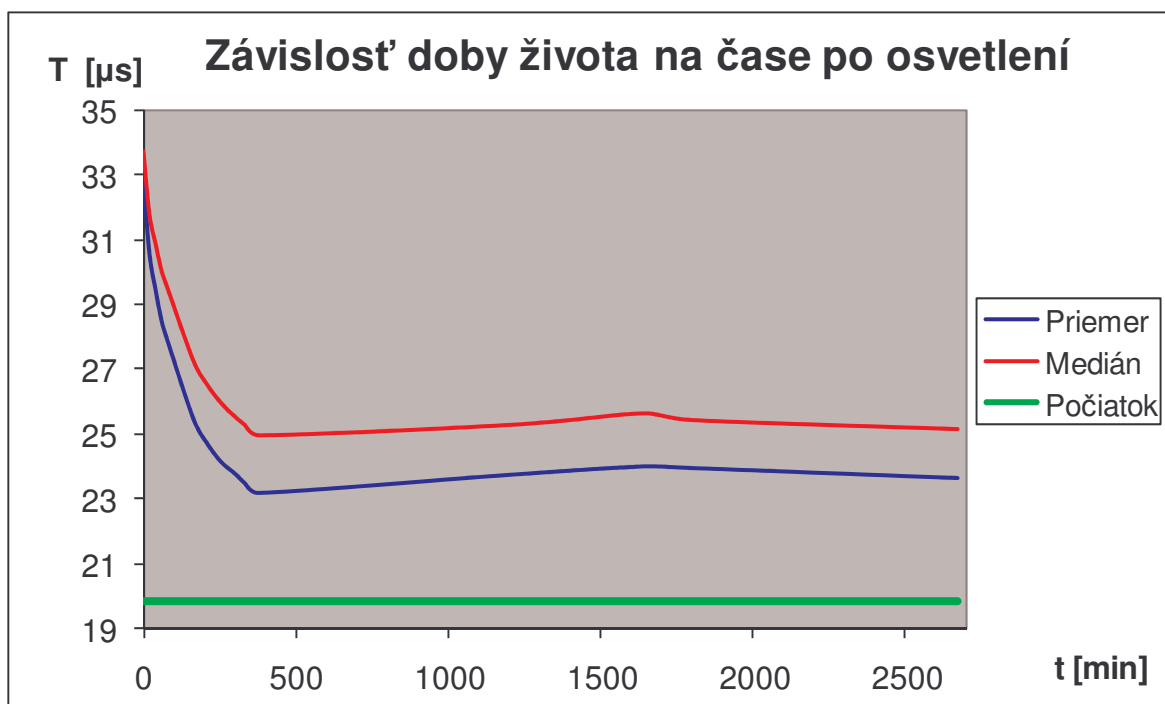
O 20 minút rovnaký test, ale už ten istý Si-plát nebol osvetlený ďalšou dávkou.

Výsledok:	Priemerná doba života nosičov náboja	30,96 μs
	Medián doby života τ	31,83 μs
	Maximum	46,76 μs

Rovnakým spôsobom bola vykonaná celá séria meraní, ale už bez dodatočného osvetlenia meraného Si-plátu.

Tab. 7.1: Namerané hodnoty doby života v čase po osvetlení

Čas po osvetlení, pri ktorom došlo k opätovnému meraniu [min]	Priemer τ [μ s]	Medián τ [μ s]
pred osvetlením	19,87	21,16
0	32,96	33,77
20	30,61	31,81
40	29,49	30,91
60	28,52	30,06
80	27,89	29,51
165	25,48	27,26
210	24,73	26,53
255	24,17	25,97
300	23,81	25,55
333	23,51	25,29
378	23,22	24,97
1200	23,77	25,29
1640	24,03	25,65
1800	23,99	25,44
2670	23,67	25,16



Obr. 7.2: Závislosť doby života na čase po osvetlení (počiatok = priemerná hodnota)

V grafe sú zobrazené závislosti priemernej hodnoty doby života nosičov náboja vypočítanej z meraní na celom povrchu Si-dosky, takisto je zobrazený medián zmeraných hodnôt – hodnota uprostred všetkých zoradených hodnôt – (dovôd: existujú situácie, kde priemerná hodnota nestačí, alebo tá objektívne nevytvorí o situácii) a zelenou farbou je zobrazená priamka počiatočnej priemernej hodnoty (zmeranej pred osvetlením), ktorá slúži na porovnanie a k názornej predstave o zmene vlastností Si-dosky.

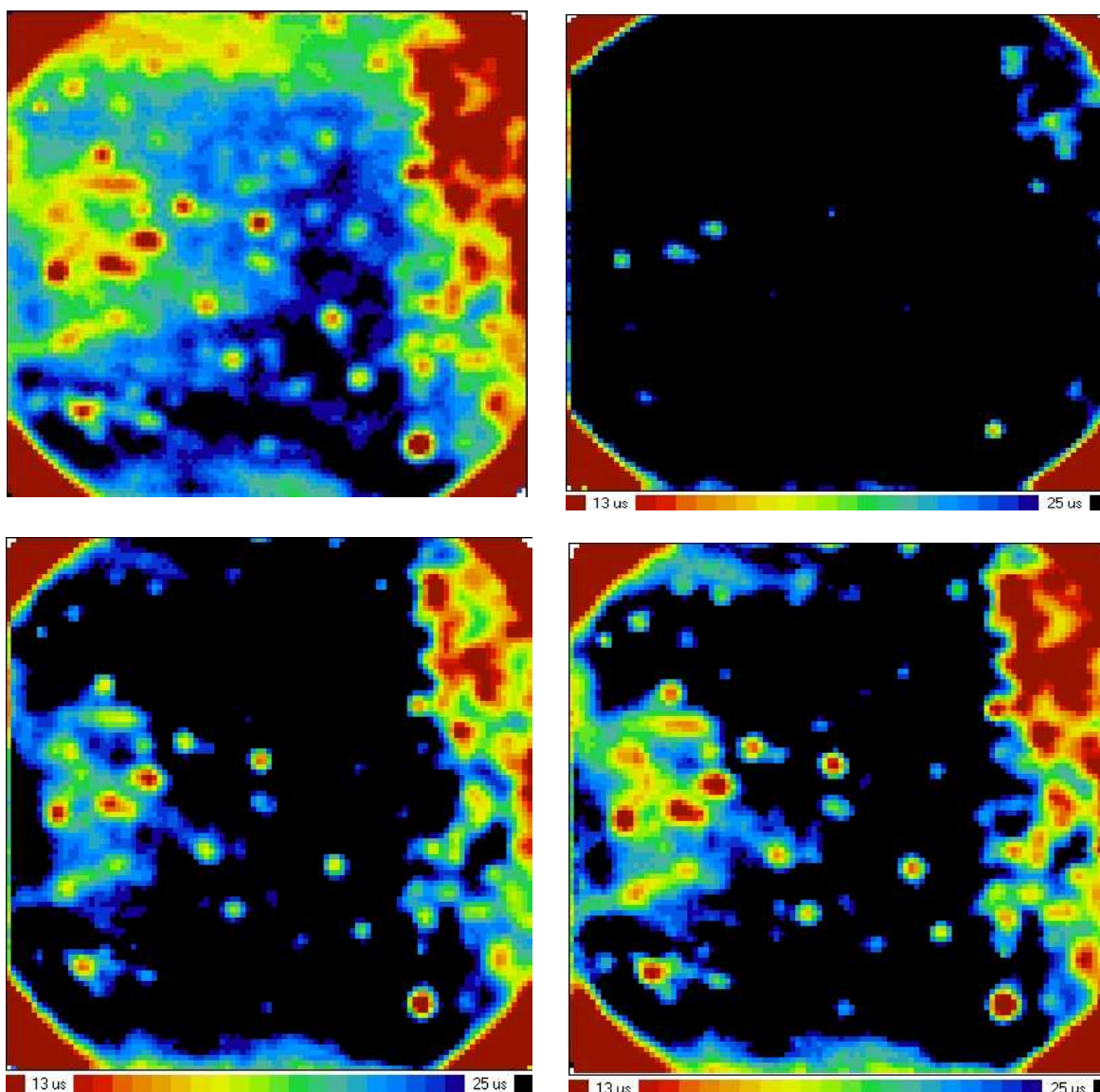
Z grafu je jasné, že po osvetlení sa doba života τ zvýšila o 65 % a postupne s pribúdajúcim časom exponenciálne klesá až k určitej hladine ustálenia.

Tento jav súvisí s obsahom železa (nežiadúci jav - nečistota), ktoré sa do kremíka zabudovalo počas výrobných operácií, kde pôsobí ako rekombinačné centrum, čím sa znižuje doba života τ . Železo obsiahnuté v kremíku môže mať 2 formy, a to ako samostatný atóm alebo v spojení s dopantom. Väčšinou je dopantom v Si typu P bór a tak je vytvorený pár FeB – druhá forma železa v Si. Tieto dve formy majú rozdielne rekombinačné vlastnosti a to je dôležité z hľadiska doby života τ . [5]

Je otázne, prečo sa priemerná doba života τ nevrátila na pôvodnú úroveň - z toho musí vyplývať, že v kremíku musia byť osvetlením uvedené do činnosti aj iné mechanizmy, ktoré dobu života τ ovplyvňujú.

Pri osvetlení, fotón dopadajúci na pár železo-bór FeB prináša energiu, ktorá oddelí železo od bóru, pričom samotné železo má z hľadiska zvýšenia doby života lepšie vlastnosti než FeB. [5]

Na nasledujúcom obrázku sú zobrazené doby života Si-dosky z **Obr. 7.1**, ktoré sú zmerané pri rôznych časoch po osvetlení, okolné podmienky merania boli konštatné pre všetky testy.



Obr. 7.3: Vyobrazenie doby života po celej ploche Si-dosky pre rôzne prípady a pre rovnakú stupnicu

Vľavo hore: Pred osvetlením

Vpravo hore : Ihneď po osvetlení 1000 W/m² po dobu 1 minúty

Vľavo dole : 210 minút po osvetlení

Vpravo dole : 2670 minút po osvetlení (takmer po 2 dňoch)

Na **Obr. 7.3 vpravo hore** jasne vidieť podstatné zvýšenie doby života τ po minútovom osvetlení, ktoré sa postupom času ustálilo na konštantnej hodnote, po 3,5 hodinách je výsledok podobný ako po 2 dňoch.

Podľa literatury [5] je potrebné článok k dosiahnutiu daného efektu osvetlovať aspoň 1 minútu s intenzitou 1000 W/m². **Článok bol osvetlovaný 2 a 3 minúty, no už bez ďalšieho zvýšenia doby života τ .**

Z meraní je možné zistiť koncentráciu nežiadúceho železa v kremíku. Z Tab. 7.1 pre výpočet priemernej koncentrácie železa v meranom vzorku použijeme počiatočnú hodnotu $\tau_p = 19,87 \mu\text{s}$ a najvyššiu priemernú hodnotu τ tesne po osvetlení $\tau_m = 32,96 \mu\text{s}$.

Podľa [5] sa koncentrácia Fe vypočíta podľa vzťahu:

$$[\text{Fei}] = C \cdot (1/\tau_m - 1/\tau_p) \quad \text{pozn. dosadenie v } [\mu\text{s}] \quad (2)$$

Tu vzniká problém s konštantou C, ktorá závisí na koncentrácii akceptorov, na teplote a ďalších materiálových parametrov.

V zásade sa však táto konštanta pohybuje rádovo $C = -10^{13}$ až $C = -10^{14} [\mu\text{scm}^{-3}]$ pre koncentráciu $N_A = 10^{16} \text{cm}^{-3}$

Pri $C = -4 \cdot 10^{13} \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ platí:

$$[\text{Fei}] = -4 \cdot 10^{13} \cdot (1/32,96 - 1/19,87) = 8 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-3}$$

Ak sa železo odtrhne od bóru začne sa prirodzeným spôsobom (difúziou) pohybovať v kremíku až do tej doby, kým nenájde znovu atóm bóru, s ktorým sa následne spojí a vytvorí rekombinačné centrum (pokles τ). Čas, za ktorý sa atómy železa opäť spoja závisí na koncentrácii akceptoru (pravdepodobnosť výskytu atómu bóru), to znamená že so zvyšujúcou sa koncentráciou B sa čas na obnovenie párou FeB skracuje. Tab. 7.1. ukazuje túto závislosť

Tab. 7.1: Porovnanie času obnovenia párov FeB v závislosti na koncentrácii donoru [5]

Koncentrácia bóru [cm^{-3}]	Čas obnovenia 5 % párov FeB	Čas obnovenia 95 % párov FeB
10^{14}	120 minút	120 hodín
10^{15}	12 minút	12 hodín
10^{16}	1,2 minúty	1,2 hodiny

Tab. 7.1 platí pre teplotu 300 K a rýchlosť obnovenia FeB závisí okrem koncentrácie N_A aj na teplote. Atómy železa sa pohybujú difúziou určitou rýchlosťou, ktorá je teplotne závislá, so zvyšujúcou teplotou rastie rýchlosť pohybu železa, čím sa zvyšuje pravdepodobnosť nájdenia atómu bóru.

7.1 Zhodnotenie merania koncentrácie železa v kremíku

Problematika nečistôt v kremíku je široká téma, avšak vo výrobe je najhoršia kontaminácia železom. V kapitole bola spočítaná koncentrácia železa pre danú desku a tu vznikol problém vo vzorci (2) s konštantou C, čo však pre praktické účely nie je dôležité a je možné počítať s odhadnutou konštantou C a do úvahy pripadá relatívne vyjadrenie zmeny železa v kremíku po jednotlivých výrobných procesoch. Pri odhalovaní nečistôt a defektov kremíkového rezu sa musí povrch desky pasivovať, aby sme získali dobu života τ v objeme materiálu bez počítania s povrchovou rekombináciou. Na to je potrebné navrhnúť metódu chemickej pasivácie, ktorá pre testovanie nielen obsahu železa v kremíku, ale aj pre bežné meranie, musí spĺňať 3 hlavné podmienky:

Prvá je rýchlosť nábehu pasivačných vlastností roztoku, do ktorého je Si-doska ponorená. Za druhé je to stabilita pasivačného roztoku, to znamená, že s časom nebude dochádzať k zhoršovaniu pasivačných schopností a za tretie sa roztok po chemickej pasivácii musí dať dokonale umyť tak, aby na povrchu nezostali zbytky, ktoré by mohli negatívne ovplyvniť výrobný proces, kde by mohlo dôjsť ku kontaminácii celej série vyrábaných solárnych článkov zo zbytkov roztoku.

8 ZHRNUTIE CELKOVÝCH VÝSLEDKOV A ZÁVER

V prvej kapitole bola naštudovaná práca s programom PC1D pre modelovanie činnosti solárneho článku pre parametre zadané užívateľom. Program má široké využitie v rámci technologického procesu, kde pomocou neho možno predpovedať akým smerom sa bude uberať účinnosť výsledného solárneho článku. Účinnosť je ovplyvnená radou faktorov, ktoré pôsobia na kremík počas výrobného procesu. V zásade platí, že ak sa znižuje doba života nosičov náboja, znižuje sa účinnosť. Znižovanie doby života nosičov je dôsledkom kontaminácie kremíka rôznymi nečistotami, ktoré sa dostali do kremíka pri technologickom procese..

Chemická pasivácia chinhydrónom má oproti pasivácii jódom niekoľko výhod. Prvou je určite časová stabilita, kde ani po niekoľkých hodinách nedochádza k degradácii pasivačnej vrstvy a ak začne po 2 hodinách dochádzať k degradácii je tento pokles pasivačných schopností pomalý a neporovnateľný s jódovou pasiváciou. Zo začiatku nevýhodou chinhydrónu bol pomalý nárast pasivačných vlastností, čo sa však neskôr odstránilo vyššou koncentráciou chinhydrónu v metanole.

Ďalšou výhodou roztoku "chinhydrón + metanol" oproti "jód + etanol" je oplachovací proces, pri ktorom sa dajú dosiahnuť lepších výsledkov a to aj bez použitia DEMI vody s teplotou 80 °C, čiže je možné využiť "studený oplach" v metanole. Po oplachoch CHM007 v metanole bolo urobené leptanie v NaOH za účelom texturácie a tento proces bol bez väčších problémov úspešný, čo po oplachoch PIO pasivácie nebolo možné, a takisto to nebolo možné pri použití roztoku CHE a oplachu v etanole, z čoho vyplýva, že neúspech pri texturácii je z dôvodu použitia etanolu. Aj napriek výhodám chinhydrónového pasivačného roztoku je dobré dodržiavať nasledujúce odporúčanie: Pri opätovnom vrátení kremíkovej dosky do výrobného procesu, z ktorého bola vybraná pre testovanie, sa odporúča oplach v čistom nepoužitom metanole poriadným vypláchaním (30- krát pohýbať desku v nádobe s metanolom pre ťažšiu rozpustnosť chinhydrónu), aby na povrchu nezostali žiadne čiastočky chinhydrónu + ďalší oplach v nádobe s čistým nepoužitým metanolom (kaskádový oplach). Chinhydrón je takisto možné použiť pre suchú pasiváciu, ktorá pripadá

do úvahy pre veľmi tenké dosky, ktoré by mohli pri vkladaní a vyťahovaní zo sáčika prasknúť.

Ďalším druhom pasivácie je pasivácia vodíkom, hoci tá nebude mať také uplatnenie ako chemická pasivácia, no pri jej skúmaní sa odhalili problémy leptania v kyseline fluorovodíkovej a je ju možné použiť v niektorých špeciálnych prípadoch (napr. testovanie kvality procesu texturácie, čistota a rovnosť povrchu po leptaní v KOH).

V poslednej kapitole bola rozobraná problematika železa a železo-bórovitých párov, kde pri týchto experimentoch bola odskúšaná navrhnutá metóda chemickej pasivácie.

9 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATURY

- [1] SOLČANSKÝ, M. *Kontaktování fotovoltaických článků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006. 70 s. vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Jaroslav Boušek, CSc.
- [2] TAKATO, H., SAKATA, I., SHIMOKAWA, R. (2001) Quinhydrone/methanol treatment for the measurement of carrier lifetime in silicon substrates, 2 s., *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.40, 1003-1004
- [3] TAKATO, H., SAKATA, I., SHIMOKAWA, R. (2002) Surface passivation effect of silicon substrates due to Quinhydrone/methanol treatment, 3 s., *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 41, 870-872,
- [4] Správa bez uvedeného autora, [cit. 17. februára 2009].
Dostupné na WWW: < <http://pl.wikipedia.org/chinhydron>>.
- [5] MACDONALD, D., MCLEAN, K., MORROW, CH. [cit. 17. februára 2009].
Dostupné na WWW:
< <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=04059831>>.
- [6] simulačný program PC1D, Dostupný na WWW:
<<http://www.pv.unsw.edu.au/links/products/pc1d.asp>> [13.februára 2009]
- [7] KAZELLE, J., LIEDERMANN, K., JIRÁK, J., HAVLÍČEK, S., VANĚK, J., ROZSÍVALOVÁ, Z., SEDLAŘÍKOVÁ, M. “Elektrotechnické materiály a výrobní procesy“ *elektronické texty*. Brno: 2003. s. 1-272. ISBN: ETE 101.
- [8] TRUHLÁŘ, M. Doba života nadbytečných nositelu v křemíku [cit. 17. februára 2009].
Dostupné na WWW: < http://mealtiner.net/publikace/bakalarska_prace.pdf >.
- [9] Správa bez uvedeného autora, [cit. 17. februára 2009].
Dostupné na WWW: < <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=400>>.
- [10] HÉGR, O. Study of sputtered passivation layers properties by means of MW-PCD measurement [cit. 24. februára 2009].
Dostupné na WWW: < http://www.feec.vutbr.cz/EEICT/2007/sbornik/03_doktorske_projekty/06-mikroelektronika_a_technologie/09-xhegro00.pdf >.