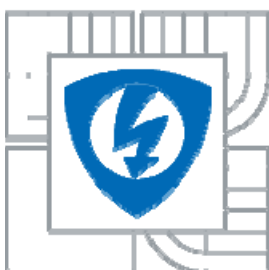




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

OMEZENÍ DEFEKTU V SI SUBSTRÁTECH METODOU RYCHLÝCH TEPELNÝCH PROCESU

ELIMINATION OF DEFECTS IN SI SUBSTRATES BY RAPID THERMAL PROCESS APPLICATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. ONDŘEJ FRANTÍK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. IVAN SZENDIUCH, CSc.

BRNO 2010

OBSAH:

ÚVOD	8
1 RTP A JEJÍ POUŽITÍ V MIKROELEKTRONICE	9
2 PORUCHY KŘEMÍKOVÉHO MATERIÁLU	11
2.1 KRYSTAL KŘEMÍKU	11
2.2 KLASIFIKACE PORUCH KRYSTALŮ	12
2.3 VÝZNAMNÉ DEFEKTY V KŘEMÍKU	13
2.4 SPECIFICKÉ PORUCHY PRO P-TYPOVÝ KŘEMÍK	15
2.4.1 <i>Termodonory</i>	15
2.4.2 <i>Světelně indukovaná centra</i>	15
2.4.3 <i>Prstencové defekty monokrystalu křemíku</i>	16
3 KONFIGURACE PRACOVÍŠTĚ PRO ŽIHÁNÍ.....	17
3.1 PEC SHS 1000	17
3.2 MIKROVLNNÁ FOTOVODIVÁ DETEKCE (MW-PCD)	18
3.3 ČTYŘBODOVÁ METODA MĚŘENÍ MĚRNÉHO ODPORU	20
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
4.1 EXPERIMENT 1 – ZÁVISLOST DOBY ŽIVOTA MINORITNÍCH NOSIČŮ NA MAXIMÁLNÍ TEPLOTĚ ŽIHÁNÍ.....	22
4.1.1 <i>Výběr materiálu pro vysokoteplotní žihání</i>	22
4.1.2 <i>Návrh teplotních profilů</i>	23
4.1.3 <i>Průběh experimentu 1</i>	29
4.1.4 <i>Výsledky po experimentu</i>	29
4.1.5 <i>Statistické vyhodnocení jednotlivých teplotních profilů</i>	36
4.2 EXPERIMENT 2 - ŽIHÁNÍ KŘEMÍKOVÝCH SUBSTRÁTŮ S RŮZNOU DOBOU ŽIVOTA MINORITNÍCH NOSIČŮ	38
4.2.1 <i>Realizace experimentu 2</i>	39
4.3.2 <i>Statistické vyhodnocení experimentu</i>	39
4.3 EXPERIMENT 3 - ŽIHÁNÍ OXIDU KŘEMÍKU TECHNOLOGIÍ RTA	43
4.3.1 <i>Provedení experimentu 3</i>	44
4.3.2 <i>Vyhodnocení</i>	44
5 ZÁVĚR.....	47
6 POUŽITÁ LITERATURA	49

Úvod

Moderní technologie využívané při výrobě fotovoltaických článků vyžadují neustálou inovaci a optimalizaci. Jedním z hlavních cílů je snižování nákladů a zefektivňování technologických procesů. V případě výroby fotovoltaických článků se využívají při některých krocích vysokoteplotní procesy. Ty jsou především určeny pro difúzi, oxidaci, depozici a sintraci tlustých vrstev. Je také možné pomocí těchto procesů žíhat samotné substráty, čímž může dojít ke zlepšení vlastností substrátů. Mezi technologie vysokoteplotních procesů patří RTA.

RTA – Rapid Thermal Annealing (nebo také RTP) je technologie využívaná v mikroelektronickém průmyslu. Její výhody ji předurčily jako zajímavý segment. S touto technologií je možné realizovat běžné procesy pro mikroelektroniku, jako jsou difúze, kontaktování, oxidace, žíhání po iontové implementaci a další možné aplikace. RTA procesy, lze také využít k úpravě objemových vlastností monokrystalického křemíku. To ovšem vyžaduje studium vlivu procesních parametrů na defekty, getraci a další.

Monokrystalické křemíkové desky, které se používají ve fotovoltaickém průmyslu, mají často nižší kvalitou oproti deskám pro výrobu integrovaných obvodů. Důvodem je především trvalý tlak na snížení ceny fotovoltaických článků. A tak se v polovodičovém průmyslu vyrábí křemík určený přímo pro fotovoltaiku, jež není v porovnání s křemíkem pro integrované obvody tolik čistý.

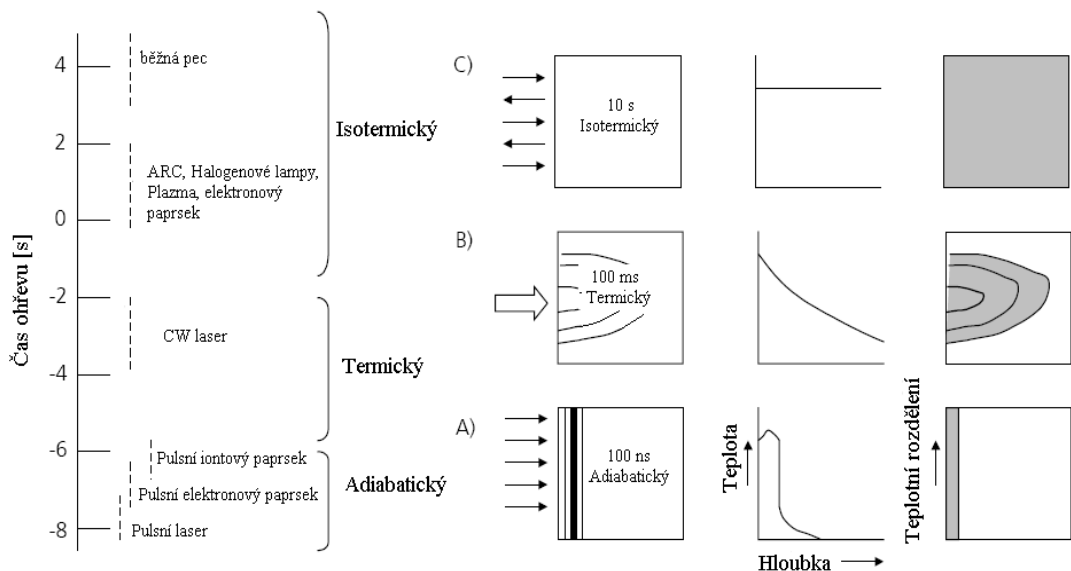
Jedním z parametrů charakterizujících kvalitu výsledného fotovoltaického článku či samotného křemíkového substrátu je i doba života minoritních nosičů náboje. Podle teoretického předpokladu při jejím zvýšení se zvýší i proud nakrátko a napětí naprázdno na výsledném fotovoltaickém článku. Velkou výhodou je, že tento parametr je možné detekovat již u vstupního polovodičového materiálu a také mezi procesními kroky.

1 RTP a její použití v mikroelektronice

Rapid Thermal Process – Rychlý Tepelný Proces či Rapid Thermal Annealing – rychlé tepelné žíhání je technologie, která se objevila před více jak 20 lety. Reagovala na otázku, zda lze urychlit procesy v mikroelektronice, které běžně trvají několik hodin. Podle [9] je rozdíl mezi zdroji tepla, v tom jak rychle dokážou předat energii ohřívanému materiálu:

$$t = s^2 \cdot D^{-1}$$

kde s je délka teplotní difúze nebo rozměr vzorku a D je difúzní konstanta. Podle toho rozdělujeme tepelné zdroje do tří skupin procesů – *Adiabatické*, *Termický tavidlové*, *Isotermický tavidlové*. Podstatné rozdíly mezi těmito procesy uvádí obrázek 1, kde je detailně rozepsán popis procesů, jejich zdrojů a účinků.



Obr. 1: Zleva: časové působení jednotlivých zdrojů, prostorové teplotní rozdělení, hloubka vniku záření, celkové teplotní rozdělení ve vzorku podle [9]

Pro tepelné zpracování křemíku jsou nejvhodnější právě Isotermické tavidlové zdroje. Na rozdíl od běžných pecí, které využívají odporový výhřev, RTP používá halogenové lampy, a tím se řadí do vhodné skupiny tepelných zdrojů pro křemík.

RTP má jako technologie rozsáhlé využití v mikroelektronice. Pro jednotlivé procesy jsou vžity samostatné názvy jako:

- Rapid Thermal Anneal (RTA) – Rychlé tepelné žíhání
- Rapid Thermal Oxidation (RTO) – Rychlá tepelná oxidace
- Rapid Thermal Diffusion (RTD) – Rychlá tepelná difúze
- Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition (RTCVD)
 - Rychlá chemická deposice z par
- Contact formation, Fast Firing – sintrace tlustovrstvých metalických past pro vytváření kontaktů

Mezi výhody RTP patří, že se jedná o vysokoteplotní procesy s poměrně krátkou dobou, což má za následek i nízkou tepelnou dávku. Mezi další nesporné výhody patří nízká cena provozu a malá spotřeba energie.

RTP má samozřejmě také nevýhody. Jedná se o jednodeskové operace. Nicméně při sériové výrobě jsou tyto procesy modifikovány pro hromadnou výrobu a to v podobě IR pásových pecí. K dalším nevýhodám patří obtížné měření přesné teploty v žíhací komoře. To způsobuje, že nelze přesně modelovat, jak se křemíková deska zachová. Na křemíkové desce může také docházet k teplotnímu namáhání. Zároveň je důležité, aby došlo k přesné kalibraci snímače teploty, většinou pyrometru, pro daný povrch substrátu, na němž bude daný proces prováděn. Z důvodu, že pyrometr snímá teplotu tak, že ji určuje ze spektra vyzařovaného z křemíkového substrátu a různě upravené povrchy jinak vyzařují.

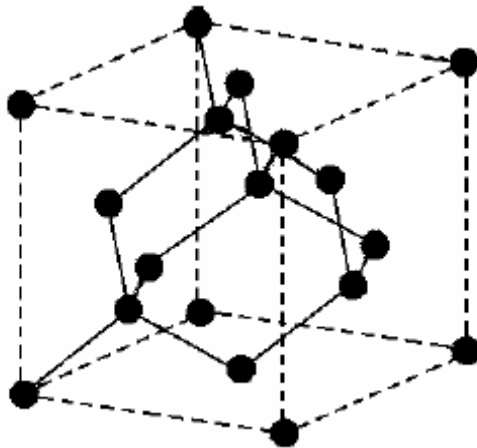
Za zmínku také stojí vlastnost, kdy teplota halogenových lamp je značně vyšší než teplota substrátu.

2 Poruchy křemíkového materiálu

Defekty v křemíku mají značný vliv na dobu života minoritních nosičů náboje a snižují ji, protože vytvářejí tzv. generačně-rekombinační centra, kde jsou nosiče zachyceny. Tato kapitola pojedná o jednotlivých známých a popsanych poruchách krystalografického křemíkového materiálu. Tyto defekty vznikají už během výroby monokrystalu a při jeho následném zpracování.

2.1 Krystal křemíku

Křemík krystalizuje v kubické, plošně centrované mřížce diamantového typu. Mřížka je znázorněna na obrázku 2. Z obrázku je patrné, že každý atom polovodičového prvku v mřížce je obklopen čtyřmi nejbližšími sousedními atomy.



Obr. 2: Kubická, plošně centrované mřížce diamantového typu podle [4]

Křemík má čtyři valenční elektrony a jednotlivé atomy jsou v mřížce vázány kovalentní vazbou. Ve zvláštních případech může vzniknout intrinzičtý (vlastní) křemík, a to tehdy pokud jsou všechny uzlové polohy krystalové mřížky obsazeny atomy křemíku. Běžně se ovšem objevuje příměsový křemík, který má alespoň v jedné uzlové poloze jiný typ prvku než je křemík a může mít odlišný počet valenčních elektronů od křemíku. Při výrobě se používá třetí a pátá skupina prvků. Prvky v této skupině mají tři nebo pět valenčních elektronů. Vzhledem k tomu,

že křemík je ve čtvrté skupině, může využitím prvků páté skupiny vzniknout N typový křemík (přebytek elektronů) a využitím prvků třetí skupiny P typový křemík (nedostatek elektronů).

2.2 Klasifikace poruch krystalů

Krystal nemůže existovat zcela bez poruch. Tyto poruchy mohou vznikat při samotné výrobě krystalu nebo při jeho dalším technologickém zpracování.

Klasifikace poruch krystalů

- bodové poruchy
- čárové poruchy
- plošné poruchy

Bodové poruchy - s rozměrem řádově rovným vzdálenosti atomů

a) *Vakance* - chybějící částice v krystalové mříži

Koncentrace vakancí určíme podle [4]:
$$n_v = N \cdot \exp\left(-\frac{W_v}{kT}\right)$$

N..... koncentrace uzlových bodů krystalové mříže (m^{-3})

W_v ... energie nutná pro vznik vakance (eV)

k..... Boltzmannova konstanta ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$)

T..... teplota ($^{\circ}\text{K}$)

b) *Intersticiální porucha* - částice přemístěny z uzlové polohy do mezimřížového prostoru

Koncentrace intersticiálů určíme podle [4]:
$$n_I = c \cdot N \cdot \exp\left(-\frac{W_I}{kT}\right)$$

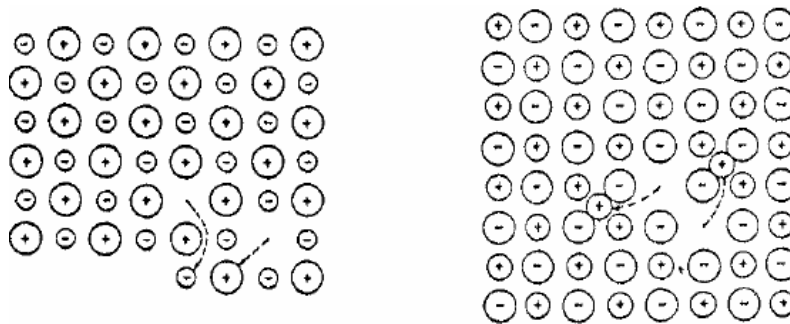
c konstanta

W_I ... energie nutná pro vznik intersticiální poruchy (eV)

c) *Frenkelova porucha* - vakance + intersticiální porucha (vzniká přemístěním částice z uzlového bodu do intersticiální polohy) – obrázek 3.

d) *Cizí atom v krystalové mříži* – objevuje se ve dvou případech:

- substituční - nahradit základní atom
 - příměsi se mohou nacházet v libovolném uzlu krystalové mříže
- intersticiální - umístit se v meziuzlovém prostoru
 - atomy příměsí mají malý poloměr



Obr. 3: Schottkyho a Frenkelova porucha podle [4]

Čárové poruchy (dislokace) - poruchy v krystalu jsou uloženy podél spojitých čar

a) *Hranové dislokace*

b) *Šroubové dislokace*

Plošné poruchy – vrstvené chyby, hranice zrn a další.

2.3 Významné defekty v křemíku

Velikost doby života minoritních nosičů náboje v objemu krystalického křemíkového solárního článku je velmi významný parametr určující vlastnosti článku. Největší vliv na dobu života nosičů náboje v křemíkovém substrátu (ať již připraveném Czochralského nebo Float zone metodou) představují tzv. generačně-rekombinační centra. Hlavními zdroji těchto center jsou především podle [2]:

- Prvky příměsí:
- kyslík v intersticiální poloze a uhlík v substituční poloze
 - kovové nečistoty (železo, nikl, kobalt, molybden, chrom a měď)
 - vysoký obsah krystalografických defektů (např. dislokace)

Kyslík se dostává do křemíku rozpuštěním křemenných nádob, v nichž se křemík taví v Czochralského tažičce, uhlík se tam dostává z grafitových topných těles [5]. Podstatným parametrem jednotlivých nežádoucích prvků je jejich difuzivita a důležitá je rovněž poloha energetické hladiny dané příměsí v oblasti zakázaného pásu.

Na Si jsou kladeny tyto požadavky podle [5]:

- krystal nesmí obsahovat strukturní defekty v objemu Si desky, které by se daly zobrazit rentgenovou projekční topografií
- hustota vrstevných chyb po vstupní oxidaci musí být menší než 3 cm^{-2}
- hustota mikrodefektů (S-pits) musí být menší než 100 cm^{-2}
- koncentrace kyslíku se řídí podle požadavků technologie a musí být homogenní po celé desce s přesností $\pm 0,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
- všechny desky musí mít stejný stav předprecipitace kyslíku
- koncentrace uhlíku je menší než $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
- koncentrace těžkých kovů v objemu by neměla převýšit 10^{11} cm^{-3}

Tab. 1: Vlastnosti vybraných prvků podle [5]

Prvky	450 °C		1000 °C		Rozdělovací koeficient
	L	Co	L	Co	
	[μm]	[cm^{-3}]	[μm]	[cm^{-3}]	
B, P, As	10^{-6}	?	0,2	10^{20}	0,3 – 0,8
Kyslík	10^{-3}	10^{14}	3	$(2-3) \cdot 10^{17}$	0,5 – 1,3
Co, Cu, Ni, Fe	60	10^{14}	$1,5 \cdot 10^3$	$10^{15}-10^{17}$	10^{-3}
Vodík	$1,5 \cdot 10^3$	10^{10}	10^4	$6 \cdot 10^{14}$?

L - difúzní délka za 1 hodinu, Co - koncentrace.

2.4 Specifické poruchy pro p-typový křemík

Pro výrobu fotovoltaických článků se ve společnosti Solartec s.r.o používá především p-typový, bórem dopovaný monokrystalický křemík, který má některé odlišné defekty od n-typového křemíku.

2.4.1 Termodonory

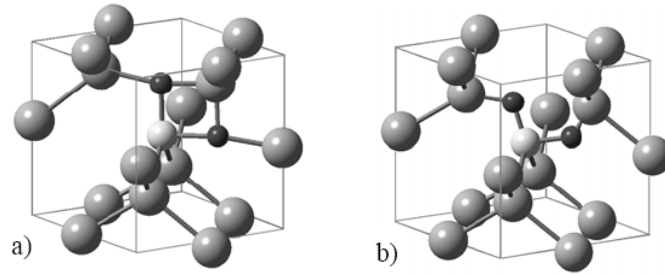
Pokud křemík obsahuje kyslíkem tvořenou intersticiální poruchu a zahřejeme ji na určitou teplotu, dochází k tomu, že se začíná chovat jako donor. Jelikož k aktivaci donoru dochází teplotou, označujeme je jako termodonory. Formování termálních donorů je v rozsahu teplot $350^{\circ}\text{C} \leq T \leq 525^{\circ}\text{C}$ [5]. Termální donory (TD) se formují při teplotě okolo 450°C jako dvojité donory pro krátké teplotní zpracování ($t \leq 1\text{h}$) [5]. Pokud bychom termodonory zahřívaly na teplotu vyšší než je 550°C dochází k jejich rozpadu.

2.4.2 Světelně indukovaná centra

Doba života nosičů v bórem dopovaném a kyslíkem kontaminovaném krystalickém Czochralského (Cz) křemíku je limitována specifickými rekombinačními centry. Ta můžou být formována po osvětlení s intenzitou jednoho slunce po určitou dobu nebo injekci minoritních nosičů ve tmě.

Tato rekombinační centra se dají klasifikovat do dvou skupin. První skupina je formována během sekund až minut, kdežto druhá skupina se tvoří až po hodinách. Jejich koncentrace lineárně závisí na substitučním boru a kvadraticky na intersticiálním kyslíku [1]. Rychlé a pomalé formování rekombinačních center koresponduje s dvěma rozdílnými uspořádáními B_sO_{2i} komplexu [1]. Na obrázku 4 je znázorněna jedna z nejstabilnějších konfigurací B_sO_{2i} komplexu, které se objevují po ozáření křemíku či injekci nosičů.

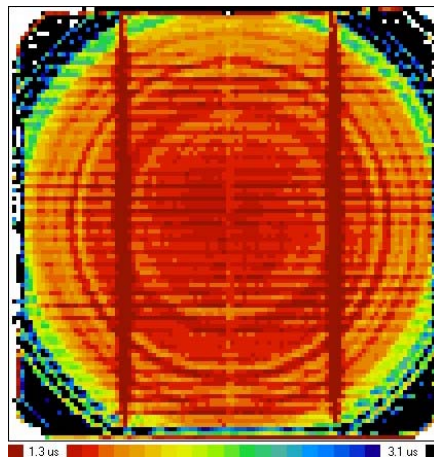
Tento typ defektů je možné odstranit žíhnutím na 200°C po dobu 20 minut a to v běžné atmosféře.



Obr. 4: Struktura jádra dvou nejstabilnějších konfigurací B_5O_{21} podle [1]

2.4.3 Prstencové defekty monokrystalu křemíku

Především u substrátu monokrystalu křemíku získávaného Czochralského metodou se objevují prstencové až vírové defekty (anglicky: swirls), jak je vidět na obrázku 5. Jedná se o obrázek mapy doby života minoritních nosičů náboje získaný metodou MW-PCD (ta je popsána níže). Přičemž výsledný obrázek nám detekuje dobu života minoritních nosičů. Tyto swirls jsou defekty s nehomogenní rozložením příměsi v substrátu. Především pak intersticiální kyslíku či chtěné příměsi (například bór) určující typ vodivosti.



Obr. 5: Křemíková monokrystalická deska s typickými vzory soustředných prstenců z Cz ingotu; výsledek měření metodou μ – PCD podle [2]

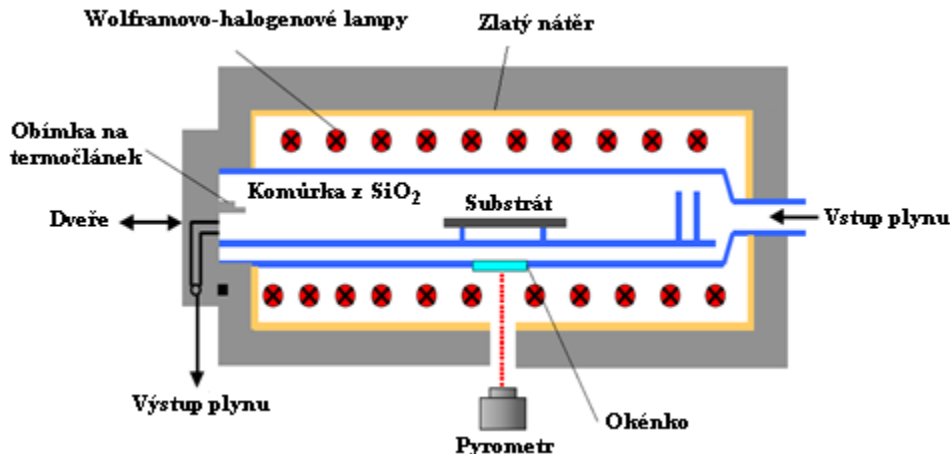
3 Konfigurace pracoviště pro žíhání

Pro jednotlivé experimenty byly použity přístroje, které se nachází v prostorách společnosti Solartec s.r.o. Jedná se o specifická zařízení a z tohoto důvodu jsou jejich základní vlastnosti popsány v následujících kapitolách.

3.1 Pec SHS 1000

SHS (Super Heat System) 1000 je pec typu RTA, využívá halogenové lampy vyzařující v infračerveném spektru a částečně ve viditelném. Reaktor pece je pozlacený pro vysoký odraz a je ochlazován vodou [9]. V reaktoru je komůrka z křemenného skla a v komůrce je umístěn držák, na který se umísťuje substrát [9].

Je to pec pouze pro jeden křemíkový substrát o rozměrech 3 až 6 palců. Teplota je snímána pyrometrem, případně se pro kalibraci či měření nižších teplot využívá termočlánek.



Obr. 6: Schéma průřezu krystalovou komůrkou podle [9]

Obrázek 6 ilustruje uspořádání celého reaktoru SHS 1000. Substráty jsou zahřívány na krátkou dobu (sekundy až minuty) s kontrolou teploty, což je podstata RTP [8]. Samotné řízení je možné pomocí PC a programu, které jsou obsluhovány klávesnicí. Ilustrace vzhledu pece doplňuje obrázek 7.

Vybrané parametry pece SHS 1000 podle [8]:

- pracovním plynem může být: kyslík, dusík, čpavek, plynný hydrogen chloridu a argon
- použitý plyn se musí nastavit v softwaru
- pracovní teplota je v rozsahu 700 – 1200 °C, maximální teplota je 1400 °C, s přesností na ± 7 °C
- pec absorbuje pouhých 10 % záření z halogenových lamp
- teplotní růst: 10 – 200 °C/s



Obr. 7: Pec SHS 1000 v čistých prostorách společnosti Solartec s.r.o.

3.2 Mikrovlnná fotovodivá detekce (MW-PCD)

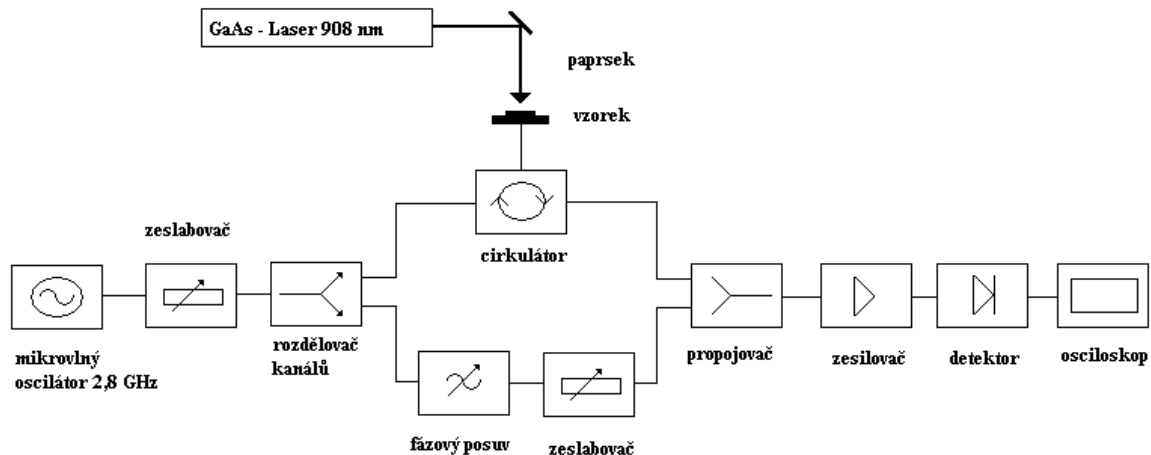
Mikrovlnná fotovodivá detekce MW-PCD, označována také jako μ -PCD - *Microwave Photoconductance Decay* – je zařízením pro měření doby života minoritních nosičů náboje. Principem metody je excitace nosičů polovodičovým infračerveným laserem s vlnovou délkou 904 nm, což odpovídá penetrační hloubce 30 μ m [10]. S časem se koncentrace excitovaných nosičů snižuje a to díky rekombinačním procesům. Fotovodivost je pak detekována mikrovlnným

zářením. Z měřených hodnot klesající fotovodivosti je výpočtem získávána efektivní doba života v daném místě vzorku. Měřená efektivní doba života charakterizuje celý rekombinační proces a značně ji ovlivňují i povrchové vlastnosti substrátu. Na povrchu se objevuje několikanásobně více poruch a krystalografických nedokonalostí oproti objemu. Proto pokud chceme měřit objemovou dobu života minoritních nosičů, je nutné povrchovou rekombinaci minimalizovat. To se provádí například chemickou pasivací (roztok jódu v ethanolu), oxidací či depozicí pasivačních vrstev – LPCVD, PECVD nebo n^+ difúzí.

Podle [10] je naměřená doba života minoritních nosičů dána:

$$\frac{1}{\tau_{mer}} = \frac{1}{\tau_{objem}} + \frac{1}{\tau_{diff} + \tau_{povrch}}$$

Kde τ_{mer} je naměřená efektivní doba života, τ_{objem} je rekombinační doba života v objemu, τ_{diff} a τ_{povrch} jsou časové konstanty popisující efekt difúze minoritních nosičů a povrchové rekombinace. Na obrázku 8 je znázorněno blokové schéma MW-PCD.



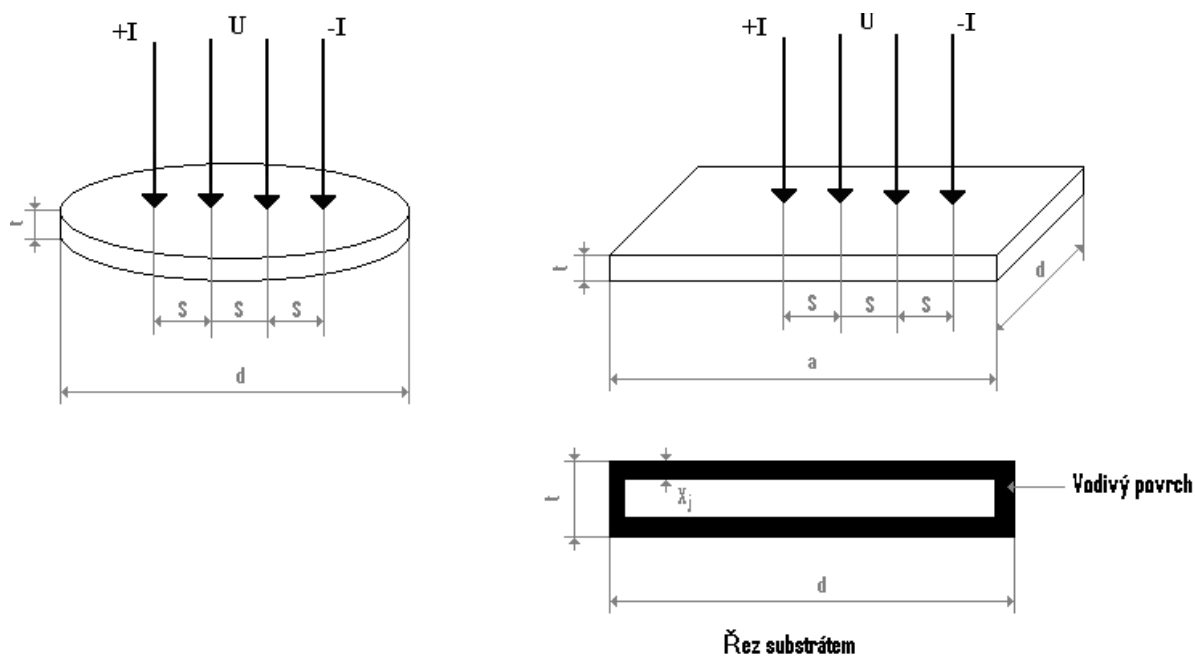
Obr. 8: Blokové schéma MW-PCD podle [10]

3.3 Čtyřbodová metoda měření měrného odporu

Aby byl seznam kompletní, je zde uvedena i standardní čtyřbodová metoda na měření rezistivity (měrného odporu) a vrstvého odporu. Na obrázku 9 je znázorněn princip čtyřbodové metody měření. Krajními elektrodami prochází stejnosměrný proud a na vnitřních elektrodách se měří napětí, které vyvolal procházející proud. Výsledná rezistivita má tvar:

$$\rho = \frac{U}{I} \times KF$$

Kde U je napětí na elektrodách, I procházející proud a KF je korekční faktor. KF se určuje podle vzdálenosti elektrod a rozměrových vlastností vzorku.



Obr. 9: Princip čtyřbodového měření podle [7]

Podle [7] pokud platí, že $X_j < t/2$, pak je platná tabulka 2, která udává hodnoty koeficientu KF. Jsou i další korekční faktory, například teploty a podobně, ale jelikož se měří za standardních podmínek, není třeba o těchto uvažovat.

Tab. 2: Velikost KP pro různé rozměry podle [7]

$\frac{d+t}{s}$	KRUH	$\frac{a+t}{d+t} = 1$	$\frac{a+t}{d+t} = 2$	$\frac{a+t}{d+t} = 3$	$\frac{a+t}{d+t} \geq 4$
1,00	Závisí na poloze sondy na povrchu			1,9976	1,9497
1,25				2,3741	2,3550
1,50			2,9575	2,7113	2,7010
1,75			3,1596	2,0053	2,9887
2,00			3,3381	3,2295	3,2248
2,50				3,6408	3,5778
3,00	4,5324	4,9124	3,8543	3,8127	3,8109
4,00		4,6477	4,1118	4,0899	4,0888
5,00		4,5790	4,2504	4,2362	4,2356
7,50		4,5415	4,4008	4,3946	4,3943
10,00		4,5353	4,4571	4,4536	4,4535
15,00		4,5329	4,4985	4,4969	4,4969
20,00		4,5326	4,5132	4,5124	4,5124
40,00		4,5325	4,5275	4,5273	4,5273
nekonečno		4,5324	4,5324	4,5324	4,5324

4 Experimentální část

V této části se již budu zabývat samotnými experimenty na zvýšení doby života nosičů s použitím pece RTA na křemíkových substrátech. K měření těchto substrátů budou využity výše zmíněné měřicí přístroje.

4.1 Experiment 1 – závislost doby života minoritních nosičů na maximální teplotě žíhání

Pec RTA se ukázala jako vhodná na zvýšení doby života minoritních nosičů podle výsledků z [3], ovšem pouze u jednoho druhu polovodičového materiálu. Jednalo se o materiál, který obsahoval tzv. swirls (patrné jako kruhové až spirálové obrazce na snímku z MW-PCD). Dále bylo pomocí faktorové analýzy zjištěno, že vhodnější pro žíhání substrátů je nižší teplota než 1050°C. Z výsledků také vyplynulo, že vliv parametrů doby maximální teploty, rychlosti růstu a klesání teploty je nepodstatný oproti vlivu maximální teploty. Vystala otázka, zda snižování teploty až na možné minimum pece RTA povede ke stálému růstu doby života minoritních nosičů nebo zdali existuje bod (například teplota 800°C), který po překročení vede k negativnímu snižování doby života minoritních nosičů. Experiment 1 byl navržen, aby na tuto otázku odpověděl.

4.1.1 Výběr materiálu pro vysokoteplotní žíhání

Bylo vybráno 21 substrátů. Jejich vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3. Tyto substráty jsou dodávány přímo od výrobce, nebyl na nich prováděn žádný proces a samozřejmě obsahují swirls.

Tab. 3: Vlastnosti substrátů vybraných na experiment

Typ	Cz-Si, monokrystal; p-typ
Rozměry	101,5 – 101,6 mm; úhlopříčka: 133,7 mm, tloušťka: 221-260 μm
Rezistivita	11-22 Ωcm
Množství	21 ks

Následující odstavec popisuje, jak byly před samotným procesem žíhání na peci RTA substráty ošetřeny. Tento proces je běžně používán ve společnosti Solartec s.r.o a ukázal se jako nejvhodnější pro přípravu křemíkových desek před vysokoteplotními procesními kroky.

Jako první proběhl proces leptání v 60 % KOH při teplotě 95°C po dobu 6 minut s odběrem 23 μm. Tento proces sloužil pro odstranění nečistot a především poškozeného povrchu po řezání ingotu na jednotlivé desky. Následovalo leptání v kyselině fluorovodíkové po dobu 10 sekund (pro odstranění nativního oxidu) a opláchnutí demineralizovanou vodou. Následovala pasivace povrchu pomocí chinhydronu v etanolu (pasivace povrchu nutná pro správné měření). Pomocí metody MW-PCD byla zjištěna objemová doba života minoritních nosičů. Po měření následovalo smytí nečistot a kovů z povrchu substrátu. Mytí proběhlo sekvenčně-leptacím procesem s příslušnými proplachy v DEMI vodě, v kyselině HF a v HCl roztoku.

4.1.2 Návrh teplotních profilů

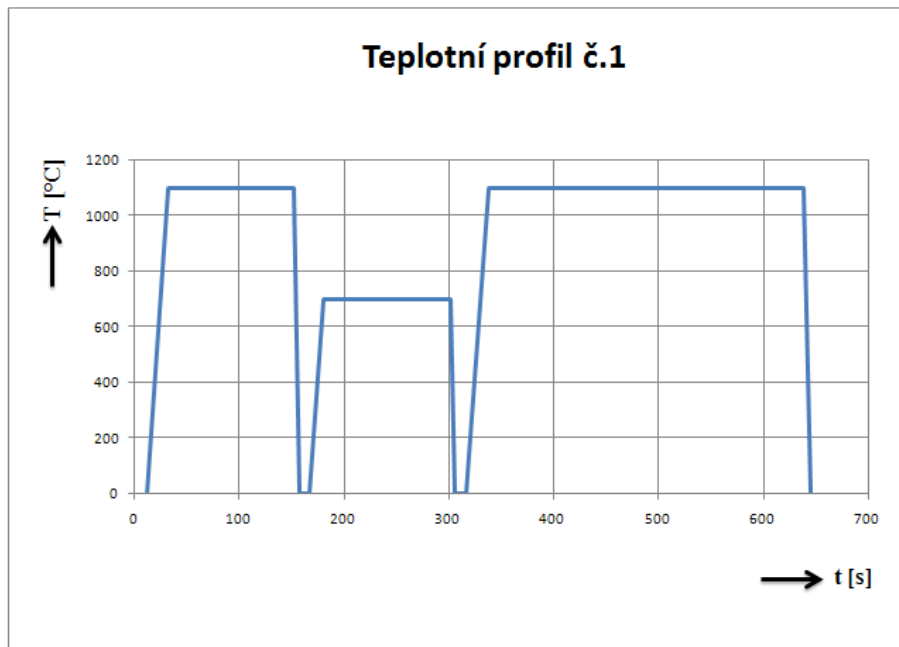
U teplotních profilů pro pece RTA se navrhuje především tři základní parametry. Jsou to maximální teplota (T_{\max}), gradient růstu a klesání teploty (Ramp up and down) a doba maximální teploty (Time plateau). Jejich vliv byl vyšetřován při snaze zachovat všechny sekundární parametry (např. průtok dusíku) na stejné hodnotě při experimentech. Abych především zjistil vliv parametru maximální teploty, vytvořil jsem sedm teplotních profilů. Ty byly odvozeny z literatury a z faktorové analýzy v [3] a částečně upraveny pro možnosti pece SHS 1000. Jako inertní atmosféru jsem použil dusík.

Teplotní profil č. 1- tabulka 4 ukazuje jednotlivé faktory nastavené na peci RTA. Obrázek 10 daný teplotní profil vykresluje. Ovšem jedná se pouze o nastavený teplotní profil, ne skutečný, protože není v možnostech pece, aby byl sestup teploty tak rychlý, především pod teplotu 500°C. Daný teplotní profil byl navrhnout podle literatury [5], zde je uveden jako test Třístupňového žíhání desek. Tento profil je doporučen použit v kyslíkové atmosféře u běžných pecí v intervalu hodin. Ovšem z technických důvodů jsem použil dusík a kratší dobu vhodnou při technologii RTA. První část profilu slouží k vytvoření denudované zóny (bez kyslíkových precipitátů)

u povrchu desky a velké hustoty precipitátů uvnitř. Dalšími kroky by měly vést k nukleaci a precipitaci.

Tab. 4: Rozpis nastavených faktorů pro teplotního profil č.1

Část teplotního profilu	T_{\max} [°C]	Ramp up and down [°C/s]	Time plateau [min.]
Část 1	1100	50/108	2
Část 2	700	50/98	2
Část 3	1100	50/108	5



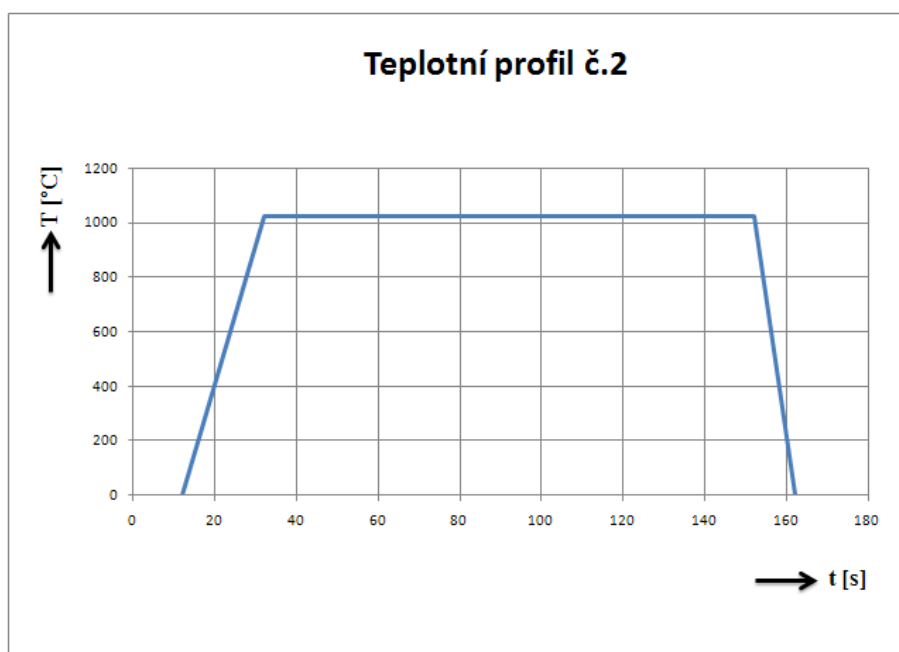
Obr. 10: Teplotní profil č. 1

Teplotní profil č. 2, č. 3 a č. 4 - tabulka 5 znázorňuje jednotlivé parametry nastavené na peci. Obrázky 11, 12 a 13 vykreslují dané teplotní profily. Teplotní profil č. 2 byl navržen na zamrznutí vakancí vazbou s kyslíkem. Tento teplotní profil se běžně používá s atmosférou argonu. Teplotní profil č. 3 stanoví teplotu a čas nejvhodnější pro stabilní dobu života

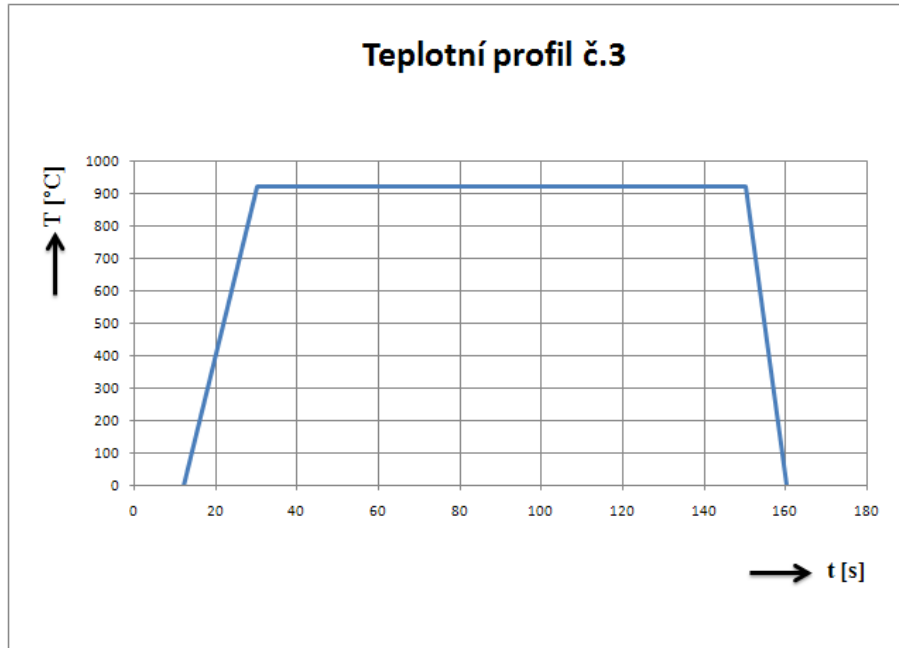
minoritních nosičů při použití pece RTA, podle [9]. V teplotním profilu č. 4 je nastavená teplota, s jejíž pomocí se dosáhlo značného zlepšení doby života minoritních nosičů také při použití pece RTA, podle [9].

Tab. 5: Rozpis nastavených faktorů pro teplotní profily

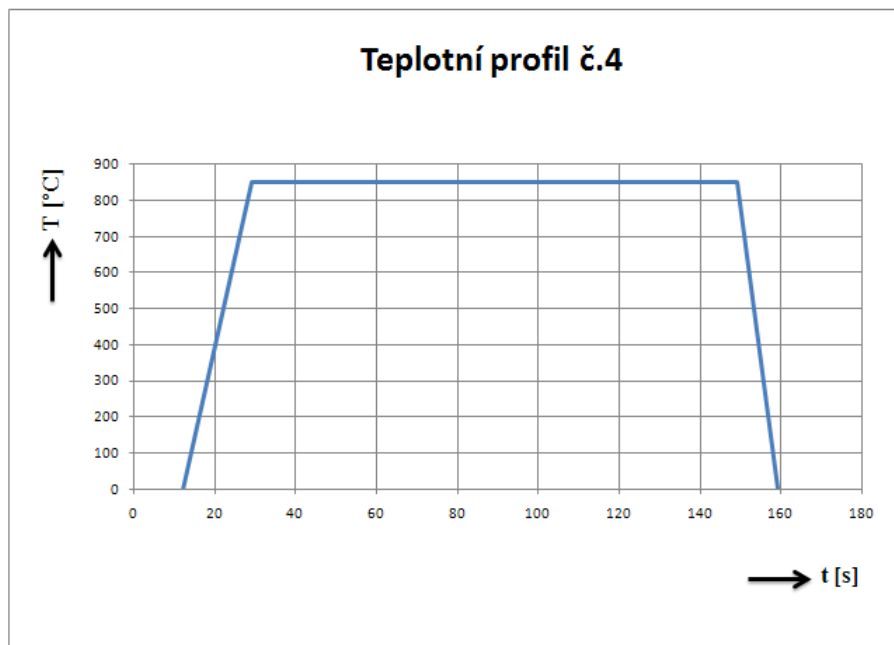
	T_{max} [°C]	Ramp up and down [°C/s]	Time plateau [min.]
Teplotní profil č. 2	1020	50/100	2
Teplotní profil č. 3	920	50/90	2
Teplotní profil č. 4	850	50/82	2



Obr. 11: Teplotní profil č. 2



Obr. 12: Teplotní profil č. 3

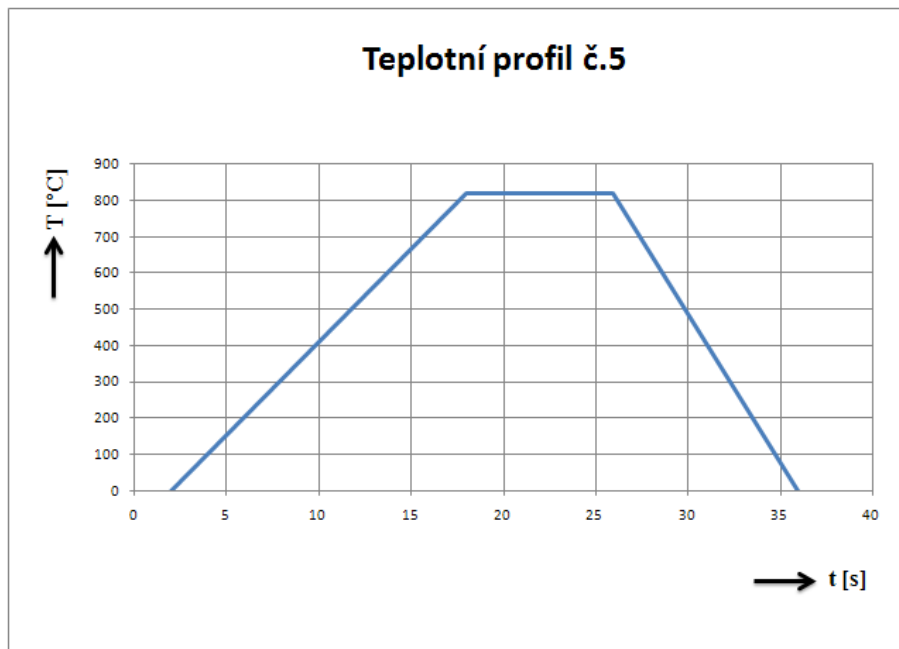


Obr. 13: Teplotní profil č. 4

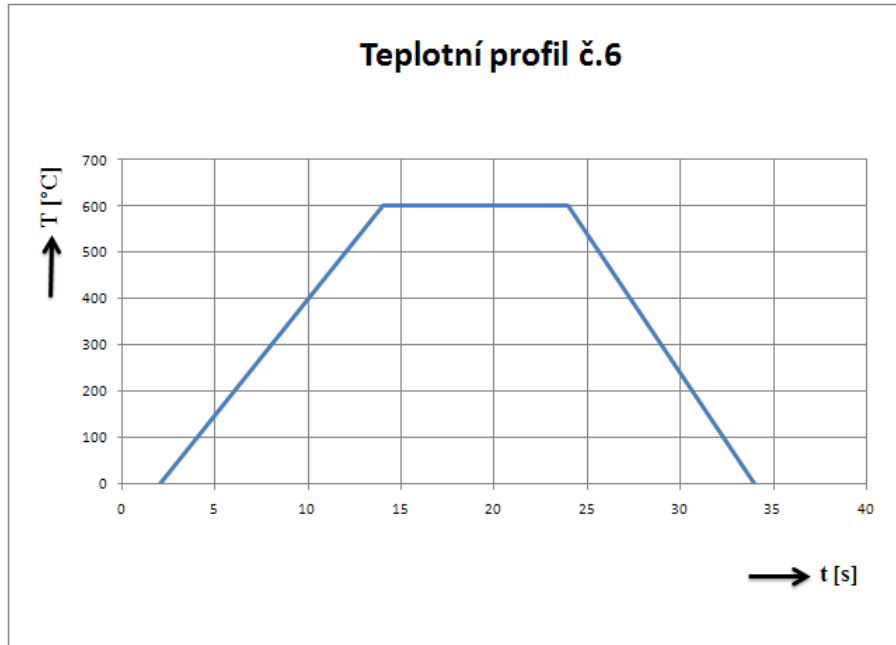
Teplotní profil č. 5, č. 6 a č. 7 - tabulka 6 znázorňuje jednotlivé parametry nastavené na peci pro dané teplotní profily. Na obrázcích 14, 15 a 16 jsou vykreslené dané teplotní profily. Teplota u teplotního profilu č. 5 je nejvhodnější pro odstranění světlem indukovaných center při použití technologie RTA, podle [9]. Teplota u teplotního profilu č. 6 je vhodná na odstranění termodonorů. Pro odstranění boron-kyslíkových párů vytvořených světelnou indukací se běžně používá teplotní ohřev 200°C po dobu 10 minut, jak uvádí [1]. Pro technologii RTA jsem zvolit teplotu 310°C (na peci SHS 1000 nejnižší možná dosažitelná teplota je 305°C) a dobu 10 sekund.

Tab. 6: Rozpis nastavených faktorů pro teplotní profily

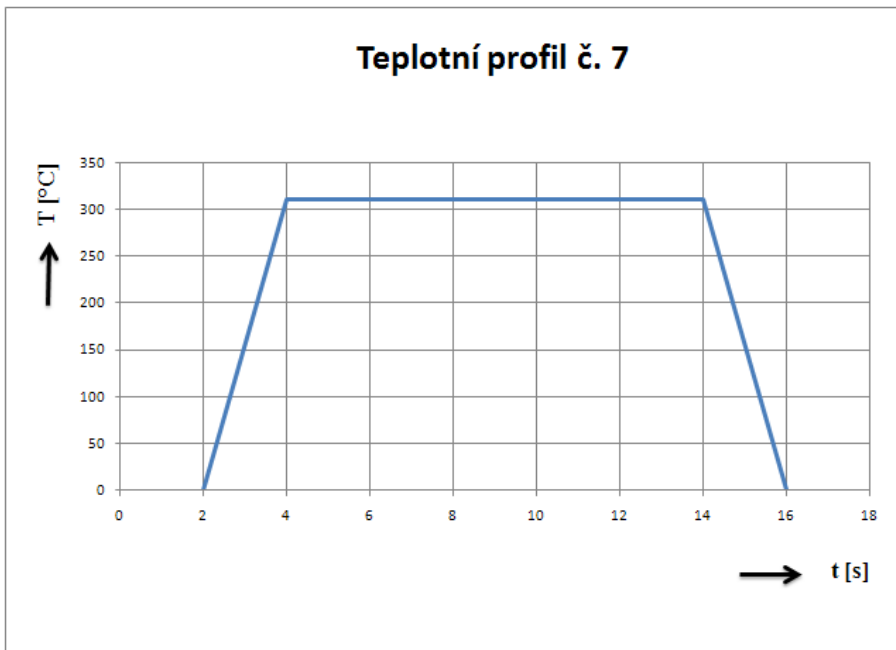
	T_{\max} [°C]	Ramp nahoru / dolů [°C/s]	Time plateau [sec.]
Teplotní profil č. 5	820	50/80	8
Teplotní profil č. 6	600	50/58	10
Teplotní profil č. 7	310	50/30	10



Obr. 14: Teplotní profil č. 5



Obr. 15: Teplotní profil č. 6



Obr. 16: Teplotní profil č. 7

4.1.3 Průběh experimentu 1

Celá experimentální část byla realizována na peci RTA v čistých prostorách společnosti Solartec s.r.o v Rožnově pod Radhoštěm. Její typové označení je SHS 1000 (Super Heat System). Je to pec, která umožňuje vložit pouze jeden substrát, což určuje její experimentální charakter. Měření teploty se provádí pomocí pyrometru, který je v optickém kontaktu přímo s vloženým substrátem.

Postup samotného experimentu:

1. Vstupní kontrola – měření měrného odporu.
2. Odleptání povrchu substrátů (odstranění pohmožděného povrchu) a jejich mytí.
3. Měření doby života minoritních nosičů náboje na substrátech, pomocí metody MW-PCD.
4. Mytí substrátu v KOH na žíhání v peci RTA v čistých prostorách.
5. Žíhání substrátu v peci SHS 1000 při různých teplotních profilech.
6. Měření doby života minoritních nosičů náboje na substrátech metodou MW-PCD.

4.1.4 Výsledky po experimentu

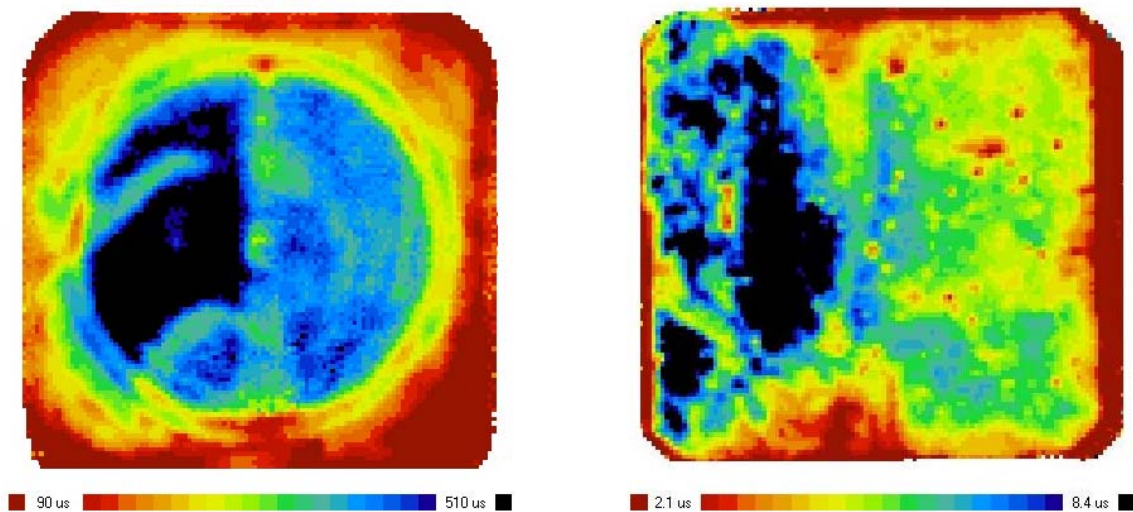
V této kapitole popisují výsledky dosažené po jednotlivých teplotních profilech. Způsob numerického vyhodnocení je proveden na základě zjišťování relativních změn vztažených k počátečním hodnotám.

A, Vizuelní vyhodnocení experimentu

Na obrázku 17 až 23 jsou znázorněny vybrané křemíkové desky před a po žíhání pro jednotlivé teplotní profily. Obrázky jsou výstupem měřící metody MW-PCD. Znázorňují dobu života minoritních nosičů v každém bodě desky. Barevná škála pod obrázkem desky určuje velikost doby života minoritních nosičů.

U teplotních profilů nad 600°C je patrné, že již dříve zmiňované swirls jsou po teplotním procesu částečně odstraněny. Z obrázků je také vidět, že při teplotách nad 920°C se objevuje větší počet nečistot, což je spojeno i s dobou žíhání, která je výrazně delší než u teplotních profilů s nižší teplotou. Tedy nečistoty z komůrky pece měly více času na prodifúndování do materiálu.

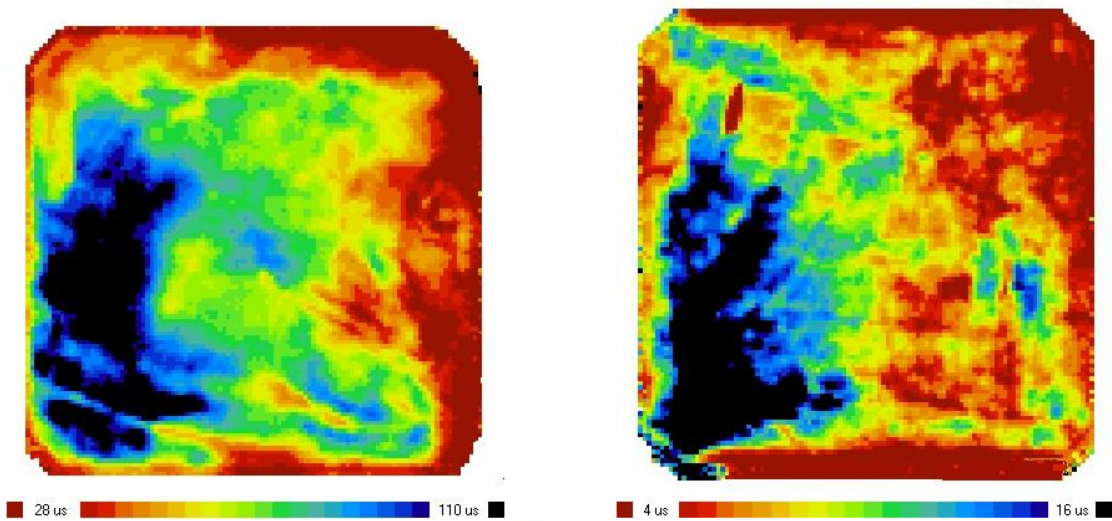
Teplotní profil č. 1 (T=1100°C 2 min., T=700°C 2 min, T=1100°C 5 min.)



Obr. 17: Substrát č. 3 před žíháním v N₂ a po žíhání v N₂

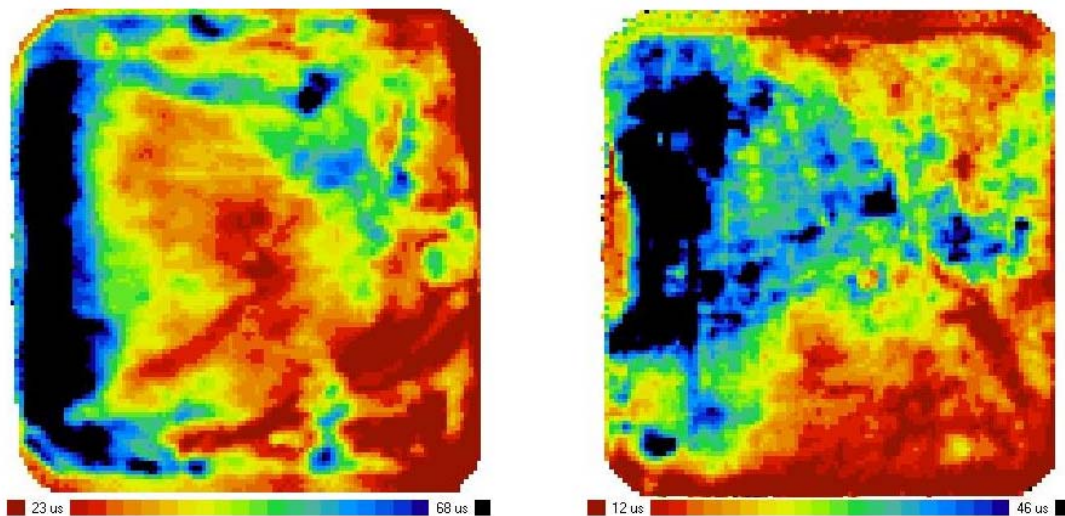
Obrázek 17 ilustruje úplný rozpad swirls po žíhání, ovšem doba života minoritních nosičů rapidně klesla. I přes tento pokles jsou patrné charakteristické obrazce pro tuto desku. Například fragment s vyšší dobou života minoritních nosičů na levé straně desky. Značné snížení doby života minoritních nosičů po žíhání při vysokých teplotách je patrné i u obrázku 18. Swirls na substrátu před žíhání nejsou patrné na první pohled, ale po hlubším prozkoumání je možné vidět jejich fragmenty.

Teplotní profil č. 2 ($T=1020^{\circ}\text{C}$ 2 min.)



Obr. 18: Substrát č. 4 před žiháním v N_2 a po žihání v N_2

Teplotní profil č. 3 ($T=920^{\circ}\text{C}$ 2 min.)

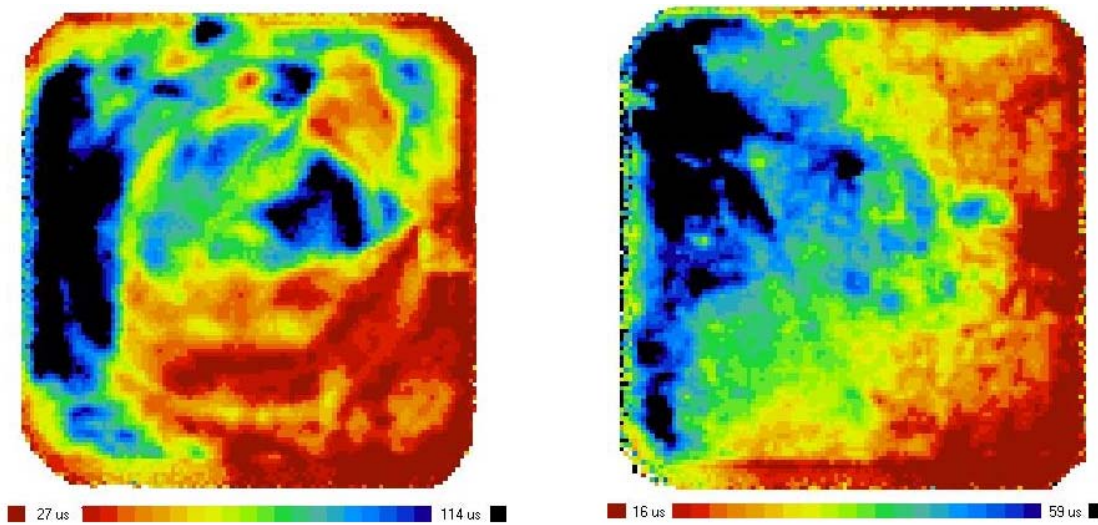


Obr. 19: Substrát č. 7 před žiháním v N_2 a po žihání v N_2

I obrázek 19 znázorňuje značnou nehomogenitu hodnoty doby života minoritních nosičů před žiháním i po něm. Jako na předchozích obrázcích, tak i na tomto je nehomogenita značně

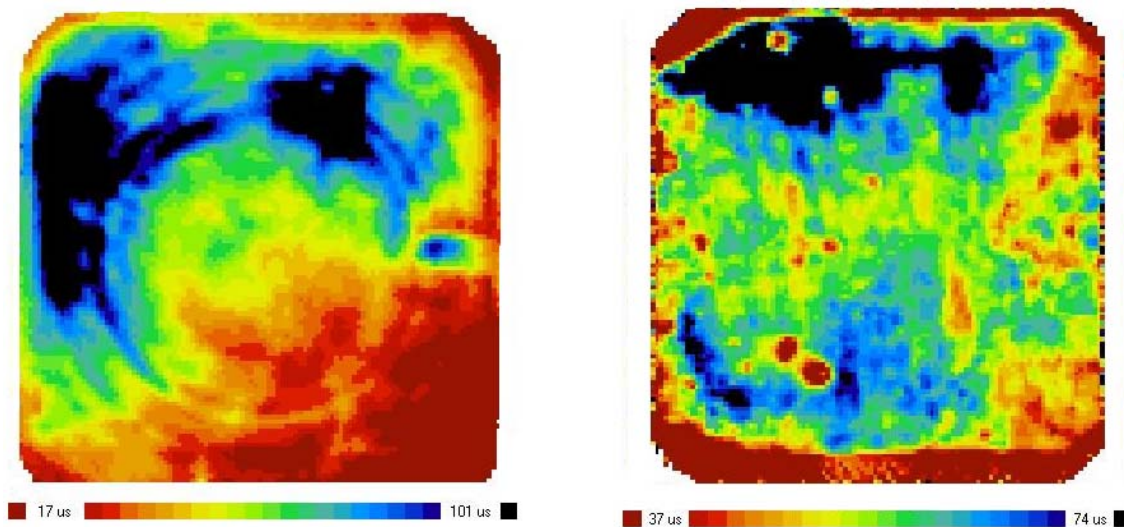
vyšší po žihání. Z obrázků 20 a 21 je patrné to, co vyplývalo z faktorové analýzy v [3], že čas žihání není příliš významným faktorem oproti maximální teplotě žihání.

Teplotní profil č. 4 ($T=850^{\circ}\text{C}$ 2 min.)



Obr. 20: Substrát č. 11 před žiháním v N_2 a po žihání v N_2

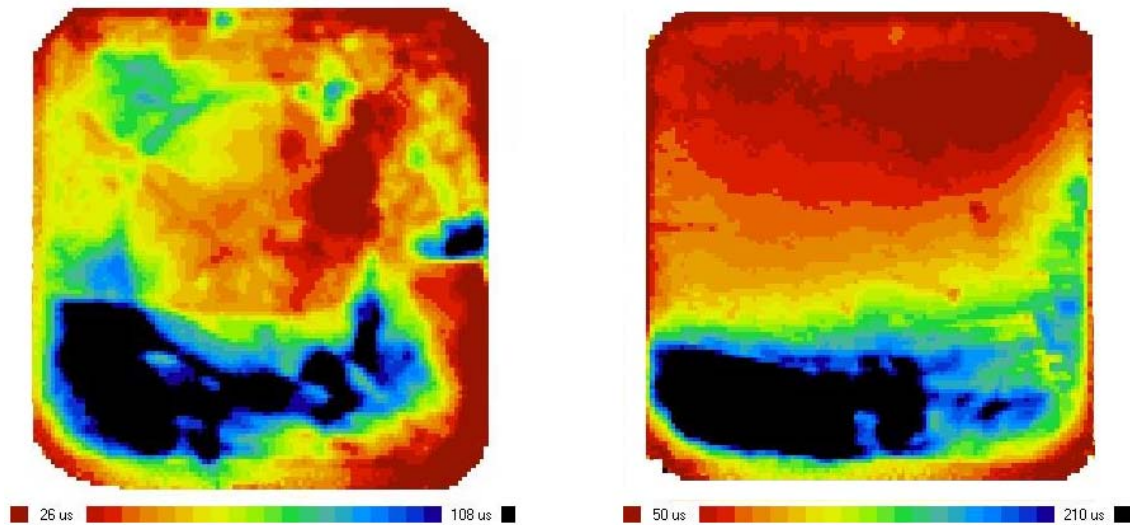
Teplotní profil č. 5 ($T=820^{\circ}\text{C}$ 8 sec.)



Obr. 21: Substrát č. 14 před žiháním v N_2 a po žihání v N_2

Ilustrace z obrázku 21 ukazuje, že doba života minoritních nosičů při kratším žíhání i při vysoké teplotě významně klesne a její rozložení se snaží homogenizovat. Zajímavým fenoménem je, že na okraji žíhaných desek se objevuje značně snížená doba života minoritních nosičů oproti středům těchto desek, což je patrné i z obrázků. Nelze to vysvětlit například tepelným pnutím, jako tomu bývá u běžných pecí. A to z důvodu, že deska leží a halogenové lampy na ní působí v celém povrchu.

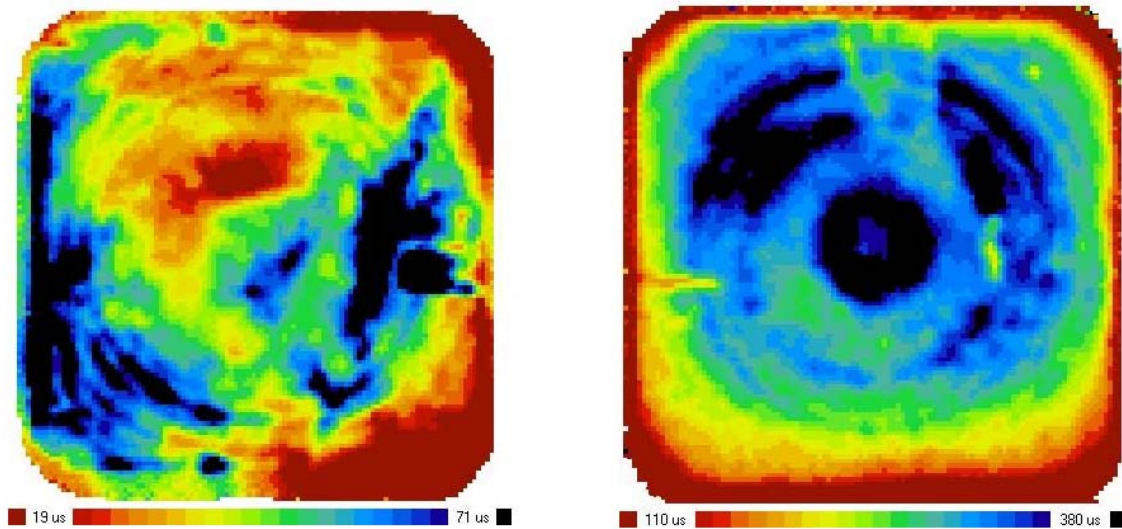
Teplotní profil č. 6 ($T=600^{\circ}\text{C}$ 10 sec.)



Obr. 22: Substrát č. 16 před žíháním v N_2 a po žíhání v N_2

Na obrázku 22 je vidět, že nižší teplota je daleko vhodnější pro zvýšení doby života minoritních nosičů při žíhání křemíkových substrátů obsahujících swirls. Konečně obrázek 23 znázorňuje nejúspěšnější teplotní profil. Deska po žíhání má významně vyšší dobu života minoritních nosičů a rozložení generačně rekombinačních center je homogennější. S tím, že u okraje desky je doba života minoritních nosičů nejmenší.

Teplotní profil č. 7 ($T=310^{\circ}\text{C}$ 10 sec.)



Obr. 23: Substrát č. 20 před žiháním v N_2 a po žihání v N_2

B, Numerické vyhodnocení experimentu

Tabulka 7 až 13 uvádí celkové srovnání výsledků před a po žihání pro jednotlivé teplotní profily. Hodnoty před šipkou značí počáteční hodnoty doby života $\tau_{\text{poč}}$ a hodnoty za šipkou po žihání τ_{RTA} . Přičemž jsem počáteční hodnotu uvažoval jako 100 % a hodnota po žihání buď to klesla z této hodnoty či stoupla.

Tab. 7: Vlastnosti substrátu během žihání pro profil č. 1 ($T=1100^{\circ}\text{C}$ 2 min., $T=700^{\circ}\text{C}$ 2 min., $T=1100^{\circ}\text{C}$ 5 min.)

Číslo vzorku	$\tau_{\text{poč}} \rightarrow \tau_{\text{RTA}}$ [μs]	Procentuální vyjádření změny doby života minoritních nosičů [%]
1	30,99 \rightarrow 5,99	100 \rightarrow 19,3
2	56,93 \rightarrow 5,61	100 \rightarrow 9,8
3	295,64 \rightarrow 5,30	100 \rightarrow 1,7

Tab. 8: Vlastnosti substrátu během procesu žihání pro profil č. 2 (T=1020°C 2 min.)

Číslo vzorku	$\tau_{poč} \rightarrow \tau_{RTA}$ [μs]	Procentuální vyjádření změny doby života minoritních nosičů [%]
4	65,92→9,26	100→14,0
5	42,89→24,19	100→56,5
6	52,85→20,22	100→38,3

Tab. 9: Vlastnosti substrátu během procesu žihání pro profil č. 3 (T=920°C 2 min.)

Číslo vzorku	$\tau_{poč} \rightarrow \tau_{RTA}$ [μs]	Procentuální vyjádření změny doby života minoritních nosičů [%]
7	42,26→28,09	100→66,5
8	62,67→34,18	100→54,5
9	34,86→28,74	100→82,5

Tab. 10: Vlastnosti substrátu během procesu žihání pro profil č. 4 (T=850°C 2 min.)

Číslo vzorku	$\tau_{poč} \rightarrow \tau_{RTA}$ [μs]	Procentuální vyjádření změny doby života minoritních nosičů [%]
10	57,60→37,03	100→64,3
11	65,43→37,19	100→56,8
12	33,62→37,85	100→112,6

Tab. 11: Vlastnosti substrátu během procesu žihání pro profil č. 5 (T=820°C 8 sec.)

Číslo vzorku	$\tau_{poč} \rightarrow \tau_{RTA}$ [μs]	Procentuální vyjádření změny doby života minoritních nosičů [%]
13	49,43→30,57	100→61,8
14	55,89→56,68	100→101,4
15	40,98→44,14	100→107,7

Tab. 12: Vlastnosti substrátu během procesu žihání pro profil č. 6 (T=600°C 10 sec.)

Číslo vzorku	$\tau_{\text{poč}} \rightarrow \tau_{\text{RTA}}$ [μs]	Procentuální vyjádření změny doby života minoritních nosičů [%]
16	58,66→109,03	100→185,9
17	29,90→173,37	100→579,6
18	42,96→113,23	100→263,6

Tab. 13: Vlastnosti substrátu během procesu žihání pro profil č. 7 (T=310°C 10 sec.)

Číslo vzorku	$\tau_{\text{poč}} \rightarrow \tau_{\text{RTA}}$ [μs]	Procentuální vyjádření změny doby života minoritních nosičů [%]
19	29,36→284,98	100→970,6
20	44,57→269,00	100→603,5
21	37,88→288,79	100→762,4

4.1.5 Statistické vyhodnocení jednotlivých teplotních profilů

Pro každý teplotní profil byly odzkoušeny 3 substráty a z jejich výsledků bylo stanoveno, jak byly jednotlivé teplotní procesy úspěšné. A to stanovují veličinou procentuální úspěšnost teplotního profilu $\Delta\tau_{\text{op}}$. Než dojde k výpočtu této veličiny, musím stanovit procentuální změnu doby života minoritních nosičů po žihání $\Delta\tau_{\text{op}}$ pro každou desku v procesu - tabulka 14. Určíme rozdíl mezi τ_{RTA} a $\tau_{\text{poč}}$. Tento rozdíl následně změníme na procentuální číslo. A to tak, že 100% je právě $\tau_{\text{poč}}$. Pak vypočtená hodnota $\Delta\tau_{\text{op}}$, je buď záporná a ukazuje pokles doby života minoritních nosičů po žihání nebo kladná stanovuje její zvýšení.

Tab. 14: Procentuální změna doby života minoritních nosičů vzorků po žíhání

Číslo vzorku	$\Delta\tau\%$ [%]
1	- 80,7
2	- 90,2
3	- 98,3
4	- 86,0
5	- 43,5
6	- 61,7
7	- 33,5
8	- 45,5
9	- 17,5
10	- 35,7
11	- 43,2
12	12,6
13	- 38,2
14	1,4
15	7,7
16	85,9
17	479,6
18	163,6
19	870,6
20	503,5
21	662,4

Ukázka výpočtu pro první řádek v tabulce 14 :

$$\Delta\tau_{\%1} = (\tau_{RTA1} - \tau_{poč1}) / (\tau_{poč1}/100) = (5,99 - 30,99) / (30,99/100) = \underline{-80,7 \%}$$

Kde $\Delta\tau_{\%1}$ je procentuální změna doby života minoritních nosičů po žíhání pro vzorek 1, τ_{RTA1} je doba života minoritních nosičů vzorku 1 po žíhání na RTA a $\tau_{poč1}$ je počáteční doba života minoritních nosičů vzorku 1. Stejný výpočet následuje i pro ostatní vzorky.

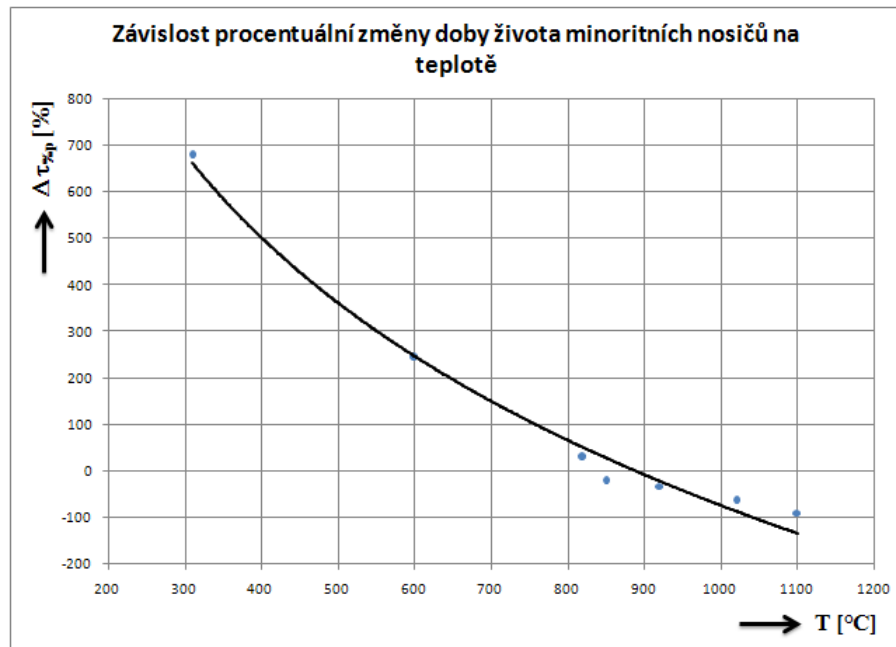
Tab. 15: Tabulka úspěšnosti jednotlivých teplotních profilů

Teplotní profil	1	2	3	4	5	6	7
$\Delta\tau_{\%p}$ [%]	- 89,7	- 63,7	- 32,1	- 22,1	29,1	243	678,8

Výpočet prvního sloupce v tabulce 15:

$$\Delta\tau_{\%p} = (\Delta\tau_{\%1} + \Delta\tau_{\%2} + \Delta\tau_{\%3})/3 = (-80,7 + (-90,2) + (-98,3))/3 = \underline{-89,7 \%}$$

Z toho plyne, že zhoršení doby života minoritních nosičů po žíhání v tomto profilu bylo průměrně o 89,7 %. Tento postup výpočtu je použit i dále pro ostatní teplotní profily. Z vypočtených výsledků je možné sestavit grafickou závislost procentuální změny doby života minoritních nosičů na teplotě, obrázek 24.



Obr. 24: Závislost zisku doby života minoritních nosičů na teplotě procesu

4.2 Experiment 2 - Žíhání křemíkových substrátů s různou dobou života minoritních nosičů

V experimentu 1 se podařilo prokázat, že dobu života minoritních nosičů lze značně zvýšit žíháním na RTA při teplotě 310°C. Tento jev zvýšení doby života minoritních nosičů náboje byl pozorován u desek s počáteční objemovou dobou života minoritních nosičů náboje od 30 μs až 45 μs. Vystává otázka, zda jsem schopni zvyšovat tento podstatný parametr i při nižších či naopak vyšších počátečních hodnotách doby života minoritních nosičů náboje.

4.2.1 Realizace experimentu 2

Bylo vybráno 7 křemíkových substrátů s nízkou dobou života minoritních nosičů (skupina 1) a naopak 25 substrátů s vysokou dobou života minoritních nosičů (skupina 2). Obě skupiny byly z p-typového monokrystalického křemíku získaného Czochralského metodou a samozřejmě obsahovaly swirls.

Samotný experiment probíhal stejným postupem, jako je popsáno v kapitole 4.1.3, s tím rozdílem, že byly použity křemíkové desky s různou dobou života minoritních nosičů náboje. Žihání proběhlo v dusíku při 310°C po dobu 10 sekund. Jedná se o teplotní profil, jenž se ukázal jako nejvhodnější při žihání metodou RTA.

4.3.2 Statistické vyhodnocení experimentu

Tabulka 16 a 17 nám popisuje naměřené doby života minoritních nosičů před a po žihání na RTA. Přičemž Procentuální vyjádření změny efektivní doby života je stanovena, jak bylo popsáno v předešlém experimentu.

A) Křemíkové desky s nízkou dobou života minoritních nosičů

Tab. 16: Vlastnosti desek skupiny 1 během procesu žihání (T=310°C, 10 sekund)

Číslo vzorku v zásobníku	$\tau_{\text{poč}} \rightarrow \tau_{\text{RTA}}$ [μs]	Procentuální vyjádření změny doby života minoritních nosičů [%]
1	3,2→4,4	100→136,4
2	2,5→1,7	100→68,0
3	2,8→0,2	100→7,1
4	0,1→0,5	100→500,6
5	9,6→57,0	100→593,6
6	0,6→0,6	100→0,0
7	1,4→1,6	100→114,3

Procentuálně výraznějšího zlepšení se dosáhlo u vzorku 4 a 5. Vzorek 4 měl dobu života minoritních nosičů 0,1 μs a po žihání 0,5. Toto zlepšení je procentuálně výrazné, ovšem

technologicky už netoliko. Nemluvě o chybě měření, která je výraznější u menších hodnot. Vzorek 5 vypadá jako by do skupiny nepatřil, toto tvrzení odzkoušíme statistickým testem na extrémní odchylky – Grubsův test.

Grubsův test

Dobu života minoritních nosičů náboje beru pouze jako statistické číslo. Vezmeme si tedy hodnoty vzorků pro skupinu 1: 3,2; 2,5; 2,8; 0,1; 9,6; 0,6; 1,4. Testujeme, zda je hodnota 9,6 extrémní odchylka a jako taková do souboru nepatří. Určíme střední hodnotu \bar{x} a směrodatnou odchylku s . Následně vypočteme koeficient T_1 a porovnáme ho s tabulkovou hodnotou $T_{KR0,05}(7)$.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{7} \cdot (3,2 + 2,5 + 2,8 + 0,1 + 9,6 + 0,6 + 1,4) = \underline{2,89}$$

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \\ &= \sqrt{\frac{1}{7} \cdot (3,2 - 2,89)^2 \cdot (2,5 - 2,89)^2 \cdot (2,8 - 2,89)^2 \cdot (0,1 - 2,89)^2 \cdot (9,6 - 2,89)^2 \cdot (0,6 - 2,89)^2 \cdot (1,4 - 2,89)^2} = \\ &= \underline{3,18} \end{aligned}$$

$$T_1 = \frac{x_1 - \bar{x}}{s} = \frac{9,6 - 2,89}{3,18} = \underline{\underline{2,12}}$$

$T_{KR0,05}(7) = 2,093$ kriterium určené z tabulek pro sedm prvků (7 křemíkových desek)

Pokud je naše vypočtená hodnota vyšší než tabulková hodnota $T_1 > T_{KR0,05}(7)$, což je, tak hodnota 9,6 ze statistického hlediska nepatří do souboru. A to na hladině 0,05.

B) Křemíkové desky s vysokou dobou života minoritních nosičů

Tab. 17: Vlastnosti desek skupiny 2 během procesu žihání (T=310°C, 10 sekund)

Číslo vzorku v zásobníku	$\tau_{poč} \rightarrow \tau_{RTA}$ [μ s]	Procentuální vyjádření změny doby života minoritních nosičů [%]
1	136,3→173,1	100→127,0
23	141,6→221,5	100→156,4
19	165,5→220,3	100→133,1
7	214,2→225,5	100→115,3
13	224,3→201,8	100→90,0
2	260,1→289,0	100→111,1
8	299,2→353,1	100→118,0
16	299,7→419,7	100→140,1
24	314,9→471,6	100→149,8
25	341,4→627,3	100→183,7
10	361,7→408,9	100→113,5
14	394,7→475,6	100→120,5
4	415,4→446,9	100→17,6
22	432,7→536,1	100→123,9
20	439,1→518,0	100→118,0
3	481,3→530,4	100→110,2
15	487,6→487,2	100→99,9
3	481,3→530,4	100→110,2
15	487,6→487,2	100→99,9
17	510,4→603,8	100→118,3
12	521,6→482,6	100→92,5
6	532,9→487,7	100→91,6
9	538,9→578,0	100→107,3
5	560,6→531,9	100→94,9
18	602,7→680,6	100→112,9
11	709,3→669,5	100→94,6
21	728,5→821,6	100→112,8

Pro vyhodnocení experimentu použijeme podobný postup jako v experimentu 1. Určíme procentuální změnu doby života minoritních nosičů $\Delta\tau_{\%}$ pro každou desku, tabulka 18.

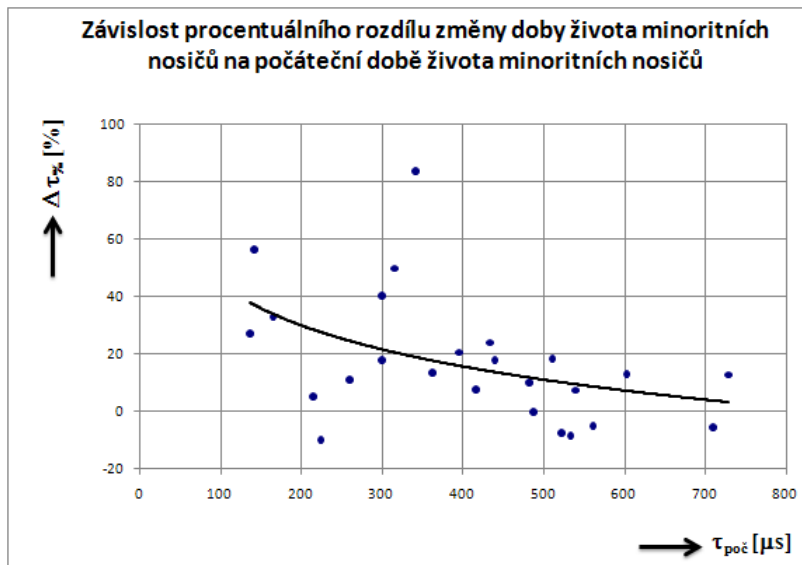
Tab. 18: Procentuální změna doby života minoritních nosičů vzorků po žihání

Číslo vzorku	$\Delta\tau\%$ [%]
1	27,0
2	11,1
3	10,2
4	7,6
5	-5,1
6	-8,4
7	5,3
8	18,0
9	7,3
10	13,5
11	-5,6
12	-7,5
13	-10,0
14	20,5
15	-0,1
16	40,1
17	18,3
18	12,9
19	33,1
20	18,0
21	12,8
22	23,9
23	56,4
24	49,8
25	83,7

Ukázka výpočtu pro první řádek v tabulce 17 :

$$\Delta\tau_{\%1} = (\tau_{RTA1} - \tau_{poč1}) / (\tau_{poč1}/100) = (173,1 - 136,3) / (136,3/100) = \underline{27\%}$$

Na obrázku 25 je již znázorněna závislost počáteční doby života minoritních nosičů křemíkových desek $\tau_{poč}$ před žiháním na peci RTA na následné procentuální změně doby života minoritních nosičů $\Delta\tau\%$. U desek s vyšší dobou života minoritních nosičů procentuální změna osciluje mezi hodnotami 30 % až -10 %, mimo dvou vrcholů, kladného okolo 360 μ s a záporného okolo 230 μ s. Bohužel nelze statisticky ověřit (například Grubsovým testem), zda tyto hodnoty do souboru patří.



Obr. 25 : Grafické znázornění závislosti procentuální změny doby života minoritních nosičů na počáteční době života minoritních nosičů

4.3 Experiment 3 - Žihání oxidu křemíku technologií RTA

Tento experiment měl ověřit či vyvrátit dvě hypotézy. První z těchto hypotéz podle teoretického předpokladu platí, že na rozhraní křemík - oxid křemíku a těsně za tímto rozhraním v oxidu křemíku mohou být vázané náboje. Ty značně snižují dobu života minoritních nosičů a je možné je odstranit žiháním při vysokých teplotách v inertní atmosféře.

Druhá hypotéza je, že žiháním desek v RTA při vysokých teplotách bez swirls značně sníží dobu života minoritních nosičů, podle [3]. Předpokládal jsem, že dochází k difúzi nečistot z okolí do křemíku, a tím i ke zhoršení doby života minoritních nosičů. Pokud ovšem budeme mít ochrannou vrstvu v podobě oxidové vrstvy na substrátu, nemělo by docházet k difúzi nečistot.

Pro žihání byl použit 3” monokrystalický Cz křemík. Jako parametr, s jehož pomocí jsem určil vliv na žíhané desky, byla zvolena doba života minoritních nosičů náboje.

4.3.1 Provedení experimentu 3

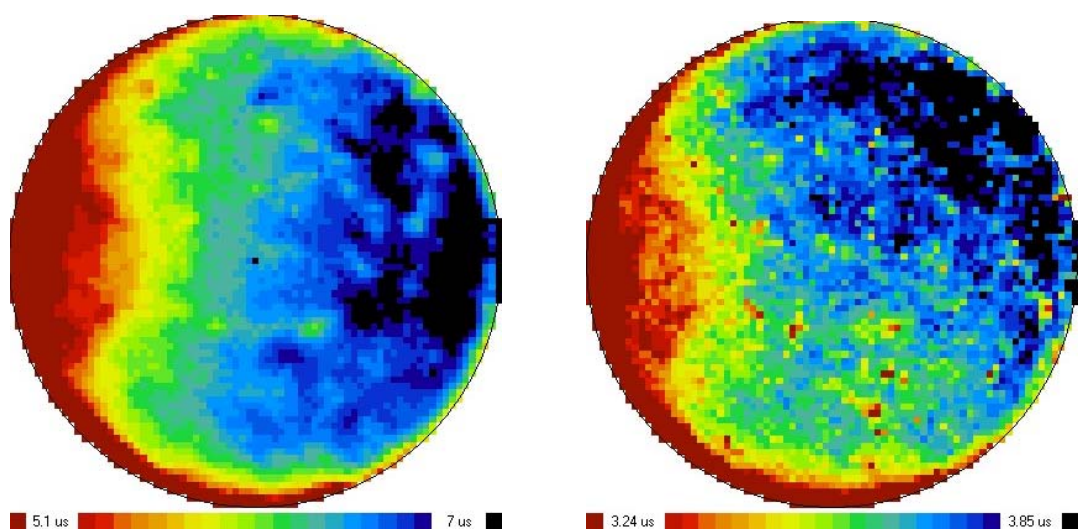
Pro experiment byly vybrány monokrystalické Cz křemíkové substráty bez textury s leštěným povrchem, na jejichž povrchu vyrostl oxid buď procesem depozice (DEP95) při 900°C, tlaku 500 mTorr nebo procesem vlhké oxidace za použití generátoru ultra čisté páry (steamer). Proces vlhké oxidace by měl být čistější a tedy i narostlý oxid by měl dosahovat lepších kvalit. Při technice vlhké oxidace (streamer) byla teplota růstu oxidu v peci 920°C a poté byla snížena na 900°C. Celý proces trval 45 minut.

V experimentu byly použity křemíkové desky, čtyři po depozici a čtyři po procesu vlhké oxidace. Před procesem žihání na RTA byla změřena tloušťka oxidu pomocí elipsometru GAERTNER. Tři vzorky z každé skupiny (DEP95 a steamer) byly vybrány na žihání v peci RTA. Zbývající dva se nežihaly a sloužily pro porovnání se žihanými. Teplota byla zvolena na 1000°C s klesáním a stoupáním 100°C/s a doba maximální teploty byla proměnná (30 sekund, 1 minuta a 3 minuty).

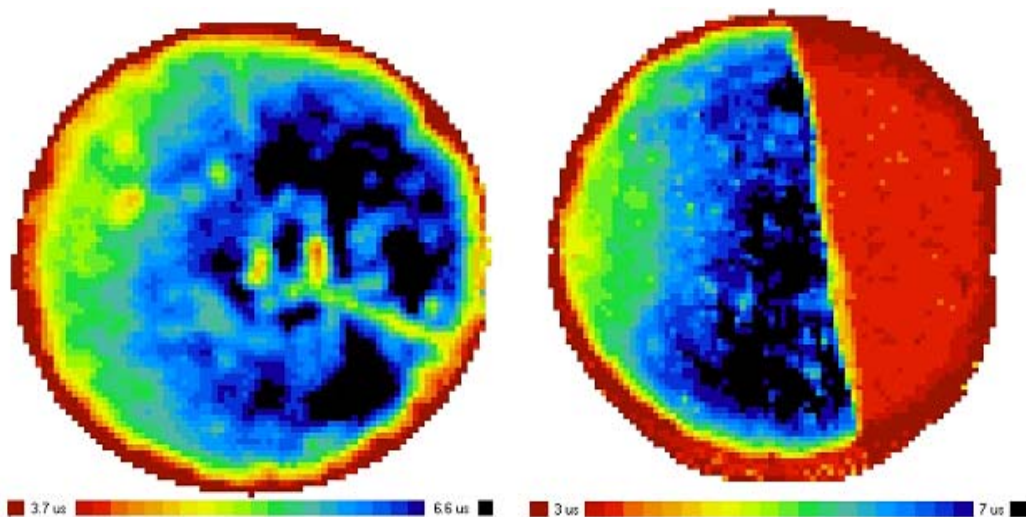
4.3.2 Vyhodnocení

Po žihání se tloušťka u žádného vzorku nezměnila. Po změření tloušťky vzorku jsem změřil dobu života minoritních nosičů pomocí MW-PCD. Dále jsem leptal oxid na polovině substrátu v 50% kyselině fluorovodíkové (HF). Následovalo přeměření doby života minoritních nosičů.

Jak je z obrázku 26 patrné, doba života minoritních nosičů se u skupiny DEP95 mírně zhoršila a byl také pozorován efekt „zrnitosti“. Neboli mapa doby života minoritních nosičů substrátu značně zrnitá. To je dáno čistě měřením na MW-PCD. Přičemž se tento efekt objevuje u map substrátů, které mají malý rozsah doby života minoritních nosičů.



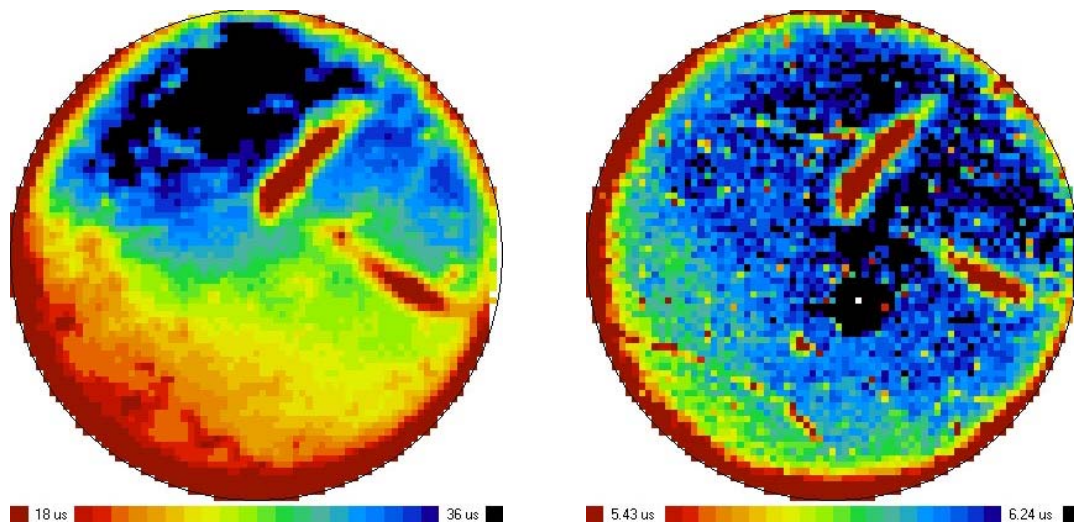
Obr. 26: Skupina DEP95 - substrát po depozici před žiháním a po žihání v RTA peci při 1000°C, rampováním 100°C/s a 3 minutách



Obr. 27: Skupina DEP95 - substrát po depozici nežiháný, celý leptaný a substrát po depozici žiháný v RTA peci při 1000°C, rampováním 100°C/s a 3 minutách, z poloviny leptaný

Na obrázku 27 vlevo je vidět substrát, který nebyl žihán a byl celý leptaný v 50 % HF kyselině. Vpravo je tento substrát žiháný a z poloviny leptaný. Jak je vidět pod vrstvou oxidu se

nijak významně doba života minoritních nosičů nezměnila ani po žíhání. U skupiny realizované technikou steamer byla doba života minoritních nosičů v porovnání se skupinou DEP95 vyšší již před žíháním. A po žíhání výrazně klesla, obrázek 28.



Obr. 28: Skupina stream5 - Substrát po depozici před žíháním a po žíhání v RTA peci při 1000°C, rampováním 100°C/s a 3 minutách

5 Závěr

Cílem této práce bylo ověření možností pece RTA v oblasti žíhání monokrystalických křemíkových desek. Bylo odzkoušeno sedm teplotních profilů. Volba teplotního profilu probíhala podle toho, jaký typ defektů měl být odstraněn, případně podle úspěšnosti jeho použití na jiných typech pecí. Hlavním parametrem byla u těchto teplotních profilů především maximální teplota, určena již v [3] pomocí faktorové analýzy.

V průběhu experimentu se nejméně vhodným pro naše účely ukázal teplotní profil č. 1. Po žíhání při tomto teplotním profilu byly desky značně křehké až lámavé. Lámavost se projevila i u teplotního profilu č. 2 a č. 3, tedy u teplotních profilů s nejvyššími teplotami. Naopak nejúspěšnějším profilem byl profil č. 7. Jedná se o profil s nejnižší teplotou, 310°C po dobu 10 sekund. Průměrná úspěšnost toho profilu byla 678,8 %. Nejlepšího výsledku se dosáhlo u vzorku č. 19, kde došlo ke změně efektivní objemové doby života minoritních nosičů z 29 μs na 285 μs .

Následoval experiment, při němž jsem ověřoval vliv původní doby života minoritních nosičů na efekt zvýšení doby života minoritních nosičů po žíhání při 310°C. Zvýšení doby života u desek s nízkou počáteční dobou života nebylo, tak markantní jako tomu bylo u desek z prvního experimentu. Z toho plyne, že by neměly být žíhány desky s nižší počáteční dobou života jak 5 μs . Naproti tomu u desek s vysokou dobou života došlo, k výraznějšímu zlepšení, průměrně okolo 20%. Ovšem nebyl to zcela stabilní výsledek u všech desek a je evidentní, že zde působí další sekundární jevy. Například tepelná historie při tažení monokrystalu křemíku.

Z experimentu 3 vyplývá, že RTA není vhodná pro žíhání oxidu křemíku při vysokých teplotách. Nepotvrdil se předpoklad o odstranění vázaných nábojů na rozhraní křemíku a jeho oxidu pomocí žíhání v peci RTA u obou typů oxidů. Naopak se potvrdilo, že při žíhání substrátů křemíku bez swirls při vysokých teplotách a pokud také nemají ochrannou vrstvu (např. oxidu, nitridu) dochází k jejich kontaminaci nečistotami z okolí.

Touto prací se otevírá možnost využívat méně kvalitního křemíkového materiálu, tedy s nižší dobou života minoritních nosičů, pro účely fotovoltaiky. Tím, že dojde k jejich žíhání,lepší se doba života minoritních nosičů a je tedy i teoreticky možné dosáhnout lepších elektrických parametrů jako je proud nakrátko a napětí naprázdno.

Do budoucna je plánováno zjištění, zda jsme schopni efekt zlepšení doby života minoritních nosičů dosáhnout jen teplem či IR zářením nebo je nutné obojím, jak je tomu u pece RTA. Také by mělo dojít k zařazení tohoto kroku žíhání (310°C po dobu 10 sekund) do výrobního procesu. A to podle experimentálních výsledků před vysokoteplotní procesy či právě po nich.

6 Použitá literatura

- [1] BOTHE, K., SCHMIDT, J. *Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon*. [cit. 2008-07-07]. Dostupné z WWW: <http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=JAPIAU000099000001013701000001&idtype=cvips&gifs=yes>
- [2] ČECH, P. *Výzkum vlivu krátkodobého vysokoteplotního žíhání křemíkových substrátů ze zvýšeným obsahem intersticiálního kyslíku v dusíkové atmosféře na elektrické vlastnosti substrátu*. Technická zpráva. Rožnov pod Radhoštěm: SOLARTEC s.r.o, 2007. 15 stran.
- [3] FRANTÍK, O. *Optimalizace teplotních procesů při výrobě fotovoltaických článků*. Bakalářská práce. Brno: VUT FEKT, 2008. 38 stran.
- [4] JIRÁK, J., AUTRATA, R., LIEDERMAMM, K., ROZSÍVALOVÁ, Z., SEDLAŘIKOVÁ, M. *Materiály a technická dokumentace, část materiály v elektrotechnice*. Sriptum. Brno. 127 stran.
- [5] KUBĚNA, J. *Strukturní dokonalost monokrystalu Si a tvorba defektů*. Křemík 88. Brno: UJEP Brno. Přírodovědecká fakulta. Katedra fyziky pevné fáze, 1988. 258 stran
- [6] PALMER, W. P., BOTHE, K., SCHMIDT, J. *Kinetics of the electronically stimulated formation of a boron-oxygen complex in crystalline silicon*. [cit. 2008-07-10]. Dostupné z WWW: <http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=PRBMDO000076000003035210000001&idtype=cvips&gifs=yes>
- [7] PLUMMER, R. D., BEADLE, W. E., TSAI, J.C.C. *Quick Reference Manual For Silicon Integrated Circuit Technology*, New York, Chrichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc., 1985. Stránky neuváděny. ISBN 0-471-81588-8
- [8] *User's Manual SHS1000*
- [9] YOUN, J. L. *Rapid Thermal Processing of Silicon Solar Cells - Passivation and Diffusion*. [cit. 2007-10-05]. Dostupné z WWW: http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=969717431&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=969717431.pdf
- [10] *Wafer Scanner WT-2000 User's Manual Volume 2 Electrical Hardware Documentation*. Budapest: SEMILAB Rt. 219 stran.