



PUCRS

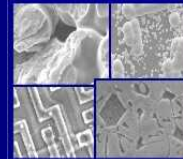
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

## **ANÁLISE DE PROCESSOS DE LIMPEZA E DIFUSÃO NA FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES**

***Gabriel Zottis Filomena***

Licenciado em Física

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**PORTO ALEGRE, MAIO DE 2007.**



PUCRS

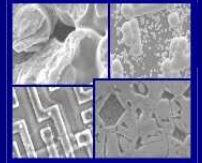
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

## **ANÁLISE DE PROCESSOS DE LIMPEZA E DIFUSÃO NA FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES**

***Gabriel Zottis Filomena***

Licenciado em Física

**Orientador: Prof. Dr. Adriano Moehlecke**

**Co-orientadora: Profa. Dra. Izete Zanesco**

**Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e  
Tecnologia de Materiais – PGETEMA, como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.**

**PORTO ALEGRE, MAIO 2007.**

# **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Adriano Moehlecke

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

---

Profa. Dra. Izete Zanesco

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr. Dario Francisco Guimarães de Azevedo

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

## DEDICATORIA

Nas inúmeras vezes que pensei em largar tudo, em desistir, em fazer algo menos penoso, em ter mais tempo livre, vinha também à minha cabeça a questão de porque estava fazendo de tal forma. Para ser feliz. Ser feliz é um bom motivo pelo qual um ser humano deva questionar-se.

Então, a pergunta que surge é o que me deixa feliz? A novidade me deixa feliz. Poder escolher me deixa feliz. Descobrir, inventar, construir e observar me deixa feliz. E quem faz isso melhor que um estudante? Ninguém. Ninguém tem mais contato com o novo do que o estudante. Quanto mais se estuda mais escolhas surgem, mais descobertas, invenções, idéias e, principalmente, capacidade de observar. Observar com sentido a contemplar. O que é mais do que olhar, do que ver. É observar o que não está à mostra, o que não é óbvio. Erra quem diz que desmistificar as coisas é tirar sua beleza. Erra porque desmistificar é apenas olhar além. É não ter medo do que virá, do que seremos obrigados a assumir, do que teremos que buscar.

O mais fantástico de tudo é que mesmo meu pai não tendo a oportunidade de seguir os estudos, o dizer seu que sempre me vem à memória é: “Estuda. Estuda para ter um futuro”. Hoje entendo o que tu querias dizer: Estuda. Estuda para fazer teu futuro. Para poder escolher, inventar, idealizar, contemplar o mundo e ser o que importa: Feliz.

De fato, dedicar a meus pais este trabalho é mais do que um reconhecimento. É assumir que se vocês não houvessem sido exatamente o que foram, não fizessem exatamente o que fizeram, da forma como fizeram, não teriam me dado a oportunidade de ser quem sou e fazer aquilo que faço.

Não sou a continuação de vocês dois, mas sim uma extensão, um resumo. Não no sentido literal, pois este tem como objetivo destacar as melhores partes de um trabalho, o que de certa forma me alivia, pois um ser humano que se preze não pode ter, apenas, coisas boas.

## **AGRADECIMENTOS**

Pai, mãe e irmão. Vocês são meus maiores motivos. Obrigado.

Minha querida Juliane que além de colega se tornou minha companheira e soube lidar muito bem com minhas loucuras pré-defesa. Te agradeço.

Moussa Ly pelas incontáveis vezes que reclamamos, brigamos e discutimos, apenas os dois e a sós, sobre as coisas que não deveriam haver, mas hão. Quero deixar registrado que não me tornei amigo teu antes porque não compreendia o que tu querias falar... vai ter sotaque assim...

Silvio, Marcia, Tiago, Dario, Airton, Zen, Ana, Canan, antigo GES e novos integrantes do atual NT-Solar, todos tiveram seu papel. Desde idéias surgidas durante os bate-papos até prestação de assessoria nos maquinários. Vocês têm sua parcela neste trabalho. Obrigado.

Aos meus orientadores Adriano e Izete. Este é um momento de muito cuidado pois qualquer palavra pode parecer “puxa-saquismo”. Vocês são uma referência. Por quê? Digam-me como vocês conseguem ser professores, orientadores de IC, orientadores de mestrado, orientadores de doutorado, coordenadores de projetos e, entre outros, pai e mãe? Muitas vezes podemos pensar que alguma das coisas vocês não irão fazer bem, mas vocês sempre fazem. Parabéns e obrigado.

Não poderia deixar de te citar, Tate, pois se não fosse tu eu não teria um mestre na frente de meu nome. Valeu pelo empurrão. Em pouco tempo serei Dr. Filomena... Brigadão.

Amigos André, Filipe e Rafael. Sem dúvida, sem a amizade de vocês, eu não estaria mentalmente bem para estar aqui.

Agradecimentos aos patrocinadores do projeto ‘Planta Piloto para Fabricação de Módulos Fotovoltaicos com Tecnologia Nacional’, em especial para CEEE, Petrobras, FINEP e Eletrosul. A PUCRS pela bolsa de estudos. Ao PGETEMA, o qual engloba três faculdades, principalmente pelo profissionalismo. Ao Centro de Microscopia e Microanálises pelas imagens obtidas no MEV.

Aos não citados aqui, mas não menos importantes, muito obrigado.

# ΕΠΙΓΡΑΦΕ

## RESUMO

A busca por dispositivos mais eficientes faz com que a pesquisa com semicondutores utilize materiais cada vez mais puros, com menos defeitos e, conseqüentemente, mais caros. A indústria de células solares busca dispositivos que tenham uma boa razão entre custo de produção e eficiência de conversão para se tornar mais competitiva comercialmente. Para reduzir o custo, podem ser usadas lâminas de silício de menor qualidade, mas processos de limpeza superficial e de remoção e neutralização de impurezas (*gettering*), devem ser implementados. O objetivo geral deste trabalho é analisar limpezas químicas e os efeitos gerados pelo *gettering* de fósforo em lâminas de silício monocristalino utilizadas na fabricação de células solares. Foram analisadas limpezas alternativas à RCA completa, diminuindo o número de passos. Observou-se que a limpeza tipo A produziram os melhores resultados comparados às limpezas do tipo B. Destas, a que mais se destacou foi a limpeza CR2, alcançando um aumento no tempo de vida dos portadores minoritários de 175 %, com valor médio final de 101  $\mu$ s. Utilizando o processo de limpeza desenvolvido, realizaram-se difusões de fósforo a partir do  $\text{POCl}_3$  (oxicloreto de fósforo), para temperaturas de 800 °C a 900 °C com tempos entre 15 minutos e 45 minutos. Foram realizadas medidas de resistência de folha e do tempo de vida dos portadores minoritários, o qual possibilitou avaliar a passivação superficial e os efeitos do *gettering* por fósforo. A maioria dos processos de difusão produziu um *gettering* eficiente e os melhores valores de tempo de vida foram obtidos para processos a 900 °C, sendo que este parâmetro aumentou em média de 41  $\mu$ s para 900  $\mu$ s.

Palavras-chave: Limpeza superficial em silício. *Gettering* por fósforo. Células solares.

## ABSTRACT

The research of more efficient devices leads to high purity, defect free and, consequently, expensive semiconductor materials. The industry searches for cost effective solar cells, i.e., devices with a good ratio of production cost to conversion efficiency, to become more competitive. Silicon wafers of lower quality could be used to reduce the cost, but wet chemical cleaning processes and gettering mechanisms have to be implemented. The purpose of this work is to analyze chemical cleanings and to evaluate the effect of phosphorus gettering in monocrystalline silicon wafers utilized on solar cell manufacturing. Alternative techniques to the complete RCA cleaning process were analyzed with less steps to compose the cleaning process. Cleaning CR2 was the best sequence, attaining carrier lifetime improvements of 175 %, with an average value of 100  $\mu$ s. Phosphorus diffusion was carried out by using phosphorus oxychloride ( $\text{POCl}_3$ ) as dopant source, at temperatures from 800 °C to 900 °C and time of 15, 30 and 45 min. Sheet resistance and minority carrier lifetime were measured, allowing the evaluation of surface passivation and P-gettering. Most of diffusion processes lead to efficient gettering, but the highest lifetime was encountered for processes at 900 °C. In that case, carrier lifetime increases from 41  $\mu$ s to 900  $\mu$ s.

Key-words: Silicon surface cleaning. Gettering. Solar cells.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representação da estrutura de bandas simplificada, destacando a lacuna de energia $E_g$ .	23
Figura 2.	Representação da junção $pn$ .	24
Figura 3.	Diagrama de bandas de energia em uma junção $pn$ .	25
Figura 4.	Recombinação radioativa. Ao recombinar com a lacuna, um fóton com energia igual a do $gap$ é emitido. $E_c$ é o mínimo de energia da banda de condução e $E_v$ é o nível máximo da banda de valência.	26
Figura 5.	Esquema da recombinação por níveis discretos-defeitos por dois passos na zona proibida de $gap$ .	27
Figura 6.	Recombinação Auger com excesso de energia associado dado a um elétron na banda de condução.	27
Figura 7.	Eficiência em função do tempo de vida dos portadores minoritários [3].	31
Figura 8.	Seqüência de um processo de fabricação de células solares com lâminas de silício [6].	33
Figura 9.	Retirada de lâminas de silício de um forno convencional de processamento, sendo a pá e a nave em carbetto de silício (SiC).	35
Figura 10.	Eficiência normalizada como função da concentração da impureza metálica para várias espécies em substrato tipo p [8].	38
Figura 11.	Eficiência normalizada plotada como função da concentração da impureza metálica para várias espécies em substrato tipo n [8].	38
Figura 12.	Tempo de vida de portadores minoritários medidos depois de cada passo do processo. As lâminas eram tipo n, Si-FZ, resistividade média de 33 $\Omega$ .cm e espessura média de 283 $\mu$ m [9].	39
Figura 13.	Borbulhador de quartzo contendo t-DCE.	41
Figura 14.	Lâminas dentro do tubo de quartzo, perpendicularmente ao fluxo de gases, em uma configuração típica de um processo de difusão com dopante líquido.	47
Figura 15.	Aparelho Absolute® da Schumacher® ao lado do controlador de gases. O borbulhador de $POCl_3$ é mantido na temperatura desejada por um sistema de refrigeração/aquecimento.	49
Figura 16.	Degradação do tempo de vida dos portadores em função da concentração impurezas metálicas implantadas na superfície do silício a uma profundidade de 20-30 $\text{Å}$ [25].	50
Figura 17.	Degradação do tempo de vida dos portadores em função da concentração de impurezas metálicas implantadas em óxidos de 40 nm e 96 nm, a uma profundidade de 10 nm [25].	50

Figura 18.	Esquema do equipamento de medida de tempo de vida dos portadores minoritários baseado no decaimento da fotocondutividade. ....	51
Figura 19.	(a) curva.de variação da irradiância e (b) Curva de decaimento da fotocondutividade. ....	52
Figura 20.	Equipamento da Sinton Consulting utilizado para estimar o tempo de vida dos portadores minoritários. ....	54
Figura 21.	Gráfico representativo da variação da concentração do dopante segundo a profundidade $x$ na amostra. O $x_j$ é a profundidade da junção $pn$ e $C_B$ é a concentração de dopante na lâmina. ....	55
Figura 22.	Representação das ponteiras utilizadas para a medição da resistência de folha. $d$ é a distância entre as ponteiras, $I$ é a corrente e $\Delta V$ é a diferença de potencial. ....	55
Figura 23.	Aparelho de medição da resistência de folha por 4 pontas, marca Signatone e detalhe do cabeçote. ....	56
Figura 24.	Tempo de vida médio antes e após o processo de limpeza com produtos A. ....	63
Figura 25.	Variação na concentração de elementos metálicos na superfície do silício após os passos descritos no gráfico (Inicial, RCA 2 e HF) [32]. ....	64
Figura 26.	Tempo de vida médio antes e após o processo de limpeza aplicado para produtos B. ....	65
Figura 27.	Tempo de vida médio antes e após o processo de limpeza aplicado para produtos C. ....	67
Figura 28.	Aumento percentual do tempo de vida dos portadores minoritários em amostras de silício após a limpeza química alternativa CR2 em função do tempo de vida dos minoritários inicial para produtos químicos A, B e C. ....	68
Figura 29.	Aumento percentual do tempo de vida dos portadores minoritários em amostras de silício após a limpeza química alternativa CR2 em função do tempo de vida dos minoritários inicial para produtos químicos A, B e C. Somente baixos valores de $\tau_{Inicial}$ foram considerados. ....	69
Figura 30.	Aumento percentual do tempo de vida dos portadores minoritários em amostras de silício após a limpeza química alternativa E2 em função do tempo de vida inicial dos minoritários para produtos químicos A, B e C. Somente baixos valores de $\tau_{Inicial}$ foram considerados. ....	69
Figura 31.	Aumento percentual do tempo de vida dos portadores minoritários em amostras de silício após a limpeza química alternativa E2 em função do tempo de vida dos minoritários inicial para produtos químicos A, B e C. Escala de 10 $\mu s$ até 110 $\mu s$ ....	70
Figura 32.	Refletância média inicial após o processo de texturação ( $\rho_{Inicial}$ ) e após a limpeza química ( $\rho_{Limpeza}$ ) ....	71

Figura 33.	(a) lâmina referência, (b) E2 e (c) CR2, observadas no Microscópio eletrônico de varredura. Visão superficial com aumento de 2500x e lateral com 3000x. ....	72
Figura 34.	Forno marca Tystar utilizado (a) e detalhe da entrada do tubo de quartzo (b). ....	75
Figura 35.	Cilindro de quartzo para isolamento térmico. ....	76
Figura 36.	Resultados obtidos para diferentes tempos de deposição e o respectivo valor da resistência de folha [33].....	79
Figura 37.	Lâminas posicionadas no carregador de quartzo, sem posições vazias entre as mesmas. O fluxo de gases tem o sentido da direita para a esquerda. ....	82
Figura 38.	Esquema das etapas do processo para medição dos tempos de vida dos portadores minoritários e da resistência de folha. ....	82
Figura 39.	Regiões onde se realizaram as medidas de resistência de folha de cada amostra.....	83
Figura 40.	Resistência de folha em função do tempo de difusão para 3 temperaturas com concentração de 0,17 % de $\text{POCl}_3$ em amostras com e sem óxido. ....	85
Figura 41.	Tempo de vida antes da difusão $\tau_{\text{Inicial}}$ e depois da retirada da junção $\tau_{\text{Final}}$ , com 0,17 % $\text{POCl}_3$ – fluxo padrão. ....	86
Figura 42.	Resistência de folha das regiões $n^+$ obtidas em processos com fluxo normal e reduzido.....	86
Figura 43.	Resistência de folha em função do tempo de difusão para 3 temperaturas em concentração de 0,05 % de $\text{POCl}_3$ com fluxo reduzido, medida com e sem óxido.....	88
Figura 44.	Tempo de vida antes da difusão $\tau_{\text{Inicial}}$ e depois da retirada da junção $\tau_{\text{Final}}$ , com 0,05 % $\text{POCl}_3$ – fluxo reduzido.....	89
Figura 45.	Resistência de folha em função do tempo de difusão para 3 temperaturas com concentração de 0,17 % de $\text{POCl}_3$ . ....	90
Figura 46.	Tempo de vida antes da difusão $\tau_{\text{Inicial}}$ e depois da retirada da junção $\tau_{\text{Final}}$ , com 0,17 % $\text{POCl}_3$ – fluxo reduzido e reduzida camada de óxido.....	95
Figura 47.	Resistência de folha em função do tempo de difusão para 3 temperaturas em concentração de 0,05 % $\text{POCl}_3$ .....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Contaminação superficial de uma lâmina crua de silício e uma manipulada com pinça metálica [7].	34
Tabela 2.	Nível típico de contaminação observado depois da oxidação em ppm [7].	36
Tabela 3.	Impurezas contidas no tubo de quartzo analisado [7].	36
Tabela 4.	Impurezas em função do tempo de oxidação úmida a 950 °C. Concentração em ppm [7].	37
Tabela 5.	Nível de contaminação típica observada na oxidação seca de um substrato bastante limpo por 1 hora a 1000 °C + 1 % HCl [7].	37
Tabela 6.	Impurezas na superfície em um substrato de 3" de diâmetro limpo e oxidado por via seca + 1 % HCl por 1 hora a 1000°C em uma nave de SiC de baixa qualidade [7].	37
Tabela 7.	Concentração de ferro ( $C_{Fe}$ ) em partes por milhão (ppm) e átomos/cm <sup>3</sup> e relação de pureza entre fornecedores ( $R_{PU}$ ) para os produtos químicos utilizados para a produção das soluções de limpeza superficial de lâminas de silício cristalino.	60
Tabela 8.	Preço de um litro e relação de preços entre fornecedores ( $R_{PU}$ ) dos produtos químicos utilizados para a produção das soluções de limpeza superficial de lâminas de silício cristalino.	60
Tabela 9.	Preço de um litro da solução e relação de preços entre fornecedores ( $R_C$ ) dos produtos químicos utilizados para a produção das soluções de limpeza superficial de lâminas de silício cristalino.	61
Tabela 10.	Valor médio do tempo de vida dos portadores minoritários inicial ( $\tau_{Inicial}$ ) e após o processo de limpeza química superficial ( $\tau_{Final}$ ) com produtos A.	62
Tabela 11.	Valor médio do tempo de vida dos portadores minoritários inicial ( $\tau_{Inicial}$ ) e após o processo de limpeza química superficial ( $\tau_{Final}$ ) com produtos B.	65
Tabela 12.	Valor médio do tempo de vida dos portadores minoritários inicial ( $\tau_{Inicial}$ ) e após o processo de limpeza química superficial ( $\tau_{Final}$ ) com produtos C.	66
Tabela 13.	Aumento percentual do tempo de vida dos portadores minoritários para comparação entre os processos de limpeza superficial em lâminas de silício texturadas, com produtos A, B e C.	67
Tabela 14.	Refletância média inicial após o processo de texturação ( $\rho_{Inicial}$ ), após a limpeza química ( $\rho_{Limpeza}$ ) e após a deposição do filme anti-reflexo ( $\rho_{Limpeza-AR}$ ).	72
Tabela 15.	Processo de difusão para 0,17 % $POCl_3$ conforme o fabricante, onde T representa a temperatura de deposição do dopante.	75

Tabela 16. Processo de difusão para 0,17 % POCl <sub>3</sub> . Redução de 22 % no fluxo de gases.....	76
Tabela 17. Processo de difusão para 0,05 % POCl <sub>3</sub> . Redução de 22 % no fluxo de gases, onde T representa a temperatura de deposição do dopante. ....	77
Tabela 18. Processo com redução de 22 % no fluxo de gases e diminuição do tempo de oxidação. Concentração de 0,17 % de POCl <sub>3</sub> , onde T representa a temperatura de deposição do dopante.....	78
Tabela 19. Processo com redução de 22 % no fluxo de gases e diminuição do tempo de oxidação. Concentração de 0,05 % de POCl <sub>3</sub> , onde T representa a temperatura de deposição do dopante.....	78
Tabela 20. Processo de difusão com desligamento da fonte, onde A + B representa: A = 15 minutos com N <sub>2</sub> carregador ligado e B = 15 minutos com carregador desligado. Concentração de 0,17 % de POCl <sub>3</sub> . ....	79
Tabela 21. Processo de oxidação realizado para monitoramento do forno.....	81
Tabela 22. Resistência de folha, com sua respectiva incerteza padrão das regiões n <sup>+</sup> obtidas com 0,17 % POCl <sub>3</sub> – fluxo padrão. ....	84
Tabela 23. Média do tempo de vida dos portadores minoritários das lâminas processadas com 0,17 % POCl <sub>3</sub> – fluxo padrão.....	85
Tabela 24. Resistência de folha da região n <sup>+</sup> produzidas com difusão de POCl <sub>3</sub> com fluxo reduzido, na temperatura de 850 °C.....	87
Tabela 25. Média do tempo de vida das duas amostras de cada processo. Difusão a 0,17 % POCl <sub>3</sub> – fluxo reduzido, na temperatura de 850 °C....	87
Tabela 26. Resistência de folha com sua respectiva incerteza padrão para as difusões realizadas com 0,05 % POCl <sub>3</sub> com fluxo reduzido. ....	88
Tabela 27. Média do tempo de vida das lâminas processadas com 0,05 % de POCl <sub>3</sub> – fluxo reduzido. ....	89
Tabela 28. Resultados para as medições de resistência de folha para o processo com 0,17 % de POCl <sub>3</sub> . (A) Média da face voltada para o fluxo de gases, (B) Média da face contrária ao fluxo, (C) Média geral de ambas as faces. ....	91
Tabela 29. Médias das medições dos tempos de vida para o processo com 0,17 % de POCl <sub>3</sub> , onde $\tau_{Inicial}$ é a medição antes do processo de difusão, $\tau_{interm1}$ é a medida com óxido passivador, $\tau_{interm2}$ é com passivação em HF e $\tau_{Final}$ é a medida da base. Temperatura de 800 °C.....	92
Tabela 30. Médias das medições dos tempos de vida para o processo de 0,17 % POCl <sub>3</sub> , onde $\tau_{Inicial}$ é a medição antes do processo de difusão, $\tau_{interm1}$ é a medida com óxido passivador, $\tau_{interm2}$ é com passivação em HF e $\tau_{Final}$ é a medida da base. Temperatura de 850 °C.....	93
Tabela 31. Repetição do processo de difusão de fósforo a 850 °C com 30 minutos. Valores de tempo de vida inicial ( $\tau_{Inicial}$ ) e final ( $\tau_{Final}$ ).....	94

Tabela 32. Médias das medições dos tempos de vida para o processo de 0,17 % $\text{POCl}_3$ , onde $\tau_{\text{Inicial}}$ é a medição antes do processo de difusão, $\tau_{\text{interm1}}$ é a medida com óxido passivador, $\tau_{\text{interm2}}$ é com passivação em HF e $\tau_{\text{Final}}$ é a medida da base. Temperatura de 900 °C. ....	94
Tabela 33. Resultados para as medições de resistência de folha para o processo de 0,05 % $\text{POCl}_3$ . (A) Média da face voltada para o fluxo de gases, (B) Média da face contrária ao fluxo, (C) Média geral de ambas as faces. ....	97
Tabela 34. Médias das medições dos tempos de vida para o processo de 0,05 % $\text{POCl}_3$ , $\tau_{\text{Inicial}}$ é a medição antes do processo de difusão, $\tau_{\text{interm1}}$ é a medida com óxido passivador, $\tau_{\text{interm2}}$ é com passivação em HF e $\tau_{\text{Final}}$ é a medida da base. Temperatura de 800 °C.....	98
Tabela 35. Médias das medições dos tempos de vida para o processo de 0,05 % $\text{POCl}_3$ , $\tau_{\text{Inicial}}$ é a medição antes do processo de difusão, $\tau_{\text{interm1}}$ é a medida com óxido passivador, $\tau_{\text{interm2}}$ é com passivação em HF e $\tau_{\text{Final}}$ é a medida da base. Temperatura de 850 °C.....	99
Tabela 36. Médias das medições dos tempos de vida para o processo de 0,05 % $\text{POCl}_3$ , $\tau_{\text{Inicial}}$ é a medição antes do processo de difusão, $\tau_{\text{interm1}}$ é a medida com óxido passivador, $\tau_{\text{interm2}}$ é com passivação em HF e $\tau_{\text{Final}}$ é a medida da base. Temperatura de 900 °C.....	99
Tabela 37. Resultados para as medições de resistência de folha para o processo com 0,17 % de $\text{POCl}_3$ com desligamento da fonte. (A) Média da face voltada para o fluxo de gases, (B) Média da face contrária ao fluxo, (C) Média geral de ambas as faces. ....	100
Tabela 38. Médias das medições dos tempos de vida para o processo de 0,17 % $\text{POCl}_3$ com desligamento da fonte, onde $\tau_{\text{Inicial}}$ é a medição antes do processo de difusão, $\tau_{\text{interm1}}$ é a medida com óxido passivador, $\tau_{\text{interm2}}$ é com passivação em HF e $\tau_{\text{Final}}$ é a medida da base. ....	101
Tabela 39. Resistência de folha para as lâminas que passaram pelos processos de oxidação. (a) Anterior aos processos a 0,17 %, (b) Posterior aos processos a 0,17 %, (c) Posterior aos processos a 0,05 %. (A) Média da face voltada para o fluxo de gases, (B) Média da face contrária ao fluxo, (C) Média geral para ambas as faces.....	102
Tabela 40. Médias das medições dos tempos de vida para os processos de oxidação, onde $\tau_{\text{Inicial}}$ é a medição antes do processo de oxidação, $\tau_{\text{interm1}}$ é a medida com óxido passivador, $\tau_{\text{interm1}}$ com passivação em HF e $\tau_{\text{Final}}$ é a medida após a remoção do emissor, também passivada em HF. ....	103
Tabela 41. Tempos de vida em lâminas FZ medidas após os processos de oxidação, onde $\tau_{\text{Inicial}}$ é a medição antes do processo de oxidação, $\tau_{\text{interm1}}$ é a medida com óxido passivador, $\tau_{\text{interm1}}$ com passivação em HF e $\tau_{\text{Final}}$ é a medida após a remoção do emissor, também passivada em HF. ....	103

## LISTA DE SÍMBOLOS

AR	Anti-reflexo
Si	Substrato de silício
$C_s$	Concentração em superfície
$C_{(x)}$	Concentração da impureza
$C_B$	Concentração de dopante na lâmina
$x_j$	Profundidade de junção
$R_{\square}$	Resistência de folha
S	Velocidade de recombinação em superfície
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Cz	<i>Czochralski</i>
FZ	<i>Float Zone</i>
Si-FZ	Silício crescido pelo método <i>Float Zone</i>
k	Constante de Boltzmann
h	Constante de Planck
$\nu$	Freqüência
T	Temperatura
q	Carga do elétron
$I_0$	Corrente de saturação
$I_L$	Corrente fotogerada
$\tau$	Tempo de vida dos portadores minoritários
PCD	Decaimento da Fotocondutividade
RF	Rádio freqüência
W	Espessura da lâmina
$\mu_n$	Mobilidade de elétrons
$\mu_p$	Mobilidade das lacunas
$J_{\text{fot}}$	Corrente de fotogeração
$\Phi_b$	Barreira de potencial
$\Delta n$	Densidade de portadores (elétrons)
$\Delta p$	Densidade de portadores (lacunas)
ppm	Partes por milhão

$E_g$	Magnitude da banda proibida
$c$	Velocidade da luz
SRH	<i>Shockley-Read-Hall</i>
$E_c$	Energia da banda de condução
$E_v$	Energia da banda de valência
LED	Diodo emissor de luz
$d$	Distância entre as ponteiros do cabeçote do quatro-pontas
$L$	Comprimento de difusão
$D$	Coefficiente de difusão
LPM	Litros por minuto
$V$	Diferença de Potencial



# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>19</b>
<b>2 CÉLULA SOLAR E CONTAMINAÇÃO NO PROCESSAMENTO .....</b>	<b>22</b>
2.1 Fabricação do Material Semicondutor .....	22
2.2 Princípios de Funcionamento das Células Solares .....	22
2.3 Geração, Recombinação e Tempo de Vida.....	25
2.3.1 Recombinação radioativa .....	26
2.3.2 Recombinação por níveis discretos-defeitos (Shockley-Read-Hall).....	26
2.3.3 Recombinação Auger .....	27
2.3.4 Recombinação em Superfície .....	28
2.3.5 Tempo de vida dos Portadores Minoritários .....	29
2.4 Processamento da Célula Solar .....	32
2.5 Contaminação em Processos de Fabricação .....	33
2.6 Controle da Contaminação .....	39
2.6.1 Processos Térmicos .....	41
2.6.1.1 Limpeza das Lâminas.....	42
2.6.1.2 Limpeza Química RCA 1 .....	43
2.6.1.3 Limpeza Química RCA 2 .....	43
2.6.1.4 CP4.....	44
2.6.1.5 Modificações dos Processos de Limpeza.....	44
2.7 Fenômenos de <i>Gettering</i> .....	46
2.8 Avaliação da Contaminação .....	49
2.9 Medição do Tempo de Vida dos Portadores Minoritários .....	50
2.9.1 Técnica do Decaimento da Fotocondutividade .....	50
2.9.2 Técnica da Fotocondutividade Quase-Permanente .....	53
2.9.3 Equipamento para Medida de Tempo de Vida.....	54
2.10 Avaliação de Regiões Difundidas.....	54
<b>3 ANÁLISE DOS PROCESSOS DE LIMPEZAS QUÍMICAS SUPERFICIAIS.....</b>	<b>57</b>
3.1 A Superfície do Silício .....	57
3.2 Objetivos e Procedimentos das Limpezas Químicas .....	58
3.3 Resultados e Análise.....	59
3.3.1 Produtos A.....	61
3.3.2 Produtos B .....	65
3.3.3 Produtos C.....	66

3.3.4	Comparação entre produtos.....	67
3.3.5	Análise após as limpezas .....	70
<b>4</b>	<b>PROCESSOS DE DIFUSÃO COM OXICLORETO DE FÓSFORO (POCl<sub>3</sub>) .....</b>	<b>73</b>
<b>4.1</b>	<b>Processos de <i>Gettering</i>.....</b>	<b>73</b>
<b>4.2</b>	<b>Processos Analisados.....</b>	<b>74</b>
4.2.1	Difusões de Fósforo.....	74
4.2.1.1	Concentração de 0,17 % de POCl <sub>3</sub> : fluxo padrão.....	74
4.2.1.2	Concentração de 0,17 % POCl <sub>3</sub> : redução de fluxo de gases.....	75
4.2.1.3	Concentração de 0,05 % POCl <sub>3</sub> : redução de fluxo de gases.....	76
4.2.1.4	Concentração de 0,17 % POCl <sub>3</sub> : redução de fluxo de gases, redução do tempo de purga e aumento da temperatura de entrada/saída .....	77
4.2.1.5	Concentração de 0,05 % POCl <sub>3</sub> : redução de fluxo de gases, redução do tempo de purga e aumento da temperatura de entrada/saída .....	78
4.2.1.6	Concentração de 0,17 % de POCl <sub>3</sub> : diminuição do tempo de permanência do POCl <sub>3</sub> .....	78
4.2.2	Oxidações de Controle .....	80
<b>4.3</b>	<b>Procedimentos de Medição.....</b>	<b>81</b>
<b>4.4</b>	<b>Resultados e Análise.....</b>	<b>84</b>
4.4.1	Difusões com POCl <sub>3</sub> a 0,17 % com fluxo padrão.....	84
4.4.2	Difusões com POCl <sub>3</sub> a 0,17 % com fluxo reduzido .....	86
4.4.3	Difusões com POCl <sub>3</sub> a 0,05 % com fluxo reduzido .....	87
4.4.4	Difusões com POCl <sub>3</sub> a 0,17 % com fluxo reduzido e redução da camada de óxido .....	90
4.4.5	Difusões com POCl <sub>3</sub> a 0,05 % com fluxo reduzido e redução da camada de óxido .....	96
4.4.6	Difusões com POCl <sub>3</sub> a 0,17 % e com redução no tempo de passagem de dopante .....	100
<b>4.5</b>	<b>Oxidações.....</b>	<b>101</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....</b>	<b>104</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Para que haja avanço tecnológico na indústria de processamento de semicondutores é necessário que sejam produzidos dispositivos mais eficientes e mais baratos. Eleva-se o nível de complexidade e, conseqüentemente, exige um decréscimo na densidade de impurezas na zona ativa dos substratos.

As impurezas contidas no dispositivo, mesmo que em proporções ínfimas, influenciam em suas propriedades elétricas, prejudicando seu desempenho final, requerendo materiais puros e um controle rigoroso dos processos.

Diferentes impurezas causam diferentes efeitos nos semicondutores. Também são diferentes as conseqüências nas diferentes regiões n e p do dispositivo, variando, também, com a concentração de contaminantes. Em geral, estas impurezas causam uma diminuição no tempo de vida dos portadores minoritários ( $\tau$ ), correntes de fuga e defeitos na camada de óxido e interface óxido/semicondutor.

Mesmo que se tenha um rigoroso controle no processo, pode-se apenas reduzir a quantidade de impurezas, mas não eliminá-las. Para isso, usam-se passos de *gettering* no processo, removendo e neutralizando os contaminantes. O *gettering* é amplamente utilizado pela indústria microeletrônica a fim de extrair impurezas introduzidas durante o processamento e também pela indústria de células solares com o objetivo de melhorar materiais impuros ou contaminados. Essa técnica é uma forma de neutralizar o problema, diminuindo o efeito das impurezas. A intenção de fazê-lo é deslocar as impurezas para locais onde não ocasionarão grande influência depreciativa sendo que, na maioria das vezes, estas se alocam em imperfeições e defeitos no volume e na superfície.

Entre as diversas técnicas para obter os efeitos de *gettering*, a utilização de fontes cloradas durante as difusões está sendo bastante utilizada, atualmente, na fabricação de circuitos integrados, com a vantagem de realizar ao mesmo tempo a captura de impurezas e o crescimento de óxidos de alta qualidade. Na fabricação de células solares a utilização de dopantes clorados tornou-se comum.

A necessidade de maior controle dos processos é incentivada pelo melhoramento das técnicas de detecção destas impurezas, mesmo que em baixíssimas concentrações. A estimativa do tempo de vida dos portadores

minoritários é uma reconhecida técnica, simples, barata e muito usada no controle dos processos da produção de células fotovoltaicas [1]. Este controle pode ser feito com o uso de equipamentos destinados a estimar o tempo de vida dos portadores minoritários e como este varia com diferentes técnicas de processamento do semiconductor. Outras técnicas como a análise por ativação neutrônica e a fluorescência por raios-x são utilizadas para um mapeamento mais detalhado dos tipos de impurezas e suas concentrações, mas não apresentam as facilidades na preparação das amostras e nem a rapidez das respostas dadas pelo tempo de vida dos portadores minoritários. Como os objetivos deste trabalho estão direcionados a um cuidado com a contaminação em geral, e não de espécies distintas, cabe muito bem apenas a medição do tempo de vida dos portadores minoritários.

Para detectar a origem dos problemas de contaminação é necessário o monitoramento do tempo de vida dos portadores na lâmina entre as diversas fases do processo. Esta técnica pode ser utilizada, não só para detectar problemas que surjam durante a fabricação do dispositivo, mas também para que se possam fazer modificações nos processos, troca de fornecedores, confecção ou compra de equipamentos e peças, enfim, qualquer alteração que possibilite uma diminuição no custo de fabricação ou aumento na eficiência.

As mais importantes influências dos contaminantes nas células solares estão na corrente de curto-circuito, na tensão de circuito aberto e, conseqüentemente, no fator de forma, que é uma relação de características do dispositivo.

O objetivo deste trabalho foi realizar e analisar processos que gerem aumento do tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas de silício monocristalino. Foram realizadas limpezas químicas de diferentes produtos químicos e difusões na presença de fósforo para obtenção de efeitos de *gettering*. A fonte de fósforo utilizada foi um borbulhador contendo  $\text{POCl}_3$  (oxicloreto de fósforo) líquido. O parâmetro de comparação da efetividade para os processos foi a variação do tempo de vida dos portadores minoritários.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão dos princípios de operação das células solares, destacando os processos de recombinação de portadores minoritários. Também é descrita a contaminação em processos de fabricação e as técnicas utilizadas nesta dissertação para caracterização das lâminas de silício e das dopagens realizadas.

No Capítulo 3 foi analisada a utilização de diferentes produtos químicos nas limpezas superficiais. O objetivo foi obter limpezas superficiais efetivas para lâminas que passarão por processo em alta temperatura. Foi observada a variação do tempo de vida dos portadores minoritários, antes e após o procedimento de limpeza.

No Capítulo 4, difusões na presença de  $\text{POCl}_3$  foram testadas utilizando a limpeza que apresentou melhor eficácia no capítulo anterior. As medições da resistência de folha permitiram a análise da homogeneidade dos emissores formados. A medida do tempo de vida dos portadores minoritários nas lâminas, antes e após os processos térmicos, permitiram analisar a qualidade do volume do semicondutor, modificada pelo *gettering* por fósforo.

As conclusões são apresentadas no Capítulo 5 juntamente com as sugestões de continuidade.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

O objetivo geral deste trabalho foi promover e analisar o aumento do tempo de vida dos portadores minoritários mediante uso de limpezas químicas e *gettering* por fósforo.

Realizou-se uma análise para obter uma limpeza superficial adequada à produção de células fotovoltaicas, comparando diversos tipos de limpeza. Os resultados experimentais em lâminas de silício texturadas mostraram que limpezas do tipo A produzem, em média, incrementos no tempo de vida dos minoritários maiores que 100 %. O processo CR2 foi o que apresentou os melhores resultados com aumento médio do tempo de vida dos minoritários de 175 %.

As medições da resistência de folha após a difusão de fósforo permitiram o estabelecimento da relação entre dopagem e temperatura e tempo no processo de deposição. A medição do tempo de vida dos portadores minoritários permitiu analisar a qualidade da passivação do óxido e, principalmente, verificar a eficiência do *gettering* de impurezas frente as variáveis fixadas neste trabalho (tempo e temperatura), que são condições fundamentais para a eficácia da captura e neutralização de impurezas. Neste trabalho os melhores resultados no tempo de vida dos portadores minoritários foram obtidos com os processos a temperatura de 900 °C. Com concentração de 0,17 % de  $\text{POCl}_3$ , valores maiores que 1 ms foram medidos e, para 0,05 % de  $\text{POCl}_3$ , o tempo de vida dos minoritários foi da ordem de 500  $\mu\text{s}$ , em lâminas com valores iniciais em torno de 80  $\mu\text{s}$ . No entanto, cabe comentar que nos processos com alta concentração de  $\text{POCl}_3$ , na maioria dos casos ocorreu uma melhora no tempo de vida, com exceção do realizado a 850 °C com 30 min. Por outro lado, para a difusão com 0,05 % de  $\text{POCl}_3$  no ambiente do forno, somente a 900 °C houve *gettering* eficaz. A redução no tempo de passagem de dopante não apresentou a mesma eficácia no *gettering* em relação ao processo normal, com valores, para todos os processos, de aproximadamente 100  $\mu\text{s}$ . Por outro lado, este processo apresentou uma diminuição na incerteza da resistência de folha, com regiões  $n^+$  de maior homogeneidade.

As oxidações mostraram que o ambiente do forno degradou o tempo de vida dos minoritários nas lâminas de alta qualidade e também pode-se comprovar a

existência do dopante nas partes internas do tubo, devido a dopagem medida nas lâminas que passaram apenas por oxidação.

As sugestões para seqüências deste trabalho são:

Realizar processos de difusão com a limpeza superficial CR2 e comparar os resultados com a limpeza RCA completa precedendo a difusão.

Analisar a diminuição de concentrações de ácidos nas soluções de limpeza.

Analisar a diminuição dos tempos de duração dos passos durante a limpeza.

Nas difusões, introduzir um passo de redistribuição de dopante após a deposição, como artifício para aumentar a homogeneidade da resistência de folha e o número de átomos de fósforo eletricamente ativos.

Avaliar as influências das rampas de aquecimento e de resfriamento para que se possa otimizar o efeito de *gettering* conforme a temperatura e tempo de difusão desejada.

## REFERÊNCIAS

- [1] CUEVAS, A.; MACDONALD, D. Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 76, p. 255-262, 2004.
- [2] PANKOVE, J. I. **Optical processes in semiconductors**. New York: Courier Dover Publications, 1975. 428 p.
- [3] CECCHINI, T. **Otimização das regiões altamente dopadas de células solares fabricadas por processos térmicos rápidos**. 2004. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais)-PGETEMA, PUCRS, 2004.
- [4] GREEN, A. M. **Solar Cells: Operating principles, technology e system applications**. Sydney: UNSW, 1992. 274 p.
- [5] YABLONOVITCH, E.; ALLARA, D. L.; CHANG, C. C.; GMITTER, T.; BRIGHT, T. B. Unusually low surface-recombination velocity on silicon and germanium surfaces. **Physical Review Letters**, v. 57, n. 2, p. 249-252, jul. 1986.
- [6] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Mercado, física e processamento de células solares. **Metalurgia & Materiais**, v. 61, p. 394–397, jul. 2005.
- [7] SCHMIDT, P. F.; PEARCE, C. W. A neutron activation analysis study of the sources of transition group metal contamination in the silicon device manufacturing process. **Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology**, v. 128, n. 3, p. 630-637, mar. 1981.
- [8] DAVIS, J. R.; ROHATGI, A.; HOPKINS, R. H.; BLAIS, P. D.; RAI-CHOUDHURY, P.; MCCORMICK, J. R.; MOLLENKOPF, H. C. Impurities in silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 27, n. 4, p. 677-687, 1980.
- [9] MOEHLECKE, A. **Conceptos avanzados de tecnologia para células solares con emisores  $p^+$  dopados com boro**. 1996. 218 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-UPM, Madri, Espanha, set. 1996.
- [10] DEBUSK, D.; RUBY, S.; LAGENIDJK, A. Thermal oxidation without TCA: is t-DCE the answer? **Semiconductor International**, p. 167-172, jun. 1995.



[11] SHARANGPANI, R.; TAY, S. Growth and characterization of rapid thermal chlorinated oxides grown using *in situ* generated HCl. **Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology**, v. 148, p. F5-F8, jan. 2001.

[12] **Process guidelines for Trans-LC**. SCHUMACHER Co, 2002.

[13] JACKSON, M. A.; RAO, B. B.; ANDERSON, W. A. Improved performance of surface-passivated solar cells by chlorine-containing oxides. **Journal of Applied Physics**, v. 57, n. 10, p. 4742-4745, maio 1985.

[14] OHMI, T.; IMAOKA, I.; SUGIYAMA, I.; KEZUKA, T. Metallic impurities segregation at the interface between Si wafer and liquid during wet cleaning. **Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology**, v. 139, n. 11, p. 3317-3335, nov. 1992.

[15] GHANDI, S. K. **VLSI fabrication principles**: Silicon and gallium arsenide. New York : John Wiley & Sons, 1983. 665 p.

[16] WEBB, R.; GLAHN, R.; RIDLEY, R. S. Effects of dilute HCl wafer cleaning solutions on borophosphosilicate glass films. In: IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference and Workshop, 2000. **Proceedings of the IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference and Workshop**, 2000. p. 162-167.

[17] BERTAGNA, V.; ROUELLE, F.; CHEMLA, M. Influence of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the metallic contamination process of silicon wafers in dilute HF solutions. **Semiconductor Science and Technology**, n. 13, p. 444-452, 1998.

[18] DEAL, D. Coming Clean: What's ahead in silicon wafer cleaning technology. **PC**, p. 24-30, jun. 1994.

[19] BESSON, P.; COWACHE, C.; FABBRI, J. M.; TARDIF, F.; BEVERINA, A. Low consumption front end of the line cleaning: LC-FEOL. Disponível em: <[http://www.akrion.com/apex/tech\\_articles.html](http://www.akrion.com/apex/tech_articles.html)>. Acesso em: fev. 2006.

[20] OUIMET, G.; RATH, D. L.; COHEN, S. L.; FISCH, E. E.; GALE, G. W. Defect reduction and cost savings through re-inventing RCA cleans. In: IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference and Workshop, 1996. **Proceedings of the IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference and Workshop**, 1996. p. 308-312.

- [21] BENGTSSON, S.; BENGTSSON, P. Influence of SC-1/SC-2 cleaning on wafer-bonded silicon dioxide structures. **Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology**, v. 143, n. 11, p. 3722-3727, nov. 1996.
- [22] GRAFF, K. **Metal impurities in silicon-device fabrication**. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 217p.
- [23] **Process guidelines for using phosphorus oxychloride as an n-type silicon dopant**. SCHUMACHER Co.
- [24] CUEVAS, A. A good recipe to make silicon solar cells. In: IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 21., 1991. **Proceedings of the Twenty Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, 1991. p. 466-470.
- [25] FAIRCHILD, Y. S. Metal contaminant monitoring in a silicon wafer's space charge region. **Semiconductor International**, West Jordan, Utah, 2005.
- [26] YABLANOVITCH, E.; GMITTER, T. J. A contactless minority lifetime probe of heterostructures, surfaces, interfaces and bulk wafers. **Solid State Electronics**, v. 35, p. 216-267, 1992.
- [27] **IRE Standards on Measurement of Minority-carrier Lifetime in Germanium and Silicon by the Method of PCD**, 61 IRE 28.S2.
- [28] JIMENO, J. C. **Caracterización y fabricación de células solares bifaciales de silício policristalino**. 1987. 280 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-UPM, Madrid, Espanha, 1987.
- [29] SINTON, A. R.; CUEVAS, A. Contactless determination of current-voltage characteristics and minority carrier lifetimes in semiconductors from quase-steady-state photocondutance data. **Journal of Applied Physics**, v. 69, p. 2510-2512, 1996.
- [30] MAY, G. S.; SZE, S. M. **Fundamentals of semiconductor fabrication**. John Wiley & Sons, 2003. 320p.
- [31] KERN, W. **Handbook of semiconductor wafer cleaning technology: science, technology and applications**. New York: Noyes Publications, 1993. 623p.

[32] HATTOTI, T. (Org.). **Ultraclean surface processing of silicon wafers: Secrets of VLSI Manufacturing**. Springer-Verlag, 1998. 616p.

[33] HEYNES, M. S. R.; WILKERSON, J. T. Phosphorus diffusion in silicon using  $\text{POCl}_3$ . **Electrochemical Technology**, v. 5, n. 9-10, p. 464-469, set.-out. 1967.

[34] CAÑIZO, C. **Procesos de extracción de impurezas contaminantes y aplicación a estructuras de células solares**. 2000. 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-UPM, Madri, Espanha, fev. 2000.

[35] McHUGO, S. A.; HIESLMAIR, H.; WEBER, E. R. Gettering of metallic impurities in photovoltaic silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 64, p. 127-137, 1997.