



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
H01L 31/18 (2018.08)

(21) (22) Заявка: 2017103037, 30.01.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.01.2017

Дата регистрации:
16.04.2019

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 30.01.2017

(43) Дата публикации заявки: 30.07.2018 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 16.04.2019 Бюл. № 11

Адрес для переписки:
350072, г. Краснодар, ул. Солнечная, 6, ПАО
"Сатурн"

(72) Автор(ы):
Самсоненко Борис Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Публичное акционерное общество "Сатурн",
(ПАО "Сатурн") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2515420 C2, 10.05.2014. RU
2577826 C1, 20.03.2016. RU 2354009 C1,
27.04.2009. US 6300558 B1, 09.10.2001.

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ СО ВСТРОЕННЫМ ДИОДОМ НА УТОНЯЕМОЙ ПОДЛОЖКЕ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в электронной промышленности для преобразования световой энергии в электрическую. Способ изготовления фотопреобразователя со встроенным диодом на утоняемой подложке включает создание на германиевой подложке с выращенными эпитаксиальными слоями трехкаскадной структуры фоторезистивной маски с окнами под лицевые контакты фотопреобразователя со встроенным диодом, вытравливание диодной площадки, напыление слоев металлизации на основе серебра, удаление фоторезиста, создание фоторезистивной маски с окнами под меза-изоляцию фотопреобразователя и встроенного диода, вытравливание мезы с одновременным удалением эпитаксиальных наростов на тыльной стороне германиевой подложки, удаление фоторезиста, напыление слоев тыльной металлизации на основе серебра, отжиг контактов, вскрытие оптического окна

травлением, напыление просветляющего покрытия, дисковую резку эпитаксиальной структуры, выпрямление фотопреобразователя со встроенным диодом посредством охлаждения в парах азота, после напыления слоев лицевой металлизации и удаления фоторезиста создают фоторезистивную маску под меза-изоляцию с дополнительным рисунком в виде островков, расположенных напротив контактных площадок фотопреобразователя со встроенным диодом, кроме того, при вытравливании мезы удаляют слой германиевой подложки в растворе гидроокиси тетраметиламмония, перекиси водорода и воды, далее, после отжига контактов, выпрямляют посредством охлаждения в парах азота металлизированную подложку, после этого выполняют дисковую резку эпитаксиальной структуры, затем, после вскрытия оптического окна, напыляют просветляющее покрытие, а после выпрямления фотопреобразователя со встроенным диодом выполняют химико-

динамическое травление в растворе гидроокиси тетраметиламмония, перекиси водорода и воды при количественном соотношении компонентов 1÷1,5 масс. %, 10÷20 масс. %, 89÷78,5 масс. % соответственно. Изобретение обеспечивает

увеличение выхода годных фотопреобразователей, повышение электрических параметров и надежности фотопреобразователей. 6 ил., 1 табл.

RU 2685015 C2

RU 2685015 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(19) **RU** (11)**2 685 015⁽¹³⁾ C2**(51) Int. Cl.
H01L 31/18 (2006.01)(52) CPC
H01L 31/18 (2018.08)(21) (22) Application: **2017103037, 30.01.2017**(24) Effective date for property rights:
30.01.2017Registration date:
16.04.2019

Priority:

(22) Date of filing: **30.01.2017**(43) Application published: **30.07.2018** Bull. № 22(45) Date of publication: **16.04.2019** Bull. № 11

Mail address:

**350072, g. Krasnodar, ul. Solnechnaya, 6, PAO
"Saturn"**

(72) Inventor(s):

Samsonenko Boris Nikolaevich (RU)

(73) Proprietor(s):

**Publichnoe aktsionerное obshchestvo "Saturn",
(PAO "Saturn") (RU)**(54) **METHOD OF MANUFACTURING A PHOTOCONVERTER WITH A INTEGRATED DIODE ON A THIN SUBSTRATE**

(57) Abstract:

FIELD: electronic equipment.

SUBSTANCE: invention can be used in electronic industry for converting light energy into electrical energy. Method of making a photoconverter with an integrated diode involves forming, on a germanium substrate with grown epitaxial layers of a three-stage structure, a photoresist mask with windows under the front contacts of the photoconverter and the integrated diode, etching of a diode pad, sputtering of metal coating layers based on silver, removal of a photoresist, creation of a photoresist mask with windows for mesa-insulation of the photoconverter and built-in diode, etching of the mesa with simultaneous removal of epitaxial growths on rear side of the germanium substrate, removal of the photoresist, sputtering layers of rear metallization based on silver, annealing contacts, opening an optical window by etching, deposition of antireflection coating, disk cutting of the epitaxial structure, rectification of the photoconverter with an integrated diode by cooling in nitrogen vapor, after deposition of layers of front metal coating and removal of the photoresist, the photoresist mask is created for

mesa-insulation with an additional pattern in form of islands located opposite the contact pads of the photoconverter with an integrated diode, in addition, when etching out the mesa, removing the layer of the germanium substrate in a solution of tetramethylammonium hydroxide, hydrogen peroxide and water is carried out, then, after contacts annealing, the metal-coated substrate is straightened by cooling in nitrogen vapors, then disk cutting of the epitaxial structure is performed, then, after opening of the optical window, antireflection coating is sputtered, and after straightening the photoconverter with an integrated diode chemical-dynamic etching is carried out in solution of tetramethylammonium hydroxide, hydrogen peroxide and water in the quantitative ratio of components 1÷1.5 wt%, 10÷20 wt%, 89÷78.5 wt% respectively.

EFFECT: invention increases output of non-defective photoconverters, high electrical parameters and reliability of photoconverters.

1 cl, 6 dwg, 1 tbl

RU 2 685 015 C 2

RU 2 685 015 C 2

Изобретение относится к солнечной энергетике, в частности, к способам изготовления фотопреобразователей на трехкаскадных эпитаксиальных структурах GaInP/Ga(In)As/Ge, выращенных на германиевой подложке, и может быть использовано в электронной промышленности для преобразования световой энергии в электрическую.

5 Известен способ изготовления фотоэлектрических преобразователей на основе многослойной структуры GaInP/Ga(In)As/Ge, выращенной на германиевой подложке (патент РФ №2354009, опубл. 27.04.2009г.), включающий нанесение омических контактов на тыльную и фронтальную поверхности структуры, разделение структуры на чипы, пассивацию боковой поверхности чипов диэлектриком, удаление части фронтального
10 контактного слоя структуры методом химического травления и нанесение антиотражающего покрытия на фронтальную поверхность структуры.

Разделение структуры на чипы проводят через маску фоторезиста со стороны фронтальной поверхности структуры на глубину 15÷50 мкм в две стадии: на первой стадии осуществляют травление структуры до германиевой подложки методом
15 химического травления, на второй стадии проводят травление германиевой подложки методом электрохимического травления.

Недостаток способа заключается в том, что электрохимическое травление выполняется поочередно для каждой пластины, что непроизводительно в условиях массового производства. Данный способ применим только для изготовления
20 фотопреобразователей с тыльной металлизацией на основе золота. Для этого электрохимически осаждают последовательно слои золота, никеля и вновь золота общей толщиной 1,6÷3,5мкм.

В случае формирования тыльной металлизации на основе серебра при химическом разделении эпитаксиальной структуры на чипы происходит растравливание тыльных
25 контактов.

Признаки, общие с предлагаемым способом изготовления фотопреобразователя со встроенным диодом на утоняемой подложке, следующие: формирование лицевых и тыльного контактов фотопреобразователя на эпитаксиальных структурах, выращенных на германиевой подложке; отжиг контактов; вскрытие оптического окна травлением;
30 напыление просветляющего покрытия; вытравливание мезы; разделение эпитаксиальной структуры на чипы.

Известен способ изготовления фотопреобразователя со встроенным диодом (патент РФ №2515420, опубл. 10.05.2014 г.), принятый за прототип, в котором создают на германиевой подложке с выращенными эпитаксиальными слоями трехкаскадной
35 структуры фоторезистивную маску с окнами под лицевые контакты фотопреобразователя со встроенным диодом; вытравливают диодную площадку; напыляют слои лицевой металлизации Cr/Ag/Au-Ge/Ag/Au; удаляют фоторезист; создают фоторезистивную маску с окнами под меза-изоляцию фотопреобразователя и встроенного диода; вытравливают мезу с одновременным удалением эпитаксиальных
40 наростов на тыльной стороне германиевой подложки, причем удаляют эпитаксиальные слои в водном растворе $K_2Cr_2O_7$ (10%)÷HBr=1÷1, а слой германиевой подложки - в водном растворе H_3PO_4 ÷ H_2O_2 ÷ H_2O =1÷2÷4; наносят защитный слой фоторезиста; стравливают германиевую подложку; удаляют фоторезист; напыляют слои тыльной металлизации Cr/Au/Ag/Au; вскрывают оптическое окно травлением; напыляют просветляющее покрытие; выполняют дисковую резку эпитаксиальной структуры; выпрямляют фотопреобразователь со встроенным диодом посредством охлаждения.

Недостаток способа - прототипа заключается в том, что при дисковой резке по лицевой стороне эпитаксиальной структуры происходит снижение величины рабочего

тока, коэффициента заполнения и КПД фотопреобразователя из-за того, что интенсивный водный поток раскрошенного электропроводного материала подложки омывает незащищенную поверхность мезы, что приводит к ее загрязнению и механическому повреждению структуры выходящих на торец эпитаксиальных слоев.

5 Кроме того, снижается механическая прочность и выход годных фотопреобразователей, так как в процессе дисковой резки образуются краевые микровыбоины. В слое германиевой подложки, прилегающем к тыльному контакту, из-за многократных перегибов тыльной металлизации при разделении структуры возможно выщербление края и возникновение микротрещин (см. фиг. 1).

10 На операции вскрытия оптического окна эпитаксиальных структур с утоненной подложкой дефекты края приводят к раскалыванию пластин.

Ухудшение параметров фотоэлемента при выполнении операции сварки внешних выводов с лицевыми контактами фотопреобразователя и встроенного диода обусловлено микрошунтированием из-за касания внешних выводов поверхности германиевой подложки в области меза-канавки.

15 Признаки прототипа, общие с предлагаемым способом изготовления фотопреобразователя со встроенным диодом на утоняемой подложке, следующие: 1) создание на германиевой подложке с выращенными эпитаксиальными слоями трехкаскадной структуры фоторезистивной маски с окнами под лицевые контакты фотопреобразователя со встроенным диодом; 2) вытравливание диодной площадки; 3) напыление слоев лицевой металлизации на основе серебра; 4) создание фоторезистивной маски с окнами под меза-изоляцию фотопреобразователя и встроенного диода; 6) вытравливание мезы с одновременным удалением эпитаксиальных наростов на тыльной стороне германиевой подложки; 7) нанесение защитного слоя фоторезиста; 8) стравливание германиевой подложки; 9) удаление фоторезиста; 10) напыление слоев тыльной металлизации на основе серебра; 11) отжиг контактов; 12) вскрытие оптического окна травлением; 13) напыление просветляющего покрытия; 14) выполнение дисковой резки эпитаксиальной структуры; 15) выпрямление фотопреобразователя со встроенным диодом посредством охлаждения.

30 Технический результат, достигаемый предлагаемым способом изготовления фотопреобразователя со встроенным диодом на утоняемой подложке, заключается в увеличении выхода годных фотопреобразователей, повышении электрических параметров и надежности фотоэлементов.

Отличительные признаки предлагаемого способа изготовления фотопреобразователя со встроенным диодом на утоняемой подложке, обуславливающие его соответствие критерию «новизна», следующие: после напыления слоев лицевой металлизации на основе серебра и удаления фоторезиста создают фоторезистивную маску под меза-изоляцию с дополнительным рисунком в виде островков, расположенных напротив контактных площадок фотопреобразователя со встроенным диодом; при вытравливании мезы удаляют слой германиевой подложки в растворе гидроокиси тетраметиламмония, перекиси водорода и воды; после отжига контактов выпрямляют посредством охлаждения в парах азота металлизированную подложку, после этого выполняют дисковую резку эпитаксиальной структуры; после вскрытия оптического окна напыляют просветляющее покрытие, а после выпрямления фотопреобразователя со встроенным диодом выполняют химико-динамическое травление в растворе гидроокиси тетраметиламмония, перекиси водорода и воды при количественном соотношении компонентов $1 \div 1,5$ масс. %; $10 \div 20$ масс. %; $89 \div 78,5$ масс. %, соответственно.

Конкретный пример реализации предлагаемого способа изготовления

фотопреобразователя со встроенным диодом на утоняемой подложке представлен фотографиями на фиг. 1÷6 и таблицей 1.

На фиг. 1 представлен вид выщербленного слоя германиевой подложки, прилегающего к тыльному контакту, после дисковой резки фотопреобразователя со встроенным диодом; на фиг. 2а, б, в представлены виды меза-изолированных островков эпитаксиальной структуры, расположенных напротив контактных площадок: 2а, б - после удаления фоторезиста; 2в - после дисковой резки; на фиг. 3 представлен вид устройства держателя - маски для напыления просветляющего покрытия фотопреобразователя со встроенным диодом; на фиг. 4 представлен вид меза-изолированных островков эпитаксиальной структуры после химико-динамического травления; на фиг. 5 представлен вид слоя германиевой подложки, прилегающего к тыльному контакту, после химико-динамического травления; на фиг. 6 представлен вид меза-изолированных островков эпитаксиальной структуры после приварки внешних выводов; в таблице 1 представлены параметры фотопреобразователей, изготовленных согласно предлагаемому способу.

Для реализации предлагаемого способа изготовления фотопреобразователя со встроенным диодом на утоняемой подложке используют трехкаскадные эпитаксиальные структуры GaInP/GaInAs/Ge, выращенные на германиевой подложке диаметром $\varnothing 100$ мм с толщиной ~150 мкм, на которых создают фоторезистивную маску с окнами под лицевые контакты фотопреобразователя и диода. Вытравливают диодные площадки капельным смачиванием. Формируют методом электронно-лучевого напыления и последующим взрывом в диметилформамиде лицевые контакты на основе серебра Cr/Au-Ge/Ag/Au.

Создают фоторезистивную маску ФП 9120-2 под меза-изоляция, в окнах которой защищаются области эпитаксиальной структуры в виде островков, расположенные напротив контактных площадок фотопреобразователя и встроенного диода.

Вытравливают меза-канавку, удаляя последовательно эпитаксиальные слои в водном растворе $K_2Cr_2O_7(10\%) \div HBr=1 \div 1$ за $t \sim 2$ мин и слой германиевой подложки в растворе гидроокиси тетраметиламмония, перекиси водорода и воды при количественном соотношении компонентов 1 масс. %, 10 масс. % и 89 масс. % соответственно за $t=2$ мин, (см. фиг. 2а, б). Глубина травления мезы составляет ~7 мкм, величина подтравки под фоторезистивную маску ~15 мкм. При этом одновременно очищается тыл германиевой подложки от эпитаксиальных наростов и окислов германия, наличие которых приводит к неоднородности последующего травливания (утонения) подложки.

В отличие от способа, описанного в прототипе, для углубления меза-канавки в германиевой подложке используется водный раствор гидроокиси тетраметиламмония и перекиси водорода, что обеспечивает меньший размер подтравки под фоторезистивной маской и увеличение фотоактивной поверхности.

Далее наносят защитный слой фоторезиста ФП 2550. Выполняют травление германиевой подложки до толщины 80÷90 мкм в установке химико-динамического травления. Удаляют фоторезист. Напыляют слои тыльной металлизации на основе серебра Cr/Au/Ag/Au. Отжигают контакты при $T=335^\circ C$, $t=10$ сек.

Выпрямляют посредством охлаждения в парах азота металлизированную подложку. Выпрямление необходимо в последующем для планарного расположения чипов в устройстве для напыления просветляющего покрытия. Выполняют дисковую резку эпитаксиальной структуры по меза-канавке и разделение на чипы с габаритными размерами 40×80 мм (см. фиг. 2в). Вскрывают оптическое окно травлением n^+ - GaAs

контактного слоя по маске лицевых контактов фотопреобразователя и диода в растворе гидроокиси тетраметиламмония, перекиси водорода и воды при количественном соотношении компонентов 1,2 масс. %, 10 масс. %, 88,8 масс. % соответственно за $t=2\div 3$ мин, при этом одновременно происходит углубление меза-канавки в германиевую подложку.

Напыляют электронно-лучевым методом на чипы просветляющее покрытие TiO_2/Al_2O_3 с ионно-плазменным ассистированием (с использованием системы IS-300) при температуре $140^\circ C$, при этом контактные площадки фотопреобразователя и диода защищают металлической немагнитной маской (см. фиг. 3). Выпрямляют чип фотопреобразователя со встроенным диодом посредством охлаждения в парах азота. Выполняют химико-динамическое травление чипов в растворе гидроокиси тетраметиламмония, перекиси водорода и воды при количественном соотношении компонентов 1,2 масс. %, 10 масс. %, 88,8 масс. % соответственно в течение $t=3$ мин.

В процессе травления ванночки с обрабатываемыми фотопреобразователями совершают круговое колебательное движение, что необходимо для ускорения процесса травления и обеспечения его однородности. При этом стравливаются дефекты от дисковой резки германиевой подложки на торцевой поверхности чипа (см. фиг. 4, 5), что снижает вероятность трещинообразования. Кроме того, повышаются электрические параметры фотопреобразователя в связи с очисткой поверхности мезы от раскрошенного при дисковой резке материала подложки.

Применение раствора с содержанием гидроокиси тетраметиламмония и перекиси водорода более 1,5 масс. % и 20 масс. % соответственно, нецелесообразно из-за травящего воздействия на верхний слой Al_2O_3 просветляющего покрытия и интенсивного газовыделения на поверхности металлизации, сопровождающегося капельным выбрызгиванием.

В случае содержания гидроокиси тетраметиламмония и перекиси водорода менее 1 и 10 масс. % соответственно, для стравливания слоя германиевой подложки толщиной 10 мкм с целью удаления дефектов, вносимых дисковой резкой, необходимо более 10 мин, что непроизводительно. Параметры изготовленных фотопреобразователей с КПД_{max} более 29% представлены в таблице 1. Далее выполняют сварку контактных площадок фотопреобразователя и диода с внешними выводами.

Таблица 1.

№ образца	Ikз, mA	Vxx, mV	Ip, mA	FF, %	КПДр, %	КПДmax, %
1	521,74	2669,53	511,59	86,84	29,15	29,33
2	524,79	2691,91	510,57	85,77	29,09	29,38
3	519,85	2683,48	511,35	86,96	29,14	29,41
4	516,03	2697,5	509,1	87,26	29,01	29,45
5	516,24	2702,04	508,91	87,06	29	29,44
6	516,06	2703,06	509,24	87,11	29,02	29,46
7	518,76	2702,45	510,71	86,82	29,1	29,51
8	518,85	2699,54	510,55	87	29,09	29,55
9	517,57	2703,08	510,33	87,23	29,08	29,59
10	518,37	2698,53	511,33	87,33	29,14	29,62

Мега-изолированные островки эпитаксиальной структуры, расположенные напротив контактных площадок вблизи края чипа, обеспечивают пространственную электроизоляцию внешних выводов фотоэлемента от германиевой подложки (см. фиг. 6). В случае механического контакта внешних выводов с верхним AlInP-слоем эпитаксиальных островков шунтирования не возникает, при этом нет необходимости в формировании изолирующего слоя диэлектрика.

Островковая конфигурация эпитаксиальных слоев, пространственно изолирующих внешние выводы от германиевой подложки, уменьшает вероятность возникновения поверхностных утечек встроенного диода от возможных механических повреждений торцевой поверхности чипа.

Предложенный способ изготовления фотопреобразователя со встроенным диодом на утоняемой подложке обеспечивает стравливание краевых дефектов, вносимых дисковой резкой подложки, в результате снижается вероятность трещинообразования в чипах с габаритными размерами 40×80 мм и более. Увеличение величины механической прочности изготовленных ФПАГ при этом составляет более 10%. Разделение эпитаксиальной структуры на чипы, согласно предложенному способу, обеспечивает увеличение выхода годных фотопреобразователей на операциях вскрытия оптического окна и сушки центрифугированием, так как чип имеет большую механическую прочность, чем утоненная пластина диаметром $\varnothing 100$ мм. Кроме того, при напылении просветляющего покрытия используется немагнитная металлическая маска, фиксируемая на контактных площадках по периметру фотопреобразователя и диода с помощью специального устройства, что обеспечивает надежное прижатие к поверхности контактных площадок и отсутствие подпыла в условиях вибрации при вращении карусели с пластинами в установке напыления просветляющего покрытия, в результате увеличивается выход годных фотопреобразователей, повышаются электрические параметры и надежность фотоэлементов

(57) Формула изобретения

Способ изготовления фотопреобразователя со встроенным диодом на утоняемой подложке, включающий создание на германиевой подложке с выращенными эпитаксиальными слоями трехкаскадной структуры фоторезистивной маски с окнами под лицевые контакты фотопреобразователя со встроенным диодом, вытравливание диодной площадки, напыление слоев металлизации на основе серебра, удаление фоторезиста, создание фоторезистивной маски с окнами под мега-изоляцию фотопреобразователя и встроенного диода, вытравливание мезы с одновременным удалением эпитаксиальных наростов на тыльной стороне германиевой подложки, нанесение защитного слоя фоторезиста, стравливание германиевой подложки, удаление фоторезиста, напыление слоев тыльной металлизации на основе серебра, отжиг контактов, вскрытие оптического окна травлением, напыление просветляющего покрытия, дисковую резку эпитаксиальной структуры, выпрямление фотопреобразователя со встроенным диодом посредством охлаждения в парах азота, отличающийся тем, что после напыления слоев лицевой металлизации и удаления фоторезиста создают фоторезистивную маску под мега-изоляцию с дополнительным рисунком в виде островков, расположенных напротив контактных площадок фотопреобразователя со встроенным диодом, кроме того, при вытравливании мезы удаляют слой германиевой подложки в растворе гидроокиси тетраметиламмония, перекиси водорода и воды, далее, после отжига контактов, выпрямляют посредством охлаждения в парах азота металлизированную подложку, после этого выполняют

дисковую резку эпитаксиальной структуры, затем, после вскрытия оптического окна, напыляют просветляющее покрытие, а после выпрямления фотопреобразователя со встроенным диодом выполняют химико-динамическое травление в растворе гидроокиси тетраметиламмония, перекиси водорода и воды при количественном соотношении
5 компонентов 1÷1,5 масс. %, 10÷20 масс. %, 89÷78,5 масс. % соответственно.

10

15

20

25

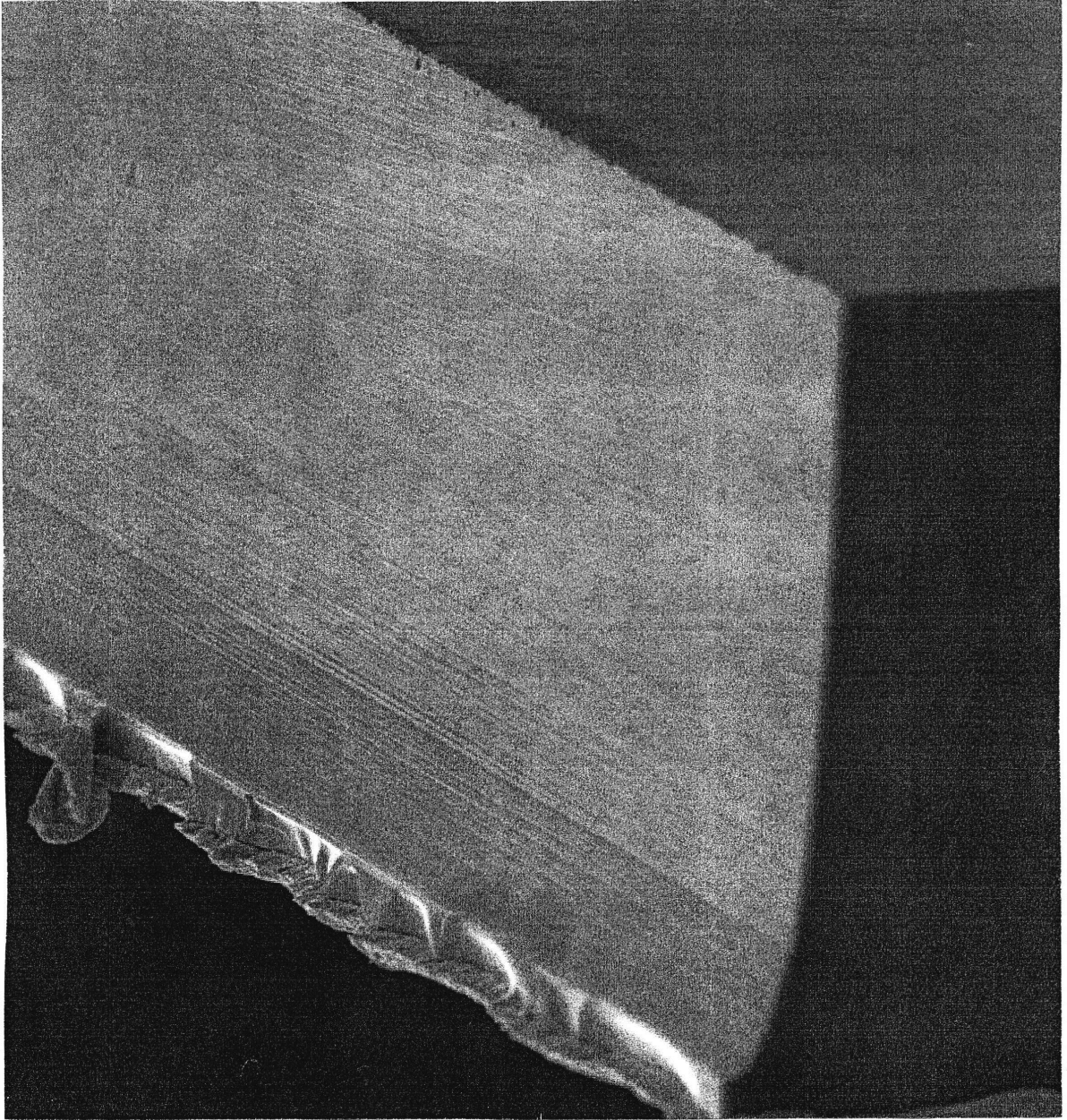
30

35

40

45

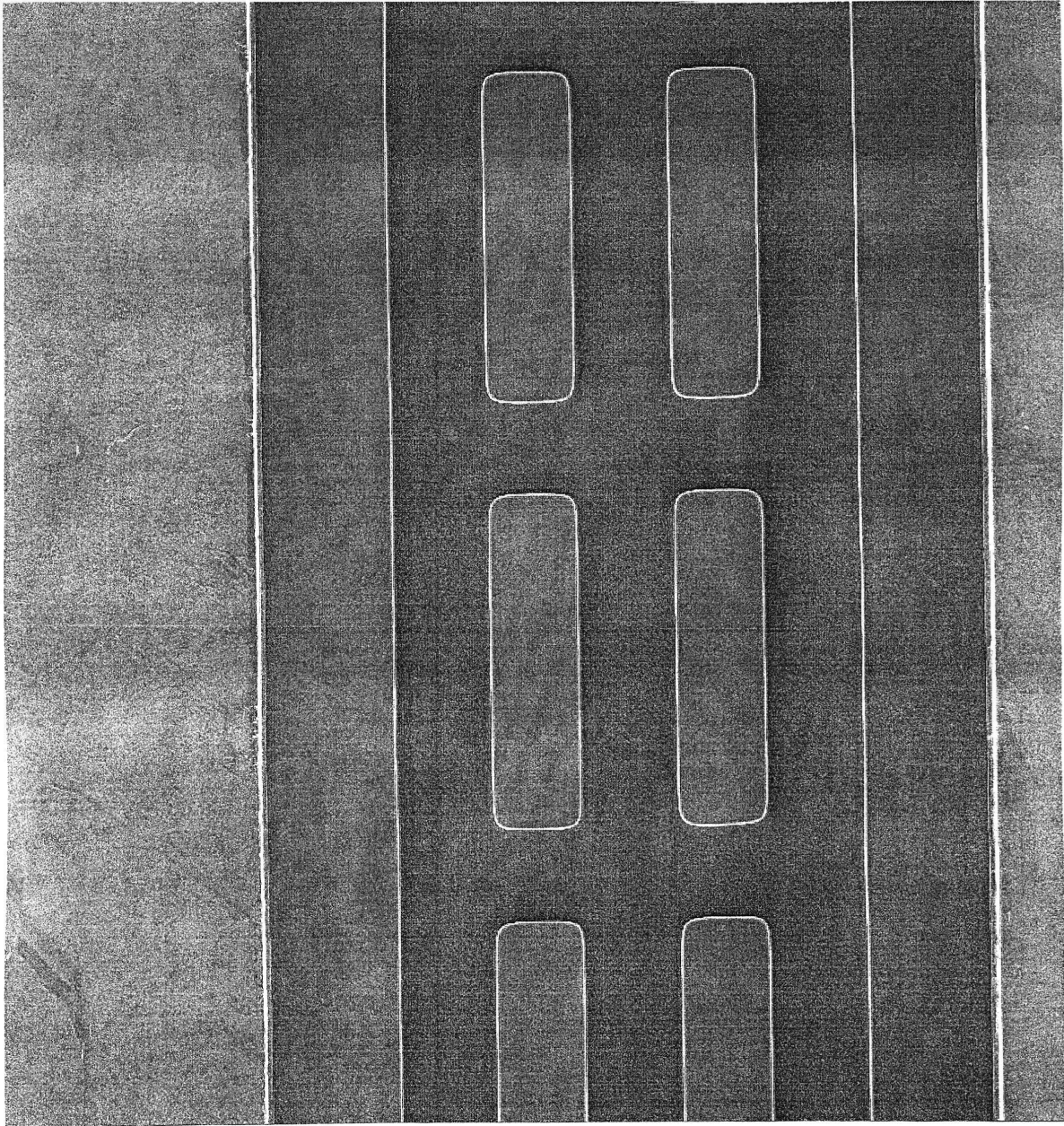
Способ изготовления фотопреобразователя
со встроенным диодом на утоняемой подложке



Фиг.1

Автор Самсоненко Б.Н.

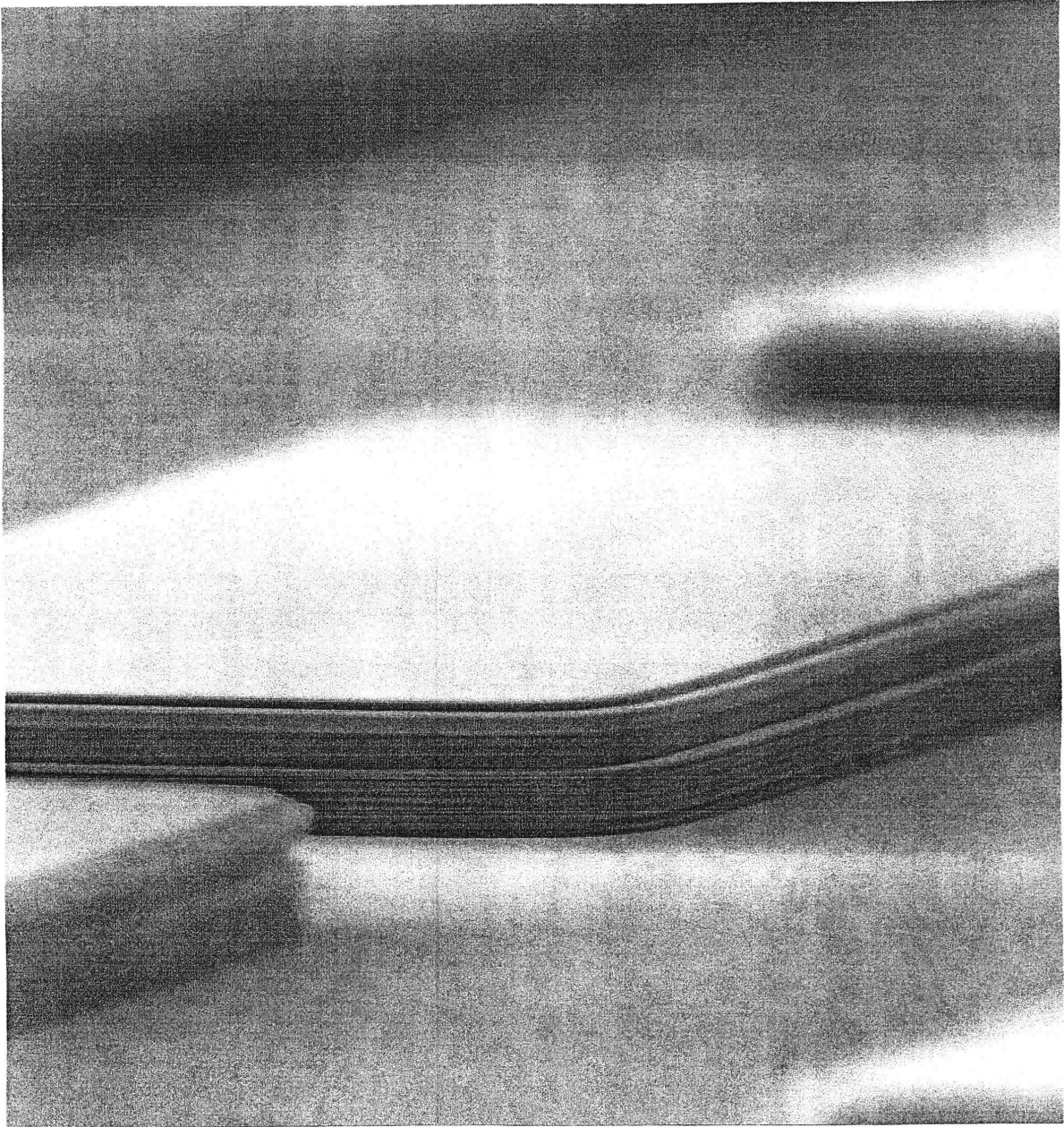
Способ изготовления фотопреобразователя
со встроенным диодом на утоняемой подложке



Фиг.2а

Автор Самсоненко Б.Н.

Способ изготовления фотопреобразователя
со встроенным диодом на утоняемой подложке



Фиг.26

Автор Самсоненко Б.Н.

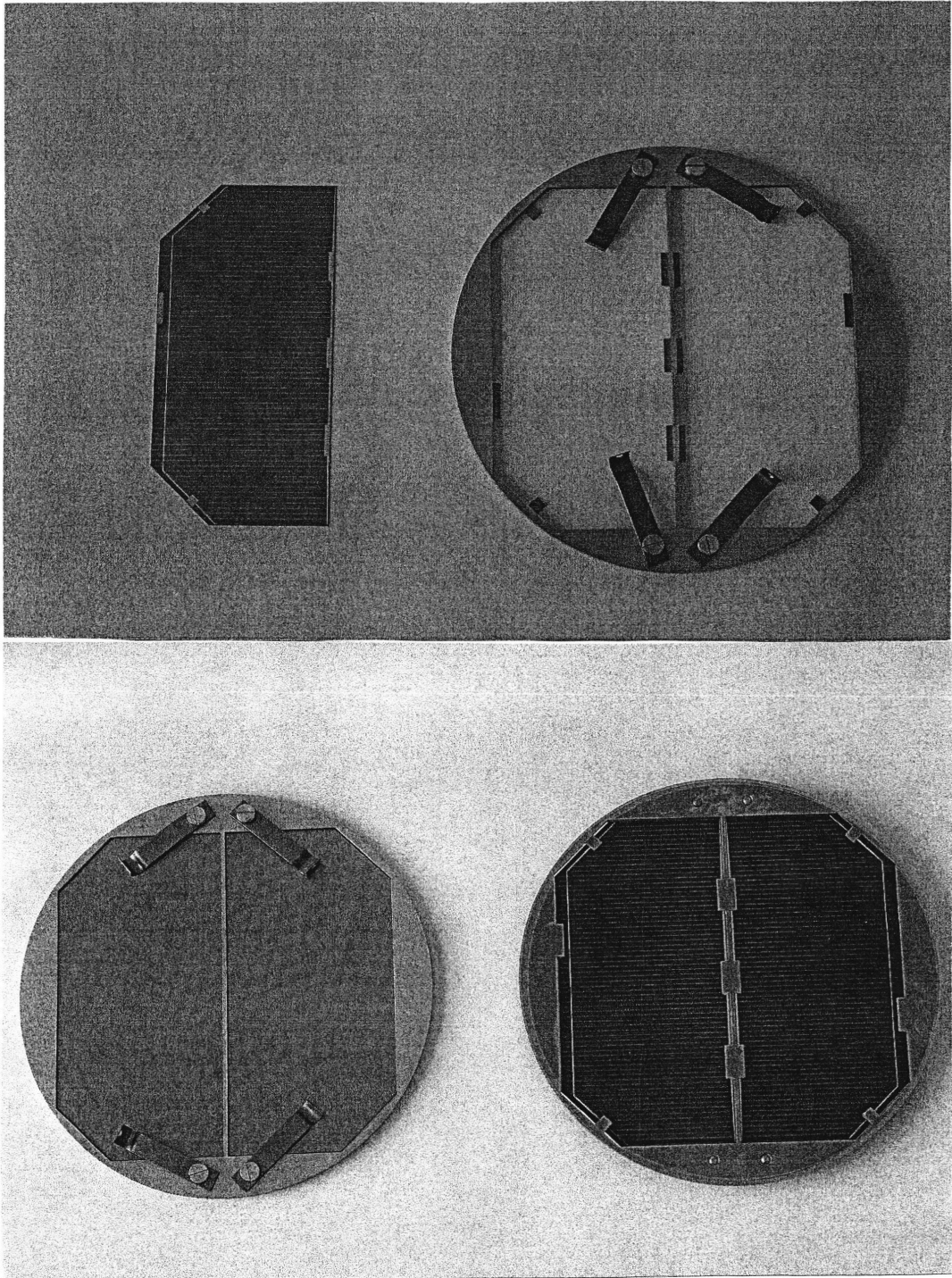
Способ изготовления фотопреобразователя
со встроенным диодом на утоняемой подложке



Фиг.2в

Автор Самсоненко Б.Н.

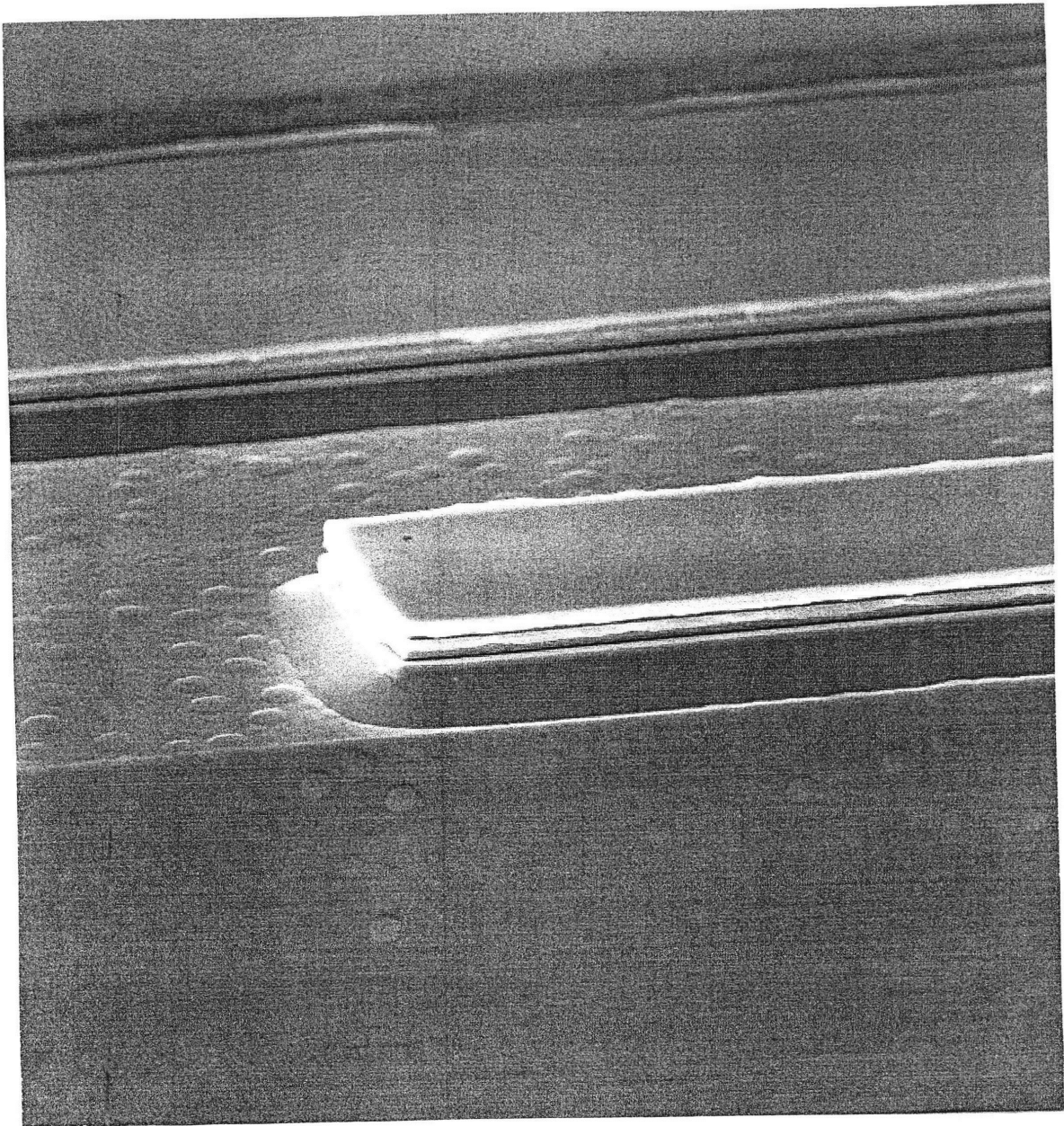
Способ изготовления фотопреобразователя
со встроенным диодом на утоняемой подложке



Фиг.3

Автор Самсоненко Б.Н.

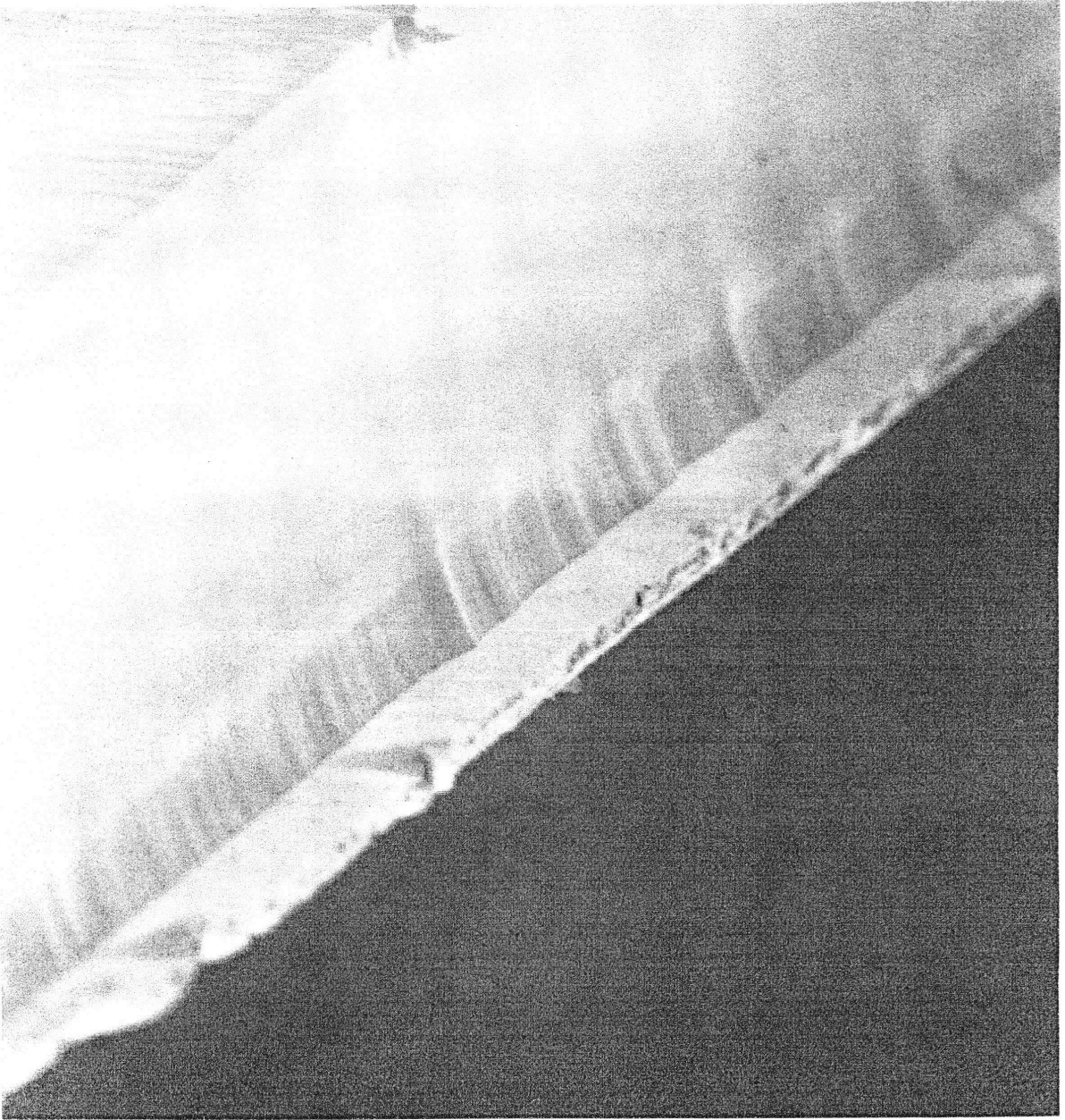
Способ изготовления фотопреобразователя
со встроенным диодом на утоняемой подложке



Фиг.4

Автор Самсоненко Б.Н.

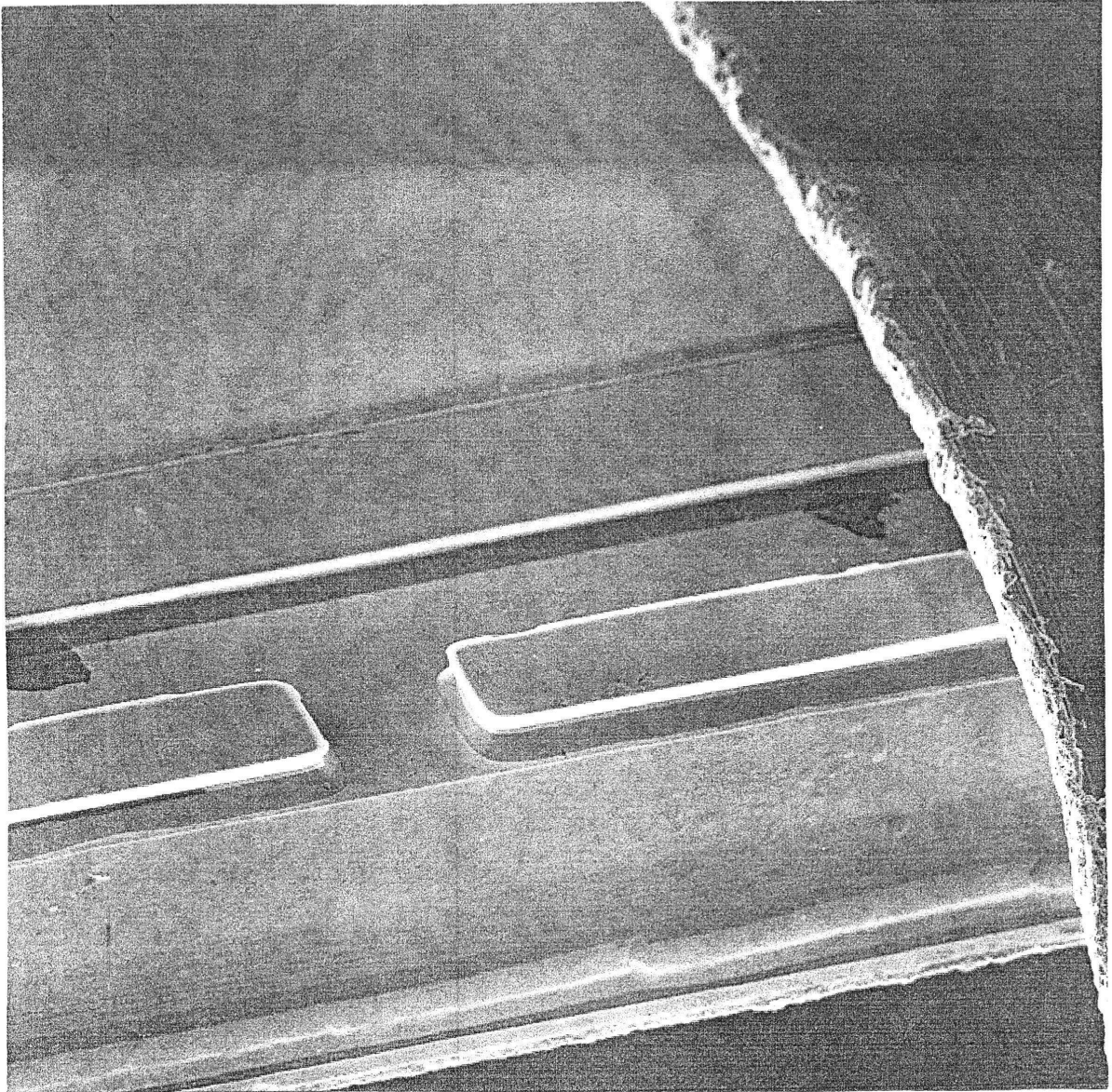
Способ изготовления фотопреобразователя
со встроенным диодом на утоняемой подложке



Фиг.5

Автор Самсоненко Б.Н.

Способ изготовления фотопреобразователя
со встроенным диодом на утоняемой подложке



Фиг.6

Автор Самсоненко Б.Н.