

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 11월 22일 (22.11.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/157908 A2

- (51) 국제특허분류: 미분류
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/003731
- (22) 국제출원일: 2012년 5월 11일 (11.05.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0045263 2011년 5월 13일 (13.05.2011) KR
10-2012-0050287 2012년 5월 11일 (11.05.2012) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지생활건강 (LG HOUSEHOLD & HEALTH CARE LTD.)** [KR/KR]; 서울 종로구 새문안로 58, 110-783 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **송방주 (SONG, Bang-Joo)** [KR/KR]; 부산광역시 동래구 여고로 52 번길 8, 607-821 Busan (KR). **박성은 (PARK, Seong-Eun)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 반석서로 109, 704 동 1503 호, 305-750 Daejeon (KR). **정국인 (JEONG, Gug-In)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 가정로 175, 305-343

Daejeon (KR). **장석윤 (CHANG, Sug-Youn)** [KR/KR]; 서울 영등포구 당산로 4 길 12, 101 동 2102 호, 150-993 Seoul (KR). **박지웅 (PARK, Ji-Ung)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 유성대로 1741, 102 동 1303 호, 305-728 Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (**PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM**); 서울 서초구 반포대로 63, 8 층, 137-872 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

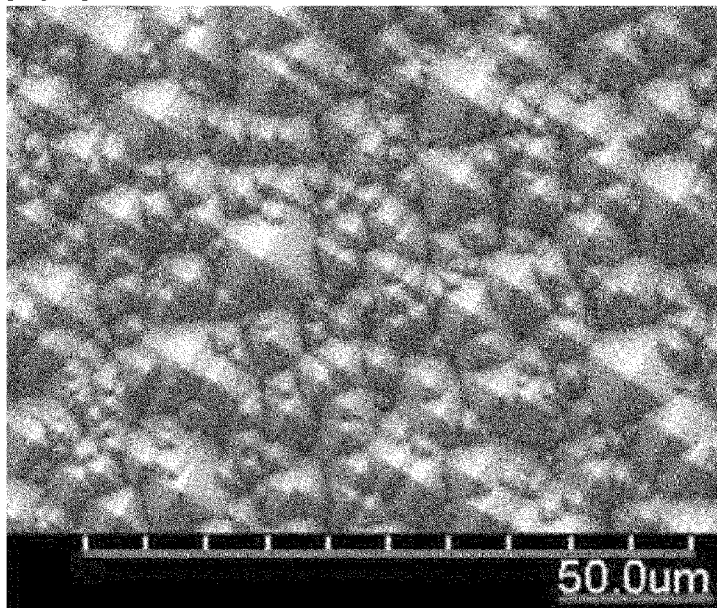
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: TEXTURING COMPOSITION OF A SUBSTRATE AND METHOD OF USING SAME

(54) 발명의 명칭: 기판의 텍스처링 조성물 및 이를 이용하는 방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a texturing composition of a substrate. The composition has a low volatility and exhibits a small change in concentration after a long time. Therefore, an embossing structure of high quality can be formed on a substrate and a solar cell having high optical conversion efficiency can be manufactured by using the substrate.

(57) 요약서: 본 발명은 기판의 텍스처링 조성물에 관한 것으로서, 휘발성이 낮고 장시간 사용에도 농도의 변화가 적어 고품질의 요철 구조를 기판에 형성할 수 있어, 이러한 기판을 사용하여 광변화 효율이 높은 태양 전지를 제조할 수 있다.



ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 기판의 텍스처링 조성물 및 이를 이용하는 방법 기술분야

[1] 본 발명은 기판을 텍스처링 하기 위한 조성물 및 이를 이용하는 방법에 관한 것이다.

[2] 본 출원은 2011년 5월 13일 출원된 한국특허출원 제 10-2011-0045263호 및 2012년 5월 11일에 출원된 한국특허출원 제 10-2012-0050287호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

[3] 화석연료의 고갈로 인한 대체 에너지원으로서 환경오염이 없고 자원이 풍부한 태양 에너지가 주목 받고 있다. 이러한 태양 에너지를 전기 에너지로 변환하기 위하여 광기전력효과(photovoltaic effect)를 이용하는 태양 전지의 제조 공정에서, 상기 태양 에너지의 전기 에너지로의 변환 효율을 높이기 위해 기판의 표면에 요철 구조를 형성하여 빛의 반사를 줄여주는 공정이 널리 사용된다. 상기 공정을 텍스처링(texturing)이라고 하며, 이는 태양 전지에 사용되는 기판의 생산업자 또는 태양 전지의 제조업자에 의해 시행될 수 있다.

[4] 종래에는 텍스처링 공정에서, 실리콘 기판의 결정 방향에 따른 이방성 식각을 이용하여 알칼리성 용액과 이소프로필 알코올(IPA)의 혼합액으로 기판의 표면에 요철 구조를 형성하였다. 이러한 공정에서, 알칼리성 용액에 의해 수소 버블(bubble)이 발생하게 되며, 이를 화학식으로 나타내면 다음과 같다.

[5] $\text{Si} + 2\text{MOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$

[6] (상기 M은 알칼리 금속, 암모늄염, 또는 이의 알킬 치환염이다. 상세하게, 암모늄염(NH_4^+)의 알킬 치환염은 ($\text{NH}_3(\text{alkyl})^+$, $\text{NH}_2(\text{alkyl})_2^+$, $\text{NH}(\text{alkyl})_3^+$, $\text{N}(\text{alkyl})_4^+$)을 의미한다.)

[7] 텍스처링 공정과 관련하여, 이소프로필 알코올이 직접 식각 마스크로써 작용하여 요철 구조를 형성한다는 이론과 수소 버블이 식각 마스크로써 작용한다는 이론이 있는데, 어느 이론에 의하든 간에 이소프로필 알코올은 기판의 표면에서 수소 버블을 탈착하여 기판의 들뜸과 수소 버블에 의한 기포 자국이 남는 것을 막고, 기판의 표면의 젖음성을 향상시켜 균일한 식각이 일어나게 하며 기판의 요철 구조의 형성에 도움을 주기 위하여 사용되어 왔다.

[8] 그러나, 이러한 알칼리성 용액, 이소프로필 알코올 및 물이 함유된 조성물을 사용하는 시스템에서는 이소프로필 알코올의 낮은 휘발점으로 인해 공정 중에 상기 조성물이 쉽게 휘발하여, 조성물 내 이소프로필 알코올의 농도가 변화하기 쉽고 조성물 내에 이소프로필 알코올을 수시로 보충해주어야 하며, 이로 인해 조성물의 온도가 저하될 수 있고, 균일한 텍스처링이 저하되는 등의 문제점이

발생하였다. 또한 이소프로필 알코올의 낮은 휘발점은 화재 위험성을 높이고, 휘발 유기 물질(volatile organic compound : VOC)로서 환경 유해 위험도 있다.

- [9] 이러한 문제점을 개선하기 위해 이소프로필 알코올을 대체하는 물질들을 사용하는 기술들이 제시되고 있으나, 이러한 대체 물질들은 가격이 비싸거나 여전히 이소프로필 알코올과 혼용하여 사용해야 하거나, 만족할 만한 요철 구조를 형성하지 못하였다.
- [10] 또한 상기 이소프로필 알코올의 대체 물질로서 이소프로필 알코올보다 휘발점이 높은 물질을 사용하여, 84°C 이상의 높은 온도에서 공정을 진행하는 기술이 제시되었으며, 예를 들어, 미국 특허공개 제 2009/0,246,969호는 84°C 이상, 주로 97°C 이상의 고온에서 양이온, 음이온, 비이온, 양쪽성이온 계면활성제 또는 이들의 혼합물을 이용한 실리콘 기판의 텍스처링을 제시하고 있다. 이러한 기술은 베스(bath)의 온도를 올리고 내리기 위하여 열과 작업 시간의 손실이 많고 물과 첨가제의 증발량이 많아 물과 첨가제를 보충해 주어야 하는 등의 불편함을 야기하였다. 한국 특허공개 제 2007/0087508호에는 4-프로필벤조산, 4-t-부틸벤조산, 4-n-부틸벤조산, 4-펜틸벤조산, 4-부톡시벤조산 또는 4-n-옥틸벤젠술포산을 이용하여 실리콘 기판의 텍스처링을 제시하고 있으나, 벤젠의 치환기 중 적어도 하나 이상은 탄소수 3 이상의 알킬기, 알케닐기, 또는 알콕시기인 벤조산 또는 벤젠술포산으로 제한하고 탄소수 2의 알킬기에 대해서는 텍스처링 효과가 없다고 하였으며, 한국 특허공개 제 2010/0093098호에서는 110°C 이상의 고비점 유기물들을 사용하여 단결정 실리콘 기판의 표면 텍스처링을 제시하고 있으며, 특히 톨루엔술포산이 강한 텍스처링 효력을 나타낸다고 제시하고 있으나, 이소프로필 알코올과 혼용하여 사용하거나 100°C 이상의 고온에서 실시한 실시예만 제시되어 있다.
- [11] 한편, 태양 전지에 사용되는 기판의 생산 공정에 있어서, 텍스처링은 별도의 텍스처링공정 뿐만 아니라 와이어-소잉(wire-sawing) 후의 오염물 세정, 절삭-손상 식각(saw-damage etching) 등 세정 또는 식각 공정에서도 텍스처링 효과를 얻을 수도 있다. 상기 오염물은 실리콘 기판과 와이어 구성요소의 연마물, 연마제, 절삭유, 접착제, 사람의 지문(finger print), 공정 장비의 기름이나 파편 등이 포함되며, 이러한 오염물들은 태양 전지의 생산 공정에서 제거되어야 한다. 또한 상기 와이어-소잉 또는 기판 생산 공정에서 생성된 기판 표면의 절삭-손상은, 태양 전지의 결함을 야기하여 광변환 효율을 떨어뜨리므로 기판의 생산 또는 태양 전지의 셀의 제조 공정에서 제거되어야 한다.
- [12] 상기 기판의 생산 공정에서 텍스처링이 실시된 경우라도, 태양 전지를 제조하는 과정에서 추가적으로 별도의 텍스처링 공정 뿐만 아니라, 기판의 오염물 세정, 절삭-손상 식각(saw-damage etching) 등의 세정 또는 식각 공정에서도 텍스처링이 시행될 수 있다. 태양 전지의 제조 과정에서의 세정은, 기판의 표면의 산화막 제거, 유기물 세정, 금속불순물 제거, pH 중화 및 탈이온수 린스(deionized water rinse)를 포함할 수 있다. 이러한 세정은, 중성 또는 알칼리

세정제 및 탈이온수를 이용한 비교적 간단한 세정이거나, RCA Lab의 W.Kern이 제안한 RCA 세정일 수 있다. RCA 세정에 사용되는 화학약품은 염산(HCl), 불산(HF), 질산(HNO₃), 황산(H₂SO₄), 이의 혼합물 등의 산; 암모니아수(NH₄OH), 불화암모늄(NH₄F), 이의 혼합물 등의 염기; 과산화수소수(H₂O₂), 오존(O₃), 이의 혼합물 등의 산화제; 등이 단독 또는 혼합 사용되는 것으로 널리 알려져 있으며, 이러한 세정 공정 외에 계면활성제나 킬레이팅제, pH 조절제를 추가로 첨가하거나 초음파, 브러쉬, 전압 인가와 같은 물리적 또는 전기적 에너지의 추가 사용도 일반적으로 알려져 있다.

- [13] 그러나, 상기와 같은 간단한 세정만 거칠 경우 기판의 오염물 및 산화막 제거가 충분히 이루어지지 않거나 의도하지 않은 기판의 식각이 일어날 수 있으며, 세정 공정시 계면활성제로 인한 거품이 발생하여 작업을 방해하고 베스(bath) 간 교차오염(cross-contamination), 기판에 계면활성제가 잔류하는 등의 문제점이 발생할 수 있다. 이러한 오염물의 불충분한 제거 또는 계면활성제의 잔류는 불균일한 텍스처링을 가져오고, 이는 태양 전지의 광변환 효율의 저하 및 미관상의 저품질을 야기하여 시장에서 환영받지 못한다. 또한, RCA 세정 또는 그의 개량 세정은 5 내지 10개의 베스를 단계적으로 거치는데, 이러한 다단계의 세정 공정으로 인한 베스 간 교차오염 가능성이 있으며 대량의 화학약품 및 탈이온수가 필요하고 많은 시간이 소요되는 문제점이 있다.

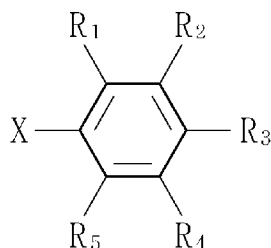
발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 태양 전지에 사용되는 기판의 우수한 텍스처링을 위하여 휘발성이 낮고, 특히 고온에서도 휘발성이 낮으며, 간단한 세정으로도 기판의 잔류물을 남기지 않는 세정 또는 식각 효과를 지닌 텍스처링 조성물 및 이를 이용하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [15] 전술한 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1의 방향족 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 기판의 텍스처링 조성물을 제공한다.
- [16] 화학식 1



- [17] 상기 화학식 1에서, X는 -COOH, -SO₃H, -SO₂H, -OH, -PO₄H₄, 이들의 염, -NH₂, 및 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 갖는 알킬아민으로 구성된 군으로부터 선택된 1종이며, 바람직하게 X는 -SO₃H, 이의 염이며, R₁ 내지 R₅은 각각 독립적으로 -H,

-CH₃, -CH₂CH₃, -CHCH₂, -CCH, -OH, -OCH₃, -OCH₂CH₃, -OCHCH₂ 또는 -OCCH이며, R₁ 내지 R₅ 중 적어도 하나는 -CHCH₂ 또는 -CCH이다.

- [18] 특히, 상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₅가 -CHCH₂의 이중결합 또는 -CCH의 삼중결합을 갖는 경우, 벤젠 고리의 콘쥬게이트 플레인(conjugated plane)에 추가적인 콘쥬게이트 플레인을 부가하여 분자 내 탄소의 공유결합 플레인을 확장시키게 된다. 이로 인해, 본 발명의 방향족 화합물은 적은 농도로 사용되어도 기관 위에 보다 고르고 안정적으로 배열되어 우수한 텍스처링 효과를 발휘한다.
- [19] 상기 화학식 1의 X가 -COOH, -SO₃H, -SO₂H, -OH, -PO₄H₄, 이들의 염, -NH₂, 및 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 갖는 알킬아민 으로 구성된 군으로부터 선택된 1종이 아닐 경우 텍스처링 조성물 내에서 상기 화학식 1의 방향족 화합물의 용해도가 낮아 상분리 또는 석출이 일어날 수 있다.
- [20] 또한, 상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₅가 서로 독립적으로 수소 또는 메틸기인 경우에는 기관의 텍스처링 효과가 미미할 수 있다. 또한, 상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₅ 중 적어도 하나가 탄소수 3 이상의 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기인 경우 기관에 지나치게 흡착되어 기관의 텍스처링에 방해될 수 있다. 예를 들어, 톨루엔술포산 또는 이의 염의 경우, 이소프로필 알코올과 혼용하여 사용되지 않거나 그 함량을 4 중량% 이상의 고농도로 사용되지 않으면 기관에서 발생하는 수소 버블을 적절히 제거하지 못하여 기관의 들뜸 및 기포 자국이 생기게 된다. 또한, 노닐페놀 에톡실레이트(Nonylphenol ethoxylate)의 경우 시각 속도를 늦추고 많은 양의 거품을 발생시켜 텍스처링을 방해한다.
- [21] 본 발명에 따른 상기 텍스처링 조성물은, 휘발성이 낮아 장시간의 사용에도 농도의 변화가 적다. 따라서, 이소프로필 알코올(IPA) 등을 포함하는 기존의 텍스처링 조성물의 가장 큰 문제였던 높은 휘발성을 월등히 개선할 수 있다. 즉, 본 발명의 텍스처링 조성물의 경우, 휘발성이 낮아 환경 유해의 위험성이 적으며 장시간의 사용에도 농도의 변화가 적어 수시로 조성물을 보충해 줄 필요가 없으며 기관의 텍스처링을 균일하게 할 수 있다.
- [22] 또 동시에 본 발명의 텍스처링 조성물은 기존의 이소프로필 알코올 등을 포함하는 조성물에 비해 화재 및 폭발의 위험성을 완화시킬 수 있는 장점도 있다.
- [23] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 방향족 화합물은 유사한 화학식을 갖는 다른 구조의 방향족 화합물보다 본 발명의 여러 목적상 월등히 우수한 효과를 나타내었다. 기관의 텍스처링의 용도, 세정 및/또는 시각 용도를 고려한 본 발명의 여러 목적을 고려 시 화학식 1에서 X는 -COOH, -SO₃H, -SO₂H, -OH, -PO₄H₄, 이들의 염, -NH₂, 및 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 갖는 알킬아민 으로 구성된 군으로부터 선택된 1종이고, R₁ 내지 R₅ 중 적어도 하나는 -CHCH₂ 또는 -CCH이며, 나머지 R₁ 내지 R₅는 수소인 경우가 바람직하였다. 또한, 더욱 바람직하게는 화학식 1에서 X는 -COOH, -SO₃H, -SO₂H, -OH, -PO₄H₄, 이들의 염,

-NH₂, 및 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 갖는 알킬아민 으로 구성된 군으로부터 선택된 1종이고, R₁ 내지 R₅ 중 적어도 하나는 -CHCH₂이며, 나머지 R₁ 내지 R₅는 수소인 경우가 더 바람직하였다.

- [24] 본 발명에 있어서 텍스처링이란 태양전지의 빛을 받아 들이는 과정에서 빛의 반사를 줄여주기 위하여 화학적 및/또는 물리적으로 기관의 표면에 피라미드, 원기둥 또는 헥사고널 등의 오목하거나 볼록한 요철구조를 형성하는 것을 의미하는 것으로서, 텍스처링 조성물은 이러한 목적을 주요한 목적으로 혹은 부수적 목적으로라도 사용되기 위한 조성물을 의미한다. 텍스처링은 예를 들어 세정 또는 식각 효과와 동시에 이루어 질 수 있으며, 구체적으로 세정 과정에서 pH에 따라 요철이 생기거나, 식각 과정에서 첨가제에 따라 요철이 생길 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 텍스처링 조성물은 텍스처링 목적뿐만 아니라 세정 또는 식각의 용도로도 사용될 수 있다. 이러한 텍스처링은 예를 들어 기관의 생성 시기나, 전체 태양전지 제조 시기 등 전체 태양전지의 생산 과정에서 기관에 요철 구조를 형성하기 위한 목적의 모든 공정을 의미한다.
- [25] 따라서 본 발명은 상기 본 발명에 따른 방향족 화합물을 포함하는 텍스처링 조성물을 제공하며, 이러한 조성물을 이용하여 텍스처링 효과뿐만 아니라 기관을 세정 또는 식각 등의 용도로도 사용 가능하다.
- [26] 본 발명의 상기 화학식 1의 방향족 화합물의 함량은 조성물 총 중량 대비 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게 0.1 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 0.2 내지 6 중량%이다. 상기 함량이 0.1 중량% 미만일 경우에는 기관의 표면에 젖음성을 완벽하게 부여하지 못하여 기관에 대해 불균일한 식각을 일으키게 되며, 이러한 불균일한 식각은 기관 표면의 위치에 따라 다른 반사도와 수소 버블 흡착으로 인한 기포자국을 통해 인지할 수 있다. 또한, 상기 함량이 30 중량%를 초과하는 경우에 식각을 방해하고, 10 중량%를 초과하는 경우에는 식각 방해가 더 심각해져서 기관의 전면에 요철구조가 형성되지 않거나 5 내지 10 마이크로미터 두께의 표면 손상층을 완벽하게 제거하지 못하며, 제조 비용이 증가하는 단점이 있다.
- [27] 본 발명에 따른 방향족 화합물을 포함하는 텍스처링 조성물은 텍스처링 혹은 세정 및/또는 식각의 과정 중에 별도의 단계로 알칼리성 용액을 첨가하여 사용할 수 있으며, 또는 본 발명에 따른 방향족 화합물에 알칼리성 용액을 더 포함한 조성물을 이용하여 텍스처링 혹은 세정/및 또는 식각의 효과를 달성할 수도 있다. 본 발명에 따른 텍스처링 조성물에 포함 될 수 있는 알칼리성 용액은 기관을 식각하기 위한 목적으로 사용되며, 바람직하게 상기 알칼리성 용액의 함량은 조성물 총 중량 대비 0.1 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게 2 내지 6 중량%이다. 이러한 알칼리성 용액으로서 수산화 나트륨 용액, 수산화 칼륨 용액, 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 용액, 히드록실 아민 용액, 에틸렌디아민피로카테콜 용액 등이 단독 또는 혼합 사용될 수 있으나, 상기 구체적 종류에 한정된 것은 아니다.

- [28] 본 발명에 따른 기관의 텍스처링 조성물은 적어도 하나의 수산기와 탄소수 3 내지 6의 알킬기를 갖는 알코올, 글리콜, 글리세롤 및 이들의 에스테르로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 바람직하게 상기 첨가제의 함량은 조성물 총 중량 대비 0.1 내지 50 중량%, 더 바람직하게, 0.1 내지 10 중량% 더 더욱 바람직하게 2 내지 5 중량%이다. 상기 함량이 0.1 중량% 미만일 경우에는 기관 표면에 흡착되는 수소 버블을 제대로 탈착하지 못하여 공정 중에 기관의 들뜸이 발생할 수 있고, 수소 버블이 흡착된 부분에는 제대로 식각되지 않기 때문에 수소 버블이 탈착된 후에도 기관에 기포 자국이 남을 수 있다. 또한, 상기 함량이 10 중량%를 초과하는 경우에는 식각을 방해하여 기관의 전면에 요철구조가 형성되지 않거나, 식각 속도가 느려져 공정 시간이 길어지게 되고 비용 및 시간의 측면에서 손실이 발생할 수 있다.
- [29] 이러한 첨가제로서 이소프로판올, n-프로판올, 이소부탄올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 2-메톡시프로판올, 2-에톡시프로판올, 2-프로필프로판올 등의 알코올; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 글리세롤, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르 등의 글리콜; 등이 단독 또는 혼합 사용될 수 있으나, 상기 구체적 종류에 한정된 것은 아니다.
- [30] 본 발명에 따른 기관의 텍스처링 조성물은 계면활성제를 더 포함할 수 있으며, 바람직하게 상기 계면활성제의 함량은 조성물 총 중량 대비 0.001 내지 1 중량%이다. 상기 함량이 0.001 중량% 미만일 경우에는 텍스처링 효과가 미미하거나 발생하지 않으며, 1 중량%를 초과하는 경우에는 식각을 방해하고, 공정 중에 거품이 다량 발생하여 베스(bath)에서 거품이 넘치거나 베스가 거품에 의해 덮여 식각의 진행 정도를 확인하기 어려우며, 기관에 계면활성제가 잔류하지 않도록 많은 양의 린스제가 필요하다.
- [31] 이러한 계면활성제로서, 알킬폴리 글루코사이드, 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬 페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 옥틸에테르, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록공중합체, 폴리에틸렌 글리콜 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르 등의 비이온 계면활성제; 알킬에테르설페이트, 알킬설페이트, 알킬벤젠설포네이트, 알킬설포숙시네이트, 알킬에테르포스페이트, 알킬포스페이트, 알킬벤젠포스페이트, 이의 염 등의 음이온 계면활성제; 등이 단독 또는 혼합 사용될 수 있으나, 상기 구체적 종류에 한정된 것은 아니다.
- [32] 또한, 본 발명에 따른 기관의 텍스처링 조성물은 나머지를 물로 더 포함할 수 있다.
- [33] 본 발명의 기관의 텍스처링 조성물은 60°C 내지 100°C의 온도, 바람직하게 60°C 내지 83°C의 온도에서 사용된다. 상기 조성물에 포함된 알칼리성 용액의 기관에 대한 식각 속도와 식각 정도는 온도에 따른 함수이므로 60°C 미만의 온도에서 사용될 경우 기관을 식각하여 균일한 요철 구조를 형성하는데 오랜 시간이

결리며, 100°C를 초과하는 온도에서 사용될 경우 텍스처링 조성물의 증발량이 많아서 경제적이지 못하다. 한편, 본 발명의 텍스처링 조성물은 60°C 내지 83°C와 같은 저온에서도 우수한 텍스처링 효력을 발휘할 수 있어, 종래의 텍스처링 공정에 비해 베스의 온도를 올리고 내리기 위하여 필요한 열과 작업 시간의 손실을 상당히 줄일 수 있고, 물과 첨가제 등의 증발량이 감소하여 이들을 보충해 주어야 하는 불편함도 상당히 감소시킬 수 있다.

- [34] 본 발명의 기판의 텍스처링 조성물은 단결정성 기판, 다결정성 실리콘 기판, 스트레인드(strained) 실리콘 기판, 미세결정질(microcrystalline) 실리콘 기판, 비정질 실리콘 기판, 유리 기판, 사파이어 기판 등에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, p-타입 또는 n-타입으로 도핑된 상기 기판 등에도 사용될 수 있으며, 상기 구체적 종류에 한정된 것은 아니다.
- [35] 상기 기판을 본 발명의 기판의 텍스처링 조성물에 침지, 특히 연속 공정(continuous process) 또는 배치 공정(batch process)을 통하여 침지시키는 방식으로 기판에 요철 구조를 형성할 수 있으며, 상기 침지 방식 이외에, 상기 기판에 본 발명의 상기 조성물을 스프레이 분사(spraying)하거나, 플러딩(flooding)하는 등 기판과 본 발명의 조성물을 직접적으로 접촉시키는(wetting) 방식으로도 기판에 요철 구조를 형성할 수 있으므로, 상기 구체적인 방식에 한정된 것은 아니다. 상기 방식에 의해 형성된 기판의 요철 구조의 저면의 가로 및 세로의 길이는 각각 약 1 내지 20 마이크로미터이며, 바람직하게 2 내지 10 마이크로미터이다.
- [36] 즉, 본 발명은 본 발명에 따른 텍스처링 조성물을 이용하는 것을 특징으로 기판의 텍스처링 방법을 제공하며, 상기 기판에 텍스처링 방법 중에 알칼리 용액을 첨가하는 단계가 더 포함될 수 있다. 상기 텍스처링 방법은 조성물이 60°C 내지 83°C의 온도에서 사용되는 것이 바람직하며, 전술한 바와 마찬가지로 텍스처링 과정에서 세정 또는 식각의 효과도 함께 일어날 수 있다.

발명의 효과

- [37] 본 발명의 텍스처링 조성물은 휘발성이 낮고 장시간 사용에도 농도의 변화가 적어 고품질의 요철 구조를 기판에 형성할 수 있고, 이소프로필 알코올을 사용하는 종래 기술에 비해 화재 위험성과 환경 유해성이 적다.

도면의 간단한 설명

- [38] 도 1은 실시예 3의 기판의 표면의 요철 구조를 보여주는 전자현미경 사진이다.
- [39] 도 2는 실시예 4의 기판의 표면의 요철 구조를 보여주는 전자현미경 사진이다.
- [40] 도 3은 실시예 14의 기판의 표면의 요철 구조를 보여주는 전자현미경 사진이다.
- [41] 도 4는 비교예 2의 기판의 표면의 요철 구조를 보여주는 전자현미경 사진이다.
- [42] 도 5는 실시예 4, 13, 16 및 비교예 9, 12, 15의 기판의 표면 반사도를 보여주는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[43] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예 등을 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[44]

[45] <실시예 1 ~ 17 및 비교예 1 ~ 15>

[46] 6L 용량의 베스(bath)를 준비하여, 하기 표 1 및 표 2와 같은 조성으로 텍스처링 조성물 6L를 제조하였다. 상기 조성물이 담긴 베스의 온도를 78 내지 82°C로 하여 단결정 실리콘 기판(크기 156 x 156 mm²)을 20분간 침지한 후, 상기 기판을 꺼내어 흐르는 물로 세정한 후 건조하여 기판에 요철 구조를 형성하였다.

[47] 표 1

	KOH	SSS	EBA	EMP	DEE	TLS	물
실시예 1	4	1					To 100
실시예 2	4	2					To 100
실시예 3	4	3					To 100
실시예 4	4	5					To 100
실시예 5	4		1				To 100
실시예 6	4		2				To 100
실시예 7	4		3				To 100
실시예 8	4		5				To 100
실시예 9	4			1			To 100
실시예 10	4			2			To 100
실시예 11	4			3			To 100
실시예 12	4			5			To 100
실시예 13	4	1			2		To 100
실시예 14	4	3			2		To 100
실시예 15	4	1			3		To 100
실시예 16	4	0.5			3	0.05	To 100
실시예 17	4	1			3		To 100

[48] (단위 : 중량%)

[49] * 상기 표 1의 성분의 설명

[50] SSS : 스티렌 술폰산 소듐염(styrene sulfonic acid, sodium salt)

- [51] EBA : 3-에테닐벤조산(3-ethenyl benzoic acid)
 [52] EMP : 2-에테닐-6-메톡시-4-메틸페놀(2-ethenyl-6-methoxy-4-methyl phenol)
 [53] DEE : 디에틸렌글리콜모노에틸에테르(diethylene glycol monoethyl ether)
 [54] TLS : 트리에탄올아민 라우릴설페이트(triethanolamine lauryl sulfate)
 [55] 표 2

	KOH	DEE	STS	SES	SCS	물
비교예 1	4		1			To 100
비교예 2	4		3			To 100
비교예 3	4		6			To 100
비교예 4	4			1		To 100
비교예 5	4			3		To 100
비교예 6	4			6		To 100
비교예 7	4	3		1		To 100
비교예 8	4	3		3		To 100
비교예 9	4	3		6		To 100
비교예 10	4				1	To 100
비교예 11	4				3	To 100
비교예 12	4				6	To 100
비교예 13	4	3			1	To 100
비교예 14	4	3			3	To 100
비교예 15	4	3			6	To 100

- [56] (단위 : 중량%)
 [57] * 상기 표 2의 성분의 설명
 [58] DEE : 디에틸렌글리콜모노에틸에테르(diethylene glycol monoethyl ether)
 [59] STS : 파라-톨루엔 술폰산 소듐염(p-toluene sulfonic acid, sodium salt)
 [60] SES : 4-에틸벤젠 술폰산 소듐염(4-ethylbenzene sulfonic acid, sodium salt)
 [61] SCS : 소듐 큐멘 설포네이트(sodium cumene sulfonate)

- [62]
 [63] <실험예 1> : 요철 구조의 평가

- [64] 상기 실시예 1 내지 17 및 비교예 1 내지 15의 기관의 표면의 요철 구조를 광학현미경 또는 전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 요철 구조가 기관의 표면 전체에 걸쳐 고르게 형성되고, 요철 구조의 높이가 1 내지 20마이크로미터인 경우 '양호'로 평가하고, 기관의 표면 전체에 걸쳐 요철 구조가 고르게 형성되지

못하고 비교적 평탄한 부분이 존재하거나, 요철 구조의 높이가 1 내지 20마이크로미터가 아니거나, 기관의 표면에 요철 구조가 형성되지 않고 비교적 평탄한 부분이 존재하는 경우 '불량'으로 평가하였다.

- [65] 상기 평가 기준에 따라 평가한 결과, 본 발명의 실시예 1 내지 17의 기관의 요철 구조는 모두 양호한 반면, 비교예 1 내지 15의 기관의 요철 구조는 모두 불량으로 나타났다. 특히 실시예 3, 4 및 14의 SEM 사진(도 1 내지 3)과 비교예 2의 SEM 사진(도 4)을 비교해 봄으로써, 본 발명의 기관에 형성된 요철 구조가 훨씬 양호하였음을 확인할 수 있었다.

[66]

- [67] <실험예 2> : 기관의 표면 반사도

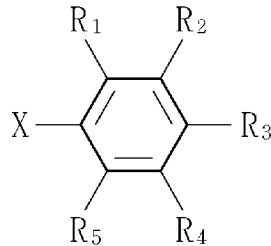
- [68] 본 발명의 실시예 4, 13, 16 및 비교예 9, 12, 15의 기관에 대하여, JASCO社の 반사도 측정장비(모델명 : V-670)를 이용하여 전기 생성에 기여하는 300 내지 1100 나노미터 파장대에서 표면 반사도를 측정하여 도 5에 나타냈다.

- [69] 도 5의 그래프로부터 실시예 4, 13, 16의 기관은 비교예 9, 12, 15의 기관에 비해 표면 반사도가 현저히 낮게 나타났음을 알 수 있으며, 이러한 결과는, 본 발명의 텍스처링 조성물에 의해 형성된 기관의 요철 구조가 태양전지의 반사도를 낮추는데 매우 효과가 있음을 말해주는 것이다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1의 방향족 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, X는 -COOH, -SO₃H, -SO₂H, -OH, -PO₄H₄, 이들의 염, -NH₂, 및 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 갖는 알킬아민으로 구성된 군으로부터 선택된 1종이고, R₁ 내지 R₅은 각각 독립적으로 -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CHCH₂, -CCH, -OH, -OCH₃, -OCH₂CH₃, -OCHCH₂ 또는 -OCCH이며, R₁ 내지 R₅ 중 적어도 하나는 -CHCH₂ 또는 -CCH임

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 R₁ 내지 R₅ 중 적어도 하나는 -CHCH₂ 또는 -CCH이며, 나머지 R₁ 내지 R₅는 수소임을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 R₁ 내지 R₅ 중 적어도 하나는 -CHCH₂이며, 나머지 R₁ 내지 R₅는 수소임을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.

[청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 1에서 X는 -SO₃H 또는 이의 염인 것을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.

[청구항 5] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방향족 화합물의 함량은 조성물 총 중량 대비 0.1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.

[청구항 6] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 알칼리성 용액을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.

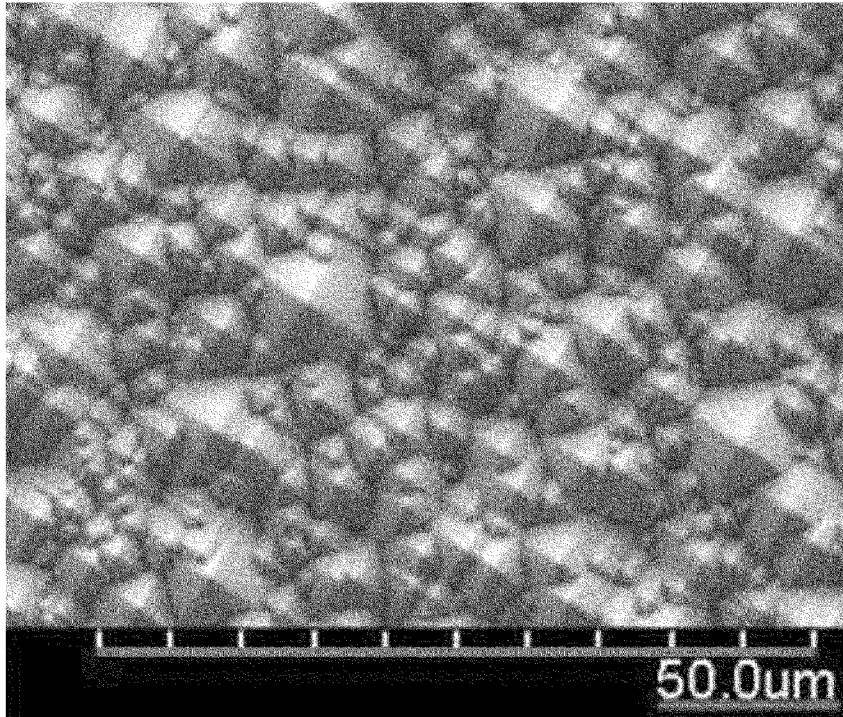
[청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 알칼리성 용액은 수산화 나트륨 용액, 수산화 칼륨 용액, 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 용액, 히드록실 아민 용액 및 에틸렌디아민피로카테콜 용액으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.

[청구항 8] 제6항에 있어서, 상기 알칼리성 용액의 함량은 조성물 총 중량 대비 0.1 내지 15 중량%인 것을 특징으로 하는 기관의 텍스처링

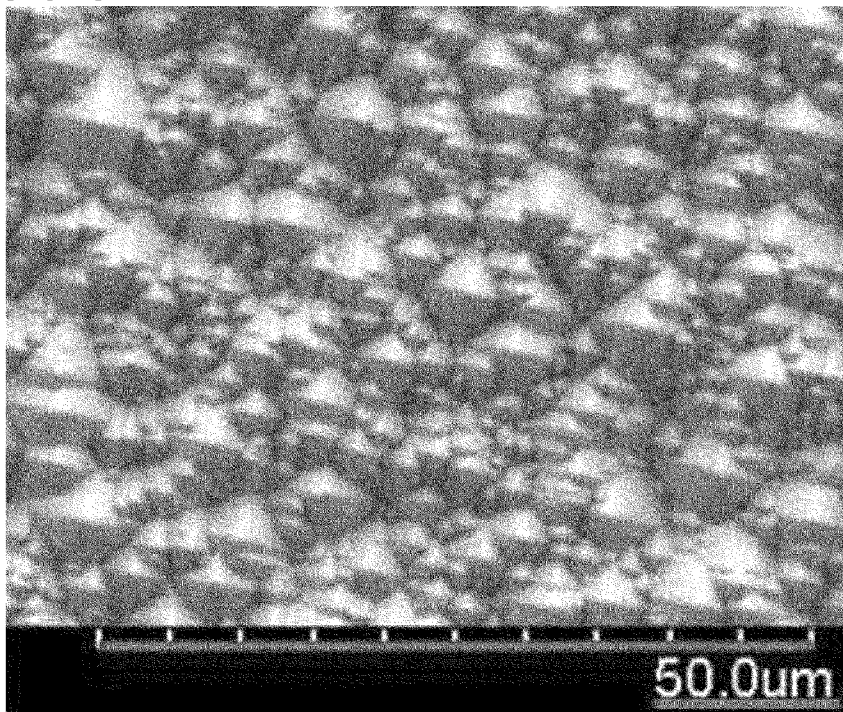
- 조성물.
- [청구항 9] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 탄소수 3 내지 6의 알킬기를 갖는 알코올, 글리콜, 글리세롤 및 이들의 에스테르로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 알코올은 이소프로판올, n-프로판올, 이소부탄올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 2-메톡시프로판올, 2-에톡시프로판올 및 2-프로필프로판올로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이며, 상기 글리콜은 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 글리세롤, 디에틸렌글리콜메틸에테르 및 디에틸렌글리콜에틸에테르로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.
- [청구항 11] 제9항에 있어서, 상기 첨가제의 함량은 조성물 총 중량 대비 0.1 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.
- [청구항 12] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 계면활성제는 비이온 계면활성제, 음이온 계면활성제 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.
- [청구항 14] 제13항에 있어서, 상기 비이온 계면활성제는 알킬폴리 글루코사이드, 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬 페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 옥틸에테르, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록공중합체, 폴리에틸렌 글리콜 지방산 에스테르 및 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이며, 상기 음이온 계면활성제는 알킬에테르설페이트, 알킬설페이트, 알킬벤젠설포네이트, 알킬설포숙시네이트, 알킬에테르포스페이트, 알킬포스페이트, 알킬벤젠포스페이트 및 이의 염으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.
- [청구항 15] 제12항에 있어서, 상기 계면활성제의 함량은 조성물 총 중량 대비 0.001 내지 1 중량%인 것을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.
- [청구항 16] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 기관의 텍스처링 조성물.
- [청구항 17] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 기관을

- 세정하거나 또는 식각을 일어나게 함을 특징으로 하는 기판의 텍스처링 조성물.
- [청구항 18] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 60°C 내지 83°C의 온도에서 사용되는 것을 특징으로 하는 기판의 텍스처링 조성물.
- [청구항 19] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 텍스처링 조성물을 이용하는 것을 특징으로 하는 기판의 텍스처링 방법.
- [청구항 20] 제19항에 있어서, 상기 조성물에 알칼리 용액을 첨가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 기판의 텍스처링 방법.
- [청구항 21] 제19항에 있어서, 상기 조성물 60°C 내지 83°C의 온도에서 사용되는 것을 특징으로 하는 기판의 텍스처링 방법.
- [청구항 22] 제19항에 있어서, 상기 조성물은 기판을 세정하거나 식각을 일어나게 함을 특징으로 하는 기판의 텍스처링 방법.

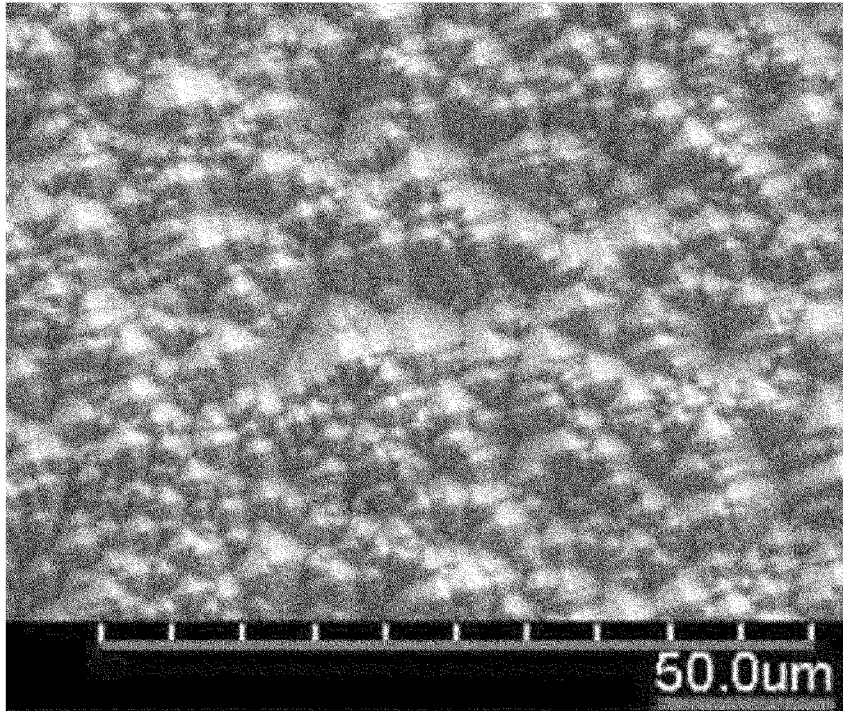
[Fig. 1]



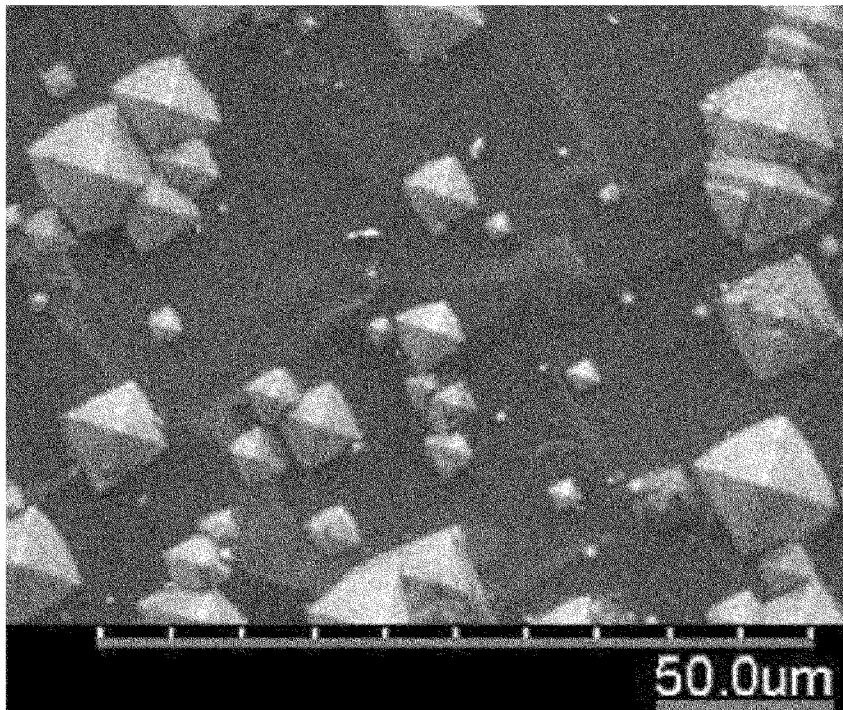
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

