	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0004010 (43) 공개일자 2014년01월10일
<hr/>		
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 21/306 (2006.01) H01L 31/042 (2014.01)	(71) 출원인 롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘. 엘.씨. 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455	
(21) 출원번호 10-2013-0074342		
(22) 출원일자 2013년06월27일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 바르 로버트 케이. 미국 01545 매사추세츠 슈루즈베리 올디 콜로니 드라이브 40 오코너 코리 미국 01605 매사추세츠 워세스터 플랜테이션 스트리트 604 (뒷면에 계속)	
(30) 우선권주장 13/535,224 2012년06월27일 미국(US)	(74) 대리인 최규팔	

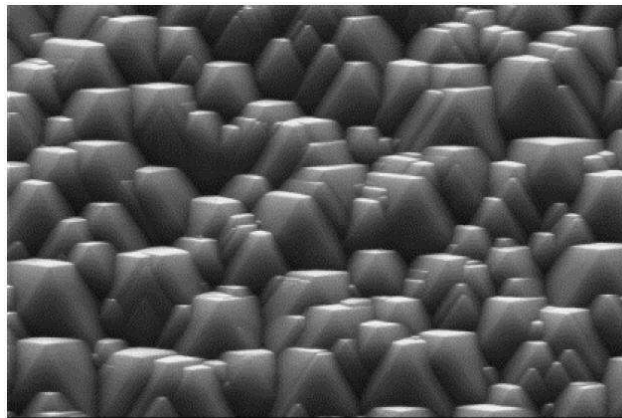
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **입사광 반사를 감소시키기 위한 단결정 반도체 기판의 텍스처링**

**(57) 요약**

단결정 반도체 기판은 알칼리 용액으로 텍스처링되어 표면에 피라미드 구조를 형성하여 입사광 반사율이 감소되고 웨이퍼의 광흡수가 개선된다. 알칼리성 조는 피라미드 구조 사이에 편평 영역의 형성을 억제하여 광흡수를 개선하는 화합물을 포함한다.

**대표도** - 도2



(72) 발명자

헝클리 피터 더블유.

미국 02382 매사추세츠 휘트먼 월넛 스트리트 15

알라디스 죠지 알.

영국 엘리10 2취디 레스터셔 헝클리 버베이지 발리  
언트 클로즈 11

---

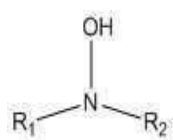
## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- a) 단결정 반도체 기판을 제공하고;
- b) 170 g/몰 이상의 분자량 및 75 °C 이상의 발화점(flash point)을 갖는 하나 이상의 알콕실레이티드 글리콜, 하나 이상의 알칼리 화합물 및 용액 내의 산소 농도를 1000ppb 이하로 감소시키는데 충분한 양의, 하나 이상의 산소 스캐빈저(scavenger)를 포함하는 용액을 제공하고;
- c) 단결정 반도체 기판을 용액과 접촉시켜 단결정 반도체 기판을 이방성으로(anisotropically) 텍스처링하는 것을 포함하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 산소 스캐빈저가 다음 화학식을 갖는 화합물에서 선택된 방법:



상기 식에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 같거나 다를 수 있고, 수소, 치환된 또는 비치환된 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)알킬, 치환된 또는 비치환된 (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)시클로알킬 또는 치환된 또는 비치환된 (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)아릴이나, 단 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 동시에 수소는 아니다.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 하나 이상의 산소 스캐빈저가 유기산으로부터 선택된 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 하나 이상의 유기용매를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 용액의 표면장력이 72 dynes/cm<sup>2</sup> 이하인 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 용액의 pH가 13 - 14인 방법.

### 청구항 7

170 g/몰 이상의 평균분자량과 75 °C 이상의 발화점을 갖는 하나 이상의 알콕실레이티드 글리콜, 하나 이상의 알칼리 화합물 및 1000 ppb 이하의 산소 농도를 제공하는데 충분한 양의 하나 이상의 산소 스캐빈저를 포함하는 텍스처링 용액.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 용액의 표면장력이 72 dynes/cm<sup>2</sup> 이하인 텍스처링 용액.

### 청구항 9

제7항에 있어서, 하나 이상의 유기용매를 추가로 포함하는 텍스처링 용액.

## 명세서

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 입사광 반사를 감소시키기 위해 단결정 반도체 기판을 텍스처링하는 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 피라미드 구조들 사이의 편평한 영역(flat area)을 감소시킴으로써 입사광 반사를 감소시키기 위해 알칼리성 조(alkaline bath)에서 단결정 반도체 기판을 텍스처링하는 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 텍스처화된 반도체 표면은 폭넓은 입사광 밴드에 걸쳐 반사를 감소시키고, 이에 따라 흡수된 광의 강도를 증가시킨다. 이러한 반도체는 태양전지(solar cell)의 제조에 사용될 수 있다. 태양전지는 그 표면에 입사된 빛 에너지, 예컨대 햇빛을 전기 에너지로 전환시키는 장치이다. 표면에 입사된 빛의 반사를 감소시키면 전기 에너지로의 전환 효율이 향상된다. 그러나, 텍스처링은 태양전지의 제조에서의 반도체에 한정되는 것이 아니라, 일반적으로 광전지 장치(photovoltaic device), 광학 및 전기화학적 디텍터/센서, 바이오디텍터/바이오센서, 촉매, 전극, 및 입사광의 반사를 감소시키는 것이 장치의 효율을 향상시키는 다른 장치들에서도 사용될 수 있다.

[0003] (100)-배향된 실리콘 표면의 습식(wet) 화학 피라미드(pyramidal)(정방정계(tetragonal)) 구조 텍스처링을 위해 알려진 기법들은 알칼리 수산화물, 알칼리 카보네이트, 암모니아 또는 염소(chlorine)의 용액과 같은 알칼리성 매질을 사용한다. 알칼리 수산화물은 평탄하지 않게 텍스처화된 표면을 스스로 만들고, 이로 인해 고 반사도(high reflectivity)의 영역을 낳는다. 텍스처링 속도를 조절하고 반복가능한 피라미드 구조를 형성하기 위해서는 첨가제가 필요하다. 히드라진 또는 에틸렌 디아민 또는 피로카테콜의 용액들이 또한 사용될 수 있지만, 이들은 작업자에 대한 독성으로 인해 불리하다. 가장 보편적인 배합은 물, 소듐 또는 포타슘 히드록사이드 및 알코올을 포함한다. 사용되는 알코올 성분은 에틸렌 글리콜 또는 이소프로판올이다.

[0004] 피라미드 구조의 형성과 관련된 다른 문제점은, 텍스처링 이전 또는 동안에 텍스처링 조(bath) 내에 너무 많은 산소가 농축될 때이다. 산소는 실리콘 상의 수소-종결된 사이트와 반응하여 등방성(isotropic) 에칭을 야기하며, 그 결과, 실리콘의 표면상에서 피라미드 구조들 사이에 편평한 영역을 만들고, 이는 입사광 반사를 증가시킨다. 이 문제에 대처하기 위하여, 질소 스파징(sparging)이 보편적으로 사용되어 조 내의 산소 함량을 감소시킨다. 하지만, 이러한 스파징은 산소를 충분히 낮은 수준으로 감소시키지 않으며, 편평한 영역이 전형적으로 여전히 관찰된다. 전형적으로 질소 스파징은 산소 함량을 단지 약 1,800ppb 정도로 감소시킨다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 따라서, 입사광 흡수를 향상시키기 위하여 단결정 실리콘 반도체 웨이퍼용 텍스처링 용액 내의 산소를 감소시키는 방법에 대한 요구가 여전히 존재한다.

### 과제의 해결 수단

[0006] 일 측면에서, 본 발명의 방법은, 단결정 반도체 기판을 제공하는 단계; 170g/몰 이상의 분자량 및 75℃ 이상의 발화점(flash point)을 갖는 하나 이상의 알콕실레이티드 글리콜, 하나 이상의 알칼리성 화합물 및 용액 내의 산소 농도를 1000ppb 이하로 감소시키기에 충분한 양의, 하나 이상의 산소 스캐빈저(scavenger)를 포함하는 용액을 제공하는 단계; 및 상기 단결정 반도체 기판을 상기 용액과 접촉시켜 단결정 반도체 기판을 이방성으로(anisotropically) 텍스처링하는 단계를 포함한다.

[0007] 다른 측면에서, 본 발명의 텍스처링 용액은, 170g/몰 이상의 중량평균분자량 및 75℃ 이상의 발화점을 갖는 하나 이상의 알콕실레이티드 글리콜, 하나 이상의 알칼리성 화합물, 산소 농도를 1000ppb 이하로 제공하기에 충분한 양의, 하나 이상의 산소 스캐빈저, 및 물을 포함한다.

### 발명의 효과

[0008] 본 발명의 방법 및 텍스처링 용액은, 태양전지의 제조에서의 반도체를 포함하는 광전지 장치용 단결정 반도체를 이방성으로 텍스처링하는 데에 사용된다. 용액의 산소 함량을 1000ppb 이하로 감소시키는 양으로 산소 스캐빈저를 첨가하면, 텍스처화된 단결정 반도체 상의 피라미드 구조들 사이에 편평한 영역의 형성을 방지 내지 감소시켜, 입사광 흡수를 증가시키고 장치 효율을 향상시킨다.

## 도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은, 산소 스캐빈저가 없고 3.3ppm의 산소를 함유하는 알칼리성 조 내에서 텍스처화된 단결정 반도체 웨이퍼의 30° 각도에서 촬영된 5000 배율의 SEM 이미지이다.
- 도 2는, 산소 스캐빈저를 함유하고 산소 수준이 0ppm인 알칼리성 조 내에서 텍스처화된 단결정 반도체 웨이퍼의 30° 각도에서 촬영된 5000 배율의 SEM 이미지이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 본 명세서에 걸쳐서 사용된 용어 "침착(depositing)" 및 "도금(plating)"은 상호 교환가능하게 사용된다. 용어 "전류 트랙(current track)" 및 "전류 라인(current line)"은 상호 교환가능하게 사용된다. 용어 "용액(solution)" 및 "조(bath)"는 상호 교환가능하게 사용된다. 부정관사 "a" 및 "an"은 단수 및 복수 모두를 포함하는 것으로 의도된다. 용어 "선택적 침착(selectively depositing)"은 기판상의 원하는 특정 영역에서 침착이 일어남을 의미한다. 용어 "발화점(flash point)"은 가연성 액체의 증기가 공기 중에서 점화될 수 있는 가장 낮은 온도를 의미한다. 단위 "다인(dyne)"은 힘의 센티미터-그램-초 단위이다.
- [0011] 본 명세서에서 명백히 다른 것으로 지적되지 않는 한, 하기 약어들은 다음의 의미를 가진다: °C = 섭씨 온도; g = 그램; L = 리터; bv = 부피기준(by volume); A = 암페어; m = 미터; dm = 데시미터; cm = 센티미터; μm = 마이크로미터; nm = 나노미터; min. = 분; ppm = 백만부당 부(part per million); ppb = 십억부당 부(parts per billion); SEM = 주사전자현미경; UV = 자외선; 및 IR = 적외선. 달리 지적되지 않는 한, 모든 백분율 및 비는 중량 기준이다. 수치 범위의 합이 100%까지로 제한됨이 논리적인 경우를 제외하고는, 모든 범위는 "포함(inclusive)"을 의미하며, 어떤 차수(order)로도 조합가능하다.
- [0012] 본 발명의 반도체 기판 텍스처링용 용액은, 170g/몰 이상의 중량평균분자량 및 75°C 이상의 발화점을 갖는 하나 이상의 알콕실레이티드 글리콜, 및 하나 이상의 알칼리성 화합물을 포함한다. 전형적으로, 알콕실레이티드 글리콜의 중량평균분자량은 170g/몰 내지 4000g/몰 범위이며, 보다 전형적으로는 190g/몰 내지 500g/몰이다. 발화점은 전형적으로 75°C 내지 300°C 범위, 또는 예컨대 100°C 내지 300°C이다. 보다 전형적으로, 발화점은 140°C 내지 200°C 범위이다. 텍스처링 용액에 사용되는 알콕실레이티드 글리콜은 수용성이거나, 또는 적어도 수-혼화성(water-miscible)이다. 용액은 반도체상에 피라미드 구조 형성의 재현성(reproducibility)뿐만 아니라 균일한 텍스처링을 제공한다. 이는 입사광 반사의 감소 및 입사광의 전기 에너지로의 전환 효율의 향상이라는 결과로 이어진다. 75°C 이상의 발화점은 비-휘발성 텍스처링 용액을 제공하며, 이는 용액 성분들의 실질적인 증발을 방지한다. 게다가, 알콕실레이티드 글리콜은 190°C 이상의 끓는점을 가지며, 이는 작업 온도에서 손실되는 양을 더욱 감소시킨다. 따라서, 텍스처링 용액은, 다수의 통상적인 텍스처링 용액들보다 더 오랜 시간의 기간 동안 사용될 수 있다. 이는 제작 공정의 정지시간(downtime)을 감소시키고, 용액 교체의 주기를 감소시켜, 텍스처링 방법의 전체 효율을 향상시킨다. 본 발명의 이러한 향상된 효율은 소비자 및 제조사 모두의 비용을 감소시킨다.
- [0013] 본 발명의 용액에는, 알콕실레이티드 글리콜이 용액의 0.001wt% 내지 2wt%의 양으로 포함된다. 전형적으로, 알콕실레이티드 글리콜은 용액의 0.1wt% 내지 1wt%의 양으로 포함된다. 알콕실레이티드 글리콜은 비환형(non-cyclic)이지만, 선형 또는 분지형 화합물이다. 이에 제한되는 것은 아니나, 알콕실레이티드 글리콜은 하기 일반식을 갖는 화합물들을 포함한다:
- [0014]  $\text{HO}(\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O})_m\text{H}$  (I)
- [0015] 상기 식에서, m은 3 이상, 또는 예컨대 8 내지 66의 정수이다. 전형적으로, m은 3 내지 6, 보다 전형적으로 3 내지 5의 정수이고, x는 3 내지 6, 또는 예컨대 3 내지 4의 정수이다. 이러한 알콕실레이티드 글리콜의 예로는, 트리프로필렌 글리콜, 테트라프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 트리부틸렌 글리콜, 테트라부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 트리펜틸렌 글리콜, 테트라펜틸렌 글리콜 및 폴리펜틸렌 글리콜이 있다.
- [0016] 이에 제한되는 것은 아니나, 알콕실레이티드 글리콜은 또한 하기 일반식을 갖는 화합물들을 포함한다:
- [0017]  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (II)
- [0018] 상기 식에서, n은 3 이상, 또는 예컨대 5 내지 200의 정수이다. 전형적으로 n은 3 내지 5, 보다 전형적으로 3 내지 4의 정수이다. 이러한 알콕실레이티드 글리콜의 예는 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜이다.

[0019] 텍스처링 용액은 또한 하나 이상의 알칼리성 화합물을 포함한다. 이에 제한되는 것은 아니나, 이러한 알칼리성 화합물은 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 포타슘, 소듐 히드록사이드 및 리튬 히드록사이드, 및 4차(quaternary) 암모늄 히드록사이드, 예컨대 테트라메틸 암모늄 히드록사이드, 테트라프로필 암모늄 히드록사이드, 테트라부틸 암모늄 히드록사이드, 테트라메틸-2-히드록시에틸 암모늄 히드록사이드 (콜린(choline)), 트리메틸-3-히드록시프로필 암모늄 히드록사이드, 트리메틸-3-히드록시부틸 암모늄 히드록사이드, 트리메틸-4-히드록시부틸 암모늄 히드록사이드, 트리트리에틸-2-히드록시에틸 암모늄 히드록사이드, 트리프로필-2-히드록시에틸 암모늄 히드록사이드, 트리부틸-2-히드록시에틸 암모늄 히드록사이드, 디메틸에틸-2-히드록시에틸 암모늄 히드록사이드, 디메틸디(2-히드록시에틸 암모늄 히드록사이드, 모노메틸트리(2-히드록시에틸) 암모늄 히드록사이드, 모노메틸트리에틸 암모늄 히드록사이드, 모노메틸트리프로필 암모늄 히드록사이드, 모노메틸트리부틸 암모늄 히드록사이드, 모노에틸트리메틸 암모늄 히드록사이드, 모노에틸트리부틸 암모늄 히드록사이드, 디메틸디에틸 암모늄 히드록사이드 및 디메틸디부틸 암모늄 히드록사이드를 포함한다.

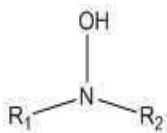
[0020] 다른 알칼리성 성분은 암모늄 히드록사이드, 알칸올아민, 예컨대 2-아미노에탄올 (모노에탄올아민), 1-아미노-2-프로판올, 1-아미노-3-프로판올, 2-(2-아미노-에톡시)에탄올, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올을 포함한다. 다른 적절한 알칼리성 화합물은 3-메톡시프로필아민, 모르폴린, 알칸 디아민, 예컨대 1,3-펜탄디아민 및 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 및 구아니딘을 포함한다.

[0021] 바람직하게 텍스처링 용액 내에 포함되는 알칼리성 화합물은 하나 이상의 수산화물로부터 선택된다. 보다 바람직하게 알칼리성 화합물은 하나 이상의 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 소듐 및 포타슘 히드록사이드로부터 선택된다. 텍스처링 용액에는, 알칼리성 화합물이 용액의 0.5wt% 내지 15wt%의 양으로 포함된다. 바람직하게, 텍스처링 용액에는 알칼리성 화합물이 1wt% 내지 10wt%의 양으로 포함된다.

[0022] 임의로, 텍스처링 용액은 하나 이상의 알칼리 금속 클로라이드, 예컨대 소듐 및 포타슘 클로라이드 및 하나 이상의 실리케이트, 예컨대 알칼리 금속 실리케이트, 예컨대 소듐 및 포타슘 실리케이트를 포함할 수 있다. 금속 클로라이드와 금속 실리케이트의 혼합물이 사용될 수 있다. 용액에는, 이러한 금속 클로라이드 및 금속 실리케이트가 용액의 0.01wt% 내지 2wt%, 또는 예컨대 0.5wt% 내지 1wt%의 양으로 포함될 수 있다.

[0023] 텍스처링 용액에는 용액의 산소 함량을 1000ppb 이하로 유지하기에 충분한 양으로 산소 스캐빈저가 포함된다. 바람직하게 텍스처링 동안 텍스처링 용액의 산소 함량은 1000ppb 내지 0ppb이고, 보다 바람직하게 용액의 산소 함량은 500ppb 내지 0ppb이다. 가장 바람직하게, 산소 함량은 200ppb 내지 0ppb이다. 이론에 결부되지 않고, 감소된 산소 함량은 등방성 에칭을 억제함으로써 단결정 반도체의 표면상의 피라미드 구조 사이에 편평한 영역의 형성을 억제 내지 방지하는 것으로 믿어진다. 이 편평한 영역은 입사광 반사를 증가시키고, 단결정 반도체의 효율을 감소시킨다.

[0024] 이에 제한되는 것은 아니나, 산소 스캐빈저는 하기 일반식을 갖는 히드록실 아민 화합물들을 포함한다:



[0025]

[0026] 상기 식에서,  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 같거나 다를 수 있고, 수소, 치환된 또는 비치환된 ( $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ )알킬, 치환된 또는 비치환된 ( $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ )시클로알킬 또는 치환된 또는 비치환된 ( $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ )아릴이며, 단  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 가 동시에 수소는 아니다. 이러한 알킬 그룹의 예로는, 메틸, 에틸 프로필, 이소프로필, 히드록시메틸, 2-히드록시에틸, 펜틸, t-부틸 및 옥틸이 있다. 시클로알킬 그룹의 예로는 시클로펜틸, 시클로헥실, 4-메틸시클로헥실 및 시클로옥틸이 있다. 아릴 그룹의 예로는 페닐, 나프틸, 크실릴, 4-히드록시페닐 및 톨릴이 있다. 바람직한 화합물은 N-메틸히드록실아민, N-이소프로필히드록실아민, N-시클로헥실히드록실아민 및 N,N-디에틸히드록실아민을 포함한다.

[0027] 이에 제한되는 것은 아니나, 산소 스캐빈저는 또한 유기산, 예컨대 지방족, 방향족 및 아미노 카르복시산 및 그 염을 포함한다. 카르복시산의 예로는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 펜타노산, 3-메틸부타노산, 갈산, 시트르산, 락트산, 아스코브산, 타르트론산 및 2,4-디히드록시벤조산이 있다. 아미노 카르복시산의 예로는 글리신, 디히드록시 에틸 글리신, 알라닌, 발린, 루신, 아스파라긴, 글루타민 및 라이신이 있다.

[0028] 추가의 산소 스캐빈저는 히드라진, 카보히드라지드, 에리토르베이트(erythorbate), 메틸에틸케톡심, 히드로퀴논, 히드로퀴논 설포네이트, 소듐염, 에톡시퀸(ethoxyquin), 메틸테트라존, 테트라메틸페닐렌디아민,



DEAE 2-케토글루코네이트 및 히드록시아세톤을 포함한다. 바람직한 화합물은 히드로퀴논 및 히드로퀴논 설포네이트, 소듐염이다.

[0029] 일반적으로, 산소 스캐빈저는 용액 내에 0.001wt% 내지 1wt%의 양으로 포함된다. 바람직하게, 산소 스캐빈저는 용액 내에 0.005wt% 내지 0.1wt%의 양으로 포함되어 용액의 원하는 산소 함량을 제공한다.

[0030] 물 이외에, 텍스처링 용액은 임의로 하나 이상의 유기 용매를 포함할 수 있다. 이러한 용매는 지방족, 지환족, 아랄킬 글리콜 및 시클릭 아민을 포함한다. 글리콜의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 2,4-디메틸-2-에틸-헥산-1,3-디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-이소부틸-1,3-프로판-디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올, 1,2-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-시클로부탄디올, 및 p-크실릴렌디올이 있다. 시클릭 아민의 예로는 피페라진계 화합물, 모르폴린계 화합물, 피리딘계 화합물, 피페리딘계 화합물, 피페리돈계 화합물, 피롤리딘계 화합물, 피롤리돈계 화합물 및 이미다졸린계 화합물이 있다. 이러한 화합물은 모든 성분들을 가용화하기에 충분한 양으로 용액 내에 포함된다. 전형적으로 이러한 유기 용매는 0.1wt% 내지 5wt%의 양으로 포함된다. 바람직하게는, 75℃ 이상의 발화점을 갖는 용매가 사용된다. 그러한 바람직한 용매는, 이에 제한되는 것은 아니나, 네오펜틸 글리콜, 글리세롤, 부틸 카비톨, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, n-메틸피롤리돈(NMP), 1,4-부탄디올, 2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 4-(2-아미노에틸)모르폴린 및 1-(2-아미노에틸)피페리딘을 포함한다.

[0031] 텍스처링 용액은 당 분야에 알려진 임의의 적절한 방법에 의해 단결정 반도체 기관의 표면에 적용될 수 있다. 텍스처링 용액은 70℃ 이상, 전형적으로는 80℃ 내지 200℃, 또는 예컨대 90℃ 내지 150℃의 온도에서 반도체 기관의 표면에 적용된다. 전형적으로, 수성 텍스처링 용액은 수평 또는 수직 공정에 의해 단결정 반도체 기관의 표면에 적용된다. 그러한 방법들은 당 분야에 잘 알려져 있다. 간단히 말하자면, 수평법은 반도체 기관을 컨베이어 시스템상에 통과시키고, 기관의 표면상에 용액을 스프레이하는 것과 관련된다. 수직공정에서는, 기관이 텍스처링 용액 내에 침지(dip)된다. 이러한 공정을 위해 사용되는 다양한 통상의 장비들은 당 분야에 잘 알려져 있다.

[0032] 텍스처링 용액은 10분 내지 30분의 체류 시간(dwelling time) 동안 단결정 반도체 기관의 표면에 적용된다. 반도체 기관은 이어서 물로 린스된다. 텍스처링 방법은 이방성이며, 처리된 반도체 기관의 표면 전체에 걸쳐 균일하고 반복가능한 피라미드(정방정계) 구조를 형성한다. 이 피라미드 구조는 처리된 표면 전체에 걸쳐 무작위로 분산된다. 피라미드 구조의 높이는 1μm 내지 10μm의 범위 내일 수 있다.

[0033] 본 발명의 용액으로 텍스처화된 단결정 반도체는, 그 텍스처화된 표면에 가해진 입사광으로부터의 반사를 감소시킨다. 360nm 내지 1000nm 파장 범위내의 입사광의 반사율은 11.5% 미만이다. 전형적으로 입사광의 반사율은 10% 내지 11.5%이다. 반사율은 당분야에 잘 알려진 통상적인 반사계(reflectometer)를 사용하여 측정될 수 있다. 따라서, 본 발명의 용액을 사용하는 방법에 의해 텍스처화된 단결정 반도체는, 예컨대 햇빛, 레이저, 형광, 및 다른 광원으로부터 나온 입사광을 전기 에너지로 전환하는 장치에 사용되기에 적절하다. 이러한 장치는, 이에 제한되는 것은 아니나, 광전지 장치(photovoltaic device), 예컨대 태양 전지, 광학 및 전기화학적 디텍터/센서, 바이오디텍터/바이오센서, 촉매, 전극, 게이트 전극, 옴 콘택트(ohmic contact), 인터커넥션 라인, 쇼트키 배리어 다이오드 콘택트(Schottky barrier diode contact) 및 광학전자 부품들을 포함한다.

[0034] 다양한 장치의 단결정 반도체 기관을 텍스처하기 위해 텍스처링 방법을 사용할 수 있지만, 전형적으로 텍스처링 방법은 태양전지 같은 광전지 장치의 제조에 사용된다. 전형적으로, 반도체 기관은 웨이퍼 형태이다. 이러한 기관은 전형적으로 p-타입 베이스 도핑을 가진다. 그러나, 텍스처링은 도핑이나 다른 공정 단계 이전에 반도체 웨이퍼 상에 수행될 수 있다. 일반적으로, 텍스처링은 광전지 장치를 제조하는 동안 편리한 시간에 수행할 수 있다. 전형적으로, 반도체 기관은 도핑 공정이 완료되기 전에 텍스처된다.

[0035] 웨이퍼 후면 전체를 금속 코팅하거나 후면 일부를 그리드를 형성하는 것과 같이 금속 코팅할 수 있다. 이러한 후면 금속화는 다양한 기술에 의해 제공될 수 있으며 웨이퍼 전면의 금속화 이전에 수행할 수 있다. 일 구체예에서, 금속 코팅은 후면에 전기전도성 페이스트, 예컨대 은 함유 페이스트, 알루미늄 함유 페이스트, 또는 은 및 알루미늄 함유 페이스트의 형태로 적용될 수 있지만; 당분야에서 공지된 다른 적합한 페이스트를 사용할 수도 있다. 이러한 전도성 페이스트는 전형적으로 유리 매트릭스와 유기 결합제에 내재된 전도성 입자를 포함한다. 전도성 페이스트는 웨이퍼에 다양한 기술, 예컨대 스크린 프린팅으로 적용될 수 있다. 페이스트를 적용한 후, 소성하여 유기 결합제를 제거한다. 알루미늄을 함유하는 전도성 페이스트를 사용하는 경우, 알루미늄이 부분적으로 웨이퍼 후면에 확산되고, 또는 은을 함유하는 페이스트로 사용되면 은과 합금될 수 있다. 이러한

알루미늄 함유 페이스트의 사용은 저항 접촉을 개선하여 "p+"-도핑 영역을 제공할 수 있다. 또한, 알루미늄 또는 붕소의 사전 도포에 의해 후도핑(Heavily doped)된 "p+"-타입 영역은 후속 상호확산되어 제조될 수 있다. 임의로, 시드층(seed layer)은 웨이퍼 후면에 침착되고 금속 코팅은 무전해 또는 전해질 도금에 의해 시드층에 침착될 수 있다.

[0036] 반도체 접합을 만들기 위해 웨이퍼 전면에서 인 확산 또는 이온주입하여 n-도핑된 (n+ 또는 n++) 영역을 만들고 PN 접합을 갖는 웨이퍼를 제공한다. n-도핑된 영역을 에미터층이라고 지칭할 수 있다.

[0037] 표면에 반사를 감소시키는 개선된 광입사 기하학을 부여하기 위해 웨이퍼의 전면 또는 에미터층을 이방성(anisotropic) 텍스처링한다. 170 g/몰의 평균분자량과 75 °C 이상의 발화점을 갖는 하나 이상의 알콕실레이트 글리콜, 하나 이상의 알칼리 화합물 및 1000 ppb 이하의 산소 농도를 유지하는데 충분한 양의 하나 이상의 산소 스캐빈저(scavenger)를 포함하는 용액을 에미터층에 10분 내지 30분, 전형적으로 10분 내지 15분 동안 적용하여 에미터층에 균일하고 무작위 분산된 피라미드 구조를 형성한다. 에미터층에는 입사광 반사율을 증가시키는 편평한 영역이 실질적으로 존재하지 않는다. 텍스처링 용액은 72 dynes/cm<sup>2</sup> 이하, 바람직하게 40 dynes/cm<sup>2</sup> 이하의 표면장력을 갖는다. 더욱 바람직하게 표면장력은 20-40 dynes/cm<sup>2</sup>이다. 용액의 온도범위는 80 °C 내지 110 °C이다. 10분 내지 30분의 체류시간 후에, 웨이퍼를 물로 세정하여 텍스처링 용액을 제거한다.

[0038] 반사방지층을 웨이퍼의 전면 또는 에미터층에 첨가한다. 또한, 반사방지층은 패시베이션층(passivation layer)으로 작용할 수 있다. 적합한 반사방지층은 예를 들어, SiO<sub>x</sub> 같은 실리콘 옥사이드 층, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 같은 실리콘 니트라이드 층, 실리콘 옥사이드와 실리콘 니트라이드 층의 조합물, 및 실리콘 옥사이드 층, 실리콘 니트라이드 층 및 TiO<sub>x</sub> 같은 티타늄 옥사이드 층의 조합을 포함하나, 이에 한정되지는 않는다. 상기 식에서, x는 산소 원자의 수를 나타내는 정수이다. 이러한 반사방지층은 다양한 방법, 예컨대 다양한 증착방법, 예를 들어 화학적 증착 및 물리적 증착에 의해 증착될 수 있다.

[0039] 웨이퍼 전면은 금속화 패턴을 함유한다. 예를 들어, 웨이퍼 전면은 집전선과 전류 부스바(busbar)로 구성될 수 있다. 집전선은 전형적으로 부스바를 가로지르며, 전형적으로 전류 부스바보다 상대적으로 미세구조(즉, 치수)를 갖는다.

[0040] 패턴은 반사방지층을 통해 웨이퍼의 반도체 몸체 표면을 노광되도록 한다. 선택적으로, 트렌치는 오프닝에 형성되어 선택적 에미터를 만들 수 있다. 이러한 트렌치는 고도핑 영역일 수 있다. 다양한 방법, 예컨대 레이저 어블레이션, 기계적 수단 및 리소그래피 방법을 사용하여 패턴을 형성할 수 있으며, 이 방법들은 모두 당분야에 공지되어 있으며, 이에 제한되지는 않는다. 기계적 수단은 톱질과 스크래칭을 포함한다. 전형적인 포토리소그래피 방법은 이미지형성 물질을 웨이퍼 표면에 배치하고, 이미지형성 물질을 패턴화하여 반사 방지층에 오프닝을 형성하고, 패턴을 웨이퍼에 옮기고 오프닝에서 니켈층을 침착하여 이미지형성 물질을 제거하는 것을 포함한다. 일 구체예에서, 이미지형성 물질은 금속층을 오프닝에서 침착하는 단계 이전에 제거된다. 다른 구체예에서, 이미지형성 물질은 금속층을 오프닝에 침착하는 단계 이후에 제거된다. 이미지형성 물질이 금속 침착단계 동안 존재하는 경우, 이미지형성 물질은 전형적으로 콘트라스트 염료처럼 니켈 침착단계에서 사용된 방사선 파장을 흡수하는 어떠한 염료도 피해야 한다. 도금단계에 존재하는 이미지형성 물질은 전형적으로 40-60%의 최소 광투과율을 갖는 염료를 함유한다.

[0041] 이미지형성 물질은 적합한 폴리머 리무버를 사용하여 제거할 수 있다. 이러한 리무버는 알칼리성, 산성 또는 기본적으로 중성일 수 있으며, 당분야에 공지되어 있다.

[0042] 일 구체예에서, 웨이퍼 전면은 전도성 페이스트를 사용하여 금속화될 수 있으며, 이것은 웨이퍼 후면에 사용된 전도성 페이스트와 같거나 다를 수 있다. 웨이퍼 전면을 금속화하는데 사용된 전도성 페이스트는 전형적으로 알루미늄을 함유하지 않는다. 페이스트의 소성에 사용된 온도는 다른 인자들 중에서 사용된 특정 페이스트, 사용된 반사방지층의 두께에 의존한다. 이러한 온도의 선택은 당업자들의 재량 범위 내에 있다. 또한, 당업자라면 소성공정이 산소함유 분위기, 불활성 분위기, 환원 분위기 또는 이들의 조합 중에서 수행될 수 있는지 알 수 있다. 예를 들어 소성은 산소가 거의 없는 분위기의 제1 온도에서 수행한 다음, 불활성 분위기 또는 환원 분위기의 제2 온도에서 수행할 수 있고, 여기에서 제2 온도는 제1 온도보다 더 높다.

[0043] 소성공정 후, 웨이퍼를 임의로 완충된 불소산 용액 같은 완충된 산 용액과 접촉시켜서 소성과정에서 만들어진 산화물을 제거할 수 있다. 이러한 접촉은 웨이퍼 상에 용액을 스프레이하거나 이러한 용액에 웨이퍼를 침지하거나 다른 적합한 수단에 의한 것일 수 있다.



- [0044] 웨이퍼의 전면 패턴과 후면을 전도성 페이스트를 사용하여 금속화한 후, 금속층을 전면 전도성 페이스트에 침착한다. 이러한 금속층은 금, 은 또는 구리 같은 적합한 전도성 금속일 수 있으며, 전형적으로 은이다. 이러한 금속을 당분야에서 공지된 방법으로 침착할 수 있다. 일 구체예에서, 침착된 금속층은 전도성 페이스트에서 사용된 동일한 금속으로 구성된다. 예를 들어, 은층이 은을 함유하는 전도성 페이스트에 침착된다.
- [0045] 은은 당분야에서 공지된 광유도도금(LIP) 또는 통상적인 은 전기도금방법으로 침착될 수 있다. LIP를 사용할 경우, 반도체 웨이퍼 후면을 외부 전류의 공급원(정류기)에 연결한다. 은 도금 조성물에 있는 은 애노드는 성분들 사이에 완성회로가 형성되도록 정류기에 연결된다. 전형적 전류밀도는  $0.1 \text{ A/dm}^2$  내지  $5 \text{ A/dm}^2$ 이다. 전체 전류 요건은 사용된 웨이퍼의 입자크기에 따라 달라진다. 또한, 은 애노드는 외부 공급원을 사용할 필요없이 은 도금 조성물을 은 이온으로 보충하기 위해 은 이온의 손쉬운 공급원을 제공한다. 광원을 배치하여 반도체 웨이퍼에 광 에너지를 조명한다. 광원은, 예를 들어 반도체 웨이퍼가 광전지적으로 민감한 파장 내에서 에너지를 제공하는 형광 또는 LED 램프일 수 있다. 다양한 다른 광원이 사용될 수 있으며, 예컨대 75 watt 및 250 watt 램프 같은 백열등, 수은 램프, 할로겐 램프 및 150 watt IR 램프가 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 상업적으로 유용한 은 도금 조성물의 예로 ENLIGHT™ Silver Plate 600 및 620(Rohm and Haas Electronic Materials, LLC Marlborough, Massachusetts, 미국)을 이용할 수 있다.
- [0046] 도금셀은 은 도금 조성물에 대하여 화학적으로 불활성이어야 하는 물질이며, 40-60%의 최소 광투과율을 가진다. 선택적으로, 웨이퍼는 도금셀에서 수평으로 배치될 수 있고 은 도금 조성물 위에서부터 밝혀질 수 있어서, 이 경우 도금셀은 적어도 최소 광투과율을 갖지 않아도 된다.
- [0047] 다른 구체예에서, 금속 시드층은 금속 페이스트 대신에 전면 전도성 패턴에 침착될 수 있다. 전형적으로 금속 시드층은 니켈이다. 니켈 시드층은 당분야에 공지된 통상적 니켈 침착방법으로 침착될 수 있다. 전형적으로, 니켈 시드층은 광보조 니켈 침착으로 침착된다. 니켈 공급원이 무전해 니켈 조성물일 경우, 도금은 외부전류를 사용하지 않고 수행된다. 니켈 공급원이 전해질 니켈 조성물이면, 후면 포텐셜(정류기)이 반도체 웨이퍼 기판에 적용된다. 광은 연속 또는 펄스될 수 있다. 니켈을 침착하기 전에 표면 산화물을 전형적으로 1% 불산 용액을 사용하여 전도성 패턴에서 제거한다.
- [0048] 도금공정에서 사용될 수 있는 광은 가시광선, IR, UV 및 X-선이나, 이에 제한되지는 않는다. 광원은 백열램프, LED 광 (발광 다이오드), 적외선 램프, 형광 램프, 할로겐 램프 및 레이저를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 일반적으로 반도체에 적용된 광량은  $8000 \text{ lx}$  내지  $20,000 \text{ lx}$ 일 수 있다.
- [0049] 전형적으로, 니켈은 반사방지층의 오프닝을 통해서 반도체 웨이퍼의 노광 텍스처 표면에 무전해질 니켈 도금 조성물을 사용하여 침착된다. 상업적으로 입수할 수 있는 무전해 니켈 조성물의 예는 DURAPPOSIT™ SMT 88 Electroless Nickel과 NIPOSIT™ PM 980 및 PM 988 Electroless Nickel을 포함한다. 이들 모두는 Rohm and Haas Electronic Materials, LLC(Marlborough, MA, U.S.A.)로부터 입수할 수 있다.
- [0050] 선택적으로, 전해질 니켈 조성물을 사용할 수 있다. 전해질 조성물이 사용될 경우, 적용된 후면 포텐셜(정류기)을 광 이외에 사용하여 니켈을 침착한다. 전형적 전류밀도는  $0.1 \text{ A/dm}^2$  내지  $2 \text{ A/dm}^2$ 이다. 특정 전류 요건은 사용된 웨이퍼의 입자크기에 따라 달라진다. 사용된 전기도금 공정은 통상적인 것이다. 적합한 전해질 니켈 도금조는 문헌에 기술된 것들뿐만 아니라 상업적으로 입수할 수 있다. 상업적으로 입수할 수 있는 전해질 니켈조의 예는 NICKEL GLEAM™ Electrolytic Nickel 제품(Rohm and Haas Electronic Materials, LLC)이다.
- [0051] 반도체 웨이퍼의 프론트를 광 에너지로 조명하여 도금이 프론트에서 발생한다. 충돌 광 에너지는 반도체에서 전류를 생성한다. 프론트에서 도금율은 광 강도, 조의 온도, 환원제 활성, 출발 웨이퍼 상태, 도핑 농도 및 당업자들에게 공지된 기타 매개변수를 조절하여 제어할 수 있다. 도금조가 전해조이면, 도금율은 또한 정류기에 의해 조절될 수 있다.  $20\text{nm}$  내지  $300\text{nm}$  두께의 니켈층이 전형적으로 바람직하며, 정확한 두께는 적용방법, 크기, 패턴 및 기하학 같은 다양한 인자에 따라 달라진다.
- [0052] 니켈을 오프닝을 통해서 반도체 웨이퍼 기판의 노광 표면에 인접하여 침착한 후, 은을 니켈에 인접하여 침착한다. 일반적인 전기도금 은 조성물을 사용할 수 있다. 은 조성물은 시안화물 함유 은 조성물 또는 시안화물이 없는 은 조성물일 수 있다.
- [0053] 은은 당분야에서 공지된 광유도도금(LIP) 또는 통상적인 은 전기도금방법으로 니켈에 침착될 수 있다. LIP 도금 과정은 상기한 은 페이스트를 도금하는 것과 유사하다.  $1\mu\text{m}$  내지  $30\mu\text{m}$  두께의 은층이 전형적으로 바람직하며, 정확한 두께는 적용방법, 크기, 패턴 및 기하학과 같은 다양한 인자들에 따라 달라진다.

[0054] 은 금속을 니켈상에 및 인접하여 침착한 후, 반도체를 소결하여 니켈 실리사이드(nickel silicide)를 형성한다. 소결은 니켈 표면상에 침착된 은과 함께 수행되어 은과 니켈 사이의 접착을 향상시킨다. 향상된 니켈과 실리콘 사이의 결합은 니켈 실리사이드와 실버 사이에서 접착파괴 가능성을 감소시킨다. 또한, 은이 실리사이드에 소결 온도까지 결합되지 않아서, 니켈 실리사이드가 은과 형성되어 소결되는 동안 니켈의 산화를 방지한다. 380 °C 내지 550 °C의 웨이퍼 피크 온도를 제공하는 로(furnace)가 사용될 수 있다. 전형적으로 피크 온도 시간은 2초 내지 20초의 범위이다. 적합한 로의 예는 램프 포함 로(IR)이다.

[0055] 은층은 소결 동안 니켈의 산화를 방지하므로 소결은 불활성 기체 환경 또는 진공뿐만 아니라 산소 함유 환경에서도 수행될 수 있다. 일반적으로, 소결은 3분 내지 10분 동안 수행된다. 반도체가 로를 통과하는 라인 속도는 사용된 로에 따라 달라질 수 있다. 최소 실험을 수행하여 적절한 라인 속도를 결정할 수 있다. 전형적으로, 라인 속도는 330 cm/분 내지 430 cm/분이다.

[0056] 방법 및 텍스처링 용액은 태양전지 제조에서 반도체를 포함하여 광전지 장치용 단결정 반도체를 이방성으로 텍스처링하는데 사용된다. 용액 중 산소 함량을 1000ppb 이하로 저하시키는 양으로 산소 스캐빈저를 첨가함으로써 텍스처링 단결정 반도체상에서 피라미드 구조들 사이에서 편평 영역의 형성을 억제하거나 감소하여 입사광 흡수를 증가시키고 입사광을 전기 에너지로 전환하는 효율을 개선한다.

[0057] 다음 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하지는 않는다.

[0058] 실시예 1

[0059] 전면 또는 에미터층 및 에미터층 아래의 pn-접합에 n+ 도핑 영역을 갖는 3회 도핑된 단결정 실리콘 웨이퍼 (SolarGiga에서 입수)를 대규모 텍스처링조인 18리터 팔콘(falcon) 라인 내 텍스처링 수용액에 침지하였다. 텍스처링 용액은 하기 표 1에 기술된 배합을 가진다.

**표 1**

성분	사용량
트리프로필렌 글리콜 <sup>1</sup>	0.5 wt%
포타슘 히드록사이드	6 wt%
1,4-부탄디올 <sup>2</sup>	0.5 wt%
물	93 wt%

[0061] <sup>1</sup>중량평균분자량 = 192 g/몰; <sup>2</sup>발화점 = 121 °C

[0062] 발화점 = 140.5 °C

[0063] 끓는점 = 268 °C

[0064] 텍스처링하기 전에 각 웨이퍼의 중량을 측정하였다. 텍스처링 수용액은 80 °C였다. 질소 폭기는 실시하지 않았다. 용액을 손으로 교반하였다. 텍스처링 용액의 pH는 13이었다. 텍스처링 동안 용존 산소량을 D0202G 2-Wire Dissolved Oxygen Analyzer (Yokogawa Electric Corporation 제품)를 사용하여 측정하였다. 텍스처링 용액에서의 체류시간 동안 각 웨이퍼의 평균 용존산소 농도를 표 2에 나타내었다. 텍스처링 용액 중 각 웨이퍼의 체류시간은 15분이었다. 15분 후, 텍스처링 수용액을 물로 세정하고 실온에서 건조하였다. 이후, 각 웨이퍼를 칭량하고 중량 차이를 하기 표에 나타내었다.

[0065] 처리된 에미터층의 표면을 텍스처링 품질에 대해 시험하였다. 표면은 전자주사현미경(AMRAY 1510 전계 방출 전자주사현미경)을 사용하여 시험하였다. 그 결과를 표 2에 기재하였다.

[0066] 또한, 텍스처링 표면의 반사율을 MacBeth Coloreye Reflectometer 7000을 사용하여 600 nm의 파장에서 측정하였다. 입사광의 광원은 펄스 제논 벌브였다. 6회 반사율 관독의 평균을 각 웨이퍼 표면에 대해 수집하였다. 평균 반사율을 표 2에 기재하였다.

표 2

시험 웨이퍼	용존 O <sub>2</sub> 농도(ppb)	평균반사율 %	반사율 표준편차	면당 제거된 실리콘(μm)	에미터의 전체 외관
1	4760	11.78	0.30	12.23	일부비균일광택영역
2	4500	11.60	0.10	12.77	일부비균일광택영역
3	4680	11.74	0.19	12.90	일부비균일광택영역

에미터층에서 관찰된 불균일 및 광택(shiny) 영역은 피라미드 구조들 사이의 바람직하지 않은 편평한 영역을 표시하였다.

## 실시예 2

실시예 1에 기술된 방법을 3회 추가 도핑된 실리콘 단결정 반도체 웨이퍼를 사용하여 반복하였다. 표 1의 성분 이외에, 수성 텍스처링 배합은 N-이소프로필히드록실아민을 함유하였다. 텍스처링 수용액은 하기 표 3의 배합을 가졌다.

표 3

성분	사용량
트리프로필렌 글리콜	0.5 wt%
포타슘 히드록사이드	6 wt%
1,4-부탄디올	0.5 wt%
N-이소프로필히드록실아민 <sup>3</sup>	0.017 wt%
물	92.983 wt%

<sup>3</sup>Hydroguard™I-15 (The Dow Chemical Company(Midland, MI, 미국)로부터 입수 가능)

텍스처링 전후에 각 웨이퍼의 중량을 측정하였다. 텍스처링 수용액은 80 °C였다. 질소 폭기는 실시하지 않았다. 용액을 손으로 교반하였다. 텍스처링 용액의 pH는 13이었다. 그 결과를 표 4에 기재하였다.

표 4

시험 웨이퍼	용존 O <sub>2</sub> 농도(ppb)	평균반사율 %	반사율 표준편차	면당 제거된 실리콘(μm)	에미터의 전체 외관
4	0	11.31	0.04	11.61	완전 균일
5	0	11.33	0.07	11.55	완전 균일
6	0	11.41	0.01	11.43	완전 균일

N-이소프로필히드록실아민을 첨가하여 텍스처링 용액 중의 산소 함량을 0ppb까지 감소하였다. 산소 농도를 0으로 감소하여 N-이소프로필히드록실아민을 포함하지 않는 실시예 1의 배합과 비교하여 평균 반사율(%)을 저하시켰다. 이 실시예에서 더 낮은 반사율 표준편차는 더 높은 반사율 표준편차를 갖는 실시예 1보다 더 균일한 텍스처링을 나타내었다. 각 웨이퍼의 각 면에서 제거된 실리콘 양은 실시예 1의 웨이퍼보다 적었으며, 이것은 또한 실시예 1에서 보다 피라미드 구조 형성에 더욱 유리하였다. 각 웨이퍼의 에미터층은 완전히 균일한 것으로 보였다. 피라미드 구조 간의 편평 영역은 관찰되지 않았다. 양호한 텍스처링이 일관되었다.

## 실시예 3

2회 도핑된 단결정 실리콘 반도체 웨이퍼를 표 5에 나타낸 2종의 텍스처링 용액 중 하나로 텍스처링하였다.

표 5

[0078]

성분	용액 1	용액 2
트리프로필렌 글리콜	1.2% bv	1.2% bv
포타슘 히드록사이드	6wt% (25 g/L)	6wt% (25 g/L)
1,4-부탄디올	0.3% bv	0.3% bv
N-이소프로필히드록실아민	0	0.017 wt%
물	밸런스	밸런스

[0079]

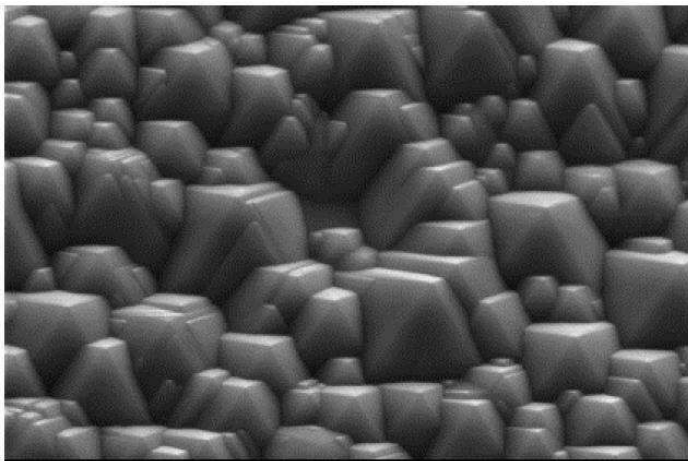
각 웨이퍼를 2종의 텍스처링 용액 중 하나에 10분 동안 침지하였다. 용액을 80 °C로 유지하였고 용액의 pH는 13이었다. 질소 폭기는 실시하지 않았으며 용액을 손으로 교반하였다. 각 조의 산소 함량을 텍스처링 기간의 개시점에 D0202G 2-Wire Dissolved Oxygen Analyzer를 사용하여 측정하였다. N-이소프로필히드록실아민을 포함하지 않는 용액 1의 산소 함량은 0.3 ppm의 산소를 함유하였다. 대조적으로 N-이소프로필히드록실아민을 포함하는 용액 2의 산소 함량은 0 ppm이었다.

[0080]

각 웨이퍼의 반사율을 MacBeth Coloreye Reflectometer 7000을 사용하여 600 nm의 파장에서 측정하였다. 용액 1로 텍스처된 웨이퍼의 평균 반사율(%)은 12.1%였다. 이에 비하여, 용액 2로 텍스처된 웨이퍼의 평균 반사율(%)은 11.3%로 감소하였다. 도 1은 AMRAY 1510 전계 방출 전자주사현미경을 사용한 용액 1로 텍스처된 웨이퍼의 SEM이다. 도 1은 용액 중의 산소로 인하여 웨이퍼의 등방성 에칭으로 유발될 수 있는 SEM 중심에서의 편평 영역을 나타내고 있다. 30도 각도에서 취해진 이미지가기 때문에 피라미드의 상부가 평평한 것으로 보인다. 한편, 도 2는 N-이소프로필히드록실아민이 포함된 용액 2로 텍스처된 웨이퍼의 SEM이다. 편평 영역은 관찰되지 않았다. 편평 영역이 없는 것은 웨이퍼의 에미터층에서 이방성 텍스처링만이 발생하였음을 나타낸다. 따라서, 용액 2로 텍스처된 웨이퍼는 용액 1로 텍스처된 웨이퍼와 비교하여 감소된 입사각 반사율을 갖는다.

## 도면

### 도면1



도면2

