



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0035374
(43) 공개일자 2010년04월05일

(51) Int. Cl.

H01L 21/306 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0094734

(22) 출원일자 2008년09월26일

심사청구일자 2008년09월26일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김동환

서울특별시 용산구 이촌동 409 한가람 아파트
213-2103

임희진

서울특별시 강남구 신사동 590-15 뉴빌캔버스 40
3호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

현종철

전체 청구항 수 : 총 20 항

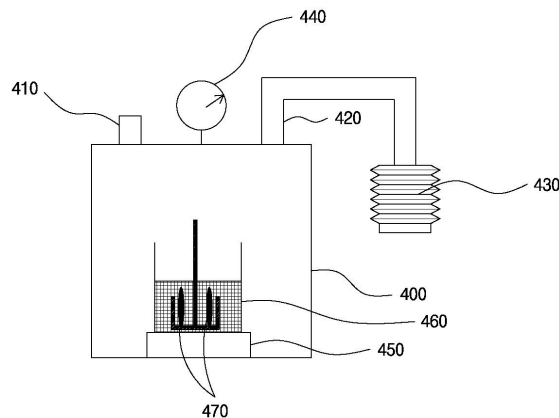
(54) 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법, 이에 의하여 텍스처링된 태양전지용 실리콘 웨이퍼 및 이를 포함하는 태양전지

(57) 요약

태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법 및 이에 의하여 텍스처링된 태양전지용 실리콘 웨이퍼가 제공된다.

본 발명에 따른 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법은 실리콘 웨이퍼의 텍스처링을 위한 화학적 식각 공정에 있어서, 식각 용액에 가해지는 압력을 상압 미만의 저압으로 조절하는 단계를 포함한다. 본 발명에 의한 저압에서의 텍스처링 공정을 통해 효과적으로 수소 기체의 차단 효과를 제거함으로써 실리콘 웨이퍼 표면에 보다 규칙적이고 작은 피라미드를 형성한다. 종래 기술에 비하여 피라미드의 사이즈는 약 2~3마이크로미터 감소하였고 RMS 조도도 약 200nm 감소하여 개선된 표면상태를 얻었으며 반사도 또한 전 파장범위에서 약 2~3% 감소한다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

이준성

경기도 김포시 풍무동 당곡마을 현대아파트 205동
301호

박하영

서울특별시 동대문구 제기2동 148-6번지 301호

특허청구의 범위

청구항 1

태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링을 위한 화학적 식각공정에 있어서,

식각 용액에 가해지는 압력을 상압 미만의 저압으로 조절하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법은

(a) 챔버 내에 위치한 식각 용액에 실리콘 웨이퍼를 침지시킨 후 상압 하에서 이를 유지하는 단계; 및

(b) 상기 식각 용액에 가해지는 압력을 조절하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 식각 용액에 가해지는 압력을 조절하는 단계는

(c) 상기 식각 용액에 가해지는 압력을 상압 미만의 저압으로 낮춘 후 이를 유지하는 단계; 및

(d) 상기 감압된 식각 용액에 가해지는 압력을 다시 상압으로 상승시킨 후 이를 유지하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 (c) 및 (d) 단계를 복수 회 반복하는 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법.

청구항 5

제 2항에 있어서, 상기 (a)단계와 (b)단계의 시간 비율이 1:2인 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서, 상기 (c)단계와 (d)단계의 시간 비율이 1:1인 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법.

청구항 7

제 3 항에 있어서, 상기 (c)단계의 상압 미만의 저압은 상압보다 0.01 ~ 0.1mPa 낮은 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 실리콘 웨이퍼는 n-형 단결정 실리콘 또는 p-형 단결정 실리콘인 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 실리콘 웨이퍼는 n-형 다결정 실리콘 또는 p-형 다결정 실리콘인 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 식각 용액의 온도는 70~80℃인 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 식각 용액은 염기성 수화물, 첨가제 및 탈이온수로 이루어진 것을 특징으로 하는 태양 전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 염기성 수화물은 KOH, NaOH, CsOH, RbOH, $(CH_3)_4NOH$ 및 NH_4OH 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 상기 첨가제는 $(CH_3)_2CHOH$, Na_2CO_3 및 K_2CO_3 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서, 상기 식각 용액은 염기성 수화물, 첨가제 및 탈이온수의 부피%는 0.5~5:3.0~20.0:75.0~96.5인 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따라 텍스처링된 태양전지용 실리콘 웨이퍼.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 표면은 피라미드 구조인 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 표준 피라미드 너비는 0.1~5 μm 인 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼.

청구항 18

제 15 항에 있어서, 상기 실리콘 웨이퍼의 조도(RMS)가 100~645nm인 것을 특징으로 하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼.

청구항 19

제 15 항에 있어서, 상기 실리콘 웨이퍼의 반사도가 400~800nm의 파장에서 5~10%인 것을 특징으로 하는 태양 전지용 실리콘 웨이퍼.

청구항 20

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따라 제조된 실리콘 웨이퍼를 포함하는 태양전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법, 이에 의하여 텍스처링된 태양전지용 실리콘 웨이퍼 및 이를 포함하는 태양전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 실리콘 웨이퍼 표면에 보다 규칙적이고 조밀한 피라미드가 형성되어 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법, 이에 의하여 텍스처링된 태양전지용 실리콘 웨이퍼 및 이를 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 석유나 석탄과 같은 기존 에너지 자원의 고갈이 예측되면서 이들을 대체할 대체 에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 그 중에서도 태양전지는 에너지 자원이 풍부하고 환경오염에 대한 문제점이 없어 특히 주목받고 있다. 태양전지에 태양열을 이용하여 터빈을 회전시키는데 필요한 증기를 발생시키는 태양열 전지와, 반도체의 성질을 이용하여 태양빛을 전기에너지로 변환시키는 태양광 전지가 있으며, 태양전지라고 하면 일반적으로 태양광 전지를 일컫는다.
- [0003] 대부분 보통의 태양전지는 대면적의 p-n 접합 다이오드(p-n junction diode)로 이루어져 있다. 광전 에너지 변환(photovoltaic energy conversion)을 위해 태양전지가 기본적으로 갖춰야 하는 요건은 반도체 구조 내에서 전자들이 비대칭적으로 존재해야 한다는 것이다. 도 1을 참조하면, p-n 접합의 비대칭성을 나타낸 것이다. n-type 영역은 큰 전자밀도(electron density)와 작은 정공밀도(hole density)를 가지고 있고 p-type 영역은 그와 정반대로 되어있다. 따라서 열적 평형상태에서 p-type 반도체와 n-type 반도체의 접합으로 이루어진 다이오드에서 캐리어(carrier)의 농도 구배에 의한 확산으로 전하(charge)의 불균형이 생기고 이 때문에 전기장(electric field)이 형성되어 더 이상 캐리어의 확산이 일어나지 않게 된다. 이 다이오드에 그 물질의 전도대(conduction band)와 가전자대(valence band) 사이에 에너지 차인 밴드갭 에너지(band gap energy) 이상의 빛을 가했을 경우, 이 빛 에너지를 받아서 전자들은 가전자대에서 전도대로 여기(excite)된다. 이때 전도대로 여기된 전자들은 자유롭게 이동할 수 있게 되며, 가전자대에는 전자들이 빠져나간 자리에 정공이 생성된다. 이것을 잉여 캐리어(excess carrier)라고 하며 이 잉여 캐리어들은 전도대 또는 가전자대 내에서 농도차이에 의해서 확산하게 된다.
- [0004] 이때 p-type 반도체에서 여기된 전자들과 n-type 반도체에서 만들어진 정공을 각각의 소수 캐리어(minority carrier)라고 부르며, 기존 접합 전의 p-type 또는 n-type 반도체 내의 carrier(p-type의 정공, n-type의 전자)는 이와 구분해 주요 캐리어(majority carrier)라고 부른다. 이때 주요 캐리어들은 전기장으로 생긴 에너지 장벽(energy barrier) 때문에 흐름의 방해를 받지만 p-type의 소수 캐리어인 전자는 n-type 쪽으로 각각 이동할 수 있다. 소수 캐리어의 확산에 의해 재료 내부의 전기적 중성이 깨짐으로써 전압차가 생기고 이때 p-n 접합 다이오드의 양극단에 발생된 기전력을 외부 회로에 연결하면 태양전지로서 작용하게 된다.
- [0005] 이러한 원리로 태양광을 전기 에너지로 변환시킬 수 있는 태양전지의 성능은 일반적으로 광에너지로 변환되는 효율을 측정하며, 그 값은 태양 전지의 전기 출력의 입사 광량에 대한 비이며, 보통 %로 나타낸다.
- [0006] 따라서, 태양 전지의 효율을 증가시키기 위한 연구가 많이 진행되고 있으며, 그 중 한가지 방법은 웨이퍼 표면을 텍스처링(texturing)하여 빛의 흡수를 최대화하는 것이다. 이러한 텍스처링 기술은 빛 가둠 현상에 의해 광학적 손실을 줄여 태양전지 효율을 향상시키는데 있어서 중요한 기술 중 하나이다. 상기 본 명세서에서 사용되는 "텍스처링"이라는 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 널리 사용되는 용어로서, 이는 실리콘 웨이퍼 표면에 요철 구조를 갖도록 처리하는 공정 전반을 의미한다.
- [0007] 텍스처링 방법으로는 화학적인 식각 방법(chemical etching), 플라즈마 식각(plasma etching)을 이용한 방법, 기계적 스크라이빙(mechanical scribing)방법 및 사진인쇄법(photolithography) 등이 사용되고 있다.
- [0008] 상기 방법 중 플라즈마 식각 방법은 웨이퍼에 포토레지스트를 도포해 패턴들을 형성하고 플라즈마를 이용하여 식각한 후 마스크를 제거하는 방법으로서, 이는 상당히 좋은 반사율을 보이지만, 작업 시간이 오래 걸리며, 고가의 장비가 필요하기 때문에 산업적 이용가능성이 작다. 또한, 기계적 스크라이빙(mechanical scribing) 방법은 웨이퍼 표면에 홈(groove)을 형성한 후, 화학적인 식각 방법을 이용하여 텍스처링하는 방법으로서, 상기 기계적 스크라이빙 방법은 작업시간이 오래 걸리기 때문에 상업적인 생산이 어렵고 박막에 적용하기 힘들다. 또한, 사진인쇄법을 이용한 방법은 산화막이 있는 웨이퍼에 포토레지스트를 도포하여 패턴을 형성하고 이를 등방성/이방성 식각 방법을 통해 텍스처링하는 방법으로서, 이는 공정 비용이 너무 높기 때문에 상업적인 적용이 힘들다.
- [0009] 따라서, 상기 방법 중 짧은 시간에 저렴한 가격으로 다량의 웨이퍼를 텍스처링할 수 있는 화학적인 식각 방법이 각광을 받고 있다.
- [0010] 이러한 화학적인 식각 방법에는 등방성 식각(isotropic etching) 방법과 이방성 식각(anisotropic etching) 방법이 있으며, 등방 식각 방법이 광전변환효율면에 볼 때 이방성 식각 방법보다 효율이 떨어져 이방성 식각 방법이 선호되고 있다.
- [0011] 일반적으로 이방성 식각 방법은 수산화칼륨 용액(KOH)과 이소프로필알코올(IPA; isopropylalcohol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)의 혼합용액으로 제조된 에칭 용액 속에 실리콘 웨이퍼를 침지시켜 그 표면을 이방성 식각하여 시행된다. 이

러한 이방성 식각 방법을 이용한 텍스처링 공정은 웨이퍼의 결정학적 특성과 도핑(doping) 농도, 공정 온도, 용액 비율 및 시간에 영향을 받은 것으로 알려져 있다. 또한, 태양전지의 효율 향상과 밀접한 관계가 있는 균일한 크기와 높이를 가지는 피라미드를 형성하기 위해서는 상기 나열된 조건들이 최적화되어야 하므로, 작업자가 이러한 최적화된 조건을 찾는 것이 상당히 어렵다는 문제가 있다. 특히 텍스처링 공정 중 발생하는 수소에 의하여 텍스처링 공정이 효과적으로 진행되지 않아 불균일한 크기(너비) 및 높이를 갖는 피라미드가 형성되는 문제가 있는데, 이하 보다 상세히 설명한다.

[0012] 한편, 실리콘 태양전지의 전면으로 입사되는 태양광의 반사를 최대한 줄여 전지의 효율을 높이기 위한 화학적 식각 방법을 이용한 텍스처링 공정은 주로 염기성 수산화물 식각 용액인 수산화 칼륨(KOH) 용액을 이용하고 있다.

[0013] 실리콘의 규소와 식각 용액(KOH)의 반응과정을 화학식 1에 나타내었다.

화학식 1

[0014] $\text{Si} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2 \uparrow$

[0015] 화학식 1을 보면 식각 반응 결과 수소 기체(기포)가 필연적으로 발생한다. 이러한 텍스처링 공정상 필연적으로 발생한 수소 기포가 식각 중 규소기판에 부착되어 식각을 방해하여 불균일한 텍스처 구조를 야기시키는 데 이러한 현상을 수소기체의 차단 효과(screen effect)라 한다.

[0016] 수소기체의 차단 효과를 더욱 구체적으로 설명하면 상기 공정상 필연적으로 발생하는 수소기체가 이미 형성된 피라미드와 피라미드 사이에 갇히게 되며, 이때 수소 기체가 갇혔던 자리에는 식각 반응이 원활히 일어나지 않게 되며(즉, 수소 기체가 식각 반응의 마스크로서 작용하게 된다.), 또한 상기 갇혔던 수소가 수면으로 떠오르면서 실리콘을 긁고 지나간 자리에서 식각 반응이 원활히 일어나지 않는 현상이다. 따라서 수소기체의 차단 효과에 의해 피라미드의 크기와 불규칙성이 증가하여 태양전지의 광전변환효율이 떨어지는 문제점이 발생한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0017] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 조밀하고 균일한 피라미드를 갖는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 조밀하고 균일한 피라미드를 갖는 태양전지용 실리콘 웨이퍼를 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 조밀하고 균일한 피라미드를 갖은 태양전지용 실리콘 웨이퍼를 포함하며, 이로써 광효율이 향상된 태양전지를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0020] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위해서,

[0021] 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링을 위한 화학적 식각공정에 있어서,

[0022] 식각 용액에 가해지는 압력을 상압 미만의 저압으로 조절하는 단계를 포함하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법을 제공한다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법은

[0024] (a) 챔버 내에 위치한 식각 용액에 실리콘 웨이퍼를 침지시킨 후 상압 하에서 이를 유지하는 단계; 및

[0025] (b) 상기 식각 용액에 가해지는 압력을 조절하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0026] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 식각 용액에 가해지는 압력을 조절하는 단계는

[0027] (c) 상기 식각 용액에 가해지는 압력을 상압 미만의 저압으로 낮춘 후 이를 유지하는 단계; 및

[0028] (d) 상기 감압된 식각 용액에 가해지는 압력을 다시 상압으로 상승시킨 후 이를 유지하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

- [0029] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 식각 용액에 가해지는 압력을 조절하는 단계는
- [0030] 상기 (c) 및 (d) 단계를 복수 회 반복하는 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법은
- [0032] 상기 (a)단계와 (b)단계의 시간 비율이 1:2인 것일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 식각 용액에 가해지는 압력을 조절하는 단계는
- [0034] 상기 (c)단계와 (d)단계의 시간 비율이 1:1인 것일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (c)단계의 상압 미만의 저압은 상압보다 0.01 ~ 0.1mPa 낮은 것일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 실리콘 웨이퍼는 n-형 단결정 실리콘 또는 p-형 단결정 실리콘일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 실리콘 웨이퍼는 n-형 다결정 실리콘 또는 p-형 다결정 실리콘일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 식각 용액의 온도는 70~80℃일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 식각 용액은 염기성 수화물, 첨가제 및 탈이온수로 이루어진 것일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 염기성 수화물은 KOH, NaOH, CsOH, RbOH, (CH₃)₄NOH 및 NH₄OH 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0041] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 첨가제는 (CH₃)₂CHOH, Na₂CO₃ 및 K₂CO₃ 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 식각 용액의 염기성 수화물, 첨가제 및 탈이온수의 부피%는 0.5~5:3.0~20.0:75.0~96.5일 수 있다.
- [0043] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여, 상기 태양전지용 실리콘 웨이퍼 텍스처링 방법에 따라 텍스처링된 태양전지용 실리콘 웨이퍼를 제공한다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 표면은 피라미드 구조일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 표준 피라미드의 너비는 0.1~5μm일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 조도(RMS)는 100~645nm일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 실리콘 웨이퍼의 반사도는 400~800nm의 파장에서 5~10%일 수 있다.
- [0048] 본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위하여, 상기 태양전지용 실리콘 웨이퍼를 포함하는 태양전지를 제공한다.

효 과

- [0049] 본 발명에 의한 저압에서의 텍스처링 공정을 통해 효과적으로 수소기체의 차단 효과를 제거함으로써 실리콘 웨이퍼 표면에 보다 규칙적이고 작은 피라미드를 형성하였다. 종래 기술에 비하여 피라미드의 사이즈는 약 2~3마이크로미터 감소하였고 RMS 조도도 약 200nm 감소하여 개선된 표면상태를 얻었다. 반사도 또한 전 파장범위에서 약 2~3% 감소시켰다. 이러한 결과를 바탕으로 저압에서 텍스처링 공정은 고효율 태양전지의 제작에 있어 효율 향상에 기여를 할 것이라고 예상된다. 따라서 본 발명은 제조공정이 간단하고 제조시간이 단축된 저압에서의 텍스처링 공정을 제공하여 산업적 측면에서 우수한 효과가 있으며, 본 발명에 의하여 제조된 실리콘 웨이퍼는 태양전지의 효율을 증가시키는 효과가 있어 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 분야에 상당한 이점을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0050] 이하, 실시예 및 시험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 그러나 이들 실시예 및 시험예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예 및 시험예에 의해 제한되지 않는다

다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

- [0051] 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해서 본 발명에서는 화학적 식각 방법을 이용한 텍스처링 공정의 비용절감과 효율향상을 목적으로 피라미드의 형성과 관련된 식각 반응의 부산물인 수소 기체를 실리콘 표면에서 빠르게 제거하기 위한 저압에서의 텍스처링 공정을 제공한다.
- [0052] 이를 위하여 본 발명은 실리콘 웨이퍼를 텍스처링하기 위한 식각 용액에 가해지는 압력을 상압 미만의 저압으로 조절함으로써, 반응 공정에서 발생하는 수소 기체를 효과적으로 제거하며, 그 결과 균일하고 조밀한 피라미드 구조를 갖는 태양전지용 실리콘 웨이퍼를 텍스처링할 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 텍스처링 방법을 하기 도면을 이용하여 보다 상세히 설명한다.
- [0054] 본 발명의 텍스처링 전체 공정의 개략도를 도 2에 나타내었다. 도 2를 참조하면, 텍스처링 전체 공정은 황산과 산화수소혼합액(SPM; sulfuric acid-hydrogen peroxide mixture)을 사용한 웨이퍼 세척단계; 탈이온수(DIW; deionized water)로 세정하는 단계; 염산과산화수소혼합액(HPM; hydrochloric acid-hydrogen peroxide-water mixture)을 사용한 웨이퍼 세척 단계; 탈이온수로 세정하는 단계; 쏘 데미지 에칭(Saw Damage Etching, SDE)하는 단계; 탈이온수로 세정하는 단계; 묽은 불산(dilute HF)으로 에칭하는 단계; 탈이온수로 세정하는 단계; 텍스처링 단계; 탈이온수로 세정하는 단계; 및 건조 단계를 포함한다.
- [0055] 여기서 쏘 데미지 에칭(Saw Damage Etching, SDE)이란 실리콘 웨이퍼들의 커팅 공정의 결과로 생긴 결함이 많은 층(defect-rich layer)을 제거하기 위하여 적당한 화학적인 방법을 이용하는 것을 말한다. 일반적으로 KOH를 사용하여 등방 식각(isotropic etching)을 한다. 도 2에서는 염기성 산화물 식각 용액인 KOH를 사용하여 SDE 하였으므로 "알칼리 SDE"라 표현하였다.
- [0056] 또한, 상기 SPM 또는 HPM는 통상적으로 실리콘 기판을 사용하는 반도체 공정에서 오염 물질을 제거하기 위한 세정 용액이며, SPM은 유기물 제거를 위한 것이고 HPM은 금속 불순물 제거를 위한 것이다. 또한, 상기 묽은 불산은 자연산화막 제거를 위한 완충 산화 식각 용액(BOE; Buffered Oxide Echant)이다.
- [0057] 상기 도 2의 텍스처링 단계의 이전의 단계를 통상적으로 전처리 과정이라 하며 실리콘 웨이퍼의 표면 청정화를 위한 공정이다. 본 발명의 전처리 과정은 특별히 제한되지 않으며 당업계에서 통상적으로 수행되는 것이다.
- [0058] 상술한 바와 같이 종래 기술에 따른 텍스처링 공정은 표면 피라미드 구조를 보다 조밀하게 하고, 균일하게 만드는데 그 한계가 있었으며, 본 발명자는 이를 예의 주시하여 종래 기술의 상기 한계는 텍스처링 공정 중 발생하는 수소 기체에 의한 것임을 규명하였는데, 이하 도면을 이용하여 보다 상세히 설명한다.
- [0059] 도 3은 수소기체 차단 효과로 인한 피라미드의 불규칙성 증가를 나타낸 것이다.
- [0060] 도 3를 참조하면, 상술한 바와 같이 수소 기체 차단 효과에 의해 피라미드의 크기와 불규칙성이 증가할수록 빛가둠 현상이 감소하여 태양 전지의 효율을 감소함을 알 수 있다. 이러한 수소 기체의 차단 효과를 제거하여 태양 전지의 효율을 증가시키기 위해서 본 발명은 상기 수소 기체를 실리콘 웨이퍼 표면에서 빠르게 제거하는 경우 텍스처링 구조가 보다 조밀하고 균일해지는 점에 착안한 것으로, 이를 위해서는 식각 용액 속의 수소 기체의 농도를 감소시키고자 하였고, 이러한 목적을 달성하기 위하여 식각 용액에 가해지는 압력을 감소시킴으로서 수소 기체에 의한 차단 효과를 효과적으로 달성하였다. 왜냐하면 액체 속의 기체의 용해도는 압력이 높을수록 증가하기 때문이다.
- [0061] 따라서, 상기 식각 용액에 가해지는 압력을 감소시키기 위해서 저압에서 텍스처링 공정을 수행하여야 한다.
- [0062] 도 4는 본 발명에 의한 저압에서의 텍스처링 방법을 구현하기 위한 장치의 개략도이다.
- [0063] 도 4를 참조하면, 진공 챔버(400)에 공기 주입구(410)와 공기 유출구(420)가 연결되어 있으며, 공기 유출기에는 진공 펌프(430)가 연결되어 있다. 또한 진공 챔버 내의 압력을 측정하기 위한 압력계(440)가 진공 챔버에 설치되었다. 진공 챔버 내부의 하단에는 가열부(450)가 있으며, 상기 가열부 상에 식각 배스(bath)(460)를 위치시켰다.
- [0064] 이하, 저압에서의 텍스처링 공정을 더욱 자세히 설명하고자 한다.
- [0065] 상기 식각 용액을 진공 챔버 내의 가열부 상에 위치 시킨후 상기 식각 용액을 가열하였다.
- [0066] 상기 가열부는 특별히 제한되지 않으며 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이다. 따라서, 상기 가열부는 핫 플레이트 또는 실리콘 오일을 이용한 중탕식 가열부 등이 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 핫 플레이

트를 이용하였다.

- [0067] 또한, 상기 식각 용액은 특별히 제한되지 않으며 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이다. 일반적으로 식각 용액은 염기성 용액을 사용하는데, 염기성 식각 용액은 염기성 수화물, 첨가제 및 탈이온수로 포함하며 상기 염기성 수화물은 실리콘 웨이퍼를 식각하는 기능을 수행하며 상기 첨가제는 식각을 조절목적으로 첨가되는 것이다. 상기 염기성 수화물은 KOH, NaOH, CsOH, RbOH, $(CH_3)_4NOH$ (tetramethyl ammonium hydroxide, TMAH) 및 NH_4OH 군에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 상기 첨가제는 IPA, Na_2CO_3 및 K_2CO_3 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0068] 상기 식각 용액의 조성 비율은 균일하고 조밀한 피라미드 형성하는데 있어서 주요한 영향을 미치는 요건이다. 상기 조성 비율은 균일하고 조밀한 피라미드를 형성하기 위한 최적화된 조성으로 선택 재료, 식각되는 물질 그리고 텍스처링 환경 등에 따라 달라진다. 본 발명에서는 식각 용액의 조성을 KOH:IPA:DIW=0.5~5.0:3.0~20.0:75.0~96.5의 부피%로 혼합하여 사용하는 것이 바람직한데, 그 이유는 상기 조성 비율인 경우에 수소 기체의 차단 효과를 효과적으로 저지할 수 있기 때문이다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에서는 KOH, IPA 및 DIW를 1:6:55의 부피 비율로 혼합한 식각 용액을 사용하였다.
- [0070] 상기 식각 용액의 온도는 70~80℃로 유지되는 것이 바람직한데, 그 이유는 IPA의 끓는점이 82.5℃이기 때문에 식각 용액의 온도가 80℃ 이상이 되면 IPA가 증발하여 식각 용액의 조성의 변화를 가져오기 때문이다. 본 발명의 일 실시예에서는 80℃로 하였다.
- [0071] 다음으로, 상기 가열된 식각 용액에 상기 전처리한 실리콘 웨이퍼(470)를 고정판에 위치시킨 후 식각 용액에 침지시켜 식각 공정을 수행한다.
- [0072] 본 발명에서 사용하는 상기 실리콘 웨이퍼는 특별히 제한되지 않으며 n-형 단결정 실리콘, n-형 다결정 실리콘, p-형 단결정 실리콘 및 p-형 다결정 실리콘 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 n-형 다결정 실리콘을 사용하였다.
- [0073] 상기 식각 공정은
- [0074] (a) 식각 용액에 가해지는 챔버 내에 위치한 식각 용액에 실리콘 웨이퍼를 침지시킨 후 상압 하에서 이를 유지하는 단계; 및
- [0075] (b) 상기 식각 용액에 가해지는 압력을 조절하는 단계로 수행된다.
- [0076] 상기 용액에 가해지는 압력을 상압으로 유지하는 단계는 일정시간 챔버 내의 압력을 상압으로 유지한 상태에서 수행되는데 그 이유는 상기 전처리한 실리콘 웨이퍼 표면에 화학적 식각이 진행되어 피라미드가 형성되어야 하기 때문이다. 상기 상압으로 유지하는 시간은 수소 기체가 발생하여 그 지름이 1mm가 될 때까지의 시간으로 수소 기체 차단 효과가 발생할 때까지의 시간이다.
- [0077] 다음으로 상기 식각 용액에 가해지는 압력을 제어하는 단계는
- [0078] (c) 상기 식각 용액에 가해지는 압력을 상압 미만의 저압으로 낮춘 후 이를 유지하는 단계; 및
- [0079] (d) 상기 감압된 식각 용액에 가해지는 압력을 다시 상압으로 상승시킨 후 이를 유지하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0080] 상기 (c) 단계는 진공 펌프를 이용하여 챔버내의 압력을 상압보다 0.01~0.1mPa 낮게 하여 수행된다. 상술한 바와 같이 챔버 내의 압력이 낮아지면 챔버 내부의 압력이 챔버 외부의 압력보다 낮아지게 되어 압력차가 발생한다. 이러한 압력차는 식각 용액에 가해지는 압력을 낮아지게 하여 수소 기체가 식각 용액 속에서 빨리 빠져나가게 한다. 따라서, 수소기체 차단효과를 효과적으로 차단할 수 있다.
- [0081] 본 발명에서는 식각 용액에 가해지는 압력이 상압 보다 0.01~0.1 mPa 낮은 압력이 되게 하였는데, 그 이유는 식각 용액에 가해지는 챔버 내의 압력이 상압 보다 0.1 mPa 낮은 압력 이하로 되면 식각 용액의 IPA가 빠르게 증발하여 식각 용액의 조성에 변화를 주게 되어 원하는 텍스처링이 이루어질 수 없게 되며, 식각 용액에 가해지는 챔버 내의 압력이 상압보다 0.01 mPa 낮은 압력 이상이 되면 수소 기체 차단 효과가 미비해 지기 때문이다.
- [0082] 본 발명의 일 실시예에서의 (c) 단계에서는 챔버 내의 압력이 상압보다 0.015mPa 낮은 압력이 유지되게 하여 텍스처링을 진행하였다.
- [0083] 상기 (d) 단계에서는 (c) 단계가 모두 진행되어 수소 기체가 식각 용액에서 모두 빠져나가게 되면 다시 챔버 내

의 압력을 상압으로 유지하여 식각이 진행되지 않은 부분에 식각이 일어날 수 있게 하였다.

- [0084] 그 다음으로 상기 (c) 및 (d) 단계를 복수 회 반복하여 수소 기체 차단 효과를 효과적으로 저지하면서 실리콘 웨이퍼 전면을 텍스처링하여 균일하고 크기가 작은 피라미드를 형성하였다.
- [0085] 상술한 바에 의하여 (a)단계와 (b)단계의 시간 비율과, (c)단계와 (d)단계의 시간 비율이 정하여 지는데 이러한 시간 비율은 실리콘 웨이퍼의 크기, 텍스처링 환경 등에 따라 변할 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0086] 본 발명의 일실시예에서는 (a)단계와 (b)단계의 시간 비율을 1:2로 하였으며, (c)단계와 (d)단계의 시간 비율을 1:1로 하였다.
- [0087] 한편, 일반적으로 화학적 식각에 의한 텍스처링 공정은 IPA의 증발에 의한 조성 변화가 일어나기 전에 완결되어야 하므로 30~40분 사이에 이루어진다.
- [0088] 본 발명에서는 30분간 텍스처링 공정을 하였으며, 상술한 바와 같이 (a)단계와 (b)단계의 시간 비율을 1:2로 하고, (c)단계와 (d)단계의 시간 비율을 1:1로 하기 위해 (a)단계인 초기 10 분간을 상압으로 유지하였고 (b)단계인 후기 20분간은 식각 용액에 가해지는 압력을 조절하였으며 (b)단계인 후기 20분간의 압력 조절은 (c)단계인 저압 유지 단계(5분)→(d) 단계인 상압 유지 단계(5분)→(c)단계인 저압 유지 단계(5분)→(d)단계인 상압 유지 단계(5분)로 이루어진다.
- [0089] 그 다음으로 실리콘 웨이퍼를 식각 용액에서 꺼내어 탈이온수로 세정한 후 건조하였다.
- [0090] 본 발명에 의하여 텍스처링된 실리콘 웨이퍼를 이하 보다 자세히 설명한다.
- [0091] 본 발명에 의하여 텍스처링된 실리콘 웨이퍼의 표준 피라미드 사이즈, RMS 조도 및 반사율은 식각 용액의 조성, 식각 용액의 온도, 식각 공정 중의 압력 등에 따라 달라진다.
- [0092] 상기 방법으로 텍스처링된 실리콘 웨이퍼의 표준 피라미드의 사이즈, RMS 조도 및 반사율은 식각 용액 및 상기 텍스처링 공정 조건 등에 의하여 사용자가 원하는 수준으로 조절할 수 있으며 특별히 제한되지는 않는다.
- [0093] 상술한 바와 같이 본 발명에 의한 표준 피라미드의 사이즈는 특별히 제한되는 것은 아니나 0.1 내지 5 μ m인 것이 바람직하다. 왜냐하면, 표준 피라미드의 사이즈가 0.1 μ m 이하로 텍스처링하는 것은 텍스처링 공정상에 현실적인 어려움이 있고, 5 μ m 이상이 되면 반사율이 증가하여 태양전지의 효율이 감소하기 때문이다.
- [0094] 상기 "표준 피라미드 사이즈"는 실리콘 웨이퍼에 형성된 피라미드의 밑면의 한 변의 길이에 해당하는 값이다. 이와 같이 본 발명에 따른 텍스처링 방법은 원하는 치수의 텍스처링 형태를 간단히 저압 조건의 조절을 통하여 제어할 수 있는 장점이 있다.
- [0095] 또한 상기 방법으로 텍스처링된 실리콘 웨이퍼의 RMS 조도(Root mean square roughness) 및 반사도는 특별히 제한되지는 않으나 RMS 조도는 100 내지 645nm 인 것이 바람직하며, 반사도는 5~10%인 것이 바람직하다. 그 이유는 상술한 바와 같다.
- [0096] 실시예 1
- [0097] 실시예 1-(1)
- [0098] 전처리 공정
- [0099] 실리콘 웨이퍼를 텍스처링 하기 위해서 두께 270 μ m 실리콘 웨이퍼를 가로 2cm, 세로 2cm의 형태로 절단하였다. 상기 절단한 실리콘 웨이퍼를 85℃의 SPM(H₂SO₄:H₂O₂=2:1, 부피비)을 사용하여 세척한 후 탈이온수를 사용하여 세정하였다. 상기 세정한 실리콘 웨이퍼를 80℃의 HPM(HCl:H₂O₂:DIW=1:2:5, 부피비)을 사용하여 다시 세척하였다. 이 후 상기 세척한 실리콘 웨이퍼를 탈이온수를 사용하여 세정한 후 85℃로 가열한 순도 45%의 KOH 용액을 사용하여 SDE 하였다. 상기 SDE 처리한 실리콘 웨이퍼를 탈이온수를 사용하여 세정한 후 BOE로 25℃의 묽은 불산(HF:DIW=1:10, 부피비)을 사용하여 30초간 처리한 후 탈이온수를 사용하여 세정하였다.
- [0100] 실시예 1-(2)
- [0101] 텍스처링 공정
- [0102] KOH, IPA 및 탈이온수를 1:6:55의 부피 비율로 포함하는 식각 용액을 진공 챔버에 넣은 후 핫 플레이트를 사용하여 80℃까지 가열하였다. 상기 가열한 식각 용액에 실시예 1-(1)의 전처리한 실리콘 웨이퍼를 침지 시킨 후 30

분간 텍스처링 공정을 하였으며, 초기 10 분간을 상압으로 유지하였고 후기 20분간은 압력을 조절하였다. 상기 압력 조절은 챔버 내의 압력을 상압보다 0.015mPa 낮게 한 저압 유지 단계와 다시 챔버 내의 압력을 상압으로 유지하는 단계를 반복하는 방법으로 하여 식각 용액에 가해지는 압력을 조절하였다. 다시 말하면, 저압 유지 단계(5분)→상압 유지 단계(5분)→저압 유지 단계(5분)→상압 유지 단계(5분)으로 하여 챔버 내의 압력을 조절하였다.

[0103] 비교예 1

[0104] 실시예 1-(2)와 다른 조건은 동일하고 상압에서 텍스처링한 점에서만 차이가 있는 것을 비교예 1로 하였다.

[0105] 비교예 2

[0106] 실시예 1-(1)의 전처리 공정만 한 실리콘 웨이퍼를 비교예 2로 하였다.

[0107] 시험예

[0108] 시험예 1

[0109] 텍스처링 공정 중 발생하는 수소 기체의 양의 육안 관찰

[0110] 도 5a는 실시예 1-(2)의저압에서의 텍스처링 공정 중 발생하는 수소 기체의 양을 육안으로 관찰한 것이고, 도 5b는 비교예 1의 상압에서의 텍스처링 공정 중 발생하는 수소 기체의 양을 육안으로 관찰한 것이다. 도 5a와 도 5b를 참고하면, 도 5a의 수소 기체의 양이 도 5b의 수소 기체의 양보다 현저히 감소하였음을 알 수 있다. 이는 상술한 바와 같이 저압에서 수소 기체 차단 효과가 차단되었기 때문이다.

[0111] 시험예 2

[0112] 표면분석

[0113] 도 6a는 실시예 1-(2)의 표면사진이고, 도 6b는 비교예 1의 표면사진이다.

[0114] 도 6a와 도 6b를 참조하면, 비교예 1의 경우에 수소 기체가 굽고 지나간 흔적을 발견할 수 있다. 이는 비교예 1에서는 수소 기체 차단 효과가 발생하였기 때문이다.

[0115] SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석 및 표준 피라미드 사이즈 측정

[0116] 도 7a는 실시예 1-(2)의 SEM사진이고, 도 7b는 비교예 1의 SEM사진이다.

[0117] 도 7a와 도 7b를 참조하면, 실시예 1-(2)의 피라미드가 크기가 작고 균일하다는 것을 알 수 있다. 또한, SEM을 사용하여 표준 피라미드 사이즈를 측정하였으며, 상기 표준 피라미드 사이즈는 실리콘 웨이퍼에 형성된 피라미드의 밑면의 한변의 길이에 해당하는 값이다.

[0118] 측정된 표준 피라미드 사이즈는 실시예 1-(2)의 경우에는 3~4 μ m 이었으며, 비교예 1의 경우에는 5~7 μ m 이었다.

[0119] AFM(Atomic Force Microscopy)분석 및 RMS 조도(Root Mean Square roughness)분석

[0120] 도 8a는 실시예 1-(2)의 AFM사진이고, 도 8b는 비교예 1의 AFM사진이다.

[0121] 도 8a와 도 8b를 참조하면, 실시예 1-(2)의 피라미드의 크기가 작고 균일하다는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1-(2)와 비교예 1의 피라미드의 균일성을 측정하기 위해서 상기 AFM을 사용하여 RMS 조도를 측정하였다.

[0122] 상기 AFM을 사용하여 측정된 RMS 조도값은 실시예 1-(2)의 경우에는 640.8nm 이었고, 비교예 1의 경우에는 825.3nm 이었다. 즉 실시예 1-(2)의 경우의 RMS 조도가 비교예 1 보다 약 200nm 감소하였음을 알 수 있다. 이는 본 발명에 의한 압력 조절 단계로 인하여 수소 기체 차단 효과가 효과적으로 차단되어 균일한 피라미드가 형성되었기 때문이다.

[0123] 시험예 3

[0124] 반사도 측정

[0125] 도 9는 실시예 1-(2), 비교예 1 및 비교예 2의 반사도를 자외선-가시광선 분광도계(UV-VIS spectrophotometer)를 사용하여 측정한 것이다.

[0126] 도 9를 참조하면, 전 파장범위에서 실시예 1-(2)의 반사도가 약 2~3% 감소했음을 알 수 있다. 이는 실시예 1-

(2)의 경우에 본 발명에 의한 텍스처링 방법에 의하여 균일하고 크기가 작은 피라미드가 형성되어 빛 가둠 현상의 증가에 의한 광학적 손실이 감소하여 반사도가 낮아진 것이다. 이러한 텍스처링 기술은 빛의 흡수를 최대화시켜 태양전지 효율을 향상시킨다.

[0127] 상기 시험예의 중요 측정값을 표 1에 나타내었다.

표 1

[0128]

	비교예 1	실시예 1-(2)
표준 피라미드 사이즈	5~7 μm	3~4 μm
RMS 조도	825.5nm	640.8nm
반사도(%R at 400~800nm)	9.73%	7.64%

[0129]

따라서, 상기 시험결과로부터 본 발명에 따라 텍스처링한 실리콘 웨이퍼는 저압에서의 텍스처링 공정을 통해 효과적으로 수소 기체 차단 효과를 제거함으로써 상압에서의 텍스처링한 실리콘 웨이퍼보다 규칙적이고 작은 피라미드를 형성하였다. 표준 피라미드 사이즈는 약 2~3 μm 감소하였고, RMS 조도도 약 200nm 감소하여 개선된 표면 상태를 얻었다. 반사도 또한 전 파장범위에서 약 2~3% 감소하였다. 이러한 결과를 바탕으로 저압에서의 텍스처링 공정은 고효율 태양전지의 제작에 있어 효율 향상에 기여를 할 것이라고 예상된다.

도면의 간단한 설명

[0130]

도 1은 p-n 접합의 비대칭성을 나타낸 것이다.

[0131]

도 2는 본 발명의 텍스처링 전체 공정의 개략도를 나타낸 것이다.

[0132]

도 3은 수소기체 차단 효과로 인한 피라미드의 불규칙성 증가를 나타낸 것이다.

[0133]

도 4는 본 발명에 의한 저압에서의 텍스처링 방법의 개략도이다.

[0134]

도 5a는 실시예 1-(2)의 저압에서의 텍스처링 공정 중 발생한 수소기체의 양을 육안으로 관찰한 것이다.

[0135]

도 5b는 비교예 1의 상압에서의 텍스처링 공정 중 발생한 수소기체의 양을 육안으로 관찰한 것이다.

[0136]

도 6a는 실시예 1-(2)의 표면사진이다.

[0137]

도 6b는 비교예 1의 표면사진이다.

[0138]

도 7a는 실시예 1-(2)의 SEM 사진이다.

[0139]

도 7b는 비교예 1의 SEM 사진이다.

[0140]

도 8a는 실시예 1-(2)의 AFM 사진이다.

[0141]

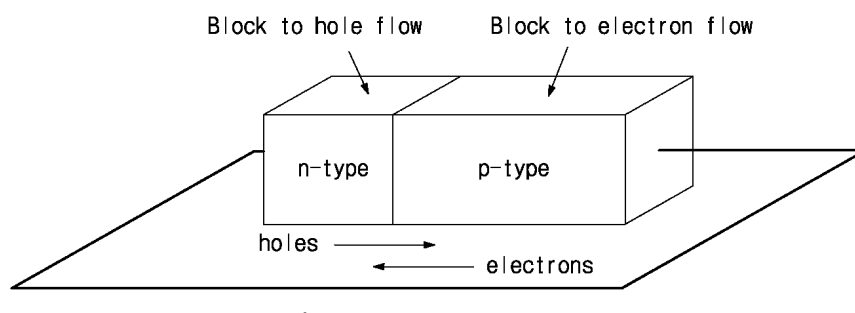
도 8b는 비교예 1의 AFM 사진이다.

[0142]

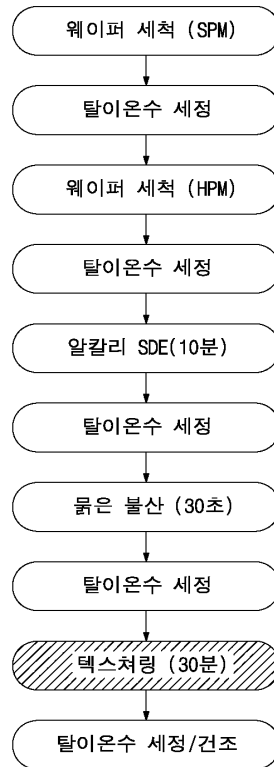
도 9는 실시예 1-(2), 비교예 1 및 비교예 2의 반사도의 측정값이다.

도면

도면1



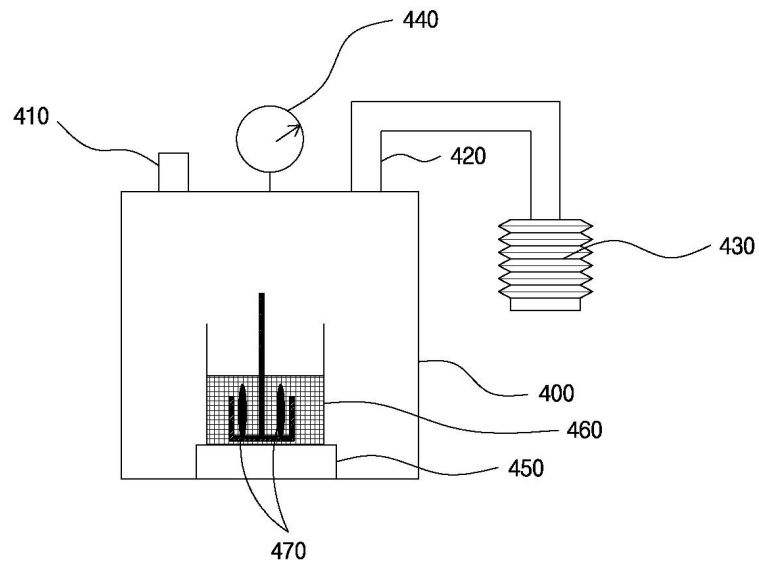
도면2



도면3



도면4



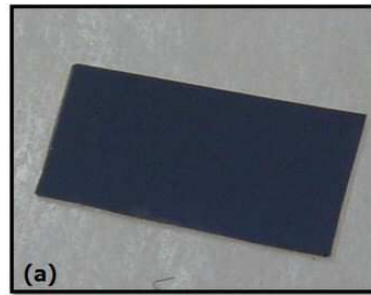
도면5a



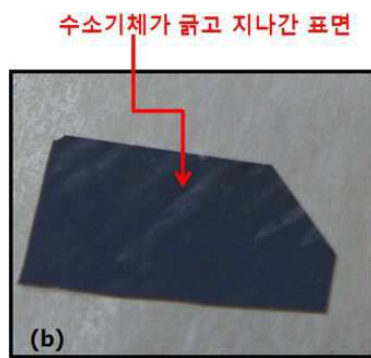
도면5b



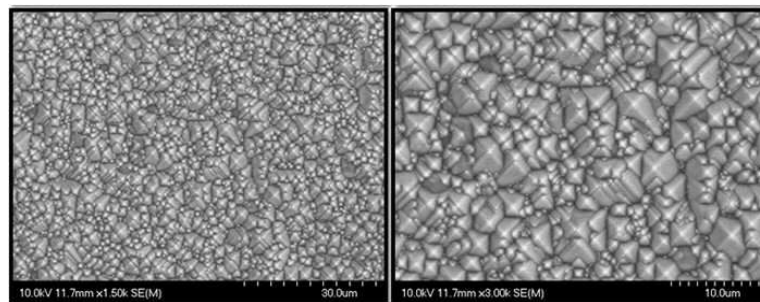
도면6a



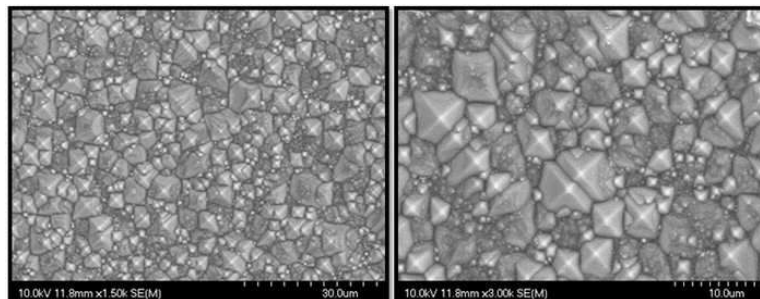
도면6b



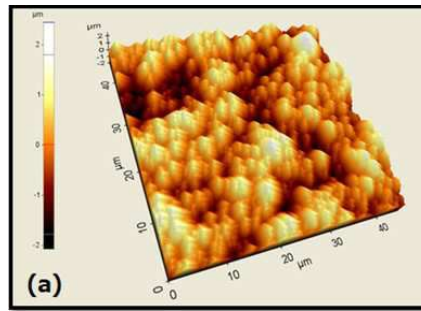
도면7a



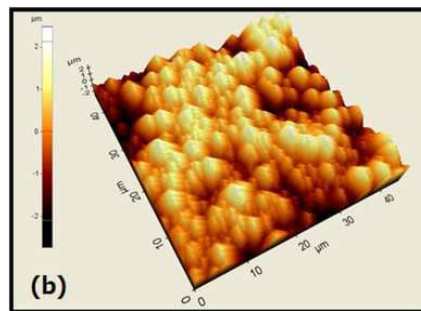
도면7b



도면8a



도면8b



도면9

