



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0068759
 (43) 공개일자 2013년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 13/00 (2006.01) *C09K 13/06* (2006.01)
C09K 13/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0136112
 (22) 출원일자 2011년12월16일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
 동우 화인켐 주식회사
 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)
 (72) 발명자
 박면규
 전라북도 익산시 영등동 제일3차아파트 502동 505호
 이재연
 전라북도 익산시 영등동 제일1차아파트 105동 1008호
 홍형표
 전라북도 익산시 영등동 우남그랜드 103동 1504호
 (74) 대리인
 이준호, 장영태, 박국진, 노준태

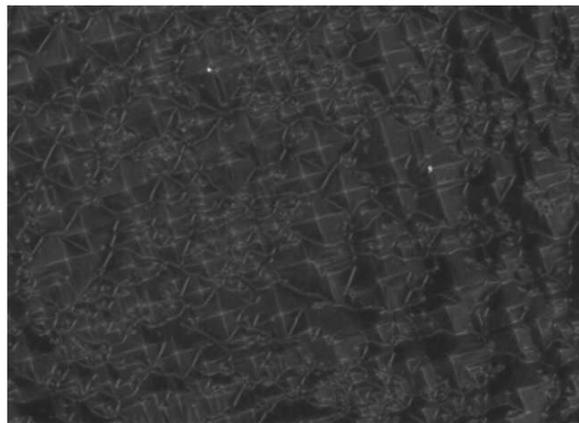
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물 및 텍스처 에칭방법**

(57) 요약

본 발명은 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물 및 텍스처 에칭방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리카르복시산계 고분자 및 이의 염을 포함함으로써, 결정성 실리콘 웨이퍼의 표면에 균일한 미세 피라미드 구조를 형성함으로써 광 반사율이 낮은 텍스처를 제조할 수 있는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물 및 텍스처 에칭방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

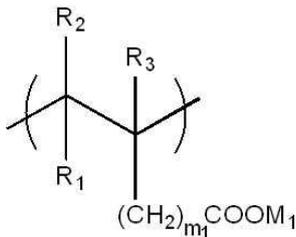
청구항 1

폴리카르복시산계 고분자를 포함하는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 폴리카르복시산계 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물:

[화학식 1]



(식 중, R₁, R₂ 및 R₃는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5인 알킬기, 또는 -(CH₂)_{m₂}COOM₂이며, M₁ 및 M₂는 서로 독립적으로 수소, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모늄기, 또는 히드록시기로 치환가능한 탄소수 1 내지 10의 알킬암모늄기이며, m₁ 및 m₂는 서로 독립적으로 0 내지 2인 정수임).

청구항 3

청구항 1에 있어서, 폴리카르복시산계 고분자는 아크릴산, 메틸(메타)아크릴산, 에틸(메타)아크릴산, 트리메틸아크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 시트라콘산, 비닐초산, 4-펜텐산 및 이들의 염으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 단량체를 중합하여 형성되는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 단량체는 아미드계 화합물, 방향족비닐계 화합물, 불포화카르복시산에스테르계 화합물, 불포화무수카르복시산계 화합물, 불포화알콜계 화합물, 비이온성기 부가 불포화카르복시산에스테르계 화합물, 히드록시기함유 (메타)아크릴산에스테르계 화합물, 비닐시안계 화합물, 지방족 디엔계 화합물, 할로젠화 비닐계 화합물, 술폰산계 화합물 및 포스폰산계 화합물 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 공단량체와 공중합하여 폴리카르복시산계 고분자를 형성하는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 폴리카르복시산계 고분자는 중량평균 분자량이 10,000 내지 50,000인 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 폴리카르복시산계 고분자는 조성물 총 중량 대비 0.1 내지 20중량%인 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 알칼리 화합물을 더 포함하는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 알칼리 화합물은 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화암모늄, 테트라히드록시메틸암모늄 및 테트라히드록시에틸암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 고리형 화합물을 더 포함하는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 고리형 화합물은 비점이 100℃ 이상인 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.

청구항 11

청구항 9에 있어서, 고리형 화합물은 한센의 용해도 파라미터가 6 내지 15인 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.

청구항 12

청구항 1에 있어서, 불소계 계면활성제를 더 포함하는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.

청구항 13

청구항 1에 있어서, 실리카 화합물을 더 포함하는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.

청구항 14

청구항 13에 있어서, 상기 실리카 화합물은 미분말 실리카; Na₂O로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; K₂O로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; 산성액으로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; NH₃로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; 에틸알코올, 프로필알코올, 에틸렌글리콜, 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 유기용매로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; 액상 규산나트륨; 액상 규산칼륨; 및 액상 규산리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.

청구항 15

청구항 1 내지 14 중 어느 한 항의 에칭액 조성물에 의한 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭 방법.

청구항 16

청구항 15에 있어서, 상기 에칭액 조성물을 50 내지 100℃의 온도에서 30초 내지 60분 동안 분무시키는 것을 포함하는 에칭 방법.

청구항 17

청구항 15에 있어서, 상기 에칭액 조성물에 상기 웨이퍼를 50 내지 100℃의 온도에서 30초 내지 60분 동안 침적시키는 에칭 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 결정성 실리콘 웨이퍼 표면의 위치별 텍스처 품질 편차를 최소화하여 광효율을 높일 수 있는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물 및 텍스처 에칭방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 들어 급속하게 보급되고 있는 태양전지는 차세대 에너지원으로서 클린 에너지인 태양 에너지를 직접 전기로 변환하는 전자 소자로서, 실리콘에 붕소를 첨가한 P형 실리콘 반도체를 기본으로 하여 그 표면에 인을 확산시켜 N형 실리콘 반도체층을 형성시킨 PN 접합 반도체 기관으로 구성되어 있다.

[0003] PN 접합에 의해 전계가 형성된 기관에 태양광과 같은 빛을 조사할 경우 반도체 내의 전자(-)와 정공(+)이 여기되어 반도체 내부를 자유로이 이동하는 상태가 되며, 이러한 PN 접합에 의해 생긴 전계에 들어오게 되면 전자(-)는 N형 반도체에, 정공(+)은 P형 반도체에 이르게 된다. P형 반도체와 N형 반도체 표면에 전극을 형성하여 전자를 외부회로로 흐르게 하면 전류가 발생하게 되는데, 이와 같은 원리로 태양 에너지가 전기 에너지로 변환된다. 따라서 태양 에너지의 변환 효율을 높이기 위해서 PN 접합 반도체 기관의 단위 면적당 전기적 출력을 극대화시켜야 하며, 이를 위해서 반사율은 낮게 하고 광 흡수량은 최대화시켜야 한다. 이러한 점을 고려하여 PN 접합 반도체 기관을 구성하는 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 표면을 미세 피라미드 구조로 형성시키고 반사 방지막을 처리하고 있다. 미세 피라미드 구조로 텍스처링된 실리콘 웨이퍼의 표면은 넓은 파장대를 갖는 입사광의 반사율을 낮춰 기 흡수된 광의 강도를 증가시킴으로써 태양전지의 성능, 즉 효율을 높일 수 있게 된다.

[0004] 실리콘 웨이퍼 표면을 미세 피라미드 구조로 텍스처하는 방법으로, 미국특허 제4,137,123호에는 0-75부피%의 에틸렌글리콜, 0.05-50중량%의 수산화칼륨 및 잔량의 물을 포함하는 이방성 에칭액에 0.5-10중량%의 실리콘이 용해된 실리콘 텍스처 에칭액이 개시되어 있다. 그러나, 이 에칭액은 피라미드 형성 불량을 일으켜 광 반사율을 증가시키고 효율의 저하를 초래할 수 있다.

[0005] 또한, 유럽특허 제0477424호에는 에틸렌글리콜, 수산화칼륨 및 잔량의 물에 실리콘을 용해시킨 텍스처 에칭액에 산소를 공급시키는, 즉 에어레이팅 공정을 수행하는 텍스처 에칭 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 에칭 방법은 피라미드 형성 불량을 일으켜 광 반사율 증가와 효율의 저하를 초래할 뿐만 아니라 별도의 에어레이팅 장비의 설치를 필요로 한다는 단점이 있다.

[0006] 또한, 한국등록특허 제0180621호에는 수산화칼륨 용액 0.5-5%, 이소프로필알코올 3-20부피%, 탈이온수 75-96.5부피%의 비율로 혼합된 텍스처 에칭 용액이 개시되어 있고, 미국특허 제6,451,218호에는 알칼리 화합물, 이소프로필알코올, 수용성 알칼리성 에틸렌글리콜 및 물을 포함하는 텍스처 에칭 용액이 개시되어 있다. 그러나, 이들 에칭 용액은 비점이 낮은 이소프로필알코올을 포함하고 있어 텍스처 공정 중 이를 추가 투입해야 하므로 생산성 및 비용 면에서 경제적이지 못하며, 추가 투입된 이소프로필알코올로 인해 에칭액의 온도 구배가 발생하여 실리콘 웨이퍼 표면의 위치별 텍스처 품질 편차가 커져 균일성이 떨어질 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 미국 특허공보 4,137,123
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 유럽 특허공보 0477424
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 한국 등록특허공보 10-0180621

발명의 내용

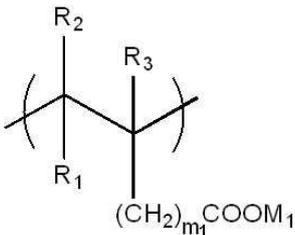
해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 결정성 실리콘 웨이퍼의 표면에 미세 피라미드 구조를 형성함에 있어서 위치별 텍스처의 품질 편차를 최소화하여 광 효율을 증가시키고, 반사율을 저감시킬 수 있는 텍스처를 형성할 수 있는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 또한, 본 발명은 에칭 공정 중 별도의 에칭액 성분의 투입과 에어레이팅 공정의 적용이 필요 없는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 상기 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물을 이용한 텍스처 에칭방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 1. 폴리카르복시산계 고분자를 포함하는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.
- [0012] 2. 위 1에 있어서, 폴리카르복시산계 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물:

화학식 1



- [0013] (식 중, R₁, R₂ 및 R₃는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5인 알킬기, 또는 -(CH₂)_{m₂}COOM₂이며, M₁ 및 M₂는 서로 독립적으로 수소, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모늄기, 또는 히드록시기로 치환가능한 탄소수 1 내지 10의 알킬암모늄기이며, m₁ 및 m₂는 서로 독립적으로 0 내지 2인 정수임).
- [0015] 3. 위 1에 있어서, 폴리카르복시산계 고분자는 아크릴산, 메틸(메타)아크릴산, 에틸(메타)아크릴산, 트리메틸아크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 시트라콘산, 비닐초산, 4-펜텐산 및 이들의 염으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 단량체를 중합하여 형성되는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.
- [0016] 4. 위 3에 있어서, 상기 단량체는 아미드계 화합물, 방향족비닐계 화합물, 불포화카르복시산에스테르계 화합물, 불포화무수카르복시산계 화합물, 불포화알콜계 화합물, 비이온성기 부가 불포화카르복시산에스테르계 화합물, 히드록시기함유 (메타)아크릴산에스테르계 화합물, 비닐시안계 화합물, 지방족 디엔계 화합물, 할로젠화 비닐계 화합물, 술폰산계 화합물 및 포스폰산계 화합물 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 공단량체와 공중합하여 폴리카르복시산계 고분자를 형성하는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.
- [0017] 5. 위 1에 있어서, 폴리카르복시산계 고분자는 중량평균 분자량이 10,000 내지 50,000인 결정성 실리콘 웨이퍼

의 텍스처 에칭액 조성물.

- [0018] 6. 위 1에 있어서, 폴리카르복시산계 고분자는 조성물 총 중량 대비 0.1 내지 20중량%인 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.
- [0019] 7. 위 1에 있어서, 알칼리 화합물을 더 포함하는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.
- [0020] 8. 위 7에 있어서, 알칼리 화합물은 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화암모늄, 테트라히드록시메틸암모늄 및 테트라히드록시에틸암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.
- [0021] 9. 위 1에 있어서, 고리형 화합물을 더 포함하는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.
- [0022] 10. 위 9에 있어서, 고리형 화합물은 비점이 100℃ 이상인 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.
- [0023] 11. 위 9에 있어서, 고리형 화합물은 한센의 용해도 파라미터가 6 내지 15인 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.
- [0024] 12. 위 1에 있어서, 불소계 계면활성제를 더 포함하는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.
- [0025] 13. 위 1에 있어서, 실리카 화합물을 더 포함하는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.
- [0026] 14. 위 13에 있어서, 상기 실리카 화합물은 미분말 실리카; Na₂O로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; K₂O로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; 산성액으로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; NH₃로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; 에틸알코올, 프로필알코올, 에틸렌글리콜, 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 유기용매로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; 액상 규산나트륨; 액상 규산칼륨; 및 액상 규산리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물.
- [0027] 15. 위 1 내지 14 중 어느 한 항의 에칭액 조성물에 의한 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭 방법.
- [0028] 16. 위 15에 있어서, 상기 에칭액 조성물을 50 내지 100℃의 온도에서 30초 내지 60분 동안 분무시키는 것을 포함하는 에칭 방법.
- [0029] 17. 위 15에 있어서, 상기 에칭액 조성물에 상기 웨이퍼를 50 내지 100℃의 온도에서 30초 내지 60분 동안 침적시키는 에칭 방법.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물 및 텍스처 에칭방법에 따르면 결정성 실리콘 웨이퍼 표면의 위치별 텍스처의 품질 편차를 최소화, 즉 텍스처의 균일성을 향상시켜 태양광의 흡수량을 극대화시키고 광 반사율을 낮출 수 있다.
- [0031] 본 발명의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물 및 텍스처 에칭방법에 따르면 에칭액 조성물 사용량 대비 처리되는 실리콘 웨이퍼의 매수를 증가시킬 수 있으며 텍스처 공정 중 별도의 에칭액 성분을 투입할 필요가 없고 에어레이팅 장비도 도입할 필요가 없어 품질과 생산성을 향상시킬 수 있고 공정 비용 면에서도 경제적이다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 실시예 1의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처용 에칭액 조성물을 이용하여 에칭된 단결정 실리콘 웨이퍼의 텍스처를 나타낸 SEM 사진이다.
 도 2는 실시예 1의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처용 에칭액 조성물을 이용하여 에칭된 단결정 실리콘 웨이퍼의 텍스처 피라미드 구조를 나타낸 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명은, 폴리카르복시산계 고분자 및 이의 염을 포함함으로써, 결정성 실리콘 웨이퍼의 표면에 균일한 미세 피라미드 구조를 형성함으로써 광 반사율이 낮은 텍스처를 제조할 수 있는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물 및 텍스처 에칭방법에 관한 것이다.

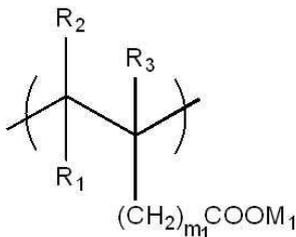
[0034] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하도록 한다.

[0035] 본 발명의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물은 폴리카르복시산계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0036] 본 발명에 있어서, 폴리카르복시산계 고분자는 텍스처 용액 중 OH⁻ 이온의 활동도를 조절하여 Si₁₀₀ 방향과 Si₁₁₁ 방향의 에칭 속도 차이를 감소시키는 역할을 할 뿐만 아니라 결정성 실리콘 표면의 젖음성을 개선시켜 에칭되어 용해된 수소 버블을 빠르게 떨어뜨림으로써 버블 스틱 현상이 발생하는 것을 방지한다.

[0037] 본 발명에 따른 폴리카르복시산계 고분자는, 카르복시산 작용기를 갖는 고분자라면 적절하게 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다:

[0038] [화학식 1]



[0039]

[0040] 식 중, R₁, R₂ 및 R₃는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5인 알킬기, 또는 -(CH₂)_{m₂}COOM₂이며, M₁ 및 M₂는 서로 독립적으로 수소, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모늄기, 또는 히드록시기로 치환가능한 탄소수 1 내지 10의 알킬암모늄기이며, m₁ 및 m₂는 서로 독립적으로 0 내지 2인 정수이다.

[0041] 상기 식 중에서, 알칼리 금속으로는 나트륨 또는 칼륨이 바람직하고; 알칼리 토금속으로는 마그네슘, 칼슘이 바람직하고; 탄소수 1 내지 10의 알킬암모늄기로는 디메틸암모늄, 메틸에틸암모늄, 디에틸암모늄, 트리메틸암모늄, 트리에틸암모늄, 테트라메틸암모늄 등이 바람직하고, 히드록시기로 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬암모늄기로는 트리에탄올암모늄, 모노에탄올암모늄, 디소프로판올암모늄 등이 바람직하다.

[0042] 본 발명에 따른 폴리카르복시산계 고분자는 상기 반복단위를 형성할 수 있는 단량체를 중합하여 형성될 수 있으며, 예를 들면 아크릴산, 메틸(메타)아크릴산, 에틸(메타)아크릴산, 트리메틸아크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 시트라콘산, 비닐초산, 4-펜텐산 및 이들의 염 등의 단량체를 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 중합하여 형성될 수 있으며, 그에 따라 단일 중합체(homopolymer) 또는 공중합체(copolymer)일 수 있다.

[0043] 선택적으로, 전술한 단량체는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 탄소수 1 내지 5인 알킬(메타)아크릴아미드 등의 아미드계 화합물; 스티렌, 알파-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 염화스티렌 등의 방향족비닐계 화합물; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, n-아밀(메타)아크릴레이트, 이소아밀(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 에틸헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 말레산디에틸, 이타콘산디메틸, (폴리)에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, (폴리)프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, (폴리)부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, (폴리)스티렌글리콜모노(메타)아크릴레이트 등의 불포화카르복시산에스테르계 화합물; 무수말레인, 무수이타콘산등의 불포화무수카르복시산계 화합물; 비닐알콜, 알릴알콜, 메틸비닐알콜, 에틸비닐알콜, 비닐글리콜산등의 불포화알콜계 화합물; 폴리에틸렌옥사이드부가(메타)아크릴레이트 등의 비이온성기 부가 불포화카르복시산에스테르계 화합물; 하이드록시메틸(메타)아크릴레이트, 하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 글리세롤모노(메타)아크릴레이트, 글리세롤디(메타)아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 부탄디올(메타)아크릴레이트, 헥산디올(메타)아크릴레이트 등의 수산기함유(메타)아크릴산에스테르류; (메타)아크릴로니트릴등의 비닐시안계 화합물; 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2-클로르-1,3-부타디엔, 1-

클로로-1,3-부타디엔등의 지방족 디엔계 화합물; 염화비닐등의 할로겐화 비닐계 화합물; 2-아크릴아미드-2-메틸 프로판술폰산, 스티렌술폰산나트륨 등의 술폰산계 화합물; 비닐포스폰산등의 포스폰산계 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 공단량체와 공중합되어 본 발명에 따른 폴리카르복시산계 고분자를 형성할 수 있다.

- [0044] 본 발명에 따른 폴리카르복시산계 고분자는 당업계에 알려진 다양한 중합 방법 중에서 적절한 것을 채택하여 제조될 수 있으며, 제조방법이 특별히 제한되지 않는다.
- [0045] 본 발명에 따른 폴리카르복시산계 고분자는 중량평균 분자량이 10,000 내지 50,000인 것이 바람직하다. 상기 범위의 중량평균 분자량을 갖는 경우에 과에칭을 방지할 수 있는 장점이 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 폴리카르복시산계 고분자는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물에 적절한 함량으로 포함될 수 있으며, 예를 들면 조성물 총 중량 대비 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 함량 범위에서 균일한 텍스처의 형성 효과가 가장 바람직하게 나타난다.
- [0047] 본 발명에 따른 폴리카르복시산계 고분자는 당분야에서 통상적으로 사용되는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물에 적용될 수 있다. 결정성 실리콘 웨이퍼는 통상적으로 알칼리 화합물을 포함한다.
- [0048] 본 발명에서 사용되는 알칼리 화합물 결정성 실리콘 웨이퍼의 표면을 에칭하는 성분으로서 당분야에서 통상적으로 사용하는 알칼리 화합물이라면 제한없이 사용될 수 있다. 사용가능한 알칼리 화합물로는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화암모늄, 테트라히드록시메틸암모늄, 테트라히드록시에틸암모늄 등을 들 수 있으며, 이 중에서 수산화칼륨, 수산화나트륨이 바람직하다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0049] 알칼리 화합물은 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물 총 중량 대비 0.1 내지 20중량%로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 5중량%인 것이 좋다. 함량이 상기 범위에 해당되는 경우 실리콘 웨이퍼 표면을 에칭할 수 있게 된다.
- [0050] 선택적으로, 본 발명의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물은 고리형 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0051] 본 발명에 있어서, 고리형 화합물은 바람직하게는 탄소수 4-10의 고리형 탄화수소; 및 N, O 또는 S의 헤테로원자를 1개 이상 포함하는 탄소수 4-10의 헤테로고리형 탄화수소를 포함하는 화합물을 의미하며, 결정성 실리콘 웨이퍼 표면의 젖음성을 개선시켜 알칼리 화합물에 의한 과에칭을 방지함으로써 텍스처의 품질 편차를 최소화시키는 동시에 에칭에 의해 생성된 수소 버블의 양을 빠르게 감소시킴으로써 버블 스틱 현상이 발생하는 것도 방지할 수 있는 성분이다. 또한, 비점이 높아 종래 사용되고 있는 이소프로필알코올에 비해 적은 함량으로 사용이 가능할 뿐만 아니라 동일 사용량에 대한 처리 매수도 증가시킬 수 있다.
- [0052] 고리형 화합물은 비점이 100℃ 이상으로 높은 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 내지 400℃, 가장 바람직하게는 150 내지 400℃인 것이 좋다. 또한, 고리형 화합물은 한센의 용해도 파라미터(Hansen solubility parameter(HSP), δ_p)가 6 내지 15인 것이 바람직하다. 상기 범위의 비점과 용해도 파라미터를 갖는 것이 에칭액 조성물에 포함되는 다른 성분들과의 상용성 면에서 바람직하다.
- [0053] 고리형 화합물은 비점과 한센의 용해도 파라미터를 만족시키는 것이라면 그 종류가 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 피페라진계, 모르폴린계, 피리딘계, 피페리딘계, 피페리돈계, 피롤리딘계, 피롤리돈계, 이미다졸리딘계, 퓨란계, 아닐린계, 톨루이딘계, 아민계, 락톤계, 카보네이트계, 카바졸계 화합물 등을 들 수 있다. 구체적인 예로는, 피페라진, N-메틸피페라진, N-에틸피페라진, N-비닐피페라진, N-비닐메틸피페라진, N-비닐에틸피페라진, N-비닐-N'-메틸피페라진, N-아크릴로일피페라진, N-아크릴로일-N'-메틸피페라진, 히드록시에틸피페라진, N-(2-아미노에틸)피페라진, N,N'-디메틸피페라진; 모르폴린, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N-페닐모르폴린, N-비닐모르폴린, N-비닐메틸모르폴린, N-비닐에틸모르폴린, N-아크릴로일모르폴린, N-코코모르폴린, N-(2-아미노에틸)모르폴린, N-(2-시아노에틸)모르폴린, N-(2-히드록시에틸)모르폴린, N-(2-히드록시프로필)모르폴린, N-아세틸모르폴린, N-포틸모르폴린, N-메틸모르폴린-N-옥사이드; 메틸피리딘; N-메틸피페리딘, 3,5-디메틸피페리딘, N-에틸피페리딘, N-(2-히드록시에틸)피페리딘; N-비닐피페리돈, N-비닐메틸피페리돈, N-비닐에틸피페리돈, N-아크릴로일피페리돈, N-메틸-4-피페리돈, N-비닐-2-피페리돈; N-메틸피롤리딘; N-비닐피롤리돈, N-비닐메틸피롤리돈, N-비닐에틸-2-피롤리돈, N-아크릴로일피롤리돈, N-메틸피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-이소프로필-2-피롤리돈, N-부틸-2-피롤리돈, N-t-부틸-2-피롤리돈, N-헥실-2-피롤리돈, N-옥틸-2-피롤리돈, N-벤질-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈, N-(2-히드록시에틸)-2-피롤리돈, N-(2-메톡시에틸)-2-피롤리돈, N-(2-메톡시프로필)-2-피롤리돈, N-(2-에톡시에틸)-2-피롤리돈; N-메틸 이미다졸리디논, 디메틸이미다졸리디논, N-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸리디논; 테트라히드로퓨란, 테트라히드로-2-퓨란메탄올; N-메틸아닐린,

N-에틸아닐린, N,N-디메틸아닐린, N-(2-히드록시에틸)아닐린, N,N-비스-(2-히드록시에틸)아닐린, N-에틸-N-(2-히드록시에틸)아닐린; N,N-디에틸-o-톨루이딘, N-에틸-N-(2-히드록시에틸)-m-톨루이딘; 디메틸벤질아민; γ -부티로락톤; 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트; N-비닐카바졸, N-아크릴로일카바졸 등을 들 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0054] 고리형 화합물은 조성물 총 중량 대비 0.1 내지 50중량%로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 10중량%인 것이 좋다. 함량이 상기 범위에 해당되는 경우 실리콘 웨이퍼 표면의 젖음성을 효과적으로 개선시켜 텍스처 품질 편차를 최소화함으로써 균일성을 향상시킬 수 있다.
- [0055] 고리형 화합물은 수용성 극성 용매와 혼합된 것일 수도 있다.
- [0056] 수용성 극성 용매는 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물에 포함되는 다른 성분들 및 물과 상용성이 있는 것이라면 그 종류가 특별히 한정되지 않으며, 양자성 또는 비양자성 극성 용매를 모두 사용할 수 있다.
- [0057] 양자성 극성 용매로는 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 에테르계 화합물; 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 테트라하이드로퓨릴알코올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 알코올계 화합물 등을 들 수 있으며, 비양자성 극성 용매로는 N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드계 화합물; 디메틸술폰사이드, 술폴란 등의 술폰사이드계 화합물; 트리에틸포스페이트, 트리부틸포스페이트 등의 포스페이트계 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0058] 수용성 극성 용매는 고리형 화합물 총 100중량%에 대하여 0.1 내지 30중량%로 포함될 수 있다.
- [0059] 본 발명의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물은 계면 활성제를 더 포함할 수 있다. 계면 활성제로는 당분야에서 사용되는 계면 활성제가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 불소계 계면활성제를 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 불소계 계면활성제는 텍스처 용액의 표면 장력을 낮추어 결정성 실리콘 표면의 젖음성을 개선시켜 주어 알칼리 화합물에 의한 과에칭을 방지하여 주는 역할을 한다.
- [0060] 불소계 계면 활성제로는 음이온계 계면 활성제류, 양이온계 계면 활성제류, 양쪽성 이온계 계면 활성제류, 비이온계 계면 활성제 등을 들 수 있으며, 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.
- [0061] 구체적인 예로는 과불소알킬 카르복시산염, 과불소알킬 설펜산염, 과불소알킬 황산염, 불소알킬 인산염과 같은 음이온계; 과불소알킬 아민염, 과불소알킬 4급화 암모늄염과 같은 양이온계; 과불소알킬 카르복시 베타인, 과불소알킬 설포베타인과 같은 양쪽성 이온계; 및 불소화알킬 폴리옥시에틸렌, 과불소알콜 폴리옥시에틸렌과 같은 비이온계 등이 있으며 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다. 상기 계면활성제에서 알킬기는 탄소수 1 내지 10인 알킬기일 수 있다.
- [0062] 계면활성제는 조성물 총 중량 대비 10^{-6} 내지 10 중량%, 바람직하게는 10^{-4} 내지 1중량%로 포함될 수 있다. 함량이 상기 범위에 해당되는 경우 실리콘 웨이퍼 표면의 젖음성을 효과적으로 개선시켜 텍스처 품질 편차를 최소화함으로써 균일성을 향상시킬 수 있다.
- [0063] 선택적으로, 본 발명의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물은 실리카 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0064] 본 발명에 있어서, 실리카 화합물은 결정성 실리콘 웨이퍼 표면에 물리적으로 흡착하여 일종의 마스크 역할을 함으로써 결정성 실리콘 웨이퍼 표면이 미세 피라미드 형상을 갖도록 하는 성분으로서, 웨이퍼 표면이 균일한 텍스처 형상을 갖는데 우수한 효과를 나타낸다.
- [0065] 본 발명에서 사용 가능한 실리카 화합물은, 분말형, 콜로이드 분산액형 또는 액상 규산금속 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로, 미분말 실리카; Na_2O 로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; K_2O 로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; 산성액으로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; NH_3 로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; 에틸알코올, 프로필알코올, 에틸렌글리콜, 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤으로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의 유기용매로 안정화시킨 콜로이드 실리카 분산액; 액상 규산나트륨; 액상 규산칼륨; 및 액상 규산리튬 등을 예로 들 수 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0066] 실리카 화합물은 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물 총 중량 대비 10^{-5} 내지 10 중량%로 포함될 수

있고, 바람직하게는 10^{-4} 내지 1 중량%인 것이 좋다. 함량이 상기 범위에 해당되는 경우 결정성 실리콘 웨이퍼 표면에 미세 피라미드를 용이하게 형성할 수 있다.

- [0067] 본 발명에 따른 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물은 상기 성분들을 구체적인 필요에 따라 적절하게 채택한 후, 물을 첨가하여 전체 조성을 조절하게 되어 전체 조성물의 잔량은 물이 차지한다. 바람직하게는 상기 성분들이 전술한 함량 범위를 갖도록 조절한다.
- [0068] 물의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 탈이온 증류수인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 반도체 공정용 탈이온 증류수로서 비저항값이 18MΩ/cm 이상인 것이 좋다.
- [0069] 상기와 같은 성분을 포함하여 구성되는 본 발명의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물은, 특히 폴리 카르복시산계 갖는 고분자를 포함함으로써 결정성 실리콘 웨이퍼 표면의 위치별 텍스처의 품질 편차를 최소화, 즉 텍스처의 균일성을 향상시켜 태양광의 흡수량을 극대화시키고 광 반사율을 낮춰 광효율을 높일 수 있다. 또한, 텍스처 에칭 공정 중 별도의 에칭액 성분을 투입할 필요가 없고 에어레이팅 장비도 도입할 필요가 없어 생산성과 비용 면에서 이점이 있다.
- [0070] 본 발명의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물은 통상의 에칭 공정, 예컨대 담방식, 분무방식 및 매엽방식의 에칭 공정에 모두 적용 가능하다.
- [0071] 본 발명은 상기 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물을 이용한 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭방법을 제공한다.
- [0072] 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭방법은 본 발명의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물에 결정성 실리콘 웨이퍼를 침적시키는 단계, 또는 본 발명의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭액 조성물을 결정성 실리콘 웨이퍼에 분무하는 단계, 또는 상기 두 단계를 모두 포함한다.
- [0073] 침적과 분무의 횟수는 특별히 한정되지 않으며, 침적과 분무를 모두 수행하는 경우 그 순서도 한정되지 않는다.
- [0074] 침적, 분무 또는 침적 및 분무하는 단계는 50 내지 100℃의 온도에서 30초 내지 60분 동안 수행될 수 있다.
- [0075] 상기한 바와 같은 본 발명의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처 에칭방법은 산소를 공급시키는 별도의 에어레이팅 장비를 도입할 필요가 없어 초기 생산 및 공정 비용 면에서 경제적인 뿐만 아니라 간단한 공정으로도 균일한 미세 피라미드 구조의 형성을 가능하게 하게 하며, 피라미드의 형상도 경사면이 피라미드 내부로 만입된 구조를 가지게 하여 반사율을 저감시킬 수 있다.
- [0076] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0077] **실시예 1-15 및 비교예 1-4**

[0078] 하기 표 1에 기재된 성분 및 조성비(중량%)에 잔량의 물을 첨가하여 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처용 에칭액 조성물을 제조하였다.

표 1

구분	알칼리 화합물		고리형 화합물		폴리카르복시산계 고분자		계면활성제		실리카 화합물	
	종류	함량	종류	함량	종류	함량	종류	함량	종류	함량
실시예 1	KOH	2	NMP	4	PAA	0.3	PFAS	0.008	-	-
실시예 2	KOH	2	NMP	4	PMA	0.3	PFAS	0.008	-	-
실시예 3	KOH	2	NMP	4	PAMA	0.3	PFAS	0.008	-	-
실시예 4	KOH	2	NMM	4	PAA	0.3	PFAP	0.008	-	-
실시예 5	KOH	2	NMP	3.8	PAA	0.3	PFAP	0.008	-	-
			AEP	0.2						

실시예 6	KOH	2	NMP GBL	3.8 0.2	PAA	0.3	PFAP	0.008	-	-
실시예 7	KOH	2	NMM AEP	3.8 0.2	PAA	0.3	PFAP	0.008	-	-
실시예 8	KOH	2	NMM GBL	3.8 0.2	PAA	0.3	PFAP	0.008	-	-
실시예 9	NaOH	2	NMP	4	PAA	0.3	PFAS	0.008	-	-
실시예 10	KOH	3	NMP	4	PAA	0.3	PFAS	0.008	-	-
실시예 11	KOH	4	NMP	4	PAA	0.3	PFAS	0.008	-	-
실시예 12	KOH	2	NMP	4	PAA	0.8	PFAS	0.008	-	-
실시예 13	KOH	2	NMP	4	PAA	0.3	PFAS	0.016	-	-
실시예 14	KOH	2	NMP	3.8	PAA	0.3	PFAS	0.008	SSS	0.5
실시예 15	KOH	2	NMP	3.8	PAA	0.3	PFAS	0.008	SCS	0.5
비교예 1	KOH	1.5	IPA	5	-	-	-	-	-	-
비교예 2	KOH	1.5	EG	5	-	-	-	-	-	-
비교예 3	KOH	1.5	MDG	5	-	-	-	-	-	-
비교예 4	KOH	1.5	MEA	5	-	-	-	-	-	-

KOH : 수산화칼륨, NaOH: 수산화나트륨,
 NMP : N-메틸피롤리돈, NMM : N-메틸모폴린,
 AEP : 아미노에틸피페라진, GBL : g-부티로락톤,
 PAA : 폴리아크릴산, PMA : 폴리말레산,
 PAMA : 폴리아크릴-말레산 공중합체, PFAS: 과불소알킬황산염,
 PFAP: 과불소알킬인산염(탄소수 1-10인 알킬의 혼합물),
 IPA : 이소프로필알코올, EG : 에틸렌글리콜,
 MDG : 메틸디글리콜, MEA : 모노에틸아민,
 SSS: 액상규산나트륨, SCS: 콜로이드 실리카(Na₂O 이용 안정화)

[0080] 실험예

- [0081] 단결정 실리콘 웨이퍼를 실시예 1 내지 실시예 15 및 비교예 1 내지 비교예 4의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처용 에칭액 조성물에 각각 침지시켜 에칭하였다. 이 때 텍스처 조건은 온도 80℃, 시간 20분이었다.
- [0082] 각 조성물로 형성된 텍스처의 균일성, 피라미드 평균크기 및 반사율을 측정하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0083] 텍스처 균일성은 육안 평가(디지털 카메라), 광학 현미경, SEM을 이용하고 피라미드 크기는 SEM을 이용하여 평가하였다.
- [0084] ◎: 웨이퍼 전면 피라미드 형성
- [0085] ○: 웨이퍼 일부 피라미드 미형성 (피라미드 구조 미형성 정도 5% 미만)
- [0086] △: 웨이퍼 일부 피라미드 미형성 (피라미드 구조 미형성 정도 5 내지 50% 미만)
- [0087] X: 웨이퍼 피라미드 미형성 (피라미드 미형성 정도 50% 이상)
- [0088] 텍스처 반사율은 자외선을 이용하여 400 내지 800nm의 파장대를 갖는 빛을 조사하였을 때의 평균 반사율을 측정하였다.

표 2

[0089]

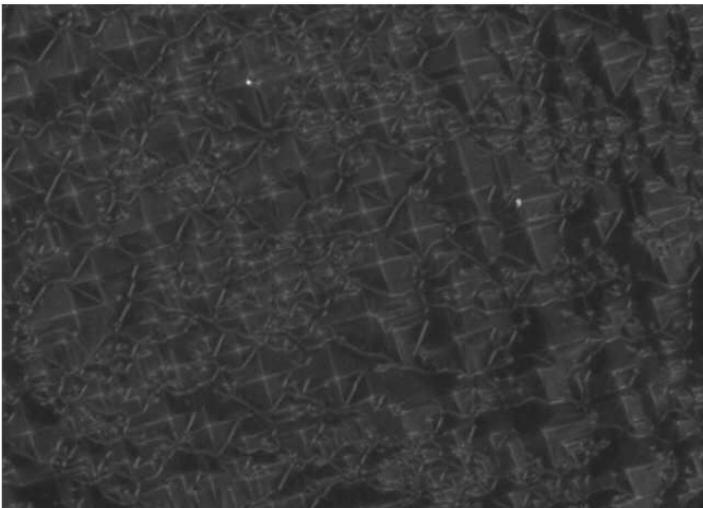
구분	텍스처 균일성	피라미드 평균크기(μm)	평균 반사율 (%)
실시예 1	◎	4	12.02
실시예 2	◎	5	12.13
실시예 3	◎	5	12.16
실시예 4	◎	5	12.27

실시예 5	◎	4	12.16
실시예 6	◎	5	12.04
실시예 7	◎	4	12.15
실시예 8	◎	4	12.21
실시예 9	◎	5	12.08
실시예 10	◎	5	12.02
실시예 11	◎	7	12.11
실시예 12	◎	6	12.34
실시예 13	◎	4	12.14
실시예 14	◎	5	11.78
실시예 15	◎	4	11.89
비교예 1	○	5	13.22
비교예 2	X	10	21.13
비교예 3	X	7	19.54
비교예 4	X	7	23.48

- [0090] 표 2를 참고하면, 실시예 1 내지 6의 실리콘 웨이퍼의 텍스처용 에칭액 조성물은 단결정 실리콘 웨이퍼의 전면에 피라미드를 형성 정도가 매우 우수함을 알 수 있다. 이와 관련하여 도 1에 실시예 1의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처용 에칭액 조성물을 이용하여 에칭된 단결정 실리콘 웨이퍼의 텍스처를 나타낸 SEM 사진을 나타내었으며, 도 2에 실시예 1의 결정성 실리콘 웨이퍼의 텍스처용 에칭액 조성물을 이용하여 에칭된 단결정 실리콘 웨이퍼의 텍스처 피라미드 구조를 나타낸 SEM 사진을 나타내었다. 도 1 및 도 2를 참고하면, 실리콘 웨이퍼 표면 전체에 걸쳐 텍스처가 균일하게 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [0091] 하지만, 낮은 비점의 IPA를 사용한 비교예 1의 경우에는 텍스처 공정 중에 증발로 인한 IPA의 감소를 보충하기 위해 IPA를 지속적으로 투입할 필요가 있었다. 이와 같은 공정 중 투입은 온도 구배를 발생시켰으며, 그에 따라 텍스처의 균일성이 저하되었음을 알 수 있다.
- [0092] 또한, 높은 비점의 EG, MDG를 사용한 비교예 2-3의 경우에도 텍스처 균일성, 피라미드 크기, 반사율 측면에서 본 발명의 조성물인 실시예들의 조성물을 사용한 경우보다 전체적으로 열등한 것을 알 수 있다. 그 외에 비교예 4 역시 텍스처 균일성, 피라미드 크기, 반사율 측면에서 실시예보다 열등한 효과를 나타내는 것을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2

