

# 염기용액을 이용한 태양전지용 실리콘 기판의 절삭손상층 식각 특성

권순우\*, 이종협\*\*, 윤세왕, 김동환

## The Saw Damage Etching Characteristics of Silicon Wafer for Solar Cell with Alkaline Solutions

Soonwoo Kwon\*, Jongheop Yi\*\*, Sewang Yoon, Donghwan Kim

### Abstract

The surface etching characteristics of single crystalline silicon wafer were investigated using potassium hydroxide (KOH) and tetramethylammonium hydroxide (TMAH). The saw damage layer was removed after 10min by KOH 45wt% solution at 80°C. The wafer etched at high temperature (90°C) and in low concentration (4wt%) of TMAH solution showed an increased etch rate of silicon wafer and wavy patterns on the surface. Especially, pyramidal textures were formed in 4wt% TMAH solution without alcohol additives.

### Key words

Saw Damage Etch(절삭손상층식각), Tetra Methyl Ammonium Hydroxide(사메틸 수산화 암모늄), Potassium Hydroxide(수산화 칼륨)

(접수일 2008. 11. 12, 수정일 2009. 3. 19, 게재확정일 2009. 3. 20)

\* 서울대학교 공과대학 화학생물공학부, 대한제당주식회사 중앙연구소  
 ■ E-mail : swkwon@ts.co.kr ■ Tel : (032)770-1448 ■ Fax : (032)770-1603

\*\* 서울대학교 공과대학 화학생물공학부  
 ■ E-mail : jyi@snu.ac.kr ■ Tel : (02)880-7438 ■ Fax : (02)880-6670

### Nomenclature

KOH : potassium hydroxide  
 TMAH : tetra methyl ammonium hydroxide  
 SDE : saw damage etch

### 1. 서론

실리콘 태양전지의 가치사슬(value chain)에서 폴리실리콘을 사용하여 잉곳을 제작하고 이 잉곳을 태양전지용 웨이퍼로 가공하는 공정 중 필연적으로 wire sawing을 거치게 된다. Wire sawing 과정 중 실리콘 웨이퍼에 기계적인 마찰에 의한 절삭손상층(saw damage layer)이 발생하게 되어 높은 효율의 태양전지제조를 위하여 이는 반드시 제거되어야 한다.

절삭손상층의 식각(saw damage etch, SDE)을 위해서 KOH 등의 강알칼리 용액을 이용하여 표면을 평탄(flat)하게 식각하는 경우와 절삭손상층의 미세 균열을 이용하여 불산, 질산, 아세트산 혼합용액으로 절삭손상층의 식각과 동시에 물결모양의 texture를 형성하는 방법이 있다. 전자의 경우 단결정 실리콘 웨이퍼를 대상으로 절삭손상층 식각 후 평탄하게 된 실리콘 표면에서 실리콘 (100), (111) 결정면의 식각속도차이에 의한 이방성 식각(anisotropic etch)으로 피라미드 모양의 표면 texturing을 수행하여야 한다. 강산성 혼합용액을 이용한 등방성 식각(isotropic etch)은 단결정 웨이퍼 및 다결정 웨이퍼에 모두 적용가능하나 주로 다결정 웨이퍼의 절삭손상 식각 및 texturing에 사용된다.<sup>(1,2)</sup>

본 연구에서는 단결정 실리콘 웨이퍼의 이방성 식각을 통한 texturing의 전단계로서 절삭손상층의 알칼리 식각 후 실리콘 웨이퍼 표면의 높이변화와 실리콘 결정 (100)의 고유 특성 모양인 함몰형 사각웰(retangular well or parquet)의 크기를 관찰하였다.

TMAH(Tetra Methyl Ammonium Hydroxide)와 KOH(Potassium Hydroxide) 용액과 각 용액의 농도 및 온도에 따른 식각속도와 표면형상을 관찰하였다.

## 2. 실험방법

이 연구에서는 비저항 6-12Ω·cm의 실리콘 (100) 결정면을 가지는 Cz p-type 웨이퍼를 이용하여 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 웨이퍼는 솔라셀용으로 제조된 웨이퍼로 단결정 잉곳에서 절삭된 상태에서 광택(polishing)처리하지 않은 것을 이용하였다.

### 2.1 절삭손상 식각 방법

#### 2.1.1 불순물의 제거

웨이퍼 표면에 오염되어 있을 먼지(dust)제거를 위하여 초순수(deionized water, 15MΩ cm 이상)를 사용하여 125cm × 125cm 크기의 웨이퍼를 세정조에서 퀵드레인세정(quick drain rinse, QDR) 후, 유기성 오염물 제거를 위하여 황산-과산화 수소 2:1 혼합액내에서 85℃로 10분간 반응시킨 후

초순수세정하였다. 금속성 오염물질의 제거를 위해서는 염산-과산화수소-초순수 1:2:5 혼합용액내에서 85℃로 10분간 반응시킨 후 초순수 세정한 후 질소를 이용하여 물기를 제거한 후 건조오븐에 보관하였다.

절삭손상표면 식각 전 시료를 2cm × 2cm로 (100) 결정면을 따라 절단한 후 BOE(buffered oxide etcher)용액에 1분 반응시켜 화학반응시 또는 건조시간 동안 생성되었을 수 있는 표면의 산화물을 제거한 후 초순수 세정 후 식각실험을 수행하였다.

#### 2.1.2 절삭 손상층 식각

대표적인 실리콘의 알칼리 식각용액 중 KOH와 TMAH를 이용하여 전처리된 시료를 70℃~90℃ 구간에서 식각하였다. 이 연구에서는 TMAH의 농도 4wt%, 10wt%, 20wt%에 따른 식각 속도를 측정하였는데, 식각 시간 동안 식각용액의 농도가 변하는 것을 방지위하여 응축기(condenser)를 부착하여 혼합액의 농도가 일정하게 유지되도록 하였다. 각 온도별 실험에서는 실험 후 새로운 용액을 조제하여 실험의 정확도를 높였다.

식각한 시료는 일정시간 간격으로 샘플링하고 초순수세정 후 웨이퍼의 두께를 측정하여 식각속도를 비교하였다.

#### 2.1.3 염기 식각 표면 특성

각 식각된 실리콘 웨이퍼의 표면 관찰을 위하여 광학반사현미경을 사용하였고 표면의 식각 형태와 식각 깊이의 관찰을 위하여 표면 3-D Profiler(Veeco, NT-1100)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 식각 속도

Fig. 1에 TMAH의 농도별 온도에 따른 웨이퍼 식각속도를 측정하였다. 식각속도는 60분간 식각 후 두께 감소를 시간으로 나누어 1분당 식각 속도로 표기하였다. 온도에 따른 식각속도의 변화는 20wt% TMAH의 경우 70℃에서 0.5μm/min를 보이고 90℃에서는 1.13μm/min의 식각속도를 나타내었다. 같은 온도에서는 TMAH의 농도가 낮을 수록 높은 식각속도를

나타내었는데 4wt% TMAH 용액을 사용한 실험구에서는 90℃에서 2.54 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 식각속도를 보였다. TMAH 4wt% 용액의 80℃에서 식각속도는 1.72 $\mu\text{m}/\text{min}$ 로 KOH 45wt% 용액의 80℃에서 식각속도 1.86 $\mu\text{m}/\text{min}$ 와 유사함을 알 수 있었다.

20wt% TMAH의 식각 시간에 따른 각 온도별 웨이퍼의 두께변화를 Fig. 2에 나타내었다.

식각시간 40분까지 웨이퍼의 두께는 선형적인 감소를 보이나 40분 이후 두께 식각속도가 낮아짐을 알 수 있다. 이 이유로 질산손상층까지의 식각이 빠른 속도로 진행되고 이후 실리콘 (100) 결정면이 평탄해진 상태에서의 식각 속도는 떨어진다고 판단한다.

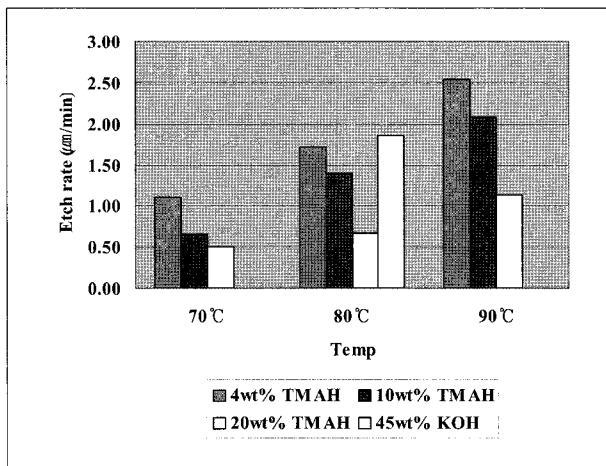


Fig. 1 Comparison of saw damage etching rates.

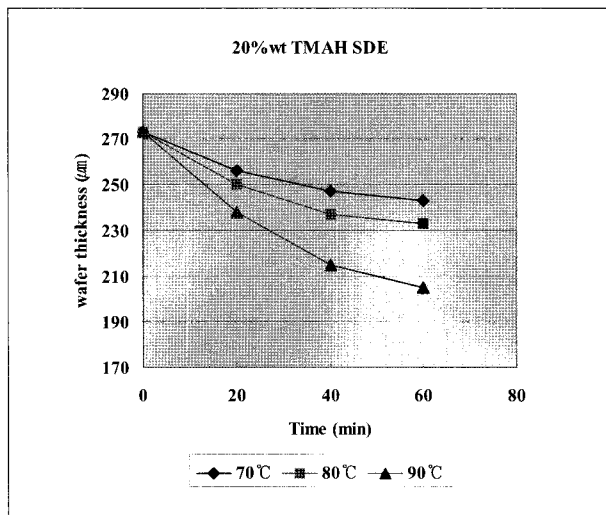


Fig. 2 Thickness reduction during TMAH etching.

### 3.2 식각 표면 특성

#### 3.2.1 KOH 식각 시간에 따른 표면

KOH 45wt% 포화용액을 이용하여 80℃에서 3분, 5분, 7분, 10분 식각의 표면을 광학현미경 200배율로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 5분 경과후 절반이상의 웨이퍼 표면에서 실리콘 (100) 결정면이 관찰되고 10분 경과 후 대부분의 질삭에 의한 Defect는 사라짐을 알 수 있었다. 이 결과로 연구에 사용된 단결정 실리콘의 질삭손상층 식각 시간은 10분 이상이 적합하다 판단한다.

#### 3.2.2 TMAH 식각 시간에 따른 표면

KOH의 potassium 이온의 오염과 클린룸내 사용 부적합성 등으로 TMAH를 이용한 이방성 식각이 연구되어 왔다.<sup>(3,4)</sup> TMAH 20wt%를 이용한 온도별 10분간의 질삭손상층 식각 표면 형상을 Fig. 4에 나타내었다.

TMAH의 경우 KOH에 비해 실리콘 (100)면에 대한 식각속도가 떨어져 80℃에서도 실리콘 웨이퍼의 손상층이 모두 식각되지 않았음을 관찰할 수 있었고 식각온도가 높은 경우 사각형의 모양의 웰(well)이 점차 커짐을 알 수 있었다. 90℃에서 식각한 웨이퍼의 사각웰의 크기는 대략 40 $\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ 의 크기를 보였으며 깊이는 4.3 $\mu\text{m}$ 로 측정되었다.

TMAH 농도 변화에 따른 실리콘 표면 식각 특성을 관찰한

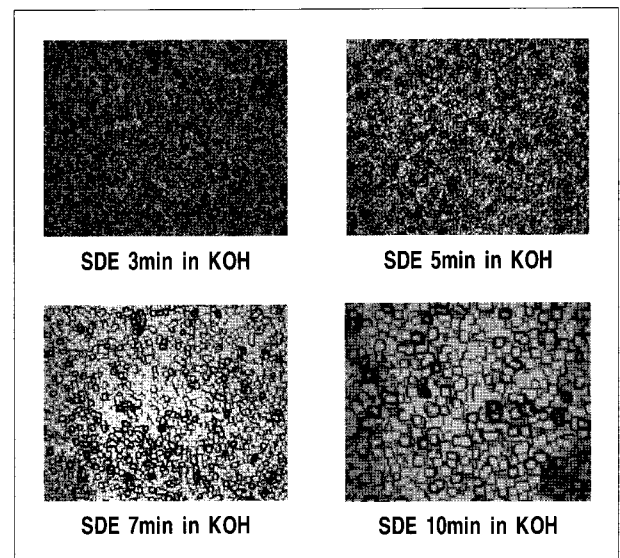
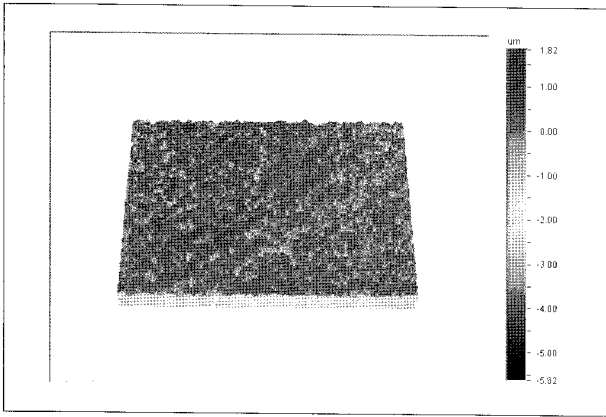


Fig. 3 Surface morphologies of SDE with KOH.

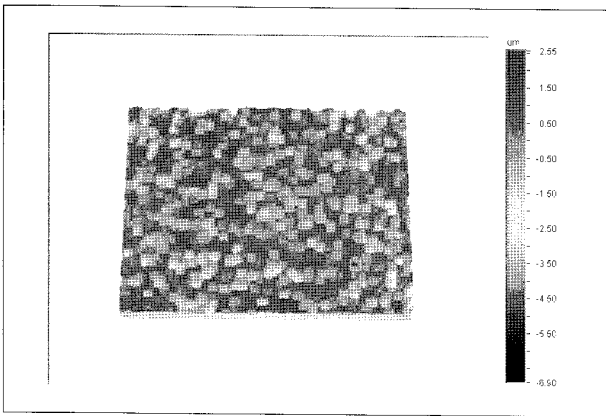
결과를 Fig. 5에 나타내었다.

4wt%, 10wt%, 20wt% TMAH 용액 중 식각 속도가 가장 느린 20wt% TMAH용액 내에서의 식각표면은 사각웰 모양과 곡선형의 물결 형상이 혼재되어 나타나는 반면, 식각 속도가 빠

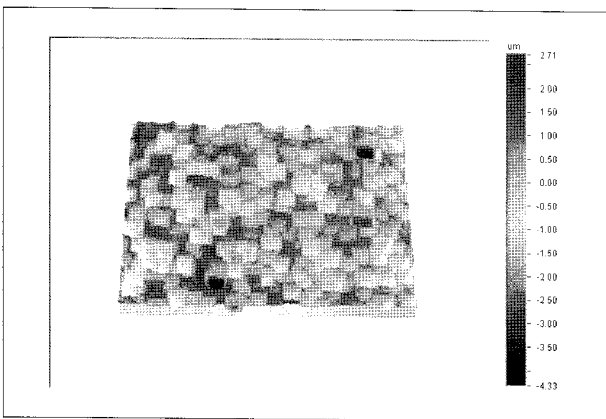
른 4wt% 용액의 경우 식각표면의 형상이 사각웰의 형태보다 곡선형의 물결 형상이 다수 나타나고 각각의 크기도  $150\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$ 로 커짐을 알 수 있었다. 4wt%, 10wt% TMAH의 공통적인 표면 특징으로, 표면 식각이 일어남과 동시에  $1\mu\text{m}$ 미만



(a) SDE in TMAH 20wt% at 70°C

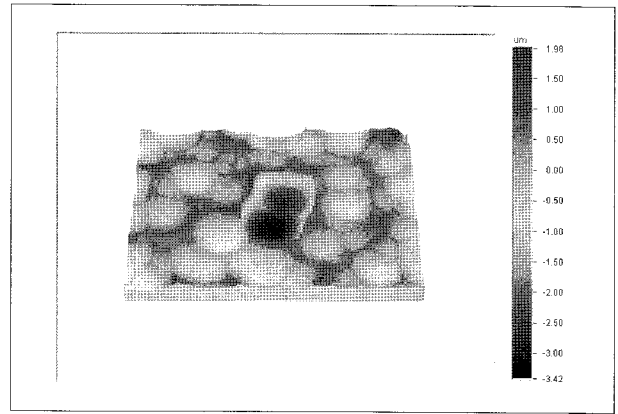


(b) SDE in TMAH 20wt% @ 80°C

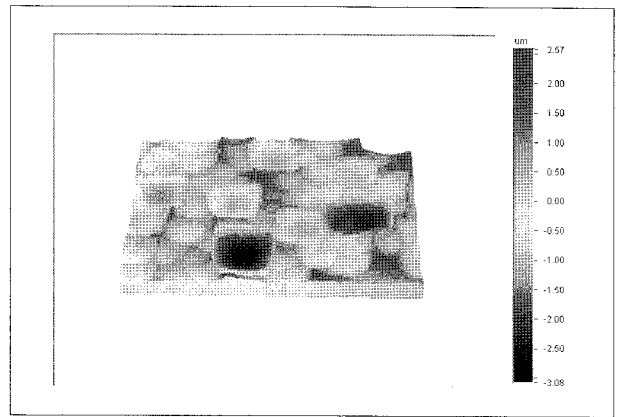


(c) SDE in TMAH 20wt% @ 90°C

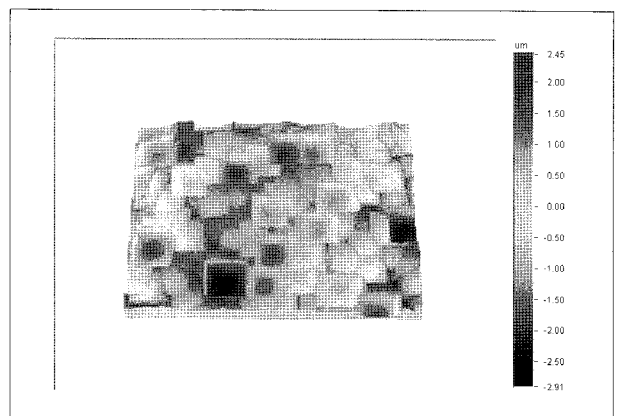
Fig. 4 3-profiler images of TMAH 20wt% SDE.



(a) TMAH 4wt% etching for 30min at 80°C

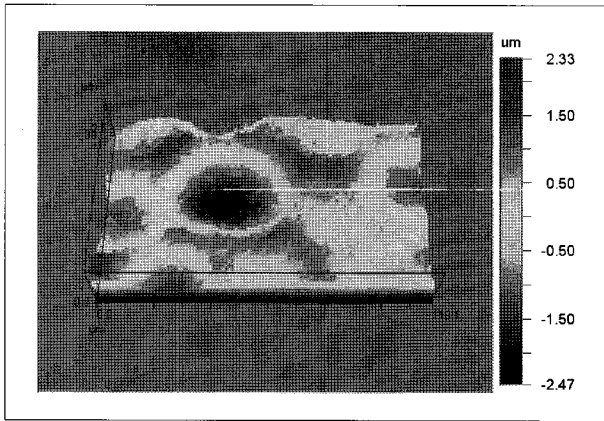


(b) TMAH 10wt% etching for 30min at 80°C

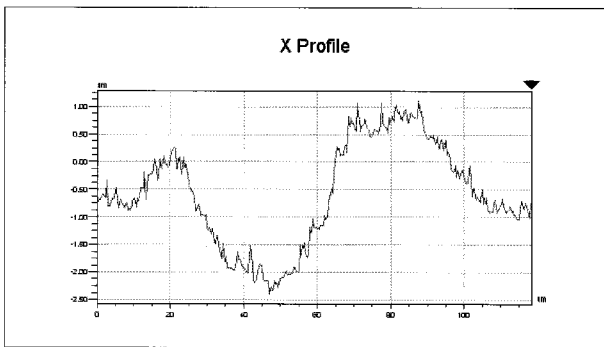


(c) TMAH 20wt% etching for 30min at 80°C

Fig. 5 Surface morphologies etched in different concentration of TMAH solution.



(a) isometric view of etched surface



(b) x-axis profile of surface (centerline)

Fig. 6 Surface morphology and profile etched in 4wt% TMAH solution for 60min at 90°C

작은 크기의 texture가 나타남을 알 수 있었다. Isopropanol 등의 알코올 첨가제를 혼합하지 않은 상태에서 texture가 진행되고 있으며 이는 저농도 TMAH 용액의 낮은 표면장력과 식각도중 발생하는 수소 기포의 표면고착영향으로 판단한다.

Fig. 6에 60분간 4wt% TMAH 용액 중에서 식각된 실리콘 웨이퍼의 표면형상과 표면 profile을 나타내었다.

Fig. 6의 (a)에서 식각된 표면에 texture가 형성되어 거칠어 보임을 알 수 있고 (b)의 profile curve에 의해 texture의 size가 0.2~0.5µm 높이임을 알 수 있다.

## 4. 결론

KOH 45wt%의 절삭손상층 식각에서 10분이상 식각하여야 절삭손상층이 완전히 제거됨을 알 수 있었다. TMAH를 이용한 실리콘 웨이퍼의 식각에서 농도가 낮을수록, 온도가 높을수록 식각속도가 빨라지고 빠른 식각속도를 가질수록 표면의 형상이 사각셀보다 물결형상이 많아짐을 알 수 있었다. 또한 4wt% TMAH 식각에서는 별도의 알코올 첨가없이 texture가 형성됨을 알 수 있었다. 이 연구결과를 향 후 단결정 실리콘의 이방성 식각에 의한 표면반사방지를 위한 texture 형성에 기초자료로 활용될 수 있으리라 판단된다.

## 후 기

본 연구 수행에 도움을 주신 대한제당(주) Solar Cell Fab 연구원들에게 감사드립니다.

## References

- [1] A. Goetzberger, J. Knobloch, B. Voss, 1998, "Crystalline Silicon Solar Cells", Jon Wiley & Sons.
- [2] Eunjoo Lee, Soohong Lee, 2006, "Investigation of the Surface Structure Improvement to Reduce the Optical Losses of Crystalline Silicon Solar Cells", J. of KSNRE, Vol. 2, No. 2, pp. 4-8.
- [3] D. Iencinella, E. Centurini, R. Rizzoli, F. Zignai, 2005, "An Optimized Texturing Process for silicon solar cell substrates using TMAH", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 87, pp. 725-732.
- [4] P. Papet, O. Nichiporuk, A. Kaminski, B. Bazer-Bachi, M. Lemiti, 2006, "TMAH texturization and etching of interdigitated back-contact solar cells", Materials Science-Poland, Vol. 24, No. 4, pp. 1043-1049.

**권 순 우**



1994년 서울대학교 화학공학과 공학사  
1996년 서울대학교 화학공학과 공학석사  
2009년 서울대학교 응용화학부 공학박사

현재 대한제당(주) 중앙연구소 수석연구원/서울대학교 화학생물공학부  
(E-mail : swkwon@ts.co.kr)

**이 종 협**



1980년 서울대학교 화학공학과 공학사  
1983년 한국과학기술원 화학공학과 공학석사  
1991년 미, Syracuse대학교 화학공학과 공학박사

현재 서울대학교 공과대학 화학생물공학부 교수  
(E-mail : jyi@snu.ac.kr)

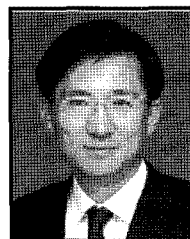
**윤 세 왕**



1971년 서울대학교 기계공학과 공학사  
1977년 미, UCLA 화학공학과 공학석사  
1980년 미, UCLA 화학공학과 공학박사

현재 대한제당(주) 중앙연구소장  
(E-mail : swyoon@ts.co.kr)

**김 동 환**



1982년 서울대학교 금속공학과 공학사  
1984년 서울대학교 금속공학과 공학석사  
1992년 Stanford 대학교 재료공학과 공학박사

현재 고려대학교 신소재공학부 교수  
(E-mail : donghwan@korea.ac.kr)