



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0120073
 (43) 공개일자 2012년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 13/02 (2006.01) *C09K 13/06* (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0041594
 (22) 출원일자 2012년04월20일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 61/477,933 2011년04월21일 미국(US)

(71) 출원인
롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘.씨.
 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
 (72) 발명자
바 로버트 케이.
 미국 01545 매사추세츠 슈루즈베리 올디 콜로니 드라이브 40
오'코너 코리
 미국 01605 매사추세츠 워체스터 플랜테이션 스트리트 604
 (74) 대리인
최규팔

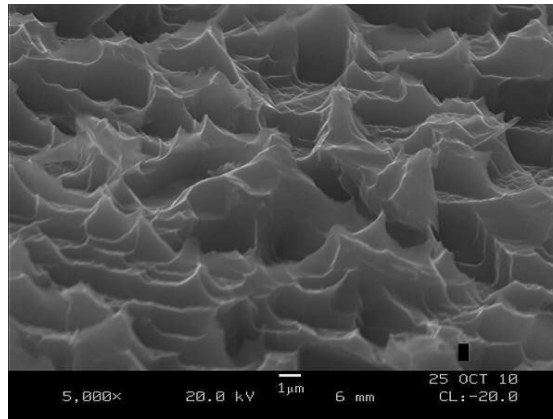
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **개선된 다결정 텍스처링 조성물 및 방법**

(57) 요약

다결정 반도체를 텍스처링하기 위한 알칼리 화합물, 불소 이온 및 산화제를 포함하는 수성 산성 조성물이 제공된다. 또한 텍스처링 방법도 개시된다. 텍스처화된 다결정 반도체는 감소된 입사광 반사율을 갖는다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

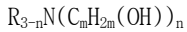
하나 이상의 알칼리 화합물, 하나 이상의 불소 이온 공급원, 하나 이상의 산화제 공급원을 포함하며 pH가 7 미만인 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 알칼리 화합물이 알칸올아민 및 4급 암모늄 화합물로부터 선택되는 조성물.

청구항 3

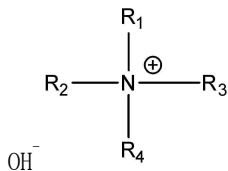
제2항에 있어서, 알칸올아민이 하기 일반식을 갖는 조성물:



여기에서, R은 수소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소를 갖는 알킬 그룹이고, m은 2 내지 4인 정수이며 n은 1 내지 3인 정수이다.

청구항 4

제2항에 있어서, 4급 암모늄 화합물이 하기 일반식을 갖는 조성물:



여기에서, R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소, (C₁-C₆)알킬 그룹, (C₁-C₆)하이드록시알킬 그룹, (C₆-C₁₀)아릴 그룹 또는 (C₇-C₁₁)알킬아릴 그룹이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 하나 이상의 불소 이온이 중불화 및 불화 염으로부터 선택되는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 하나 이상의 산화제가 과산화수소 및 그의 염, 차아염소산염(hypochlorite), 과황산염(persulfate), 과산화유기산(peroxyorganic acid), 과망간산 염(permanganate salt), 차아염소산 나트륨(sodium hypochlorite), 과탄산나트륨(sodium percarbonate), 염소산염(chlorate), 질산(nitric acid) 및 그의 염, 과옥소산염(periodate), 과브롬산염(perbromate), 요오드산염(iodate), 과염소산염(perchlorate) 및 브롬산염(bromate)으로부터 선택되는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, pH가 3 내지 5인 조성물.

청구항 8

- a) 다결정 반도체 웨이퍼를 제공하는 단계; 및
- b) 다결정 반도체 웨이퍼를, 하나 이상의 알칼리 화합물, 하나 이상의 불소 이온 공급원, 하나 이상의 산화제를 포함하고 pH가 7 미만인 조성물과 접촉시켜 비도핑된(non-doped) 반도체 웨이퍼를 등방성으로(isotropically) 식각하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 9

400nm 내지 1100nm의 입사광 파장에서 22% 이하의 입사광 반사율(incident light reflectance)을 갖는, 제8항의 방법에 따라 처리된 다결정 반도체 웨이퍼.

청구항 10

제9항에 있어서, 입사광 반사율이 400nm 내지 1100nm의 입사광 파장에서 20% 이하인 다결정 반도체 웨이퍼.

청구항 11

제9항에 있어서, 표면에 실질적으로 노출된 결정립계(grain boundaries)가 없는 다결정 반도체 웨이퍼.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 개선된 산성 다결정 반도체 텍스처링 조성물 및 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 등방성 식각(isotropic etch)을 제공하고 입사광 반사율(incident light reflectance)을 감소시키는, 개선된 산성 다결정 반도체 텍스처링 조성물 및 방법을 목적으로 한다.

배경기술

[0002] 전형적으로 다결정 반도체 웨이퍼는 실리콘 또는 기타 유사 세라믹 물질로 만들어지며 수천 앙스트롬(angstrom) 내지 2-3 μ m에서 변하는 결정립 크기(grain size)를 갖는다. 이러한 웨이퍼는 광기전력 장치(photovoltaic device)의 제조에 사용될 수 있다. 태양전지(solar cell)는, 태양광처럼 표면에 입사하는 빛 에너지를 전기적 에너지로 변환하는 장치이다. 다결정 실리콘 반도체 웨이퍼는, 고온(elevated temperature)에서 실란(silane)이 분해되어(decomposed) 잉곳(ingot) 또는 유사한 유형의 아티클(article)을 형성하는, 화학기상증착 공정(chemical vapor deposition process)에 의해 제조된다. 잉곳은 산업계에서 사용되는 적절한 절삭톱 및 절삭 방법으로 절삭되어 다양한 크기 및 모양의 웨이퍼에 삽입된다. 웨이퍼의 표면에 대한 절삭 손상(saw damage)은 웨이퍼의 반사율을 35% 이상까지 증가시킬 수 있다. 높은 반사율은 웨이퍼의 입사광 흡수 능력을 감소시키고 그 웨이퍼가 사용된 태양전지의 성능을 저하시킨다. 태양전지 표면에서 입사광의 반사율을 낮추 빛의 흡수를 증가시키기 위한 다양한 시도가 있어왔다. 입사광의 반사율이 낮아지면 빛의 전기적 에너지로의 변환 효율이 증가한다. 전형적으로, 입사광 반사율을 감소시키기 위하여 반도체 표면에 대한 텍스처링(texturing)이 행해진다.

[0003] 텍스처링은 수산화 나트륨 또는 수산화 칼륨과 같은 알칼리 물질로 빈번히 행해지나, 이러한 알칼리 텍스처링 물질은 효율적인 텍스처화제(texturizer)가 되기에는 너무 이방성으로(anisotropically) 행동한다. 또한, 알칼리 금속 수산화물은 제거하기 어려운, 바람직하지 못한 크러스트(crust) 또는 잔류물을 웨이퍼에 남기는 경향이 있다. 테트라메틸암모늄 수산화물 식각은 알칼리 금속 수산화물보다는 이방성이 덜하지만, 여전히 결정립계(grain boundaries)를 너무 쉽게 노출시킨다. 몇몇 결정 방향(crystalline orientation) 식각은 기타 이방성 식각보다 빠르고 결정립계는 노출되어 재결합(recombination) 자리가 되며 태양전지 효율을 저하시킨다. 일반적으로 재결합은, 이동 전자(mobile electron) 및 전자 홀(electron hole)이 제거되고 에너지가 태양 전지에 의해 이용될 수 없는 형태로 손실되는 과정이다.

[0004] 결정립계의 노출에 의해 야기되는 또 다른 문제는 감소된 분로 저항(shunt resistance), R_{SH} 이다. 낮은 분로 저항은 광에 의해 생성된 전류에 대해 다른 전류 경로를 제공함으로써 태양 전지의 전력 손실을 야기한다. 이러한 전환(diversion)은 태양 전지 접합부를 통해 흐르는 전류의 양 및 태양 전지로부터 나오는 전압을 감소시킨다. 분로 저항의 영향은 낮은 광 수준에서 특히 심각한데, 이는 광-생성된 전류가 더 적기 때문이다. 그러므로 이러한 분로로의 전류 손실은 전지 성능에 심각한 영향을 미친다.

[0005] 불화수소산 및 질산 혼합물 같은 산 식각은 실리콘 다결정 반도체 웨이퍼에 대해 수용 가능한 등방성(isotropic) 식각을 제공함에도, 이는 여러 문제를 갖는다. 이러한 물질은 위험할 뿐만 아니라 조작, 저장, 사용 및 폐기에 고도의 주의를 요한다. 지방 및 지역의 처리 방침에 따라서는 이러한 물질의 폐기에 상당한 비용이 소요될 수도 있다. 불화수소산 및 질산 혼합물로 다결정 웨이퍼를 텍스처화하는 것은, 10% 불화수소산 및 35% 질산을 포함하는 조(bath)를 제조하기 위해 농축된 49% 불화수소산 및 69% 질산을 희석하는 것을 포함한다. 이는 산을 조작하는 작업자에게 해를 가할 수 있는 발열반응이다. 또한, 산 혼합물의 작업조(running bath)는

다량의 산의 보충, 제조에 상당한 비용이 드는 다량의 산 폐기물을 포함하고 환경에 유해한 폐기물을 생산한다. 일반적으로, 400nm 내지 1100nm의 광 파장에서 27%의 평균 반사율을 갖는, 불화수소산 및 질산 혼합물로 처리된 다결정 실리콘 반도체 웨이퍼가 현재 업계에서 수용되고 있으나; 반사율이 낮을수록 태양전지의 효율이 더 좋다. 현재 업계의 목표는 400nm 내지 1100nm의 광 파장에서 20% 이하의 반사율을 확보하는 것이다. 따라서, 태양전지 성능을 개선하기 위하여 개선된 등방성 텍스처링 조성물 및 방법에 대한 요구가 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 한 측면에서, 조성물은 하나 이상의 알칼리 화합물, 하나 이상의 불소 이온 공급원, 하나 이상의 산화제 공급원을 포함하고 pH가 7 미만이다.

[0007] 또 다른 측면에서, 방법은, 다결정 반도체 웨이퍼를 제공하는 단계; 및 다결정 반도체 웨이퍼를, 하나 이상의 알칼리 화합물, 하나 이상의 불소 이온 공급원, 하나 이상의 산화제를 포함하고 pH가 7 미만인 조성물과 접촉시켜 비도핑된(non-doped) 반도체 웨이퍼를 등방성으로(isotropically) 식각하는 단계를 포함한다.

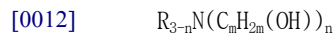
과제의 해결 수단

[0008] 상기 산성 조성물 및 방법은 다결정 반도체 웨이퍼를 등방성으로 텍스처화하여, 재결합 및 분로를 감소시키거나 방지한다. 또한, 입사광 반사율도 통상적인 산성 및 알칼리 텍스처링 조성물 및 방법에 비해 감소된다. 따라서, 상기 조성물 및 그 잔량으로 텍스처화된 다결정 반도체 웨이퍼는 태양전지 효율 및 성능을 개선한다. 또한, 상기 산성 조성물의 조작, 사용 및 저장이, 통상적인 불화수소산 및 질산 이방성 텍스처링 솔루션과 동일한 정도로는 작업자 또는 환경에 유해하지 않다. 나아가, 통상적인 불화수소산 및 질산 이방성 텍스처링 솔루션에 비해 그 제조, 유지 및 폐기물 처리에 대한 비용이 적다.

[0009] 본 명세서 전체에서 사용된 바와 같이, 용어 "조성물" 및 "용액"은 상호교환적으로 사용된다. 용어 "등방성"은 방향과 관련하여 변하지 않는 것을 의미한다. 용어 "이방성"은 방향에 있어 변하는 성질을 의미한다. 본 명세서 전체에서 사용된 바와 같이, 하기 약어는, 문맥이 달리 지시하지 않는 한, 다음 의미를 갖는다: °C = 섭씨 온도; A = 암페어; dm = 데시미터; μm = 마이크론; nm = 나노미터; SEM = 주사 전자 현미경 사진; UV = 자외선; 및 IR = 적외선. 달리 지시되지 않는 한, 모든 백분율 및 비율은 중량에 의한 것이다. 모든 수적 범위는 그 범위를 포함하며, 이러한 수적 범위가 더해져 100%가 되는 것으로 해석하는 것이 논리적인 경우를 제외하고는, 어떤 순서로도 결합가능하다.

[0010] 조성물은 하나 이상의 암모니아 유도체, 하나 이상의 불소 이온 공급원, 하나 이상의 산화제를 포함하며 pH는 7 미만이다. 조성물은 수성 산성 용액이다. 조성물에는 실질적으로 알칼리 금속 수산화물이 존재하지 않는다. 산성 조성물은, 실질적으로 결정립계를 노출시키지 않으면서 다결정 반도체 웨이퍼를 등방성으로 텍스처화하여, 재결합 및 분로를 감소시키거나 방지한다. 또한, 통상의 많은 산성 및 알칼리 텍스처링 조성물 및 방법에 비해 입사광 반사율이 감소된다. 평균적으로, 400nm 내지 110nm의 광 파장에서의 광 반사율은 22% 이하이다. 또한, 웨이퍼의 표면에 대한 금속의 부착력이 개선된다. 따라서, 상기 조성물 및 방법으로 텍스처화된 다결정 반도체 웨이퍼는 태양전지의 효율 및 성능을 개선한다. 또한, 상기 산성 조성물의 조작, 사용 및 저장이, 통상적인 불화수소산 및 질산 이방성 텍스처링 솔루션과 동일한 정도로는 작업자 또는 환경에 유해하지 않다. 나아가, 통상적인 불화수소산 및 질산 이방성 텍스처링 솔루션에 비해 그 제조, 유지 및 폐기물 처리에 대한 비용이 적다.

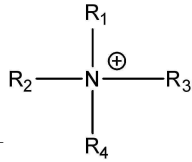
[0011] 등방성으로 다결정 반도체 웨이퍼를 텍스처화하는 하나 이상의 알칼리 화합물이 텍스처링 조성물에 포함된다. 이러한 알칼리 화합물은, 비제한적으로 알칸올아민 및 4급 암모늄 화합물과 같은 아민을 포함한다. 이러한 화합물은, 텍스처링 조성물의 1% 내지 10% 또는 1% 내지 5%와 같이 1% 내지 20%의 함량으로 포함된다. 알칸올아민은, 비제한적으로 하기 일반식을 갖는 화합물을 포함한다:



[0013] 여기에서, R은 수소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소를 갖는 알킬 그룹이고, m은 2 내지 4인 정수이며 n은 1 내지 3인 정수이다. 이러한 화합물의 예는 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 프로판올아민, 디프로판올아민, 트리프로판올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민, 트리아이소프로판올아민, 부탄올아민, N-메틸에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, N,N-디메틸아미노에탄올, N-에틸에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N,N-디에탄올아민, N,N-부틸에탄올아민, N,N-디부틸에탄올아민 및 이의 염이다. 바람직한 알칸올아민은 모노에탄올아민,

디에탄올아민 및 트리에탄올아민이다.

[0014] 4급 암모늄 화합물은, 비제한적으로 하기 일반식을 갖는 화합물을 포함한다:



[0015] OH⁻

[0016] 여기에서, R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소, (C₁-C₆)알킬 그룹, (C₁-C₆)하이드록시알킬 그룹, (C₆-C₁₀)아릴 그룹 또는 (C₇-C₁₁)알킬아릴 그룹이다. 이러한 화합물의 예는, 수산화 암모늄, 수산화 테트라메틸 암모늄(TMAH), 수산화 테트라에틸 암모늄, 수산화 테트라프로필 암모늄, 수산화 테트라부틸 암모늄, 수산화 테트라메틸-2-하이드록시에틸 암모늄 (콜린), 수산화 트리메틸-3-하이드록시프로필 암모늄, 수산화 트리메틸-3-하이드록시부틸 암모늄, 수산화 트리메틸-4-하이드록시부틸 암모늄, 수산화 트리에틸-2-하이드록시에틸 암모늄, 수산화 트리프로필-2-하이드록시에틸 암모늄, 수산화 트리부틸-2-하이드록시에틸 암모늄, 수산화 디메틸에틸-2-하이드록시에틸 암모늄, 수산화 디메틸디(2-하이드록시에틸) 암모늄, 수산화 모노메틸트리(2-하이드록시에틸) 암모늄, 수산화 모노메틸트리프로필 암모늄, 수산화 모노메틸트리부틸 암모늄, 수산화 모노에틸트리메틸 암모늄, 수산화 모노에틸트리부틸 암모늄, 수산화 디메틸디에틸 암모늄, 수산화 디메틸디부틸 암모늄, 수산화 벤질 트리메틸암모늄, 수산화 벤질 트리에틸암모늄, 수산화 벤질 트리부틸암모늄, 수산화 페닐트리메틸암모늄 및 수산화 페닐 트리에틸암모늄이다. 바람직하게는, 4급 암모늄 화합물은 수산화 암모늄, 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화 테트라메틸-2-하이드록시에틸 암모늄 및 수산화 벤질 트리메틸암모늄으로부터 선택된다.

[0017] 하나 이상의 불소 이온 공급원이 조성물에 포함된다. 불소 이온 공급원은 등방성으로 텍스처화하며 산성 환경을 제공한다. 불소 이온 공급원은, 비제한적으로 중불화 및 불화염을 포함한다. 중불화염은, 비제한적으로, 중불화나트륨 및 중불화칼륨, 중불화암모늄, 중불화주석 및 중불화안티몬과 같은 알칼리 금속 중불화염을 포함한다. 바람직하게는, 중불화염 화합물이 조성물에 포함된다. 불소 이온 공급원은 5% 내지 15%와 같이 1% 내지 40%의 함량으로 포함된다.

[0018] 하나 이상의 산화제가 조성물에 포함된다. 이러한 산화제는, 비제한적으로, 과산화 수소 및 그의 염, 차아염소산염(hypochlorite), 과황산염(persulfate), 과산화유기산(peroxyorganic acid), 과망간산 염(permanganate salt), 차아염소산 나트륨(sodium hypochlorite), 과탄산나트륨(sodium percarbonate), 염소산염(chlorate), 질산(nitric acid) 및 그의 염, 과옥소산염(periodate), 과브롬산염(perbromate), 요오드산염(iodate), 과염소산염(perchlorate) 및 브롬산염(bromate)를 포함한다. 이러한 산화제는 0.5% 내지 1%와 같이 0.05% 내지 5%의 함량으로 포함된다.

[0019] 선택적으로, 수성 산성 조성물은 하나 이상의 계면활성제를 포함할 수 있다. 계면활성제는 비이온, 음이온, 양이온 및 양쪽성 계면활성제를 포함한다. 통상적인 계면활성제가 사용될 수 있다. 이러한 계면활성제는 일반적으로 시판되고 있다. 전형적으로, 계면활성제는 저 발포성(low foam) 계면활성제이다. 계면활성제가 조성물에 포함되는 경우, 이들은 0.5% 내지 10%의 함량으로 포함된다.

[0020] 수성 산성 텍스처링 조성물에 포함되는 성분들은 어떤 순서로도 첨가될 수 있다. 이들은 함께 혼합될 수 있으며, 이후 충분한 양의 물에 용해될 수 있다. 또는, 이들은 충분한 양의 물에 한번에 첨가될 수 있다. 성분들의 용해를 돕기 위해 가열이 필요할 수도 있다.

[0021] 수성 산성 텍스처링 조성물은, 6 미만 또는 3 내지 5 미만 또는 4 내지 5 미만과 같이, 7 미만의 pH를 갖는다. 전형적으로, 텍스처링은 웨이퍼의 양 면에 행해진다. 전형적으로, 웨이퍼는 텍스처링 이전에 벌크-도핑된다. 전형적으로, 벌크-도핑은 붕소로 행해지나, 다결정 웨이퍼는 해당 기술 분야에서 잘 알려진 기타 물질로 벌크-도핑될 수 있다. 산성 텍스처링 조성물은 해당 기술 분야에 알려진 어떤 적절한 방법으로도 다결정 반도체 웨이퍼에 적용될 수 있다. 다결정 반도체 웨이퍼는 텍스처링 조성물에 담기거나, 조성물이 다결정 반도체 웨이퍼에 분무되거나 조성물은 통상적인 초음파 세척 공정에서 사용될 수 있다. 텍스처링 조성물은 실온 내지 90℃, 전형적으로는 50℃ 내지 80℃ 범위에서 적용될 수 있다. 텍스처링 조성물은 다결정 반도체 웨이퍼의 표면에 5분 내지 40분, 전형적으로는 10분 내지 30분의 체류 시간(dwel time) 동안 적용된다. 이후 임의로 다결정 반도체 웨이퍼는 물로 린스된다. 다결정 반도체 웨이퍼가 텍스처화된 후, 태양 전지와 같은 광기전력 장치의 통상적인 잔량을 이용하여 가공된다.

- [0022] 텍스처화된 다결정 반도체 웨이퍼에 의한 입사광의 반사율은 400nm 내지 1100nm의 입사광 파장에서 22% 이하, 전형적으로는 20% 이하, 더 전형적으로는 15% 내지 20%이다. 산성 수성 조성물로 텍스처화된 다결정 반도체는, 태양광, 레이저, 형광 유래 광뿐만 아니라, 광의 기타 공급원과 같은 입사광을 전기적 에너지로 변환하는 장치에 사용될 수 있다. 이러한 장치는, 비제한적으로, 태양 전지, 광 및 전기화학적 검출기/센서, 바이오검출기/바이오센서, 촉매, 전극, 게이트 전극(gate electrode), 옴 접촉(ohmic contact), 상호접속선(interconnection line), 쇼트키 막 다이오드 접촉(Schottky barrier diode contact) 및 광전자(optoelectronic) 부품을 포함한다.
- [0023] 다결정 반도체 웨이퍼가 텍스처화된 후, 벌크-도핑된 경우에는, PN 접합을 제공하기 위하여 추가로 도핑된다. 다결정 웨이퍼가 벌크-도핑되지 않은 경우, 이는 붕소와 같은 것으로 벌크-도핑 또는 p-도핑된 후, PN 접합을 제공하기 위하여 추가로 도핑된다. 반도체 PN 접합 인 확산의 생산 또는 이온 주입은 웨이퍼의 전면에서 일어나 n-도핑된(n+ 또는 N++) 영역을 생산한다. n-도핑된 영역은 에미터층(emitter layer)으로 간주될 수 있다.
- [0024] 광기전력 장치 또는 태양전지의 제조에 있어서, 그리드(grid)를 형성하는 것과 같이, 다결정 반도체 웨이퍼의 후면 전체가 금속 코팅되거나 후면의 일부만이 금속 코팅될 수 있다. 이러한 후면 금속화는 다양한 기술에 의해 이루어질 수 있으며, 웨이퍼 전면의 금속화 이전에 수행될 수도 있다. 하나의 구체예에서, 금속 코팅은, 은-함유 페이스트, 알루미늄-함유 페이스트 또는 은 및 알루미늄-함유 페이스트와 같이 전기적으로 전도성인 페이스트의 형태로 적용되었으나; 해당 기술 분야에 알려진 기타 적절한 페이스트도 사용될 수 있다. 전형적으로 이러한 전도성 페이스트는 유리 매트릭스 및 유기 바인더에 임베디드된(embedded) 전도성 입자를 포함한다. 전도성 페이스트는 스크린 프린팅(screen printing)과 같이 다양한 기술에 의해 웨이퍼에 적용될 수 있다. 페이스트가 적용된 후, 유기 바인더를 제거하기 위하여 가열된다. 알루미늄을 함유하는 전도성 페이스트가 사용된 경우, 알루미늄은 웨이퍼의 후면에 부분적으로 확산되거나, 또는 은도 포함하는 페이스트 형태로 사용된 경우, 은과 함께 합금할 수 있다. 임의적으로, 시드층이 다결정 반도체 웨이퍼의 후면에 증착될 수 있으며 금속 코팅이 무전해 또는 전해 도금법에 의해 시드층으로 증착될 수 있다.
- [0025] 반사 방지층(anti-reflective layer)이 웨이퍼의 전면 또는 에미터 층에 첨가될 수 있다. 또한, 반사 방지층은 패시베이션 층(passivation layer)으로 기능할 수도 있다. 적절한 반사 방지층은, 비제한적으로, SiO₂와 같은 실리콘 산화물 층, Si₃N₄와 같은 실리콘 질화물층, 실리콘 산화물 및 실리콘 질화물층의 조합, 및 TiO_x와 같은 티타늄 산화물을 갖는 실리콘 산화물층, 실리콘 질화물층의 조합을 포함한다. 앞의 화학식에서, x는 산소 원자의 수를 나타내는 정수이다. 이러한 반사 방지층은 다양한 기상증착 방법, 예를 들어, 화학기상증착 및 물리기상증착에 의해 증착될 수 있다.
- [0026] 다결정 반도체 웨이퍼의 전면은 금속화된 패턴을 포함한다. 예를 들어, 웨이퍼의 전면은 전류 수집선(current collecting line) 및 전류 버스바(busbar)로 구성될 수 있다. 전류 수집선은 전형적으로 버스바를 가로지르며 전류 버스바에 비해 상대적으로 미세한 구조(즉, 디멘션)를 갖는다.
- [0027] 패턴은 웨이퍼의 반도체 몸체 표면을 노출시키기 위하여 반사방지층을 통과할 수 있다. 이와 달리, 트렌치(trench)가 선택적 에미터(selective emitter)를 형성시키기 위하여 개구부(opening)에 형성될 수도 있다. 이들 트렌치는 고농도 도핑(high doping) 영역일 수 있다. 다양한 공정이 패턴을 형성하기 위하여 사용될 수 있는데, 비제한적인 예로는 레이저 애블레이션(laser ablation), 기계적 수단 및 리소그래피 공정이 있으며, 이들은 모두 해당 기술 분야에 잘 알려져 있다. 이러한 기계적 수단은 소잉(sawing) 및 스크래칭(scratching)을 포함한다. 전형적인 리소그래피 공정은 웨이퍼의 표면에 이미징 가능한 물질(imageable material)의 적층, 반사방지층에 개구부를 형성하기 위한 이미징 가능한 물질의 패턴화, 웨이퍼로의 패턴의 이전(transferring), 개구부에 니켈층의 적층 및 이미징 가능한 물질의 제거를 포함한다. 하나의 구체예에서, 이미징 가능한 물질은 개구부에 금속층을 적층하는 단계 이전에 제거되었다. 또 다른 구체예에서, 이미징 가능한 물질은 개구부에 금속층을 적층하는 단계 이후에 제거되었다. 이미징 가능한 물질이 금속 적층 단계에 존재하는 경우, 전형적으로, 이러한 이미징 가능한 물질은, 니켈 적층 단계 중 사용된 방사선(radiation)의 파장에서 흡수되는 콘트라스트 염료(contrast dye)와 같은 어떠한 염료도 회피한다(avoid). 도금단계 중에 존재하는 이미징 가능한 물질은 전형적으로 40% 내지 60%의 최소 광투과율(minimum light transmittance)를 갖는 염료를 포함한다.
- [0028] 이미징 가능한 물질은 어떤 적절한 폴리머 제거제로도 제거될 수 있다. 이러한 제거제는 알칼리, 산성 또는 필수적으로 중성일 수 있으며 해당 기술 분야에 잘 알려져 있다.
- [0029] 웨이퍼의 전면은 전도성 페이스트를 사용하여 금속화될 수 있으며, 이는 웨이퍼의 후면에 사용된 어떤 전도성

페이스트와 같거나 다를 수 있다. 웨이퍼의 전면을 금속화하기 위하여 사용되는 어떤 전도성 페이스트도 전형적으로 알루미늄을 함유하지 않는다. 페이스트의 열처리(firing)에 사용되는 온도는, 기타 요인 중 사용된 특정 페이스트, 사용된 모든 반사방지층의 두께에 따라 다르다. 이러한 온도는 당업자에 의해 적절히 선택될 수 있다. 또한, 열처리 공정이 산소-함유 대기, 불활성 대기, 환원성 대기, 또는 이들의 조합에서 수행될 수 있다는 것은 당업자가 이해할 수 있는 것이다. 예를 들어, 열처리는 산소가 거의 없는 대기하에서 1번째 온도로 수행되고 나서 불활성 대기 또는 환원성 대기 하에서의 2번째 온도에서 수행될 수 있는데, 2번째 온도는 1번째 온도보다 높다.

[0030] 열처리 공정 후, 웨이퍼는 임의로, 열처리 과정 중 생성된 모든 산화물을 제거하기 위하여, 완충된 불화수소산 용액과 같은 완충된 산성 용액과 접촉시킬 수 있다. 이러한 접촉은 웨이퍼에 용액을 분무하거나 이러한 용액에 웨이퍼를 담그거나 기타 적절한 수단으로도 행해질 수 있다.

[0031] 웨이퍼의 전면 패턴 및 후면이 전도성 페이스트를 이용하여 금속화된 후, 금속층은 전면의 전도성 패턴에 적층된다. 이러한 금속층은 금, 은 또는 구리와 같은 어떠한 적절한 전도성 금속일 수가 있으며, 전형적으로는 은이다. 이러한 금속은 해당 기술 분야에 알려진 방법에 의해서 적층될 수 있다. 하나의 구체예에서, 적층된 금속층은 전도성 페이스트에 사용된 동일한 금속으로 구성되었다. 예를 들어, 은층은 은-함유 전도성 페이스트에 적층되었다.

[0032] 은은, 해당 기술분야에 잘 알려진 광 유도 도금법(light induced plating; LIP) 또는 통상적인 은 전기도금법으로 적층될 수 있다. LIP가 사용된 경우, 반도체 웨이퍼의 후면은 외부 전류 공급원(정류기)으로 연결된다. 은 도금 조성물에 위치한 은 양극(anode)은 정류기에 연결되어 요소 간의 연결된 회로가 형성된다. 전형적인 전류 밀도는 $0.1A/dm^2$ 내지 $5A/dm^2$ 이다. 총 전류 요구량은 사용된 웨이퍼의 특정 크기에 의존한다. 또한, 은 양극은 외부 공급원을 사용하지 않고도 은 도금 조성물에 은 이온을 보충하는 손쉬운 은 이온 공급원을 제공한다. 광원은 광 에너지로 반도체 웨이퍼를 조명하기 위하여 위치된다. 광원은, 예를 들어, 반도체 웨이퍼가 광 기전력적으로 감수성인 파장 내의 에너지를 제공하는 형광 또는 LED 램프일 수 있다. 기타 다양한 광 공급원이 사용될 수 있는데, 비제한적인 예는, 75 와트 및 250 와트 램프, 수은 램프, 할로겐 램프 및 150 와트 IR 램프와 같은 백열램프이다. 시판되는 은 도금 조성물의 예는 롬앤하스사(Rohm and Haas Electronic Materials, LLC, Marlborough, Massachusetts)의 ENLIGHT™ Silver Plate 600 및 620이다.

[0033] 도금 셀은 도금 조성물과 관련하여 화학적으로 불활성인 물질이며 40-60%의 최소 광 투과율을 갖는다. 또한, 웨이퍼는 도금 셀에 수평으로 위치할 수 있으며 은 도금 조성물 위에서부터 조명되는데, 이 경우 도금 셀은 적어도 최소 광 투과율을 가질 필요가 없다.

[0034] 또 다른 구체예에서, 금속시드층이 금속 페이스트 대신에 전면 전도성 패턴에 적층될 수 있다. 전형적으로 금속시드층은 니켈이다. 니켈시드층은 해당 기술 분야에 알려진 어떤 통상적인 니켈 적층법에 의해서도 적층될 수 있다. 전형적으로, 니켈시드층은 광 보조 니켈 적층법(light assisted nickel deposition)에 의해 적층된다. 니켈의 공급원이 무전해 니켈 조성물인 경우, 도금은 외부 전류의 적용 없이 수행된다. 니켈의 공급원이 전해 니켈 조성물인 경우, 후면 전위(정류기)가 반도체 웨이퍼 판에 적용된다. 광은 연속적이거나 펄스화될 수 있다. 전형적으로, 니켈의 적층 전에, 표면 산화물은 1%의 불화수소산 용액을 이용하여 전도성 패턴으로부터 제거된다.

[0035] 도금 공정에 사용될 수 있는 광은, 비제한적으로, 가시광선, IR, UV, 및 X-레이이다. 광원은, 비제한적으로, 백열 램프, LED 광(광 에미팅 다이오드), 적외선 램프, 형광 램프, 할로겐 램프 및 레이저를 포함한다.

[0036] 전형적으로, 니켈은 반사방지층에 있는 개구부를 통하여 적층되며 무전해 니켈 도금 조성물을 이용하여 다결정 반도체 웨이퍼의 노출된, 텍스처화된 표면으로 적층된다. 시판되는 무전해 니켈 조성물의 예는, DURAPPOSIT™SMT 88 Electroless Nickel 및 NIPOSIT™ PM 980 및 PM 988 Electroless Nickel을 포함한다. 이들 모두는 롬앤하스사(Rohm and Haas Electronic Materials, LLC, Marlborough, Massachusetts) 제품이다.

[0037] 또한 전해 니켈 조성물이 사용될 수도 있다. 전해 조성물이 사용된 경우, 니켈을 적층하기 위하여 광뿐만 아니라, 적용된 후면 전위(정류기)가 사용된다. 전형적인 전류 밀도는 $0.1A/dm^2$ 내지 $2A/dm^2$ 이다. 특정 전류 요구량은 사용된 웨이퍼의 특정 크기에 의존한다. 사용된 전기도금 공정은 통상적인 것이다. 적절한 전해 니켈 도금 조(bath)는 시판되고 있을 뿐만 아니라 많은 문헌에 개시되어 있다. 시판되는 전해 니켈 조의 예는, 롬앤하스사의 NICKEL GLEAM™ Electrolytic Nickel 제품이다.

- [0038] 다결정 반도체 웨이퍼의 전면을 광 에너지로 조명함으로써, 전면에서 도금이 일어난다. 충돌하는(impinging) 광 에너지는 반도체에 전류를 생성시킨다. 전면의 도금율은, 광의 강도, 조의 온도, 환원제의 활성, 초기 웨이퍼 조건, 도핑 수준뿐만 아니라 당업자에게 알려진 기타 파라미터를 조정함으로써 제어할 수 있다. 도금조가 전해조인 경우, 도금율은 정류기에 의해서도 조정될 수 있다. 전형적으로는 적용, 크기, 패턴, 기하학적 구조에 따른 정확한 두께는 갖는, 20nm 내지 300nm 두께의 니켈 층이 바람직하다.
- [0039] 니켈이 개구부를 통하여, 그리고 다결정 반도체 웨이퍼 기질의 노출된 표면에 인접하여 적층된 후, 은이 니켈에 인접하여 적층된다. 통상적인 전기도금 은 조성물이 사용될 수 있다. 은 조성물은 은 조성물을 함유하는 시안화물(cyanide) 또는 시안화물이 없는 은 조성물일 수 있다.
- [0040] 은은 광 유도 도금(LIP) 또는 해당 기술 분야에 알려진 통상적인 은 전기도금 방법에 의해 니켈에 적층될 수 있다. LIP 도금 공정은 상기 은 페이스트를 도금하는 것과 유사하다. 적용, 크기, 패턴 및 기하학적 구조와 같은 다양성에 요인에 따른 정확한 두께를 갖는, 1 μ m 내지 30 μ m 두께의 은층이 바람직하다.
- [0041] 은 금속이 니켈 위 및 주위에 적층된 후, 반도체는 니켈 규화물(silicide)를 형성하기 위하여 소결된다(sintered). 소결은 은 및 니켈 간의 부착력을 개선하기 위하여 니켈 표면에 적층된 은에 수행된다. 니켈 및 실리콘 간의 개선된 결합은 니켈 규화물 및 은 간의 부착 실패 가능성을 줄인다. 또한, 은은 소결 온도에 의해 규화물에 결합되지 않으므로, 니켈 규화물은 소결 중 니켈의 산화를 방지하는 은과 함께 형성된다. 380 $^{\circ}$ C 내지 550 $^{\circ}$ C의 웨이퍼 최고 온도(peak temperature)를 제공하는 노(furnace)가 사용될 수 있다. 전형적으로 최고 온도 시간은 2초 내지 20초 범위이다. 적절한 노의 예는 램프계 노(IR)이다.
- [0042] 은층이 소결 중 니켈의 산화를 방지하므로, 소결은 불활성 기체 대기 또는 진공뿐만 아니라 산소 함유 환경 하에서도 행해질 수 있다. 일반적으로, 소결은 3분 내지 10분 동안 행해진다. 반도체가 노를 통과하는 라인 속도(line speed)는 사용된 노에 의존한다. 적절한 라인 속도를 결정하기 위하여 부차적인 실험을 행할 수도 있다. 전형적으로, 라인 속도는 330cm/분 내지 430cm/분이다.
- [0043] 다결정 반도체 웨이퍼가 금속화된 후, 광 기전력 장치 형성을 완료하기 위하여 추가의 통상적인 단계가 금속화된 반도체에 수행될 수 있다. 이러한 방법들은 해당 기술 분야에 잘 알려져 있다.
- [0044] 이하 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것이 아니다.

발명의 효과

- [0045] 텍스처화된 다결정 반도체는 감소된 입사광 반사율을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0046] 도 1은, 10% 불화수소산 및 50% 질산 혼합물로 텍스처화된, 실리콘 다결정 벌크-도핑된 반도체 웨이퍼의 5000 \times SEM이고;
- 도 2는 7.5% TMAH, 1% 과산화수소 및 15% 중불화암모늄 혼합물로 텍스처화된, 실리콘 다결정 벌크-도핑된 반도체 웨이퍼의 5000 \times SEM이며;
- 도 3은 9% TMAH 수성 용액으로 텍스처화된 실리콘 다결정 벌크-도핑된 반도체 웨이퍼의 2500 \times SEM이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 실시예 1
- [0048] 10% 불화수소산 및 50% 질산을 함유하는 등방성 수성 텍스처링 조성물을 제조하였다. 산 혼합 텍스처링 용액의 pH는 1 미만이다. 벌크-도핑된 다결정 실리콘 웨이퍼 125mm²의 중량을 통상적인 분석 저울을 이용하여 측정하고 기록하였다. 이후 웨이퍼를 10 $^{\circ}$ C에서 3분간 등방성 수성 텍스처링 용액에 담갔다. 웨이퍼를 용액에서 제거하고 1분간 탈이온수로 린스한 후 실온에서 건조하고 웨이퍼의 중량을 측정하였다. 웨이퍼 양 면의 식각의 양은, 텍스처링 중 중량 손실, 웨이퍼의 면적 및 실리콘의 밀도로부터 통상적인 방법을 이용하여 계산한 결과 4.5 μ m였다. 도 1은 텍스처화된 웨이퍼의 5000X SEM이다. 노출된 결정립계는 관찰되지 않았다.
- [0049] 이후, 웨이퍼의 반사를 MacBeth ColorEyeTM Reflectometer를 이용하여 측정하였다. 반사율은 1100nm부터 400nm의 파장 범위에서 10nm 단위로 기록하였다. 평균 % 반사율을 상기 범위에 대해 반사계로 계산하였다. 평균 입사

광 반사율은 25.44%로 판정되었는데, 이는 바람직한 반사율인 20% 미만보다 크다.

[0050] 실시예 2

[0051] 하기 등방성 수성 산성 텍스처링 용액을 제조하였다.

표 1

성분	함량 - 중량 퍼센트
수산화 테트라메틸암모늄	7.5%
과산화 수소	1%
중불화 암모늄	15%
물	잔량

[0053] 벌크-도핑된 다결정 실리콘 웨이퍼의 중량을 측정하고 기록하였다. 이후, 이를 80℃에서 10분간 상기 용액에 담갔다. 용액의 pH는 4였다. 이후, 용액으로부터 웨이퍼를 제거하고 탈이온수로 린스한 후 공기로 건조하였다. 웨이퍼의 중량을 측정한 결과 웨이퍼의 양 면으로부터 식각된 실리콘의 양은 4.73 μ m로 결정되었다. 도 2는 텍스처화된 웨이퍼의 표면을 보여준다. 노출된 결정립계가 관찰되지 않았다.

[0054] 웨이퍼의 반사율을 MacBeth ColorEye™ Reflectometer를 이용하여 측정하였다. 반사율은 1100nm부터 400nm의 파장 범위에서 10nm 단위로 기록하였다. 평균 % 반사율을 상기 범위에 대해 반사계에 의해 계산하였다. 평균 입사광 반사율은 15.37%로 결정되었다. 상기 표 1에 개시된 조성물로의 텍스처링은 실시예 1의 산 혼합 제제의 경우와 대조적으로 감소된 입사광 반사율을 나타내는 다결정 웨이퍼를 제공한다.

[0055] 실시예 3

[0056] 하기 등방성 수성 산성 텍스처링 용액을 제조하였다.

표 2

성분	함량 - 중량 퍼센트
수산화 테트라메틸암모늄	5.25%
과산화 수소	0.7%
중불화 암모늄	10.25%
물	잔량

[0058] 벌크-도핑된 다결정 실리콘 웨이퍼의 중량을 측정하고 기록하였다. 이후, 이를 85℃에서 12분간 상기 용액에 담갔다. 용액의 pH는 4였다. 이후, 용액으로부터 웨이퍼를 제거하고 탈이온수로 린스한 후 공기로 건조하였다. 웨이퍼의 중량을 측정한 결과 웨이퍼의 양 면으로부터 식각된 실리콘의 양은 4.42 μ m로 결정되었다. 식각된 실리콘 웨이퍼의 표면은 도 2의 경우와 유사한 외관을 가졌다. 또한 노출된 결정립계가 관찰되지 않았다.

[0059] 웨이퍼의 반사율을 MacBeth ColorEye™ Reflectometer를 이용하여 측정하였다. 반사율은 1100nm부터 400nm의 파장 범위에서 10nm 단위로 기록하였다. 평균 % 반사율을 상기 범위에 대해 반사계에 의해 계산하였다. 평균 입사광 반사율은 17.68%로 결정되었다. 상기 표 2에 개시된 조성물로의 텍스처링은 실시예 1의 산 혼합 제제의 경우와 대조적으로 감소된 입사광 반사율을 나타내는 다결정 웨이퍼를 제공한다.

[0060] 실시예 4

[0061] 하기 등방성 수성 산성 텍스처링 용액을 제조하였다.

표 3

성분	함량 - 중량 %
수산화 암모늄	2.89%
과산화 수소	1%
중불화 암모늄	15%
물	잔량

[0063] 벌크-도핑된 다결정 실리콘 웨이퍼의 중량을 측정하고 기록하였다. 이후, 이를 80℃에서 10분간 상기 용액에 담갔다. 용액의 pH는 4였다. 이후, 용액으로부터 웨이퍼를 제거하고 탈이온수로 린스한 후 공기로 건조하였다. 웨이퍼의 중량을 측정한 결과 웨이퍼의 양 면으로부터 식각된 실리콘의 양은 4.26 μm 로 결정되었다. 식각된 실리콘 웨이퍼의 표면은 도 2의 경우와 유사한 외관을 가졌다. 또한, 노출된 결정립계가 관찰되지 않았다.

[0064] 웨이퍼의 반사율을 MacBeth ColorEye™ Reflectometer를 이용하여 측정하였다. 반사율은 1100nm부터 400nm의 파장 범위에서 10nm 단위로 기록하였다. 평균 % 반사율을 상기 범위에 대해 반사계에 의해 계산하였다. 평균 입사광 반사율은 18.11%로 결정되었다. 상기 표 3에 개시된 조성물로의 텍스처링은 실시예 1의 산 혼합 제제의 경우와 대조적으로 감소된 입사광 반사율을 나타내는 다결정 웨이퍼를 제공한다.

[0065] 실시예 5

[0066] 하기 등방성 수성 산성 텍스처링 용액을 제조하였다.

표 4

성분	함량 - 중량 퍼센트
모노에탄올아민	10%
과산화 수소	1%
중불화 암모늄	20%
물	잔량

[0068] 벌크-도핑된 다결정 실리콘 웨이퍼의 중량을 측정하고 기록하였다. 이후, 이를 60℃에서 10분간 상기 용액에 담갔다. 용액의 pH는 4였다. 이후, 용액으로부터 웨이퍼를 제거하고 탈이온수로 린스한 후 공기로 건조하였다. 웨이퍼의 중량을 측정한 결과 웨이퍼의 양 면으로부터 식각된 실리콘의 양은 2.61 μm 로 결정되었다. 식각된 실리콘 웨이퍼의 표면은 도 2의 경우와 유사한 외관을 가졌다. 또한, 노출된 결정립계가 관찰되지 않았다.

[0069] 웨이퍼의 반사율을 MacBeth ColorEye™ Reflectometer를 이용하여 측정하였다. 반사율은 1100nm부터 400nm의 파장 범위에서 10nm 단위로 기록하였다. 평균 % 반사율을 상기 범위에 대해 반사계에 의해 계산하였다. 평균 입사광 반사율은 19.82%로 결정되었다. 상기 표 4에 개시된 조성물로의 텍스처링은 실시예 1의 산 혼합 제제의 경우와 대조적으로 감소된 입사광 반사율을 나타내는 다결정 웨이퍼를 제공한다.

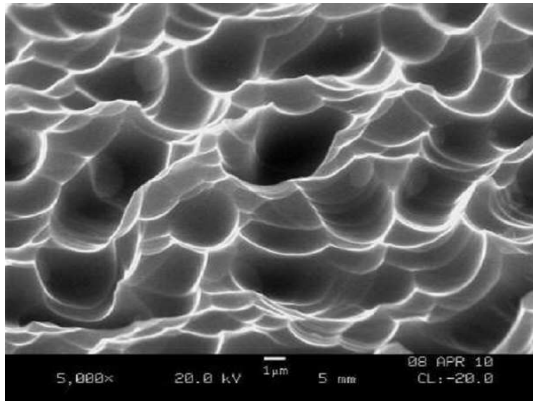
[0070] 실시예 6

[0071] 9%의 수산화 테트라메틸암모늄으로 구성된 이방성 수성 알칼리 텍스처링 용액을 제조하였다. 텍스처링 용액의 pH는 13 이상이다. 벌크-도핑된 다결정 실리콘 웨이퍼를 통상적인 분석 저울을 이용하여 측정하고 기록하였다. 이후 웨이퍼를 70℃에서 5분간 이방성 텍스처링 용액에 담갔다. 웨이퍼를 용액에서 제거하고 1분간 탈이온수로 린스한 후 실온에서 건조하고 웨이퍼의 중량을 측정하였다. 웨이퍼 양 면의 식각의 양은, 4.38 μm 로 계산되었다. SEM의 전경(foreground)는 알칼리 TMAH 텍스처링에 의해 형성된 피라미드 구조를 보여준다. 피라미드 구조 뒤의 영역에서는 TMAH 알칼리 용액에 의해 바람직하지 않게 결정립계가 노출되었다. 이러한 결정립계는 실시예 1-5의 등방성 텍스처링에서는 관찰되지 않는다.

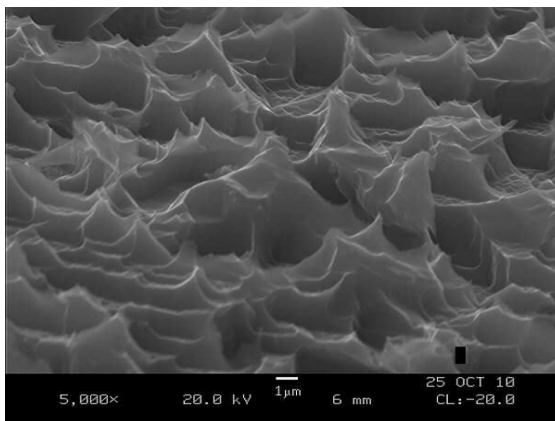
[0072] 이후, 웨이퍼의 반사를 MacBeth ColorEye™ Reflectometer를 이용하여 측정하였다. 반사율은 1100nm부터 400nm의 파장 범위에서 10nm 단위로 기록하였다. 평균 % 반사율을 상기 범위에 대해 반사계로 계산하였다. 평균 입사광 반사율은 27.10%로 판정되었는데, 이는 실시예 1-5의 평균 입사광 반사율, 특히 20% 아래의 평균 입사광 반사율 값을 갖는 실시예 2-5의 등방성 텍스처링 용액보다 훨씬 더 크다.

도면

도면1



도면2



도면3

