

신개념 태양전지 세정용 오존마이크로 버블에 관한 연구

논 문
61-1-16

A Study on Ozone Micro Bubble Effects for Solar Cell Wafer Cleaning

윤 중 국* · 구 경 완†
(Jong-Kuk Yoon · Kyung-Wan Koo)

Abstract - The behavior of ozone micro bubble cleaning system was investigated to evaluate the solution as a new method of solar cell wafer cleaning in comparison with former conventional RCA cleaning. We have developed the ozone dissolution system in the ozonated water for more efficient cleaning conditions. The optimized cleaning conditions for solar cell wafer process were 10 ppm of ozone concentration and 12 minutes in cleaning periods, respectively. We have confirmed the cleaning reliability and cell efficiencies after ozone micro bubble cleaning. Using this new cleaning technology, it was possible to obtain higher efficiency, higher productivity, and fast tact time for applying cleaning in the fields on bare ingot wafer, LED wafers as well as the solar cell wafer.

Key Words : OMB(Ozone Micro Bubble), Wafer cleaning, Solar cell, Cavitation

1. 서 론

반도체 및 태양전지의 제조 공정에 있어서 오염에 의한 불량을 효과적으로 제거하기 위하여 많은 기술이 개발되어 왔다. 특히 최근 태양전지 세정효과는 전지의 발전효율과 직결되어 그 중요성은 더욱 증대되어 지고 있다. 태양전지 웨이퍼의 세정에 적용하는 기술은 전해 이온수 세정, 초음파 세정, 대기압 플라즈마 세정, 메가소닉 등의 세정 기술이 적용되고 있으며, 그 중 가장 일반적인 공정은 고온 고농도의 산과 알칼리 약액을 조합하여 사용함으로 불순물을 제거하는 RCA공정이 있지만 이는 고온 고농도의 약액 및 대량의 초순수를 사용함으로 환경파괴의 단점이 보고되고 있다. 그리고 UV 세정 및 대기압 플라즈마 방식은 표면세정 원리의 한계로 배치형태(batch type)의 공정에 적용하는 것에는 한계가 있다. 또한 기존 초음파 세정 및 메가소닉과 같이 진동에 의한 세정은 공간적인 균일성 문제와 진동에 의한 웨이퍼의 미세한 크랙(crack)을 증대시킬 수 있다. 따라서 기존 세정 방법에서 탈피하여 공간적으로 균일하게 세정이 가능하고, 웨이퍼에 손상이 없도록 하는 세정공정 기술개발이 필요하다[1-4].

오존은 반감기가 매우 짧고 이를 이용한 태양전지 웨이퍼의 세정은 초순수에 오존을 용해시켜 유기물을 제거할 뿐만 아니라 화학용제 및 계면활성제를 혼합하므로 자연 산화막, 미세입자, 금속의 제거에 매우 효과적이다. 본 논문에서는 기존의 강산 강염기 약액을 이용한 습식세정공정을 개선하고자 하는 연구로써, 강력한 산화제인 오존(O₃)가스를 비교적

환경에 무해한 순수에 용존(dissolution)시켜 오존용존 순수를 제조한 후 태양전지 웨이퍼의 전세정 및 texturing 공정 전후에 적용하는 고효율 오존세정장치를 개발하여 태양전지 웨이퍼의 손상 및 오염이 최소한으로 줄인 저 비용/저 에너지 소비형이면서 높은 오염제거 능력을 확보하였다[5-7].

2. 세정원리 및 이론

오존의 특징은 산화력이 매우 강하고 불안정하여 자연 분해되어 산소로 쉽게 변이됨에 따라 산화, 살균, 탈색, 탈취 및 유기물을 산화시켜 분해하는 화학적인 특징을 가지고 있다. 오존수가 유기분해력이 매우 뛰어나고 웨이퍼 및 다른 대상물에 접촉되면 대상물의 표면조직을 친수성으로 변화시켜 그 이후의 공정에서의 성능향상에 우수한 효과를 보인다. 태양전지 웨이퍼에서 사용되는 오존수는 강한 산화력을 가진 기능수로 웨이퍼 표면에 접촉하여 SiO₂ 막을 생성시킨다.



일반적으로 오존수의 특징은 자기분해속도가 매우 빠르기 때문에 분해속도를 늦추기 위하여 CO₂ 가스를 사용하기도 하며 고농도의 오존은 상압에 방치할 경우 산소로 자연분해가 되며 오존가스가 기화하여 상승하므로 조건에 최적화가 필요한 물질이다. 이러한 다양한 특징으로 인하여 오존수의 적용이 폐수처리비용, 세정공정의 간소화라는 효과를 얻을 수 있고 다른 세정 화학액에서의 오존의 사용은 반도체 세정액인 H₂SO₄, HCl, HF 및 NH₄OH에 H₂O₂ 대신 첨가하여 동등 혹은 그 이상의 효과를 얻을 수 있다[8-9].

오존은 오존제조 장치를 통하여 초순수에 주입하였을 때 웨이퍼 표면의 오존과 유기물이 직접 결합하여 산화, 분해하는 직접반응이 발생된다. 오존이 분해되어 OH 라디칼을 생

* 비 회 원 : 엠파워(주) 연구소장 · 공박

† 교신저자, 정회원 : 호서대 국방과학기술학과 교수 · 공박

E-mail : alarmkoo@hoseo.edu

접수일자 : 2011년 10월 23일

최종완료 : 2011년 12월 26일

성하며, 생성된 OH 라디칼과 유기물이 결합하여 산화, 분해하는 간접반응이 발생된다. 이 때 표면의 소수성기인 탄화수소 오염원(C-C, C-H 등)을 제거하고 생성된 OH-group이 표면에 생성됨으로 웨이퍼 표면은 양질의 산화막을 형성하고 친수성화 된다.

오존 발생기로부터 생성된 오존을 초순수에 용해시키고 용해된 오존 버블을 오염물에 접촉시키면 유기오염물이 산화되어 제거된다. 부차적으로 수많은 버블들이 수면으로 상승 도달되기 전에 수중에서 소멸되면서 물리적인 공동(cavitation)에 의하여 기포가 발생하여 폭발함으로써 오염물질 사이에 void를 생성하고 그 간격 사이로 기포들이 침투하여 폭발을 지속적으로 발생시킴으로써 오염물질이 탈착하도록 하는 것이다.

3. 마이크로 버블 생성 시스템

본 실험에 사용된 오존 마이크로버블의 생성 시스템은 세정 도입부에 로더(loader)가 있고 오존 마이크로 버블에 의한 세정존과 건조존으로 구성이 되어있다. 그림 1은 본 연구에 적용된 오존 마이크로 버블의 생성 시스템 주요구성 시스템이고 그림 2는 주요구성 시스템에 대한 설계도이다.

상기 생성 시스템오존의 발생능과 효율성을 좌우하는 주요인자중의 하나는 오존 발생량으로 정의되는데 이는 오존농도와 발생장치의 산소 유량과 비례한다 (식 2). 그림 3은 본 연구에 적용된 오존 세정모듈이고 그림 4는 오존 생성 시스템이다. 오존 생성 시스템의 주요인자는 레귤레이터의 에어압력, 산소압력, 그리고 오존의 유량과 농도이다.

$$\text{오존 발생량} = \text{상수} \times \text{오존농도} \times \text{산소의 유량} \quad (2)$$

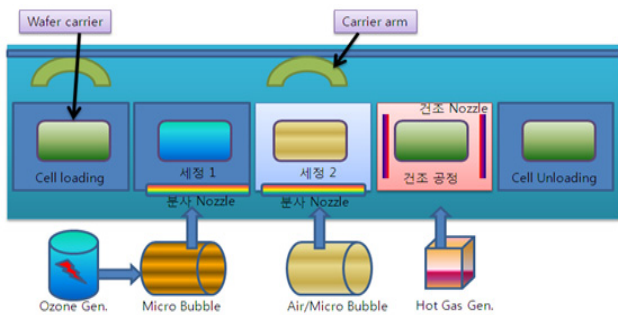


그림 1 오존마이크로 버블 생성시스템 주요구성
Fig. 1 Main structure for generating system of ozone micro bubble



그림 2 오존마이크로 버블 시스템 설계도
Fig. 2 System diagram for ozone micro bubble

마이크로 버블의 생성원리는 버블젯으로 펌프에 의한 압력을 가진 액체와 기체를 노즐내에서 혼합함으로써 물방울을 발생시키고 그 물방울을 고속의 기체흐름에 의해 가속시켜 분사하여 세정대상물의 유체의 타력으로 이물질 제거하는 방식이다. [8-10]

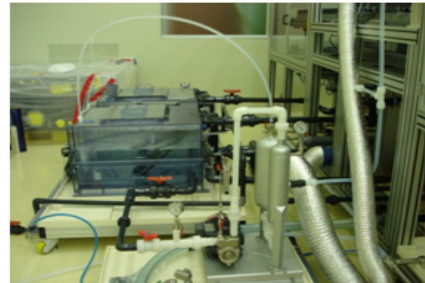


그림 3 오존 세정 모듈
Fig. 3 Ozone Cleaning Module

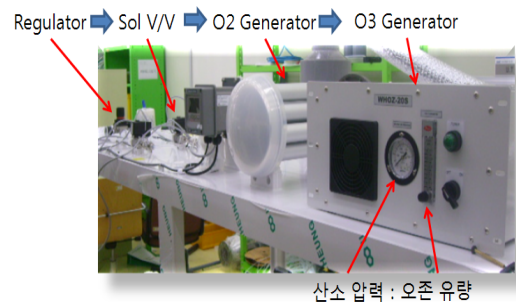


그림 4 오존생성 시스템
Fig. 4 Ozone Generating System

일반적으로 마이크로 버블은 탈이온수(DI Water)와 공기 (air)의 충돌로 미립화된 액적의 크기에 따라 마이크로 또는 나노버블이 생성되며, 생성방식은 버블생성 방법에 따라 필터방식, 가압방식, 그리고 마이크로 버블엔진 방식, 이렇게 세가지로 분류된다. 이렇게 생성된 기존의 마이크로 버블에 air를 대체하여 오존을 혼합가스로 사용하면 음이온화된 기포가 양전자를 띠는 오염물을 흡착하는 제거효율성에 영향을 미친다.

본 실험에서는 저장된 오존수를 사용하지 않고 공정에 요구되는 오존의 농도를 실시간으로 조절하여 사용하는 시스템을 구성하였고 본 시스템에서 오존 마이크로 버블 세정모듈의 공정을 최적화하기 위하여 그림 3과 같이 레귤레이터-솔레노이드 밸브-산소발생기-오존발생기를 거쳐 최종적으로 오존 가스를 생성하게 된다. 이 때 생성되는 오존 가스의 경우 레귤레이터 압력은 0.2 ~ 0.3 MPa, 산소 토출압력은 0.6 ~ 1.2 kgf/cm², 토출유량은 0.3 ~ 1.0 LPM 의 범위에서 가장 높은 효율을 나타내었다.

본 연구에 사용된 본 실험에 사용된 장비의 구성항목은 표 1에 요약하였다. 로딩부에서는 transfer robot 을 이용하여 위치센서가 wafer carrier를 감지하여 공정에 투입하였고 건조부에서는 hot air 노즐을 이용하여 온도 60°C, 노즐 인입구(inlet) 압력 0.3 kgf/cm², 건조시간 3~5분, 노즐의 분사각도 90 ~ 120° 로 고정하여 실험을 진행하였다.

표 1 오존마이크로버블 장치구성

Table 1 Ozone micro bubble system structure

항 목	내 용
Cleaning Process	Carrier loading -> Cleaning -> Dry -> Wafer unloading
장비 구성	Loader - 액절부 - 건조부 - Unloader
시스템 제어	PLC 기관의 통합 제어
이송방식	Carrier에 Solar Wafer를 적재 후 Carrier를 이송

4. 오존세정 실험 및 분석

본 실험에서는 오존마이크로 버블에 의한 유기물 세정능력을 측정하기 위하여 인위적으로 오염시킨 유기물과 무기물을 이용하여 오존 농도와 세정시간을 변수로 하여 세정효과에 대한 최적화 조건을 확보하였다. 오염은 그림 5와 같이 양산용 태양전지 표면에 지문을 오염시킨 후 그 면적을 기록한다. 그리고 각 세정조건별로 세정공정을 거친 후 세정된 면적을 측정하여 세정전의 면적과 비율을 비교함으로써 그 세정정도를 기준하였다.

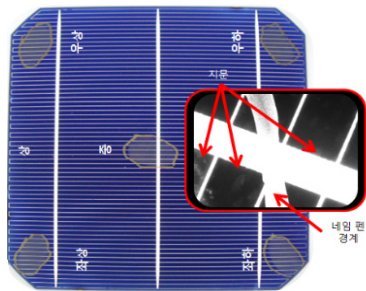


그림 5 측정용 태양전지 웨이퍼의 유기물 오염 및 측정기준

Fig. 5 Measurement method for surface contamination of solar cell wafer

오염전후의 면적측정은 웨이퍼의 우상, 우하, 좌상, 좌하, 중앙과 같은 5 position의 평균값을 측정하였으며 측정 현미경은 독일 Foculus社의 IMB-15FT 실사 촬영 현미경을 사용하여 측정하였다. 오존 버블 생성장치에서 발생된 오존의 측정 조건은 오존농도는 5 ppm에서 15 ppm, 오존 세정시간은 5분에서부터 16분까지 농도와 시간을 증가시키며 세정능력을 측정하였다.

그림 6은 본 측정에 사용된 독일 Foculus社의 IMB-15FT 실사 촬영 현미경과 측정 프로그램에 도시된 각 웨이퍼의 표면 오염측정 사진이다.

오존농도와 세정시간을 변화시킨 결과 그림 7의 최적화 결과에서 볼 수 있듯이 오존농도 10 ppm의 농도에서 12분 동안 세정을 하였을 경우 99% 이상의 세정효율을 보였다. 또한 세정시간과 오존농도를 증가시켜 오존농도가 15 ppm이 초과하고 세정시간을 16분 이상 증가시킬 경우에는 오히려 세정효율이 감소하였다. 이는 오존 버블효과로 인하여 탈착된 오염물 및 입자들이 불순물로 작용하여 다시 재흡착에 영향을 미치는 것으로 사려 된다.

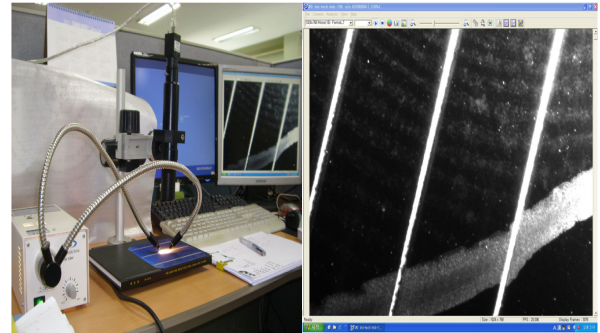


그림 6 측정을 위한 태양전지 웨이퍼의 유기물 오염 및 측정기준

Fig. 6 Measuring equipment for contaminants on solar cell wafer

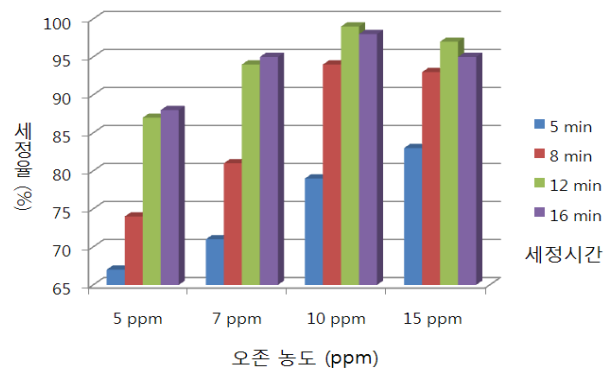


그림 7 오존농도와 세정시간에 따른 세정율 변화결과

Fig. 7 Cleaning efficiencies variation according to ozone concentration and cleaning time

오존수는 산화력이 매우 강하여 접촉각을 측정하여 산화세정력을 평가하였다. 그림 8에서 볼 수 있듯이 오존버블 세정전후에 분명한 접촉각의 차이가 발생하였다. 오존 세정 전에는 불순물로 인하여 비교적 40° 이상의 높은 접촉각으로 소수성표면을 나타내지만 오존수에 의해 웨이퍼 표면이 산화되면 20° 전후의 낮은 접촉각을 보이며 친수성으로 표면이 개질되었음을 알 수 있다. 이는 오존 발생기에서 생성 투입된 오존이 표면의 유기물과 직접 결합해서 산화분해하

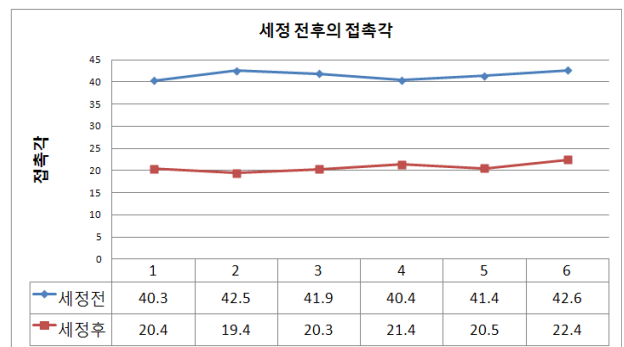
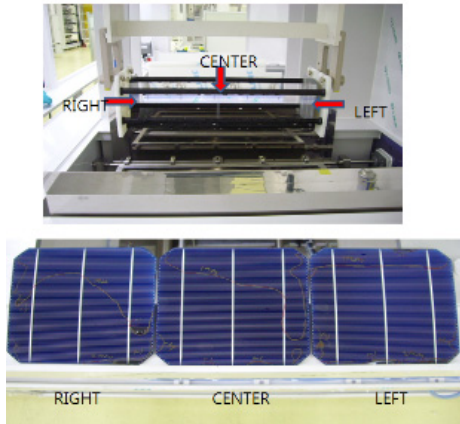


그림 8 오존마이크로버블 세정전후의 접촉각 변화

Fig. 8 Variation of contact angle before and after ozone micro bubble cleaning

여 OH 라디칼을 생성하여 표면산화막이 형성되는 완전 침수성으로 변화되었음을 알 수 있다[11-12].

오존 마이크로 버블에 의하여 세정공정이 지행이 될 경우에는 그림 9(a)과 같이 태양전지 웨이퍼 100 장이 동시에 세정조를 통과하게 되므로 단위 배치당 세정효과에 대한 위치편차를 세정효율과 균일도 (uniformity)를 측정하여 보았다.



(a) 웨이퍼 캐리어의 세정준의 측정방법

평가 3회	RIGHT			CENTER			LEFT		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Uniformity(%)	98	98	98	99	98	98	98	99	98
평균 세정율(%)	99	98	99	99	99	98	98	98	98

(b) 웨이퍼 캐리어 세정위치에 다른 세정율 결과

그림 9 위치편차 측정을 위한 분류(a) 및 위치에 따른 세정율 측정결과 (b)

Fig. 9 Comparison measurement for positional variation (a) and cleaning variation for wafer carrier position (b)

웨이퍼는 웨이퍼 캐리어의 최우단, 중앙, 최좌단의 각 1개 웨이퍼를 동일한 방법으로 지문 오염시킨 후 최적화된 조건인 오존농도 10 ppm, 세정시간 12분간 세정을 실시하였다.

그 결과 그림 9(b)의 결과표에서 볼 수 있듯이 습식공정 (wet process)의 공정 전후에 carrier의 좌측-중앙-우측 위치에 따른 편차가 발생하지 않고 매우 균일한 세정능력을 확보하였음을 알 수 있었다.

오존 마이크로 버블세정의 효과를 확인하기 위하여 태양전지 텍스처링 공정의 전처리 세정공정에 적용하여 오존농도 10 ppm으로 15분간 세정을 실시한 후 texturing 공정을 진행하였다. 그리고 주사전자현미경(HITACHI S-2350)으로 그 세정효과를 확인하였다.

그 결과 그림 10의 주사전자현미경 10,000 배율 확대 그림에서 확인할 수 있듯이 웨이퍼의 텍스처링이 고르게 진행된 것을 알 수 있었다. 이 경우 KOH 처리된 텍스처링 각도 분포가 59 ~ 63° 의 일정한 분포결과를 얻었다.

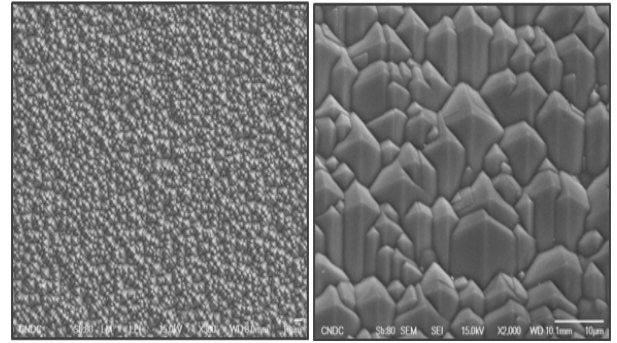


그림 10 오존마이크로 버블 세정후의 texturing 결과 surface morphology

Fig. 10 Surface morphology after texturing as a result of ozone microbubble

5. 결 론

본 연구는 오존마이크로 버블을 이용한 태양전지 웨이퍼 세정을 위한 오존 농도 및 세정시간의 영향에 대하여 알아보았다. 그 결과 최적화된 세정조건은 오존농도는 10 ppm의 농도와 세정시간 12분을 세정할 경우 평균 세정효율이 99% 이상으로 매우 높은 세정력을 확보하였다. 또한 최적화 시간 및 오존농도 이상으로 세정조건을 적용할 경우 오히려 세정된 웨이퍼에 유기 입자(particle)의 재흡착으로 인하여 오염도가 다시 증가하는 것을 알 수 있었다.

본 연구를 통하여 개발된 오존 마이크로 버블에 의한 웨이퍼 세정기술은 태양전지 공정의 세정을 및 전지효율을 높이기 위하여 적용이 가능할 뿐만 아니라 반도체 및 LED, ingot wafer의 세정력을 증가시키기 위하여 사용이 가능할 것으로 사려 된다. 또한 기존의 RCA 세정과 같은 환경 유해성을 해결하기 위한 대안으로 사려 된다.

참 고 문 헌

- [1] W. Kern, Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, Noyes Publication, pp. 383-391, 1993.
- [2] J Wei and S. Verhaverbeke, Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, The Electrochemical Society, pp. 496-504, 1998.
- [3] 윤중국, 김영관, 최현철, 구경완, "오존마이크로버블을 이용한 태양 전지 웨이퍼의 세정" 2011년도 대한전기학회 전기설비부문 춘계학술대회, pp. 74-77, 2011.
- [4] S Nelson, "Ozonated Water for Wafer Cleaning and Photoresist Removal" Solid State Technology July pp. 107-112, 1999.
- [5] Rice Aharan Netzer, Handbook of Ozone Technology Vol. II, Ann Arbor Science Book, 1984.
- [6] Bruno Langlais David A, Ozone in water treatment : Application and Engineering, American Water Works Association Research Foundation, 1991.
- [7] 이건호, 김인정, 배소의 "실리콘 웨이퍼 세정을 위한 오존의 거동에 관한 연구" 반도체디스플레이장비학회지

제4권 4호, 2005.

- [8] 최상태, 전병준, “실리콘웨이퍼 세정공정의 오존/UV 효과” 정보전자기술논총 제3권 , pp. 205-214, 2003.
- [9] Y. Shiramizu, K. Watanabe, M. Tanaka, H. Aoki, and H. Kitajima, J. Electrochemistry Society, pp. 143, 1996.
- [10] De Smedt, F. DeGendt, S. Heyns, and Vickier,C. ” The Application of Ozone in Semiconductor Cleaning Process: The Solubility Issue”, Electrochemistry Society, pp. 487-493, 2001.
- [11] 최현철, “상압 플라즈마 장치의 유입구 유량이 접촉각에 미치는 영향에 관한 연구”, 한국기술교육대학교 메카트로닉스 석사논문, pp. 37-41 2009.
- [12] 김경희, 강병하, 이대영 “접촉각이 유하액막 특성에 미치는 영향에 관한 실험적 고찰” 한국설비공학논문집 제8권 11호 pp. 867-873, 2006.

저 자 소 개



윤 종 국 (尹 鍾 國)

1966년 6월 14일생. 1993년 충남대학교 재료공학과 졸업(학사). 1995년 동 대학원 졸업(석사). 2002년 경북대학교 센서 디스플레이전공 졸업(박사). 1995년~1996년 Motorola Inc. IC Process engineer. 1997년~2003년 성덕대학 전자공학과 전임교수. 2003년~2007년 코오롱중앙기술원 선임연구원. 2007년~2010년 금호석유화학 연구소 책임연구원. 2010년~현재 엠파워(주) 연구소장.

Tel : 041-537-8701

Fax : 041-537-8630

E-mail : jkyoon@em-power.co.kr



구 경 완 (丘 庚 完)

1961년 2월 5일생. 1983년 충남대학교 전자공학과 졸업(학사). 1992년 동 대학원 전자공학과 졸업(박사). 1987년 현대전자반도체연구소 선임연구원. 1994년~2005년 영동대학교 전자·정보공학부 부교수. 2005년~현재 호서대학교 국방과학기술학과 교수.

Tel : 041-540-9541

Fax : 041-540-5693

E-mail : alarmkoo@hoseo.edu