

논문 2014-51-8-3

태양전지용 웨이퍼의 오염 분석 및 세정에 관한 연구

(A Study on Solar Cell Wafer Contamination Diagnostic and Cleaning)

손 영 수*, 함 상 용*, 채 상 훈**

(Young-Su Son, Sang-Yong Ham, Sang-Hoon Chai[©])

요 약

실리콘 태양전지 제조에 기관으로 사용되는 156 mm 실리콘 웨이퍼의 제작 공정에 있어서 제품 불량 및 성능 저하를 유발하는 웨이퍼 표면 오염원을 분석하였으며, 이를 제거하기 위한 오존수 세정에 대하여 실험하였다. 오염물질은 웨이퍼 절단 공정에서 사용되는 슬러리 및 세척액 속에 포함된 유기물과 소잉 와이어로부터 분리된 미세입자에 의해 형성되며, 오존수 세정 공정을 통하여 제거할 수 있었다. 이 기술을 적용하면 태양전지용 웨이퍼를 저렴하고 효율적이며 친환경적으로 제조할 수 있다.

Abstract

We have studied on ozonate water cleaning mechanisms to apply in manufacturing process of 156 mm silicon wafer which is used in the solar cell fabrication. We have analyzed contamination sources on wafer surface which causes poor quality and performance of products in fabrication process, and examined cleaning process using ozonate water to eliminate it. Contamination sources consist of remaining material like organic matter in slurry and detergent and particles in sawing wire. Using this novel technology it is possible for the solar cell wafer to clean with low cost, high performance, and eco-friendly.

Keywords : 오존수, 태양전지, 웨이퍼, 세정 공정, 기능수

I. 서 론

신재생에너지원의 보급 확대 정책에 따라 태양전지용 실리콘 웨이퍼의 생산량이 증가되고 있다. 태양전지용 웨이퍼는 반도체용 실리콘 웨이퍼 생산 기술이 접목되어 서로 유사성을 보이나 태양전지 분야만의 특수성이 있다. 실리콘 태양전지의 제작 공정에서 발생하는

큰 문제점의 하나로는 제조공정 과정에서 사용되는 화학물질과의 반응 및 고착화에 의한 화학물질의 잔류가 있다^[1~2]. 태양전지용 실리콘 웨이퍼는 단결정 및 다결정을 모두 제조되고 있으며, 제조 원가를 고려하여 공정 오염도에 대해서는 비교적 관대하게 처리되고 있다. 태양전지 분야에서의 공정 오염 결과로는 스테인(stain)으로 통칭되는 웨이퍼 표면의 변질 및 미세 파티클(particle) 물질의 잔류가 주된 오염으로 구분되고 있다. 스테인은 웨이퍼의 절단(slicing) 공정에서 사용되는 슬러리(slurry) 속에 포함된 오염 물질의 잔류에 의해 생긴 표면 얼룩으로써 태양전지의 제조 공정이나 발전효율에 크게 영향을 주지 않으나, 웨이퍼의 상품성을 저하시키는 요소로서 작용하고 있다. 미세 파티클은 10 μ m 이상의 입자에 해당하며 주로 소잉 와이어로부터 분리된 물질로써 태양전지 제작 첫 단계인 텍스처링

* 정회원, 한국기계연구원 첨단생산장비연구본부
(Advanced Manufacturing System Research Dept., KIMM)

** 평생회원, 호서대학교 전자공학과
(Dept. of Electronic Engineering, Hoseo University)

© Corresponding Author(E-mail: shchai@hoseo.edu)

※ 본 연구는 한국기계연구원의 그린에너지 기기 양산
화 기술지원센터 구축사업의 과제로 수행하였음.

접수일자: 2014년03월06일, 수정일자: 2014년07월23일

수정완료: 2014년07월30일

(texturing)을 방해하여 태양전지의 발전효율을 저하시킬 수 있다.

한편, 친환경 세정공정기술 개발 방향은 습식세정공정 반응 후의 유해 배출물을 저감하거나 또는 원천적으로 무배출하기 위한 전해 이온수, 오존수 및 수소수와 같은 기능수(functional water)와 친환경 계면활성제 등의 친환경 습식 세정기술 분야와 레이저, 플라즈마, CO₂, UV 등을 이용하는 건식세정기술의 두 분류로 나뉘어 활발한 연구개발이 진행되고 있다^[3~5]. 이 중에서 오존기능수 세정공정기술은 초순수에 기능성 가스인 오존을 용해하여 오존이 갖는 높은 산화력을 이용하는 세정기술로서 기능성 가스인 오존을 고농도로 생성하기 위한 오존생성기술과 고농도의 오존기능수 제조기술 그리고 기능수 세정공정기술 등이 핵심기술이다.

본 연구에서는 태양전지용 웨이퍼 제작공정의 특성을 고려하여 웨이퍼 세정 및 표면 오염원의 제거에 오존기능수(ozone functional water)를 적용함으로써 친환경적이고 저렴하면서 효과적인 오존수 세정공정 및 설비개발에 관한 연구를 수행하였다. 이를 위하여 본 연구에서는 태양전지용 웨이퍼 제작공정에서 나타나는 각종 오염물질에 대하여 분석하였으며, 이를 바탕으로 웨이퍼 세정 및 표면 오염원의 제거할 수 있는 오존 기능수(ozone functional water) 세정 공정에 대하여 연구하였다.

II. 태양전지용 웨이퍼 세정결과 분석

그림 1은 태양전지 제조용으로 만들어진 실리콘 웨

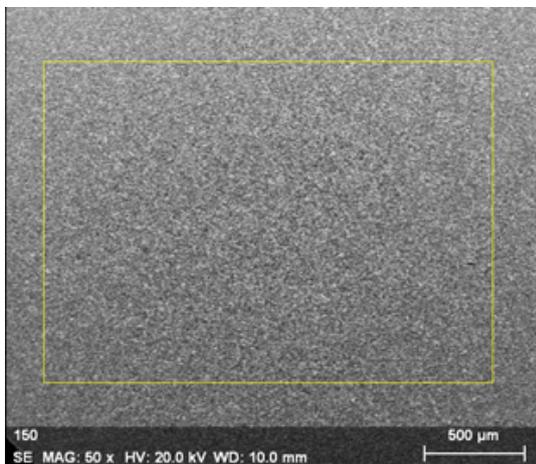


그림 1. 빈 웨이퍼 표면 SEM 사진
Fig. 1. Bare wafer surface SEM photograph.

이퍼 표면에 대한 전자현미경(SEM) 사진이며, 그림 2는 표면에 존재하는 원소를 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)에 의해 분석한 결과이다. 실리콘(Si)이 대부분이었으며, 슬러리(SiC)의 구성성분인 탄소(C)도 일부 검출되었다. 그림 3은 사용된 슬러리가 남아있는 웨이퍼 표면의 SEM 사진으로 EDS 결과 그림 4에서와

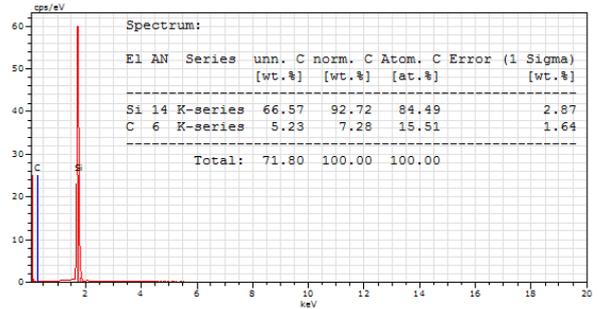


그림 2. 빈 웨이퍼 표면 EDS 분석 결과
Fig. 2. Bare wafer surface EDS diagnostic result.

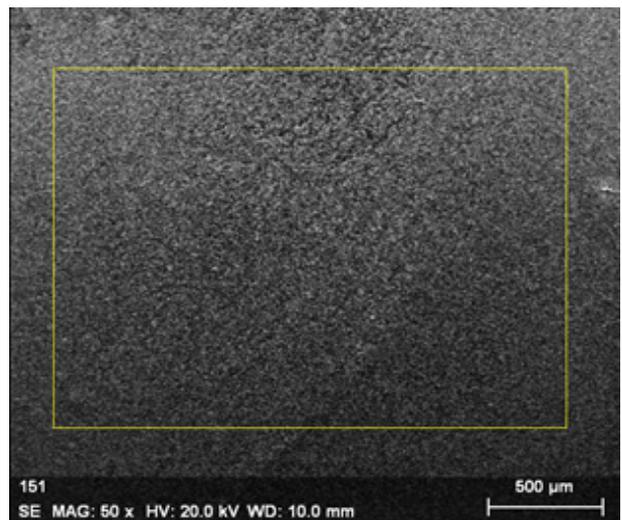


그림 3. 오염된 웨이퍼 표면 SEM 사진
Fig. 3. Contaminated wafer surface SEM photograph.

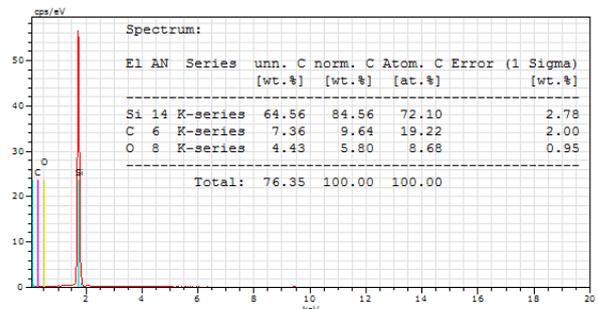


그림 4. 오염된 웨이퍼 표면 EDS 분석 결과
Fig. 4. Contaminated wafer surface EDS diagnostic result.

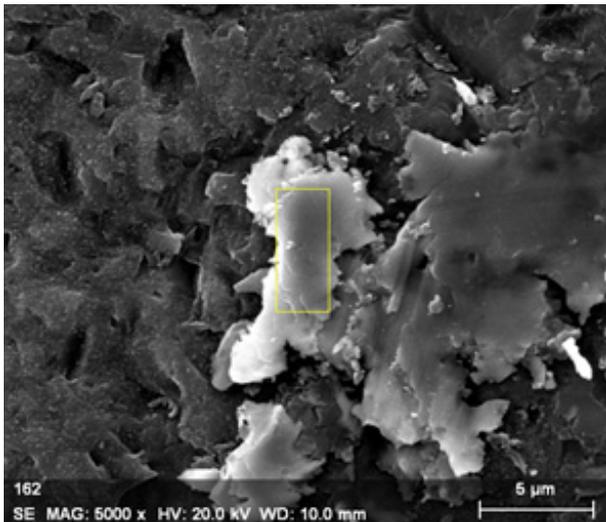


그림 5. 웨이퍼 표면 미세입자 SEM 사진
Fig. 5. Contaminated wafer particle SEM photograph.

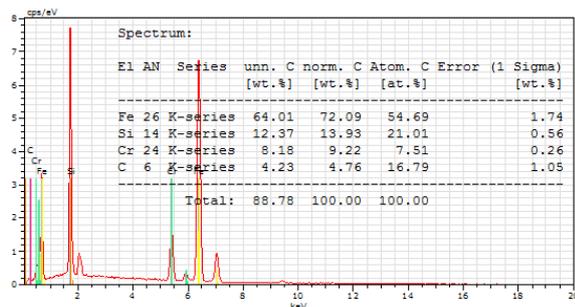


그림 6. 웨이퍼 표면 미세입자 EDS 분석 결과
Fig. 6. Contaminated wafer particle EDS diagnostic result.

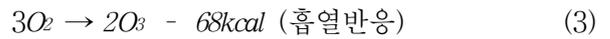
같이 슬러리의 주성분인 실리콘과 탄소 외에 다량의 산소(O)도 존재한다. 이는 냉각제나 절삭유 성분인 유기물(C-H-O)이 슬러리 속에 잔존하기 때문으로 해석된다. 단, EDS는 원리상 수소(H)는 검출하지 않기 때문에 나타나지 않는다. 그림 5는 웨이퍼 표면에 남아있는 미세입자(particle)에 대한 SEM 사진이며 EDS 분석결과 실리콘과 탄소 외에도 소잉 와이어(sawing wire)의 주성분인 철(Fe)과 크롬(Cr)이 관찰되었다. 따라서 태양 전지 웨이퍼의 세정에는 냉각제나 절삭유 성분인 유기물의 제거와 함께 소잉 와이어에서 떨어져 나온 철과 크롬과 같은 미세입자의 제거도 필요하다. 본 연구에서는 유기물 제거에는 오존기능수를 사용하며, 파티클 제거에는 초음파(ultra sonic)나 메가소닉(mega sonic) 장치와 버블러(bubbler)를 사용한다.

II. 오존 기능수의 제조

오존기능수를 제조하기 위해서는 먼저 대량의 오존 가스를 제조해야하며, 제조된 오존 가스를 초순수(deionized water)에 고농도로 용해시켜야 한다.

1. 오존 가스 제조 공정

오존(O₃)은 불안정한 가스 상의 물질로써 주로 방전에 의해 생성되며, 산화 반응 후 자연 반감에 의해 소멸되는 특성을 보인다. 이러한 성질은 화학적이면서 친환경적 조정밀 세정 방법에 적용될 수 있다. 수식 (1~3)은 오존 가스의 생성에 관한 화학반응을 나타내고 있다^[6].



세정분야에서는 고농도의 오존이 필요하므로 에너지 효율, 안정성, 제어의 편리성 면에서 우수한 특성을 갖는 무성 방전(silent discharge)형 오존 발생 장치가 주로 사용된다^[6]. 본 연구에서는 고농도의 오존 생성을 위하여 그림 7과 같이 전극 표면을 유전체인 산화알루미늄(Al₂O₃)으로 코팅한 특별한 구조를 갖는 무성 방전형 오존 발생기를 제작하여 사용하였다. 전극의 방전 간극을 3mm 이하로 초미세 간격으로 대향시켜 1~2kHz, 5~20kV 범위의 펄스 형태의 교류 고전압을 인가함으로써 방전공간에서는 옅은 청색의 방전이 나타났다. 이때 방전 공간 내에 존재하는 산소가 결합되어 오존 가스가 생성된다. 본 연구에서는 이 방전관을 그림 8과 같이 6개 적층함으로써 산소유량 1[l/min]에서

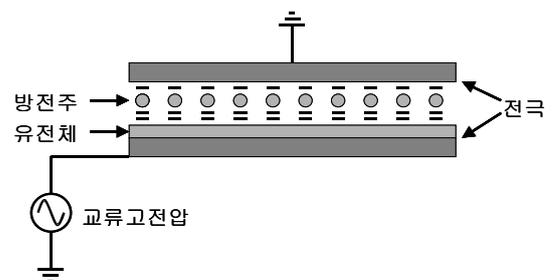


그림 7. 무성 방전 오존발생기의 구조
Fig. 7. Structure of silent discharge ozone generator.

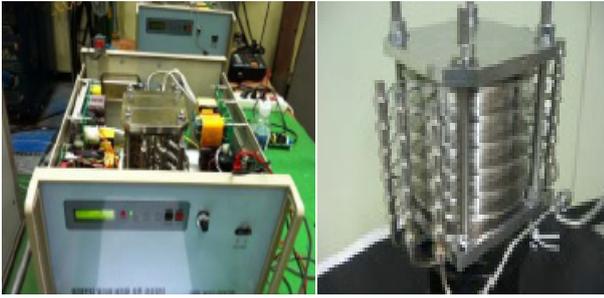


그림 8. 고농도 플라즈마 오존발생기의 구조
(a) 전원장치 (b) 플라즈마 방전관
Fig. 8. High concentration ozone plasma generator and the characteristics.
(a) 전원장치 (b) 플라즈마 방전관

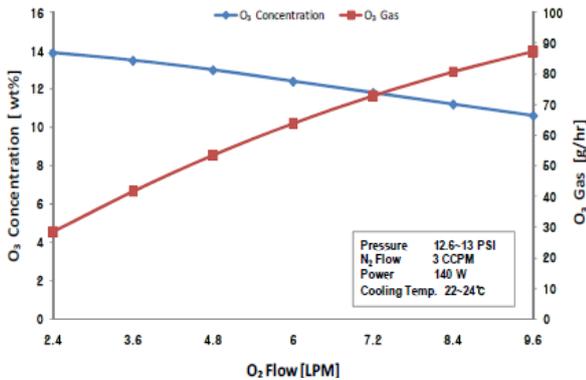


그림 9. 고농도 플라즈마 오존발생기의 오존발생 특성
Fig. 9. High concentration ozone plasma generator and the characteristics.

약 13.7[wt%]의 고농도 오존생성 특성을 얻었다. 일반적인 산업용 오존 발생장치의 오존 발생효율이 5[wt%] 정도이므로 약 3배 가까운 수치이다. 이 조건에서 1개 방전관 당 약 11.8[g/hr]의 오존이 발생하였으며, 전체적으로 70[g/hr] 정도의 오존가스를 생성하여 오존수 제조에 활용하였다^[7]. 그림 9는 방전관 내의 압력을 12.6~13psi로 유지하면서 산소 유량이 2.4~9.6[l/min]으로 변화될 때의 오존의 발생량과 오존농도를 측정하는 것이다. 실제 실험에서는 효율을 고려하여 7.0[l/min]의 산소 유량을 사용하였다.

2. 오존 기능수 제조 공정

오존수는 고농도로 생성된 오존가스를 순수에 고효율로 용해하여 만들어지며, 강 산화성 특성으로 반도체 웨이퍼 및 LCD 세정, 감광막 세정 등에 적용된다. 오존 기능수의 사용 용도가 매우 높은 산화력을 필요로 하기 때문에 고농도의 오존가스 발생과 함께 고효율의 오존

접촉효율을 갖도록 오존용해장치를 설계하는 것이 매우 중요하다. 이를 위해 본 연구에서는 기존의 단순 접촉 방식을 탈피하여 헬리컬 방식의 내부 구조에 의해 액상의 용액과 기체가 쉽게 혼합되어 버블형태로 초미세화되면서 고농도의 오존수를 얻을 수 있는 장치를 제작하여 사용하였다^[8]. 그림 10은 제작된 오존 기능수 생성 장치이며, 그림 11은 오존수의 생성 특성을 나타내고 있다. 개발한 오존수 생성장치의 최대 오존용해 농도는 70ppm이다.

3. 오존 세정장치의 구성

태양전지용 웨이퍼의 오염원은 잉곳 슬라이스 과정에서 사용되는 슬러리와 세정수에 포함된 세척액의 영향으로 알려져 있다. 본 연구에서는 웨이퍼 제작공정에



그림 10. 고효율 오존 용해 기능수 생성 장치
Fig. 10. Apparatus for high efficient ozone dissolved functional water.

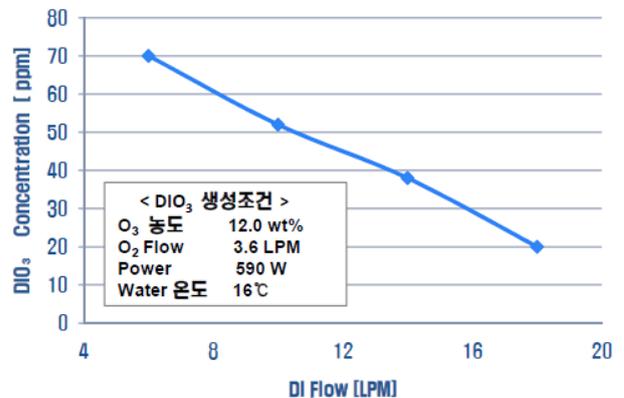


그림 11. 오존 생성 특성
Fig. 11. Developed high efficiency ozone contactor and the characteristics of ozonated water.

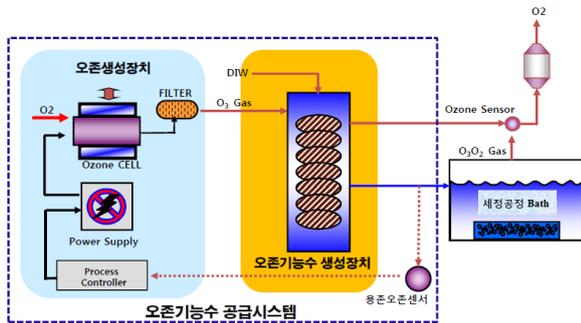


그림 12. 기능수에 의한 태양전지용 웨이퍼 습식 세정 장치 구성
Fig. 12. Structure of the solar cell wafer cleaner using ozone dissolved functional water.

서 사용된 유기물의 오존기능수에 의한 분해 가능성과, 태양전지용 웨이퍼의 표면에 고착된 미세물질의 제거에 중점을 두고 그림 12와 같은 오존 기능수 실험 장치를 구성하였다. 태양전지용 웨이퍼의 특성을 고려하여 농도 10~70ppm 의 오존수를 공급하도록 실험장치를 구성하였다.

IV. 태양전지 웨이퍼 세정 실험 및 분석

제작한 오존수 세정장치를 기반으로 실리콘 태양전지 세정을 위한 공정을 수행하였다^[9]. 본 세정장치에서 세척액이나 슬러리에 의한 웨이퍼 표면의 유기오염물은 세정조 안에서 오존수의 강력한 산화반응에 의해 제거되며 소잉 와이어에 의한 철이나 크롬과 같은 파티클은

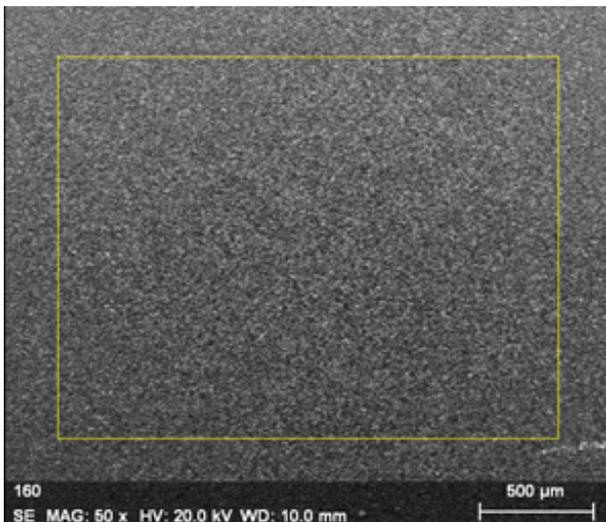


그림 13. 세정이 잘된 웨이퍼 표면 SEM 사진
Fig. 13. Well cleaned wafer surface SEM photograph.

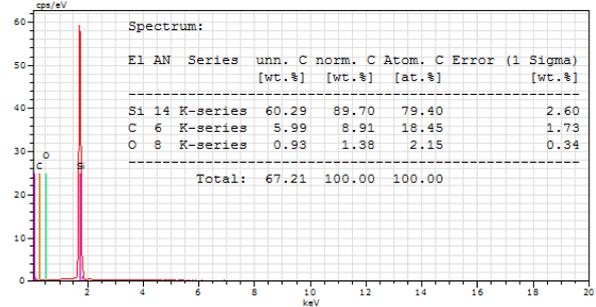


그림 14. 세정이 잘된 웨이퍼 표면 EDS 분석 결과
Fig. 14. Well cleaned wafer surface EDS diagnostic result.

세정조 외부에 설치된 초음파나 메가소닉장치에서 생성된 초음파나 메가소닉의 진동으로 인한 물리적인 힘에 의해 제거된다. 세정 후의 웨이퍼에 대한 검사는 기본적으로 육안 검사가 선행되며, 필요에 따라 자외선이나 노란색 등 특정 파장을 가진 광원을 이용하여 스테인이나 파티클의 유무를 관찰한다. 스테인이나 파티클이 관찰된 웨이퍼는 광학 현미경을 이용하여 초기 검사를 시행하며, 정확한 크기나 성분을 분석하기 위하여 전자현미경과 EDS를 이용하여 정밀 검사를 시행한다. 세정실험에는 실제 태양전지 웨이퍼 제조공정에서 사용하는 슬러리에 의해 오염된 6인치 단결정 웨이퍼를 사용하였다. 오존수 공급은 농도 10~70ppm, 오존수와 초음파 세정 시간을 0~10분으로 변화시켜가면서 실험을 수행하였다^[9]. 그림 13은 오존수 농도 50ppm, 세정시간 10분으로 세정이 잘된 웨이퍼의 표면 SEM 사진으로 그림 14와 같이 실리콘과 탄소 외에 약간의 산소도 존재하였다. 여기서 산소는 세정과정에서 오존에 의해 실리콘 표면이 산화되어 생성된 것으로 분석되며 10:1 HF 처리(dip)에 의해 쉽게 제거할 수 있다.

세정실험 결과 5분 이상의 공정을 거쳐서 세정이 잘된 시편에서는 스테인이나 파티클과 같은 잔류물이 육안으로 관찰되지 않았으며, SEM 측정에서도 10 μ m 이상의 이물질이 관찰되지 않음으로써 오존수에 의한 태양전지웨이퍼 세정공정이 효용성이 있음을 확인하였다. 그러나 오존수 농도 50ppm 미만, 세정시간 5분 이하로 오존수 처리시간이 부족하여 스테인이 남아있는 웨이퍼에서는 그림 15와 같은 10 μ m 이상의 이물질이 남아있었으며, EDS 분석결과 그림 16과 같이 다량의 탄소와 산소 성분이 검출되었다. 이는 이물질이 유기물 덩어리임을 보여준다. 초음파 또는 메가소닉 시간이 5분 이하

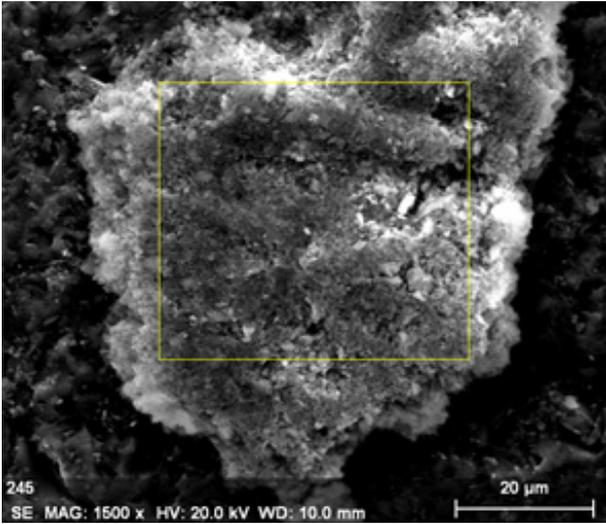


그림 15. 웨이퍼 표면 이물질 SEM 사진
Fig. 15. Wafer surface lump SEM photograph.

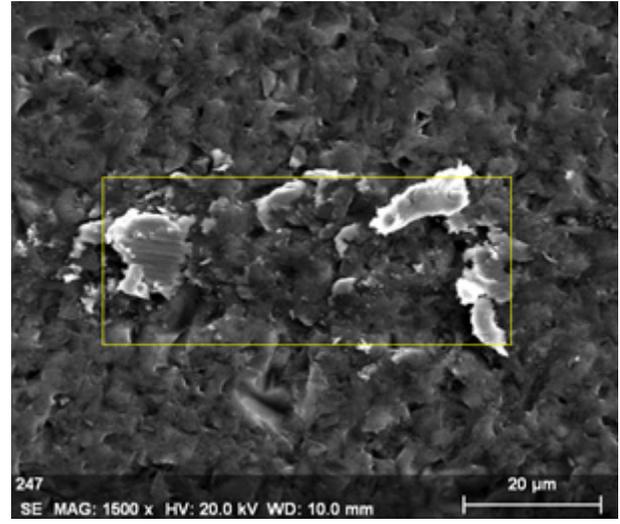


그림 17. 웨이퍼 표면 미세입자 SEM 사진
Fig. 17. Wafer particle SEM photograph.

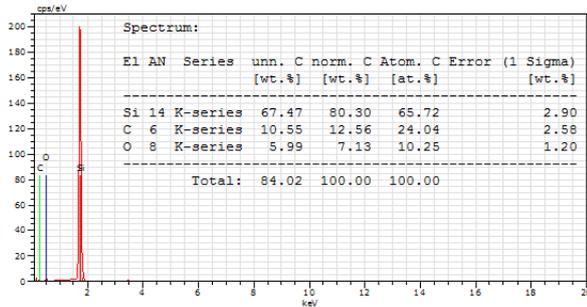


그림 16. 웨이퍼 표면 이물질 EDS 분석 결과
Fig. 16. Wafer surface lump EDS diagnostic result.

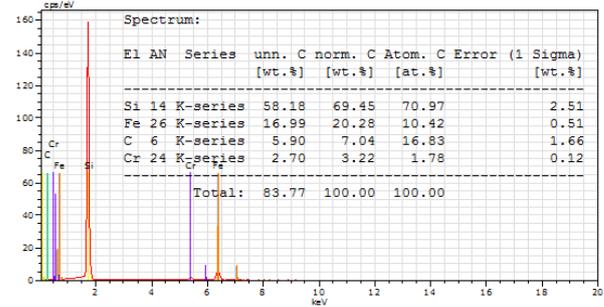


그림 18. 웨이퍼 표면 미세입자 EDS 분석 결과
Fig. 18. Wafer surface particle EDS diagnostic result.

로 세정시간이 부족하여 미세물질이 남아있는 웨이퍼에서는 그림 17과 같은 파티클 형태의 이물질이 남아 있었으며, 분석결과 그림 18과 같이 소량의 철과 크롬이 성분이 검출되었다. 이는 이물질이 소잉 와이어 조각임을 보여준다. 또한 실제 세정실험에서는 파티클의 경우 메가소닉 방식보다는 초음파 방식이 더 효과적임도 확인할 수 있었다. 소잉 공정에서의 와이어 성분인 금속 파티클의 좀 더 효과적인 제거를 위해서는 향후 수소 기능수 세정공정도 검토할 필요가 있다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 본 연구에 의해 제작된 세정장치를 이용하면 5분 이상의 오존수 및 초음파 세정에 의하여 양호한 세정 특성을 얻을 수 있었다. 통상의 세정 공정이 10분 이상의 공정시간을 요하는 데 비하면 이는 우수한 결과로 평가할 수 있다.

한편, 오존수 및 초음파에 의한 세정공정은 기본적으로 웨이퍼 표면에 산화막을 형성하는 정도의 변화만 가

져오므로 웨이퍼 자체의 품질에는 영향을 미치지 않는다. 다만 너무 강력한 초음파를 사용하면 얇은 두께의 웨이퍼가 충격에 의하여 파손될 수 있으므로 이점에 대한 주의가 필요하다.

V. 결 론

와이어 소잉을 통하여 제조된 태양전지용 웨이퍼 표면에는 슬러리에 포함된 냉각제 또는 세정제에 의한 많은 양의 유기물이 남아 있으며, 일부 소잉 와이어 조각도 포함되어 있다. 본 연구에서는 고농도 오존 발생 장치와 고농도 오존 용해 기능수 제조 장치를 제작하고 이들과 초음파 장치를 조합한 오존수 세정 장치를 구성하여 태양전지용 웨이퍼 세정 실험을 하였다. 오존 발생기는 일반적인 평판방전 방식을 개선한 유전체로 코팅한 구조의 전극을 갖는 무성 방전형 오존 발생기를

사용함으로써 오존 발생 효율을 높여서 산소유량 1[l/min]에서 최대 13.7[wt%]의 고농도 오존을 발생시킬 수 있었다. 기능수 생성을 위한 오존과 초순수의 접촉 방법도 기존의 단순 접촉방식을 탈피하여 미세 버블화가 여러 번 반복되는 헬리컬 구조를 적용함으로써 오존이 쉽게 순수에 용해되어 최대 70ppm의 고농도의 오존 기능수를 얻을 수 있었다. 이 장치를 이용하여 세정 실험을 한 결과 5분이하의 세정조건에서는 스테인이나 파티클이 관찰 되었지만 그 이상에서는 양호한 세정특성을 나타내었다.

본 연구에 의한 오존수를 태양 전지용 실리콘 웨이퍼의 제작 공정에 세정공정에 적용한 결과 웨이퍼 표면의 잔류 유기물과 파티클이 효과적으로 제거되어 오존 기능수 세정공정의 적용 가능성을 확인할 수 있었다. 이 공정은 경제적이면서 친환경적이므로 향후 태양전지용 웨이퍼 양산라인에 적용한다면 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

REFERENCES

- [1] H. Kim, A. Cha, J. Bae, H. Lee, M. Lee, B. Park, "A study on development of aqueous/semi-aqueous cleaning materials and application of electronic parts cleaning process", Clean Technology, Vol. 10, No. 2, pp.61-72, Oct. 2004.
- [2] S. Chai, Y. Son, "A study on photoresist strip processes using DIO3", Journal of KIEEME, Vol. 17, No. 11, pp.1143-1148, Nov. 2004.
- [3] Nelson, S., "Ozonated Water for Wafer Cleaning and Photoresist Removal," Solid State Technology, pp. 107-112, 1999.
- [4] De Gendt, S., Wauters, J. and Heyns, M., "A novel Resist and Post-Etch Residue Removal process Using Ozonated Chemistry," Solid State Technology, pp. 57-60, 1998.
- [5] Y. Son, etc, "Development of the green cleaning technology for the silicon solar wafer", Journal of KSPE Vol. 28, No. 10, pp 1-7, 2011.
- [6] U. Konelschatz, B. Eliasson and W. Egli, "Dielectric-Barrier Discharges Principle and Applications", Colloque C4, Supplement au Journal de Physique II1 d'octobre 1997.
- [7] Y. Son, S. Chai, "A study on the ozonized water production technology for the PR strip process", Journal of IEEK, Vol. 41 SD, No. 12, pp.13-19,

- [8] Rip. G. Rice, "Handbook of Ozone Technology and Applications", vol. 1, Ann Arbor Science, 2001.
- [9] S Moon, S. Chai, Y. Son, "A study on solar cell wafer cleaning using ozonate wafer", Journal of IEEK, Vol. 50 SD, No. 11, pp.2747-2753,

저 자 소 개



손 영 수(정회원)

1982년 동국대학교 전자공학과
학사 졸업

1984년 동국대학교 전자공학과
석사 졸업

1996년 동국대학교 전자공학과
박사 졸업

1989년~현재 한국기계연구원 책임연구원

<주관심 분야 : 기능수 세정기술, 대기압 플라즈마 공정 및 장비기술, 반도체 장비>



함 상 용(정회원)

1994년 청주대학교 전자공학과
석사 졸업

1981년~현재 한국기계연구원
선임 기술원

<주관심 분야 : 고전압 전원장치 기술, 대기압 플라즈마공정 및 장비기술, 반도체 장비>



채 상 훈(평생회원)-교신저자

1981년 경북대학교 전자공학과
학사 졸업

1983년 부산대학교 전자공학과
석사 졸업

1992년 부산대학교 전자공학과
박사 졸업

1983년~1997년 한국전자통신연구원
반도체연구단 책임연구원

2004년~2006년 University of Florida 연구교수

1997년 9월~현재 호서대학교 전자공학과 교수

<주관심 분야 : 반도체 신공정, 전력소자 및 태양 전지, RF 아날로그 ASIC 설계, >