



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I605109 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：106105845

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 22 日

(51)Int. Cl. : C09K13/08 (2006.01)

H01L21/306 (2006.01)

H01L21/465 (2006.01)

(30)優先權：2017/02/13

中華民國

106104663

(71)申請人：昱成光能股份有限公司(中華民國) UTECH SOLAR CORPORATION (TW)

苗栗縣苗栗市中華路 889 號

(72)發明人：余明儒(TW)；黃彥鈞(TW)；謝博偉(TW)；陳堯博(TW)；林耕民(TW)；周芳儀(TW)

(74)代理人：高玉駿；楊祺雄

(56)參考文獻：

TW 387944B

CN 100516305C

審查人員：蔡瑜潔

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：10 共 29 頁

(54)名稱

濕蝕刻表面處理法及其方法製得的微孔矽晶片

(57)摘要

本發明提供一種酸蝕刻液，其以重量百分比計(wt%)含有氫氟酸、硝酸、緩衝劑，及水。氫氟酸介於 35wt%至 60wt%間；硝酸介於 20wt%至 30wt%間；緩衝劑大於 0wt%且小於等於 5wt%；水介於 20wt%至 40wt%間。此外，本發明亦提供一種濕蝕刻表面處理法，其依序包含一使用一如前所述之酸蝕刻液對一經固定砥粒切割所取得的多晶矽片施予酸蝕刻的酸蝕刻步驟、一鹼蝕刻步驟、一酸洗步驟，及一乾燥步驟。又，本發明亦提供一種由前述方法所製得的微孔矽晶片。

指定代表圖：

符號簡單說明：

S20 . . . 水洗步驟

S21 . . . 酸蝕刻步驟

S22 . . . 鹼蝕刻步驟

S23 . . . 酸洗步驟

S24 . . . 乾燥步驟

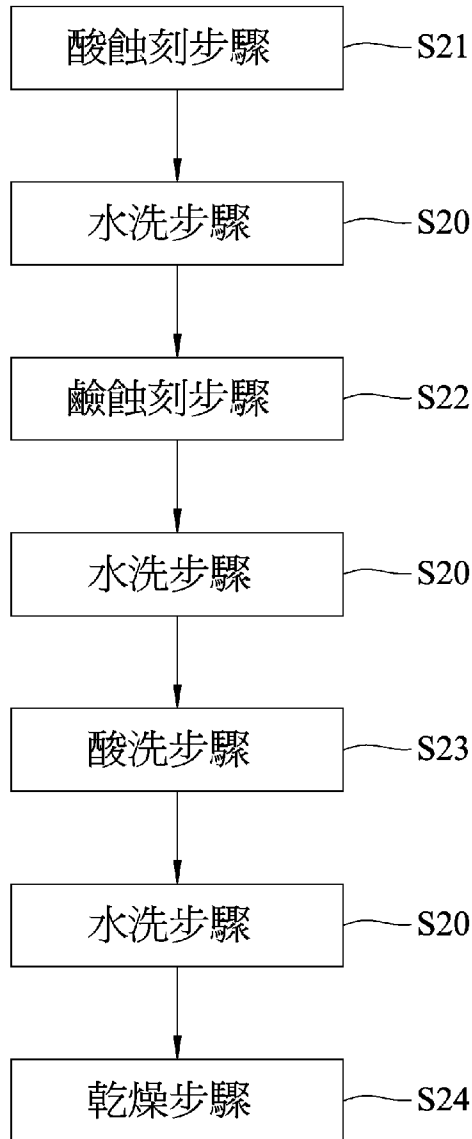


圖2

第 106105845 號專利申請案修正後無劃線之摘要替換頁

修正日期：106 年 8 月 9 日

申請案號：106105845

【發明摘要】

申請日：106.2.22

IPC 分類：C09K 13/08 (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01)
H01L 21/465 (2006.01)**【中文發明名稱】**濕蝕刻表面處理法及其方法製得的微孔矽晶片**【中文】**

本發明提供一種酸蝕刻液，其以重量百分比計(wt%)含有氫氟酸、硝酸、緩衝劑，及水。氫氟酸介於35 wt%至60 wt%間；硝酸介於20wt%至30wt%間；緩衝劑大於0 wt%且小於等於5 wt%；水介於20 wt%至40 wt%間。此外，本發明亦提供一種濕蝕刻表面處理法，其依序包含一使用一如前所述之酸蝕刻液對一經固定砥粒切割所取得的多晶矽片施予酸蝕刻的酸蝕刻步驟、一鹼蝕刻步驟、一酸洗步驟，及一乾燥步驟。又，本發明亦提供一種由前述方法所製得的微孔矽晶片。

【指定代表圖】：圖(2)。**【代表圖之符號簡單說明】**

S20	水洗步驟	S23	酸洗步驟
S21	酸蝕刻步驟	S24	乾燥步驟
S22	鹼蝕刻步驟		

【發明說明書】

【中文發明名稱】濕蝕刻表面處理法及其方法製得的微孔矽晶片

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種蝕刻液，特別是指一種濕蝕刻(wet etching)表面處理法及其方法製得的微孔矽晶片。

【先前技術】

【0002】有鑑於能源危機的問題日趨嚴重，綠能產業不斷地尋求多種替代石油的再生能源以因應能源危機的問題，其最為常見者則非太陽能電池莫屬。以太陽能電池相關產業中，又以多晶矽(Si)太陽能電池因製程相對單晶矽太陽能電池簡化，且光電轉換效率(photon-to-current conversion efficiency；以下簡稱PCE)佳而廣受業界所重視。為太陽能電池相關產業的技術人員所週知的是，唯有降低太陽能電池之收光面的反射率，才有利於提升其收光面的光線吸收量，並可藉此提升太陽能電池的PCE。

【0003】參閱圖1，中華民國第I538986證書號發明專利案(以下稱前案1)公開有一種表面粗化的方法，其依序包括一步驟S11、一步驟S12、一步驟S13，及一步驟S14。

【0004】該步驟S11是提供一經鑽石線切割所取得的矽基板，前

述鑽石線切割亦稱為固定砥粒切割(fixed abrasive grains cut)。詳細地來說，前案1的該步驟S11是使用一由一鋼線及一塗覆於該鋼線表面的鑽石顆粒層的鑽石切割線橫向切割一矽晶磚(Si brick)；其中，前述矽晶磚是經縱向切割(squaring)一矽晶錠(Si ingot)所取得。然而，經鑽石線橫向切片所取得矽基板表面粗糙度較低，特別是矽基板表面留有多數條狀切痕，此等條狀切痕屬於平滑的表面，其無法有效地降低該矽基板收光面的反射率。因此，需進一步地實施該步驟S12。

【0005】該步驟S12是使用一蝕刻劑對該矽基板酸蝕刻；其中，該酸蝕刻是實施小於等於5秒的時間，與小於等於15°C的溫度，且該蝕刻劑含有氫氟酸(HF)、硝酸(HNO₃)、硫酸(H₂SO₄)與水(H₂O)。以該蝕刻劑的重量百分比計(wt%)， $10 < \text{HF} \leq 17$ ； $35 < \text{HNO}_3 \leq 40$ ； $0 < \text{H}_2\text{SO}_4 \leq 10$ ； $65 < \text{H}_2\text{O} \leq 70$ 。

【0006】該步驟S13是使用去離子水沖洗經酸蝕刻的矽基板以終止蝕刻反應。最後，該步驟S14是乾燥該矽基板。

【0007】由前案1的分析數據顯示，雖然前案1所公開的表面粗化的方法可以消除矽基板收光面的條狀切痕，以提升收光面的粗糙度。然而，前案1的方法所能為其矽基板的收光面帶來的反射率為何，卻未見於前案1。

【0008】經上述說明可知，改良酸蝕刻劑之組成配比以令其應用

於多晶矽片的表面處理，並藉此降低經表面處理後之多晶矽片之收光面的反射率，是此技術領域的相關技術人員所待突破的課題。

【發明內容】

【0009】因此，本發明之目的，即在提供一種能降低多晶矽片之收光面的反射率的酸蝕刻液。

【0010】本發明之另一目的，即在提供一種前述酸蝕刻液之濕蝕刻表面處理法。

【0011】本發明之又一目的，即在提供一種由上述方法所製得之微孔矽晶片。

【0012】於是，本發明酸蝕刻液，以重量百分比計(wt%)含有氫氟酸、硝酸、緩衝劑，及水。氫氟酸介於35 wt%至60 wt%間；硝酸介於20 wt%至30 wt%間；緩衝劑大於0 wt%且小於等於5 wt%；水介於20 wt%至40 wt%間。

【0013】此外，本發明濕蝕刻表面處理法，包含一酸蝕刻步驟、一鹼蝕刻步驟、一酸洗步驟，及一乾燥步驟。該酸蝕刻步驟是使用一如前所述之酸蝕刻液對一經固定砥粒切割所取得的多晶矽片施予酸蝕刻，以令該多晶矽片之一收光面形成有複數微孔。該鹼蝕刻步驟是使用一鹼蝕刻液對經該酸蝕刻步驟後的該多晶矽片施予鹼蝕刻，以自該收光面移除該酸蝕刻步驟時之反應未完全的副產物及殘留的酸蝕刻液，該鹼蝕刻液含有氫氧化鉀、氧化劑，與水。該酸

洗步驟是使用一以水為主的酸洗液對經該鹼蝕刻步驟後的該多晶矽片施予酸洗，以自該收光面移除該鹼蝕刻步驟時所產生的氧化矽。該乾燥步驟是乾燥經該酸洗步驟後的該多晶矽片。

【0014】又，本發明微孔矽晶片，包含一如上所述之濕蝕刻表面處理法所製得的多晶矽片，包括一多晶矽本體與一連接該多晶矽本體的收光面。該收光面形成有複數朝該多晶矽本體凹陷的微孔，該等微孔的一寬度(W)皆是介於 $0.571\ \mu\text{m}$ 至 $1.638\ \mu\text{m}$ 間，且該等微孔的一深度(H)皆是介於 $0.165\ \mu\text{m}$ 至 $0.49\ \mu\text{m}$ 間。

【0015】本發明的功效在於：改良酸蝕刻液的組成配比，使其酸蝕刻液含有低含量之 HNO_3 與高含量之 HF ，令多晶矽片收光面上的微孔尺寸能控制在深次微米($<0.25\ \mu\text{m}$)至次微米($\sim 1\ \mu\text{m}$)間，以降低其收光面的平均反射率。

【圖式簡單說明】

【0016】本發明的其他的特徵及功效，將於參照圖式的實施方式中清楚地呈現，其中：

圖 1 是一流程圖，說明中華民國第 I538986 證書號發明專利案所公開之表面粗化的方法；

圖 2 是一流程圖，說明本發明濕蝕刻表面處理法的一實施例；

圖 3 是一低倍率掃描式電子顯微鏡(scanning electron

microscope；以下簡稱 SEM)表面影像，說明本發明濕蝕刻表面處理法之一具體例 2(E2)在實施一酸蝕刻步驟前所取得的一多晶矽片的表面形貌；

圖 4 是一低倍率 SEM 表面影像，說明本發明該具體例 2(E2)於實施完該濕蝕刻表面處理法後的表面形貌；

圖 5 是一高倍率 SEM 表面影像，說明本發明該具體例 2(E2)於實施完該濕蝕刻表面處理法後的表面形貌；

圖 6 是一高倍率 SEM 表面影像，說明本發明該具體例 2(E2)於實施完該濕蝕刻表面處理法後的表面形貌；

圖 7 是一高倍率 SEM 截面影像，說明本發明該具體例 2(E2)於實施完該濕蝕刻表面處理法後的截面形貌；

圖 8 是一高倍率 SEM 截面影像，說明本發明該具體例 2(E2)於實施完該濕蝕刻表面處理法後的截面形貌；

圖 9 是一反射率(reflectance)對波長曲線圖，說明經本發明濕蝕刻表面處理法之一比較例 1(CE1)、一具體例 1(E1)、該具體例 2(E2)、一具體例 3(E3)及一比較例 2(CE2)所製得的微孔矽晶片的反射率；及

圖 10 是一反射率對波長曲線圖，說明經本發明濕蝕刻表面處理法之一比較例 3(CE3)與該具體例 2(E2)所製得的微孔矽晶片的反射率。

【實施方式】

【0017】 在本發明被詳細描述的前，應當注意在以下的說明內容中，類似的元件是以相同的編號來表示。

<發明詳細說明>

【0018】 本發明酸蝕刻液之一實施例，其以重量百分比計(wt%)含有氫氟酸、硝酸、緩衝劑，及水。氫氟酸介於35 wt%至60 wt%間；硝酸介於20 wt%至30 wt%間；緩衝劑大於0 wt%且小於等於5 wt%；水介於20 wt%至40 wt%間。

【0019】 較佳地，緩衝劑含有水、界面活性劑，與酸類。該酸類是一選自下列所構成之群組：磷酸(H_3PO_4)、硫酸、醋酸(CH_3COOH)，及前述酸類的組合；界面活性劑是一選自下列所構成之群組的有機溶劑：多元醇(polyalcohols)、醛類(aldehydes)、酮類(ketones)、酯類(esters)，及前述有機溶劑之組合。更佳地，以緩衝劑之重量百分比計，水的含量是介於93 wt%至98 wt%間；界面活性劑的含量是介於0.5 wt%至2 wt%間；該酸類的含量是介於1.5 wt%至5 wt%間。

【0020】 關於本發明酸蝕刻液之組成範圍的關聯性，容後說明。

【0021】 如圖2所示，本發明濕蝕刻表面處理法之一實施例，包含一酸蝕刻步驟S21、一鹼蝕刻步驟S22、一酸洗步驟S23，及一乾

燥步驟 S24。

【0022】該酸蝕刻步驟 S21 是使用一如前所述之酸蝕刻液之實施例對一經固定砥粒切割所取得的多晶矽片施予酸蝕刻，以令該多晶矽片之一收光面形成有複數微孔。較佳地，該酸蝕刻步驟 S21 具有一處理溫度(T_{S21})與一處理時間(t_{S21})。在本發明濕蝕刻表面處理法之實施例中， $T_{S21} \leq 32 \text{ }^\circ\text{C}$ ，且 $t_{S21} \leq 90$ 秒。

【0023】該鹼蝕刻步驟 S22 是使用一鹼蝕刻液對經該酸蝕刻步驟 S21 後的該多晶矽片施予鹼蝕刻，以自該收光面移除該酸蝕刻步驟時之反應未完全的副產物及殘留的酸蝕刻液。該鹼蝕刻液含有氫氧化鉀(KOH)、氧化劑，與水。較佳地，該鹼蝕刻步驟 S22 之鹼蝕刻液中的氧化劑是過氧化氫(H_2O_2)；該鹼蝕刻步驟 S22 具有一處理溫度(T_{S22})與一處理時間(t_{S22})。更佳地，以該鹼蝕刻液之重量百分比計，氫氧化鉀的含量是介於 10 wt% 至 70 wt% 間，過氧化氫的含量是大於 0 wt% 且小於等於 10 wt%，且水的含量是介於 30 wt% 至 90 wt% 間。在本發明濕蝕刻表面處理法之實施例中， $T_{S22} \leq 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ，且 $t_{S22} \leq 60$ 秒。

【0024】該酸洗步驟 S23 是使用一以水為主的酸洗液對經該鹼蝕刻步驟 S22 後的該多晶矽片施予酸洗，以自該收光面移除該鹼蝕刻步驟 S23 時所產生的氧化矽。較佳地，該酸洗步驟 S23 之酸洗液含有氫氟酸、鹽酸(HCl)，及水；該酸洗步驟 S23 具有一處理溫度

(T_{S23})與一處理時間(t_{S23})。更佳地，以該酸洗液之重量百分比計，氫氟酸的含量是介於1 wt%至10 wt%間，鹽酸的含量是介於1 wt%至10 wt%間，及水的含量是介於80 wt%至98 wt%間。在本發明濕蝕刻表面處理法之實施例中， $T_{S23} \leq 25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，且 $t_{S23} \leq 300$ 秒。

【0025】該乾燥步驟S24是乾燥經該酸洗步驟S23後的該多晶矽片。

【0026】較佳地，本發明濕蝕刻表面處理法之實施例於該酸蝕刻步驟S21、該鹼蝕刻步驟S22及該酸洗步驟S23後，還各包含一水洗步驟S20。

【0027】本發明之微孔矽晶片之一實施例，包含一如上所述之濕蝕刻表面處理法之實施例所製得的多晶矽片，其包括一多晶矽本體，與一連接該多晶矽本體的收光面。該收光面形成有複數朝該多晶矽本體凹陷的微孔。該等微孔的一寬度(W)皆是介於 $0.571 \text{ } \mu\text{m}$ 至 $1.638 \text{ } \mu\text{m}$ 間，且該等微孔的一深度(H)皆是介於 $0.165 \text{ } \mu\text{m}$ 至 $0.49 \text{ } \mu\text{m}$ 間。

【0028】較佳地，該等微孔具有一介於0.10至0.86間的深寬比(H/D)，以致於一介於400 nm至1000 nm波段間的光源入射至該微孔矽晶片後的一平均反射率是小於等於26%。

【0029】此處需補充說明的是，該酸蝕刻步驟S21之酸蝕刻液中的 HNO_3 目的在於，將該多晶矽片之收光面的矽原子氧化成二氧化

矽(SiO_2)分子；該酸蝕刻步驟S21之酸蝕刻液中的HF目的在於，將該多晶矽片之收光面所生成的 SiO_2 分子反應成六氟矽酸(H_2SiF_6)，令其收光面的 SiO_2 分子被移除掉以形成該等微孔；該酸蝕刻步驟S21之酸蝕刻液中的緩衝劑目的在於，控制蝕刻矽晶表面反應速率、透過帶有碳氫鍵的親水(hydrophilic)基與帶有氫氧鍵的疏水(hydrophobic)基令酸蝕刻液易於接觸多晶矽片表面以達均勻蝕刻的效果，及在該酸蝕刻步驟S21中達到消泡作用。

【0030】基於上段說明，當該酸蝕刻步驟S21之酸蝕刻液中的 HNO_3 配比小於20 wt%時，矽原子反應成 SiO_2 的反應速率降低，無法在該酸蝕刻步驟S21之處理時間(t_{s21} ；90秒)內完成反應；當該酸蝕刻步驟S21之酸蝕刻液中的 HNO_3 配比大於30wt%時，將導致該等微孔的寬化，無法降低其收光面的反射率。當該酸蝕刻步驟S21之酸蝕刻液中的HF配比小於35wt%時， SiO_2 反應成 H_2SiF_6 的反應速率降低，無法在該酸蝕刻步驟S21之處理時間(t_{s21} ；90秒)內完成反應，當該酸蝕刻步驟S21之酸蝕刻液中的HF配比大於60wt%時，將於該酸蝕刻步驟S21中形成更小的微孔，此雖可有效降低其收光面的反射率，但在下游的電池製程中的化學氣相沉積(CVD)所形成的氮化矽(SiN)層的鈍化效果不佳，導致電性下降因而使太陽能電池的PCE降低。此外，當該酸蝕刻步驟S21之酸蝕刻液中的緩衝劑配比大於5 wt%時，反而會降低HF於該酸蝕刻液中

的濃度，影響酸蝕刻的反應速率。

【0031】此處需額外補充說明的是，該鹼蝕刻步驟S22的目的在於，移除其收光面未完全反應的副產物與殘留的酸蝕刻液。

【0032】當該鹼蝕刻步驟S22之鹼蝕刻液中的KOH配比小於10 wt%時，其反應速率降低，無法在該鹼蝕刻步驟S22之處理時間(t_{S22} ；60秒)內完成反應，導致其收光面殘留有未完全反應的副產物與酸蝕刻液，因而影響其在下游電池廠所完成之太陽能電池的開路電壓(open circuit voltage；簡稱Voc)與短路電流(short circuit current；簡稱Isc)；當該鹼蝕刻步驟S22之鹼蝕刻液中的KOH配比大於70 wt%時，難以有效地控制其處理時間(t_{S22})，因而破壞該酸蝕刻步驟S21所形成的微孔結構，且殘留在其收光面的鹼蝕刻液亦將延長該鹼蝕刻步驟S22後的水洗步驟S20所需耗費的時間。此外，當該鹼蝕刻步驟S22之鹼蝕刻液中未含有 H_2O_2 時，無法提高反應活性以增加反應速率，難以有效地移除其收光面所殘留的酸蝕刻液，當該鹼蝕刻步驟S22之鹼蝕刻液中的 H_2O_2 配比大於10 wt%時，將導致反應活性過高且反應速率過快，因而不易控制鹼蝕刻反應，以致於破壞該酸蝕刻步驟S21所形成的微孔結構並提升其收光面的反射率。

【0033】最後需補充說明的是，該酸洗步驟S23之酸洗液中的HF目的在於，移除其收光面在該鹼蝕刻步驟S22中所產生的 SiO_2 ；該

酸洗步驟 S23 之酸洗液中的 HCl 目的在於，去除該多晶矽片在固定砥粒切割時殘留於其收光面的金屬雜質。

【0034】當該酸洗步驟 S23 之酸洗液中的 HF 配比小於 1 wt% 時，無法有效地移除該鹼蝕刻步驟 S22 所生成的 SiO_2 ，因而需延長該酸洗步驟 S23 之處理時間 (t_{s23})；當該酸洗步驟 S23 之酸洗液中的 HF 配比大於 10 wt% 時，雖可加速移除該鹼蝕刻步驟 S22 所生成的 SiO_2 ，但過快的反應速率將不利於該酸洗步驟 S23 之設備控制。當該酸洗步驟 S23 之酸洗液中的 HCl 配比小於 1 wt% 時，無法有效地移除其收光面所殘留的金屬雜質，因而該酸洗步驟 S23 之處理時間 (t_{s23}) 需相對延長，當該酸洗步驟 S23 之酸洗液中的 HCl 配比大於 10 wt% 時，雖可加速移除其收光面所殘留的金屬雜質，但過快的反應速率同樣不利於該酸洗步驟 S23 之設備控制。

<比較例 1 (CE1)>

【0035】本發明之酸蝕刻液、其濕蝕刻表面處理法及其方法所製得之微孔矽晶片的一比較例 1 (CE1)，是簡單說明於下。

【0036】首先，使用一含有 61 wt% 的 HF、25 wt% 的 HNO_3 、1 wt% 的緩衝劑與 13 wt% 的去離子水之酸蝕刻液，對一經固定砥粒切割所取得的多晶矽片施予一 30°C 且維持 30 秒的酸蝕刻處理，以於該多晶矽片的一收光面形成複數微孔。在本發明該比較例 1 (CE1) 中，該緩衝劑是使用構自 GP Solar GmbH 所產之品名為

MULTI-TEX 的添加劑，其含有約 3% 的 CH_3COOH 。於該酸蝕刻處理後，對該多晶矽片施予一水洗處理。

【0037】接著，使用一含有 67 wt% 的 KOH 、3 wt% 的 H_2O_2 與 30 wt% 的去離子水之鹼蝕刻液，對該經酸蝕刻處理的多晶矽片施予一 30°C 且維持 10 秒的鹼蝕刻處理。於該鹼蝕刻處理後，對該多晶矽片施予一水洗處理。

【0038】後續，使用一含有 7 wt% 的 HF 、9 wt% 的 HCl 與 84 wt% 的去離子水之酸洗液，對該經鹼蝕刻處理的多晶矽片施予一 25°C 且維持 60 秒的酸洗處理。於該酸洗處理後，同樣對該多晶矽片施予一水洗處理。最後，乾燥該經酸洗處理後的多晶矽片。

<具體例 1(E1)>

【0039】本發明之酸蝕刻液、其濕蝕刻表面處理法及其方法所製得之微孔矽晶片的一具體例 1(E1) 大致上是相同於比較例 1(CE1)，其不同處是在於，該具體例 1(E1) 於實施一酸蝕刻處理時所使用的一酸蝕刻液內的 HF 與去離子水的含量分別為 60 wt% 與 14 wt%。

<具體例 2(E2)>

【0040】本發明之酸蝕刻液、其濕蝕刻表面處理法及其方法所製得之微孔矽晶片的一具體例 2(E2) 大致上是相同於比較例 1(CE1)，其不同處是在於，該具體例 2(E2) 於實施一酸蝕刻處理時

所使用的一酸蝕刻液內的 HF 與去離子水的含量分別為 44 wt% 與 20 wt%。

<具體例 3(E3)>

【0041】本發明之酸蝕刻液、其濕蝕刻表面處理法及其方法所製得之微孔矽晶片的一具體例 3(E3)大致上是相同於比較例 1(CE1)，其不同處是在於，該具體例 3(E3)於實施一酸蝕刻處理時所使用的一酸蝕刻液內的 HF 與去離子水的含量分別為 35 wt% 與 39 wt%。

<比較例 2(CE2)>

【0042】本發明之酸蝕刻液、其濕蝕刻表面處理法及其方法所製得之微孔矽晶片的一比較例 2(CE2)大致上是相同於比較例 1(CE1)，其不同處是在於，該比較例 2(CE2)於實施一酸蝕刻處理時所使用的一酸蝕刻液內的 HF 與去離子水的含量分別為 34 wt% 與 40 wt%。

<比較例 3(CE3)>

【0043】本發明之酸蝕刻液、其濕蝕刻表面處理法及其方法所製得之微孔矽晶片的一比較例 3(CE3)大致上是相同於比較例 1(CE1)，其不同處是在於，該比較例 3(CE3)於實施一酸蝕刻處理時所使用的一酸蝕刻液含有 17 wt% 的 HF、36 wt% 的 HNO_3 、1 wt% 的緩衝劑與 65 wt% 的去離子水。在本發明該比較例 3(CE3)中，該

緩衝劑是 H_2SO_4 。換句話說，該比較例 3 (CE3) 於實施該酸蝕刻處理時所使用該酸蝕刻液的組成，是使用前案 1 的組成。

【0044】關於本發明該等比較例 (CE1、CE2、CE3) 與該等具體例 (E1、E2、E3) 於實施其酸蝕刻處理時所使用之酸蝕刻液的組成及其所對應的反射率相關分析數據，是簡單地彙整於下列表 1. 中。

<分析數據>

【0045】表 1.

實施例	酸蝕刻液組成 (wt%)				反射率 (%)
	HF	HNO_3	緩衝劑	H_2O	
CE1	61	25	1 ^a	13	26.3
E1	60	25	1 ^a	14	24.4
E2	44	25	1 ^a	20	24.0
E3	35	25	1 ^a	39	25.4
CE2	34	25	1 ^a	40	26.7
CE3 ^c	17	36	1 ^b	65	27.5

^a緩衝劑含有 3% 的 CH_3COOH 。

^b緩衝劑為 H_2SO_4 。

^c酸蝕刻液組成為前案 1。

【0046】由圖 3 所顯示之低倍率 SEM 表面影像可知，本發明該具體例 2 (E2) 於實施該酸蝕刻處理前所取得的多晶矽片之一收光面，因固定砥粒切割而留下有條狀切痕。進一步地由圖 4 所顯示之放大倍率高於圖 3 的低倍率 SEM 表面影像並同時比較圖 3 可知，本發明該具體例 2 (E2) 之多晶矽片經實施完該濕蝕刻表面處理法後，其收光面的表面形貌是沿著條狀切痕的輪廓繼續朝向其多晶矽本體蝕刻並移除因固定砥粒切割所留下的條狀切痕，從而令其收光面達到

粗化的效果。

【0047】再由圖5與圖6所顯示之高倍率SEM表面影像可知，本發明該具體例2(E2)之多晶矽片經實施完該濕蝕刻表面處理法後，其收光面的複數微孔寬度是介於 $0.517\ \mu\text{m}$ 至 $1.638\ \mu\text{m}$ 間。此外，由圖7與圖8所顯示之高倍率SEM截面影像可知，本發明該具體例2(E2)之多晶矽片經實施完該濕蝕刻表面處理法後，其收光面的該等微孔深度是介於 $0.165\ \mu\text{m}$ 至 $0.49\ \mu\text{m}$ 間。

【0048】由上述SEM相關分析數據顯示可知，本發明經使用該酸蝕刻液、該鹼蝕刻液與該酸洗液以實施該濕蝕刻表面處理法後，形成於該多晶矽片收光面上的微孔寬度是介於次半微米($<0.5\ \mu\text{m}$)至次微米($\sim 1\ \mu\text{m}$)間，且微孔深度是介於深次微米($<0.25\ \mu\text{m}$)至次半微米($<0.5\ \mu\text{m}$)間，並未存在有提升反射率之微米等級的微孔。初步推測，當一介於 $400\ \text{nm}$ 至 $1000\ \text{nm}$ 波段間的光源在入射至經本發明濕蝕刻表面處理法所製得之多晶矽片的收光面後，其反射率可被有效地降低。

【0049】由圖9所顯示之反射率對波長曲線圖可知(亦可同時參閱上方表1.)，本發明該等具體例(E1、E2、E3)因使用低 HNO_3 含量(20 wt%~30 wt%)與高HF含量(35 wt%~60 wt%)的酸蝕刻液，而令其多晶矽片在與酸蝕刻液反應生成 SiO_2 分子與 H_2SiF_6 分子以形成微孔時，能使微孔寬度落在所需的次半微米($<0.5\ \mu\text{m}$)至次微

米($\sim 1 \mu\text{m}$)間，不致於因高 HNO_3 含量的酸蝕刻液而導致微孔結構產生寬化問題以使反射率提升。因此，證實本發明該等具體例(E1、E2、E3)的平均反射率皆低於26%，有利於提升其多晶矽片收光面的人光量，並增加其後續製作成太陽能電池後的PCE。

【0050】進一步地由圖10所顯示之反射率對波長曲線圖可知(亦可同時參閱上方表1.)，本發明該具體例2(E2)之平均反射率已降低至24.0%。反觀該比較例3(CE3)，因使用高 HNO_3 含量(36 wt%)與低HF含量(17 wt%)的酸蝕刻液，以致於其多晶矽片在與該比較例3(CE3)之酸蝕刻液反應生成 SiO_2 分子與 H_2SiF_6 分子以形成微孔時，導致微孔結構寬化且平均反射率高達27.5%。

【0051】由本發明該等具體例(E1、E2、E3)與該比較例3(CE3)所製得之微孔矽晶片，後續更分別進一步地製成一太陽能電池，且各太陽能電池透過電性分析結果顯示(見以下表2.)，該等具體例(E1~E3)基於其平均反射率僅介於24.4%至25.4%間，因而開路電壓(V_{oc})與短路電流(I_{sc})之最高值分別達0.6329 V與9.0253 mA，且填充因子(fill factor；簡稱FF)與平均光電轉換效率(PCE)則是分別介於79.904至79.251間與介於18.557至18.375間。反觀該比較例3(CE3)，因其平均反射率高達27.5%，以致於其開路電壓(V_{oc})與短路電流(I_{sc})分別僅為0.6034 V與8.7311 mA，且填充因子(FF)與平均光電轉換效率(PCE)更分別降低至77.653與

16.655%。

【0052】表 2。

實施例	反射率(%)	Voc(V)	Isc(mA)	FF	PCE(%)
E1	24.4	0.6329	9.0253	79.904	18.577
E2	24.0	0.6324	9.0247	79.619	18.495
E3	25.4	0.6317	9.0124	79.251	18.375
CE3 ^c	27.5	0.6034	8.7311	77.653	16.655

^c酸蝕刻液組成為前案 1。

【0053】由上述各段分析說明可知，採用本發明之低HNO₃含量與高HF含量的酸蝕刻液及其濕蝕刻表面處理法，除了可令濕蝕刻表面處理後的多晶矽片收光面上的微孔尺寸落在深次微米(<0.25 μm)至次微米(~1 μm)間，以取得24.4%至25.4%間的平均反射率外，其在後續所製成之太陽能電池更因其平均反射率的下降而具有分別達0.6329 V與9.0253 mA的最高開路電壓(Voc)與最大短路電流(Isc)，且填充因子(FF)與平均光電轉換效率(PCE)分別介於79.904至79.251間與介於18.557至18.375間。

【0054】綜上所述，本發明酸蝕刻液、其濕蝕刻表面處理法及其方法所製得之微孔矽晶片因使用低HNO₃含量與高HF含量的酸蝕刻液，而使其多晶矽片收光面上的微孔尺寸能控制在深次微米(<0.25 μm)至次微米(~1 μm)間，以令其收光面的平均反射率能小於等於26%，並在後續製成太陽能電池後的最高開路電壓(Voc)與最大短路電流(Isc)分別可達0.6329 V與9.0253 mA，且填充因子

(FF)與平均光電轉換效率(PCE)分別介於79.904至79.251間與介於18.557至18.375間，故確實能達成本發明的目的。

【0055】惟以上所述者，僅為本發明的實施例而已，當不能以此限定本發明實施的範圍，凡是依本發明申請專利範圍及專利說明書內容所作的簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋的範圍內。

【符號說明】

【0056】

S20	水洗步驟	S23	酸洗步驟
S21	酸蝕刻步驟	S24	乾燥步驟
S22	鹼蝕刻步驟		

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種濕蝕刻表面處理法，包含：

一酸蝕刻步驟，是使用一含有氫氟酸、硝酸、緩衝劑及水的酸蝕刻液對一經固定砥粒切割所取得的多晶矽片施予酸蝕刻，以令該多晶矽片之一收光面形成有複數微孔；

一鹼蝕刻步驟，是使用一鹼蝕刻液對經該酸蝕刻步驟後的該多晶矽片施予鹼蝕刻，以自該收光面移除該酸蝕刻步驟時之反應未完全的副產物及殘留的酸蝕刻液，該鹼蝕刻液含有氫氧化鉀、氧化劑，與水；

一酸洗步驟，是使用一以水為主的酸洗液對經該鹼蝕刻步驟後的該多晶矽片施予酸洗，以自該收光面移除該鹼蝕刻步驟時所產生的氧化矽；及

一乾燥步驟，乾燥經該酸洗步驟後的該多晶矽片；

其中，以該酸蝕刻液之重量百分比計，氫氟酸介於 35 wt% 至 60 wt% 間、硝酸介於 20 wt% 至 30 wt% 間、緩衝劑大於 0 wt% 且小於等於 5 wt%，水介於 20 wt% 至 40 wt% 間；

其中，緩衝劑含有水、界面活性劑，與酸類，酸類是一選自下列所構成之群組：磷酸、硫酸、醋酸，及前述酸類的組合，界面活性劑是一選自下列所構成之群組的有機溶劑：多元醇、醛類、酮類、酯類，及前述有機溶劑之組合；

其中，以緩衝劑之重量百分比計，水的含量是介於 93

wt%至98 wt%間，界面活性劑的含量是介於0.5 wt%至2 wt%間，該酸類的含量是介於1.5 wt%至5 wt%間；

其中，該酸蝕刻步驟具有一處理溫度(T_{S21})與一處理時間(t_{S21})， $T_{S21} \leq 32$ °C，且 $t_{S21} \leq 90$ 秒；

其中，該鹼蝕刻步驟具有一處理溫度(T_{S22})與一處理時間(t_{S22})， $T_{S22} \leq 50$ °C，且 $t_{S22} \leq 60$ 秒；及

其中，該酸洗步驟具有一處理溫度(T_{S23})與一處理時間(t_{S23})， $T_{S23} \leq 25$ °C，且 $t_{S23} \leq 300$ 秒。

【第2項】 如請求項1所述的濕蝕刻表面處理法，其中，該鹼蝕刻步驟之鹼蝕刻液中的氧化劑是過氧化氫；該酸洗步驟之酸洗液含有氫氟酸、鹽酸，及水。

【第3項】 如請求項2所述的濕蝕刻表面處理法，其中，以該鹼蝕刻液之重量百分比計，

氫氧化鉀的含量是介於10 wt%至70 wt%間，

過氧化氫的含量是大於0 wt%且小於等於10 wt%，

及

水的含量是介於30 wt%至90 wt%間；及

其中，以該酸洗液之重量百分比計，

氫氟酸的含量是介於1 wt%至10 wt%間，

鹽酸的含量是介於1 wt%至10 wt%間，及

水的含量是介於80 wt%至98 wt%間。

【第4項】 如請求項1所述的濕蝕刻表面處理法，於該酸蝕刻步驟、該鹼蝕刻步驟及該酸洗步驟後還各包含一水洗步驟。

【第5項】 一種微孔矽晶片，包含：

一如請求項 1 至 4 任一請求項所述之濕蝕刻表面處理法所製得的多晶矽片，包括一多晶矽本體與一連接該多晶矽本體的收光面，該收光面形成有複數朝該多晶矽本體凹陷的微孔，該等微孔的一寬度(W)皆是介於 $0.571\ \mu\text{m}$ 至 $1.638\ \mu\text{m}$ 間，且該等微孔的一深度(H)皆是介於 $0.165\ \mu\text{m}$ 至 $0.49\ \mu\text{m}$ 間。

【第6項】如請求項 5 所述的微孔矽晶片，其中，該等微孔具有一介於 0.10 至 0.86 間的深寬比(H/D)，以致於一介於 $400\ \text{nm}$ 至 $1000\ \text{nm}$ 波段間的光源入射至該微孔矽晶片後的一平均反射率是小於等於 26% 。

【發明圖式】

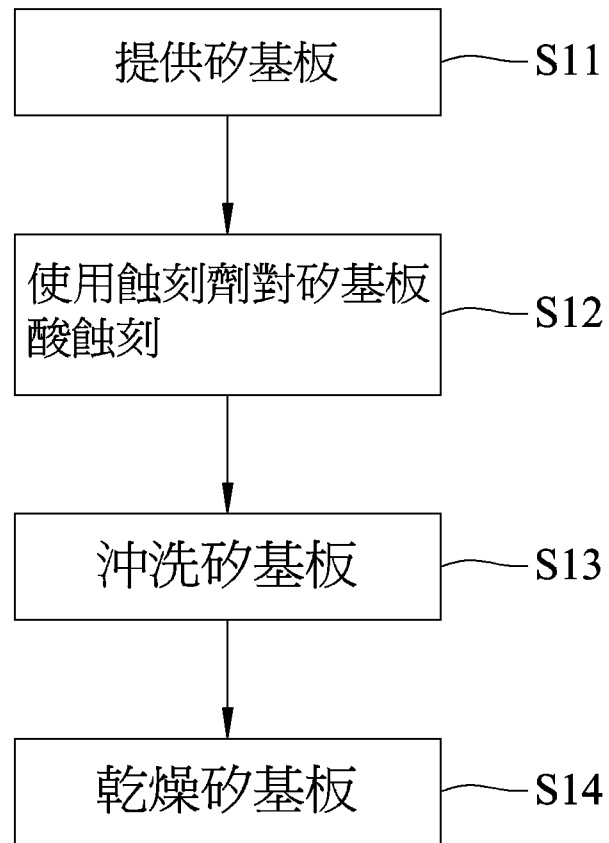


圖1

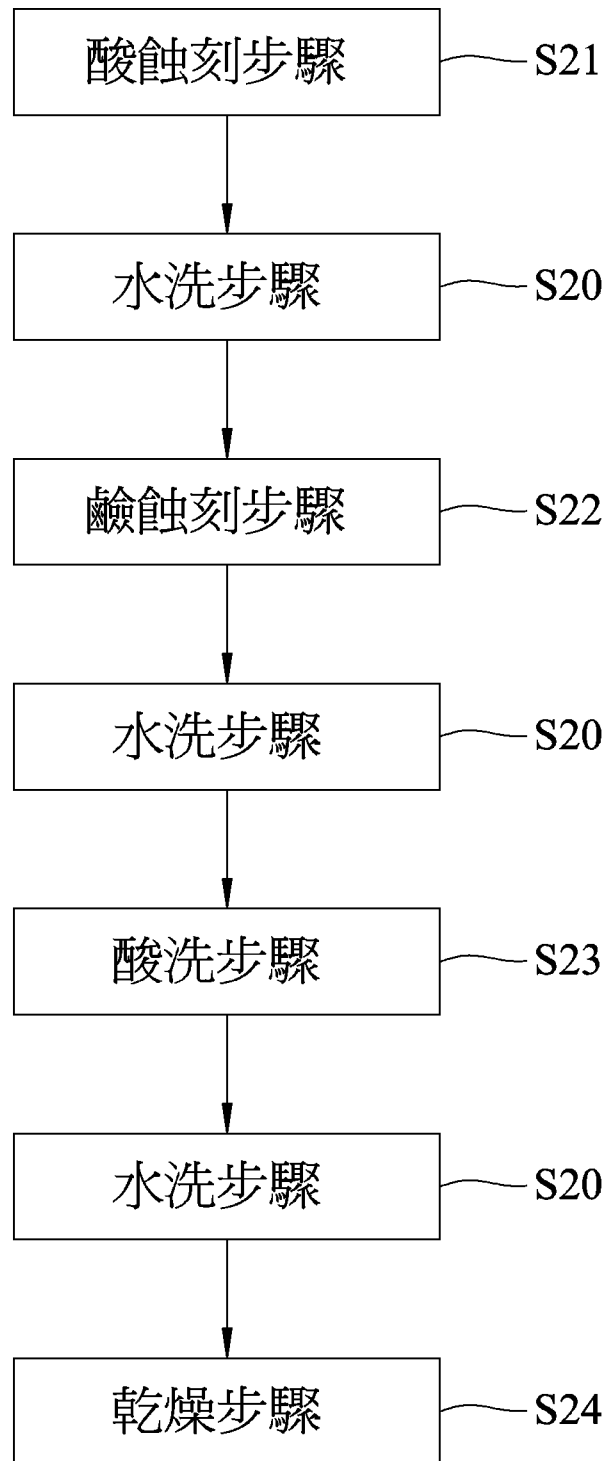


圖2

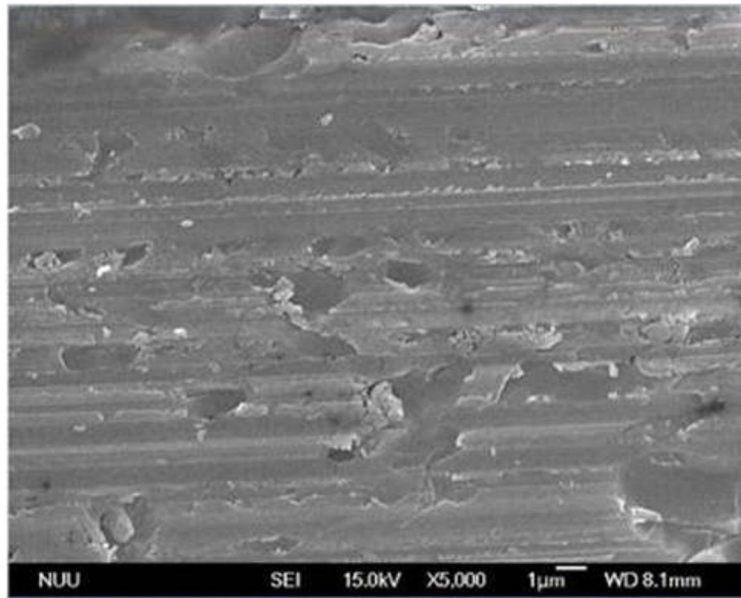


圖3

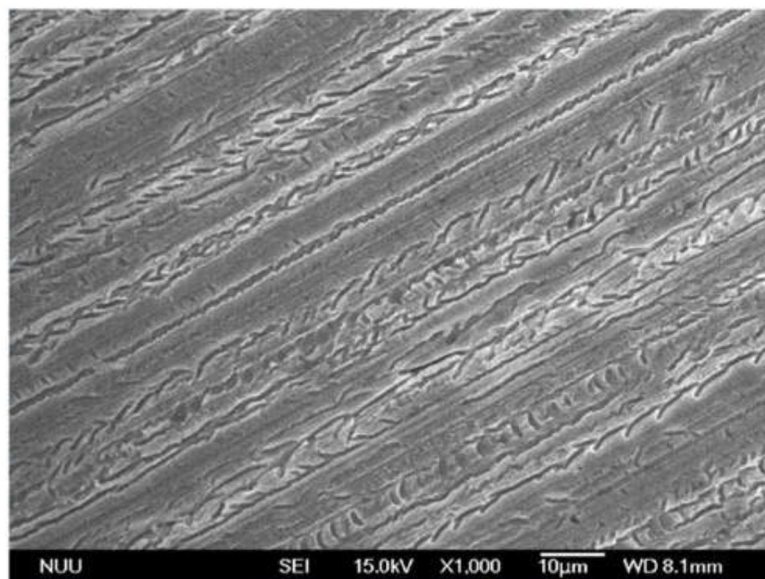


圖4

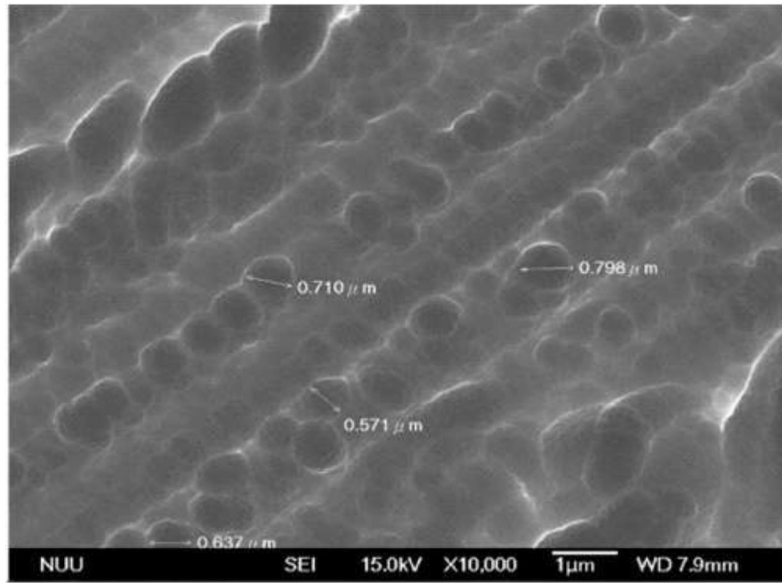


圖5

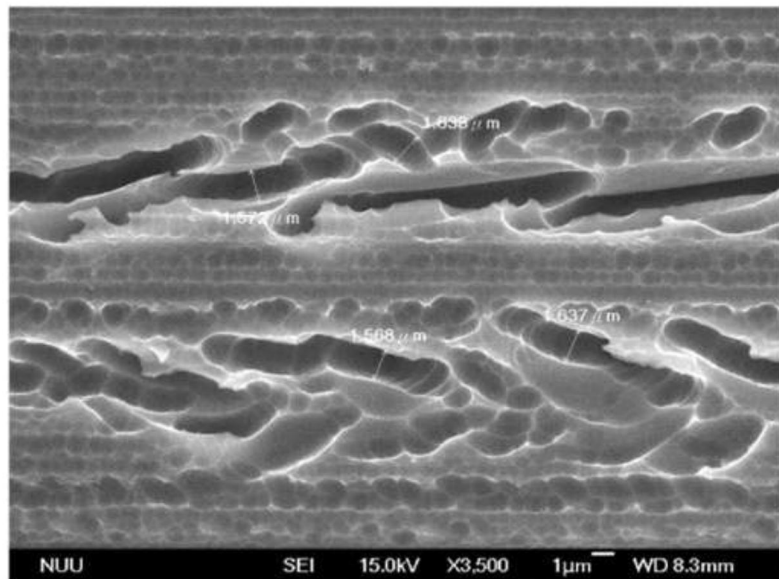


圖6

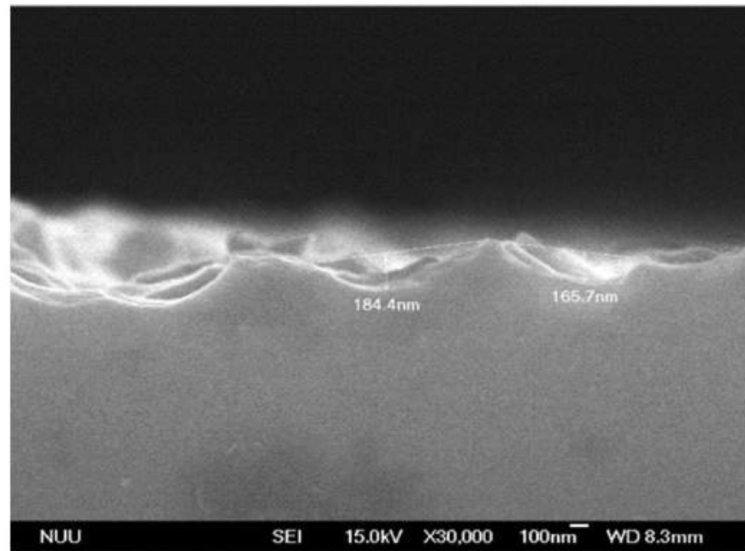


圖7

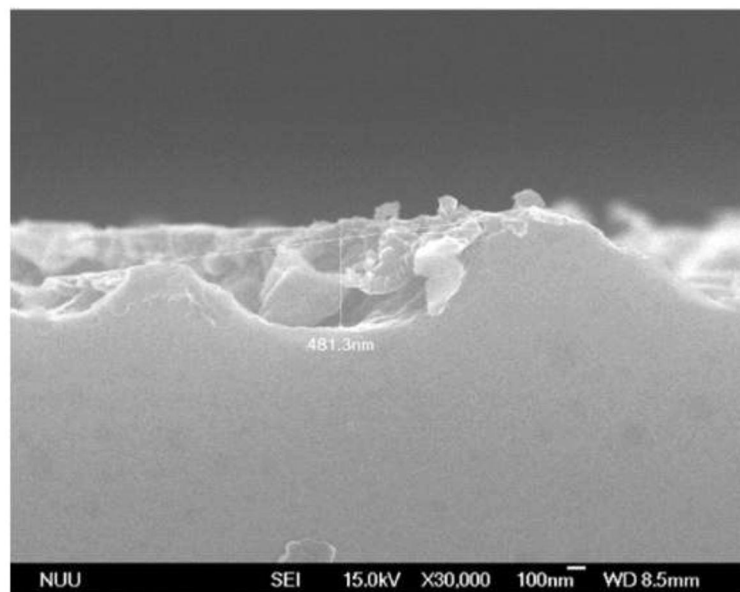


圖8

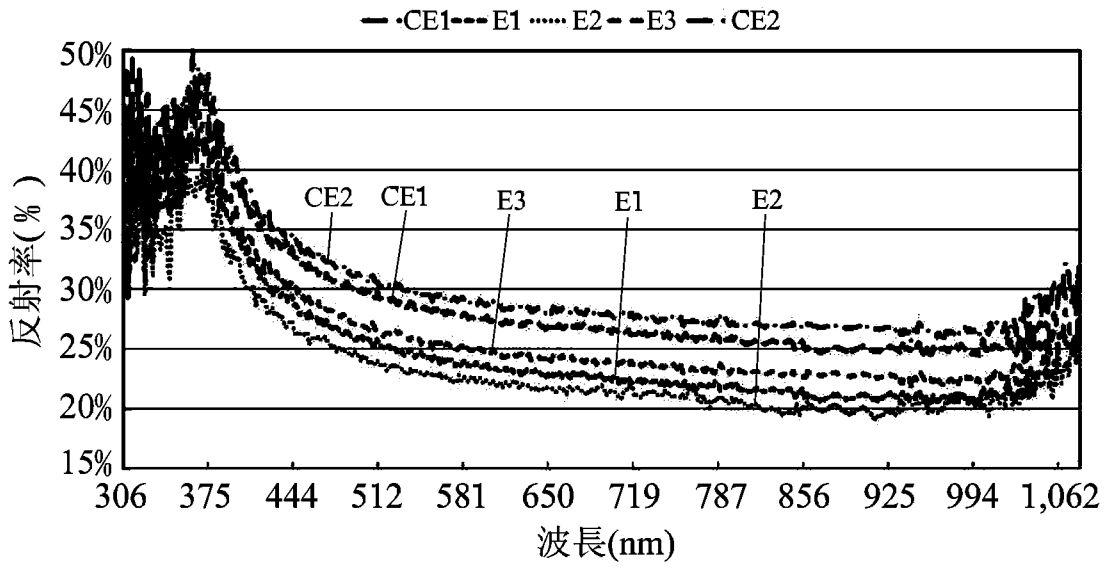


圖9

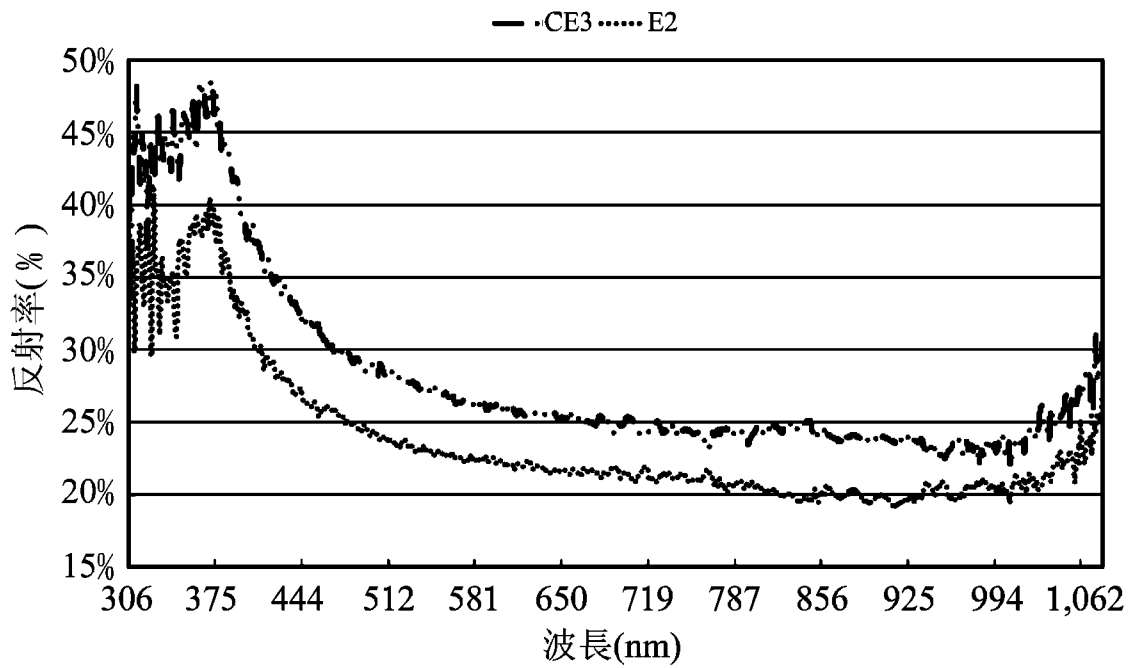


圖10