



(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 I385809B1

(45) 公告日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 11 日

(21) 申請案號：097149290

(22) 申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 17 日

(51) Int. Cl. : *H01L31/042 (2006.01)**C23F1/04 (2006.01)**H01L21/324 (2006.01)*

(71) 申請人：財團法人工業技術研究院 (中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72) 發明人：林景熙 LIN, CHING HSI (TW) ; 杜政勳 DU, CHEN HSUN (TW) ; 藍崇文 LAN, CHUNG WEN (TW)

(74) 代理人：詹銘文；蕭錫清

(56) 參考文獻：

US 2007/0151944A1

US 2008/0230514A1

US 2008/0247981A1

審查人員：陳志遠

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：5 共 0 頁

(54) 名稱

表面織化的方法

SURFACE TEXTURIZATION METHOD

(57) 摘要

一種表面織化的方法。首先，於基板上形成高分子薄膜。接著，對基板進行熱處理，使基板上的高分子薄膜自發性地收縮成具有島狀及/或微裂孔狀圖案的織化高分子薄膜。然後，以織化高分子薄膜為單幕進行蝕刻製程，移除部份之基板，以於基板的表面上形成織化結構。

A surface texturization method is provided. First, a polymer film is formed on a substrate. Thereafter, a heating treatment is performed on the substrate. The heating treatment results in a texturized polymer film having island-and/or microcrack-shaped patterns. Afterwards, an etching process is performed using the texturized polymer film as a mask, so as to remove a portion of the substrate to form a texturization structure on the surface of the substrate.

100、102、104、

105、106 . . . 步驟

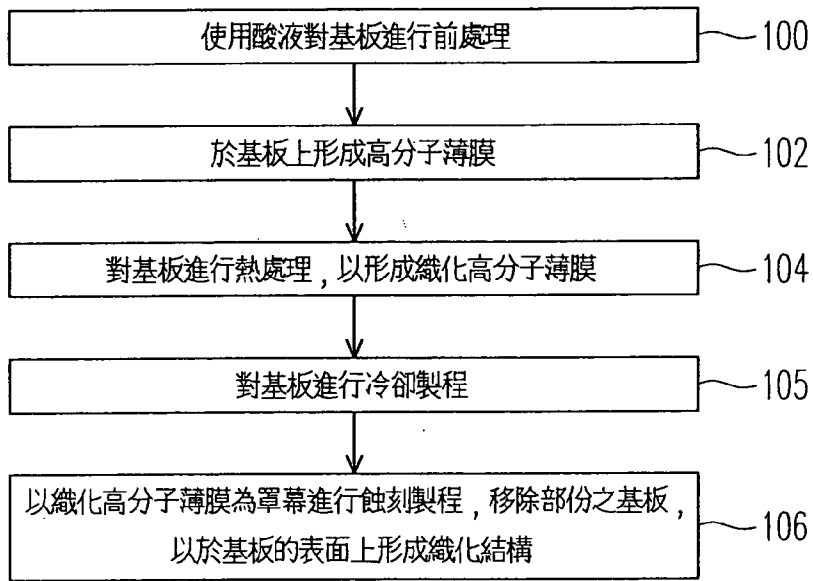


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97149290

※ 申請日： 97.12.17 ※IPC 分類：

H01L 31/042 (2006.01)

C03F 1/04 (2006.01)

H01L 31/324 (2006.01)

一、發明名稱：

表面織化的方法 / SURFACE TEXTURIZATION
METHOD

二、中文發明摘要：

一種表面織化的方法。首先，於基板上形成高分子薄膜。接著，對基板進行熱處理，使基板上之高分子薄膜自發性地收縮成具有島狀及/或微裂孔狀圖案的織化高分子薄膜。然後，以織化高分子薄膜為罩幕進行蝕刻製程，移除部份之基板，以於基板的表面上形成織化結構。

三、英文發明摘要：

A surface texturization method is provided. First, a polymer film is formed on a substrate. Thereafter, a heating treatment is performed on the substrate. The heating treatment results in a texturized polymer film having island-and/or microcrack-shaped patterns. Afterwards, an etching process is performed using the texturized polymer film as a

mask, so as to remove a portion of the substrate to form a texturization structure on the surface of the substrate.

四、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 1

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

100、102、104、105、106：步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種半導體製程，且特別是有關於一種表面織化的方法。

【先前技術】

太陽電池是一種非常有前景的乾淨能源，其可直接從陽光產生電能。提高太陽光的吸收，與提升光產生載子的利用率，是獲得高效率太陽電池的必要條件。

以多晶矽太陽電池為例，在光吸收機制方面，傳統製程是利用溼蝕刻製程使表面較大尺寸的微米級織化 (macro-texturized)，再沉積抗反射膜 (anti-reflection coating) 來提高太陽光的吸收率。然而，此種微米級的表面織化結構在 300 nm 至 900 nm 有用的波長範圍內，其平均反射率仍然大於 10%，因此太陽電池的效率無法有效提升。

日前已知當表面織化結構具有與入射太陽光相近之尺寸 (即奈米級的表面織化結構) 時，其對於捕捉波長在 1.1 微米以下的入射光子已被證實有相當的效益。然而，形成此種奈米級的表面織化結構的方法一般都需要使用到較昂貴且費時的真空濺鍍、複雜的無電鍍金屬沉積或共聚合反應 (copolymerization reaction)，其在成本上又是一大負荷。

因此，如何快速且低成本地製作奈米級的表面織化結構，以有效提升太陽電池的效率，已成為業者亟為重視的議題之一。

【發明內容】

本發明提供一種製作奈米級的表面織化結構的方法，快速且低成本，可以有效提升太陽電池的效率。

本發明提供一種表面織化的方法。首先，於基板上形成高分子薄膜。接著，對基板進行熱處理，以形成織化高分子薄膜。然後，以織化高分子薄膜為罩幕進行蝕刻製程，移除部份之基板，以於基板的表面上形成織化結構。

在本發明之一實施例中，於上述之基板上形成高分子薄膜的方法包括將高分子溶液塗佈在基板上。

在本發明之一實施例中，將上述之高分子溶液塗佈在基板上的方法包括刮刀塗佈法、噴灑塗佈法或旋轉塗佈法。

在本發明之一實施例中，上述之高分子溶液的製作方法為將高分子材料分散於溶劑中。

在本發明之一實施例中，上述之高分子材料不包括共聚合物（copolymer）。

在本發明之一實施例中，上述之高分子材料包括聚乙烯醇（polyvinyl alcohol；PVA）或聚乙烯醇縮丁醛（polyvinyl butyral resin；PVB）。

在本發明之一實施例中，上述之溶劑包括水或 α -松油醇（ α -Terpineol）。

在本發明之一實施例中，上述之溶劑包括第一溶劑與第二溶劑，第一溶劑與第二溶劑彼此不互溶，且高分子材料對第一溶劑與第二溶劑的溶解度不同。

在本發明之一實施例中，當高分子材料為聚乙烯醇縮

丁醛時，第一溶劑為 α -松油醇，且第二溶劑為水。

在本發明之一實施例中，上述之溶劑包括第一溶劑、第二溶劑及第三溶劑，且高分子材料對第一溶劑、第二溶劑及第三溶劑的溶解度不同。

在本發明之一實施例中，當高分子材料為聚丙烯酸樹脂時，第一溶劑為水，第二溶劑為乙酸乙酯，且第三溶劑為甲苯。

在本發明之一實施例中，上述之溶劑為包括多數種成分的混合液，高分子材料對這些成分的溶解度不同。

在本發明之一實施例中，上述之基板材料包括矽。

在本發明之一實施例中，對上述之基板進行熱處理的步驟中，基板上的高分子薄膜自發性地收縮成具有島狀或微裂孔狀圖案之織化高分子薄膜。

在本發明之一實施例中，上述之織化結構為奈米級的織化結構。

在本發明之一實施例中，於上述之基板上形成高分子薄膜的步驟之前，本發明之表面織化的方法更包括使用酸液對基板進行切割損害去除及表面宏觀織化。

在本發明之一實施例中，上述之熱處理於連續式 (in-line) 的紅外線燒結爐或非連續式 (off-line) 的分次式熔爐內進行。

在本發明之一實施例中，上述之蝕刻製程包括乾蝕刻製程或濕蝕刻製程。

在本發明之一實施例中，對上述之基板進行熱處理之

後以及對上述之基板進行蝕刻製程之前，本發明之表面織化的方法更包括對基板進行冷卻製程。

基於上述，本發明之表面織化的方法只需簡單的塗佈、加熱及蝕刻製程即可完成奈米級的表面織化結構，其製程簡單、快速、容易，適合大量生產。另外，本發明之表面織化的方法不需習知之昂貴的真空濺鍍、複雜的蒸鍍製程，或者耗時的共聚合反應，其製程彈性大，可大幅節省成本，提升競爭力。

為讓本發明之上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

【實施方式】

圖 1 是依照本發明之一實施例所繪示的一種表面織化的方法之流程步驟圖。

首先，請參照圖 1，進行步驟 102，於基板上形成高分子薄膜。基板的材料包括矽，例如單晶矽或多晶矽等等。基板上也可以形成絕緣層如氧化矽層。於基板上形成高分子薄膜的方法例如是將高分子溶液以刮刀塗佈法、噴灑塗佈法或旋轉塗佈法的方式塗佈在基板上。高分子溶液的製作方法為將高分子材料分散於溶劑中。高分子材料包括聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol; PVA) 或聚乙烯醇縮丁醛 (polyvinyl butyral resin; PVB)。溶劑包括水或 α -松油醇 (α -Terpineol)。舉例來說，當高分子材料例如是聚乙烯醇時，使用的溶劑為水。當高分子材料例如是聚乙烯醇縮丁醛時，使用的溶劑為

α -松油醇。

當然，形成高分子溶液所使用的溶劑除了純溶劑外，也可以是包括多數個成分的混合液，而高分子材料對這些成分的溶解度不同。在一實施例中，當高分子材料例如是聚乙烯醇縮丁醛時，使用的溶劑可以是彼此不互溶的水及 α -松油醇以一定比例混合之混合液。在另一實施例中，當高分子材料例如是聚丙烯酸樹脂 (acrylic resin) 時，使用的溶劑可以是對聚丙烯酸樹脂溶解度不同的水、乙酸乙酯 (acetic ester)、甲苯 (toluene) 以一定比例混合之混合液。特別要注意的是，本發明之高分子材料不包括習知的共聚物 (copolymer)，因此其製作時間可以大幅縮短，不需靜置基板數小時等待共聚物進行反應。

在一實施例中，為了提升高分子薄膜在基板上的附著力，也可以於基板上形成高分子薄膜 (步驟 102) 之前，選擇性地進行步驟 100，使用酸液對基板進行前處理 (pre-treatment)。詳而言之，使用酸液對基板進行切割損害去除 (saw damage removal; SDR) 及表面宏觀纖化 (surface macro-texturization)，藉此使基板的表面成為不規則表面。形成上述不規則表面所使用的酸液例如是含氫氟酸 (HF) 和硝酸 (HNO_3) 的水溶液。

接著，請繼續參照圖 1，進行步驟 104，對基板進行熱處理，以形成纖化高分子薄膜。在步驟 104 中，基板上的高分子薄膜會自發性地 (spontaneously) 的收縮成具有島狀 (island) 或微裂孔狀 (micro-cracking) 圖案的纖化高

分子薄膜。上述織化高分子薄膜的圖案可藉由調整高分子薄膜的厚度及熱處理的設定參數來加以變化。舉例來說，厚度較薄的高分子薄膜搭配快速加溫的方式，可以形成具有較多微裂孔狀圖案的織化高分子薄膜。另一方面，厚度較厚的高分子薄膜搭配速度較慢的加溫方式，可以形成具有較多島狀圖案的織化高分子薄膜。當然，也可以依製程需要，製作出全部都是微裂孔狀或島狀圖案之織化高分子薄膜。此外，熱處理可以於連續式 (in-line) 的紅外線燒結爐 (IR furnace) 內完成，適用於連續生產線，製程導入容易，不會造成製作流程上的瓶頸。當然，熱處理也可以是快速加熱製程 (rapid thermal process; RTO) 在非連續式 (off-line) 的分次式熔爐 (batch-type furnace) 內完成。然後，也可以選擇性地進行步驟 105，對基板進行冷卻製程。

之後，請繼續參照圖 1，進行步驟 106，以織化高分子薄膜為單幕進行蝕刻製程，移除部份之基板，以於基板的表面上形成織化結構。此織化結構為奈米級的織化結構。上述蝕刻製程包括濕蝕刻製程如化學溶液蝕刻或乾蝕刻製程如電漿蝕刻。在步驟 106 中，隨著基板的表面上逐漸形成織化結構，織化高分子薄膜下之基板逐漸被移除，最後織化高分子薄膜會脫離基板 (lift off) 而同時被此蝕刻製程一併移除。至此，完成本發明之表面織化的方法。

基於上述，本發明之表面織化的方法只需簡單的塗佈、加熱及蝕刻製程即可完成奈米級的表面織化結構，不需習知之昂貴的真空濺鍍、複雜的蒸鍍製程，或者耗時的

共聚合製程，其製程彈性大且成本低廉，為一相當有競爭力的方法。

以下，將列舉多個實施例來進一步說明本發明之表面織化的方法。

第一實施例

圖 2 是依照本發明之第一實施例所繪示的一種織化高分子薄膜的示意圖。

首先，準備高分子溶液。高分子溶液為 10 wt% 之 PVA 水溶液。接著，以旋轉塗佈法在 800 rpm 下旋轉 15 秒將 PVA 水溶液均勻地塗佈於多晶矽基板上。為了將基板切割損傷層移除並增強高分子薄膜在基板上的附著性，於塗佈高分子溶液之前，可先以 $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2.5 : 1 : 2.5$ 之混合酸液於 10°C 下蝕刻此基板約 3 分鐘。

在基板上形成 PVA 薄膜後，於連續式的紅外線燒結爐內熱處理此基板，使得基板上之 PVA 薄膜自發性地收縮成具有島狀及微裂孔狀圖案的織化 PVA 薄膜，如圖 2 所示。連續式的紅外線燒結爐之傳送帶 (conveyor) 移動速度例如是 50 ipm (inch per minute)，多個串聯的紅外線燒結爐的溫度設定例如是 $600^\circ\text{C}/420^\circ\text{C}/410^\circ\text{C}/445^\circ\text{C}/500^\circ\text{C}/500^\circ\text{C}$ 。

接著，以織化 PVA 薄膜為罩幕，對此基板進行蝕刻製程。以 $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 2.5$ 之混合液在 25°C 下浸泡 30 秒，移除部份之基板，以於基板的表面上形成織化結構。

圖 5 是比較分別經習知及本發明之第一實施例的表面織

化方法所形成的織化矽基板之反射率對波長的關係曲線圖。樣品 1 為經本發明之第一實施例的表面織化方法所形成之織化矽基板。樣品 2 為經習知的濕蝕刻製程所形成之織化矽基板。樣品 3 為經習知的濕蝕刻製程，再經沉積抗反射膜所形成之織化矽基板。請參照圖 3，樣品 1 在大波段範圍內（300~900 nm）之平均反射率可達到 5% 以下。樣品 2 之反射率高達 50%，即使加上一層抗反射膜後（樣品 3），其反射率於低波段（300~500 nm）及高波段（700~900 nm）範圍內仍偏高。由此可知，本發明之表面織化方法所形成之織化矽基板確實可以降低反射損失（reflection loss）並改善光捕捉特性（light-trapping properties），進而有效提升太陽電池的效率。

第二實施例

圖 4 是依照本發明之第二實施例所繪示的一種織化高分子薄膜的示意圖。

首先，準備高分子溶液。先製作 10 wt% 之 PVB 溶液，製作方法為將 PVB 溶解於 α -松油醇，再將 10 wt% 之 PVB 溶液與水以 3:1 的比例形成不互溶系統。接著，攪拌上述之高分子溶液使其微相分離（micro-phase separation），然後以旋轉塗佈法在 500 rpm 下旋轉 15 秒將此高分子溶液均勻地塗佈於多晶矽基板上。為了將基板切割損傷層移除並增強高分子薄膜在基板上的附著性，於塗佈高分子溶液之前，可先以 HF： HNO_3 ： H_2O = 2.5：1：2.5 之混合酸液於 10°C 下蝕刻此基板約 3 分鐘。

在基板上形成 PVB 薄膜後，於連續式的紅外線燒結爐

內熱處理此基板，使得基板上之 PVB 薄膜自發性地收縮成具有島狀及微裂孔狀圖案的織化 PVB 薄膜，如圖 4 所示。由於此高分子溶液的溶劑為不互溶的雙重溶劑之混合液，且高分子在兩溶劑的溶解度不同，因此基板上的織化 PVB 薄膜的厚度分佈（如圖 4 所示）較第一實施例之織化 PVA 薄膜的厚度分佈（如圖 2 所示）較不均勻，厚度較薄處於熱處理後容易形成微裂孔狀圖案，此法可進一步減少高分子材料用量。此外，連續式的紅外線燒結爐之傳送帶移動速度例如是 50 ipm，多個串聯的紅外線燒結爐的溫度設定例如是 600°C/420°C/410°C/445°C/500°C/500°C。

接著，以織化 PVB 薄膜為罩幕，對此基板進行蝕刻製程。以 HF:HNO₃:H₂O = 3:1:2.5 之混合液在 25 °C 下浸泡 30 秒，移除部份之基板，以於基板的表面上形成織化結構。

圖 5 是比較分別經習知及本發明之第二實施例的表面織化方法所形成的織化矽基板之反射率對波長的關係曲線圖。樣品 1 為經本發明的之第二實施例的表面織化方法所形成之織化矽基板。樣品 2 為經習知的濕蝕刻製程所形成之織化矽基板。樣品 3 為經習知的濕蝕刻製程，再經沉積抗反射膜所形成之織化矽基板。請參照圖 5，樣品 1 在大波段範圍內（300~900 nm）之平均反射率可達到 10% 以下。樣品 2 之反射率高達 50%，即使加上一層抗反射膜後（樣品 3），其反射率於低波段（300~500 nm）範圍內仍偏高。由此可知，本發明之表面織化方法所形成之織化矽基板確實可以降低反射損失並

改善光捕捉特性，進而有效提升太陽電池的效率。

綜上所述，本發明的表面織化方法具有下列之功效與優點。

1. 不需昂貴的真空濺鍍、蒸鍍製程，可大量節省成本。
2. 不需耗時的共聚合反應，可於短時間內完成塗佈、加熱及蝕刻製程之整套流程，製程簡單，容易操作，適合大量生產。
3. 可在連續性（in-line）的設備上完成，適用於連續生產線，製程導入容易，具有快速、低成本等優勢。
4. 可藉由調整高分子薄膜的厚度或其厚度分佈、及熱處理的設定參數等方式，改變織化高分子薄膜的圖案，應用範圍廣。
5. 織化高分子薄膜完成後，搭配適當的蝕刻製程可在基板上形成低反射率之奈米級的織化結構，蝕刻製程可為溼式的化學溶液蝕刻或乾式的電漿蝕刻，製程彈性大。

雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，故本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 是依照本發明之一實施例所繪示的一種表面織化的方法之流程步驟圖。

圖 2 是依照本發明之第一實施例所繪示的一種織化高分

子薄膜的示意圖。

圖 3 是比較分別經習知及本發明之第一實施例的表面織化方法所形成的織化矽基板之反射率對波長的關係曲線圖。

圖 4 是依照本發明之第二實施例所繪示的一種織化高分子薄膜的示意圖。

圖 5 是比較分別經習知及本發明之第二實施例的表面織化方法所形成的織化矽基板之反射率對波長的關係曲線圖。

【主要元件符號說明】

100、102、104、105、106：步驟

年 月 日修正替換頁
101. 8. 23

七、申請專利範圍：

1. 一種表面織化的方法，包括：

於一基板上形成一高分子薄膜；

對該基板進行一熱處理，以形成一織化高分子薄膜；

以及

以該織化高分子薄膜為罩幕進行一蝕刻製程，移除部份之該基板，以於該基板的表面上形成一織化結構，

其中於該基板上形成該高分子薄膜的方法包括將一高分子溶液塗佈在該基板上，該高分子溶液的製作方法為將一高分子材料分散於一溶劑中，且該高分子材料不包括共聚合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面織化的方法，其中將該高分子溶液塗佈在該基板上的方法包括刮刀塗佈法、噴灑塗佈法或旋轉塗佈法。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面織化的方法，其中該高分子材料包括聚乙烯醇或聚乙烯醇縮丁醛。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面織化的方法，其中該溶劑包括水或 α -松油醇。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面織化的方法，其中該溶劑包括一第一溶劑與一第二溶劑，該第一溶劑與該第二溶劑彼此不互溶，且該高分子材料對該第一溶劑與該第二溶劑的溶解度不同。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之表面織化的方法，其中當該高分子材料為聚乙烯醇縮丁醛時，該第一溶劑為 α -

年 月 日修正替換頁 101. 8. 23

松油醇，且該第二溶劑為水。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面織化的方法，其中該溶劑包括一第一溶劑、一第二溶劑及一第三溶劑，該高分子材料對該第一溶劑、該第二溶劑及該第三溶劑的溶解度不同。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之表面織化的方法，其中當該高分子材料為聚丙烯酸樹脂時，該第一溶劑為水，該第二溶劑為乙酸乙酯，且該第三溶劑為甲苯。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面織化的方法，其中該溶劑為包括多數種成分的混合液，該高分子材料對該些成分的溶解度不同。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面織化的方法，其中將該基板的材料包括矽。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面織化的方法，其中對該基板進行該熱處理的步驟中，該基板上的該高分子薄膜自發性地收縮成具有島狀或微裂孔狀圖案之該織化高分子薄膜。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面織化的方法，其中該織化結構為奈米級的織化結構。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面織化的方法，於該基板上形成該高分子薄膜的步驟之前，更包括使用酸液對該基板進行切割損害去除及表面宏觀織化。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面織化的方法，其中該熱處理於連續式的紅外線燒結爐或非連續式的分次

式熔爐內進行。

年 月 日修正替換頁
101 8 23

15. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面織化的方法，其中該蝕刻製程包括乾蝕刻製程或濕蝕刻製程。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述之表面織化的方法，對該基板進行該熱處理之後以及對該基板進行該蝕刻製程之前，更包括對該基板進行冷卻製程。

29844TW_T

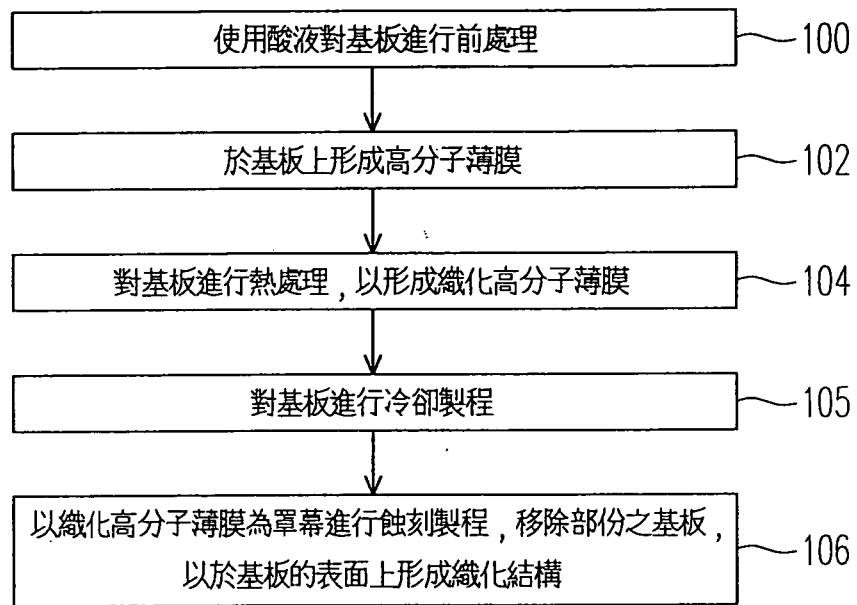


圖 1

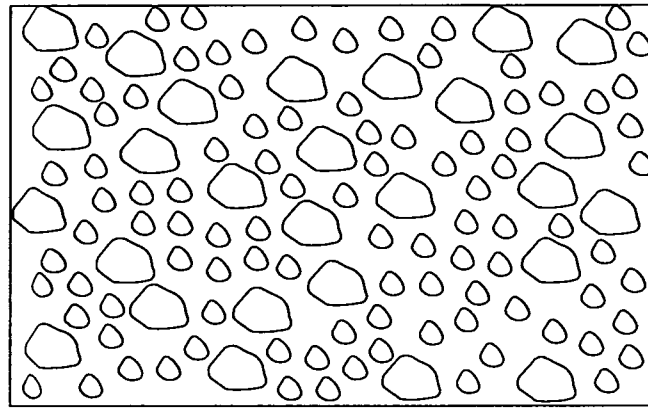


圖 2

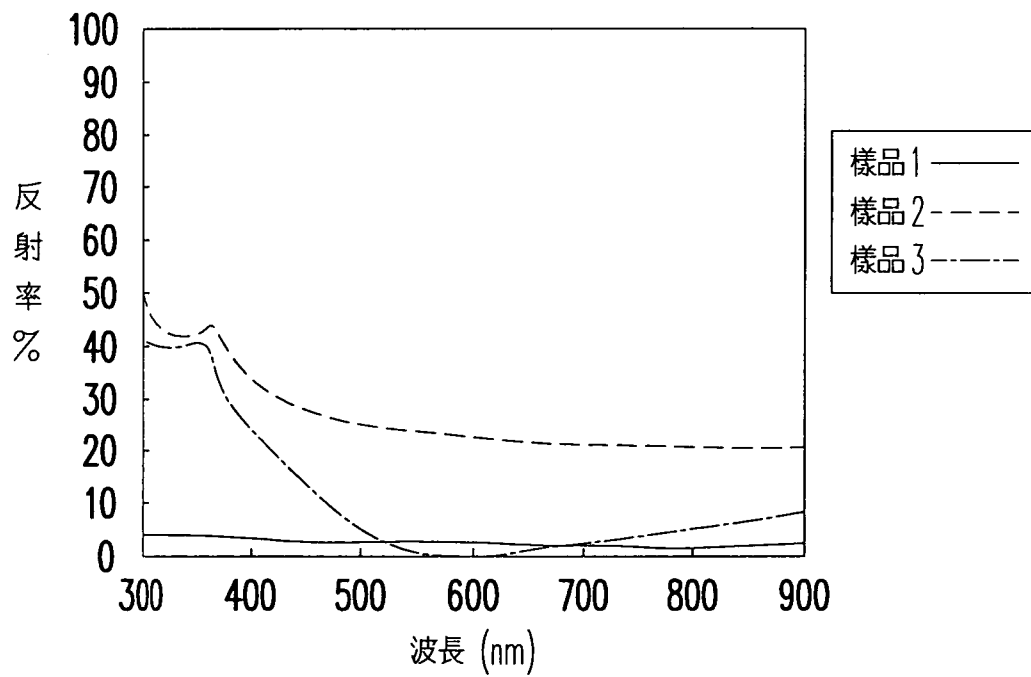


圖 3

29844TW_T

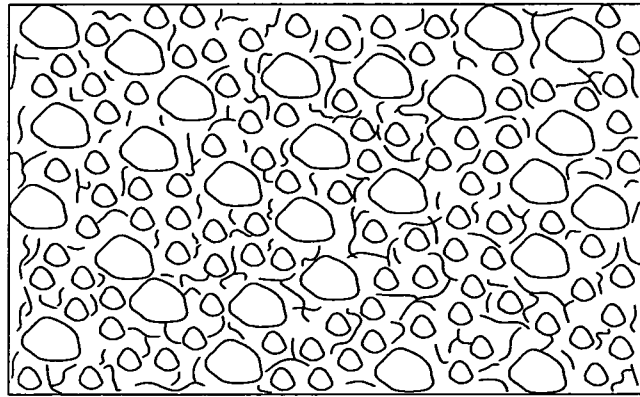


圖 4

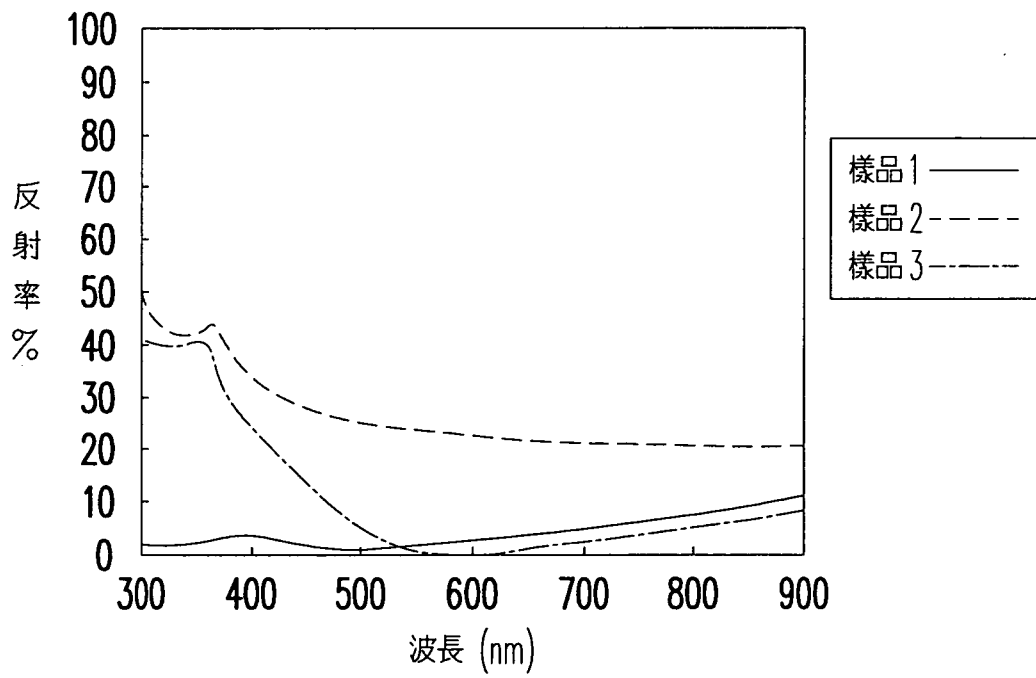


圖 5