



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102906863 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201180024459. X

(22) 申请日 2011. 05. 17

(30) 优先权数据

2010-114615 2010. 05. 18 JP

2010-239923 2010. 10. 26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 11. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/061293 2011. 05. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/145604 JA 2011. 11. 24

(73) 专利权人 株式会社新菱

地址 日本福冈县

(72) 发明人 沢井毅 石川诚 白滨利基

大坪弘司

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

代理人 王勇

(51) Int. Cl.

C09K 13/02(2006. 01)

H01L 31/0236(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2003-282520 A, 2003. 10. 03,

TW 200704755 A, 2007. 02. 01,

JP 昭 64-42824 A, 1989. 02. 15,

JP 特开 2009-94239 A, 2009. 04. 30,

TW 200940755 A, 2009. 10. 01,

审查员 龚雪薇

权利要求书1页 说明书10页 附图6页

(54) 发明名称

刻蚀液和硅衬底的表面加工方法

(57) 摘要

本发明提供了一种不使用异丙醇等现有的刻蚀抑制剂即可稳定地形成具有微细的金字塔状凹凸(纹理结构)的硅衬底的刻蚀液。这是一种浸渍硅衬底,使得在该衬底表面上形成金字塔状的凹凸的刻蚀液,其特征在于,含有选自下述通式(1)所表示的化合物(A)或其碱盐的一种以上、以及浓度大于等于0.1重量%且小于等于30重量%的氢氧化碱(B)。R-X(1)(式中,R表示碳数目大于等于4且小于等于15的烷基、烯基和炔基中的任意一种,X表示磺酸基)。通过使用该刻蚀液,可在硅衬底表面上形成微细的纹理结构。

1. 一种刻蚀液, 其为浸渍硅衬底, 使得在该衬底表面上形成金字塔状的凹凸的刻蚀液, 其特征在于,

含有选自用下述通式 (1) 所表示的化合物 (A) 或其碱盐的一种以上的刻蚀抑制剂、以及浓度大于等于 0.1 重量% 且小于等于 30 重量% 的氢氧化碱 (B),

[化学式 1]



式中, R 表示碳数目大于等于 4 且小于等于 15 的烷基、烯基和炔基中的任意一种, X 表示磺酸基。

2. 如权利要求 1 所述的刻蚀液,

其中, 化合物 (A) 的通式 (1) 中的 R 为碳数目大于等于 5 且小于等于 12 的烷基, 氢氧化碱 (B) 的浓度大于等于 0.5 重量% 且小于等于 20 重量%。

3. 如权利要求 1 所述的刻蚀液,

其中, 化合物 (A) 的浓度在大于等于 0.0001 重量% 且小于等于 10 重量% 的范围内。

4. 如权利要求 1 所述的刻蚀液,

其中, 氢氧化碱 (B) 为氢氧化钠和 / 或氢氧化钾。

5. 如权利要求 1 至 4 的任一项中所述的刻蚀液, 其特征在于,

其还含有硅酸盐化合物 (C)。

6. 如权利要求 5 所述的刻蚀液,

其中, 硅酸盐化合物 (C) 为钠或钾的硅酸盐。

7. 如权利要求 5 所述的刻蚀液,

其中, 硅酸盐化合物 (C) 的浓度作为 Si 换算浓度小于等于 10 重量%。

8. 一种硅衬底的表面加工方法, 其特征在于,

包含将硅衬底浸渍于权利要求 1 所述的刻蚀液中, 使得在该衬底表面上形成金字塔状的凹凸的工序。

刻蚀液和硅衬底的表面加工方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于在硅衬底表面上形成金字塔状的凹凸结构的刻蚀液和使用了该刻蚀液的硅衬底的表面加工方法。

背景技术

[0002] 在晶体硅太阳能电池中所使用的硅衬底表面上,形成一种称之为纹理结构的微细金字塔状的凹凸。所照射的光因该纹理结构在表面上进行多重反射,从而对硅衬底的入射机会增加,被有效地吸收于太阳能电池内部。

[0003] 具有纹理结构的硅衬底借助于对利用线状锯等将硅锭切片而得到的硅衬底进行刻蚀制成。

[0004] 硅衬底的刻蚀均可借助于使用了碱性的刻蚀液的湿法刻蚀而进行。该种刻蚀在氢氧化钠溶液中的情况下按照以下的反应式(1)、(2)、(3)等的反应进行。

[0005] $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$ 反应式(1)

[0006] $2\text{Si} + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2$ 反应式(2)

[0007] $3\text{Si} + 4\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_8 + 6\text{H}_2$ 反应式(3)

[0008] 为了在硅衬底的表面上形成纹理结构,通常借助于使用控制了刻蚀速度的刻蚀液进行各向异性刻蚀。

[0009] 刻蚀的目的在于:在作为原料的切片后的硅衬底的表面上存在的起因于切片加工的形变和缺陷所生成的损伤层的去除、和纹理结构的形成。既可用相同的刻蚀液实施损伤层的去除和纹理结构的形成,也可从生产率的观点出发对损伤层的去除和纹理结构的形成进行使用了不同刻蚀液的2阶段的刻蚀处理。

[0010] 2阶段的刻蚀处理是一种首先利用刻蚀速度较快的碱性刻蚀液进行损伤层去除刻蚀,接着作为纹理刻蚀借助于使用控制了刻蚀速度的刻蚀液进行各向异性刻蚀的处理方法。

[0011] 不论在何种方法中,对硅衬底的表面的纹理结构的形成均基于以下机理。

[0012] 硅衬底的利用碱的水溶液的刻蚀速度以硅的(100)面为最快,(111)面为最慢。因此,当通过向碱的水溶液中添加可使刻蚀速度降低的特定添加剂(以下,往往也称之为“刻蚀抑制剂”)来抑制纹理刻蚀的速度时,硅的(100)面等容易刻蚀的晶面优先被刻蚀,而刻蚀速度慢的(111)面残存于表面。该(111)面为了相对于(100)面具有约54度的倾斜,在工序的最终阶段,形成由(111)面和与之等效的面所构成的金字塔状的凹凸。

[0013] 在损伤层去除刻蚀中,可使用由一般性的强碱药水构成的刻蚀液,与之相对照,在纹理刻蚀中,需要通过添加上述的刻蚀抑制剂来控制溶液温度等诸条件,以控制刻蚀速度。

[0014] 通常,作为纹理刻蚀用刻蚀液,使用在氢氧化钠(NaOH)水溶液中作为刻蚀抑制剂添加了异丙醇(以下,往往称之为“IPA”)的刻蚀液。可采用将该刻蚀液加热至60~80℃左右,使(100)面的硅衬底浸渍10~30分钟的方法(例如,参照专利文献1、非专利文献1)。

[0015] 进而,还公开了通过在将按1:1的比例兑水稀释45%氢氧化钾(KOH)后的溶液加

热至 85℃,将硅衬底浸渍 30 分钟,去除了损伤层后,使用对氢氧化钾(KOH)水溶液添加了作为刻蚀抑制剂的 IPA 的刻蚀液以进行纹理刻蚀的方法(例如,参照非专利文献 2)。

[0016] 另一方面,由于 IPA 挥发性高,所以需要将与挥发量相当的 IPA 随时添加于纹理刻蚀液中,随 IPA 的消耗量增加而刻蚀费用增大成了问题。进而,大量使用挥发性高的 IPA,在安全性、环境方面均不好,即使附设了回收已挥发的 IPA 的装置,也会增大刻蚀处理设备的制作费用,并且还增加了设备运转费用,这些都是问题。

[0017] 因此,进行了包含成为 IPA 的替代品的刻蚀抑制剂的纹理刻蚀液的开发。例如,在专利文献 2 和专利文献 3 中,公开了添加脂肪族羧酸或其盐类的纹理刻蚀液。另外,在专利文献 4 中,公开了含无机盐的纹理刻蚀液。

[0018] 另外,在专利文献 5 中,公开了含有含苯环的化合物作为刻蚀抑制剂的刻蚀液。

[0019] 另外,在专利文献 6 中,公开了含有碳数目为 12 的烷基磺酸酯($C_{12}H_{25}-O-SO_3Na$)的刻蚀液。

[0020] 现有技术文献

[0021] 专利文献

[0022] 专利文献 1:日本特开昭 61-96772 号公报

[0023] 专利文献 2:日本特开 2002-57139 号公报

[0024] 专利文献 3:国际公开第 06/046601 号小册子

[0025] 专利文献 4:日本特开 2000-183378 号公报

[0026] 专利文献 5:日本特开 2007-258656 号公报

[0027] 专利文献 6:中国专利 CN101570897 号公报

[0028] 非专利文献

[0029] 非专利文献 1:“Uniform Pyramid Formation on Alkaline-etched Polished Monocrystalline (100) Silicon Wafers”Progress in Photovoltaics, Vol. 4, 435-438 (1996)

[0030] 非专利文献 2:“EXPERIMENTAL OPTIMIZATION OF AN ANISOTROPIC ETCHING PROCESS FOR RANDOM TEXTURIZATION OF SILICON SOLAR CELLS”CONFERENCE RECORD OF THE IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, P303-308 (1991)

发明内容

[0031] 发明要解决的问题

[0032] 在专利文献 2 和专利文献 3 所公开的使用脂肪族羧酸的方法中,有原料成本高,废液处理时若进行中和则脂肪族羧酸游离,必须有另外的油水分离工序,并且产生特有的恶臭等问题。另外,还有在废液处理中费成本,还会导致制造成本的上升等问题。

[0033] 另外,在专利文献 4 的方法中,为了将重金属及盐类的杂质浓度抑制到必要的水平,需要使用高价的 Na_2CO_3 。另外,由于系统内的盐浓度变高,硅刻蚀时作为副产物的硅酸盐的溶解量减少,所以必须频繁地更换纹理刻蚀液。

[0034] 另外,专利文献 5 的含苯环的化合物的刻蚀抑制剂与单纯的链状结构的化合物相比,由于毒性和生物分解性很差,所以就排水处理及环境保护的观点而言并不好。

[0035] 另外,在专利文献 6 中,虽然有添加碳数目 12 的烷基磺酸酯($C_{12}H_{25}-O-SO_3Na$)的记

述,但像在专利文献 2 中也记述的那样,在强碱的环境下,酯的部分缓慢受到加水分解,生成碳数目为 12 的醇和硫酸氢钠,无法长期期待界面活化剂原本的功能,无法以良好的再现性形成微细的纹理结构。基于这些理由,在工业上使用具有酯结构的界面活化剂并不好。

[0036] 如上所述,实际情况是,在现有的刻蚀液中,尚未发现在硅衬底上能够以良好的再现性形成微细的纹理结构,并且,具有包含废液处理及作业环境方面在内在工业上可满足的性能的刻蚀液。

[0037] 在这样的情况下,本发明的目的在于,提供一种不使用 IPA 等现有的刻蚀抑制剂即可稳定地形成具有微细纹理结构的硅衬底的刻蚀液。

[0038] 用于解决问题的方案

[0039] 本发明人为了解决上述课题,反复锐意研究的结果发现,下述的发明与上述目的一致,从而达至本发明。

[0040] 即,本发明与以下的发明相关。

[0041] <1> 一种刻蚀液,其为浸渍硅衬底,使得在该衬底表面上形成金字塔状的凹凸的刻蚀液,

[0042] 含有选自用下述通式(1)所表示的化合物(A)或其碱盐的一种以上、以及浓度大于等于 0.1 重量%且小于等于 30 重量%的氢氧化碱(B)。

[0043] [化学式 1]

[0044] $R-X$ (1)

[0045] (式中,R表示碳数目大于等于 4 且小于等于 15 的烷基、烯基和炔基中的任意一种,X 表示磺酸基)

[0046] <2> 如上述<1>所述的刻蚀液,其中,化合物(A)的通式(1)中的 R 为碳数目大于等于 5 且小于等于 12 的烷基,氢氧化碱(B)的浓度大于等于 0.5 重量%且小于等于 20 重量%。

[0047] <3> 如上述<1>或<2>所述的刻蚀液,其中,化合物(A)的浓度在大于等于 0.0001 重量%且小于等于 10 重量%的范围内。

[0048] <4> 如上述<1>至<3>的任一项中所述的刻蚀液,其中,氢氧化碱(B)为氢氧化钠和/或氢氧化钾。

[0049] <5> 如上述<1>至<4>的任一项中所述的刻蚀液,其还含有硅酸盐化合物(C)。

[0050] <6> 如上述<5>所述的刻蚀液,其中,硅酸盐化合物(C)为钠或钾的硅酸盐。

[0051] <7> 如上述<5>或<6>所述的刻蚀液,其中,硅酸盐化合物(C)的浓度作为 Si 换算浓度小于等于 10 重量%。

[0052] <8> 一种硅衬底的表面加工方法,其特征在于,包含将硅衬底浸渍于上述<1>至<7>的任一项中所述的刻蚀液中,使得在该衬底表面上形成金字塔状的凹凸的工序。

[0053] 发明效果

[0054] 若使用本发明的刻蚀液,则在硅衬底的表面上,能够以良好的再现性形成适合于将太阳能电池用的光关在里面的微细的纹理结构。

附图说明

[0055] 图 1 是使用实施例 1 的刻蚀液进行了刻蚀后的硅衬底表面的电子显微镜照片。

- [0056] 图 2 是使用实施例 2 的刻蚀液进行了刻蚀后的硅衬底表面的电子显微镜照片。
- [0057] 图 3 是使用实施例 3 的刻蚀液进行了刻蚀后的硅衬底表面的电子显微镜照片。
- [0058] 图 4 是使用实施例 4 的刻蚀液进行了刻蚀后的硅衬底表面的电子显微镜照片。
- [0059] 图 5 是使用实施例 5 的刻蚀液进行了刻蚀后的硅衬底表面的电子显微镜照片。
- [0060] 图 6 是使用实施例 6 的刻蚀液进行了刻蚀后的硅衬底表面的电子显微镜照片。
- [0061] 图 7 是使用实施例 7 的刻蚀液进行了刻蚀后的硅衬底表面的电子显微镜照片。
- [0062] 图 8 是使用实施例 9 的刻蚀液进行了刻蚀后的硅衬底表面的电子显微镜照片。
- [0063] 图 9 是使用比较例 1 的刻蚀液进行了刻蚀后的硅衬底表面的电子显微镜照片。
- [0064] 图 10 是使用比较例 2 的刻蚀液进行了刻蚀后的硅衬底表面的电子显微镜照片。
- [0065] 图 11 是使用比较例 3 的刻蚀液进行了刻蚀后的硅衬底表面的电子显微镜照片。
- [0066] 图 12 是使用参考例 1 的刻蚀液进行了刻蚀后的硅衬底表面的电子显微镜照片。

具体实施方式

[0067] 以下,就本发明详细地进行说明。

[0068] 本发明是一种浸渍硅衬底,使得在该衬底表面上形成金字塔状的凹凸(以下,往往称之为“纹理结构”。)的刻蚀液,涉及含有选自用下述通式(1)所表示的化合物(A)或其碱盐的一种以上、以及浓度大于等于 0.1 重量%且小于等于 30 重量%的氢氧化碱(B)的刻蚀液。

[0069] [化学式 2]

[0070] $R-X$ (1)

[0071] (式中,R表示碳数目大于等于 4 且小于等于 15 的烷基、烯基和炔基中的任意一种,X 表示磺酸基)。

[0072] 在本发明中,所谓“硅衬底”,包含单晶硅衬底和多晶硅衬底,但本发明的刻蚀液适合于单晶硅衬底,特别是在表面具有(100)面的单晶硅衬底的刻蚀。

[0073] 化合物(A)或其碱盐表现出与作为现有的刻蚀抑制剂的 IPA 同等以上的刻蚀抑制效果,并且,如后面所述,具有可适用的浓度范围宽的优点。因此,通过使用本发明的刻蚀液,可在硅衬底的表面上将金字塔状的凹凸的大小、形状控制在合适的范围内。

[0074] 化合物(A)是通式(1)中的 R 为碳数目 4 至 15 的烷基、烯基和炔基中的任意一种的化合物,例如,作为具有烷基结构的化合物,具体而言,可举出丁基(C:4)磺酸、戊基(C:5)磺酸、己基(C:6)磺酸、庚基(C:7)磺酸、辛基(C:8)磺酸、壬基(C:9)磺酸、癸基(C:10)磺酸、十一烷基(C:11)磺酸、十二烷基(C:12)磺酸、十三烷基(C:13)磺酸、十四烷基(C:14)磺酸、十五烷基(C:15)磺酸;

[0075] 作为具有烯基结构的化合物,可举出丁烯(C:4)磺酸、戊烯(C:5)磺酸、己烯(C:6)磺酸、庚烯(C:7)磺酸、辛烯(C:8)磺酸、壬烯(C:9)磺酸、癸烯(C:10)磺酸、十一烯(C:11)磺酸、十二烯(C:12)磺酸、十三烯(C:13)磺酸、十四烯(C:14)磺酸、十五烯(C:15)磺酸;

[0076] 作为具有炔基结构的化合物,可举出丁炔(C:4)磺酸、戊炔(C:5)磺酸、己炔(C:6)磺酸、庚炔(C:7)磺酸、辛炔(C:8)磺酸、壬炔(C:9)磺酸、癸炔(C:10)磺酸、十一炔(C:11)磺酸、十二炔(C:12)磺酸、十三炔(C:13)磺酸、十四炔(C:14)磺酸、十五炔(C:15)磺酸;

酸;等等。

[0077] 再有,作为化合物(A)的碱盐中的碱成分,可使用第1族元素、第2族元素,其中,特别是氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾由于容易取得,在成本方面也有优势,故优选。

[0078] 作为化合物(A),以通式(1)中的R为碳数目5~12的烷基的化合物为宜。具体而言,可举出戊基(C:5)磺酸、己基(C:6)磺酸、庚基(C:7)磺酸、辛基(C:8)磺酸、壬基(C:9)磺酸、癸基(C:10)磺酸、十一烷基(C:11)磺酸、十二烷基(C:12)磺酸。

[0079] 其中,特别是从得到均匀的纹理结构的观点来看,以碳数目6~10的烷基的化合物为佳。具体而言,为己基(C:6)磺酸、庚基(C:7)磺酸、辛基(C:8)磺酸、壬基(C:9)磺酸、癸基(C:10)磺酸。

[0080] 化合物(A)的浓度可在硅衬底的表面上形成微细的纹理结构、在工业上有效的刻蚀速度的范围内进行选择,以大于等于0.0001重量%且小于等于10重量%为较佳,大于等于0.0005重量%且小于等于10重量%为更佳,大于等于0.001重量%且小于等于5重量%为最佳。

[0081] 若在上述范围内,则对该衬底的表面进行各向异性刻蚀,可在该衬底的表面上形成微细的纹理结构。

[0082] 化合物(A)的浓度在不足0.0001重量%的情况下,有刻蚀的抑制效果不充分的可能性,另外,浓度过低,刻蚀液中的浓度管理有难度,以良好的再现性制造具有微细的纹理结构的硅衬底变得困难。另一方面,在大于10重量%的情况下,由于刻蚀抑制效果过强,耗时很长,且药剂成本、水洗次数、废液处理成本增大,故不佳。

[0083] 作为本发明中所用的氢氧化碱(B),可使用第1族元素的氢氧化物、第2族元素的氢氧化物。例如,可举出氢氧化锂(LiOH)、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化铷(RbOH)、氢氧化铯(CsOH)、氢氧化铍(Be(OH)₂)、氢氧化镁(Mg(OH)₂)、氢氧化钙(Ca(OH)₂)、氢氧化锶(Sr(OH)₂)、氢氧化钡(Ba(OH)₂)、氢氧化铵(NH₄OH)等,这些可单独使用,或两种以上混合使用。其中,特别是氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾由于容易取得,在成本方面也有优势,故优选。另外,这些氢氧化碱也能以任意的比例混合使用。

[0084] 在本发明的刻蚀液中,刻蚀液中的氢氧化碱(B)的浓度必须大于等于0.1重量%且小于等于30重量%,以大于等于0.5重量%且小于等于20重量%为较佳。

[0085] 若在该范围内,则适合进行刻蚀,可在硅衬底的表面上形成微细的纹理结构。碱浓度在不足0.1重量%时,刻蚀速度不充分,若大于30重量%,则刻蚀速度显著加快,纹理形成变得困难。

[0086] 再有,在本发明的刻蚀液中,除化合物(A)、氢氧化碱(B)以外,也可使之含有硅酸盐化合物(C)。

[0087] 作为硅酸盐化合物(C),具体而言,可举出原硅酸锂(Li₄SiO₄·nH₂O)、偏硅酸锂(Li₂SiO₃·nH₂O)、焦硅酸锂

(Li₆Si₂O₇·nH₂O)、偏二硅酸锂(Li₂Si₂O₅·nH₂O)、偏三硅酸锂(Li₄Si₃O₈·nH₂O)、原硅酸钠(Na₄SiO₄·nH₂O)、偏硅酸钠(Na₂SiO₃·nH₂O)、焦硅酸钠(Na₆Si₂O₇·nH₂O)、偏二硅酸钠(Na₂Si₂O₅·nH₂O)、偏三硅酸钠(Na₄Si₃O₈·nH₂O)、原硅酸钾(K₄SiO₄·nH₂O)、偏硅酸钾(K₃SiO₃·nH₂O)、焦硅酸钾(K₆Si₂O₇·nH₂O)、偏二硅酸钾(K₂Si₂O₅·nH₂O)、偏三硅酸钾(K₄Si₃O₈·nH₂O)。

[0089] 这些硅酸盐化合物(C)也可将化合物本身添加到刻蚀液中使用,或者也可以作为硅酸盐化合物(C)使用使硅片、硅锭、硅切削粉等硅材料或二氧化硅直接溶解于氢氧化碱(B)中作为反应物而得到的硅酸盐化合物。

[0090] 硅酸盐化合物(C)由于有抑制硅的刻蚀的作用,所以通过使本发明的刻蚀液中含有硅酸盐化合物(C),从而可辅助化合物(A)的刻蚀抑制作用,适合于纹理结构形成的刻蚀速度的控制更恰当地进行成为可能。

[0091] 若硅酸盐化合物(C)的浓度过高,则刻蚀速度显著降低,以及容易引起溶液粘度的上升,进而容易引起硅酸盐化合物(C)的析出,在该衬底表面上无法形成正常的纹理结构,作为太阳能电池用衬底的使用变得困难。因此,刻蚀液中的硅酸盐浓度按 Si 换算浓度小于等于 10 重量%的范围较佳。在此处,所谓“Si 换算浓度”,是指包含在硅酸盐中的按硅(Si)原子换算的浓度。

[0092] 再有,硅酸盐化合物(C)由于也作为太阳能电池用硅衬底的刻蚀时的副产物而生成,所以通过重复的刻蚀操作,刻蚀液中的硅酸盐化合物(C)的浓度随硅衬底处理数量而增加。此时,刻蚀液中的硅酸盐化合物(C)的浓度在按 Si 换算浓度超过 10 重量%的情况下,以补充水等的其它成分进行稀释,或更换溶液为宜。

[0093] 如上所述,本发明的刻蚀液在上述浓度范围(包含不含有硅酸盐化合物(C)的情况)内含有化合物(A)、氢氧化碱(B)、硅酸盐化合物(C),各自的浓度能在目标太阳能电池用硅衬底表面上可形成正常的纹理结构的范围内适当地进行设定。

[0094] 再有,在本发明的刻蚀液中,作为其它成分,在不损害本发明的目的、效果的范围内,也可包含除化合物(A)、氢氧化碱(B)和硅酸盐化合物(C)以外的成分。

[0095] 作为这样的成分,可举出缓冲剂、pH 调整剂、粘度调整剂、表面张力调整剂等。

[0096] 本发明的刻蚀液,可按照常规方法,通过将上述化合物(A)和氢氧化碱(B)、以及根据需要将硅酸盐化合物(C)溶解于作为溶剂的水中而得到。再有,制造刻蚀液的温度为 0℃~100℃,较佳者为 20℃~40℃,通常为室温。

[0097] 再有,本发明的刻蚀液的作为溶剂的水只要能够形成正常的纹理结构,就无特别限定,但以除去杂质的水为较佳,通常,以使用离子交换水或蒸馏水为宜。具体而言,以在 25℃下测得的电导率小于等于 1mS/cm(特别是,小于等于 100 μS/cm)的离子交换水或蒸馏水为宜。

[0098] 以下,就使用本发明的刻蚀液,使得在硅衬底上形成纹理结构的方法进行说明。

[0099] 硅衬底可以使用以任何制法所形成的单晶和多晶硅衬底,但单晶硅衬底较佳,特别是表面的面晶向为(100)的单晶硅衬底较佳。这是由于,如上所述碱的水溶液所造成的硅衬底的刻蚀为各向异性刻蚀,因此表面的面晶向为(100)的硅衬底形成微细的纹理结构,得到低反射率的衬底,从而电池化时的能量转换效率增高的缘故。

[0100] 在本发明的刻蚀液中,刻蚀方法并无特别限定,使用加热保持于规定温度的刻蚀液,通过将硅衬底浸渍规定的时间等,在硅衬底的表面上可形成微细的纹理结构。

[0101] 刻蚀液的使用温度并无特别限定,但可在 0℃~100℃的温度范围使用,从刻蚀效率的观点看,以 80℃~100℃较佳。刻蚀时间亦无特别限定,但通常为 1 分钟~120 分钟(以 20 分钟~40 分钟较佳)。

[0102] 利用使用了上述本发明的刻蚀液的硅衬底的表面加工方法,可得到在硅衬底表面

上具有微细的纹理结构的硅衬底。

[0103] 实施例

[0104] 以下,利用实施例更详细地说明本发明,但本发明只要不变更其要旨,就并不限定于以下的实施例。

[0105] (1) 刻蚀液的制作

[0106] 表 1 中示出已制成的刻蚀液的组成。

[0107] 实施例 1、2、4~6 和 8、9 的刻蚀液制作如下:在最初将规定量的 NaOH (氢氧化碱(B)) 在室温下溶解于水之后,浸渍单晶硅衬底,边加热至 90℃,边使之溶解,使之生成硅酸盐化合物(C)。关于各刻蚀液,在溶液中的 Si 换算浓度达到表 1 所示浓度以前反复进行刻蚀,其后将该溶液冷却至室温,接着,通过添加表 1 所示化合物(A)的钠盐,使之达到表 1 所示浓度,混合至均匀为止,从而制成各刻蚀液。再有,溶解掉的 Si 量根据硅衬底在刻蚀前后的重量减少求得。另外,对在溶解了 Si 的刻蚀液中的 Si 浓度也用 ICP 发光分析进行了测定,但所得到的 Si 浓度与根据上述硅衬底刻蚀前后的重量算出的值表现出良好的匹配性。

[0108] 再有,在表 1 中,为了方便起见,刻蚀液中的 NaOH 浓度是以下述内容为前提算出之值。

[0109] 即,由刻蚀所得到的硅酸盐化合物(C)的形态可视作在上述反应式(2)所示的反应中生成的“ $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ”,从初期投入的 NaOH 量扣除由反应式(2)所示的反应所消耗的 NaOH 量后所得之值即为刻蚀液中的 NaOH 浓度。

[0110] 不含有硅酸盐化合物(C)的实施例 3、7 和比较例 1 的刻蚀液制作如下:在将 NaOH (氢氧化碱(B))在室温下溶解于水中至表 1 所示浓度后的溶液中,添加表 1 所示化合物(A)的钠盐,使之达到表 1 所示浓度,进行搅拌至完全溶解为止。

[0111] 不含有化合物(A)和硅酸盐化合物(C)的比较例 2 的刻蚀液通过将 NaOH (氢氧化碱(B))在室温下溶解于水中至表 1 所示浓度进行制作。

[0112] 不含有化合物(A)的比较例 3 的刻蚀液制作如下:在室温下将规定量的 NaOH (氢氧化碱(B))溶解于水中,将如此得到的溶液加热至 90℃,使硅衬底溶解,达到表 1 的 Si 换算浓度,使之生成硅酸盐化合物(C)。

[0113] 参考例 1 的刻蚀液制作如下:作为刻蚀抑制剂,不用化合物(A),而使用现有的异丙醇(IPA),在室温下将 NaOH (氢氧化碱(B))和 IPA 添加到水中,使之达到表 1 的组成。

[0114] 参考例 2 的刻蚀液制作如下:作为刻蚀抑制剂,不用化合物(A),而使用 IPA,在室温下将 NaOH (氢氧化碱(B))溶解于水中,将如此得到的溶液加热至 90℃,使硅衬底溶解,达到表 1 的 Si 换算浓度,使之生成硅酸盐化合物(C),其后,再添加规定量的 IPA。

[0115] [表 1]

[0116]

	化合物 (A) 的碱盐				氢氧化碱 (B)		硅酸盐化合物 (C)
	物质名	化合物 (A)		浓度 [重量%]	物质名	浓度 [重量%]	Si 换算浓度 [重量%]
		R	X				
实施例 1	辛基磺酸钠	C ₈ H ₁₇	SO ₃ H	1.0	NaOH	4.0	1.0
实施例 2	庚基磺酸钠	C ₇ H ₁₅	SO ₃ H	5.0×10^{-1}	NaOH	1.0	3.0
实施例 3	辛基磺酸钠	C ₈ H ₁₇	SO ₃ H	1.0	NaOH	3.0	—
实施例 4	辛基磺酸钠	C ₈ H ₁₇	SO ₃ H	7.0×10^{-1}	NaOH	3.0	1.0
实施例 5	辛基磺酸钠	C ₈ H ₁₇	SO ₃ H	3.0×10^{-1}	NaOH	3.0	4.0
实施例 6	癸基磺酸钠	C ₁₀ H ₂₁	SO ₃ H	3.0×10^{-2}	NaOH	3.0	1.0
实施例 7	癸基磺酸钠	C ₁₀ H ₂₁	SO ₃ H	1.0×10^{-1}	NaOH	3.0	—
实施例 8	辛基磺酸钠	C ₈ H ₁₇	SO ₃ H	1.0	NaOH	4.0	1.0
实施例 9	辛基磺酸钠	C ₈ H ₁₇	SO ₃ H	5.0×10^{-1}	NaOH	4.7	4.4

[0117]

比较例 1	十二烷基磺酸钠	C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄	SO ₃ H	5.0×10^{-4}	NaOH	3.0	—
比较例 2	—	—	—	—	NaOH	3.0	—
比较例 3	—	—	—	—	NaOH	3.0	1.0
参考例 1	异丙醇	—	—	5.0	NaOH	1.6	—
参考例 2	异丙醇	—	—	4.0	NaOH	1.6	0.1

[0118] (2) 硅衬底的刻蚀

[0119] 表 2 中示出纹理结构的形成处理条件和由此得到的太阳能电池用硅衬底的物理性能等结果。

[0120] (实施例 1、参考例 1)

[0121] 使用经切割加工 P 型单晶硅锭而制成的 50×50mm、厚度约 180 μm 的单晶硅衬底(表面晶面:(100)面),浸渍于表 1 所示组成的刻蚀液中,按表 2 所示的条件进行纹理刻蚀。

[0122] (实施例 2~7、比较例 1~3)

[0123] 将该硅衬底浸渍于已加热至 80℃ 的 25 重量 % 的氢氧化钠溶液中约 15 分钟,在去除了硅衬底表面的附着物和加工变性层后,进行了水洗,除此以外,与实施例 1 同样地,浸渍于表 1 所示组成的刻蚀液中,按表 2 所示的条件进行纹理刻蚀。

[0124] (实施例 8)

[0125] 将该衬底浸渍于已加热至 80℃ 的 48 重量 % 的氢氧化钠溶液中约 10 分钟,在去除了硅衬底表面的附着物和加工变性层后,进行了水洗,除此以外,与实施例 1 同样地,浸渍于表 1 所示组成的刻蚀液中,按表 2 所示的条件进行纹理刻蚀。

[0126] (实施例 9)

[0127] 除了采用 156×156mm 的硅衬底外,与实施例 1 同样地,浸渍于表 1 所示组成的刻蚀液中,按表 2 所示的条件进行纹理刻蚀。

[0128] (参考例 2)

[0129] 将该衬底浸渍于已加热至 80℃ 的 3.5 重量 % 的氢氧化钠溶液中约 2 分钟,在去除了硅衬底表面的附着物和加工变性层后,进行了水洗,除此以外,与实施例 9 同样地,浸渍于表 1 所示组成的刻蚀液中,按表 2 所示的条件进行纹理刻蚀。

[0130] 在此处,表 2 中的刻蚀量是测定纹理刻蚀前后的硅衬底的重量,根据其重量差算出的每衬底单面的刻蚀厚度,刻蚀速率表示将上述刻蚀量除以刻蚀时间后得到的刻蚀速

度。

[0131] (3) 刻蚀后的硅衬底的评价

[0132] 对纹理刻蚀后的硅衬底进行用目视的外观评价、电子显微镜观察、表面反射率测定和转换效率测定。再有,电子显微镜观察使用扫描型电子显微镜(日本电子株式会社制造, JSM-6510),在表面反射率测定中,使用紫外光、可见光、近红外光分光光度计(株式会社岛津制作所制造, UV-3150)。

[0133] 各硅衬底的外观评价和波长 600nm 中的反射率的结果示于表 2,电子显微镜照片示于图 1~12。再有,用目视的外观评价的基准如下。

[0134] ○:衬底的整个面被均匀地刻蚀。

[0135] △:存在很少的斑点或颜色不匀,但作为衬底整个面,刻蚀的均匀性高。

[0136] ×:斑点或颜色不匀得到确认。

[0137] 另外,对于使用实施例 9 和参考例 2 的刻蚀液进行了纹理刻蚀的硅衬底,将制作太阳能电池并测定了其转换效率的结果一并示于表 2。再有,测定所用的太阳能电池按以下程序制作。

[0138] 对各硅衬底,在扩散炉中用氯化磷(POCl_3)作为掺杂剂在衬底表面上形成 n^+ 层。接着,在用等离子体激发出的腐蚀性气体刻蚀衬底端面进行 PN 分离后,用氢氟酸去除衬底表面的 PSG,在成为受光面的面上用 CVD 形成厚度为 90nm 的氮化硅膜。最后,通过在成为受光面的面上用银膏印刷涂敷梳形的网格电极,在受光面的背面印刷涂敷铝膏或铝-银膏,在 840℃ 下进行烧结,形成背面电极,从而得到太阳能电池。

[0139] [表 2]

	衬底 尺寸 [mm]	刻蚀 温度 [℃]	刻蚀 时间 [分钟]	刻蚀 量 [μm]	刻蚀 速率 [μm/分钟]	外 观	光反 射 率 [%]	转换效率 (Eff) [%]
实施例 1	50×50	90	47	9.7	0.21	○	10.8	—
实施例 2	50×50	90	20	10.9	0.55	△	10.9	—
实施例 3	50×50	80	25	10.0	0.40	○	11.9	—
实施例 4	50×50	90	29	10.2	0.35	○	10.4	—
实施例 5	50×50	90	32	10.3	0.32	○	10.9	—
[0140] 实施例 6	50×50	80	24	10.2	0.43	○	10.9	—
实施例 7	50×50	80	45	10.4	0.23	○	11.9	—
实施例 8	50×50	90	35	9.1	0.26	○	10.7	—
实施例 9	156×156	90	37	11.6	0.31	○	10.9	17.1
比较例 1	50×50	80	15	1.4	0.09	×	32.2	—
比较例 2	50×50	80	15	19.6	1.30	×	33.8	—
比较例 3	50×50	80	12	15.0	1.25	×	31.9	—
参考例 1	50×50	72	40	8.2	0.21	△	11.4	—
参考例 2	156×156	72	60	8.8	0.15	△	10.8	16.7

[0141] 使用实施例 1~8 的刻蚀液进行了刻蚀的硅衬底的外观的均匀性与使用了现有的 IPA 的刻蚀液(参考例 1)相同或在其以上。进而,利用电子显微镜观察,确认了在这些硅衬底的表面上形成有微细的纹理结构。另外,反射率也是可作为各太阳能电池使用的充分的

值。

[0142] 进而,使用实施例 9 的刻蚀液进行了刻蚀的硅衬底的作为太阳能电池的转换效率得到较之使用了现有的 IPA 的刻蚀液(参考例 2)为优的结果。

[0143] 另一方面,作为化合物(A)的钠盐,使用了十二烷基磺酸钠的比较例 1 的刻蚀液,其刻蚀速度非常慢,刻蚀后的衬底外观强烈地发生了白色的颜色不匀现象。另外,未添加化合物(A)的比较例 2 和 3 有接近于镜面的外观,即使用电子显微镜进行观察,微细的纹理结构亦未获确认。

[0144] 产业上的可利用性

[0145] 按照本发明,在硅衬底表面上可形成微细凹凸,可实现使用了该硅衬底的太阳能电池的高效率化,并且由于在排气、废水处理方面可减轻环境负担及降低成本,因此,在工业上是很有前景的。

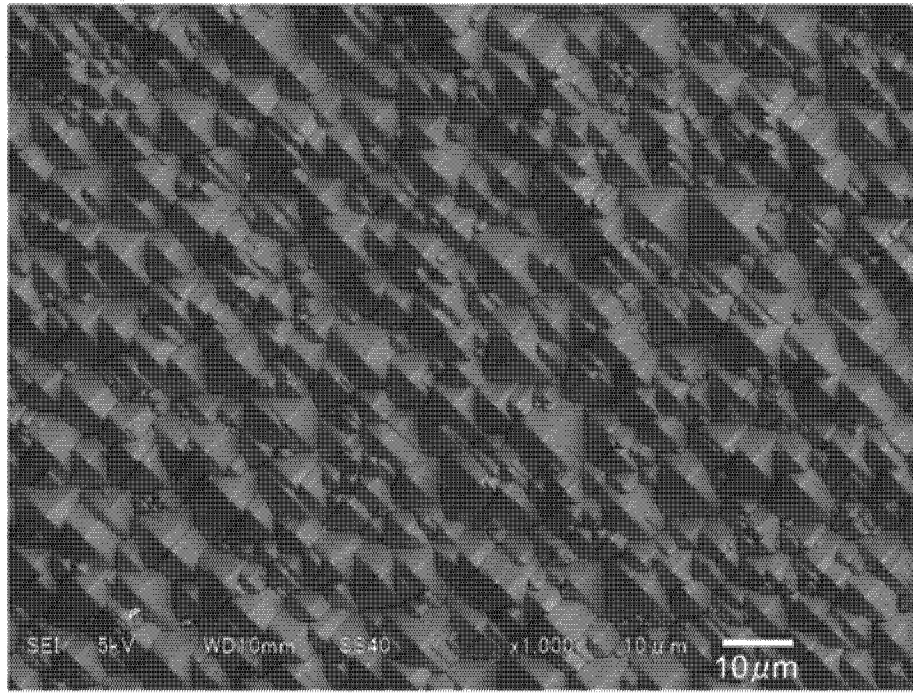


图 1

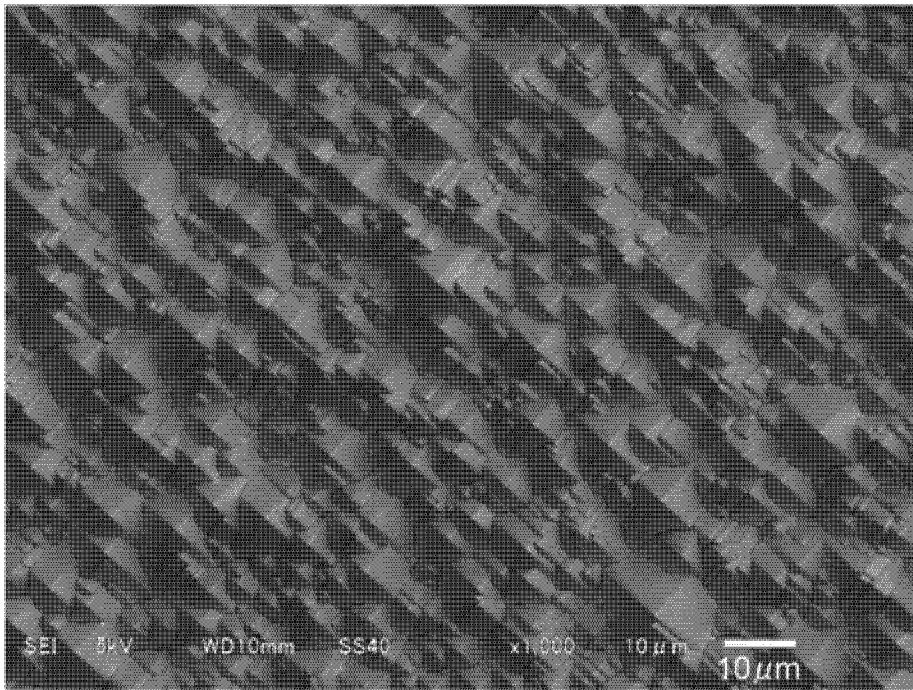


图 2

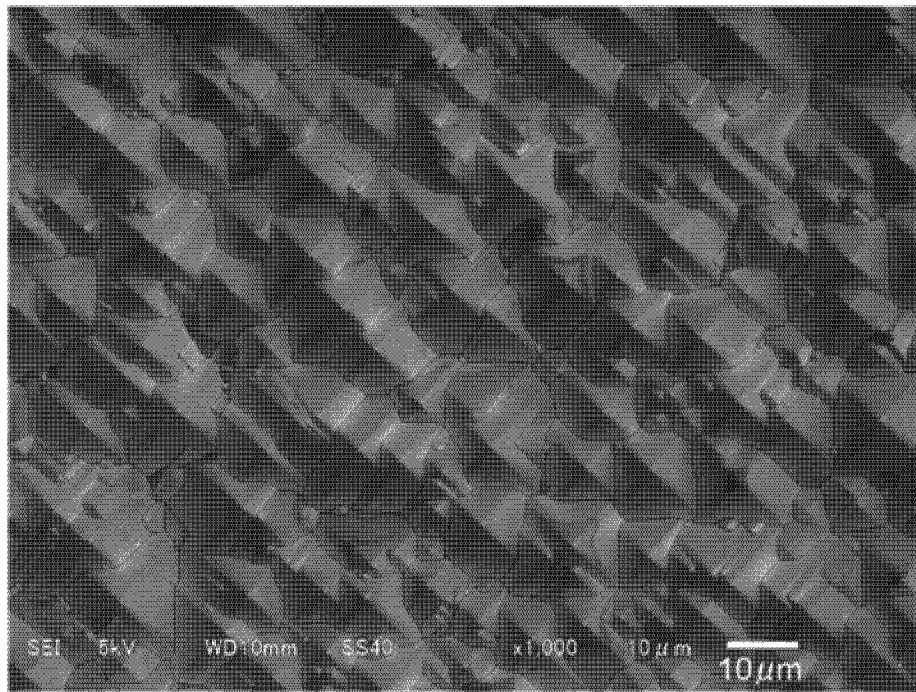


图 3

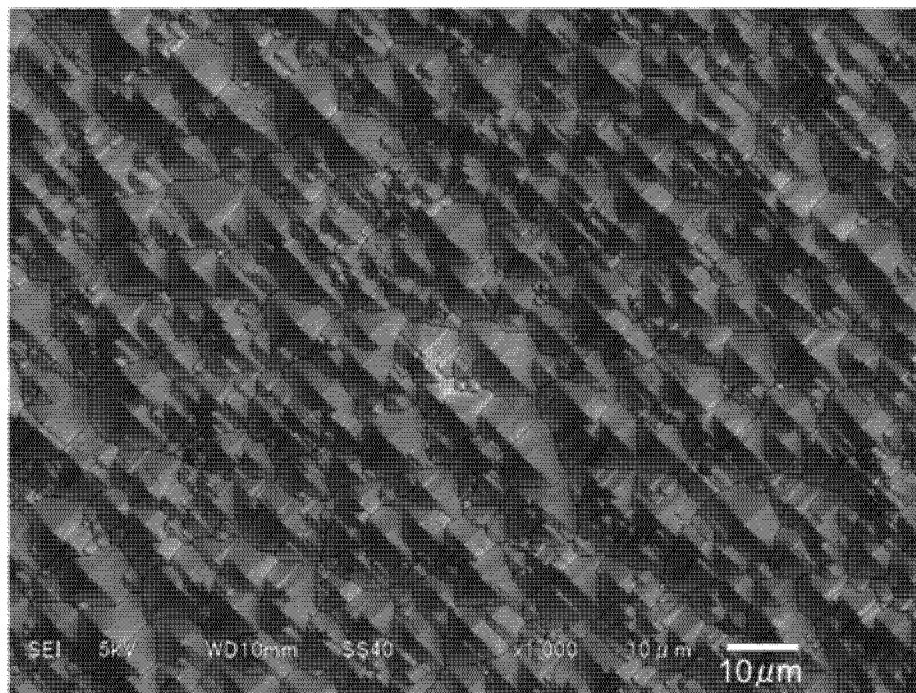


图 4

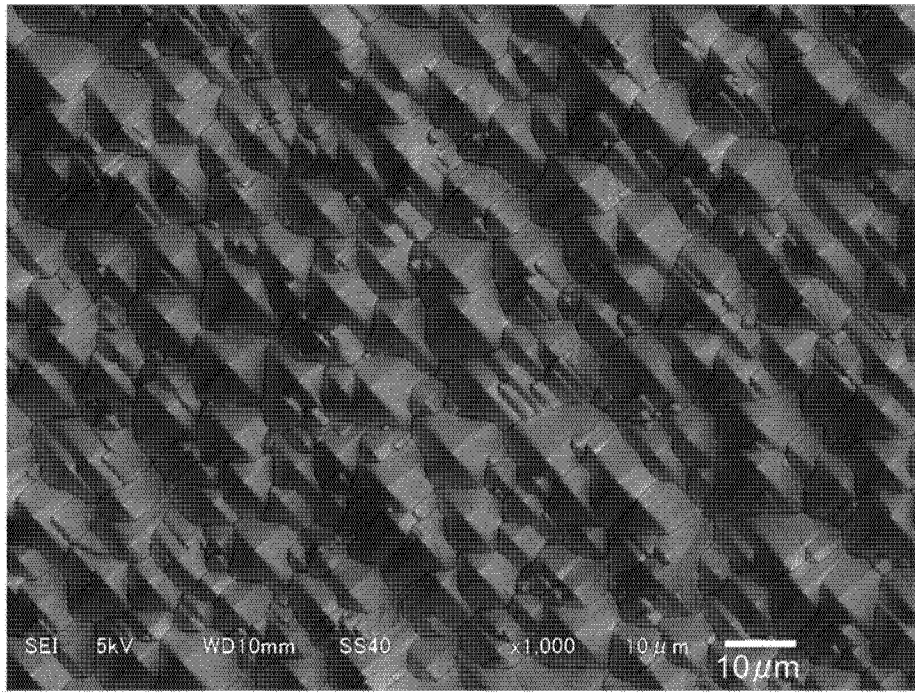


图 5

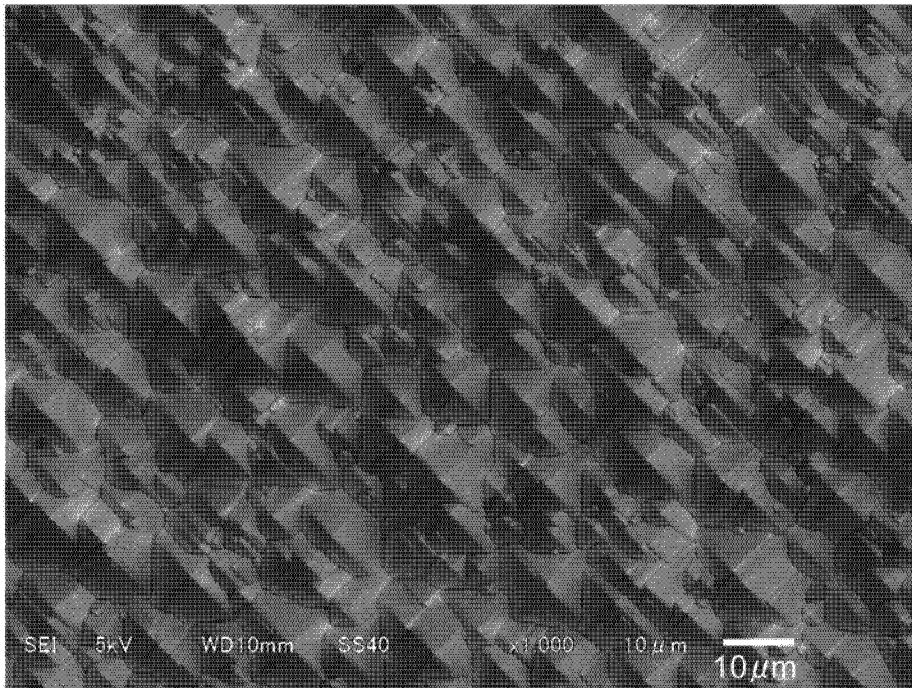


图 6

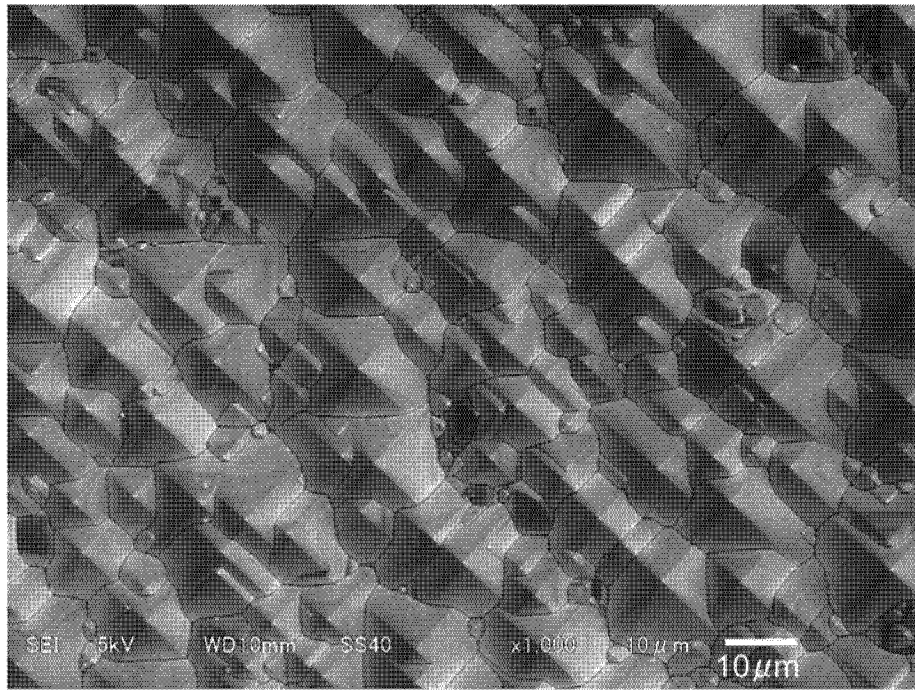


图 7

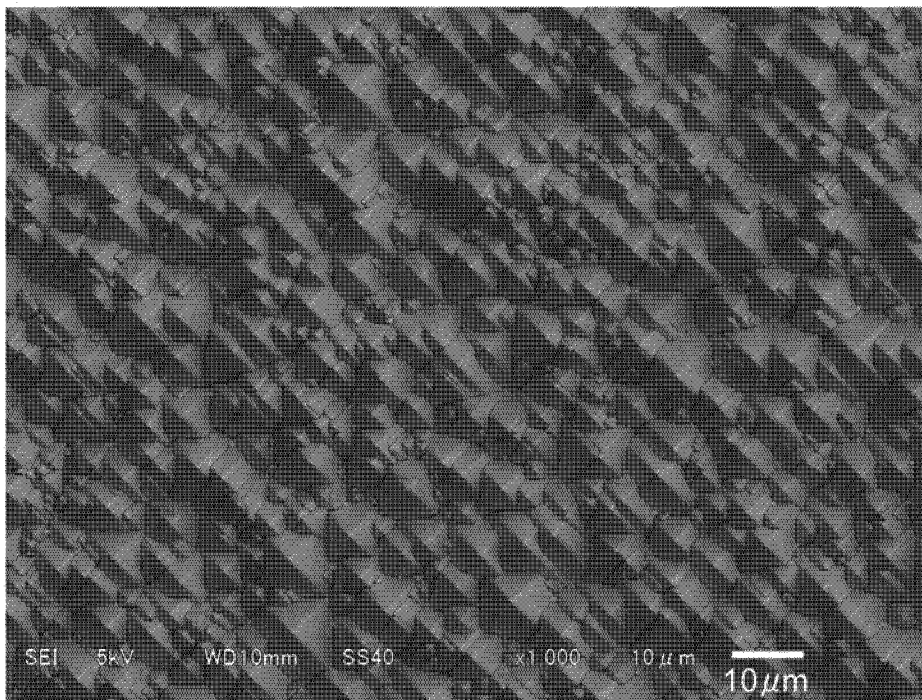


图 8

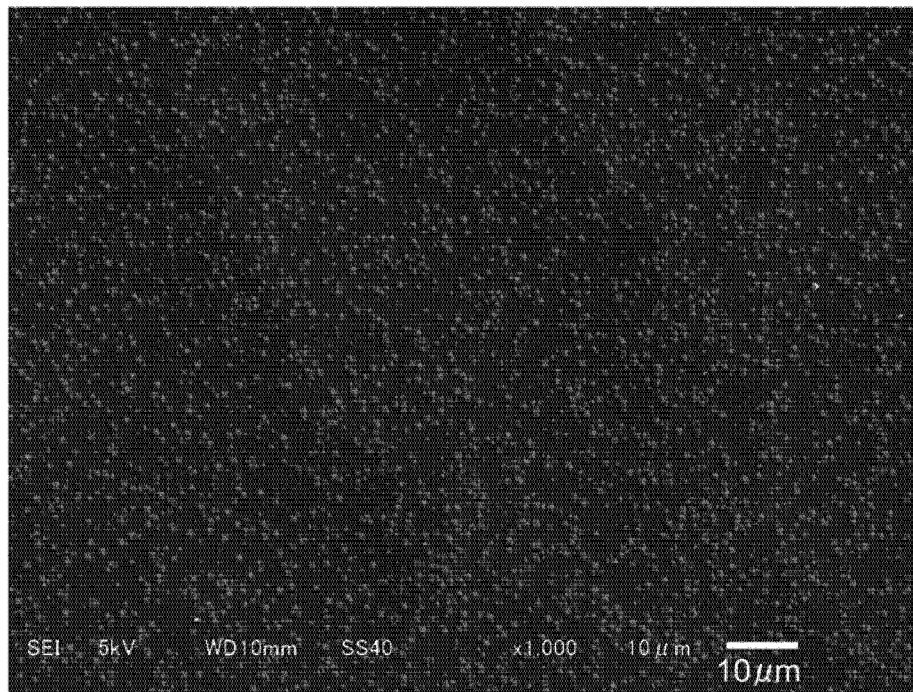


图 9

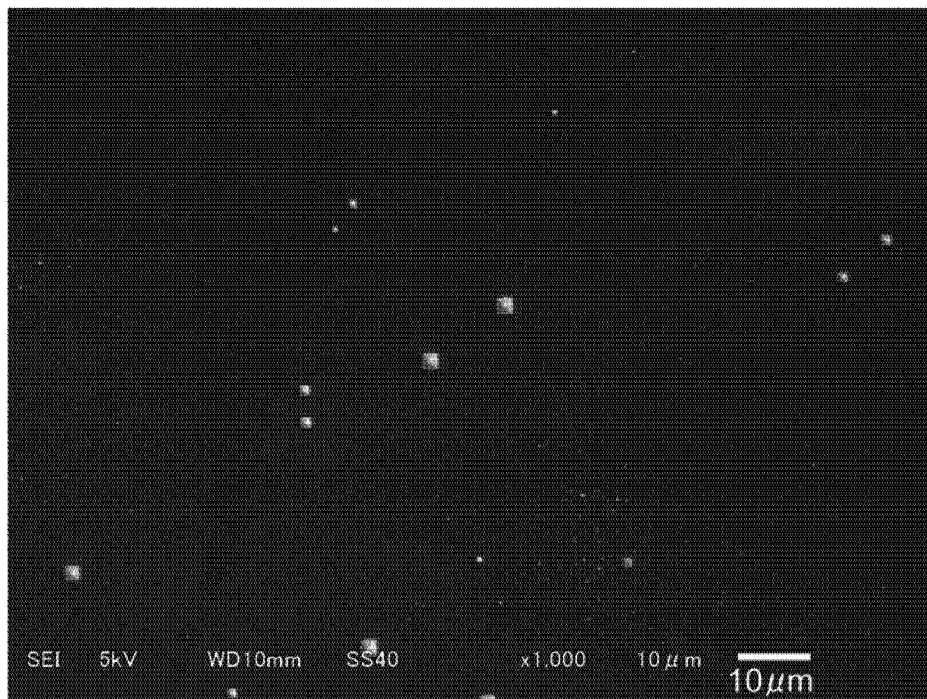


图 10

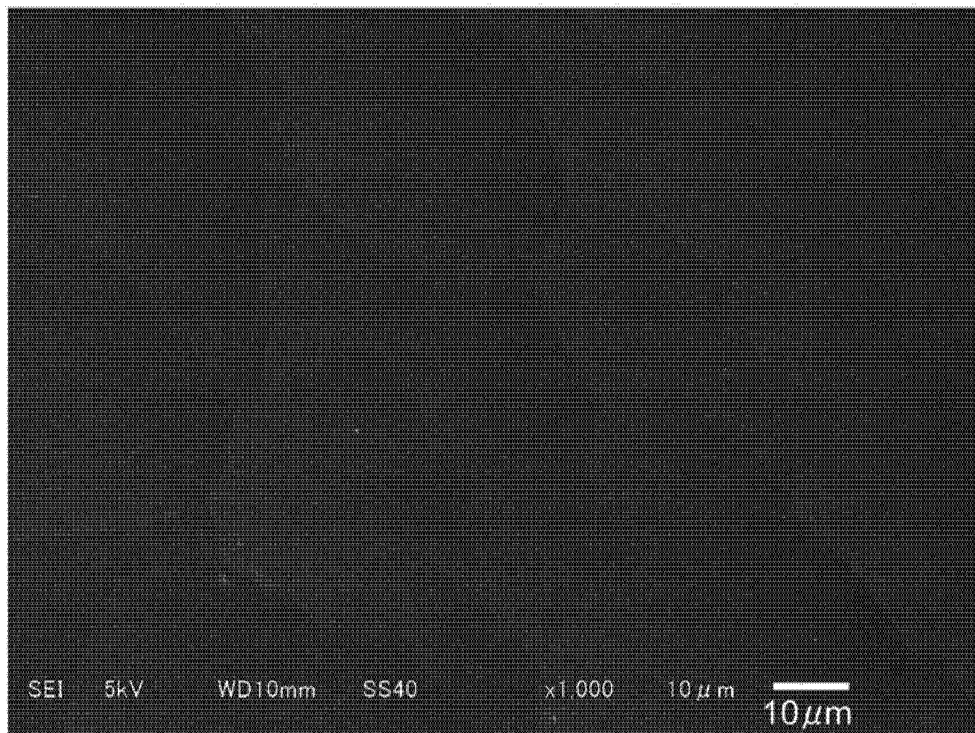


图 11

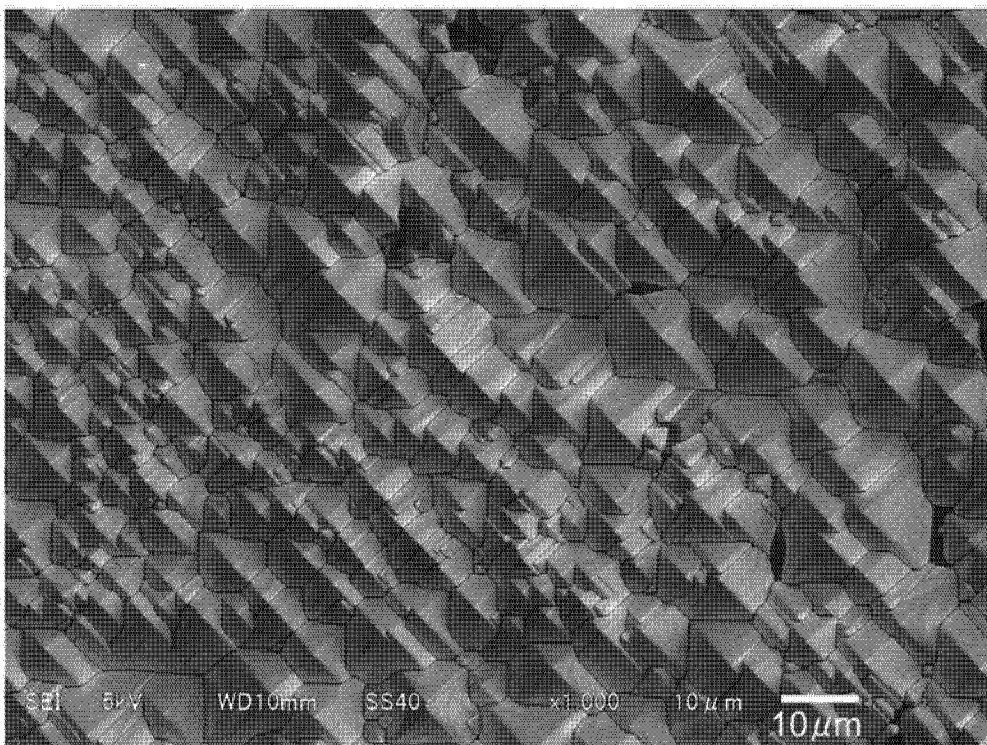


图 12