



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201135955 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：099131699

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 17 日

(51)Int. Cl. : **H01L31/18 (2006.01)**

**H01L31/042 (2006.01)**

(30)優先權：2009/09/18 澳大利亞

2009904537

(71)申請人：新南革新股份有限公司 (澳大利亞) NEWSOUTH INNOVATIONS PTY LTD (AU)  
澳大利亞

(72)發明人：巴利爾 伊安 BRAZIL, IAN (AU)；雷諾 亞利生 J LENNON, ALISON JOAN (AU)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：6 共 36 頁

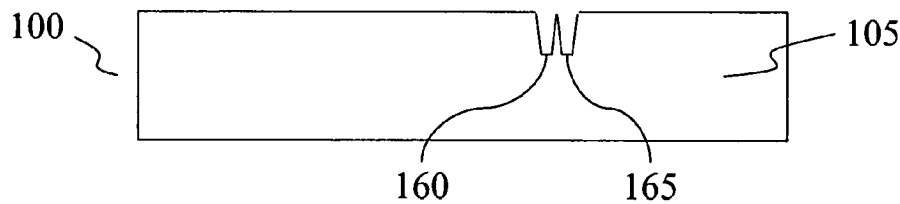
(54)名稱

用於紋理化表面的方法

METHOD FOR TEXTURING SURFACES

(57)摘要

本發明提供一種紋理化選定材料之表面之方法。該方法包括：a.施用基底蝕刻組分作為伸展於該選定材料之表面上方的一層；b.於該欲紋理化表面之一預定區上方依離散式沈積點的圖案而沈積流體蝕刻組分，使得該所沈積的流體蝕刻組分於被沈積後朝向橫向展開。該基底蝕刻組分與該所沈積的流體蝕刻組分組合而形成一種蝕刻組成物來蝕刻位在該所沈積的流體蝕刻組分被沈積且展開的該等區域中之該選定材料之表面。而這造成於該所選定材料之表面上一種經蝕刻的紋理圖案，該圖案乃該離散式沈積點圖案之二維空間調變。



- 100：聚合物薄膜、水溶性酸性聚合物薄膜
- 105：玻璃基板
- 160：蝕刻區
- 165：蝕刻區



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201135955 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：099131699

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 17 日

(51)Int. Cl. : **H01L31/18 (2006.01)**

**H01L31/042 (2006.01)**

(30)優先權：2009/09/18 澳大利亞

2009904537

(71)申請人：新南革新股份有限公司 (澳大利亞) NEWSOUTH INNOVATIONS PTY LTD (AU)  
澳大利亞

(72)發明人：巴利爾 伊安 BRAZIL, IAN (AU)；雷諾 亞利生 J LENNON, ALISON JOAN (AU)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：6 共 36 頁

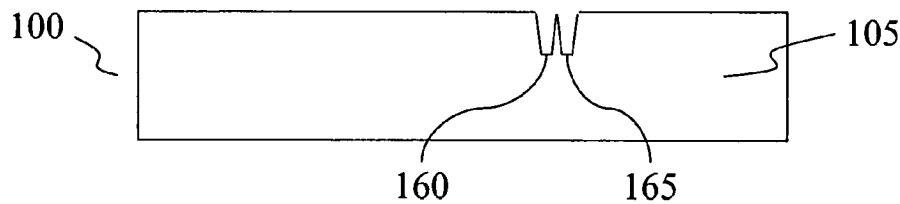
(54)名稱

用於紋理化表面的方法

METHOD FOR TEXTURING SURFACES

(57)摘要

本發明提供一種紋理化選定材料之表面之方法。該方法包括：a.施用基底蝕刻組分作為伸展於該選定材料之表面上方的一層；b.於該欲紋理化表面之一預定區上方依離散式沈積點的圖案而沈積流體蝕刻組分，使得該所沈積的流體蝕刻組分於被沈積後朝向橫向展開。該基底蝕刻組分與該所沈積的流體蝕刻組分組合而形成一種蝕刻組成物來蝕刻位在該所沈積的流體蝕刻組分被沈積且展開的該等區域中之該選定材料之表面。而這造成於該所選定材料之表面上一種經蝕刻的紋理圖案，該圖案乃該離散式沈積點圖案之二維空間調變。



100：聚合物薄膜、水  
溶性酸性聚合物薄膜  
105：玻璃基板  
160：蝕刻區  
165：蝕刻區

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

#### 著作權聲明

本專利文件的部分揭示包含受著作權保護的素材。當本專利文件的揭示出現在專利商標局的專利檔案或記錄時，著作權擁有者不反對任何人透過傳真複製專利文件或專利揭示，但保有全部著作權權利。

#### 發明領域

本發明大致上係有關裝置製造之領域，及更明確言之，係有關諸如二氧化矽及矽等材料的紋理化用以增進薄膜太陽能電池裝置的光阱。

### 【先前技術】

#### 發明背景

多種近代光伏(太陽能)電池典型地本質上為薄膜，藉此若干感光材料薄膜沈積在基板上，然後用作為太陽能電池的前表面或太陽表面。最常用的基板為各種形式的玻璃或二氧化矽，但也可使用其它基板。因薄膜太陽能電池的感光層太薄(典型地約為1-2微米)，高度較佳將光捕陷於裝置內部來獲得最大吸光。傳統上，矽晶圓太陽能電池採用紋理化矽表面來獲得光之捕陷於電池內最大化。此項紋理化作用係藉由將矽晶圓沈浸於反應性化學品浴槽內來優先於一個晶體方向蝕刻矽，如此留下已被圖案化的電池表面而達成。經圖案化表面藉由增加自表面反射的光被轉向返回至裝置表面上，而非射入周圍空氣，來減少光之反射出電

池之外。

目前並無任何用以紋理化感光材料諸如結晶矽之薄膜的常用方法。無法如同使用矽晶圓太陽能電池般達成化學蝕刻矽薄膜，原因在於矽層太薄之故。典型地，係於感光層薄膜沈積之前，藉經修飾或紋理化基板而達成光的捕陷於此等薄膜。然後，當沈積感光材料時，所形成的薄膜隨形於下方基板之已紋理化輪廓，因而允許以覆晶基板配置組態形成太陽能電池。

目前用於紋理化薄膜太陽能電池所使用的基板之方法包括但非限於鋁感應紋理化、溶膠-凝膠處理、於化學蝕刻劑浸塗、及噴砂處理。

鋁感應紋理化處理涉及於玻璃基板上沈積典型地於40奈米至230奈米範圍之鋁薄層。接著為於約610°C溫度將鍍鋁玻璃進行熱退火典型地歷時40分鐘。於退火處理期間，鋁被玻璃氧化而導致氧化鋁及矽形成於玻璃表面上其隨後係使用濕蝕刻技術去除而留下已紋理化的表面。雖然此種方法適合用於薄膜光伏製程所使用的大型基板且相當簡單，但一般認為太過昂貴而無法於商業上實施。

另一種業已發展用於紋理化薄膜結晶矽太陽能電池之方法涉及使用二氧化矽粒子被覆玻璃表面。此種加成紋理化方法係經由將玻璃基板浸塗於溶膠-凝膠浴內。包含0.1微米至2微米範圍的二氧化矽粒子之粒狀珠粒沈積在基板表面上形成已紋理化的表面。於若干情況下，溶膠-凝膠溶液也含有0.5微米至3微米範圍之粉碎石英來改良紋理化結

果。但此種浸塗法可能導致玻璃表面上不均勻的紋理化。未經紋理化區除了光阱減少外，也可能形成應力集中點。藉此方式的浸塗法也涉及隨後的帶材烤乾而可能提高終產品的成本。

藉將玻璃片材浸泡入酸浴(諸如氫氟酸)或以其它方式均勻施用蝕刻劑而進行玻璃的直接化學蝕刻屬於扣減紋理化法的一個實例。眾所周知由於需要大量蝕刻劑材料故，該方法駭人地昂貴。此外，廢棄大量已用過的蝕刻劑對環境造成危害。直接蝕刻玻璃也容易形成均勻蝕刻而缺乏表面變化用以成功的捕陷光線。

另一項用以紋理化玻璃的技術是噴砂法，但此種方法據報告於玻璃形成裂痕，可能藉分路而對太陽能電池的效能產生不良影響。

### 【發明內容】

#### 發明概要

提供一種紋理化選定材料之表面之方法，該方法包含：

- a. 施用基底蝕刻組分作為伸展於該選定材料之表面上方的一層；
- b. 於該欲紋理化表面之一預定區上方依離散式沈積點的圖案而沈積流體蝕刻組分，

藉此該所沈積的流體蝕刻組分於被沈積後朝向橫向展開，且該基底蝕刻組分與該所沈積的流體蝕刻組分組合而形成蝕刻組成物來蝕刻位在該所沈積的流體蝕刻組分被沈積且展開的該等區域中之該選定材料之表面，造成於該所

選定材料之表面上經蝕刻的紋理圖案，該圖案乃該離散式沈積點的圖案之二維空間調變。

紋理化方法之實施例可蝕刻90%或以上欲紋理化表面之預定區。離散式沈積點的圖案之空間調變可具有至少50奈米的調幅。藉由調整組成物、水含量及基底蝕刻組分該層的厚度，可改變流體蝕刻組分的展開程度。當沈積流體蝕刻組分時，於若干相鄰沈積點的展開可能造成沈積組分的重疊。

流體蝕刻組分可使用印刷法沈積。印刷法可使用沈積裝置，諸如網版印表機、應需滴落(drop-on-demand)噴墨印表機、連續式印表機，或電水力印表機，該種情況下，離散式沈積點的圖案為預定圖案。另外，印刷法可使用沈積裝置，諸如氣溶膠噴射印表機，該種情況下，離散式沈積點的圖案為任意圖案(至少就沈積點的尺寸等級而言)。蝕刻在表面上的圖案可具有主定向方向，該方向係與印刷法的印刷方向配向。

基底蝕刻組分層之厚度可由用來形成該基底蝕刻組分層的溶液黏度決定，及該基底蝕刻組分層可包含聚合物薄膜。又，基底蝕刻組分層可含有已配向的分子組分，而該等分子組分的配向可使用偏極化(poling)達成。

聚合物薄膜可使用作為液晶分子的聚合物製成，該等聚合物諸如聚丙烯酸正烷酯類、聚甲基丙烯酸正烷酯類、聚正烷基乙烯基醚類、聚正烷基乙烯基醚類或聚正烷基苯乙烯類。另外，聚合物薄膜可使用含有小分子添加劑的作

用液晶之聚合物製成，該種情況下，該等添加劑可包含聚二丙烯酸(乙二醇)酯及具有帶電荷支鏈的聚乙二醇衍生物中之一者。該聚合物薄膜也可摻混小型分子液晶進入酸性聚合物的支鏈而對結果所得之聚合物相賦與液晶特性。該等液晶可於聚合物相中，藉施加電場而被偏極化(或配向)於特定方向。如此聚合物薄膜可用於對所得紋理化表面賦與期望的方向性，且更進一步減低所得紋理化圖案之解析度或節距。

蝕刻組分沈積於其中的圖案典型地為數位圖案。流體蝕刻組分較佳為液體，但也可為氣體。

於一個實施例，施行蝕刻而形成，及所得紋理化表面係用來提供光的捕陷入裝置諸如光伏裝置內。所選材料可為多種材料中之任一者諸如矽，但於較佳實施例為玻璃(二氧化矽)。該裝置較佳為形成於藉本方法所紋理化的半導體諸如矽、或形成於基板諸如玻璃之已蝕刻表面上的半導體薄膜層之光伏裝置。

已蝕刻圖案之最大深度係不超過100奈米，而所形成的紋理圖案可具有經由將該紋理化表面浸沒於溶液而形成的圓化特徵結構，該溶液係各向同性地蝕刻該物質。當該物質為玻璃時，各向同性蝕刻劑可具有包含HF或HF與 $\text{NH}_4\text{F}$ 之混合物之溶液，而於較佳實施例可為包含10%7：1緩衝氧化物蝕刻劑之溶液。

圖式簡單說明

現在將參考附圖舉例該明本發明之實施例，附圖中：

第1A圖為示意圖以剖面圖顯示被覆以表面酸性聚合物層之玻璃基板；

第1B圖為示意圖顯示兩滴含有蝕刻組分的溶液沈積在酸性聚合物層上，兩滴配送成彼此緊鄰；

第1C圖為示意圖顯示在玻璃基板表面上重疊蝕刻區的形成；

第1D圖為示意圖顯示蝕刻殘餘物及酸性聚合物層已經移除後的玻璃基板；

第2圖顯示酸性聚合物亦即聚丙烯酸之實例結構式；

第3圖為使用較佳配置所形成的紋理化區之原子力顯微鏡(AFM)輪廓圖；

第4圖為貫穿第3圖的AFM輪廓圖之剖面圖，而該剖面圖係以垂直於所蝕刻的溝槽的角度記錄；

第5圖為大面積氣溶膠噴霧單元之示意圖，該單元可用來噴霧含氟化物溶液而達成較高的紋理化產出量；及

第6圖為第5圖大面積氣溶膠噴霧單元之示意圖，該單元具有配向設置的線性噴霧單元，而於噴霧含氟化物溶液前，在欲紋理化表面上形成聚合物層。

## 【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

典型地薄膜太陽能電池係形成在諸如玻璃等基板上來對機械性質脆弱的薄膜材料提供機械支撐。因薄膜裝置的活性層通常太薄而無法直接紋理化，故常在薄膜裝置形成於基板上之前先將基板紋理化。現在將說明對表面包括基



板諸如玻璃表面，施用紋理化之改良方法，典型地係用來提升薄膜太陽能電池裝置的光阱。此等方法係使用流體沈積裝置來將流體圖案遞送至基板表面，於該基板表面可反應而造成表面區域的蝕刻，如此在基板上形成已紋理化表面。於太陽能電池基板的情況下，所得紋理化表面較佳具有週期性結構，此處該紋理圖案的週期幅度係類似於隨後沈積在紋理化基板上的感光材料薄膜厚度。紋理化表面的週期性結構較佳係藉負責基板表面蝕刻的分子類別之濃度的精細解析度空間分布而達成。

流體沈積裝置允許少量欲沈積在基板上的功能性流體呈圖案形式遞送。裝置可為應需滴落裝置諸如噴墨印表機或電水力印表機。另外，也可使用連續流裝置，諸如連續式噴墨或氣溶膠噴射印表機。用於採用噴墨印表機之應用，功能流體係調配成一種減體，沈積裝置對沈積液體的性質(例如表面張力及黏度)加諸特殊要求。另外，功能流體可藉諸如氣溶膠噴射印表機等裝置而沈積為氣溶膠。於額外變化例，功能流體也可呈氣體遞送至基板，但於此等情況下，更難以控制流體遞送至基板表面上的精準及離散位置所在。可使用二組分式蝕刻劑，其中第一組分係呈凝膠或更黏稠的流體施用於表面上，及第二組分係呈圖案施用於施用第二組分的位置形成反應點。另外，可施用液體組分或凝膠組分的圖案，第二蝕刻組分的氣態氣氛係用來活化施用圖案該區的蝕刻。

現行流體沈積裝置諸如前述裝置精準沈積少量流體體

積的能力有限，因此典型地無法達成具有小於約20微米尺寸的特徵結構之蝕刻。業已發現具有較小尺寸的紋理化可藉由沈積重疊流體流或小滴至功能聚合物層上而達成。使用此種方法，可達成具有約為10微米週期性的紋理化圖案。經由將功能流體小滴或液流重疊在反應性表面上，可在該表面上獲得不等區域濃度之負責蝕刻的分子類別的離散式圖案，如此造成經蝕刻的圖案形成，而該圖案可具有特徵結構尺寸顯著小於所沈積的小滴或流體流的尺寸。此外，小滴或液流沈積在表面上的順序可用來在所蝕刻的(紋理化的)表面形成特殊週期性特徵結構。

所述紋理化基板之方法並非僅限於薄膜太陽能電池的製造。而該方法可應用於需要紋理化表面的其它用途。此外，雖然較佳實施例敘述二氧化矽(亦即玻璃)基板的紋理化，但顯然該方法也可用來紋理化其它介電基板，包括但非限於各型摻雜玻璃、氮化矽、碳化矽、透明傳導性氧化物、有機樹脂及其它聚合物包括圖案遮罩材料。此外，藉由改變較佳配置所使用的沈積溶液，該方法也可應用於紋理化半導體材料，諸如矽、鍺、砷化鎵、磷化銦，或合金類諸如矽-鍺或砷化鋁鎵、硒化銦、硒化鎵、碲化鎘或碲化鎵(CIGS)，及確實可用於紋理化金屬，諸如鋁、銅、銀、金、錫及鉛或合金。

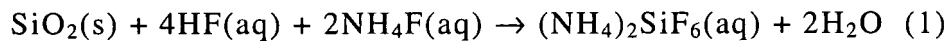
但須注意用於光阱應用，不期望顯著平坦區，因此至少90%表面須經蝕刻至某種程度。如果蝕刻劑覆蓋欲紋理化的全部面積，則沈積在該區上的蝕刻劑局部濃度須有顯

著變化，來於欲紋理化該區的不同位置所在達成可變的蝕刻深度。

將說明較佳配置，其中玻璃(二氧化矽)基板係經紋理化，用於採用結晶矽(於玻璃上)之感光層之薄膜太陽能電池的光阱目的。此等太陽能電池典型地涉及於玻璃基板上沈積1.2微米至1.5微米厚度的矽層。較佳用於基板的玻璃為硼矽玻璃且約3.3毫米厚。在單側上使用本揭示所述紋理化方法而紋理化，及然後矽沈積在玻璃基板的紋理化表面上至1.2微米至1.5微米，及更理想地1.4微米厚度。較佳使用電漿增進化學氣相沈積(PECVD)沈積，但也可使用其它沈積技術，諸如濺鍍或蒸鍍技術。然後所沈積的非晶矽係在烤爐內結晶化，此處(載有矽的玻璃基板的)片材係加熱至約600°C溫度。然後使用帶式爐或轉爐，藉快速加熱退火進行退火來減少在較高溫度所耗時間。若有所需，各片材然後藉雷射刻劃而切成具有期望大小的離散式電池。然後背面較佳係被覆以白色絕緣樹脂，該樹脂係作為反光器，及自背面分離金屬接點，但於需要接點位置除外。然後，藉由通過樹脂層上的開口沈積金屬而形成金屬接點至薄膜太陽能電池的兩極。最後，電池囊封成為模組及積層。

二氧化矽的已知濕蝕刻法，涉及將二氧化矽表面暴露於含氫氟酸(HF)之溶液，而蝕刻速率係取決蝕刻溶液的組成、氧化物類別及溫度。舉例言之，(濃)49%氫氟酸溶液於室溫將以2300奈米/分鐘之速率蝕刻熱二氧化矽層。二氧化矽的蝕刻也可使用經緩衝的氧化物蝕刻溶液達成。此等溶

液乃氟化銨與氟化氫之混合物，而銨離子係將蝕刻溶液維持於恆定pH，如此隨著蝕刻的進行，獲得恆定蝕刻速率。業已對不同的氟化銨與氟化氫之比報告不同的蝕刻速率。例如，5：1經緩衝之氧化物蝕刻劑(此乃5份40%氟化銨與1份49%氟化氫之混合物)具有約100奈米/分鐘之蝕刻速率。於經緩衝之氧化物蝕刻劑發生的總二氧化矽蝕刻反應為：



先前技術的二氧化矽蝕刻配方存在有多項變化。

此處所述用於較佳配置對二氧化矽進行圖案化蝕刻之方法係仰賴分開提供氟陰離子及酸，將兩種主要前驅組分共同置於期望的蝕刻位置。較佳，該組分係呈酸性質子提供於水溶性酸性聚合物薄膜，該薄膜係提供於欲蝕刻的玻璃基板表面上呈表層。於另一種配置，表層可包含聚合物以外的材料(例如藉諸如蒸鍍、濺鍍或化學氣相沈積或物理氣相沈積等方法沈積的無機材料)。

氟陰離子較佳係配方於水溶液，然後藉流體沈積裝置依照圖案而沈積。於沈積流體接觸聚合物薄膜的位置所在，聚合物係局部溶解，氟陰離子自該聚合物提取出酸性質子而形成氟化氫。然後在沈積位置溶解於溶液的所形成的氟化氫蝕刻暴露出的二氧化矽。如此表示含HF的腐蝕性蝕刻溶液係非直接處置。雖然含氟溶液被歸類為有毒，但仍比處理HF溶液更安全。此外，較佳配置方法只使用小量氟陰離子，該氟陰離子係調配成具有合理稀釋濃度之溶液。此外，利用含氟化物溶液的較佳配置所使用的沈積方法可

減少操作員接觸溶液。一旦溶液載荷入例如噴墨印表機的流體貯槽，則該溶液不再需要進一步處置。

含HF之蝕刻流體直接沈積係難以達成，原因在於一般極少有列印頭或更常見為噴射裝置能夠耐受該流體的腐蝕性本質。氫氟酸將攻擊與腐蝕大部分基於陶瓷、不鏽鋼及矽的列印頭。無法使用基於矽的列印頭，原因在於其典型地含有被氟化氫所蝕刻的二氧化矽組分。蝕刻產物除了造成列印頭的長時間腐蝕外，也迅速引發間歇的噴嘴堵塞，因而導致難以可靠地噴射溶液。此外，沒有操作員會認為透過噴墨來沈積含HF的溶液或其它流體沈積法為安全，原因在於當流體洩漏時，操作員有接觸含HF的溶液之風險。此點對此處提示之方法不成問題，原因在於含氟陰離子溶液不具腐蝕性。如此也表示該溶液可使用矽及陶瓷列印頭噴射。

現在將參考第1A圖至第1D圖說明用於玻璃基板之紋理化的較佳配置。水溶性酸性聚合物薄膜110係旋塗在厚約3.3毫米的玻璃基板105表面上，如第1A圖所示。較佳係以7000 rpm的離心速度自25%(w/v)聚丙烯酸(PAA)於水溶液旋塗薄膜歷經30秒時間。聚丙烯酸PAA之分子量較佳係於20,000至200,000克/莫耳( $\text{g mol}^{-1}$ )之範圍，及更佳約為90,000克/莫耳。聚丙烯酸乃丙烯酸之均聚物。丙烯酸單體單元為如第2圖的化學結構式所示酸性質子來源。聚丙烯酸PAA的pKa約為4.3。

已經旋塗的聚合物薄膜係經風乾歷經約3小時時間，獲

得厚約2.5微米的薄膜。用來形成酸性聚合物薄膜之溶液的固體含量可自約5%變化至35%而未顯著影響聚合物薄膜品質，但較佳固體含量為20%至30%。使用較低固體含量及/或較快速離心速度，結果獲得較薄的薄膜。帶有聚合物薄膜110的玻璃基板105較佳係於氮下儲存直至需用時，來減少聚合物薄膜的不均勻濕化。

於另一種配置，也可使用含有酸性基的其它水溶性聚合物或樹脂(例如酸性聚噻吩或聚苯胺衍生物、聚苯乙烯磺酸酯、聚酯或酚系樹脂)。也可使用聚合物混合物或摻合物來形成酸性薄膜。舉例言之，聚丙烯酸PAA可摻混其它水溶性聚合物，諸如聚乙烯醇(PVA)，依所需蝕刻程度決定，呈自1:1至1:4之範圍的PAA:PVA比。聚丙烯酸也可摻混較非親水性聚合物諸如聚甲基丙烯酸獲得具有較佳臨界面張力之乾膜。當需要較小的蝕刻特徵結構時，以此項變化為較佳，原因在於所沈積的小滴較少展開於具有較高斥水性表面上。酸性聚合物(例如聚丙烯酸PAA)之共聚物也可用來製成聚合物薄膜。使用共聚物或聚合物摻合物來製成薄膜乃可控制所形成的薄膜酸度之一種方式。此外，聚合物薄膜可含有添加劑，該等添加劑可直接提供額外酸性基，或間接增強薄膜的酸度。此等添加劑可溶解於或分散於(例如奈米粒子)用來製成酸性聚合物層的溶液內。此等添加劑也可用來修改聚合物薄膜之表面性質。

聚合物薄膜也可含有界面活性劑。較佳使用濃度小於1.0%的此等界面活性劑(例如得自3M公司的諾維克(Novec)

4200)。此等界面活性劑藉由允許所沈積的溶液可均勻濕潤欲蝕刻表面而改良所得蝕刻的均勻度。所添加的界面活性劑也可活性地減低聚合物薄膜的臨界表面張力，如此允許獲得更小型蝕刻特徵結構。也可添加其它含氟聚合物添加劑諸如FC-4432(也得自3M)特別係用來減低聚合物表面終產物的臨界表面張力。但比較小型界面活性劑製劑諸如諾維克4200，較長鏈含氟聚合物為較非有效的濕潤劑。也可使用與氟陰離子化學可相容性的其它界面活性劑或表面張力改性劑。

於較佳配置的額外變化例中，聚合物薄膜可使用聚合物製成，該等聚合物可作為液晶分子(例如聚正烷基丙烯酸酯類及甲基丙烯酸酯類、聚正烷基乙基醚類及酯類、及聚正烷基苯乙烯類)，或含有可作為液晶的小分子添加劑[例如聚二丙烯酸酯(乙二醇)酯及具有帶電荷支鏈之其它聚乙二醇衍生物]。另外，小分子液晶可摻混入支鏈來對所得聚合物相提供液晶特性。液晶可藉施加電場而於聚合物相於規定方向偏極化(或配向)。如此所形成的薄膜可用來對所得紋理化圖案提供期望的方向性，以及進一步減低所得紋理化圖案的解析度或節距。

玻璃基板105表面的圖案化蝕刻係藉依據預定圖案而於該表面上沈積含氟陰離子來源之流體而達成。於較佳配置，流體係作為含氟陰離子溶液，藉應需滴落噴墨印表機而沈積。第1B圖所示噴墨裝置120含有一個或多個列印頭125，其可自噴嘴陣列噴射溶液130小滴。個別噴嘴的發射

可處在熱控制或壓電控制之下。欲噴射的溶液可儲存在列印頭上或附近，或儲存在較為遠離列印頭的貯槽內。於該較佳配置，噴墨裝置120的列印頭於掃描中視需要跨聚合物表面沈積溶液。玻璃基板105係位在一平台上，該平台係於垂直掃描軸的一軸線上相對於該列印頭移動。但於其它配置，當列印頭於二方向掃描時，平台可維持固定；或當基板(亦即玻璃基板105)係於二方向移動時，列印頭可維持固定。較好平台及因而玻璃基板105可在進行列印時加熱。

於較佳配置，經壓電控制的矽列印頭係由富士軟片(FUJIFILM)迪馬堤(Dimatix)製造，用來沈積含氟陰離子溶液。列印頭係結合於卡匣，具有16個噴嘴線性隔開254微米距離而液滴大小為1皮升(picoliter)。也可使用可沈積其它小滴體積的列印頭，但以較小的液滴體積為佳，原因在於其可獲得具有較少蝕刻且具較精細解析度的紋理化圖案。個別噴嘴的發射係在軟體控制之下，如此允許依據預定圖案獲得經程式規劃的小滴沈積。使用標準影像格式諸如點陣圖檔，可提供圖案。

依據沈積圖案的小滴位置之緊密程度而定，可能需要沈積多層蝕刻圖案。須瞭解列印多層含氟陰離子溶液的需求係來自於蝕刻化學計算學。對二氧化矽晶體層中的每個經蝕刻的矽原子要求6氟陰離子。較佳配置所使用的噴墨裝置之軟體允許多層選定圖案列印在選定位置。該等層係逐一列印，而在連續二層間只有極短的延遲。選擇性地，延遲可插置在連續二層的列印間。於又另一配置，替代列印



多層圖案，多數沈積溶液小滴可沈積在列印頭前方各個位置所在，及/或平台可移動至下一個沈積位置。

於較佳配置，當黏度係為10 cP至14 cP間及表面張力介於28至32毫牛頓/米(mN/m)間時，所使用的噴墨裝置可最佳地噴射溶液。但使用該裝置也可噴射具有低抵2 cP黏度之溶液。此項目的係藉妥善調整施加至壓電噴嘴的波形而達成。改變表面張力較難因應，但也可能。若溶液的表面張力過高(例如對去離子水約為70 mN/m)，難以打底引發列印頭(亦即最初並無任何溶液可自噴嘴射出)。另一方面，若溶液的表面張力過低，則含有噴嘴孔口的表面(噴嘴孔板)典型地將被噴射液所溢流，如此造成小液滴在聚合物表面上的不規則排列。於較佳配置使用的噴墨裝置之噴嘴孔板具有聚合物不會濡濕表面，但低表面張力流體的噴射仍然於該表面上導致顯著濕潤區，如此導致不規則發射。

較好於沈積溶液的氟陰離子係提供為氟化銨水溶液，而氟化銨濃度係在10%至15%(w/v)之範圍，及更佳約為11%(w/v)。也可使用其它氟陰離子來源(例如氟化鈉、氟化鉀、氟化四烷基銨化合物)，但須審慎考慮蝕刻終產物之溶解度。舉例言之，氟矽酸鈉之溶解度(於20°C約為40毫克/升)係遠低於氟矽酸銨之溶解度。如此較佳係噴射較為稀釋的氟陰離子溶液來確保蝕刻產物不會沈澱至欲蝕刻表面上，及防止表面的進一步蝕刻。較為稀釋氟陰離子溶液的沈積可能需要噴射更大量沈積溶液(換言之，將列印更多層圖案)。

於其它配置，當需要的蝕刻深度極淺時，蝕刻阻擋沈澱物的形成可用來控制蝕刻程度。因此例如，氟化鈉可使用高平台溫度噴射來快速自沈積溶液中氟化水。於形成相當小量的氟矽酸根陰離子後，氟矽酸鈉沈澱物將形成於表面上而防止進一步蝕刻。較低的氟陰離子濃度也可用來形成較佳的紋理化圖案。較淺的紋理化圖案可能優異，原因在於其對形成於紋理化表面上的結晶性矽薄膜造成較少應力。

於較佳配置，具有400克/莫耳分子量之20%(v/v)聚乙二醇(PEG 400)也添加至噴射溶液來將黏度提高至約4 cP，如此改良噴射效能。於另一種配置，PEG 400可自沈積溶液中刪除，或以較低濃度含括於溶液。但要求較低的脈衝電壓、較慢的脈衝升高時間、及較低的噴射頻率來可靠地噴射較低黏度溶液。於其它配置，PEG 400可由提高溶液黏度的其它化合物(例如甘油、鹼性水溶性聚合化合物諸如聚乙烯基吡咯啶酮，或其它二醇類)替代。

沈積溶液之pH可藉添加氫氧化銨而提高至8至10，及更佳提高至8。以高pH為佳以免沈積溶液中有高濃度反應性蝕刻劑類別，亦即HF及 $\text{HF}_2^-$ 。於氟化銨溶液，於大於7之pH值，兩種蝕刻劑類別之濃度有效為零，結果並未導致二氧化矽的蝕刻，如此保護列印頭中的任何二氧化矽組分。若溶液太鹼(例如pH大於11)，則可能發生列印頭的若干蝕刻。

所得較佳配置之沈積溶液的表面張力於28°C約為46 mN/m。雖然此數值超過所使用的富士軟片-迪馬堤列印頭之最適表面張力範圍，但噴射波形可經調整來因應增高的

表面張力。當溶液接觸聚丙烯酸PAA表面時，該聚丙烯酸表面具有約44 mN/m的臨界表面張力，增高的表面張力優異地導致溶液的較少展開。沈積溶液之表面張力減低導致所沈積的小液滴之更大展開，如此導致更大型經蝕刻的特徵結構。

最後，沈積溶液溫度較佳係維持於約28°C。也可使用較低溫度，但典型地溶液的表面張力將於較低溫升高，如此使其更難以噴射溶液。

具有中高表面張力的溶液噴射至含界面活性劑諸如諾維克4200(得自3M)之聚合物表面上乃達成小型俐落蝕刻的特徵結構之有用策略。此種策略為可能，原因在於可調整由富士軟片-迪馬堤列印頭所使用的發射波形。

於另一種配置，氟化界面活性劑諸如諾維克4200(得自3M)可添加至沈積溶液。此等界面活性劑可有效減低表面張力至富士軟片-迪馬堤列印頭的最適範圍的數值(參考第3圖)。對諾維克4200，0.3%至0.5%(v/v)間之濃度將沈積溶液之表面張力減至38-32 mN/m範圍之表面張力，如此允許其可靠地噴射。也可使用與含氟陰離子溶液可相容性的其它界面活性劑。

此外，也可使用可改變表面張力的其它添加劑。舉例言之，添加二醇類諸如丙二醇也可方便地減低表面張力至富士軟片-迪馬堤列印頭的最適範圍。於其它配置，使用其它列印頭，可能需要改變表面張力及黏度來滿足列印頭的操作需求。

於較佳配置，平台及如此玻璃基板105係於沈積溶液的噴射期間加熱。平台的加熱，結果導致部分沈積溶液之溶劑於噴射期間被氣化去除，造成較小的濕潤區及因而較小型蝕刻開口。較佳用於紋理化圖案的蝕刻，平台溫度係維持於55°C。平台的過度加熱可能導致溶劑的過度氣化，因而導致在欲蝕刻表面的水性環境減少。如此可能造成蝕刻的減少，及也可能導致蝕刻產物氟矽酸銨的沈澱，其可能造成跨欲紋理化區的蝕刻不均。如前文說明，蝕刻產物的沈澱可用作為防止過度蝕刻與形成表淺蝕刻圖案的手段。

現在返回參考第1C圖，所沈積的小滴130溶解該聚合物，於該處接觸表層110而形成已溶解的聚合物之一區150。沈積溶液的氟陰離子係與已溶解的聚合物反應而形成氟化氫，其可蝕刻玻璃基板105的下表面而於玻璃基板105形成蝕刻區160及165。此等蝕刻區160及165之形狀及深度係取決於沈積溶液的氟陰離子濃度、聚合物層110之性質及厚度、用於玻璃基板105的玻璃類別、平台溫度、相鄰小滴130的相對排列及列印速度。前述全部因素皆可改變來於玻璃基板105區上方形成不同的紋理化圖案。

較佳於沈積圖案的光柵掃描中，隨後所沈積的小滴130重疊而導致於全表面形成不等濃度的氟化氫。更明確言之，當使用基於光柵的流體沈積裝置120諸如用於較佳配置的富士軟片-迪馬堤印表機而沈積液滴時，小滴傾向於沈積後合併而在玻璃基板105表面上形成高度紋理化的狹窄溝槽，如第3圖所示。若表面係垂直所形成的溝槽而掃描時(參

考第4圖)，第3圖所示圖案之原子力顯微鏡(AFM)輪廓形成週期性蝕刻圖案結果。藉由變更沈積圖案的液滴間隔，可改變此等規則形成溝槽間間距。第3圖所示紋理化圖案可於二軸線使用10微米的液滴間隔形成。換言之，用來形成第3圖所示紋理的沈積圖案為每毫米具有100像素的像素解析度之像素格網。較小的液滴間隔，導致又更精細的圖案，但紋理化特徵結構的蝕刻深度典型地為較大，原因在於蝕刻較大量氟化氫。另外，可藉由提高平台溫度及/或使用化學手段(例如減低氟陰離子濃度，或使用氟化鈉作為氟陰離子源)加以控制蝕刻程度。

當紋理化係用於光阱目的時，要緊地須減少平坦區的出現。第3圖及第4圖驗證使用本技術形成的紋理化圖案極少有平坦區。即使對此等圖案，已經探勘光柵沈積順序來達成淺層溝槽結構，但表面上仍然有某些紋理係在溝槽底部。理想上，比較淺層紋理，具有較陡峭坡度的紋理將提高此種紋理的光阱能力。

當流體沈積程序完成時，玻璃基板105係自流體沈積裝置120之平台移開，及浸沒於流動中的去離子水歷經5至10分鐘時間。此項最終清洗步驟去除捕陷在已蝕刻區150的蝕刻產物及水溶性聚合物薄膜二者而形成有開口160的最終已蝕刻基板100，如第1D圖所示。不似現行濕蝕刻法，於此清洗步驟期間氟化廢液量為極小，唯有已經藉噴墨印表機所沈積的氟化物。如此表示廢液極為稀釋而不具極大危害。

用於某些應用，可能期望形成具有較為圓化的特徵結

構之紋理化圖案。舉例言之，銳利緣可能於沈積在紋理化表面頂上的薄膜造成較高應力。銳利緣的圓化可單純藉由將已紋理化表面浸沒在溶液內而達成，該溶液係各向同性地蝕刻玻璃(例如包含HF或HF與氟化銨之混合物的溶液)。較佳使用包含10% 7：1經緩衝的氧化物蝕刻劑之溶液，原因在於其蝕刻玻璃極為緩慢，而方便藉浸沒時間長短來控制圓化(平滑化)程度。

於另一配置，藉由使用大面積氣溶膠噴霧單元來沈積含氟陰離子溶液之細霧或氣溶膠至聚合物層110上，可達成較高紋理化產出量。較佳氣溶膠噴霧單元係排列作為大致上線性單元，具有與欲紋理化的玻璃板之片材約略等寬，如第5圖所示，該單元係延伸橫玻璃板。經以聚合物層110被覆的玻璃基板105係通過懸吊在結構510上的架空線性氣溶膠單元520下方。帶有聚合物層110的玻璃基板105係位在帶材505上，該帶材505係相對於固定式線性氣溶膠單元520移動。較佳帶材505係經加熱至30°C至60°C範圍之溫度及更佳係於40°C至50°C之範圍。

藉此方式，玻璃基板105係在含線性氣溶膠單元520的固定式結構510下方移動時，線性氣溶膠單元520可遞送氣溶膠化氟化物溶液細霧至玻璃基板105的聚合物層110。線性氣溶膠單元520較佳包含線性氣溶膠噴嘴陣列，但也可使用其它配置，其中也可使用二維氣溶膠噴嘴陣列。固定式架空結構510係連結至帶材500側邊上的單元，該單元係罩住欲氣霧化的液體貯槽。於第5圖所示配置，包含組件500、

510及520之氣溶膠外殼單元係結構上連結至用以移動玻璃基板105的包含帶材驅動器505之單元。

當來自氣溶膠氣霧的小粒子接觸聚合物層110的聚合物時發生反應，主要係如對較佳配置說明。反應速率及因而蝕刻程度係取決於氣霧化粒子剩餘的水量。粒子乾燥過度導致極慢的蝕刻速率。較佳氣溶膠氣霧係使用超音波霧化器產生。其它霧化器或噴霧器(例如氣動霧化器、噴墨霧化器)也可使用，但限制條件為其不會過度減低粒子的水含量。為了減少氣溶膠粒子喪失至周圍環境，線性氣溶膠單元之輸出噴嘴係設置距表面1厘米至5厘米距離，及更佳距表面約2厘米。

於第5圖所示配置，藉由變更帶材速度及溫度、被氣霧化的溶液中之氟陰離子濃度、氣溶膠濕度(有效控制個別粒子大小)，及聚合物層之厚度及性質，可改變紋理化圖案之性質。於玻璃基板105通過線性氣溶膠單元520下方後，其繼續順著帶材505運輸直至反應完成，然後於清洗單元內移動，此處去離子水自上方噴灑而洗掉聚合物層110及蝕刻殘餘物。反應完成所需時間典型地為極短(較佳為30秒至60秒)，但係取決於控制蝕刻速率等前文列舉的因素。

前述玻璃紋理化方法可藉由單純維持最低流體高度於用來形成氣霧的液體貯槽，而連續地加工處理玻璃基板105。由於大部分規定來自清洗站的廢液中的氟陰離子濃度可控制於極低(低於5 ppm)，故無需處理來自該製程的放流水。因此，清洗單元可連續操作而廢液放流又係連續排放

來因應容納新的廢水。

於第5圖所示方法的額外變化例，聚合物層110也可藉設置排齊於線性氣溶膠單元520的額外線性噴霧單元製成。此項變化係以示意剖面圖顯示於第6圖。額外線性噴霧單元610係位在距線性氣溶膠單元520上游的帶材505上方，其配送已氣霧化的氟化物溶液。各玻璃基板105首先通過第一線性噴霧單元610下方，於該處理聚合物溶液噴霧係配送至玻璃基板105表面上，導致聚合物層110形成在玻璃基板105表面上。線性噴霧單元610較佳係沈積聚合物溶液噴霧，該噴霧實質上係與較佳配置中，用來旋塗玻璃基板105表面的聚合物溶液相同。取決於帶材速度，該溶液係比較佳配置中用來旋塗的溶液更稀薄或更不稀薄。不像氟陰離子遞送至聚合物層110表面，無需氣霧化聚合物溶液，故事使用跨玻璃基板105遞送均勻數量聚合物溶液的簡單噴霧單元。

較佳然後加熱單元630設置在帶材505上方來在短時間內執行聚合物層的乾燥。另外，聚合物層110可藉將氣體或空氣流通過所沈積的聚合物表面上而乾燥。較佳已乾燥的聚合物層110具有2-3微米的終乾厚度，及更佳約為2.5微米。但較薄的聚合物層可用來允許極高的產出加工製程。

然後帶有已乾燥的聚合物層110的玻璃基板105藉帶材505移動至線性氣溶膠單元520位置，於該處，如前文說明，含氟陰離子550之氣霧係以線性方式沈積在移動中的基板100表面上。



熟諳技藝人士也須瞭解可對特定實施例顯示之本發明做出多項變化及修改而未悖離如廣義描述之本發明之範圍。因此此等實施例就全部構面可視為說明性而非限制性。

### 【圖式簡單說明】

第1A圖為示意圖以剖面圖顯示被覆以表面酸性聚合物層之玻璃基板；

第1B圖為示意圖顯示兩滴含有蝕刻組分的溶液沈積在酸性聚合物層上，兩滴配送成彼此緊鄰；

第1C圖為示意圖顯示在玻璃基板表面上重疊蝕刻區的形成；

第1D圖為示意圖顯示蝕刻殘餘物及酸性聚合物層已經移除後的玻璃基板；

第2圖顯示酸性聚合物亦即聚丙烯酸之實例結構式；

第3圖為使用較佳配置所形成的紋理化區之原子力顯微鏡(AFM)輪廓圖；

第4圖為貫穿第3圖的AFM輪廓圖之剖面圖，而該剖面圖係以垂直於所蝕刻的溝槽的角度記錄；

第5圖為大面積氣溶膠噴霧單元之示意圖，該單元可用來噴霧含氟化物溶液而達成較高的紋理化產出量；及

第6圖為第5圖大面積氣溶膠噴霧單元之示意圖，該單元具有配向設置的線性噴霧單元，而於噴霧含氟化物溶液前，在欲紋理化表面上形成聚合物層。

**【主要元件符號說明】**

100, 110... 聚合物薄膜、聚合物層	505... 帶材、帶材驅動器
105... 玻璃基板	510... 基材、固定式架空結構
120... 噴墨裝置、流體沈積裝置	520... 架空線性噴霧裝置
125... 列印頭	550, 620... 墨滴
130... 溶液小滴、沈積的小滴	610... 線性噴霧單元
150, 160, 165... 蝕刻區、開口	630... 加熱單元
500... 帶材	

# 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：99121699

※申請日：99 9 17

※IPC 分類：H01L<sup>31</sup>/<sub>18</sub> (2006.01)

H01L<sup>31</sup>/<sub>42</sub> (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於紋理化表面的方法

METHOD FOR TEXTURING SURFACES

## 二、中文發明摘要：

本發明提供一種紋理化選定材料之表面之方法。該方法包括：

- a. 施用基底蝕刻組分作為伸展於該選定材料之表面上方的一層；
- b. 於該欲紋理化表面之一預定區上方依離散式沈積點的圖案而沈積流體蝕刻組分，

使得該所沈積的流體蝕刻組分於被沈積後朝向橫向展開。該基底蝕刻組分與該所沈積的流體蝕刻組分組合而形成一種蝕刻組成物來蝕刻位在該所沈積的流體蝕刻組分被沈積且展開的該等區域中之該選定材料之表面。而這造成於該所選定材料之表面上一種經蝕刻的紋理圖案，該圖案乃該離散式沈積點圖案之二維空間調變。

## 三、英文發明摘要：

A method of texturing a surface of a selected material is provided. The method includes:

- a. applying a base etching component as a layer extending over the surface of the selected material;
- b. depositing a fluid etching component in a pattern of discrete deposition points over a predetermined area of the surface to be textured,

such that the deposited fluid etching component spreads laterally after being deposited. The base etching component and the deposited fluid etching component combine to form an etching composition to etch the surface of the selected material in the areas where the deposited fluid etching component is deposited and spreads. This results in an etched pattern of texture on the surface of the selected material, which is a 2 dimensional spatial modulation of the pattern of discrete deposition points.

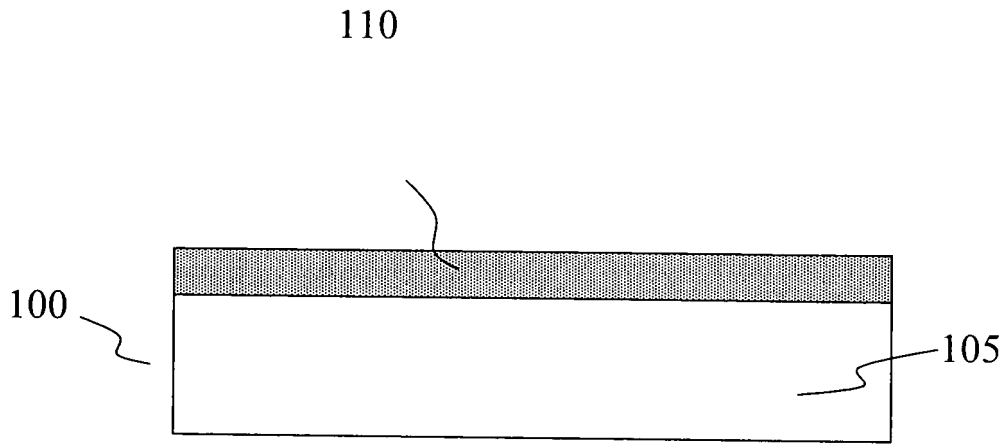
## 七、申請專利範圍：

1. 一種紋理化選定材料之表面之方法，該方法包含：
  - a. 施用基底蝕刻組分作為伸展於該選定材料之表面上方的一層；
  - b. 於該欲紋理化表面之一預定區上方依離散式沈積點的圖案而沈積流體蝕刻組分，  
藉此該所沈積的流體蝕刻組分於被沈積後朝向橫向展開，且該基底蝕刻組分與該所沈積的流體蝕刻組分組合而形成蝕刻組成物來蝕刻位在該所沈積的流體蝕刻組分被沈積且展開的該等區域中之該選定材料之表面，造成於該所選定材料之表面上經蝕刻的紋理圖案，該圖案乃該離散式沈積點的圖案之二維空間調變。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該欲紋理化表面之該預定區的至少90%係經蝕刻。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該離散式沈積點的圖案之空間調變具有至少50奈米之調幅。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該離散式沈積點的圖案係經預定，及該流體蝕刻組分係使用選用作為網版印表機、應需滴落(drop-on-demand)噴墨印表機、連續式印表機或電水力印表機中之一者的一種沈積裝置來沈積。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該流體蝕刻組分為氣溶膠(aerosol)及該離散式沈積點的圖案為任意圖案。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該流體蝕刻組分係

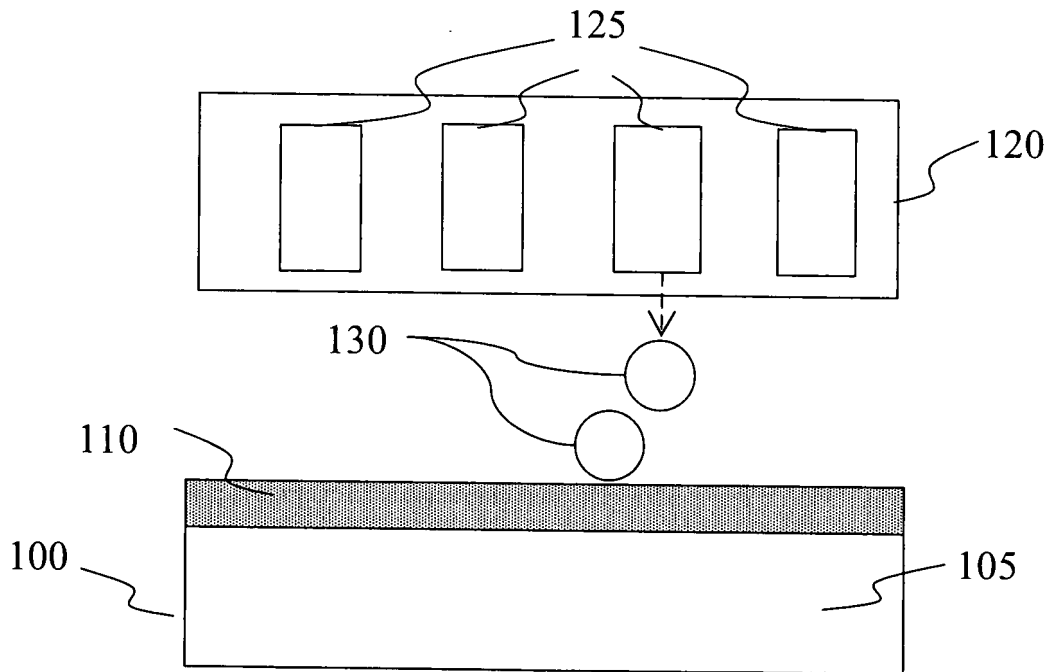
使用氣溶膠印表機或氣溶膠噴霧裝置來沈積。

7. 如申請專利範圍第4項之方法，其中蝕刻於該表面上的圖案具有主要定向方向係與該印刷方法之印刷方向配向。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基底蝕刻組分層係包含聚合物薄膜。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該基底蝕刻組分層含有已配向的分子組分。
10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該等分子組分的配向係使用偏極化(poling)而達成，其中該等液晶可於聚合物相中藉施加電場而被極化(或配向)於特定方向。
11. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該聚合物薄膜係使用作為液晶分子之聚合物製成。
12. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該聚合物薄膜包含聚丙烯酸正烷酯類、聚甲基丙烯酸正烷酯類、聚正烷基乙烯基醚類、聚正烷基乙烯基醚類及聚正烷基苯乙烯類之一者。
13. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該聚合物薄膜係使用含有作為液晶之小分子添加劑的聚合物製成。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該等添加劑包含聚(乙二醇)二丙烯酸酯(poly(ethylene glycol) diacrylate)及具有荷電支鏈之聚乙二醇衍生物中之一者。
15. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該聚合物薄膜係摻混小型分子液晶進入酸性聚合物的支鏈而對結果所得之聚合物相賦與液晶特性。

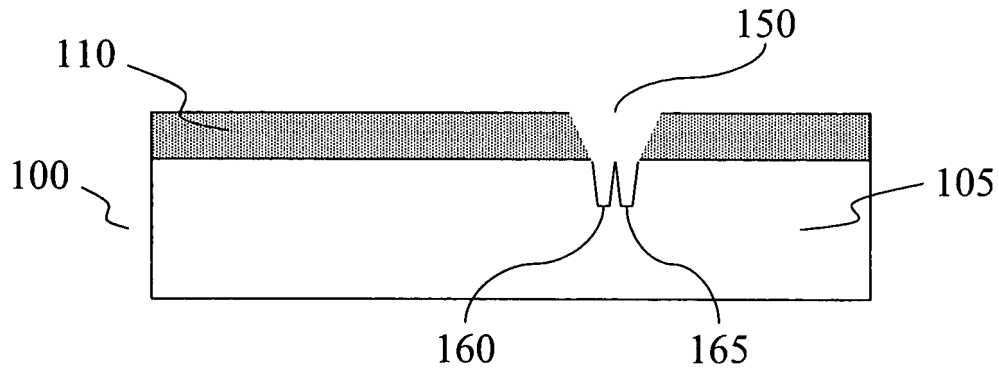
16. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該等聚合物薄膜係用來於所得紋理化圖案上賦與期望的方向性，以及進一步減低所得紋理化圖案之解析度或節距。
17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該蝕刻係施行來形成紋理化表面，及所得之紋理化表面係用來提升捕陷光進入一裝置內部。
18. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該選定的材料為矽及該裝置為於該矽中製成的光伏裝置。
19. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該選定的材料為玻璃及該裝置為於該已蝕刻表面上的半導體薄膜層中製成的光伏裝置。



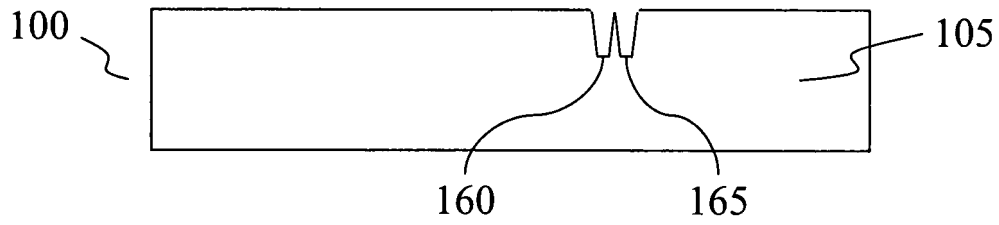
第1A圖



第1B圖

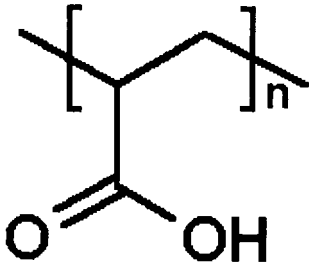


第1C圖

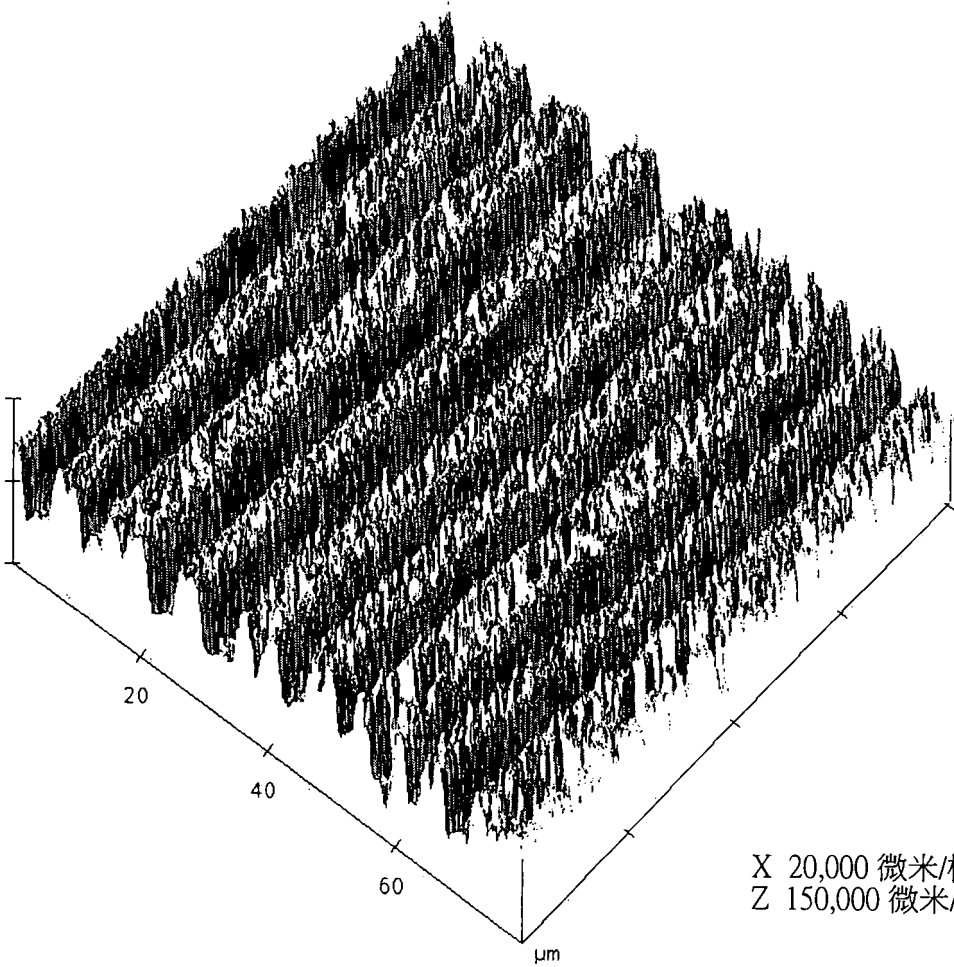


第1D圖

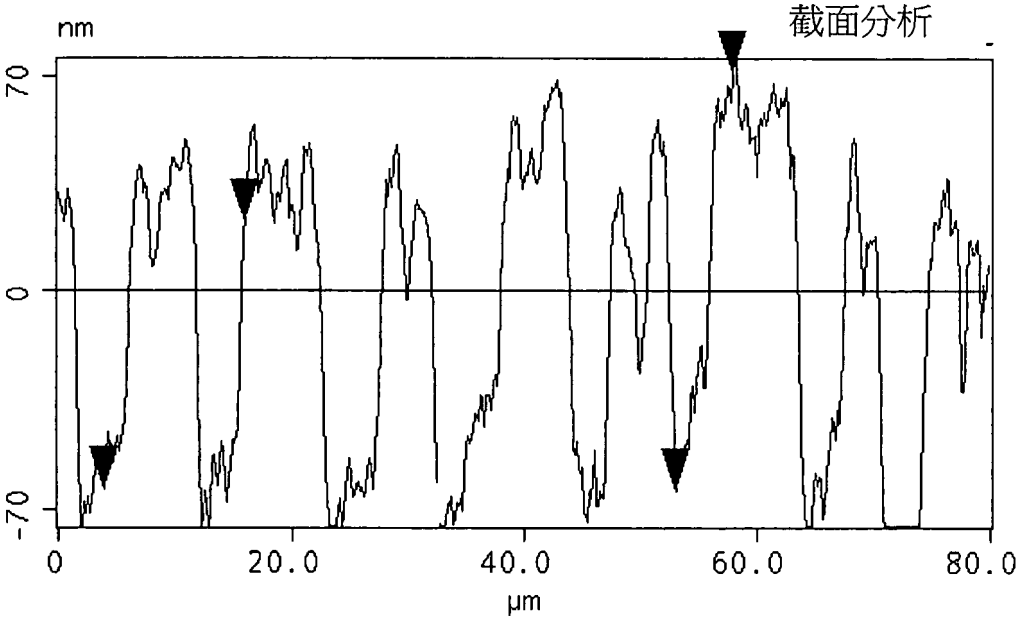




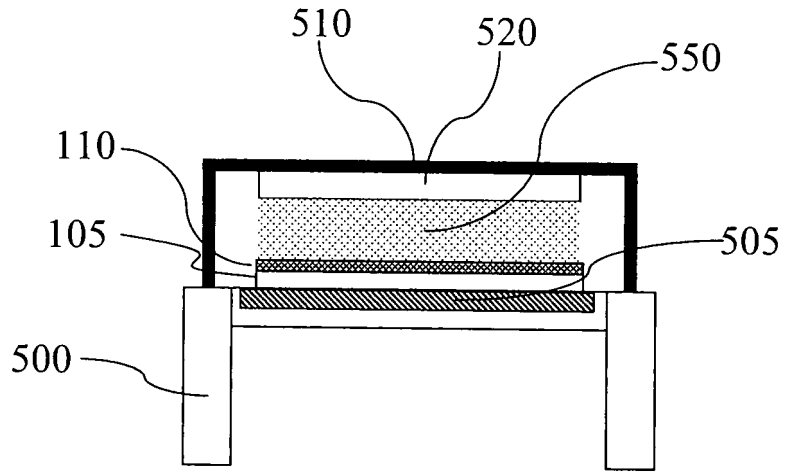
第2圖



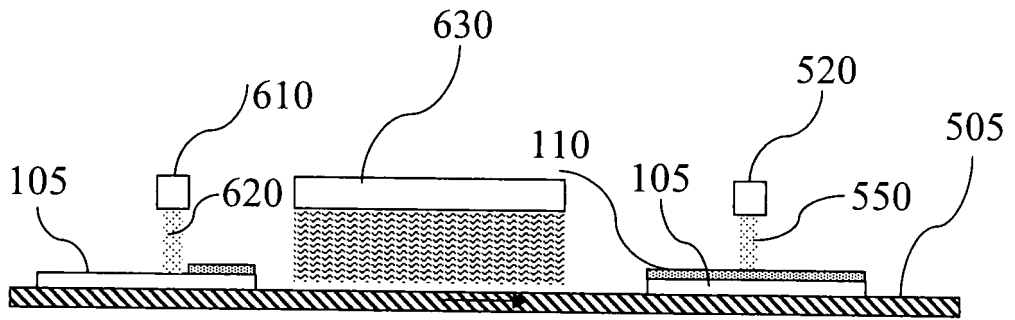
第3圖



第4圖



第5圖



第6圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1D ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100...聚合物薄膜、水溶性酸性聚合物薄膜

105...玻璃基板

160,165...蝕刻區

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：