

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 2 月 13 日(13.02.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/024414 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/308 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/004586
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 29 日(29.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-178129 2012 年 8 月 10 日(10.08.2012) JP
特願 2012-178128 2012 年 8 月 10 日(10.08.2012) JP
特願 2013-073434 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: 第一工業製薬株式会社 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 中川 和典 (NAKAGAWA, Kazunori); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 氣賀澤 繁 (KIGASAWA, Shigeru); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 橋本 賀之 (HASHIMOTO, Masayuki); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 蔦田 正人, 外 (TSUTADA, Masato et al.); 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町 1 丁目 7 番 10 号 ニッセイ備後町ビル 9 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ETCHING FLUID FOR FORMING TEXTURE AND TEXTURE-FORMING METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: テクスチャー形成用エッチング液およびそれを用いたテクスチャー形成方法

(57) Abstract: Provided are: an etching fluid for forming texture on a silicon substrate, applicable to both silicon substrates manufactured using a loose-abrasive grain method and silicon substrates manufactured using a fixed-abrasive grain method, which can stably form a good texture uniformly on the substrate surface, and does not have volatility of additive components in the normal usage temperature range of 60-95°C; and an etching method. An etching fluid is used that contains an alkali component (A), a phosphonic acid derivative (B) or salt thereof, and a compound (C) having at least one type of group selected from a group comprising a carboxyl group, a sulfo group, groups thereof forming a salt, and a carboxymethyl group.

(57) 要約: 安定的に良好なテクスチャーを基板表面に均一に形成することができ、通常の使用温度である 60°C~95°C の領域において添加剤成分が揮発することなく、遊離砥粒方式で製造されたシリコン基板、固定砥粒方式で製造されたシリコン基板のどちらのシリコン基板にも適用可能なシリコン基板のテクスチャー形成用エッチング液及びエッチング方法を提供する。(A) アルカリ成分、(B) ホスホン酸誘導体又はその塩、及び (C) カルボキシル基、スルホ基、塩を形成したこれらの基、及びカルボキシメチル基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の基を有する化合物を含有するエッチング液を使用する。

WO 2014/024414 A1

明 細 書

発明の名称：

テクスチャー形成用エッチング液およびそれを用いたテクスチャー形成方法

技術分野

[0001] 本発明はシリコン基板の表面にテクスチャーと呼ばれる凹凸構造を形成するためのエッチング液およびエッチング方法に関するものである。

背景技術

[0002] 太陽電池に使用される結晶系シリコン基板には、基板表面における光の反射率を低減して、効率良く光を吸収するために、テクスチャーと呼ばれる表面構造処理が施されている。

[0003] 従来、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性溶液に単結晶シリコン基板を浸漬して、エッチングすることによって、例えばピラミッド状のテクスチャー構造を形成させる方法がとられているが、エッチング液にアルカリ成分以外の添加剤を使用することにより、均一なサイズ、又は形状のテクスチャー構造を形成することができることが知られている。

[0004] このようなテクスチャー形成用のエッチング液として、例えば、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの水溶液とイソプロピルアルコール（IPA）を混合したものが用いられており、これを用いた場合、60～95℃の加温条件下でシリコン基板を10～30分間浸漬させることによりテクスチャーが形成される。

[0005] IPAはアルカリによるシリコンのエッチングを適度に進行させ、シリコン基板上にピラミッド状のテクスチャーを形成させるために使用される。IPAのこの効果は本目的を果たす物質としては最も広く知られている。しかしながら、IPAの沸点はおよそ82℃であり、エッチング処理温度と同程度であることから、処理中にIPAが揮発することにより、エッチング液の組成が変化しやすいという問題点がある。また、IPAによる方法は基板処

理の歩留まりが低いことも指摘されているのに加えて、IPAは引火点が低い
ため、取扱い上注意を要する点も望ましくない。このように近年ますます
注目を集める太陽電池用シリコン基板の性能向上のためには、IPAを主成
分としたエッチング液では要求性能を満たすことが難しくなっており、
例えばテクスチャーサイズやテクスチャーの形状をコントロールできること
や量産時の歩留まりが高いこと、取り扱いが容易であること、安全性が高い
ことなどといった種々の点でより高い性能が求められている。

[0006] これら種々の要望を満たすために、テクスチャー形成用エッチング液の成
分としては、IPA以外にもさまざま提案されているが、テクスチャー形成
に優れ、かつ使用時の濃度管理等の品質管理も容易であるなど、総合的に満
足できるエッチング液や添加剤は未だ得られていないのが現状である（特許
文献1～6）。

[0007] また、近年、シリコン基板のスライス方式は、従来の遊離砥粒方式から固
定砥粒方式へと移行しつつあり、これらの方式ではスライス後の基板の表面
状態が互いに異なるため、従来の遊離砥粒方式で製造されたシリコン基板で
使用可能であったエッチング液がそのまま固定砥粒方式で製造されたシリコ
ン基板に使用できない場合があるという問題も生じている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2000-183378号公報

特許文献2：国際公開第WO2007/129555号公報

特許文献3：特開2009-123811号公報

特許文献4：特開2002-57139号公報

特許文献5：特開2007-258656号公報

特許文献6：特開2010-141139号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記の問題に鑑みてなされたものであり、反射率の低い良好なテクスチャーを基板表面に均一かつ安定的に形成することができ、通常の使用温度である60℃～95℃の領域において、エッチング液組成成分が揮発することもなく、また遊離砥粒方式で製造されたシリコン基板、固定砥粒方式で製造されたシリコン基板のどちらのシリコン基板にも適用可能な、シリコン基板のテクスチャー形成用エッチング液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明のエッチング液は、シリコン基板表面に凹凸を形成させるエッチング液であって、上記の課題を解決するために、(A) アルカリ成分、(B) ホスホン酸誘導体又はその塩、及び(C) 分子内に、カルボキシル基、スルホ基、塩を形成したこれらの基、及びカルボキシメチル基からなる群より選ばれた少なくとも1種の基を有する化合物を含有するものとする。

[0011] 上記エッチング液において、アルカリ成分(A)としては、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを好適に用いることができる。

[0012] また、ホスホン酸誘導体又はその塩(B)としては、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸又はその塩を好適に用いることができる。

[0013] また、上記化合物(C)としては、カルボン酸、カルボン酸の塩、スルホン酸、及びスルホン酸の塩からなる群より選ばれた少なくとも1種を用いることができる。

[0014] その化合物(C)としては、より具体的には、下記一般式(I)で表わされる化合物を用いることができる。

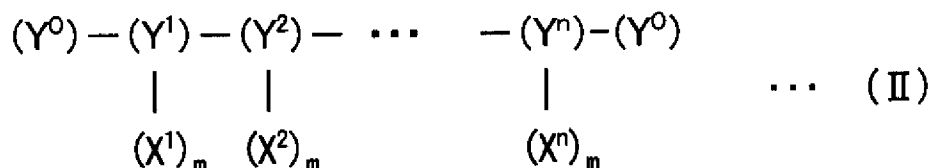
[0015]
$$R^1-X \quad \cdots \quad (I)$$

但し、一般式(I)におけるR¹は炭素数4～12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基のいずれかであり、Xはカルボキシル基、スルホ基のいずれかである。一般式(I)で表される化合物としては、R¹が分岐構造を有するアルキル基、分岐構造を有するアルケニル基、分岐構造を有するアルコキシ基、又はアリール基である化合物がより好ましい。

[0016] 上記化合物(C)としては、下記一般式(II)で表される化合物又はその

塩も用いることができる。

[化1]



[0017] 但し、一般式 (II) において、 n は 2 以上の整数であり、 m は 1 ～ 5 の整数であり、それぞれの m の値は全て同一であっても、相互に異なってもよく、 Y^0 は水素原子を示し、 $Y^1 \sim Y^n$ はそれぞれ炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を示し、全て同一であっても、相互に異なってもよく、 $X^1 \sim X^n$ はそれぞれ、スルホ基、カルボキシル基、又は水素原子のいずれかを示し、全て同一であっても、相互に異なってもよいが、少なくとも一つはスルホ基又はカルボキシル基であるものとする。

[0018] 上記一般式 (II) で表される化合物又はその塩としては、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸の塩、ポリスルホン酸、及びポリスルホン酸の塩からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を用いることができる、また、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸の塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩、ポリスチレンスルホン酸、及びポリスチレンスルホン酸の塩からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を用いることができる。

[0019] 上記化合物 (C) としては、分子内にカルボキシメチル基を有する化合物も用いることができる。上記分子内にカルボキシメチル基を有する化合物としては、単糖類を基本構成単位とする化合物が好適に用いられ、例えばカルボキシメチルセルロース塩を用いることができる。

[0020] 上記アルカリ成分 (A) と、ホスホン酸誘導体又はその塩 (B) と、化合物 (C) との配合割合は、質量比で $A / (B + C) = 0.1 \sim 1.0$ の範囲内であることが好ましい。

[0021] 上記アルカリ成分（A）の濃度は0.3質量%～25質量%であり、ホスホン酸誘導体又はその塩（B）の濃度は0.1質量%～25質量%であり、化合物（C）の濃度は0.0001質量%～25質量%であることが好ましい。

[0022] 本発明のシリコン基板の表面加工方法は、上記本発明のエッチング液にシリコン基板を浸漬して、基板表面に凹凸構造を形成させる工程を含む方法とする。

発明の効果

[0023] 本発明のエッチング液によれば、シリコン基板の表面に均一なピラミッド状のテクスチャー構造を形成することができる。その結果として、低反射率のシリコン基板を安定的に量産することが可能となり、太陽電池の性能を高めることができる高品質のシリコン基板を提供することが可能となる。また、使用温度である60℃～95℃の領域において、配合成分が揮発することがないので、安定的なテクスチャー形成が可能となり、かつ安全性も高いものとなる。さらに、本発明のエッチング液は、遊離砥粒方式と固定砥粒方式のいずれの方法で製造されたシリコン基板に対しても同様に優れた効果を奏する。

発明を実施するための形態

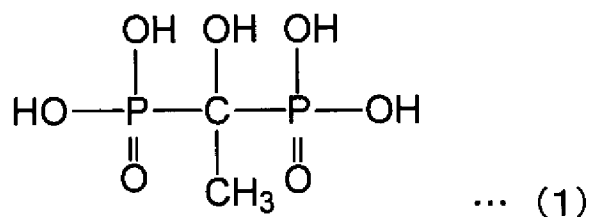
[0024] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0025] 本発明で使用するアルカリ成分（A）は特に限定されず、シリコン基板用のエッチング液に従来から用いられてきたものが適宜使用できる。その例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物又はその塩が挙げられ、一般的に入手しやすい点では水酸化ナトリウムが好ましい。これらのアルカリ成分は、必要に応じて2種以上を混合して用いることもできる。

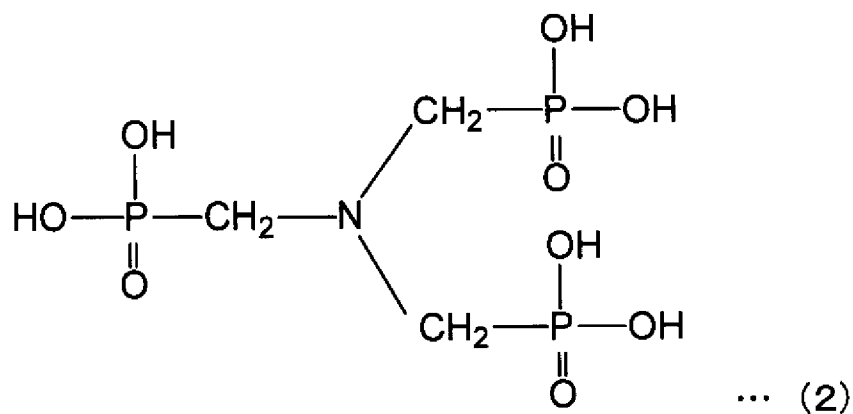
[0026] 次に、本発明で用いるホスホン酸誘導体又はその塩（以下、「ホスホン酸誘導体等」と略記する場合がある）（B）は、一般的に金属イオン封鎖剤として使用されるものであれば、特に限定されず使用することができる。

[0027] ホスホン酸誘導体の好ましい例としては、下記式（１）で表される１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸、下記式（２）で表されるニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、下記式（３）で表されるホスホノブタントリカルボン酸、下記一般式（４）で表されるアルキレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）（例えば、式（４）中、 $n=2$ の場合であるエチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、 $n=6$ の場合であるヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）など）、下記一般式（５）で表されるジアルキレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）（例えば、式（５）中、 $n=2$ の場合であるジエレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）など）、及び／又はこれらの塩が挙げられる。これらの塩の例としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及びアミン塩、アンモニウム塩が挙げられ、一般的に入手しやすいことから、ナトリウム塩やカリウム塩などのアルカリ金属塩が好適に用いられる。これらホスホン酸誘導体も必要に応じて２種以上を混合して用いることもできる。

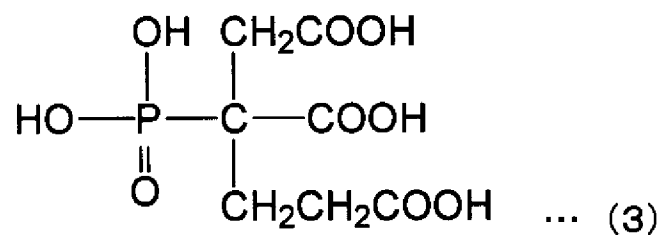
[化2]



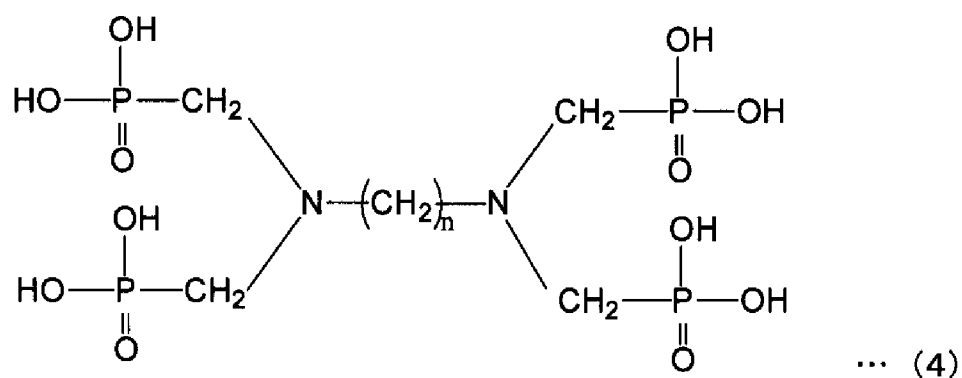
[化3]



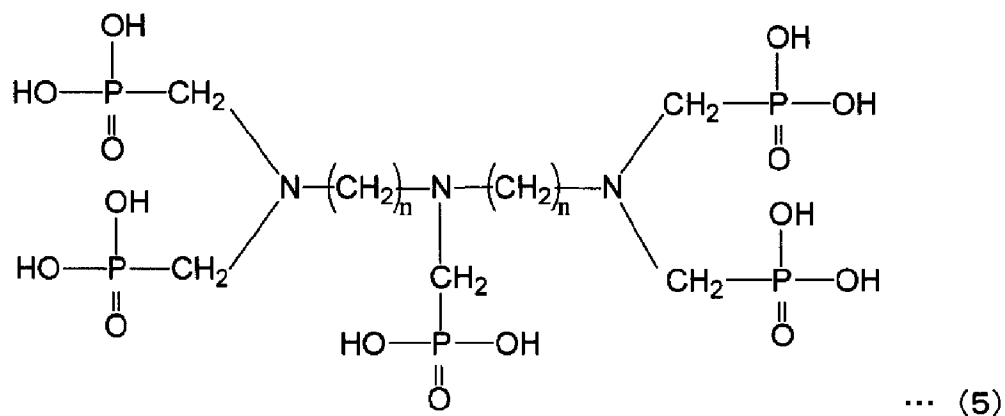
[化4]



[化5]



[化6]



[0028] 上記ホスホン酸誘導体のなかでも、得られるテクスチャー構造の均一性が高いこと、および本用途では忌避される不純物が少ない高純度品が得られやすいことから、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、又はホスホノブタントリカルボン酸が特

に好ましい。

[0029] 次に、本発明で用いる、カルボキシル基、スルホ基、塩を形成したこれらの基、及びカルボキシメチル基からなる群より選ばれた少なくとも1種の基を有する化合物(C)について説明する。

[0030] 化合物(C)としては、スルホン酸、スルホン酸の塩、カルボン酸、及びカルボン酸の塩から選ばれた1種又は2種以上を用いることができる。スルホン酸とは分子内に少なくとも1個のスルホ基を有する化合物であり、スルホン酸の塩とは分子内に少なくとも1個のスルホネート基を有し、塩を形成している化合物であり、カルボン酸とは分子内に少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物であり、カルボン酸の塩とは分子内に少なくとも1個のカルボキシレート基を有し、塩を形成している化合物である。

[0031] 上記化合物(C)としては、より具体的には、例えば下記一般式(I)で表わされる化合物又はその塩を好適に用いることができる。

[0032]
$$R^1-X \quad \cdots \quad (I)$$

但し、 R^1 は炭素数4～12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基のいずれかであり、これらの基は炭素骨格に分岐構造を有していてもよく、 X はカルボキシル基、スルホ基のいずれかである。

[0033] 一般式(I)で表わされる化合物は特に限定されないが、カルボキシル基含有の物質の具体例としては、炭素骨格が直鎖であるブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸や、あるいは2-エチルヘキサン酸、2,3-ジメチルノナン酸、2-エチル-3-メチルノナン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸などのように炭素骨格に分岐構造を有するカルボン酸などが挙げられる。その他、ベンゼン環、ナフタレン環のような芳香環構造を有するカルボン酸も使用可能である。

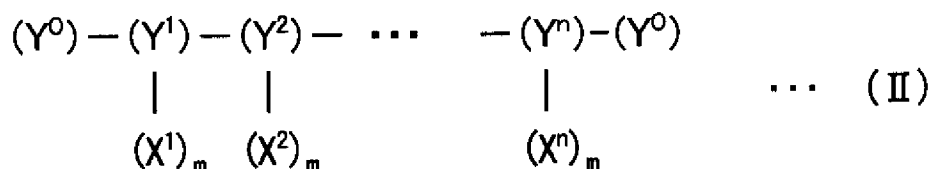
[0034] また、スルホ基含有の物質の具体例としては、ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ノナンスルホン酸、デカンスルホン酸、ウンデカンスルホン酸、ドデ

カンスルホン酸などが挙げられる。この他に、スルホ基含有の物質においても、上記カルボキシル基含有物質と同様に炭素骨格に分岐構造を有するスルホン酸や芳香環構造を有するスルホン酸も使用可能である。これらは、カルボン酸、スルホン酸の混合も含めて、いずれか1種単独で用いても2種以上併用してもよい。これら、カルボン酸、スルホン酸は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及びアミン塩、アンモニウム塩の形で用いてもよい。

[0035] 上記一般式 (I) で表わされる化合物のなかでも、上記ホスホン酸との相乗効果が得られ易い点で、3,5,5-トリメチルヘキサン酸のように最も長い炭素鎖長部分の炭素数が6～8で、これにさらにメチル基、エチル基の分岐側鎖を1～3個有するカルボン酸が好ましい。

[0036] 化合物 (C) としては、下記一般式 (II) で表される構造を有する化合物又はその塩も好適に用いられる。

[化7]



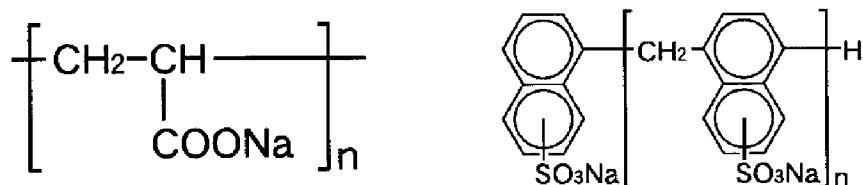
[0037] 但し、式 (II) において、 n は2以上の整数であり、 m は1～5の整数であり、 m が2以上である場合、それぞれの m の値は全て同一であっても、相互に異なってもよく、 Y^0 は水素原子を示し、 $Y^1 \sim Y^n$ はそれぞれが炭素数1～30の炭化水素基を示し、それらの炭化水素基の構造は、単結合、二重結合、三重結合のいずれを含んでいてもよく、また脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基のいずれでもよく、全て同一であっても、相互に異なってもよい。また、 $X^1 \sim X^n$ はそれぞれが、スルホ基、カルボキシル基、又は水素原子のいずれかを示し、全て同一であっても、相互に異なってもよいが、少なくとも一つはスルホ基又はカルボキシル基である。

[0038] 上記のようにホスホン酸誘導体と併用することで優れたエッチング液を構

成できる効果が高い点から、上記一般式 (II) において、 $X^1 \sim X^n$ の n 個の X のうち、少なくとも 2 個以上がスルホン酸基及び／又はその塩であるようなポリスルホン酸及びその塩、 $X^1 \sim X^n$ の n 個の X のうち、少なくとも 2 個以上がカルボキシル基及び／又はその塩であるようなポリカルボン酸及びその塩が好ましい。ここで、塩は、特に限定されるものではないが、例としてはナトリウム塩およびカリウム塩などが挙げられる。

[0039] 上記のような一般式 (II) で表される化合物の好ましい具体例として、次式で表されるアクリル酸が重合して生成するポリアクリル酸やナフタレンスルホン酸とホルマリンが縮重合して生成するナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸等が挙げられる。中でも、上記スルホン酸との相乗効果が顕著に得られる点で、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物およびその塩が特に好ましい。

[化8]



[0040] しかしながら、使用できる化合物は単量体が重合した重合体に限定されるわけではなく、また重合体であった場合にも重合する単量体の種類や重合数は限定されない。また、重合の仕方も 1 種類の単量体が連続して重合された状態（ブロック）、又は複数の単量体が複雑に重合した状態（ランダム）のいずれでもよい。また、重合数 n は 2 以上であれば特に限定されず、ポリアクリル酸の例ではおよそ 130 分子のアクリル酸が重合して生成した分子量 10000 程度のポリアクリル酸でも、およそ 40 分子のアクリル酸が重合して生成した分子量 3000 程度のポリアクリル酸であっても適用可能である。

[0041] 上記化合物（C）としては、分子内にカルボキシメチル基を有する化合物も好適に用いることができる。分子内にカルボキシメチル基を有する化合物の例としては、カルボキシメチルセルロース塩、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルスクロース、カルボキシメチルイヌリン、カルボキシメチルキチン、カルボキシメチルキトサン、カルボキシメチルデキストラン、カルボキシメチルリグニン、カルボキシメチルグアーガム等を挙げることができる。これら既存の分子内にカルボキシメチル基をもつ化合物だけでなく、新規にカルボキシメチル基を分子内に導入した化合物であれば、本発明の目的には使用することができる。これらは、いずれか1種単独で用いても2種以上併用してもよい。

[0042] 上記分子内にカルボキシメチル基をもつ化合物の中でも、テクスチャー形成用エッチング液の配合成分としては、上記ホスホン酸との相乗効果が得られる点で、グルコース、フルクトースなどの単糖類を基本構成単位とする化合物が好ましく、その中でも、カルボキシメチルセルロース塩及びカルボキシメチルデンプンが好ましく、カルボキシメチルセルロース塩が特に好ましい。塩としてはアルカリ金属塩が好ましく、中でもリチウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩が好ましい。

[0043] 本発明で好適に使用できるカルボキシメチル基含有化合物として、カルボキシメチルセルロース塩を例として、その詳細を説明する。グルコースが重合してできるセルロースには、構成単位であるグルコース1単位当たり3個の水酸基があり、この水酸基がカルボキシメチル基に置換された物質がカルボキシメチルセルロースと呼ばれる。これらの水酸基のカルボキシメチル基への置換数をエーテル化度といい、エーテル化度は理論的に3まで可能である。

[0044] カルボキシメチルセルロース塩としては、いずれのエーテル化度のものも使用可能であるが、0.4～2.0のエーテル化度のカルボキシメチルセルロース塩が好ましく、0.7～1.5のエーテル化度のものが特に好ましい。また、カルボキシメチルセルロース塩の分子量は、これも特に限定せずに

適用できるが、平均重合度 1000 以下、平均分子量 220000 以下のものが好ましく、平均重合度 250 以下、平均分子量 54000 以下のものがさらに好ましい。

[0045] なお、本発明で使用可能な化合物（C）は既存の化合物だけでなく、本発明が適用される高温のアルカリ水溶液に溶解できる構造を有していれば、特に制限なく使用できる。溶解できない場合、エッチング液が不均一となり、基板の均一な処理に悪影響を及ぼす懸念が生じる。これらは、いずれか 1 種単独で用いても 2 種以上併用してもよい。

[0046] 本発明のエッチング液によれば、ホスホン酸誘導体等（B）がシリコン基板表面に規則的に配列して吸着し、アルカリ成分（A）によるエッチングが程よく抑制されるために基板表面にテクスチャーが形成されと考えられる。ただしアルカリとホスホン酸誘導体のみからなるエッチング液の場合には、シリコン基板表面にエッチングのムラが生じる場合があり、このムラは、エッチングの進行に伴い発生する水素の気泡がシリコン基板表面に不均一に付着したまま反応が進行するために生じると考えられるところ、ホスホン酸誘導体等（B）に上記のような種々の化合物（C）を併用することにより、この気泡発生が抑制され、より均一なエッチングを行うことができると考えられる。

[0047] 本発明のエッチング液は、上記アルカリ成分（A）と、ホスホン酸誘導体等（B）と、化合物（C）とを水に溶解させた水溶液として使用することができる。使用する水はイオン交換水又は蒸留水のように、不純物を除去した水であるのが好ましい。また、エッチング液中に不溶性成分が含有されている場合は、ろ過等の公知の分画操作を行って、除去してから使用するのが好ましい。

[0048] 上記水溶液において、アルカリ成分（A）の濃度は 0.3～25 質量%の範囲であることが好ましく、1～15 質量%がより好ましい。アルカリ成分の濃度が 0.3 質量%以上であると、短時間で効率的でテクスチャー形成ができ、25 質量%を超えてもエッチング効果は低下しないが、添加剤として

使用するエッチング抑制剤の必要量が増加するため、コスト的には不利となる。

[0049] また、このエッチング液におけるホスホン酸誘導体（B）の含有量は、0.1～25質量%が好ましく、0.3～15質量%がより好ましく、0.5～15質量%が特に好ましい。ホスホン酸誘導体の含有量が上記範囲内であると、アルカリのエッチングに対する適度な抑制効果が得られ、短時間でムラのないテクスチャー形成を行うことができる。

[0050] また、化合物（C）の含有量は、ムラのないエッチングを効率的に行うために、0.0001～25質量%の範囲が好ましい。但し、好ましい含有量は化合物（C）の種類によって異なり、化合物（C）が式（I）で表される化合物の場合は0.1～25質量%がより好ましく、0.3～15質量%が特に好ましい。化合物（C）が式（II）で表される化合物の場合は0.0001～10質量%がより好ましく、0.01～5質量%が特に好ましい。化合物（C）がカルボキシメチル基を有する化合物の場合は0.001～10質量%がより好ましく、0.01～3質量%が特に好ましい。

[0051] さらに、アルカリ成分（A）の含有量に対するホスホン酸誘導体等（B）とスルホン酸／カルボン酸等（C）の含有量の割合をコントロールすることが好ましく、アルカリ成分（A）とホスホン酸誘導体（B）と化合物（C）の配合比（質量比）を、 $A / (B + C)$ の値が0.1～10の範囲に入るようにするのが好ましく、より好ましくは0.2～5の範囲とする。両者の比を上記範囲にすることにより、アルカリ成分によるシリコンの異方性エッチングを、ホスホン酸誘導体等（B）と化合物（C）とによって適度に抑制することができ、良好なテクスチャー形成に寄与すると考えられる。アルカリ成分（A）に対するホスホン酸誘導体等（B）と化合物（C）の量が少なすぎる場合は、エッチングを抑制する効果が不足し、エッチング速度が大きくなり、結果としてテクスチャー構造の形状やサイズの制御が困難となり、表面が不均一となる傾向が生じる。一方、アルカリ成分（A）に対するホスホン酸誘導体等（B）と化合物（C）の量が多すぎる場合は、エッチングを抑

制する効果が大きくなりすぎ、よってエッチング速度が小さくなりすぎ、テクスチャー構造を形成することが困難となる。

[0052] 本発明のエッチング液には、本発明の目的に反しない範囲であれば、シリコン基板のテクスチャー形成用エッチング液に通常用いられることのあるイソプロピルアルコール、脂肪酸、珪酸塩等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

[0053] 従来の遊離砥粒方式で製造されたシリコン基板の場合、目的の性能を得るために調製されたエッチング液で適切なテクスチャーを形成できたとしても、このエッチング液をそのまま固定砥粒方式で製造されたシリコン基板に対して適用して、同様に適切なテクスチャーが形成できるとは限らない。これには、様々な要因が考えられるが、例えば、スライス後の基板表面の切断痕が異なるためであること、又はスライス時に使用するクーラントが異なるため、その後の洗浄工程での洗浄不良によりクーラント残渣が影響を及ぼすこと等が挙げられる。近年、遊離砥粒方式、固定砥粒方式のいずれの方法で製造されたシリコン基板に対しても、優れたエッチング性能を発揮するエッチング液が求められているところ、本発明のエッチング液はどちらのシリコン基板に対しても適用可能である点で優れている。また、本発明のエッチング液は、単結晶シリコン基板だけでなく多結晶シリコン基板に対しても適用可能であり、また遊離砥粒方式か固定砥粒方式かというスライス方式も含めて、あらゆるシリコン基板に対して適用可能である。その中でも、特に基板表面の面方位が（１００）である単結晶シリコン基板に対して好適に使用できる。

[0054] 本発明のエッチング液を使用したエッチング方法は特に限定されず、従来の方法と同様に、エッチング液を約６０℃～９５℃程度に加温し、これに対象となるシリコン基板を１０～３０分間浸漬させる方法を用いることができる。

実施例

[0055] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の

実施例に限定されるものではない。

[0056] [実施例、比較例]

アルカリ成分（A）、ホスホン酸誘導体等（B）、及び化合物（C）を、以下の各表に示す割合で混合した水溶液を調製し、エッチング液とした。調製用の水はイオン交換水を使用した。

[0057] これらのエッチング液を80℃に加温して、これに表にそれぞれ示した遊離砥粒方式又は固定砥粒方式のいずれかによりスライスされた単結晶シリコン基板ウェハ（以下、「ウェハ」という）を20分間浸漬することによりエッチング処理を行い、水洗して乾燥させ、そのテクスチャー構造の評価及び反射率測定を以下の通り行った。結果を各表に示す。

[0058] （1）テクスチャー構造の外観評価及び反射率の測定を以下の通り行った。

[0059] 走査電子顕微鏡（日本電子(株)製、JSM-6380LV）を用いてテクスチャー構造を観察した。倍率1000倍で観察した際に、基板表面上に、テクスチャー構造がない平坦な領域が全面積に対して5%以下となっているものを「○」とし、全面積に対して5%を超えて平坦な領域が生じているものを「×」とした。

[0060] （2）ウェハの反射率測定

ウェハの反射率を紫外・可視分光光度計（(株)日立ハイテクノロジーズ製、U-3900H）で測定した。波長600nmの光を評価基準として採用した。

[表1]

	(A)アルカリ成分		(B)ホスホン酸誘導体		(C)分子内にカルボキシル基 又はスルホ基を有する化合物		ウエハの スライス方式	評価結果		
	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)		テクスチャー 構造の 外観評価	ウエハの 反射率評価	
実施例	1-1	水酸化ナトリウム	0.5	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	0.3	ヘプタン酸	0.1	遊離砥粒方式	○	11.2%
	1-2		1		0.9		0.3	遊離砥粒方式	○	11.1%
	1-3		5		4		1	遊離砥粒方式	○	11.5%
	1-4		10		6		4	固定砥粒方式	○	11.6%
	1-5		15		10		5	遊離砥粒方式	○	11.7%
	1-6	水酸化ナトリウム	0.5	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	0.3	オクタン酸	0.2	遊離砥粒方式	○	11.8%
	1-7		1		0.9		0.4	遊離砥粒方式	○	11.6%
	1-8		5		4		0.5	遊離砥粒方式	○	11.4%
	1-9		10		8		1	固定砥粒方式	○	11.7%
	1-10		0.5		0.3		0.1	遊離砥粒方式	○	10.7%
	1-11	水酸化ナトリウム	1	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	0.9	2-エチルヘキサノ酸	0.5	遊離砥粒方式	○	10.6%
	1-12		5		4		1	遊離砥粒方式	○	10.6%
	1-13		10		8		2	固定砥粒方式	○	10.9%
	1-14		0.5		0.3		0.1	遊離砥粒方式	○	10.2%
	1-15		1		0.9		0.5	遊離砥粒方式	○	10.3%
	1-16	水酸化ナトリウム	5	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	4	3,5,5-トリメチルヘキサノ酸	1.2	遊離砥粒方式	○	10.2%
	1-17		10		8		2	固定砥粒方式	○	10.6%
	1-18		0.5		0.3		0.3	遊離砥粒方式	○	11.9%
	1-19		1		1		0.8	遊離砥粒方式	○	11.8%
	1-20		5		4		2	遊離砥粒方式	○	11.4%
	1-21	水酸化ナトリウム	10	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	5	ヘプタンスルホン酸	5	固定砥粒方式	○	11.3%
	1-22		0.5		0.3		0.1	遊離砥粒方式	○	11.8%
	1-23		1		0.9		0.4	遊離砥粒方式	○	11.6%
	1-24		5		4		2	遊離砥粒方式	○	11.5%
	1-25		10		8		3	固定砥粒方式	○	11.4%
	1-26	水酸化ナトリウム	0.5	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	0.3	ナフタレンスルホン酸	0.1	遊離砥粒方式	○	11.8%
	1-27		1		0.9		0.2	遊離砥粒方式	○	11.9%
	1-28		5		3		3	遊離砥粒方式	○	11.6%
	1-29		10		8		2	固定砥粒方式	○	11.8%

[0061]

[表2]

	(A)アルカリ成分		(B)ホスホン酸誘導体		(C)分子内にカルボキシシル基 又はスルホ基を有する化合物		ウエハの スライス方式	評価結果	
	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)		テクスチャ- 構造の 外観評価	シリコン基板の 反射率評価
1-30	水酸化ナトリウム	5	ニトリロトリス (メチレンホスホン酸)	4	ヘプタン酸	1	遊離砥粒方式	○	11.9%
1-31		5		4	オクタン酸	1	遊離砥粒方式	○	11.5%
1-32		5		4	2-エチルヘキサン酸	1	遊離砥粒方式	○	10.8%
1-33		5		4	3,5,5-トリメチルヘキサン酸	1	遊離砥粒方式	○	10.5%
1-34		5		4	ヘプタンスルホン酸	1	遊離砥粒方式	○	11.8%
1-35		5		4	オクタンスルホン酸	1	遊離砥粒方式	○	11.9%
1-36	水酸化ナトリウム	5		4	ナフタレンスルホン酸	1	遊離砥粒方式	○	11.9%
1-37		5	ホスホノブタン トリカルボン酸	4	ヘプタン酸	1	遊離砥粒方式	○	11.4%
1-38		5		4	オクタン酸	1	遊離砥粒方式	○	11.5%
1-39		5		4	2-エチルヘキサン酸	1	遊離砥粒方式	○	11.1%
1-40		5		4	3,5,5-トリメチルヘキサン酸	1	遊離砥粒方式	○	10.4%
1-41		5		4	ヘプタンスルホン酸	1	遊離砥粒方式	○	11.4%
1-42	水酸化ナトリウム	5		4	オクタンスルホン酸	1	遊離砥粒方式	○	11.5%
1-43		5		4	ナフタレンスルホン酸	1	遊離砥粒方式	○	11.6%
1-44		5	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	4	オクタン酸	1	遊離砥粒方式	○	11.6%
1-45		5		4	3,5,5-トリメチルヘキサン酸	1	固定砥粒方式	○	10.7%

実施例

[0062] [表3]

	(A)アルカリ成分		(B)ホスホン酸誘導体		(C)分子内にカルボキシル基 又はスルホ基を有する化合物		ウエハの スライス方式	評価結果	
	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)		テクスチャー 構造の 外観評価	ウエハの 反射率評価
実施 例	2-1	水酸化ナトリウム	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	0.3	ポリアクリル酸ナトリウム (分子量3000)	0.1	遊離砥粒方式	○	11.5%
	2-2			0.9		0.3		○	11.0%
	2-3			4		1		○	11.2%
	2-4			10		5		○	11.3%
	2-5	水酸化ナトリウム	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	0.3	ポリアクリル酸ナトリウム (分子量5000)	0.1	遊離砥粒方式	○	11.2%
	2-6			0.9		0.3		○	11.3%
	2-7			4		1		○	11.3%
	2-8			10		5		○	11.4%
	2-9	水酸化ナトリウム	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	0.3	ポリアクリル酸ナトリウム (分子量10000)	0.1	遊離砥粒方式	○	11.2%
	2-10			0.9		0.3		○	11.1%
	2-11			4		1		○	11.1%
	2-12			10		5		○	11.0%

[0063]

[表4]

	(A)アルカリ成分		(B)ホスホン酸誘導体		(C)分子内にカルボキシル基 又はスルホ基を有する化合物		ウェハの スライス方式	評価結果	
	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)		デクスチャー 構造の 外観評価	ウェハの 反射率評価
2-13	水酸化ナトリウム	8	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	1	ナフタレンスルホン酸ナトリウム ホルマリン縮合物 (分子量1200)	0.02	遊離砥粒方式	○	10.3%
2-14		10		3		0.1			
2-15		10		3		0.15			
2-16	水酸化ナトリウム	8	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	1	ナフタレンスルホン酸ナトリウム ホルマリン縮合物 (分子量2600)	0.02	固定砥粒方式	○	10.3%
2-17		10		3		0.1			
2-18		10		3		0.15			
2-19		10		3		0.4			
2-20	水酸化ナトリウム	8	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	1	ナフタレンスルホン酸ナトリウム ホルマリン縮合物 (分子量5000)	0.02	固定砥粒方式	○	10.3%
2-21		10		3		0.1			
2-22		10		3		0.15			
2-23		10		3		0.4			

実施例

[0064] [表5]

	(A)アルカリ成分		(B)ホスホン酸誘導体		(C)分子内にカルボキシ基 又はスルホ基を有する化合物		ウエハの スライス方式	評価結果	
	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)		テクニチャー 構造の 外観評価	ウエハの 反射率評価
2-24	水酸化ナトリウム	8	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	1	ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (分子量20000)	0.02	固定砥粒方式	○	10.6%
2-25		10		3		0.1	固定砥粒方式	○	10.6%
2-26		10		3		0.15	固定砥粒方式	○	10.7%
2-27		10		3		0.4	固定砥粒方式	○	10.7%
2-28	水酸化ナトリウム	0.5	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	0.3	ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (分子量75000)	0.1	遊離砥粒方式	○	10.8%
2-29		1		0.9		0.5	固定砥粒方式	○	10.8%
2-30		5		4		1	遊離砥粒方式	○	10.9%
2-31		10		8		2	固定砥粒方式	○	11.0%
2-32	水酸化ナトリウム	5	ニトリロトリス (メチレンホスホン酸)	4	ポリアクリル酸ナトリウム (分子量10000)	1	遊離砥粒方式	○	11.6%
2-33		8		1	ナフタレンスルホン酸ナトリウム ホルマリン縮合物(分子量1200)	0.02	固定砥粒方式	○	11.5%
2-34	水酸化ナトリウム	5	ホスホノブタントリカルボン酸	4	ポリアクリル酸ナトリウム (分子量10000)	1	固定砥粒方式	○	11.4%
2-35		8		1	ナフタレンスルホン酸ナトリウム ホルマリン縮合物(分子量1200)	0.02	固定砥粒方式	○	11.5%
2-36	水酸化ナトリウム	8	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	1	ナフタレンスルホン酸ナトリウム ホルマリン縮合物(分子量1200)	0.02	固定砥粒方式	○	11.6%

実施例

[0065]

[表6]

	(A) アルカリ成分		(B) ホスホン酸誘導体		(C) 分子内にカルボキシメチル基を有する化合物		評価結果		
	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)	テクスチャー 構造の 外観評価	ウエハの 反射率評価	
実施 例	3-1	0.5	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	0.3	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度0.40/平均分子量30000)	0.05	遊離砥粒方式	○	12.4%
	3-2	1		0.9		0.05	遊離砥粒方式	○	12.5%
	3-3	5		4		0.2	遊離砥粒方式	○	12.7%
	3-4	10		8		0.5	固定砥粒方式	○	12.6%
	3-5	15		12		3	遊離砥粒方式	○	12.7%
	3-6	0.5	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	0.3	0.05	遊離砥粒方式	○	11.4%	
	3-7	1		0.9	0.05	遊離砥粒方式	○	11.4%	
	3-8	5		4	0.2	遊離砥粒方式	○	11.4%	
	3-9	10		8	0.5	固定砥粒方式	○	11.5%	
	3-10	0.5		1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	0.3	0.05	遊離砥粒方式	○	11.0%
	3-11	1	0.9		0.05	遊離砥粒方式	○	11.0%	
	3-12	5	4		0.2	遊離砥粒方式	○	11.1%	
	3-13	10	8		0.5	固定砥粒方式	○	11.1%	
	3-14	0.5	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸		0.3	0.05	遊離砥粒方式	○	11.2%
	3-15	1		0.9	0.05	遊離砥粒方式	○	11.1%	
	3-16	5		4	0.2	遊離砥粒方式	○	11.3%	
	3-17	10		8	0.5	固定砥粒方式	○	11.2%	
	3-18	0.5		1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	0.3	0.05	遊離砥粒方式	○	12.2%
	3-19	1	0.9		0.05	遊離砥粒方式	○	12.1%	
	3-20	5	4		0.1	遊離砥粒方式	○	12.2%	
3-21	10	8	0.3		固定砥粒方式	○	12.1%		

実施例

[0066]

[表7]

	(A) アルカリ成分		(B) ホスホン酸誘導体		(C) 分子内にカルボキシメチル基を有する化合物		ウエハの スライス方式	評価結果	
	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)		テクスチャー 構造の 外観評価	ウエハの 反射率評価
実施例	3-22	水酸化ナトリウム	5	ニトリロトリス (メチレンホスホン酸)	4	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度0.70/平均分子量30000)	0.2	○	11.5%
	3-23		5		4	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度0.90/平均分子量63000)	0.5	○	12.1%
	3-24	水酸化ナトリウム	5	ホスホノブタントリカルボン酸	4	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度0.70/平均分子量30000)	0.2	○	12.1%
	3-25		5		4	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度0.90/平均分子量63000)	0.4	○	12.3%
	3-26	水酸化ナトリウム	5	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	4	カルボキシメチルデンブレン(※1)	0.05	○	12.5%
	3-27		5		4		0.1	○	12.7%
	3-28	水酸化ナトリウム	5	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	4	カルボキシメチルグア-ガム(※2)	0.02	○	12.8%
	3-29		5		4		0.05	○	12.9%
	3-30	水酸化ナトリウム	5	1-ヒドロキシエチリデン -1,1-ジホスホン酸	4	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度0.70/平均分子量30000)	0.2	○	11.6%
	3-31		5		4		0.4	○	11.8%

※1 : 日融化学(株)製カルボキシメチルデンブレン「キプロガムM-800A」

※2 : 日融化学(株)製カルボキシメチルデンブレン「キプロガムHH」

[0067] [表8]

	(A) アルカリ成分		(E) ホスホン酸誘導体		(C) 分子内にカルボキシメチル基を有する化合物		ウエハの スライス方式	評価結果	
	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)	名称	濃度 (質量%)		デクスチャー 構造の 外観評価	ウエハの 反射率評価
比較 例	1	水酸化ナトリウム	5	なし	なし	-	遊離砥粒方式	×	25.8%
	2	水酸化カリウム	5	なし	なし	-	遊離砥粒方式	×	24.5%

産業上の利用可能性

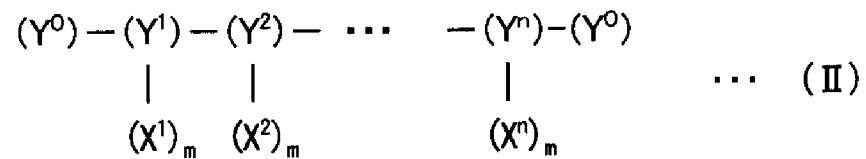
[0068] 本発明のエッチング液は、例えば太陽電池のシリコン基板等のエッチングに使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] シリコン基板表面に凹凸を形成させるエッチング液であって、
(A) アルカリ成分、
(B) ホスホン酸誘導体又はその塩、及び
(C) 分子内に、カルボキシル基、スルホ基、塩を形成したこれらの基、及びカルボキシメチル基からなる群より選ばれた少なくとも1種の基を有する化合物
を含有することを特徴とする、エッチング液。
- [請求項2] 前記アルカリ成分 (A) が、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムであることを特徴とする、請求項1に記載のエッチング液。
- [請求項3] 前記ホスホン酸誘導体又はその塩 (B) が、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸又はその塩であることを特徴とする、請求項1又は2のいずれか1項に記載のエッチング液。
- [請求項4] 前記化合物 (C) が、カルボン酸、カルボン酸の塩、スルホン酸、及びスルホン酸の塩からなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のエッチング液。
- [請求項5] 前記化合物 (C) が下記一般式 (I) で表わされる化合物であることを特徴とする、請求項4に記載のエッチング液。
- $$R^1 - X \quad \cdots \quad (I)$$
- 但し、 R^1 は炭素数4～12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基のいずれかであり、 X はカルボキシル基、スルホ基のいずれかである。
- [請求項6] 前記化合物 (C) が、前記一般式 (I) において、 R^1 が分岐構造を有するアルキル基、分岐構造を有するアルケニル基、分岐構造を有するアルコキシ基、又はアリール基である化合物であることを特徴とする、請求項5に記載のエッチング液。
- [請求項7] 前記化合物 (C) が下記一般式 (II) で表される化合物又はその塩

であることを特徴とする、請求項 4 に記載のエッチング液。

[化1]



但し、式 (II) において、 n は 2 以上の整数であり、 m は 1 ～ 5 の整数であり、それぞれの m の値は全て同一であっても、相互に異なっているてもよく、

Y^0 は水素原子を示し、 $Y^1 \sim Y^n$ はそれぞれ炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を示し、全て同一であっても、相互に異なっているてもよく、

$X^1 \sim X^n$ はそれぞれ、スルホ基、カルボキシル基、又は水素原子のいずれかを示し、全て同一であっても、相互に異なっているてもよいが、少なくとも一つはスルホ基又はカルボキシル基であるものとする。

[請求項8] 前記化合物 (C) が、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸の塩、ポリスルホン酸、及びポリスルホン酸の塩からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする、請求項 7 に記載のエッチング液。

[請求項9] 前記化合物 (C) が、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸の塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩、ポリスチレンスルホン酸、及びポリスチレンスルホン酸の塩からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする、請求項 7 又は 8 に記載のエッチング液。

[請求項10] 前記化合物 (C) が、分子内にカルボキシメチル基を有する化合物であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のエッチング液。

- [請求項11] 前記分子内にカルボキシメチル基を有する化合物が、単糖類を基本構成単位とする化合物であることを特徴とする、請求項10に記載のエッチング液。
- [請求項12] 前記分子内にカルボキシメチル基を有する化合物が、カルボキシメチルセルロース塩であることを特徴とする、請求項11に記載のエッチング液。
- [請求項13] 前記アルカリ成分（A）と、前記ホスホン酸誘導体又はその塩（B）と、前記化合物（C）との配合割合が、質量比で $A / (B + C) = 0.1 \sim 10$ の範囲内であることを特徴とする、請求項1～12のいずれか1項に記載のエッチング液。
- [請求項14] 前記アルカリ成分（A）の濃度が0.3質量%～25質量%であり、前記ホスホン酸誘導体又はその塩（B）の濃度が0.1質量%～25質量%であり、前記化合物（C）の濃度が、0.0001質量%～25質量%であることを特徴とする、請求項1～13のいずれか1項に記載のエッチング液。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれかに記載のエッチング液にシリコン基板を浸漬して、基板表面に凹凸構造を形成させる工程を含むことを特徴とする、シリコン基板の表面加工方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/004586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/308(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/308, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2007/138921 A1 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 06 December 2007 (06.12.2007), paragraphs [0013] to [0055] & US 2009/0227115 A1 & KR 10-2009-0023351 A & CN 101454879 A	1-4, 13, 14 1-12, 15
Y	JP 2012-004528 A (Shinryo Corp.), 05 January 2012 (05.01.2012), paragraphs [0019] to [0044] & EP 2573801 A1 & TW 201209139 A & CA 2798926 A & CN 102906863 A & KR 10-2013-0020792 A	1-6, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 October, 2013 (01.10.13)

Date of mailing of the international search report
22 October, 2013 (22.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/004586

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-515872 A (Applied Materials Inc.), 19 May 2011 (19.05.2011), paragraphs [0013] to [0047] & US 2011/0272625 A1 & KR 10-2010-0125448 A & CN 102017176 A & TW 201001508 A	1-4, 7-9, 15
Y	WO 2011/020632 A1 (RENA GMBH), 24 February 2011 (24.02.2011), page 2, line 14 to page 8, line 8 & JP 2013-502706 A & DE 102009028762 A & CN 102484060 A & TW 201108321 A & KR 10-2012-0041750 A	1-3, 10-12, 15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/308(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/308, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2007/138921 A1（和光純薬工業株式会社）2007. 12. 06, 【0 0 1 3】－【0 0 5 5】 & US 2009/0227115 A1 & KR 10-2009-0023351 A & CN 101454879 A	1-4, 13, 14 1-12, 15
Y	JP 2012-004528 A（株式会社新菱）2012. 01. 05, 【0 0 1 9】－【0 0 4 4】 & EP 2573801 A1 & TW 201209139 A & CA 2798926 A & CN 102906863 A & KR 10-2013-0020792 A	1-6, 15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 由美子

4 R

4 6 6 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-515872 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 2011.05.19, 【0013】－【0047】 & US 2011/0272625 A1 & KR 10-2010-0125448 A & CN 102017176 A & TW 201001508 A	1-4, 7-9, 15
Y	WO 2011/020632 A1 (RENA GMBH) 2011.02.24, 第2頁第14行－第8頁第8行 & JP 2013-502706 A & DE 102009028762 A & CN 102484060 A & TW 201108321 A & KR 10-2012-0041750 A	1-3, 10-12, 15