



(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 I538986 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 21 日

(21) 申請案號：104122875

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 15 日

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

H01L21/306 (2006.01)

(71) 申請人：綠能科技股份有限公司 (中華民國) GREEN ENERGY TECHNOLOGY INC. (TW)
 臺北市中山區中山北路 3 段 22 號

(72) 發明人：陳嘉明 CHERN, JIA MING (TW)；陳鵬宇 CHEN, PENG YU (TW)；林文信 LIN, WEN HSIN (TW)；劉俊毅 LIU, JYUN YI (TW)；王秋迪 WANG, CHIOU DI (TW)

(74) 代理人：葉璟宗；詹東穎；劉亞君

(56) 參考文獻：

TW 201129680A1

TW 201323662A1

TW 201444955A

審查人員：翁啟達

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 13 頁

(54) 名稱

蝕刻液以及矽基板的表面粗糙化的方法

ETCHING SOLUTION AND METHOD OF SURFACE ROUGHENING OF SILICON SUBSTRATE

(57) 摘要

一種矽基板的表面粗糙化的方法，其包括以下步驟：提供矽基板；使用蝕刻液對矽基板進行蝕刻，其中蝕刻液包括硝酸、氫氟酸以及硫酸；以及沖洗矽基板。另提供一種蝕刻液。

A method of surface roughening of a silicon substrate including following steps is provided: providing a silicon substrate; etching the silicon substrate by an etching solution, wherein the etching solution includes nitrate acid (HNO₃), hydrofluoric acid (HF) and Sulfuric acid (H₂SO₄); and rinsing the silicon substrate.

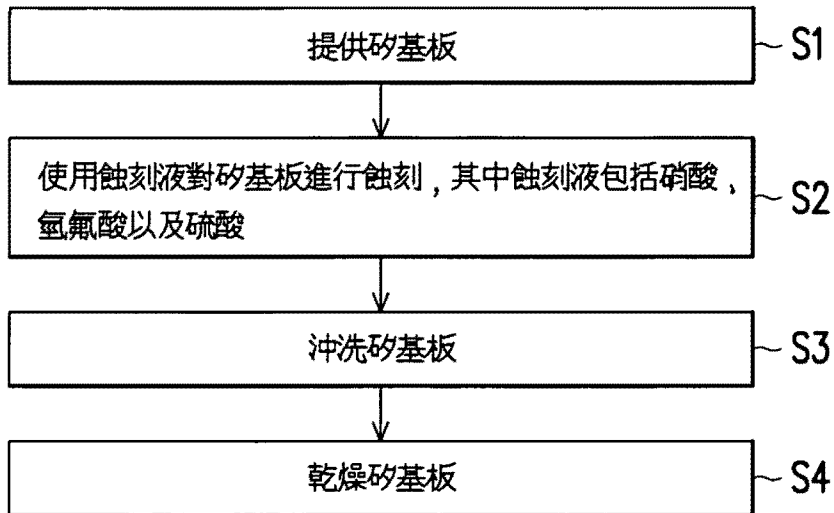
An etching solution is also provided.

指定代表圖：

符號簡單說明：

S1、S2、S3、

S4 . . . 步驟



【圖1】



申請日：104.7.15

IPC分類：C09K13/08(2006.01)
H01L21/306(2006.01)**【發明摘要】****【中文發明名稱】** 蝕刻液以及矽基板的表面粗糙化的方法**【英文發明名稱】** ETCHING SOLUTION AND METHOD OF

SURFACE ROUGHENING OF SILICON SUBSTRATE

【中文】 一種矽基板的表面粗糙化的方法，其包括以下步驟：提供矽基板；使用蝕刻液對矽基板進行蝕刻，其中蝕刻液包括硝酸、氫氟酸以及硫酸；以及沖洗矽基板。另提供一種蝕刻液。

【英文】 A method of surface roughening of a silicon substrate including following steps is provided: providing a silicon substrate; etching the silicon substrate by an etching solution, wherein the etching solution includes nitrate acid (HNO₃), hydrofluoric acid (HF) and Sulfuric acid (H₂SO₄); and rinsing the silicon substrate. An etching solution is also provided.

【指定代表圖】 圖1。**【代表圖之符號簡單說明】**

S1、S2、S3、S4：步驟

【發明說明書】

【中文發明名稱】蝕刻液以及矽基板的表面粗糙化的方法

【英文發明名稱】ETCHING SOLUTION AND METHOD OF
SURFACE ROUGHENING OF SILICON SUBSTRATE

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種用以處理基板的溶液及使用此溶液處理基板表面的方法，且特別是有關於一種蝕刻液以及矽基板的表面粗糙化的方法。

【先前技術】

【0002】在半導體元件中，基板(如矽基板)的原始尺寸通常大於符合半導體元件之矽基板的理想尺寸。因此，半導體元件的前處理程序通常包括一切片製程，用以將矽基板裁切成理想尺寸的基板。在現有的切片製程中，用以裁切矽基板的線材主要採用黃銅線以及鑽石線。在線材成本的考量下，現有的切片製程以黃銅線切割佔多數。惟黃銅線在耐用度以及生產力上的表現不如鑽石線，因此鑽石線切割有望成為未來切片製程的主流。

【0003】經由鑽石線裁切而成的矽基板，其表面平滑，容易反射環境光，因此針對特定範疇的半導體元件(如太陽能電池元件)而言，採用鑽石線的切片製程不利於半導體元件的效能(例如是光子的吸收)。此外，基板的切割面容易因鑽石線之切割應力而形成不

同程度的損傷層，此損傷層亦會影響到半導體元件的效能。是以，如何解決上述問題，以提升半導體元件的效能，便成為此領域研發人員亟欲解決的問題之一。

【發明內容】

【0004】 本發明提供一種蝕刻液，其有助於使矽基板的表面粗糙化以及移除損傷層。

【0005】 本發明提供一種矽基板的表面粗糙化的方法，其可使矽基板的表面粗糙化以及移除損傷層。

【0006】 本發明的一種蝕刻液，其包括硝酸、氫氟酸以及硫酸。

【0007】 在本發明的一實施例中，上述的蝕刻液包括 10 wt%至 50 wt%的硝酸、5 wt%至 20 wt%的氫氟酸、大於 0 wt%且小於或等於 10 wt%的硫酸以及 40 wt%至 75wt%的水。

【0008】 在本發明的一實施例中，上述的蝕刻液包括 35 wt%至 40 wt%的硝酸、10 wt%至 17 wt%的氫氟酸、大於 0 wt%且小於或等於 10 wt%的硫酸以及 65 wt%至 70 wt%的水。

【0009】 本發明的一種矽基板的表面粗糙化的方法，其包括以下步驟：提供矽基板；使用蝕刻液對矽基板進行蝕刻，其中蝕刻液包括硝酸、氫氟酸以及硫酸；以及沖洗矽基板。

【0010】 在本發明的一實施例中，上述的蝕刻液包括 10 wt%至 50 wt%的硝酸、5 wt%至 20 wt%的氫氟酸、大於 0 wt%且小於或等於 10 wt%的硫酸以及 40 wt%至 75wt%的水。

【0011】 在本發明的一實施例中，上述的蝕刻液包括 35 wt%至 40 wt%的硝酸、10 wt%至 17 wt%的氫氟酸、大於 0 wt%且小於或等於 10 wt%的硫酸以及 65 wt%至 70 wt%的水。

【0012】 在本發明的一實施例中，蝕刻矽基板的時間不大於 5 秒。

【0013】 在本發明的一實施例中，蝕刻矽基板的溫度不大於攝氏 15 度。

【0014】 在本發明的一實施例中，上述蝕刻矽基板的方法包括將矽基板置入容納蝕刻液的蝕刻槽中。

【0015】 在本發明的一實施例中，上述沖洗矽基板的方法包括將矽基板放入去離子水中。

【0016】 基於上述，本發明上述實施例的蝕刻液藉由硫酸的添加，可控制蝕刻速率，從而在移除矽基板表面的損傷層時，可避免矽基板黑化的情況發生。此外，由於蝕刻液中的硫酸與矽基板反應時所產生的氧化硫氣體有助於均勻地粗糙化矽基板的表面，因此本發明的蝕刻液有助於使矽基板的表面粗糙化以及移除損傷層，且矽基板的表面粗糙化的方法可使矽基板的表面粗糙化以及移除損傷層，從而經由上述方法處理後的矽基板有助於改善半導體元件的效能。

【0017】 為讓本發明的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。

【圖式簡單說明】**【0018】**

圖 1 是照本發明的一實施例的一種矽基板的表面粗糙化的方法的流程圖。

圖 2A 至圖 2D 分別是掃描電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope)在蝕刻前、蝕刻未完全、過蝕刻以及蝕刻完全的情況下所觀測到的矽基板的圖像。

【實施方式】

【0019】 圖 1 是照本發明的一實施例的一種矽基板的表面粗糙化的方法的流程圖。圖 2A 至圖 2D 分別是掃描電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope)在蝕刻前、蝕刻未完全、過蝕刻以及蝕刻完全的情況下所觀測到的矽基板的圖像，其中圖 2A 至圖 2D 中標示出 20 微米(μm)的比例尺，以供參考。

【0020】 請先參照圖 1，矽基板的表面粗糙化的方法包括以下步驟。首先，提供矽基板(步驟 S1)。矽基板可以是任何欲進行表面粗糙化的矽基板。舉例而言，矽基板可以是經由鑽石線切割的矽基板，但不以此為限。圖 2A 示出矽基板經由鑽石線切割的表面。如圖 2A 所示，矽基板在鑽石線切割後且在蝕刻前存在不同程度的缺陷 D 以及多條線痕 L。缺陷 D 以及線痕 L 的生成導因於鑽石線之切割應力。在不考慮缺陷 D 的情況下，線痕 L 的存在代表此切割面為平滑的表面。在特定範疇的半導體元件(如太陽能電池元件)

中，平滑的表面容易將環境光反射，而不利於光子的吸收。此外，缺陷 D 的存在也會影響後續的製程。因此，矽基板在進行半導體元件製程之前，須先以蝕刻液處理此切割面，以除去缺陷 D 以及線痕 L。

【0021】 請再參照圖 1，使用蝕刻液對矽基板進行蝕刻(步驟 S2)。一般而言，蝕刻液可分為鹼性蝕刻液以及酸性蝕刻液。常見的鹼性蝕刻液包括氫氧化鉀。惟氫氧化鉀對於矽基板的晶面(100)的蝕刻速率比矽基板的晶面(111)快很多，因此氫氧化鉀容易於矽基板的表面形成 V 型溝渠，而不適於進行矽基板的表面粗糙化。本實施例採用酸性蝕刻液，其中蝕刻液包括硝酸、氫氟酸以及緩衝酸液。

【0022】 在酸性蝕刻的過程中，硝酸會先與矽基板的矽反應生成二氧化矽(SiO_2)，而於矽基板的表面形成氧化層。接下來，氫氟酸會與氧化層反應，而移除氧化層，從而達到移除損傷層以及粗糙化的效果。緩衝酸液在蝕刻的過程中不參與反應。緩衝酸液的添加有助於控制蝕刻速率。在未添加緩衝酸液的情況下，蝕刻速率不易被控制，而容易有矽基板黑化的情況發生。一般常見的緩衝酸液主要為磷酸(H_3PO_4)或醋酸(CH_3COOH)，惟磷酸容易延緩蝕刻速率，而醋酸的蒸氣壓相對大，其濃度控制不易。

【0023】 有鑑於上述，本實施例選用硫酸作為緩衝酸液。在蝕刻的過程中，硫酸與矽基板的矽反應所產生的氧化硫(SO_2)氣體會於矽基板的表面產生氣泡，而有助於使表面粗糙度更為均勻。

【0024】藉由調變蝕刻液中硝酸、氫氟酸以及硫酸各自的濃度，可控制不同的蝕刻效果。圖 2B 至圖 2D 分別示出蝕刻未完全、過蝕刻以及蝕刻完全的情況下的矽基板的圖像。請先參照圖 2D，在蝕刻完全的情況下，圖 2A 中的缺陷 D 以及線痕 L 會被移除，且矽基板上會產生明顯的顆粒 G。顆粒 G 的存在代表矽基板的表面為凹凸起伏的表面(即粗糙表面)，其可降低光的反射率，而有助於光子的吸收。另一方面，如圖 2B 所示，在蝕刻未完全的情況下，矽基板表面的缺陷 D 雖已被移除，但仍可見些許的線痕 L。又如圖 2C 所示，在過蝕刻的情況下，顆粒 G 已不明顯。亦即，表面粗糙化的效果降低。

【0025】在本實施例中，蝕刻液例如包括 10 wt%至 50 wt%的硝酸、5 wt%至 20 wt%的氫氟酸、大於 0 wt%且小於或等於 10 wt%的硫酸以及 40 wt%至 75wt%的水，其中上述重量百分比皆以純度 100%計算。在一較佳的實施例中，蝕刻液可包括 35 wt%至 40 wt%的硝酸、10 wt%至 17 wt%的氫氟酸、大於 0 wt%且小於或等於 10 wt%的硫酸以及 65 wt%至 70 wt%的水。此外，蝕刻矽基板的方法可包括將矽基板置入容納蝕刻液的蝕刻槽中。依據不同的需求，矽基板可以是整個浸置於蝕刻液中，但不以此為限。在另一實施例中，矽基板可以至少一面碰觸蝕刻液。

【0026】另外，本實施例也可藉由控制蝕刻矽基板的時間來控制不同的蝕刻效果。舉例而言，蝕刻矽基板的時間例如不大於 5 秒。再者，本實施例還可藉由控制蝕刻矽基板的溫度來控制蝕刻速

率。舉例而言，蝕刻矽基板的溫度例如不大於攝氏 15 度。

【0027】請再參照圖 1，在蝕刻後，可接續沖洗矽基板(步驟 S3)，以終止反應。在本實施例中，沖洗矽基板的方法包括將矽基板放入去離子水中。另外，在沖洗矽基板之後，可進一步乾燥矽基板(步驟 S4)，以接續後續半導體元件的製程。

【0028】綜上所述，本發明上述實施例的蝕刻液藉由硫酸的添加，可控制蝕刻速率，從而在移除矽基板表面的損傷層時，可避免矽基板黑化的情況發生。此外，由於蝕刻液中的硫酸與矽基板反應時所產生的氧化硫氣體有助於均勻地粗糙化矽基板的表面，因此本發明的蝕刻液有助於使矽基板的表面粗糙化以及移除損傷層，且矽基板的表面粗糙化的方法可使矽基板的表面粗糙化以及移除損傷層，從而經由上述方法處理後的矽基板有助於改善半導體元件的效能。

【0029】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，在不脫離本發明的精神和範圍內，當可作些許的更動與潤飾，故本發明的保護範圍當視後附的申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0030】

D：缺陷

G：顆粒

(105年2月25日修正)

105年 02月 25日 修正替換頁

L：線痕

S1、S2、S3、S4：步驟

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種蝕刻液，其包括大於35 wt%且小於或等於40 wt%的硝酸、大於10 wt%且小於或等於17 wt%的氫氟酸、大於0 wt%且小於或等於10 wt%的硫酸以及65 wt%至70 wt%的水。

【第2項】一種矽基板的表面粗糙化的方法，包括：

提供一矽基板；

使用一蝕刻液對該矽基板進行蝕刻，其中該蝕刻液包括大於35 wt%且小於或等於40 wt%的硝酸、大於10 wt%且小於或等於17 wt%的氫氟酸、大於0 wt%且小於或等於10 wt%的硫酸以及65 wt%至70 wt%的水；以及

沖洗該矽基板。

【第3項】如申請專利範圍第2項所述的矽基板的表面粗糙化的方法，其中蝕刻該矽基板的時間不大於5秒。

【第4項】如申請專利範圍第2項所述的矽基板的表面粗糙化的方法，其中蝕刻該矽基板的溫度不大於攝氏15度。

【第5項】如申請專利範圍第2項所述的矽基板的表面粗糙化的方法，其中蝕刻該矽基板的方法包括將該矽基板置入容納該蝕刻液的一蝕刻槽中。

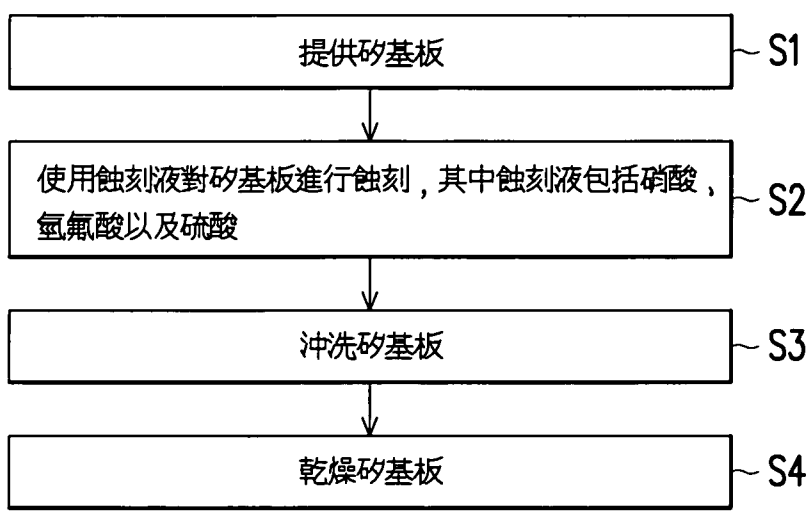
【第6項】如申請專利範圍第2項所述的矽基板的表面粗糙化的方法，其中沖洗該矽基板的方法包括將該矽基板放入去離子水中。

105年04月19日修正
對號(本)

【發明圖式】

105年 04月 19日 修正替換頁

105-4-19



【圖1】