

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6392866号
(P6392866)

(45) 発行日 平成30年9月19日(2018.9.19)

(24) 登録日 平成30年8月31日(2018.8.31)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 31/0236 (2006.01)	HO 1 L 31/04 280
HO 1 L 21/306 (2006.01)	HO 1 L 21/306 B
HO 1 L 21/308 (2006.01)	HO 1 L 21/308 G

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2016-524403 (P2016-524403)	(73) 特許権者	511138504
(86) (22) 出願日	平成25年11月15日(2013.11.15)		▲蘇▼州阿特斯▲陽▼光▲電▼力科技有限 公司
(65) 公表番号	特表2017-504179 (P2017-504179A)		中華人民共和國 215129 江▲蘇▼ 省▲蘇▼州市▲蘇▼州高新区鹿山路199 号
(43) 公表日	平成29年2月2日(2017.2.2)		
(86) 国際出願番号	PCT/CN2013/087239	(73) 特許権者	516112646
(87) 国際公開番号	W02014/166256		▲蘇▼州大学
(87) 国際公開日	平成26年10月16日(2014.10.16)		SOOCHOW UNIVERSITY
審査請求日	平成28年11月14日(2016.11.14)		中国 215006 江▲蘇▼省▲蘇▼州 市▲蘇▼州工▲業▼▲園▼区十梓街1号
(31) 優先権主張番号	201310127230.X		NO. 1 SHIZI STREET, INDUSTRIAL PARK, SU ZHOU, JIANGSU 21500 6, CHINA
(32) 優先日	平成25年4月12日(2013.4.12)		
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法であって、

(1) 結晶シリコンウエハを洗浄し、腐食してテクスチャリングし、ミクロンレベルの表面テクスチャ構造を形成する工程と、

(2) 前記工程(1)で処理されたシリコンウエハを、金イオン、銀イオン及び銅イオンから選ばれるいずれか1種の金属イオンを含有する溶液に浸漬して、シリコンウエハの表面に金属ナノ粒子層をコーティングする工程と、

(3) HFとH₂O₂の混合溶液、HFとHNO₃の混合溶液、HFとH₂CrO₄の混合溶液から選ばれるいずれか1種である第1化学エッチング液を使用して、前記工程(2)で処理されたシリコンウエハの表面を腐食し、ナノレベルの表面テクスチャ構造を形成する工程と、

(4) 順に、硝酸溶液である第1洗浄液と、

フッ化水素酸溶液である第2洗浄液と、

脱イオン水とを使用して、前記工程(3)で処理されたシリコンウエハを洗浄して、金属粒子を除去する工程と、

(5) 濃度が5~10mol/LのHNO₃と濃度が0.1~0.5mol/LのHF酸の混合溶液である第2化学エッチング液に、前記工程(4)で処理されたシリコンウエハを浸漬して、微細構造に対し修正エッチングを行う工程と、

(6) 前記工程(5)で処理されたシリコンウエハを洗浄して、スピン乾燥させ、結晶

シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造を得る工程と、を含むことを特徴とする結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の製造方法により得られる結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造であって、

前記結晶シリコン太陽電池は多結晶シリコン太陽電池である場合、400～1050 nm の波長範囲において、その表面テクスチャ構造の平均反射率が 12%～20%であり、

前記結晶シリコン太陽電池は単結晶シリコン太陽電池である場合、400～1050 nm の波長範囲において、その表面テクスチャ構造の平均反射率が 5%～15%であることを特徴とする結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造及びその製造方法に関し、太陽エネルギー利用技術の分野に属する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池モジュールの幅広く応用につれて、太陽光発電がニューエナジーの分野において益々大きな割合を占め、急速に発展している。現在実用化されている太陽電池製品のうち、結晶シリコン（単結晶シリコンと多結晶シリコン）太陽電池は、マーケットシェアが最大であり、85%以上の市場占有率を維持している。

20

【0003】

従来、太陽電池の生産プロセスにおいて、シリコンウエハの表面におけるテクスチャ構造は、太陽電池の表面反射率を効果的に低下でき、太陽電池の光電変換効率に影響する要因の一つとなる。結晶シリコン太陽電池の表面に優れたテクスチャ構造を形成して、良好な反射防止効果を実現するために、多くの方法を試してみた。機械彫刻法、レーザエッチング法、反応性イオンエッチング法（RIE）、化学エッチング法（即ちウェットエッチング）等が一般的な方法である。その中で、機械彫刻法は、低表面反射率が得られるが、該方法ではシリコンウエハの表面に対する機械的損傷が深刻であり、且つ歩留まりが悪く、そのため、工業生産において使用されることが少ない。レーザエッチング法は、レーザにより異なる彫刻模様が製造され、縞状、逆ピラミッド状の表面が既に形成され、その反射率が 8.3%へと低下するが、それにより製造される電池の効率が低く、生産へ効果的に応用できない。RIE方法は、異なるテンプレートを使用してエッチングすることができ、エッチングとして一般的にドライエッチングが使用され、シリコンウエハの表面にいわゆる「ブラックシリコン」構造を形成することができ、その反射率が 7.9%、更に 4%へと低下することができるが、装置が高価であり、生産コストが高まるため、工業生産への使用が少ない。化学エッチング法は、プロセスが簡単であり、安価で品質が高く、従来のプロセスとの互換性が良い等の特徴を有し、現在、工業において最も多く使用される方法となる。

30

【0004】

従来、ウェットエッチング法により製造される結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造は、一般的にミクロンレベルとなる。現在の通常手法は、以前と同じようにその表面反射率を更に低下させる。中国特許出願公開第 102610692 号明細書（特許文献 1）において、結晶シリコンのナノ・ミクロン複合テクスチャの製造方法が開示されている。その製造プロセスは、（1）結晶シリコンウエハを洗浄し腐食して、ミクロンレベルの表面テクスチャ構造を形成する工程と、（2）シリコンウエハの表面に、非連続的な貴金属ナノ粒子層を均一にコーティングする工程と、（3）化学エッチング液でシリコンウエハの表面を選択的に腐食して、ナノレベルの表面テクスチャ構造を形成する工程と、（4）化学溶液で貴金属粒子を除去する工程と、を含む。しかしながら、上記製造方法により製造されるナノ・ミクロン複合テクスチャでは、そのナノ構造がナノ孔状となり、即

40

50

ち、その孔径が小さく、深さが深い。文献報告及び試験によれば、このような複合テクスチャ構造は、その表面反射率が12%以下まで低下するが、その後の表面不動態化に不利であり、且つ製造されるセルは、生産ラインで通常のテクスチャリング方法を用いたセルより変換効率が低いことが確認した。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】中国特許出願公開第102610692号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

本発明は、結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造及びその製造方法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】

【0007】

上記目的を達成するために、本発明に係る技術的手段として、結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法であって、以下の工程を含む結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法を提供する。

(1) 多結晶シリコンウエハを洗浄し、腐食してミクロンレベルの表面テクスチャ構造を形成する工程。

20

(2) 上記シリコンウエハを金属イオンを含有する溶液に浸漬して、シリコンウエハの表面に金属ナノ粒子層をコーティングする工程。

ただし、前記金属イオンは、金イオン、銀イオン及び銅イオンから選ばれる1種である。

(3) 第1化学エッチング液でシリコンウエハの表面を腐食して、ナノレベルの表面テクスチャ構造を形成する工程。

ただし、前記第1化学エッチング液は、HFと H_2O_2 の混合溶液、HFと HNO_3 の混合溶液、HFと H_2CrO_4 の混合溶液から選ばれる1種であり、

HFの濃度は1~15mol/Lであり、 H_2O_2 、 HNO_3 又は H_2CrO_4 の濃度は0.05~0.5mol/Lである。

(4) それぞれ第1洗浄液、第2洗浄液、脱イオン水を使用して上記シリコンウエハを洗浄して、金属粒子を除去する工程。

30

ただし、前記第1洗浄液は27~69質量%の硝酸溶液であり、洗浄時間は60~1200秒であり、洗浄温度は5~85であり、

前記第2洗浄液は1~10質量%のフッ化水素酸溶液であり、洗浄時間は60~600秒であり、洗浄温度は5~45である。

(5) 上記シリコンウエハを第2化学エッチング液に浸漬して、微細構造の修正エッチングを行う工程。

ただし、前記第2化学エッチング液は、NaOH溶液、KOH溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド溶液、 HNO_3 とHF酸の混合溶液から選ばれる1種であり、

前記第2化学エッチング液はNaOH溶液である場合、その濃度は0.001~0.1mol/Lであり、反応時間は10~1000秒であり、反応温度は5~85であり、

40

前記第2化学エッチング液はKOH溶液である場合、その濃度は0.001~0.1mol/Lであり、反応時間は10~1000秒であり、反応温度は5~85であり、

前記第2化学エッチング液はテトラメチルアンモニウムヒドロキッド溶液である場合、その濃度は0.001~0.1mol/Lであり、反応時間は10~1000秒であり、反応温度は5~85であり、

前記第2化学エッチング液は HNO_3 とHF酸の混合溶液である場合、HFと HNO_3 の濃度は、それぞれ0.05~0.5mol/L、1~10mol/Lであり、反応時間は10~1000秒であり、反応温度は5~45である。

(6) 上記シリコンウエハを洗浄して、スピン乾燥し、結晶シリコン太陽電池の表面テ

50

クスチャ構造を得る工程。

【0008】

上記技術的手段において、前記工程(2)では、金属ナノ粒子層における金属ナノ粒子の濃度が0.0001~0.1mol/Lである。

【0009】

上記技術的手段において、前記工程(2)では、浸漬時間が10~1000秒であり、溶液温度が5~85である。

【0010】

上記技術的手段において、前記工程(3)では、腐食時間が30~3000秒であり、反応温度が5~45である。

【0011】

本発明は上記製造方法により得られる結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造を保護することを更に請求する。

【0012】

上記技術的手段において、前記結晶シリコン太陽電池は、多結晶シリコン太陽電池であり、その表面テクスチャ構造の反射率が12%~20%である。

【0013】

上記技術的手段において、前記結晶シリコン太陽電池は、単結晶シリコン太陽電池であり、その表面テクスチャ構造の反射率が5%~15%である。

【0014】

テストした結果、本発明に係る多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造は、サイズが100~500nmであり、表面反射率が12~20%であり、中国特許出願公開第102610692号明細書に開示されているナノ-マイクロ複合テクスチャ構造に比べて、セルの変換効率が0.2~0.5%程度向上することができ、予想できない効果を取得した。本発明に係るナノレベルの表面テクスチャ構造は、現在の生産ラインで多結晶シリコン太陽電池の製造プロセスに更に適し、表面反射率を低下させると同時に、その後の表面不動態化プロセスに悪影響を及ぼさない。

【0015】

本発明の原理では、従来のマイクロレベルの表面テクスチャ構造を形成した上で、まず、シリコンウエハの表面に、均一に分布している金属ナノ粒子層をコーティングし、その後、表面に金属ナノ粒子が分布しているシリコンウエハを、酸化剤(H_2O_2 又は HNO_3 又は H_2CrO_4)がシリコンウエハを酸化する役割を果たす第1化学エッチング液に浸漬し、同時にエッチング液中のフッ化水素酸は、シリコンウエハが酸化されて生成した SiO_2 をヘキサフルオロケイ酸とるように溶液へ輸送し、金属粒子の触媒作用下で、その近傍におけるシリコンウエハが迅速に反応し、反応速度の差異でシリコンウエハの表面に線状又は深孔状の微細構造を形成し、最後に、第2化学エッチング溶液でシリコンウエハの表面に対し修正エッチングを行い、即ちアルカリ溶液(NaOH溶液、KOH溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液又は混合酸(HFと HNO_3))で、製造された線状又は深孔状の微細構造に対してエッチング修正を行う。アルカリ溶液は、主に上記線状又は深孔状の微細構造に対して異方性エッチングを行い、このような異方性エッチングは、元の線状又は深孔状の微細構造に沿って優先的に行い、そのエッチング結果として、元の線状又は深孔状の微細構造が角付きのナノピラミッド又はナノ円錐体又はナノピット状構造に修正され、混合酸(HFと HNO_3)は、主に上記線状又は深孔状の微細構造に対して等方性エッチングを行い、このような等方性エッチングは、元の線状又は深孔状の微細構造に沿って優先的に行い、そのエッチング結果として、元の線状又は深孔状の微細構造が孔径の大きくかつ深さの浅いナノ孔状構造に修正され、該修正エッチングを行うことで、優れた結晶性シリコン太陽電池のナノテクスチャを製造する。

【発明の効果】

【0016】

従来技術に比べて、上記技術的手段に係る本発明は下記利点を有する。

【 0 0 1 7 】

1. 本発明は、新しい結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法を開発した。即ち、従来のミクロンレベルの表面テクスチャ構造を形成した上で、第1化学エッチング液でシリコンウエハの表面を腐食し、ナノレベルの表面テクスチャ構造を形成し、洗浄後に更に第2化学エッチング液に浸漬して微細構造に対し修正エッチングを行い、結晶シリコン太陽電池に一層適したテクスチャ構造を得る。試験によれば、本発明に係る多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造は、サイズが100~500nmであり、孔径が大きく深さが浅いナノ孔状又は角付きのナノピラミッド又は角付きのナノ円錐体又は角付きのナノピット状構造となりその表面反射率が12~20%である。中国特許出願公開第102610692号明細書に開示されているナノミクロン複合テクスチャ構造に比べて、セルの変換効率が0.2~0.5%程度向上でき、予想できない効果を取得した。

10

【 0 0 1 8 】

2. 本発明に係る製造方法は、簡単で実施しやすく、従来の工業化生産プロセスとの互換性が良く、工業化生産に迅速に応用でき、普及や応用化に適する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 本発明の実施例1に係る多結晶シリコンウエハのテクスチャのSEM走査図(5K倍拡大)である。

【 図 2 】 本発明の実施例1に係る多結晶シリコンのテクスチャと通常の酸テクスチャにより得られた多結晶シリコンのテクスチャの反射スペクトルの比較図である。

20

【 図 3 】 本発明の実施例2に係る多結晶シリコンウエハのテクスチャのSEM走査図(5K倍拡大)である。

【 図 4 】 本発明の実施例2に係る多結晶シリコンのテクスチャと通常の酸テクスチャにより得られた多結晶シリコンのテクスチャの反射スペクトルの比較図である。

【 図 5 】 本発明の実施例3に係る多結晶シリコンウエハのテクスチャのSEM走査図(5K倍拡大)である。

【 図 6 】 本発明の実施例3に係る多結晶シリコンのテクスチャと通常の酸テクスチャにより得られた多結晶シリコンのテクスチャの反射スペクトルの比較図である。

【 図 7 】 本発明の実施例4に係る多結晶シリコンウエハのテクスチャのSEM走査図(5K倍拡大)である。

30

【 図 8 】 本発明の実施例4に係る多結晶シリコンウエハのテクスチャに対して修正エッチングを行うSEM走査図(50K倍拡大)である。

【 図 9 】 本発明の比較例2において修正エッチングを行わない多結晶シリコンのテクスチャと実施例4において修正エッチングを行った多結晶シリコンのテクスチャの反射スペクトルの比較図である。

【 図 1 0 】 本発明の比較例2に係る多結晶シリコンウエハのテクスチャに対して修正エッチングを行わないSEM走査図(5K倍拡大)である。

【 図 1 1 】 本発明の比較例2に係る多結晶シリコンウエハのテクスチャに対して修正エッチングを行わないSEM走査図(50K倍拡大)である。

【 図 1 2 】 本発明の実施例5に係る単結晶シリコンウエハのテクスチャのSEM走査図(5K倍拡大)である。

40

【 図 1 3 】 本発明の実施例5に係る単結晶シリコンウエハのテクスチャのSEM走査図(50K倍拡大)である。

【 図 1 4 】 本発明の比較例3において修正エッチングを行わない単結晶シリコンのテクスチャと実施例5において修正エッチングを行った単結晶シリコンのテクスチャの反射スペクトルの比較図である。

【 図 1 5 】 本発明の比較例3に係る単結晶シリコンウエハのテクスチャに対して修正エッチングを行わないSEM走査図(5K倍拡大)である。

【 図 1 6 】 本発明の比較例3に係る単結晶シリコンウエハのテクスチャに対して修正エッチングを行わないSEM走査図(50K倍拡大)である。

50

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、実施例を参照して本発明を更に説明する。

【0021】

実施例1

多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法であって、

(1) 厚みが $180 \pm 10 \mu\text{m}$ であり、サイズが $156 \text{mm} \times 156 \text{mm}$ であるP型多結晶シリコンウエハの損傷層を除去して洗浄した後、腐食してテクスチャリングし、ミクロンレベルの表面テクスチャ構造を形成し、その後、濃度が 0.008mol/L である AgNO_3 溶液に浸漬して、20 の条件下で60 s 反応させる工程と、

(2) 前記工程(1)で処理されたシリコンウエハを濃度が 3mol/L であるHFと濃度が 0.1mol/L である H_2O_2 の混合溶液に浸漬して、20 の条件下で300 s 反応させる工程と、

(3) 前記工程(2)で処理されたシリコンウエハを69質量%の硝酸溶液に投入して、20 の洗浄温度下で300 s 洗浄する工程と、

(4) 前記工程(3)で処理されたシリコンウエハを5質量%のフッ化水素酸溶液に投入して、20 の洗浄温度下で200 s 洗浄する工程と、

(5) 前記工程(4)で処理されたシリコンウエハを 0.05mol/L のKOH溶液に浸漬して、20 の条件下で300 s 反応させる工程と、

(6) 前記工程(5)で処理されたシリコンウエハを洗浄して、スピン乾燥し、多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造を得る工程と、を含む多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法。

【0022】

本実施例で製造された多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造は、寸法が $100 \sim 200 \text{nm}$ (図1に示す)であり、 $400 \sim 1050 \text{nm}$ の波長範囲において、その表面の平均反射率が13.4%である。

【0023】

比較例1

多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法であって、

(1) 厚みが $180 \pm 10 \mu\text{m}$ であり、サイズが $156 \text{mm} \times 156 \text{mm}$ であるP型多結晶シリコンウエハの損傷層を除去して洗浄した後、腐食してテクスチャリングし、ミクロンレベルの表面テクスチャ構造を形成する工程と、

(2) 洗浄して、スピン乾燥させ、多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造を得る工程と、を含む多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法。

【0024】

実施例1に係る多結晶シリコンのテクスチャと比較例1に係る通常の酸テクスチャにより得られた多結晶シリコンのテクスチャの反射スペクトルの比較図は、図2に示す。

【0025】

実施例2

多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法であって、

(1) 厚みが $180 \pm 10 \mu\text{m}$ であり、サイズが $156 \text{mm} \times 156 \text{mm}$ であるP型多結晶シリコンウエハの損傷層を除去して洗浄した後、腐食してテクスチャリングし、ミクロンレベルの表面テクスチャ構造を形成し、その後、濃度が 0.008mol/L である AgNO_3 溶液に浸漬して、20 の条件下で60 s 反応させる工程と、

(2) 前記工程(1)で処理されたシリコンウエハを濃度が 3mol/L であるHFと濃度が 0.1mol/L である H_2O_2 の混合溶液に浸漬して、20 の条件下で300 s 反応させる工程と、

(3) 前記工程(2)で処理されたシリコンウエハを69質量%の硝酸溶液に投入して、20 の洗浄温度下で300 s 洗浄する工程と、

(4) 前記工程(3)で処理されたシリコンウエハを5質量%のフッ化水素酸溶液に投

入して、20 の洗浄温度下で200 s 洗浄する工程と、

(5) 前記工程(4)で処理されたシリコンウエハを0.025 mol/Lのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液(TMAH溶液)に浸漬して、20 の条件下で、300 s 反応させる工程と、

(6) 前記工程(5)で処理されたシリコンウエハを脱イオン水で洗浄してスピン乾燥させる工程と、を含む多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法。

【0026】

本実施例で製造された多結晶シリコン太陽電池のテクスチャ微細構造は、寸法が150~300 nm(図3に示す)であり、400~1050 nmの波長範囲において、その表面の平均反射率が12.1%である。

10

【0027】

実施例2に係る多結晶シリコンのテクスチャと比較例1に係る通常の酸テクスチャにより得られた多結晶シリコンのテクスチャの反射スペクトルの比較図は、図4に示す。

【0028】

実施例3

多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法であって、

(1) 厚みが $180 \pm 10 \mu\text{m}$ であり、サイズが $156 \text{ mm} \times 156 \text{ mm}$ であるP型多結晶シリコンウエハの損傷層を除去して洗浄した後、腐食してテクスチャリングし、ミクロンレベルの表面テクスチャ構造を形成し、その後、濃度が0.008 mol/Lである AgNO_3 溶液に浸漬して、20 の条件下で、60 s 反応させる工程と、

20

(2) 前記工程(1)で処理されたシリコンウエハを濃度が3 mol/LであるHFと濃度が0.1 mol/Lである H_2O_2 の混合溶液に浸漬し、20 の条件下で300 s 反応させる工程と、

(3) 前記工程(2)で処理されたシリコンウエハを69質量%の硝酸溶液に投入して、20 の洗浄温度下で300 s 洗浄する工程と、

(4) 前記工程(3)で処理されたシリコンウエハを5質量%のフッ化水素酸溶液に投入して、20 の洗浄温度下で200 s 洗浄する工程と、

(5) 前記工程(4)で処理されたシリコンウエハを濃度が0.1 mol/LであるHFと濃度が5 mol/Lである HNO_3 の混合溶液に浸漬して、20 の条件下で、150 s 反応させる工程と、

30

(6) 前記工程(5)で処理されたシリコンウエハを脱イオン水で洗浄してスピン乾燥させる工程と、を含む多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法。

【0029】

本実施例で製造された多結晶シリコン太陽電池のテクスチャの微細構造は、寸法が150~300 nm(図5に示す)であり、400~1050 nmの波長範囲において、その表面の平均反射率が10%である。

【0030】

実施例3に係る多結晶シリコンのテクスチャ面と比較例1に係る通常の酸テクスチャにより得られた多結晶シリコンのテクスチャの反射スペクトルの比較図は図6に示す。

【0031】

40

実施例4

多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法であって、

(1) 厚みが $180 \pm 10 \mu\text{m}$ であり、サイズが $156 \text{ mm} \times 156 \text{ mm}$ であるP型多結晶シリコンウエハの損傷層を除去して洗浄した後、腐食してテクスチャリングし、ミクロンレベルの表面テクスチャ構造を形成し、その後、濃度が0.008 mol/Lである AgNO_3 溶液に浸漬して、20 の条件下で120 s 反応させる工程と、

(2) 前記工程(1)で処理されたシリコンウエハを濃度が3 mol/LであるHFと濃度が0.1 mol/Lである H_2O_2 の混合溶液に浸漬し、20 の条件下で、600 s 反応させる工程と、

(3) 前記工程(2)で処理されたシリコンウエハを69質量%の硝酸溶液に投入して

50

、20 の洗浄温度下で300 s 洗浄する工程と、

(4) 前記工程(3)で処理されたシリコンウエハを5質量%のフッ化水素酸溶液に投入して、20 の洗浄温度下で200 s 洗浄する工程と、

(5) 前記工程(4)で処理されたシリコンウエハを0.025 mol/LのTMAH溶液に浸漬して、20 の条件下で300 s 反応させる工程と、

(6) 前記工程(5)で処理されたシリコンウエハを脱イオン水で洗浄してスピン乾燥させる工程と、を含む多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法。

【0032】

比較例2

多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法であって、

(1) 厚みが $180 \pm 10 \mu\text{m}$ であり、サイズが $156 \text{ mm} \times 156 \text{ mm}$ であるP型多結晶シリコンウエハの損傷層を除去して洗浄した後、腐食してテクスチャリングし、ミクロンレベルの表面テクスチャ構造を形成し、その後、濃度が0.008 mol/Lである AgNO_3 溶液に浸漬して、20 の条件下で、60 s 反応させる工程と、

(2) 前記工程(1)で処理されたシリコンウエハを濃度が3 mol/LであるHFと濃度が0.1 mol/Lである H_2O_2 の混合溶液に浸漬し、20 の条件下で、300 s 反応させる工程と、

(3) 前記工程(2)で処理されたシリコンウエハを69質量%の硝酸溶液に投入して、20 の洗浄温度下で300 s 洗浄する工程と、

(4) 前記工程(3)で処理されたシリコンウエハを5質量%のフッ化水素酸溶液に投入して、20 の洗浄温度下で200 s 洗浄する工程と、

(5) 前記工程(4)で処理されたシリコンウエハを洗浄して、スピン乾燥させ、多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造を得る工程と、を含む多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法。

【0033】

実施例4では、NaOH溶液で修正エッチングを行った多結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造は、寸法が $150 \sim 300 \text{ nm}$ (図7、8に示す)であり、 $400 \sim 1050 \text{ nm}$ の波長範囲において、その表面の平均反射率が15.6%(図9に示す)である。

【0034】

比較例2では、修正エッチングを行わずに製造されたナノレベルの表面テクスチャ構造は、ナノ深孔状構造であり、孔径が 50 nm 程度(図10、11に示す)だけであり、 $400 \sim 1050 \text{ nm}$ の波長範囲において、その表面の平均反射率が5.9%(図9に示す)である。前記「修正エッチングを行わない」とは、中国特許出願公開第102610692号明細書に記載の方法のように、製造されたナノ-ミクロン複合テクスチャ構造は、上記工程(5)の修正エッチングを行わないことを意味する。

【0035】

実施例5

単結晶シリコン太陽電池のナノテクスチャの製造方法であって、

(1) 厚みが $180 \pm 10 \mu\text{m}$ であり、サイズが $156 \text{ mm} \times 156 \text{ mm}$ であるP型単結晶シリコンウエハの損傷層を除去して洗浄した後、腐食してテクスチャリングし、ミクロンレベルの表面テクスチャ構造を形成し、その後、濃度が0.008 mol/Lである AgNO_3 溶液に浸漬し、20 の条件下で、120 s 反応させる工程と、

(2) 前記工程(1)で処理されたシリコンウエハを濃度が3 mol/LであるHFと濃度が0.1 mol/Lである H_2O_2 の混合溶液に浸漬し、20 の条件下で、600 s 反応させる工程と、

(3) 前記工程(2)で処理されたシリコンウエハを69質量%の硝酸溶液に投入して、20 の洗浄温度下で300 s 洗浄する工程と、

(4) 前記工程(3)で処理されたシリコンウエハを5質量%のフッ化水素酸溶液に投入して、20 の洗浄温度下で200 s 洗浄する工程と、

(5) 前記工程(4)で処理されたシリコンウエハを 0.025 mol/L のTMAH溶液に浸漬して、 20°C の条件下で、 300 s 反応させる工程と、

(6) 前記工程(5)で処理されたシリコンウエハを脱イオン水で洗浄してスピン乾燥させる工程と、を含む単結晶シリコン太陽電池のナノテクスチャの製造方法。

【0036】

比較例3

単結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法であって、

(1) 厚みが $180 \pm 10\ \mu\text{m}$ であり、サイズが $156\text{ mm} \times 156\text{ mm}$ であるP型単結晶シリコンウエハの損傷層を除去して洗浄した後、腐食してテクスチャリングし、ミクロンレベルの表面テクスチャ構造を形成し、その後、濃度が 0.008 mol/L であるAgNO₃溶液に浸漬し、 20°C の条件下で、 120 s 反応させる工程と、

(2) 前記工程(1)で処理されたシリコンウエハを濃度が 3 mol/L であるHFと濃度が 0.1 mol/L であるH₂O₂の混合溶液に浸漬し、 20°C の条件下で 600 s 反応させる工程と、

(3) 前記工程(2)で処理されたシリコンウエハを69質量%の硝酸溶液に投入して、 20°C の洗浄温度下で 300 s 洗浄する工程と、

(4) 前記工程(3)で処理されたシリコンウエハを5質量%のフッ化水素酸溶液に投入して、 20°C の洗浄温度下で 200 s 洗浄する工程と、

(5) 前記工程(4)で処理されたシリコンウエハを洗浄して、スピン乾燥させ、前記単結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造を得る工程と、を含む単結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造の製造方法。

【0037】

実施例5では、NaOH溶液で修正エッチングを行った単結晶シリコン太陽電池の表面テクスチャ構造は、寸法が $150 \sim 300\text{ nm}$ (図12、13に示す)であり、 $400 \sim 1050\text{ nm}$ の波長範囲において、その表面の平均反射率が6.4%(図14に示す)である。

【0038】

比較例3では、修正エッチングを行わずに製造されたナノレベルの表面テクスチャ構造は、ナノ深孔状構造であり、孔径が 50 nm 程度(図15、16に示す)だけであり、 $400 \sim 1050\text{ nm}$ の波長範囲において、その表面の平均反射率が5.0%(図14に示す)である。前記「修正エッチングを行わない」とは、中国特許出願公開第102610692号明細書に記載の方法のように、製造されたナノ-ミクロン複合テクスチャ構造は、上記工程(5)の修正エッチングを行わないことを意味する。

【図1】

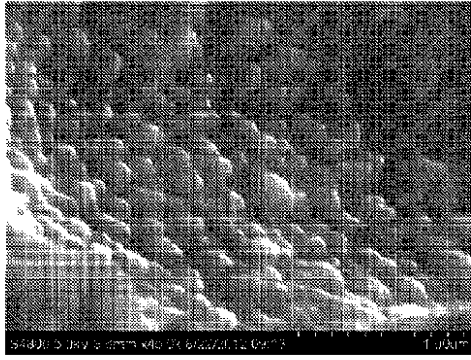


图 1

【図3】

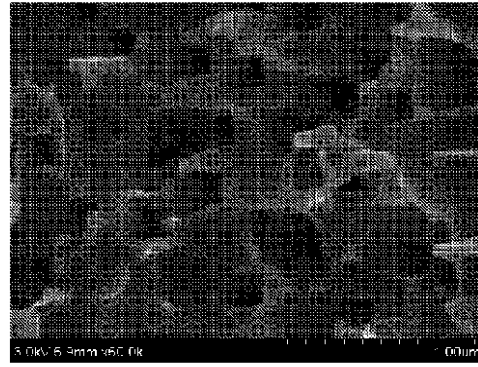
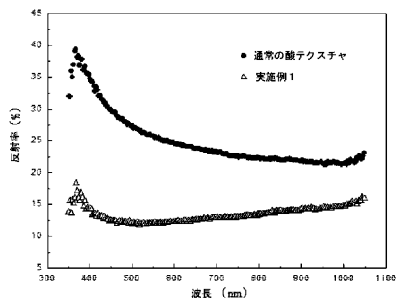
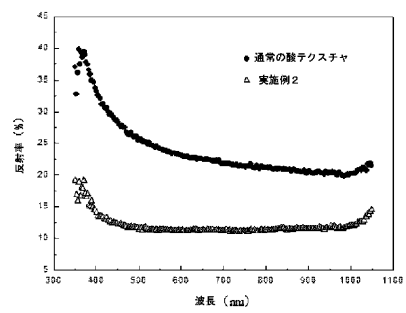


图 3

【図2】



【図4】



【図5】

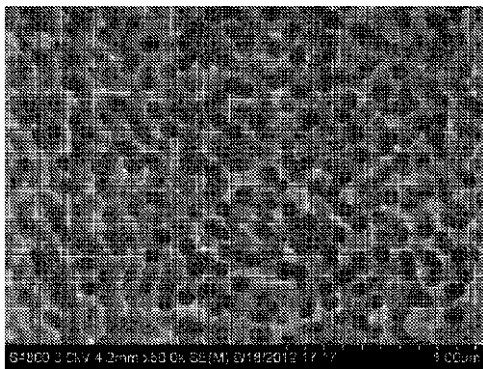


图 5

【図7】

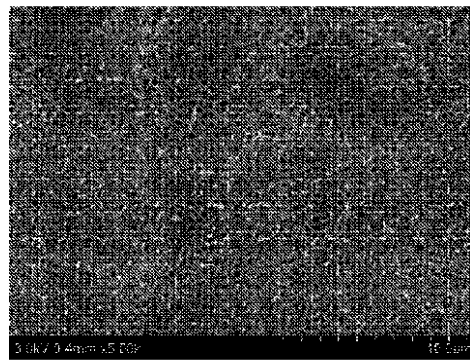
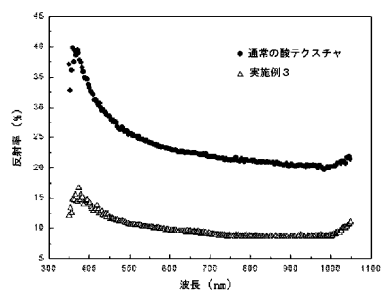


图 7

【図6】



【図 8】

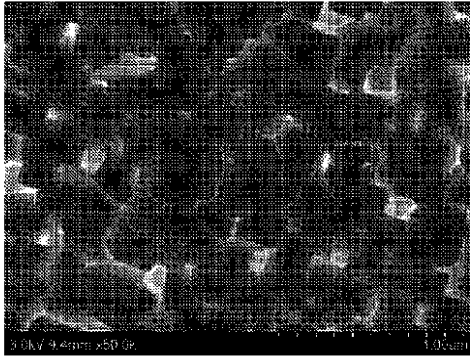


图 8

【図 10】

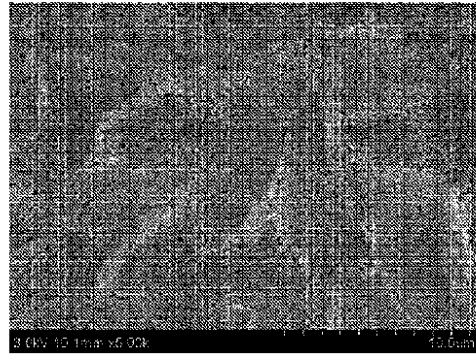
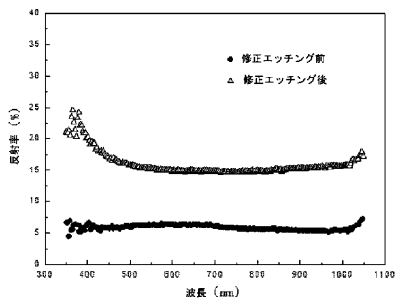


图 10

【図 9】



【図 11】

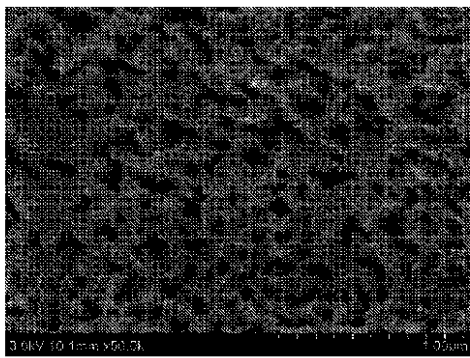


图 11

【図 12】

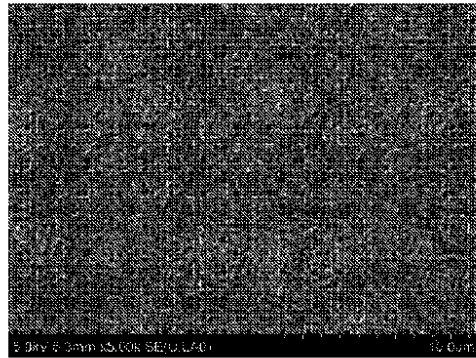


图 12

【図 13】

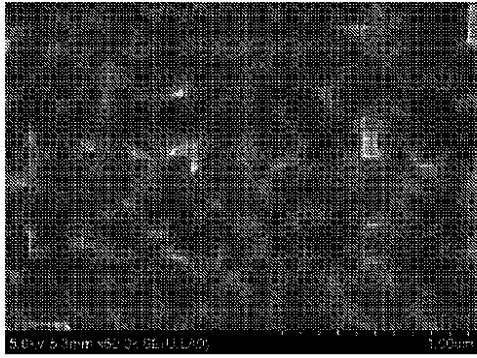


图 13

【図 15】

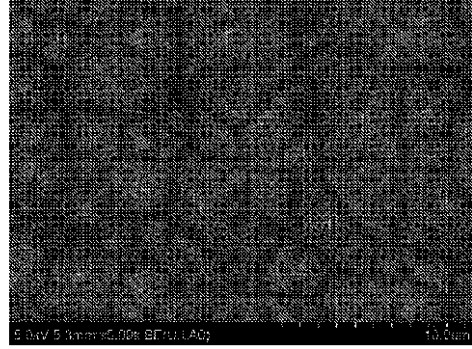
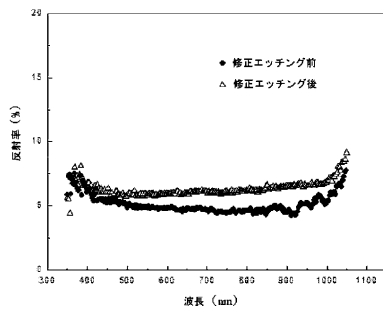


图 15

【図 14】



【図 16】

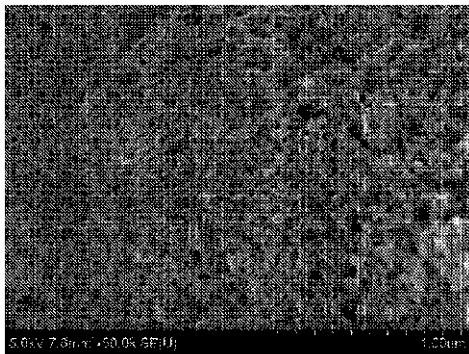


图 16

フロントページの続き

(74)代理人 110001818

特許業務法人 R & C

(72)発明者 蘇 曉 東

中国 215006 江 蘇 省 蘇 州 市 蘇 州 工 業 園 区 十 梓 街 1 号

(72)発明者 鄒 師

中国 215129 江 蘇 省 蘇 州 市 蘇 州 高 新 区 鹿 山 路 1 9 9 号

(72)発明者 王 栩 生

中国 215129 江 蘇 省 蘇 州 市 蘇 州 高 新 区 鹿 山 路 1 9 9 号

(72)発明者 章 靈 軍

中国 215129 江 蘇 省 蘇 州 市 蘇 州 高 新 区 鹿 山 路 1 9 9 号

審査官 河村 麻梨子

(56)参考文献 国際公開第03/105209 (WO, A1)

国際公開第2012/157179 (WO, A1)

国際公開第2013/051329 (WO, A1)

中国特許出願公開第102610692 (CN, A)

特開2005-183505 (JP, A)

特開2007-194485 (JP, A)

特開2010-245568 (JP, A)

米国特許出願公開第2007/0151944 (US, A1)

K.Tsujino, Texturization of multicrystalline silicon wafers for solar cells by chemical treatment using metallic catalyst, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006年, Vol.90, p.100-110

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/02 - 31/078、31/18 - 31/20、
51/42 - 51/48

H02S 10/00 - 10/40、30/00 - 50/15、99/00