

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 10 月 16 日 (16.10.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/166256 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 31/18 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2013/087239

(22) 国际申请日: 2013 年 11 月 15 日 (15.11.2013)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201310127230.X 2013 年 4 月 12 日 (12.04.2013) CN

(71) 申请人: 苏州阿特斯阳光电力科技有限公司 (CSI CELLS CO., LTD) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市苏州高新区鹿山路 199 号, Jiangsu 215129 (CN)。 苏州大学 (SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市苏州工业园区十梓街 1 号, Jiangsu 215006 (CN)。

(72) 发明人: 苏晓东 (SU, Xiaodong); 中国江苏省苏州市苏州工业园区十字街 1 号, Jiangsu 215006 (CN)。 邹帅 (ZOU, Shuai); 中国江苏省苏州市苏州高新区鹿山路 199 号, Jiangsu 215129 (CN)。 王栩生 (WANG, Xusheng); 中国江苏省苏州市苏州高新区鹿山路 199 号, Jiangsu 215129 (CN)。 章灵军 (ZHANG,

Lingjun); 中国江苏省苏州市苏州高新区鹿山路 199 号, Jiangsu 215129 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): 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, IR, 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, SA, 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 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条(3))。

(54) Title: CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELL TEXTURED STRUCTURE AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 发明名称: 一种晶体硅太阳能电池的绒面结构及其制备方法

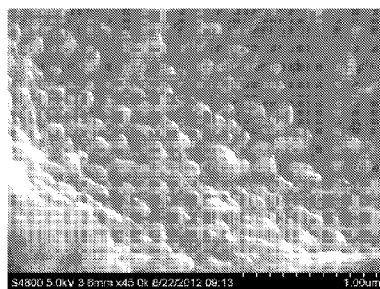


图 1 / FIG. 1

(57) Abstract: A manufacturing method for a textured structure of a crystalline silicon solar cell, comprising the following steps: (1) cleaning and texturing; (2) immersing a silicon wafer in a solution containing metal ions, such that the surface of the wafer is coated in a layer of metal nanoparticles; (3) corroding the surface of the silicon wafer to form a nanotextured surface; (4) cleaning off the metal particles; (5) immersing in a second chemically corrosive liquid to implement micro-structural corrective etching; (6) cleaning and spin-drying. On the basis of the present method, the size of the manufactured textured structure is 100-500nm, the structure presenting nanometer pores or edged nanometer pyramids or edged nanometer cones or edged nanometer pits of shallow depth and large diameter. The conversion efficiency of the cell is thereby increased.

(57) 摘要: 一种晶体硅太阳能电池的绒面结构的制备方法, 包括如下步骤: (1) 清洗、制绒; (2) 放入含有金属离子的溶液中浸泡, 使硅片表面涂覆一层金属纳米颗粒; (3) 腐蚀硅片表面, 形成纳米级绒面; (4) 清洗去除金属颗粒; (5) 放入第二化学腐蚀液中进行微结构修正刻蚀; (6) 清洗、甩干。根据该方法制备的绒面结构的大小在 100~500nm 之间, 呈孔径较大, 深度较浅的纳米孔状或带有棱角的纳米金字塔或带有棱角纳米锥体或带有棱角的纳米坑状结构, 其电池片的转换效率得到提高。



WO 2014/166256 A1

一种晶体硅太阳能电池的绒面结构及其制备方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及一种晶体硅太阳能电池的绒面结构及其制备方法，属于太阳能技术领域。

[3] 背景技术

[4] 随着太阳能电池组件的广泛应用，光伏发电在新能源中越来越占有重要比例，获得了飞速发展。目前商业化的太阳电池产品中，晶体硅（单晶和多晶）太阳电池的市场份额最大，一直保持 85% 以上的市场占有率。

[5] 目前，在太阳电池的生产工艺中，硅片表面的绒面结构可以有效地降低太阳电池的表面反射率，是影响太阳电池光电转换效率的重要因素之一。为了在晶体硅太阳能电池表面获得好的绒面结构，以达到较好的减反射效果，人们尝试了许多方法，常用的包括机械刻槽法、激光刻蚀法、反应离子刻蚀法（RIE）、化学腐蚀法（即湿法腐蚀）等。其中，机械刻槽方法可以得到较低的表面反射率，但是该方法造成硅片表面的机械损伤比较严重，而且其成品率相对较低，故而在工业生产中使用较少。对于激光刻蚀法，是用激光制作不同的刻槽花样，条纹状和倒金字塔形状的表面都已经被制作出来，其反射率可以低至 8.3%，但是由其制得的电池的效率都比较低，不能有效地用于生产。RIE 方法可以利用不同的模版来进行刻蚀，刻蚀一般是干法刻蚀，可以在硅片表面形成所谓的‘黑硅’结构，其反射率可以低至 7.9%，甚至可以达到 4%，但是由于设备昂贵，生产成本较高，因此在工业成产中使用较少。而化学腐蚀法具有工艺简单、廉价优质、和现有工艺好兼容等特点，成为了现有工业中使用最多的方法。

[6] 目前，采用湿法腐蚀的晶体硅太阳能电池的绒面结构一般呈微米级。目前的常规做法仍是进一步降低其表面反射率。中国发明专利申请 CN102610692A 公开了一种晶体硅纳米 - 微米复合绒面的制备方法，其主要包括如下步骤：(1) 将晶硅硅片进行清洗、腐蚀制绒，形成微米级绒面；(2) 在硅片表面均匀覆盖一层非连续纳米级贵金属粒子；(3) 用化学腐蚀液选择性腐蚀硅片表面，形成纳米级绒

面；(4) 化学溶液去除贵金属粒子。然而，上述制备方法得到的纳米 - 微米复合绒面中，其纳米结构是呈纳米孔状，即其孔径较小、而深度较深。文献报道及试验证明，这种复合绒面结构的表面反射率虽然降低至 12% 以下，但却不利于后道的表面钝化，且目前由其制得的电池片转换效率要低于产线常规制绒的电池片。

[7] 发明内容

[8] 本发明目的是提供一种晶体硅太阳能电池的绒面结构及其制备方法。

[9] 为达到上述目的，本发明采用的技术方案是：一种晶体硅太阳能电池的绒面结构的制备方法，包括如下步骤：

[10] (1) 将多晶硅硅片进行清洗、腐蚀制绒，形成微米级绒面；

[11] (2) 将上述硅片放入含有金属离子的溶液中浸泡，使硅片表面涂覆一层金属纳米颗粒；

[12] 所述金属离子选自金离子、银离子和铜离子中的一种；

[13] (3) 用第一化学腐蚀液腐蚀硅片表面，形成纳米级绒面；

[14] 所述第一化学腐蚀液选自以下混合溶液中的一种：HF 与 H_2O_2 的混合溶液、HF 与 HNO_3 的混合溶液、HF 与 H_2CrO_4 的混合溶液；

[15] 其中，HF 的浓度为 1~15 mol/L， H_2O_2 、 HNO_3 或 H_2CrO_4 的浓度为 0.05~0.5 mol/L；

[16] (4) 分别用第一清洗液、第二清洗液、去离子水清洗上述硅片，去除金属颗粒；

[17] 所述第一清洗液为质量百分比为 27~69% 的硝酸溶液，清洗时间为 60~1200 秒，清洗温度为 5~85℃；

[18] 所述第二清洗液为质量百分比为 1~10% 的氢氟酸溶液，清洗时间为 60~600 秒，清洗温度为 5~45℃；

[19] (5) 将上述硅片放入第二化学腐蚀液中 进行微结构修正刻蚀；

[20] 所述第二化学腐蚀液选自以下溶液中的一种：NaOH 溶液、KOH 溶液、四甲基氢氧化铵溶液、 HNO_3 与 HF 酸的混合溶液；

[21] 当选自 NaOH 溶液时，其浓度为 0.001~0.1 mol/L，反应时间为 10~1000 秒，

反应温度为 5~85°C；

[22] 当选自 KOH 溶液时，其浓度为 0.001~0.1 mol/L，反应时间为 10~1000 秒，反应温度为 5~85°C；

[23] 当选自四甲基氢氧化铵溶液时，其浓度为 0.001~0.1 mol/L，反应时间为 10~1000 秒，反应温度为 5~85°C；

[24] 当选自 HNO₃ 与 HF 酸的混合溶液时，HF 与 HNO₃ 的浓度分别为 0.05~0.5 mol/L、1~10 mol/L，反应时间为 10~1000 秒，反应温度为 5~45°C；

[25] (6) 清洗、甩干，即可得到所述 晶体硅太阳能电池 的绒面结构。

[26] 上述技术方案中，所述步骤 (2) 中的纳米级金属颗粒的浓度为 0.0001~0.1 mol/L。

[27] 上述技术方案中，所述步骤 (2) 中，浸泡时间为 10~1000 秒，溶液温度为 5~85°C。

[28] 上述技术方案中，所述步骤 (3) 的腐蚀时间为 30~3000 秒，反应温度为 5~45°C。

[29] 本发明同时请求保护由上述制备方法得到的 晶体硅太阳能电池 的绒面结构。

[30] 上述技术方案中，所述 晶体硅太阳能电池 为多晶硅太阳能电池，其 绒面结构的反射率为 12%~20%。

[31] 上述技术方案中，所述 晶体硅太阳能电池 为单晶硅太阳能电池，其 绒面结构的反射率为 5%~15%。

[32] 经测试，本发明制备得到的多晶硅太阳能电池的绒面结构的大小在 100~500 nm 之间，其表面反射率在 12~20% 之间，相对于中国发明专利申请 CN102610692A 公开的纳米 - 微米复合绒面结构，其电池片的转换效率可提高 0.2~0.5% 左右，取得了意想不到的效果。本发明的纳米绒面结构更适合于目前产线多晶硅太阳能电池的制造工艺，在降低表面反射率的同时又不影响后道的表面钝化工艺。

[33] 本发明的工作 原理是：在形成现有的微米级绒面的基础上，先在硅片表面反应涂覆一层分布均匀的金属纳米颗粒；其次将表面分布着金属纳米颗粒的硅片放入到第一化学腐蚀液中，腐蚀液中的氧化剂（H₂O₂ 或 HNO₃ 或 H₂CrO₄）起氧

化硅片的作用；同时，腐蚀液中的氢氟酸再将硅片氧化生成的 SiO_2 以氟硅酸的形式输运到溶液中，而在金属颗粒催化的作用下，其附近的硅片反应极快，由于反应速度之间的差异就会在硅片表面形成线状或深孔状的微结构；最后，再利用第二化学腐蚀溶液对硅片表面进行修正刻蚀，即利用碱液（ NaOH 溶液、 KOH 溶液、四甲基氢氧化铵溶液或混合酸（ HF 和 HNO_3 ））对上述制得线状或深孔状的微结构进行腐蚀修正，碱液主要是对上述线状或深孔状微结构进行各向异性腐蚀，这种各向异性腐蚀会沿着原来的线状或深孔状微结构优先进行，刻蚀结果就会使原来的线状或深孔状微结构被修正成带有棱角的纳米金字塔或纳米椎体或纳米坑状结构，而混合酸（ HF 和 HNO_3 ）主要是对上述线状或深孔状微结构进行各向同性腐蚀，这种各向同性腐蚀会沿着原来的线状或深孔状微结构优先进行，刻蚀结果就会使原来的线状或深孔状微结构被修正成孔径较大，深度较浅的纳米孔状结构，通过该步的修正刻蚀最终制得较优的晶硅太阳能电池纳米绒面。

[34] 由于上述技术方案的采用，与现有技术相比，本发明具有如下优点：

[35] 1. 本发明开发了一种新的晶体硅太阳能电池的绒面结构的制备方法，其在现有的微米级绒面结构的基础上，采用第一化学腐蚀液腐蚀硅片表面，形成纳米级绒面，清洗后进一步采用第二化学腐蚀液中 进行微结构修正刻蚀，得到了更适用于晶体硅太阳能电池的绒面结构；试验证明：本发明的多晶硅太阳能电池的 绒面结构的 大小在 100~500 nm 之间，呈孔径较大，深度较浅的纳米孔状或带有棱角的纳米金字塔或带有棱角纳米椎体或带有棱角的纳米坑状结构，其 表面反射率在 12~20% 之间，相对于中国发明专利申请 CN102610692A 公开的纳米 - 微米复合绒面结构，其电池片的转换效率可提高 0.2~0.5% 左右，取得了意想不到的效果。

[36] 2. 本发明 的制备方法简单易行，与现有工业化生产工艺兼容性较好，可以快速移植到工业化生产中，适于推广应用。

[37] 附图说明

[38] 图 1 是本发明实施例一中多晶硅硅片绒面的 SEM 扫描图；（放大 5K 倍）

[39] 图 2 是本发明实施例一中多晶硅绒面与常规酸腐蚀制备的多晶硅绒面的反射光

谱对比图；

[40] 图 3 是本发明实施例二中多晶硅硅片绒面的 SEM 扫描图；（放大 5K 倍）

[41] 图 4 是本发明实施例二中多晶硅绒面与常规酸腐蚀制备的多晶硅绒面的反射光谱对比图；

[42] 图 5 是本发明实施例三中多晶硅硅片绒面的 SEM 扫描图；（放大 5K 倍）

[43] 图 6 是本发明实施例三中多晶硅绒面与常规酸腐蚀制备的多晶硅绒面的反射光谱对比图；

[44] 图 7 是本发明实施例四中多晶硅硅片绒面的 SEM 扫描图；（放大 5K 倍）

[45] 图 8 是本发明 实施例四 中多晶硅硅片绒面进行修正刻蚀的 SEM 扫描图；（放大 50K 倍）

[46] 图 9 是本发明对比例二中未进行修正刻蚀与实施例四进行修正刻蚀后的多晶硅绒面的反射光谱对比图；

[47] 图 10 是本发明对比例二中多晶硅硅片绒面未进行修正刻蚀后的 SEM 扫描图；（放大 5K 倍）

[48] 图 11 是本发明对比例二中多晶硅硅片绒面进行未进行修正刻蚀后的 SEM 扫描图。（放大 50K 倍）

[49] 图 12 是本发明实施例五中单晶硅硅片绒面的 SEM 扫描图；（放大 5K 倍）

[50] 图 13 是本发明实施例五中单晶硅硅片绒面的 SEM 扫描图；（放大 50K 倍）

[51] 图 14 是本发明对比例三中未进行修正刻蚀与实施例五进行修正刻蚀后的单晶硅绒面的反射光谱对比图；

[52] 图 15 是本发明对比例三中单晶硅硅片绒面未进行修正刻蚀后的 SEM 扫描图；（放大 5K 倍）

[53] 图 16 是本发明对比例三中单晶硅硅片绒面进行未进行修正刻蚀后的 SEM 扫描图。（放大 50K 倍）

[54] 具体实施方式

[55] 下面 结合实施例对本发明作进一步描述：

[56] 实施例一

[57] 一种多晶硅太阳电池的绒面结构的制备方法，包括如下步骤：

- [58] (1) 将厚度为 $180\pm 10\mu\text{m}$, 大小为 $156\text{mm}\times 156\text{mm}$ 的 P 型多晶硅片损伤层去除并清洗干净后, 腐蚀制绒, 形成微米级绒面; 然后投入到浓度为 0.008mol/L 的 AgNO_3 溶液中, 于 20°C 条件下反应 60 s ;
- [59] (2) 将上步完成后的硅片放入 HF 与 H_2O_2 的混合溶液中, 其浓度分别为 3mol/L , 0.1mol/L , 于 20°C 条件下反应 300 s ;
- [60] (3) 将上步完成后的硅片放入质量百分比为 69% 硝酸溶液中清洗 300 s , 清洗温度为 20°C ;
- [61] (4) 将上步完成后的硅片放入质量百分比为 5% 氢氟溶液中清洗 200 s , 清洗温度为 20°C ;
- [62] (5) 将上步完成后的硅片放入 0.05mol/L 的 KOH 溶液中, 于 20°C 条件下反应 300 s ;
- [63] (6) 清洗、甩干, 即可得到所述多晶硅太阳能电池的绒面结构。
- [64] 本实施例所制得的多晶硅太阳能电池的绒面结构的尺寸在 $100\sim 200\text{nm}$ 之间 (见图 1 所示), 在 $400\sim 1050\text{nm}$ 波长范围内其表面平均反射率为 13.4% 。
- [65] 对比例一
- [66] 一种多晶硅太阳能电池的绒面结构的制备方法, 包括如下步骤:
- [67] (1) 将厚度为 $180\pm 10\mu\text{m}$, 大小为 $156\text{mm}\times 156\text{mm}$ 的 P 型多晶硅片损伤层去除并清洗干净后, 腐蚀制绒, 形成微米级绒面;
- [68] (2) 清洗、甩干, 即可得到所述多晶硅太阳能电池的绒面结构。
- [69] 实施例一中多晶硅绒面与对比例一中常规酸腐蚀制备的多晶硅绒面的反射光谱对比图参见图 2 所示。
- [70] 实施例二
- [71] 一种多晶硅太阳能电池的绒面结构的制备方法, 包括如下步骤:
- [72] (1) 将厚度为 $180\pm 10\mu\text{m}$, 大小为 $156\text{mm}\times 156\text{mm}$ 的 P 型多晶硅片损伤层去除并清洗干净后, 腐蚀制绒, 形成微米级绒面;
- [73] 然后投入到浓度为 0.008mol/L 的 AgNO_3 溶液中, 于 20°C 条件下反应 60 s ;
- [74] (2) 将上步完成后的硅片放入 HF 与 H_2O_2 的混合溶液中, 其浓度分别为 3mol/L , 0.1mol/L , 于 20°C 条件下反应 300 s ;

- [75] (3) 将上步完成后的硅片放入质量百分比为 69% 硝酸溶液中清洗 300s, 清洗温度为 20 °C;
- [76] (4) 将上步完成后的硅片放入质量百分比为 5% 氢氟溶液中清洗 200s, 清洗温度为 20 °C;
- [77] (5) 将上步完成后的硅片放入 0.025mol/L 的四甲基氢氧化铵溶液 (TMAH 溶液) 中, 于 20 °C 条件下反应 300s;
- [78] (6) 将上步完成后的硅片用去离子水冲洗干净并甩干。
- [79] 本实施例所制得的多晶硅太阳能电池绒面微结构尺寸在 150~300 nm 之间 (见图 3 所示), 在 400~1050 nm 的波长范围内其表面平均反射率为 12.1%。
- [80] 实施例二中多晶硅绒面与对比例一中常规酸腐蚀制备的多晶硅绒面的反射光谱对比图参见图 4 所示。
- [81] 实施例三
- [82] 一种多晶硅太阳能电池的绒面结构的制备方法, 包括如下步骤:
- [83] (1) 将厚度为 $180 \pm 10 \mu\text{m}$, 大小为 $156\text{mm} \times 156\text{mm}$ 的 P 型多晶硅片损伤层去除并清洗干净后, 腐蚀制绒, 形成微米级绒面;
- [84] 然后投入到浓度为 0.008mol/L 的 AgNO_3 溶液中, 于 20 °C 条件下反应 60s;
- [85] (2) 将上步完成后的硅片放入 HF 与 H_2O_2 的混合溶液中, 其浓度分别为 3mol/L, 0.1mol/L, 于 20 °C 条件下反应 300s;
- [86] (3) 将上步完成后的硅片放入质量百分比为 69% 硝酸溶液中清洗 300s, 清洗温度为 20 °C;
- [87] (4) 将上步完成后的硅片放入质量百分比为 5% 氢氟溶液中清洗 200s, 清洗温度为 20 °C;
- [88] (5) 将上步完成后的硅片放入 HF 与 HNO_3 的混合溶液种, 其浓度分别为 0.1mol/L, 5mol/L, 于 20 °C 条件下反应 150s;
- [89] (6) 将上步完成后的硅片用去离子水冲洗干净并甩干。
- [90] 本实施例所制得的多晶硅太阳能电池绒面微结构尺寸在 150~300nm 之间 (见图 5 所示), 在 400~1050 nm 波长范围内其表面平均反射率为 10%。
- [91] 实施例三中多晶硅绒面与对比例一中常规酸腐蚀制备的多晶硅绒面的反射光谱

对比图参见图6所示。

[92] 实施例四

[93] 一种多晶硅太阳电池的绒面结构的制备方法，包括如下步骤：

[94] (1) 将厚度为 $180\pm 10\mu\text{m}$ ，大小为 $156\text{mm}\times 156\text{mm}$ 的 P 型多晶硅片损伤层去除并清洗干净后，腐蚀制绒，形成微米级绒面；

[95] 然后投入到浓度为 0.008mol/L 的 AgNO_3 溶液中，于 20°C 条件下反应 120s ；

[96] (2) 将上步完成后的硅片放入 HF 与 H_2O_2 的混合溶液中，其浓度分别为 3mol/L ， 0.1mol/L ，于 20°C 条件下反应 600s ；

[97] (3) 将上步完成后的硅片放入质量百分比为 69% 硝酸溶液中清洗 300s ，清洗温度为 20°C ；

[98] (4) 将上步完成后的硅片放入质量百分比为 5% 氢氟溶液中清洗 200s ，清洗温度为 20°C ；

[99] (5) 将上步完成后的硅片放入 0.025mol/L 的 TMAH 溶液中，于 20°C 条件下反应 300s ；

[100] (6) 将上步完成后的硅片用去离子水冲洗干净并甩干。

[101] 对比例二

[102] 一种多晶硅太阳电池的绒面结构的制备方法，包括如下步骤：

[103] (1) 将厚度为 $180\pm 10\mu\text{m}$ ，大小为 $156\text{mm}\times 156\text{mm}$ 的 P 型多晶硅片损伤层去除并清洗干净后，腐蚀制绒，形成微米级绒面；然后投入到浓度为 0.008mol/L 的 AgNO_3 溶液中，于 20°C 条件下反应 60s ；

[104] (2) 将上步完成后的硅片放入 HF 与 H_2O_2 的混合溶液中，其浓度分别为 3mol/L ， 0.1mol/L ，于 20°C 条件下反应 300s ；

[105] (3) 将上步完成后的硅片放入质量百分比为 69% 硝酸溶液中清洗 300s ，清洗温度为 20°C ；

[106] (4) 将上步完成后的硅片放入质量百分比为 5% 氢氟溶液中清洗 200s ，清洗温度为 20°C ；

[107] (5) 清洗、甩干，即可得到所述多晶硅太阳能电池的绒面结构。

[108] 实施例四中，经过 NaOH 溶液修正刻蚀后的多晶硅太阳电池的绒面结构的尺寸

在 150~300nm 之间（见图 7、8 所示），在 400~1050nm 波长范围内其表面平均反射率为 15.6%（见图 9 所示）。

[109] 对比例二中未进行修正刻蚀而制得的纳米绒面结构为纳米深孔状结构，孔径只有 50nm 左右（见图 10、11 所示），在 400~1050nm 波长范围内其表面平均反射率为 5.9%（见图 9 所示）。所述未进行修正刻蚀是如中国发明专利申请 CN102610692A 公开的方法，其制得的纳米 - 微米复合绒面结构没有上述步骤 (5) 的修正刻蚀。

[110] 实施例五

[111] 一种单晶硅太阳能电池纳米绒面制备方法，包括如下步骤：

[112] （1）将厚度为 $180 \pm 10 \mu\text{m}$ ，大小为 $156\text{mm} \times 156\text{mm}$ 的 P 型单晶硅片损伤层去除并清洗干净后，腐蚀制绒，形成微米级绒面；然后投入到浓度为 0.008mol/L 的 AgNO_3 溶液中，于 20 °C 条件下反应 120 s；

[113] （2）将上步完成后的硅片放入 HF 与 H_2O_2 的混合溶液中，其浓度分别为 3mol/L, 0.1mol/L, 与 20 °C 条件下反应 600s；

[114] （3）将上步完成后的硅片放入质量百分比为 69% 硝酸溶液中清洗 300s，清洗温度为 20 °C；

[115] （4）将上步完成后的硅片放入质量百分比为 5% 氢氟溶液中清洗 200s，清洗温度为 20 °C；

[116] （5）将上步完成后的硅片放入 0.025mol/L 的 TMAH 溶液中，与 20 °C 条件下反应 300s；

[117] （6）将上步完成后的硅片用去离子水冲洗干净并甩干。

[118] 对比例三

[119] 一种单晶硅太阳能电池的绒面结构的制备方法，包括如下步骤：

[120] （1）将厚度为 $180 \pm 10 \mu\text{m}$ ，大小为 $156\text{mm} \times 156\text{mm}$ 的 P 型单晶硅片损伤层去除并清洗干净后，腐蚀制绒，形成微米级绒面；然后投入到浓度为 0.008mol/L 的 AgNO_3 溶液中，于 20 °C 条件下反应 120 s；

[121] （2）将上步完成后的硅片放入 HF 与 H_2O_2 的混合溶液中，其浓度分别为 3mol/L, 0.1mol/L, 与 20 °C 条件下反应 600s；

- [122] (3) 将上步完成后的硅片放入质量百分比为 69% 硝酸溶液中清洗 300s, 清洗温度为 20 °C ;
- [123] (4) 将上步完成后的硅片放入质量百分比为 5% 氢氟溶液中清洗 200s, 清洗温度为 20 °C ;
- [124] (5) 清洗、甩干, 即可得到所述 单晶硅 太阳能电池的绒面结构。
- [125] 实施例五中, 经过 NaOH 溶液修正刻蚀后的单晶硅太阳电池的绒面结构的尺寸在 150~300nm 之间 (见图 12、13 所示), 在 400~1050nm 波长范围内其表面平均反射率为 6.4% (见图 14 所示)。
- [126] 对比例三中未进行修正刻蚀而制得的纳米绒面结构为纳米深孔状结构, 孔径只有 50nm 左右 (见图 15、16 所示), 在 400~1050nm 波长范围内其表面平均反射率为 5.0% (见图 14 所示)。所述未进行修正刻蚀是如中国发明专利申请 CN102610692A 公开的方法, 其制得的纳米 - 微米复合绒面结构没有上述 步骤 (5) 的修正刻蚀。

权利要求书

[权利要求 1]

1. 一种 晶体硅太阳能电池 的绒面结构的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

(1) 将多晶硅硅片进行清洗、腐蚀制绒, 形成微米级绒面;

(2) 将上述硅片放入含有金属离子的溶液中浸泡, 使硅片表面涂覆一层金属纳米颗粒;

所述金属离子选自金离子、银离子和铜离子中的一种;

(3) 用第一化学腐蚀液腐蚀硅片表面, 形成纳米级绒面;

所述第一化学腐蚀液选自以下混合溶液中的一种: HF 与 H_2O_2 的混合溶液、HF 与 HNO_3 的混合溶液、HF 与 H_2CrO_4 的混合溶液;

其中, HF 的浓度为 1~15 mol/L, H_2O_2 、 HNO_3 或 H_2CrO_4 的浓度为 0.05~0.5 mol/L;

(4) 分别用第一清洗液、第二清洗液、去离子水清洗上述硅片, 去除金属颗粒;

所述第一清洗液 为质量百分比为 27~69% 的硝酸溶液, 清洗时间为 60~1200 秒, 清洗温度为 5~85°C;

所述第二清洗液 为质量百分比为 1~10% 的氢氟酸溶液, 清洗时间为 60~600 秒, 清洗温度为 5~45°C;

(5) 将上述硅片放入第二化学腐蚀液中 进行微结构修正刻蚀;

所述 第二化学腐蚀液选自以下溶液中的一种: NaOH 溶液、KOH 溶液、四甲基氢氧化铵溶液、 HNO_3 与 HF 酸的混合溶液;

当选自 NaOH 溶液时, 其浓度为 0.001~0.1 mol/L, 反应时间为 10~1000 秒, 反应温度为 5~85°C;

当选自 KOH 溶液时, 其浓度为 0.001~0.1 mol/L, 反应时间为 10~1000 秒, 反应温度为 5~85°C;

当选自四甲基氢氧化铵溶液时, 其浓度为 0.001~0.1 mol/L, 反应时间为 10~1000 秒, 反应温度为 5~85°C;

当选自 HNO_3 与 HF 酸的混合溶液时, HF 与 HNO_3 的浓度分别为 $0.05\sim 0.5\text{ mol/L}$ 、 $1\sim 10\text{ mol/L}$, 反应时间为 $10\sim 1000$ 秒, 反应温度为 $5\sim 45^\circ\text{C}$;

(6) 清洗、甩干, 即可得到所述 晶体硅太阳能电池 的绒面结构。

[权利要求 2] 2. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 (2) 中的纳米级金属颗粒的浓度为 $0.0001\sim 0.1\text{ mol/L}$ 。

[权利要求 3] 3. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 (2) 中, 浸泡时间为 $10\sim 1000$ 秒, 溶液温度为 $5\sim 85^\circ\text{C}$ 。

[权利要求 4] 4. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 (3) 的腐蚀时间为 $30\sim 3000$ 秒, 反应温度为 $5\sim 45^\circ\text{C}$ 。

[权利要求 5] 5. 根据权利要求 1 所述的制备方法得到的 晶体硅太阳能电池 的绒面结构。

[权利要求 6] 6. 根据权利要求 5 所述的 晶体硅太阳能电池 的绒面结构, 其特征在于: 所述 晶体硅太阳能电池 为多晶硅太阳能电池, 其 绒面结构的反射率为 $12\%\sim 20\%$ 。

[权利要求 7] 7. 根据权利要求 5 所述的 晶体硅太阳能电池 的绒面结构, 其特征在于: 所述 晶体硅太阳能电池 为单晶硅太阳能电池, 其 绒面结构的反射率为 $5\%\sim 15\%$ 。

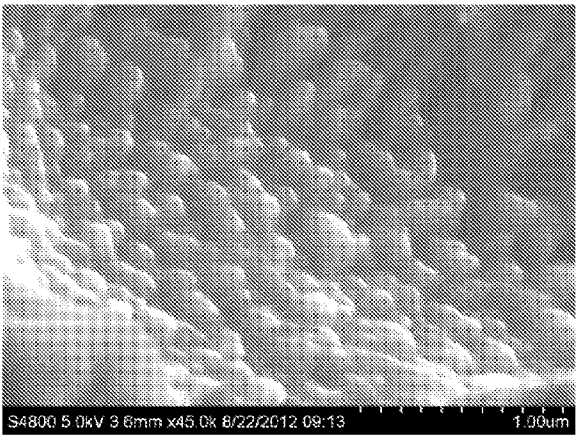


图 1

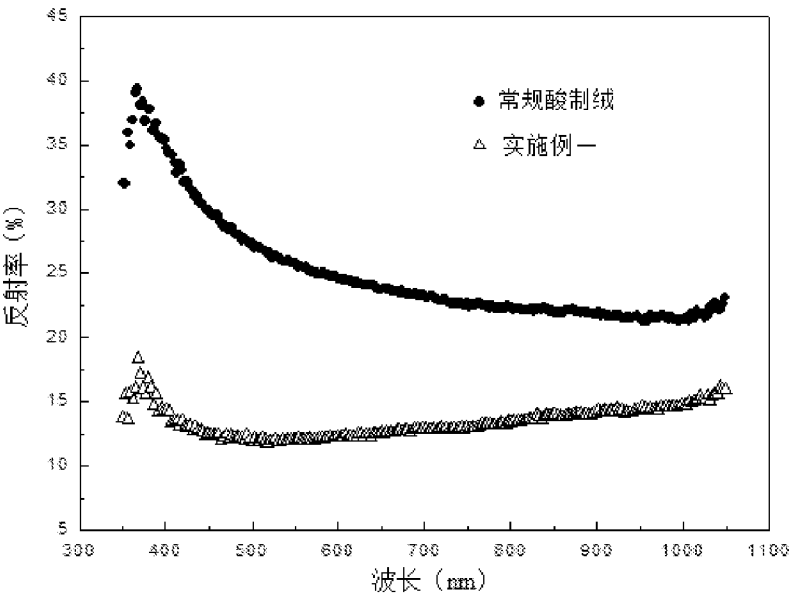


图 2

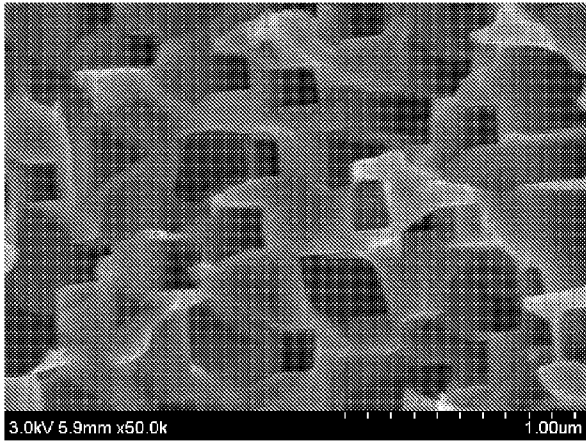


图 3

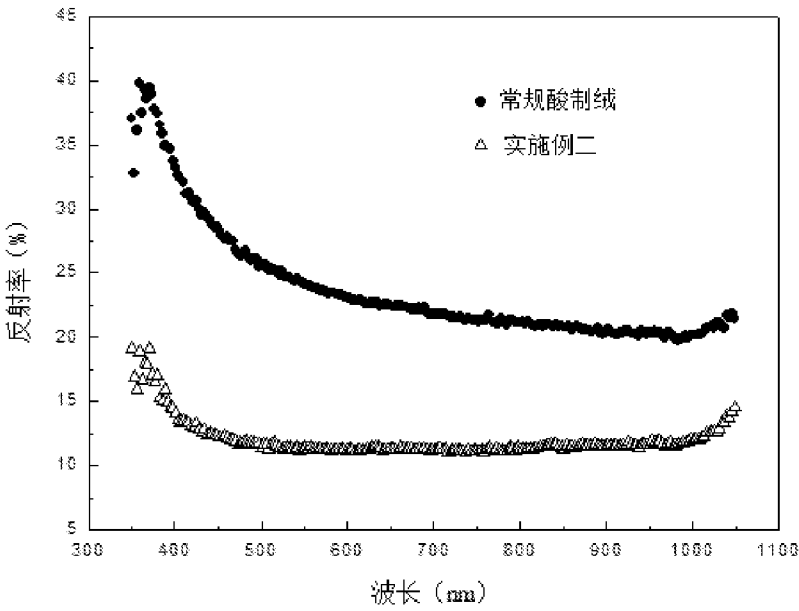


图 4

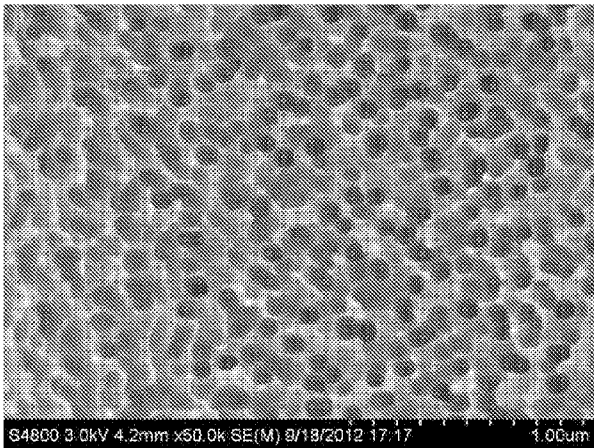


图 5

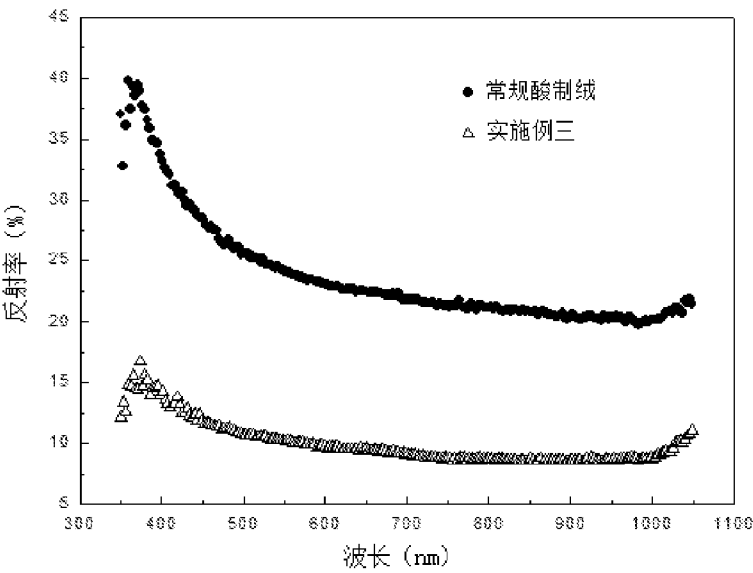


图 6

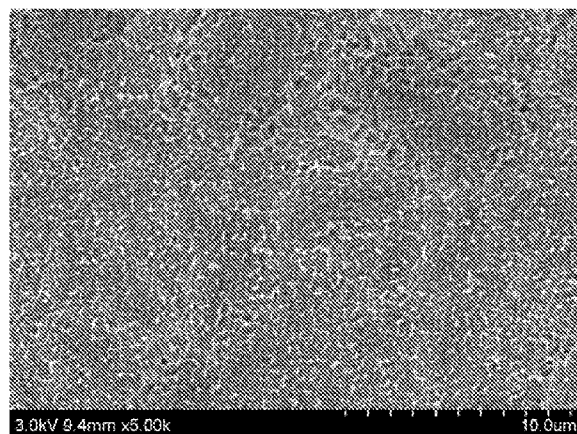


图 7

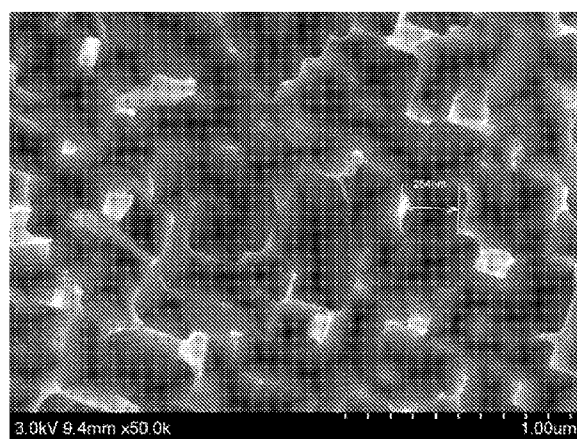


图 8

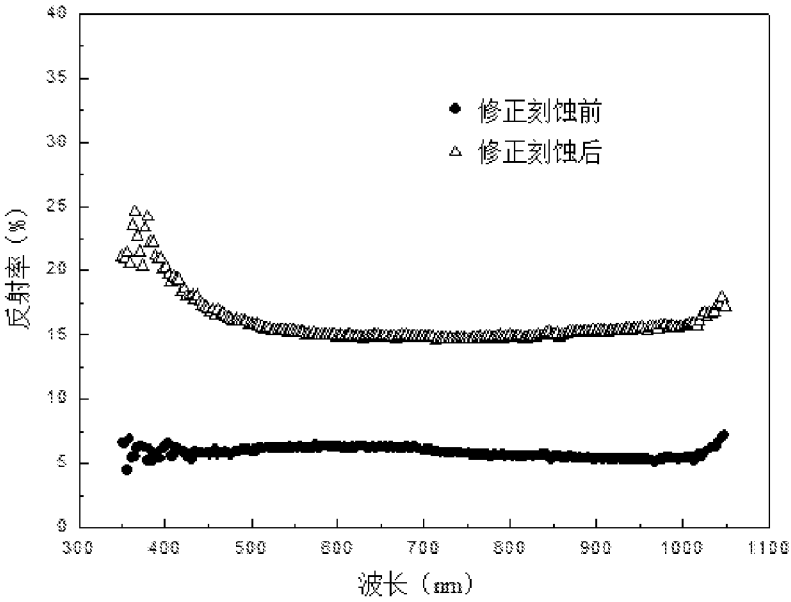


图 9

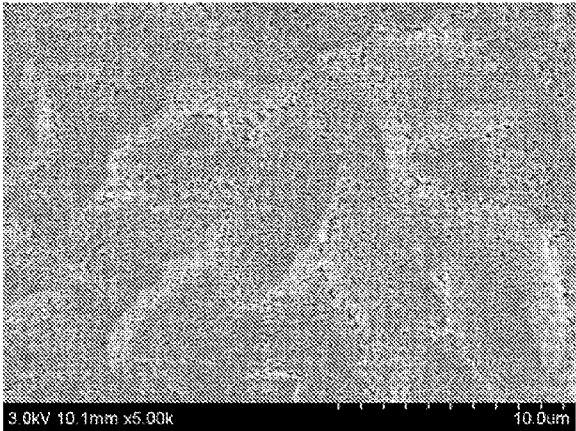


图 10

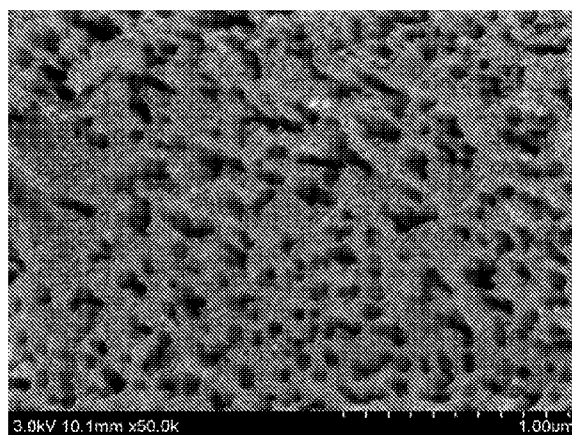


图 11

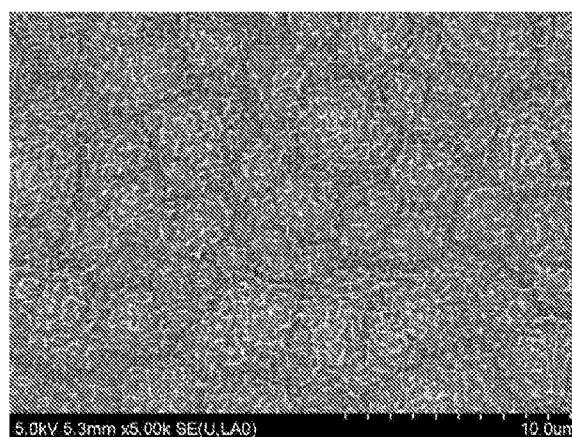


图 12

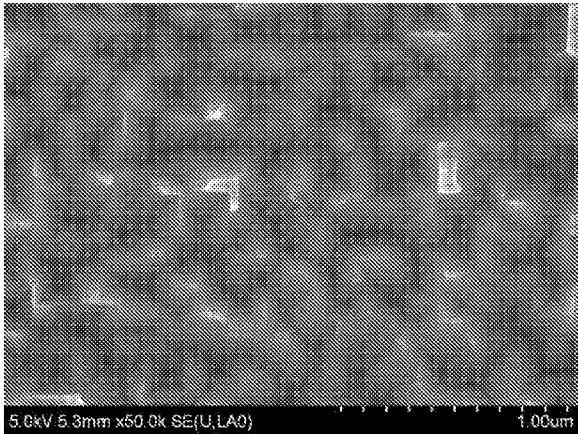


图 13

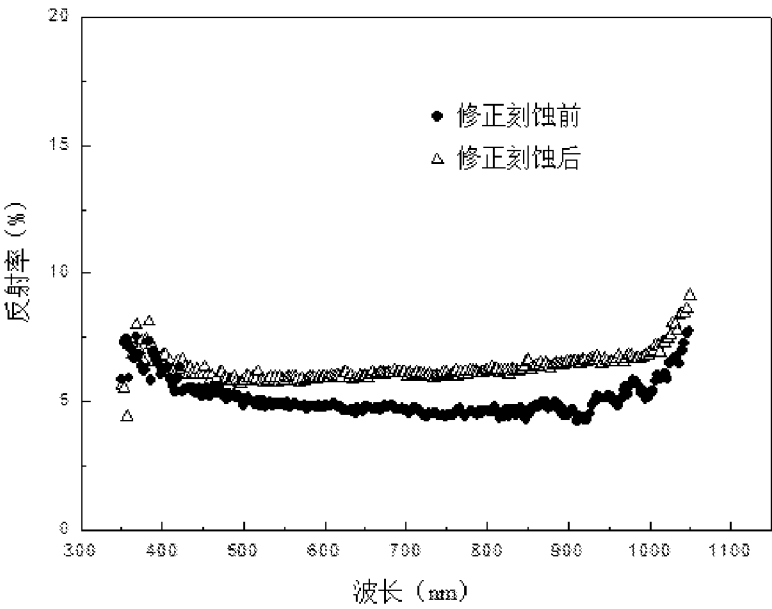


图 14

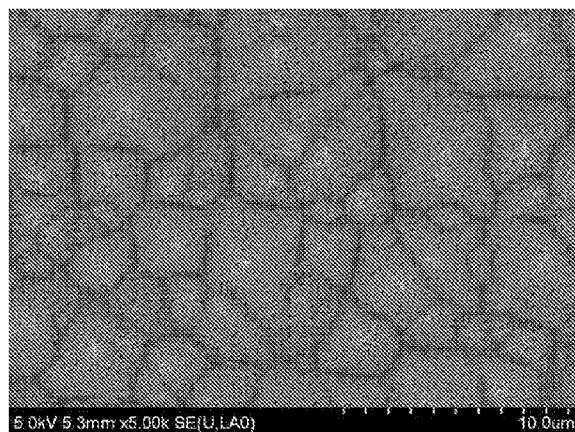


图 15

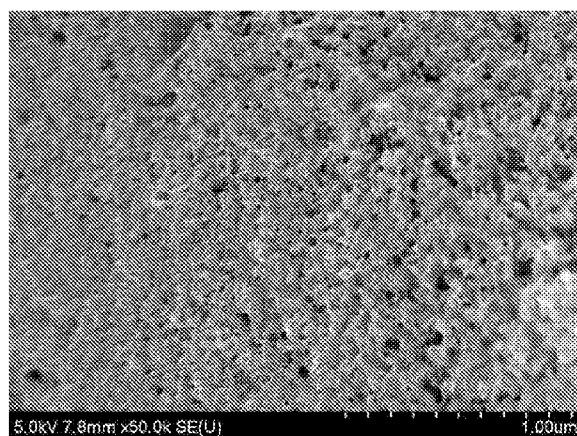


图 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/087239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/18 (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)

H01L 31/-

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

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

CPRS, CNPAT, WPI: solar cell?, antireflect+, textur+, acid, base, metal, process, time, temperature, etching

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	CN 103219428 A (SOOCHOW UNIVERSITY et al.) 24 July 2013 (24.07.2013) description, paragraphs [0005]-[0035] and claims 1-7	1-7
Y	CN 102610692 A (REALFORCE POWER CO., LTD.) 25 July 2012 (25.07.2012) description, paragraphs [0003]-[0007], [0014]-[0016] and figures 1 and 2	1-7
Y	K. Tsujino et al. Texturization of Multicrystalline Silicon Wafers for Solar Cells by Chemical Treatment Using Metallic Catalyst. Solar Energy Materials & Solar Cells. 19 August 2005, volume 90, number 1, pages 100-110	1-7
Y	CN 102034900 A (JA SOLAR CO., LTD. et al.) 27 April 2011 (27.04.2011) description, paragraphs [0018]-[0032]	1-7

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"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	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 13 February 2014 (13.02.2014)	Date of mailing of the international search report 27 February 2014 (27.02.2014)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LIU, Xiaohua Telephone No. (86-10) 62412099

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/087239

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102618937 A (SUZHOU ETESI SUNSHINE POWER TECHNOLOGY et al.) 01 August 2012 (01.08.2012) the whole document	1-7
A	US 2011/0070744 A1 (SUN Zhi-wen, et al.) 24 March 2011 (24.03.2011) the whole document	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/087239

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103219428 A	24.07.2013	None	
CN 102610692 A	25.07.2012	None	
CN 102034900 A	27.04.2011	None	
CN 102618937 A	01.08.2012	None	
US 2011/0070744 A1	24.03.2011	None	

A. 主题的分类		
H01L 31/18 (2006.01) i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
H01L 31/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CPRS、CNPAT、WPI: 太阳能电池, 制绒, 刻蚀, 金属, 工艺, 时间, 温度, 抗反, 减反, 织构, 酸, 碱 Solar cell?, antireflect+, textur+, acid, base		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
P,X	CN 103219428 A (苏州大学, 等) 24.7 月 2013 (24.07.2013) 说明书第[0005]-[0035]段、权利要求 1-7	1-7
Y	CN 102610692 A (润峰电力有限公司) 25.7 月 2012 (25.07.2012) 说明书第[0003]-[0007], [0014]-[0016]段、附图 1-2	1-7
Y	K. Tsujino et.al. Texturization of Multicrystalline Silicon Wafers for Solar Cells by Chemical Treatment Using Metallic Catalyst. Solar Energy Materials & Solar Cells. 19.8 月 2005, 90 卷, 第 1 期, 第 100-110 页	1-7
Y	CN 102034900 A (晶澳太阳能有限公司, 等) 27.4 月 2011 (27.04.2011) 说明书第[0018]-[0032]段	1-7
A	CN 102618937 A (苏州阿特斯阳光电力科技有限公司, 等) 01.8 月 2012 (01.08.2012) 全文	1-7
☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 13.2 月 2014(12.02.2014)		国际检索报告邮寄日期 27.2 月 2014 (27.02.2014)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 刘晓华 电话号码: (86-10) 62412099

C(续). 相关文件

类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2011/0070744 A1 (SUN Zhi-wen, 等) 24.3 月 2011 (24.03.2011) 全文	1-7

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/087239

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 103219428 A	24.07.2013	无	
CN 102610692 A	25.07.2012	无	
CN 102034900 A	27.04.2011	无	
CN 102618937 A	01.08.2012	无	
US 2011/0070744 A1	24.03.2011	无	