

(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
2007 年 9 月 27 日 (27.09.2007)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2007/107053 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01L 21/306 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2006/001078
- (22) 国际申请日: 2006 年 5 月 24 日 (24.05.2006)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200610065676.4
2006 年 3 月 21 日 (21.03.2006) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 无锡尚德太阳能电力有限公司(WUXI SUNTECH POWER CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市国家高新技术开发区长江南路 17-6 号, Jiangsu 214028 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 季静佳(JI, Jingjia) [AU/CN]; 中国江苏省无锡市国家高新技术开发区长江南路 17-6 号, Jiangsu 214028 (CN)。 覃榆森(QIN, Yusen) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市国家高新技术开发区长江南路 17-6 号, Jiangsu 214028 (CN)。 施正荣(SHI, Zhengrong) [AU/CN]; 中国江苏省无锡市国家高新技术开发区长江南路 17-6 号, Jiangsu 214028 (CN)。
- (74) 代理人: 北京金信联合知识产权代理有限公司(KINGSOUND & PARTNERS); 中国北京市海淀区紫竹院路 116 号嘉豪国际中心 B 座 11 层, Beijing 100089 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码及其它缩写符号, 请参考刊登在每期 PCT 公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: AN ACID CORROSION SOLUTION FOR PREPARING POLYSILICON SUEDE AND THE APPLIED METHOD OF IT

(54) 发明名称: 一种用于制备多晶硅绒面的酸腐蚀溶液及其使用方法

(57) Abstract: An acid corrosion solution for preparing polysilicon suede is obtained by mixing with an oxidant and a hydrogen fluoride. The oxidant is a nitrate or nitrite. The method applied of the solution includes putting the polysilicon cut pieces into the acid corrosion solution to carry out the corrosion reaction. The reaction time is about 30 seconds to 20 minutes and the temperature of acid corrosion solution is -10°C to 25°C.

(57) 摘要:

一种用于制备多晶硅绒面的酸腐蚀溶液及其使用方法, 所述溶液为由氧化剂和氢氟酸溶液混合而成, 所述氧化剂为硝酸盐或亚硝酸盐。所述使用方法具体为: 将切割的多晶硅片放入酸腐蚀溶液中进行腐蚀反应, 反应时间为 30 秒至 20 分钟, 酸腐蚀溶液温度为 -10°C 至 25°C。

WO 2007/107053 A1

一种用于制备多晶硅绒面的酸腐蚀溶液及其使用方法

技术领域

本发明涉及一种用于制备太阳能电池用多晶硅绒面的酸腐蚀溶液，以及一种利用该酸腐蚀溶液制备太阳能电池用多晶硅绒面的方法。

背景技术

中国第 200410064831.1 号发明专利申请公开了一种制备多晶硅绒面的方法，该方法通过用酸腐蚀溶液替代传统的 NaOH 和 KOH 腐蚀液，在去除切割加工过程中多晶硅片表面产生的损伤层的同时，保留多晶硅本体表面原貌，从而在去除损伤层后的多晶硅表面形成所需的绒面。虽然该方法能够满足大规模制备多晶硅绒面的要求，但由于其所用酸腐蚀溶液中的氧化剂为 CrO_3 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或它们的混合物，因此存在生产过程中所产生的废水的处理成本比较高、特别是废水中的重金属的排放对环境污染危害比较大的缺陷。

发明内容

针对现有技术存在的问题，本发明的首要目的是提供一种生产中所产生的废酸容易处理且处理成本很低的酸腐蚀溶液，本发明进一步的目的是提供一种使用本发明酸腐蚀溶液制备多晶硅绒面的方法。

为达到上述目的，本发明一种用于制备多晶硅绒面的酸腐蚀溶液为由氧化剂和氢氟酸溶液混合制成，所述氧化剂为硝酸盐或亚硝酸盐。

优选地，所述硝酸盐为硝酸钠或硝酸钾或硝酸铵，所述亚硝酸盐为亚硝酸钠或亚硝酸钾或亚硝酸铵。

优选地，所述氧化剂浓度为 0.1—10 摩尔/升，所述氢氟酸浓度为 10—25 摩尔/升。

优选地，所述氧化剂浓度为 0.3—5 摩尔/升，所述氢氟酸浓度为 15—22 摩尔/升。

一种使用上述酸腐蚀溶液制备多晶硅绒面的方法，具体为：将切

割成的多晶硅片放入酸腐蚀溶液中进行腐蚀反应，反应时间为 30 秒—20 分钟，酸腐蚀溶液的温度为 -10°C — 25°C 。

优选地，所述反应温度为 0°C — 15°C 。

优选地，所述反应时间为 1 分钟—10 分钟。

采用本发明酸腐蚀溶液进行多晶硅绒面的制备，不仅生产中产生的废酸通过一般的中和反应即可进行有效处理，而且消除了排放废液中的重金属对环境的危害。采用本发明酸腐蚀溶液的多晶硅绒面制备方法既适用于间隙操作的大规模生产，也适用于连续操作的大规模生产。

附图说明

图 1 为实施例 1 腐蚀后的多晶硅绒面电镜扫描放大图；

图 2 为实施例 2 腐蚀后的多晶硅绒面电镜扫描放大图；

图 3 为实施例 3 腐蚀后的多晶硅绒面电镜扫描放大图。

具体实施方式

实施例 1，

加 5 摩尔 KNO_3 到浓度 20 摩尔/升的氢氟酸溶液中，混合均匀，把溶液温度控制在 20 度，放入利用线切割切制的 $125*125$ 的多晶硅片，腐蚀 10 分钟。然后把该多晶硅片制成太阳能电池。该太阳能电池的转换效率、填充因子、开路电压和电流分别为 14.49%、0.765、598 毫伏和 4.95 安培。腐蚀后的多晶硅表面形态如附图 1 所示。

实施例 2

加 2.34 摩尔 NH_4NO_2 到 1 升 20 摩尔/升的氢氟酸，混合均匀，把溶液温度控制在 -10 度，放入 $125*125$ 的多晶硅片，腐蚀 20 分钟。然后把该多晶硅片制成太阳能电池。该太阳能电池的转换效率，填充因子，开路电压和电流分别为 15.38%，0.768，611 毫伏和 5.12 安培。腐蚀后的多晶硅表面形态如附图 2 所示。

实施例 3

加 1.17 摩尔 NaNO_3 到 1 升 20 摩尔/升的氢氟酸，混合均匀，把溶液温度控制在 10 度，然后再加入 0.15 摩尔的 NaNO_2 。放入 125*125 的多晶硅片，腐蚀 20 分钟。然后把该多晶硅片制成太阳能电池。该太阳能电池的转换效率，填充因子，开路电压和电流分别为 15.03%，0.771，608 毫伏和 5.01 安培。腐蚀后的多晶硅表面形态如附图 3 所示。

本发明酸腐蚀溶液中氧化剂和氢氟酸的浓度，以及进行多晶硅绒面制备时的溶液温度和腐蚀时间，并不仅限于本发明实施例中所披露的取值范围，根据本发明的教导和对腐蚀后的多晶硅具体性能的要求，可对所涉及的浓度、温度、时间等参数的取值进行适当调整。如根据氢氟酸溶液的浓度以及溶液中氧化剂含量高低的不同，可适当延长和提高或缩短和降低腐蚀的时间和温度，以得到具有所需绒面的多晶硅。

对于氧化剂、氢氟酸的浓度和溶液温度、腐蚀时间的具体取值，其中采用 10—25 摩尔/升浓度的氢氟酸溶液尤其 15—22 摩尔/升浓度的氢氟酸溶液，并且将其中溶入的氧化剂浓度控制在 0.1—10 摩尔/升尤其是 0.3—5 摩尔/升，同时将溶液温度控制在 -10°C — 25°C 特别是 0°C — 15°C 范围，以及将腐蚀时间控制在 30 秒—20 分钟特别是 1 分钟—10 分钟，可达到所需的腐蚀效果，同时满足生产效率的要求。

权 利 要 求

1. 一种用于制备多晶硅绒面的酸腐蚀溶液，该酸腐蚀溶液为由氧化剂和氢氟酸溶液混合制成，其特征在于，所述氧化剂为硝酸盐或亚硝酸盐。
2. 如权利要求 1 所述的一种用于制备多晶硅绒面的酸腐蚀溶液，其特征在于，所述硝酸盐为硝酸钠或硝酸钾或硝酸铵，所述亚硝酸盐为亚硝酸钠或亚硝酸钾或亚硝酸铵。
3. 如权利要求 1 所述的一种用于制备多晶硅绒面的酸腐蚀溶液，其特征在于，所述氧化剂浓度为 0.1—10 摩尔/升，所述氢氟酸浓度为 10—25 摩尔/升。
4. 如权利要求 1 所述的一种用于制备多晶硅绒面的酸腐蚀溶液，其特征在于，所述氧化剂浓度为 0.3—5 摩尔/升，所述氢氟酸浓度为 15—22 摩尔/升。
5. 一种使用如权利要求 1 或 2 或 3 所述酸腐蚀溶液制备多晶硅绒面的方法，其特征在于，具体为：将切割成的多晶硅片放入酸腐蚀溶液中进行腐蚀反应，反应时间为 30 秒—20 分钟，酸腐蚀溶液的温度为 -10°C — 25°C 。
6. 如权利要求 4 所述的一种制备多晶硅绒面的方法，其特征在于，所述反应温度为 0°C — 15°C 。
7. 如权利要求 4 所述的一种制备多晶硅绒面的方法，其特征在于，所述反应时间为 1 分钟—10 分钟。

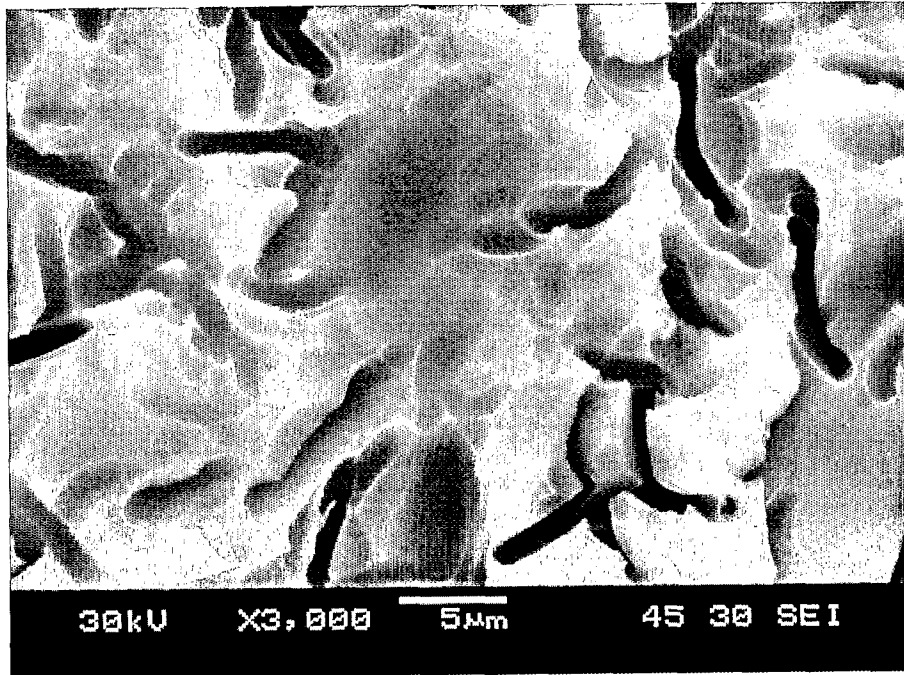


图 1

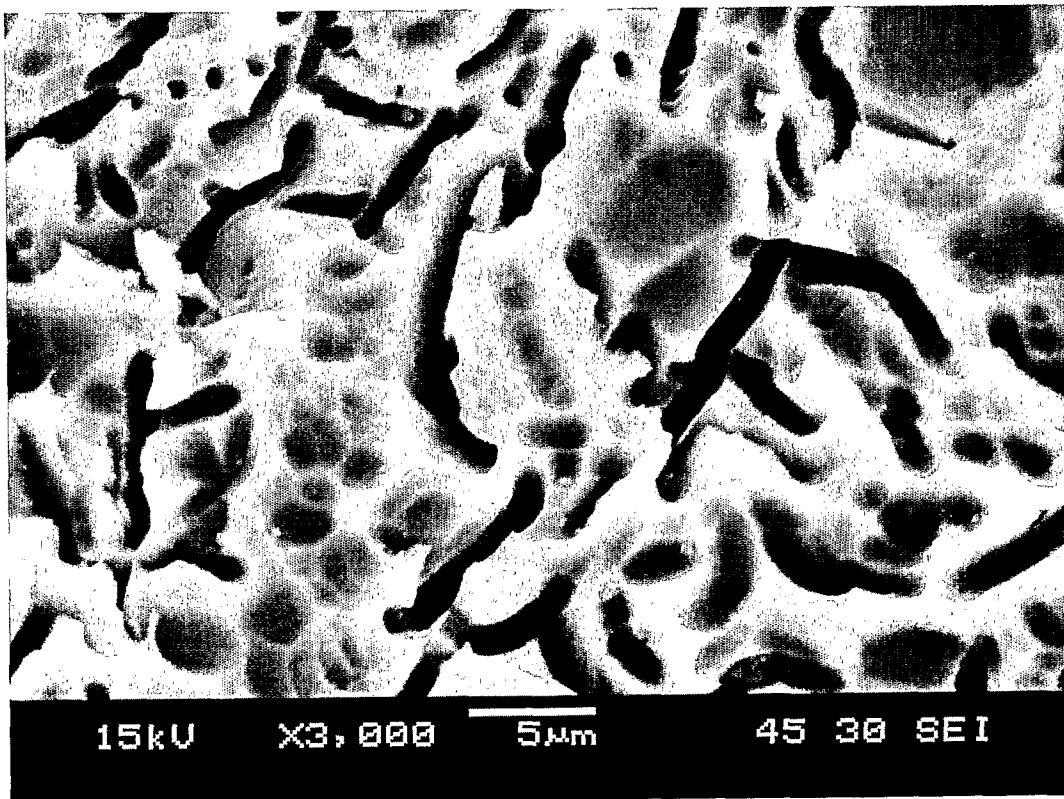


图 2

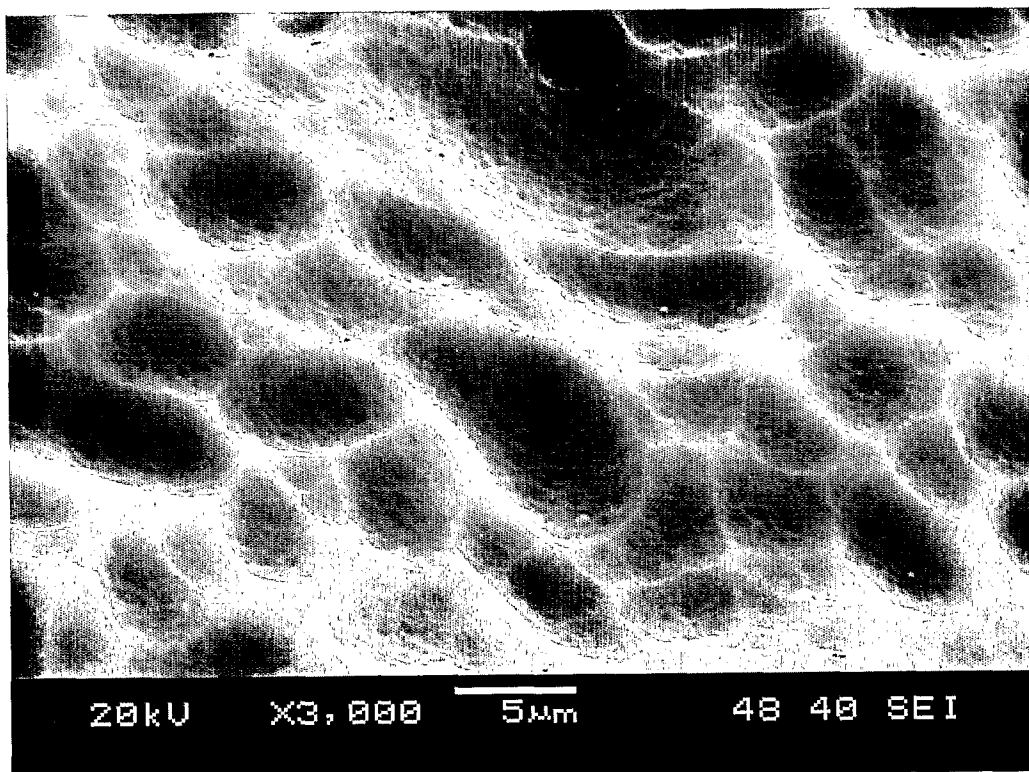


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2006/001078

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Referring to the extra sheet
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)

IPC⁸:H01L21/306, H01L31/18

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)

WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN1614789A(WUXI SUNTECH POWER CO., LTD, 11.May 2005(11.05.2005), Description Page 3 Examples 1-4	1-7
Y	GB2373367A(De Montfort University, 18.Sep 2002(18.09.2002), Description Page 7-9)	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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
15. Nov. 2006(15.11.2006)

Date of mailing of the international search report
21 · DEC 2006 (21 · 12 · 2006)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

XU Weifeng

Telephone No. 86-10-62084727

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2006/001078

H01L21/306 (2006.1)i

H01L31/18 (2006.1)i

International application No.
PCT/CN2006/001078

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2006/001078

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类表(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)

IPC⁸:H01L21/306, H01L31/18

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))

WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI

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
Y	CN1614789A(无锡尚德太阳能电力有限公司, 11.5 月 2005(11.05.2005), 说明书第 3 页、实施例 1-4)	1-7
Y	GB2373367A(De Montfort 大学, 18.9 月 2002(18.09.2002), 说明书 第 7-9 页)	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

“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

15.11 月 2006 (15.11.2006)

国际检索报告邮寄日期

21.12月 2006 (21.12.2006)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员



电话号码: (86-10)62084727

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2006/001078

H01L21/306 (2006.1)i

H01L31/18 (2006.1)i

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2006/001078

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1614789A	11.5 月 2005 年 (11.05.2005)	无	
GB2373367A	18.9 月 2002 年 (18.09.2002)	无	