

低温条件下晶硅制绒添加剂的性能提升及应用工艺开发

韩军 王涛

嘉兴市小辰光伏科技有限公司

DOI: 10.32629/jpm.v7i1.8671

[摘要] 为解决低温环境下晶硅制绒工艺中绒面形貌不均、反射率偏高及制绒效率低下的技术瓶颈,以聚乙二醇衍生物与有机胺盐复配制备新型制绒添加剂,系统探究添加剂组分比例、添加量对低温(25~45℃)制绒过程的调控机制。通过紫外-可见分光光度计等表征手段,结合电池光电性能测试,明确最优添加剂配方及工艺参数。结果表明,当聚乙二醇衍生物与有机胺盐质量比为3:2、添加量4wt%,制绒温度35℃、时间40min时,单晶硅绒面平均反射率降至10.2%,对应电池转换效率达19.8%,较无添加剂体系分别提升32.5%和8.9%。该研究为低温晶硅制绒工艺的工业化应用提供关键技术支撑。

[关键词] 低温制绒; 晶硅; 添加剂; 性能提升; 工艺优化

Performance improvement and application process development of crystal silicon velvet additives under low temperature conditions

Han Jun Wang Tao

Jiaying Xiaochen Photovoltaic Technology Co., Ltd.

[Abstract] In order to solve the technical bottleneck of uneven velvet morphology, high reflectivity, and low velvet production efficiency in the low-temperature environment of crystalline silicon velvet production process, a new type of velvet additive was prepared by compounding polyethylene glycol derivatives with organic amine salts. The regulation mechanism of the proportion and amount of additive components on the low-temperature (25–45 °C) velvet production process was systematically explored. By using UV visible spectrophotometer and other characterization methods, combined with battery photoelectric performance testing, the optimal additive formula and process parameters are determined. The results showed that when the mass ratio of polyethylene glycol derivative to organic amine salt was 3: 2, the addition amount was 4wt%, the velvet temperature was 35 °C, and the time was 40min, the average reflectivity of single crystal silicon velvet decreased to 10.2%, corresponding to a battery conversion efficiency of 19.8%, which was 32.5% and 8.9% higher than the system without additives, respectively. This study provides key technical support for the industrial application of low-temperature crystalline silicon velvet technology.

[Key words] low-temperature velvet production. Crystalline silicon. additive. Performance improvement. process optimization

1 引言

光伏产业的技术迭代始终以提升电池转换效率、降低生产成本为核心导向,晶硅电池因原料储量丰富、制备技术成熟,长期占据市场主导地位。制绒作为晶硅电池制备的关键前道工序,其核心目标是通过构建微纳绒面结构降低入射光反射率,提升光吸收效率^[1]。当前工业化制绒工艺多依赖高温环境(60~80℃)以保证反应速率,但高温条件不仅导致能耗激增,还易引发绒面过度腐蚀、表面缺陷增多等问题,制约电池性能

稳定性。随着光伏产业绿色低碳发展需求升级,低温制绒技术成为行业研究热点^[2]。

低温环境下,晶硅与碱液的化学反应速率显著降低,常规制绒体系难以形成均匀致密的绒面结构,导致光反射率偏高,严重影响电池光电性能。制绒添加剂通过吸附、催化等作用调控腐蚀反应进程,是改善低温制绒效果的核心手段。现有添加剂存在低温适应性差、调控机制模糊、与工业化工艺兼容性不足等问题,限制了低温制绒技术的规模化应用^[3]。基于此,本文聚焦低温条件下晶硅制绒添加剂的性能提升,通过组分复配

优化添加剂结构，探究其调控制绒反应的微观机制，开发适配工业化需求的低温制绒工艺，为提升晶硅电池制备的经济性与环保性提供技术方案。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

试验所用基材为P型单晶硅片(156.75mm×156.75mm,厚度180μm,电阻率 $1\sim 3\Omega\cdot\text{cm}$)。制绒主液为质量分数1.5%的NaOH溶液。添加剂组分包括聚乙二醇衍生物(PEG-6000,分析纯)、有机胺盐(三乙醇胺盐酸盐,分析纯)、去离子水(电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。试验仪器:扫描电子显微镜(SEM, SU8010)、紫外-可见分光光度计(UV-3600)、四探针电阻测试仪(RTS-9)、光伏电池测试仪(CT-8000)。

2.2 试验方案

设计两组对比试验:试验1为添加剂配方优化试验,固定制绒温度35℃、时间40min、NaOH浓度1.5%,探究聚乙二醇衍生物与有机胺盐质量比(1:4、2:3、3:2、4:1)及添加量(2wt%、3wt%、4wt%、5wt%)对绒面形貌及反射率的影响。试验2为制绒工艺参数优化试验,基于最优添加剂配方,探究制绒温度(25℃、30℃、35℃、40℃、45℃)和制绒时间(20min、30min、40min、50min、60min)对电池光电性能的影响。

制绒工艺流程:硅片依次经乙醇超声清洗10min(去除表面油污)、去离子水冲洗3min、10%HCl溶液浸泡5min(去除氧化层)、去离子水冲洗3min,随后放入含不同配方添加剂的NaOH制绒液中进行低温制绒,制绒结束后经去离子水冲洗、氮气吹干,完成样品制备。部分样品后续进行常规扩散、刻蚀、镀膜、印刷工序制备成电池片,用于光电性能测试。

2.3 表征与测试方法

本研究利用四探针电阻测试仪测试硅片表面方块电阻,并

表1 不同添加剂配方下单晶硅绒面平均反射率变化

聚乙二醇衍生物:有机胺盐(质量比)	添加剂添加量(wt%)	平均反射率(%)	绒面金字塔平均尺寸(μm)
1:4	2	14.5	3~7
	3	13.2	2~6
	4	12.8	2~5
	5	13.6	3~6
	2	13.1	2~5
2:3	3	11.8	2~4
	4	11.5	2~4
	5	12.2	2~5
	2	12.3	2~4
	3	10.8	2~3
3:2	4	10.2	2~3
	5	10.9	2~4
	2	13.4	2~5
	3	11.9	2~4
	4	11.3	2~4
4:1	5	12.5	3~5

3.2 制绒工艺参数优化试验结果

基于最优添加剂配方,进一步探究制绒温度和时间对电池光电性能的影响,结果如表2所示。当温度低于35℃时,随着温度升高,反应速率加快,绒面形成更加充分,电池短路电流

借助CT-8000光伏电池测试仪测试电池片的开路电压(V_{oc})、短路电流(I_{sc})、填充因子(FF)及转换效率(η),每个测试条件重复3次,取平均值。

3 试验结果与分析

3.1 添加剂配方优化试验结果

添加剂组分比例和添加量直接影响其在硅片表面的吸附行为,进而调控腐蚀反应的选择性与均匀性。表1为不同添加剂配方下单晶硅绒面平均反射率测试结果。由表1可知,当聚乙二醇衍生物与有机胺盐质量比为1:4时,随着添加量从2wt%增至5wt%,平均反射率先降后升,在添加量4wt%时达最小值12.8%。当质量比调整为2:3,添加量4wt%时,平均反射率降至11.5%,较1:4比例下进一步降低。当质量比为3:2时,添加量4wt%对应的平均反射率仅为10.2%,为所有配方中的最小值。继续提升聚乙二醇衍生物比例至4:1,即使添加量为4wt%,平均反射率也升至11.3%。

主要因为聚乙二醇衍生物通过羟基与硅片表面羟基形成氢键吸附,可抑制硅片表面过快腐蚀,有机胺盐则能选择性吸附于硅片晶面缺陷处,促进金字塔形绒面的异相成核。当两者质量比为3:2时,吸附-催化平衡达到最优,能够引导腐蚀反应均匀进行,形成尺寸均一($2\sim 5\mu\text{m}$)、分布致密的金字塔绒面结构。而当比例失衡时,若有机胺盐过量,会导致腐蚀反应过度集中于缺陷处,形成不规则大尺寸金字塔,若聚乙二醇衍生物过量,则会抑制腐蚀反应速率,绒面形成不充分,两者均会导致反射率升高。因此,确定最优添加剂配方为聚乙二醇衍生物与有机胺盐质量比3:2、添加量4wt%。

(I_{sc})和转换效率(η)逐步提升。25℃时, I_{sc} 仅为 $38.2\text{mA}/\text{cm}^2$, η 为17.5%。30℃时, I_{sc} 增至 $39.5\text{mA}/\text{cm}^2$, η 提升至18.6%。35℃时, I_{sc} 达到最大值 $41.8\text{mA}/\text{cm}^2$, η 达19.8%。当温度超过35℃,反应速率过快,添加剂难以有效调控腐蚀过

程, 导致绒面出现过度腐蚀现象, 表面缺陷增多, 载流子复合概率升高, I_{sc} 降至 $40.3\text{mA}/\text{cm}^2$, η 回落至 19.1% 。

且可观察到, 时间过短 ($20\sim 30\text{min}$), 绒面形成不完整, 光反射率偏高, I_{sc} 较低。40min 时, 绒面结构达到最优, 光吸收效率最高, 对应 I_{sc} 和 η 均达峰值。而时间过长

($50\sim 60\text{min}$), 过度腐蚀导致绒面金字塔坍塌, 表面平整度下降^[5-6]。同时硅片厚度损失过大 (超过 $10\mu\text{m}$), 影响电池机械性能和光电性能稳定性, η 反而降低。综合考虑光电性能和生产效率, 确定最优制绒工艺参数为温度 35°C 、时间 40min。

表2 制绒温度和时间对电池光电性能的影响

制绒温度 ($^\circ\text{C}$)	制绒时间 (min)	开路电压 V_{oc} (V)	短路电流 I_{sc} (mA/cm^2)	填充因子 FF (%)	转换效率 η (%)
25	20	0.621	36.5	78.2	17.1
	30	0.623	37.8	78.5	17.3
	40	0.625	38.2	78.8	17.5
	50	0.624	38.0	78.6	17.4
	60	0.622	37.6	78.3	17.2
	35	20	0.632	39.2	79.1
30		0.635	40.6	79.3	18.9
40		0.638	41.8	79.5	19.8
50		0.636	41.2	79.2	19.4
60		0.633	40.5	78.9	19.0
45		20	0.630	39.5	78.9
	30	0.633	40.8	79.1	19.1
	40	0.635	40.3	78.8	19.1
	50	0.632	39.8	78.5	18.7
	60	0.629	39.2	78.2	18.3

3.3 添加剂作用机制分析

低温条件下, 新型复配添加剂通过“吸附-调控-催化”协同机制改善制绒效果。聚乙二醇衍生物分子中的羟基与硅片表面 SiO_2 层的羟基形成氢键, 在硅片表面形成一层保护膜, 可抑制 OH 对硅片表面的非选择性腐蚀, 降低反应速率, 为绒面的有序生长提供时间窗口。且有机胺盐电离产生的胺离子具有较强的亲核性, 可选择性吸附于硅片 (100) 晶面的缺陷位点, 这些吸附位点成为腐蚀反应的活性中心, 引导 OH 优先在活性中心处与硅发生反应: $\text{Si} + 2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2 \uparrow$ 。

随着反应进行, 活性中心处的硅原子不断被腐蚀, 逐步形成金字塔形凹陷, 进而生长为完整的金字塔绒面结构^[7-8]。两种组分的协同作用使腐蚀反应从“无序均匀腐蚀”转变为“有序选择性腐蚀”, 即使在低温环境下, 也能形成高质量绒面。对比无添加剂体系, 添加最优配方添加剂后, 硅片表面绒面覆盖率从 65% 提升至 92% , 平均反射率从 15.1% 降至 10.2% , 充分验证了添加剂的性能提升效果。

4 结论与展望

本文通过聚乙二醇衍生物与有机胺盐的复配优化, 成功制备出适配低温条件的晶硅制绒添加剂, 明确了最优配方为聚乙二醇衍生物与有机胺盐质量比 3:2、添加量 4wt%, 并确定最优参数为制绒温度 35°C 、时间 40min。该添加剂可通过“吸附-调控-催化”协同机制引导形成高质量绒面, 使单晶硅绒面平均反射率降至 10.2% , 对应电池转换效率达 19.8% 。

未来研究可进一步拓展添加剂的组分体系, 探究纳米粒子掺杂对添加剂低温性能的提升效果。同时, 结合分子模拟技术深入解析添加剂与硅片表面的相互作用机制, 为添加剂的精准设计提供理论支撑。此外, 可探索该添加剂在多晶硅低温制绒工艺中的应用, 扩大其适用范围, 推动光伏产业的

绿色低碳发展。

【参考文献】

- [1]孙纵横.碱性条件下晶硅制绒机理及新型绒面结构的研究[D].中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2024.
 - [2]田海莹, 蔡媛, 贾蕊琪, 等.基于芳香环磺酸盐的制绒添加剂设计及其单晶硅表面织构化[J].硅酸盐学报, 2023, 51(07): 1827-1834.
 - [3]张嘉华.单晶硅制绒工艺探究[D].浙江师范大学, 2021.
 - [4]冯贵标.用于金刚线切割硅基太阳能电池的湿法黑硅制绒工艺研究[D].东华大学, 2019.
 - [5]陈科汛.晶硅太阳能电池表面陷光与钝化技术研究[D].苏州大学, 2018.
 - [6]李宁, 吴闯, 康士贤, 等.制绒添加剂在单晶硅制绒的作用[J].太阳能学报, 2018, 39(07): 1865-1869.
 - [7]徐海波.天通公司单晶硅制绒工艺的仿真与实现[D].电子科技大学, 2014.
 - [8]张超, 张庆茂, 郭亮, 等.非晶硅薄膜太阳能电池的紫外激光制绒工艺[J].中国激光, 2013, 40(07): 153-159.
- 作者简介: 韩军, 出生年: 1991-12, 男, 汉族, 籍贯: 安徽省安庆市, 职务: 研发总监, 学历: 硕士, 研究方向: 光伏材料、晶硅添加剂研发;
- 王涛, 出生年月: 1991-08, 男, 汉族, 籍贯: 安徽省六安市, 学历: 本科, 职称: 助理工程师, 研究方向: 应用化工、制绒添加剂研发。