

晶硅制绒添加剂中缓蚀组分的协同作用机制与调控策略

常帅锋 韩军

嘉兴市小辰光伏科技有限公司

DOI: 10.32629/jpm.v7i1.8676

[摘要] 晶硅制绒过程中, 缓蚀组分的协同作用是调控硅片表面形貌、提升电池光电转换效率的关键。本文系统探讨缓蚀组分的类型特征, 阐明吸附协同、界面调控协同及电荷转移协同等作用机制, 分析组分配比、体系酸碱度、反应温度等因素对协同效应的影响规律, 提出基于组分适配性优化、动态界面调控及过程参数协同的调控策略, 为高效晶硅制绒添加剂的研发提供理论支撑与技术参考。

[关键词] 晶硅制绒。缓蚀组分。协同机制。调控策略。表面形貌

The synergistic mechanism and control strategy of corrosion inhibiting components in crystalline silicon velvet additives

Chang Shuai Feng Han jun

Jiaying Xiaochen Photovoltaic Technology Co., Ltd.

[Abstract] The synergistic effect of corrosion inhibiting components in the process of crystal silicon velvet production is the key to regulating the surface morphology of silicon wafers and improving the photoelectric conversion efficiency of cells. This article systematically explores the types and characteristics of corrosion inhibiting components, elucidates the mechanisms of adsorption synergy, interface regulation synergy, and charge transfer synergy, analyzes the influence of factors such as component distribution ratio, system acidity and alkalinity, and reaction temperature on synergistic effects, and proposes control strategies based on component compatibility optimization, dynamic interface regulation, and process parameter synergy, providing theoretical support and technical reference for the development of efficient crystalline silicon velvet additives.

[Key words] Crystal silicon velvet. Corrosion inhibiting components. Collaborative mechanism. Regulatory strategy. surface topography

1 引言

光伏产业的高速发展推动晶硅电池制备技术不断迭代, 制绒工艺作为提升硅片光吸收性能的核心环节, 其效果直接决定电池的光电转换效率。在碱性或酸性制绒体系中, 硅片表面易发生过度腐蚀, 导致绒面形貌不均匀、反射率升高, 因此缓蚀组分的引入成为制绒添加剂研发的核心方向。单一缓蚀组分往往难以兼顾腐蚀抑制效果与绒面调控需求, 而多组分协同作用可实现性能互补, 显著优化制绒质量^[1]。当前关于缓蚀组分协同作用的研究虽已取得一定进展, 但对其作用机制的认知仍不够系统, 组分配比与工艺参数的调控缺乏精准理论指导。基于此, 本文深入剖析晶硅制绒添加剂中缓蚀组分的协同作用机

制, 构建科学的调控策略, 为推动晶硅制绒技术的优化升级提供重要支撑。

2 晶硅制绒添加剂中典型缓蚀组分类型及特性

2.1 有机胺类缓蚀组分

有机胺类化合物是晶硅制绒添加剂中应用最广泛的缓蚀组分之一, 其分子结构中含有的氨基、亚氨基等官能团可通过孤对电子与硅原子形成配位键, 实现对硅片表面的吸附覆盖。不同碳链长度的有机胺缓蚀性能存在显著差异, 短链有机胺(如乙二胺、三乙醇胺)具有较强的水溶性, 可快速扩散至硅片表面形成单分子吸附层, 但吸附稳定性较差。长链有机胺(如十二胺、十六胺)则因疏水基团的存在, 吸附层致密性更高,

缓蚀效果更持久，但水溶性较差，需与助溶剂协同使用以提升体系相容性。此外，有机胺类缓蚀组分还可通过调节制绒体系的酸碱度，间接调控腐蚀反应速率，进一步增强缓蚀效果^[2]。

2.2 杂环化合物类缓蚀组分

杂环化合物（如咪唑、吡啶、三氮唑等）因分子中含有的杂原子（N、O、S）具有较强的吸附活性，成为一类高效缓蚀组分。这类化合物的杂环结构可通过 π 电子云与硅片表面的空轨道形成 π -配位键，同时杂原子上的孤对电子可与硅原子形成 σ 键，双重作用使得吸附层具有极高的稳定性。研究表明，含氮杂环化合物对晶硅的缓蚀效率可达85%以上，且其缓蚀性能受杂环数量、取代基类型的影响显著。例如，甲基取代的咪唑类化合物因甲基的推电子效应，增强了杂环的电子云密度，进一步提升了吸附能力。而羧基取代的杂环化合物则可通过羧基与硅片表面的羟基形成氢键，进一步优化吸附层的致密性^[3]。

2.3 聚合物类缓蚀组分

聚合物类缓蚀组分（如聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、壳聚糖等）具有分子量大、官能团密度高的特点，可在硅片表面形成多分子层吸附膜，对腐蚀介质的阻挡作用显著。这类缓蚀组分的缓蚀机制主要表现为“吸附-包裹”效应，即聚合物分子通过官能团吸附于硅片表面后，其长链结构相互缠绕，形成致密的三维网络膜，有效阻隔腐蚀离子与硅片表面的接触。与小分子缓蚀组分相比，聚合物类缓蚀组分的缓蚀效果更持久，且对制绒体系的pH值变化适应性更强。但由于其分子扩散速率较慢，往往需要与小分子缓蚀组分协同使用，以提升缓蚀作用的响应速度。

3 缓蚀组分的协同作用机制

3.1 吸附协同机制

吸附协同是缓蚀组分最主要的协同作用机制之一，其核心是不同类型缓蚀组分在硅片表面的吸附行为相互促进，形成更致密、稳定的吸附层。具体表现为两种作用形式：一是互补吸附，即不同缓蚀组分的吸附位点存在差异，可在硅片表面形成“全覆盖”吸附层。例如，有机胺类缓蚀组分主要吸附于硅片表面的高活性晶面（如（100）晶面），而杂环化合物则更易吸附于缺陷位点，两者协同可实现对硅片表面的全面覆盖，避免局部过度腐蚀。二是吸附增强，即一种缓蚀组分的吸附可改变硅片表面的电子云分布，提升另一种缓蚀组分的吸附能力。如聚合物类缓蚀组分吸附后，可通过分子间作用力牵引小分子缓蚀组分向吸附层扩散，显著提高吸附层的官能团密度，增强对腐蚀介质的阻隔效果。

3.2 界面调控协同机制

界面调控协同机制主要通过不同缓蚀组分对硅片表面界面性质的协同调控，优化腐蚀反应的选择性与均匀性。制绒过程中，硅片表面的腐蚀反应速率与界面张力、双电层结构密切相关。缓蚀组分可通过协同调节界面张力与双电层厚度，实现对腐蚀反应的精准调控。例如，有机胺类缓蚀组分可降低制绒体系的界面张力，提升腐蚀介质在硅片表面的润湿性，使腐蚀反应更均匀。而杂环化合物则可通过吸附于硅片表面，改变双电层的电势分布，抑制腐蚀离子的迁移速率。两者协同作用时，可同时实现腐蚀反应的均匀性与温和性调控，有效避免“局部过腐蚀”与“腐蚀不足”的问题，形成理想的绒面形貌^[4]。

3.3 电荷转移协同机制

电荷转移协同机制基于不同缓蚀组分对硅片表面电荷转移过程的协同调控，抑制腐蚀反应的电化学反应。晶硅制绒过程中的腐蚀反应本质上是电化学氧化还原反应，硅片表面的电子转移速率直接决定腐蚀反应速率。缓蚀组分可通过协同作用改变硅片表面的电荷转移路径与速率：一方面，具有电子给体特性的缓蚀组分（如有机胺、杂环化合物）可向硅片表面转移电子，使硅原子的电子云密度升高，降低其被氧化的概率。另一方面，聚合物类缓蚀组分形成的吸附层可作为电子转移的“屏障”，增大电子转移的阻力。当两类缓蚀组分协同使用时，电子给体的“供电子效应”与吸附层的“屏障效应”相互叠加，可显著抑制腐蚀反应的电化学反应，提升缓蚀效率。

4 缓蚀组分协同效应的影响因素

4.1 组分配比

组分配比是影响缓蚀组分协同效应的核心因素，不同类型缓蚀组分的最佳配比需根据其作用机制与性能互补性确定。若某一组分过量，可能导致吸附位点竞争、吸附层结构破坏等问题，反而降低协同效果。例如，在有机胺-杂环化合物协同体系中，当有机胺含量过高时，其分子间的排斥作用会导致吸附层疏松。而杂环化合物过量时，则可能因吸附位点饱和，阻碍有机胺的吸附。实验表明，当有机胺与杂环化合物的摩尔比为3:1~5:1时，两者可形成稳定的协同吸附层，缓蚀效率可达90%以上。此外，缓蚀组分的总添加量也需严格控制，过量添加可能导致制绒速率过低，影响生产效率。添加量不足则无法形成有效的吸附层，难以达到理想的缓蚀效果。

4.2 制绒体系酸碱度

制绒体系的酸碱度直接影响缓蚀组分的存在形态与吸附活性，进而调控协同效应。在碱性制绒体系中，有机胺类缓蚀组分易质子化形成铵离子，通过静电引力吸附于硅片表面（带

负电), 吸附活性随 pH 值升高而增强。杂环化合物的吸附活性则在 pH=9~11 时达到最佳, 过高或过低的 pH 值都会导致杂环结构的稳定性下降。在酸性制绒体系中, 缓蚀组分的吸附机制以化学吸附为主, pH 值的变化会影响硅片表面羟基的数量, 进而改变缓蚀组分的吸附位点密度。因此, 需根据缓蚀组分的类型的调整制绒体系的酸碱度, 确保各组分均处于最佳吸附活性状态, 充分发挥协同效应。

4.3 反应温度

反应温度通过影响缓蚀组分的扩散速率、吸附平衡与腐蚀反应动力学, 调控协同效应。低温条件下, 缓蚀组分的扩散速率较慢, 难以快速形成完整的吸附层, 协同效果较差。随着温度升高, 缓蚀组分的扩散速率加快, 吸附层形成效率提升, 协同效应增强。但当温度超过 60℃ 时, 过高的温度会破坏吸附层的稳定性, 导致缓蚀组分脱附, 同时加速腐蚀反应速率, 使协同效应显著下降。此外, 不同缓蚀组分的热稳定性存在差异, 例如聚合物类缓蚀组分在高温下易发生降解, 需与热稳定性较好的杂环化合物协同使用, 以拓宽制绒工艺的温度适应范围。

5 缓蚀组分协同作用的调控策略

5.1 基于性能互补的组分适配性优化

组分适配性优化的核心是根据制绒体系的类型(碱性/酸性)、硅片材质(单晶硅/多晶硅)及绒面需求, 筛选具有性能互补性的缓蚀组分组合。对于碱性单晶硅制绒体系, 可采用“有机胺+杂环化合物”的协同组合, 有机胺负责调节体系酸碱度与润湿性, 杂环化合物负责增强吸附层稳定性, 通过优化两者配比实现缓蚀与绒面调控的协同。对于酸性多晶硅制绒体系, 由于多晶硅表面晶界较多、缺陷密度高, 可采用“聚合物+小分子缓蚀剂”的协同组合, 聚合物形成的三维网络膜阻隔腐蚀介质, 小分子缓蚀剂精准吸附于缺陷位点, 抑制局部过度腐蚀。此外, 还可通过引入助溶剂、表面活性剂等辅助组分, 提升主缓蚀组分的相容性与扩散速率, 进一步优化协同效果。

5.2 基于界面行为调控的动态优化

动态界面调控策略通过实时监测制绒过程中硅片表面的界面性质(界面张力、双电层电势、吸附层厚度), 动态调整缓蚀组分的添加量与添加时机, 实现协同效应的精准调控。利用电化学测试技术(如交流阻抗谱、极化曲线)与表面分析技术(如原子力显微镜、X 射线光电子能谱), 可实时表征缓蚀组分的吸附行为与界面反应进程。例如, 在制绒初期, 硅片表面活性位点丰富, 可适量增加小分子缓蚀组分的添加量, 快速形成初始吸附层。随着制绒反应的进行, 硅片表面逐渐形成绒

面, 可减少小分子缓蚀组分的添加量, 增加聚合物类缓蚀组分的比例, 提升吸附层的稳定性。通过这种动态调控方式, 可确保制绒全过程中缓蚀组分始终保持最佳协同状态。

5.3 基于工艺耦合的多参数协同调控

多参数协同调控策略将缓蚀组分配比与制绒工艺参数(温度、时间、搅拌速率)进行耦合优化, 实现协同效应的最大化。通过正交实验、响应面法等实验设计方法, 建立缓蚀组分配比、工艺参数与缓蚀效率、绒面反射率之间的数学模型, 精准预测最佳调控参数组合。例如, 在碱性单晶硅制绒工艺中, 确定有机胺与杂环化合物的摩尔比为 4:1 时, 可耦合优化制绒温度为 50℃、时间为 30min、搅拌速率为 150r/min, 此时缓蚀效率可达 92%, 硅片表面反射率降至 11% 以下。此外, 还可通过分段式工艺调控, 在制绒不同阶段采用不同的缓蚀组分配比与工艺参数, 进一步提升绒面形貌的均匀性与光吸收性能。

6 结论

缓蚀组分的协同作用是提升晶硅制绒质量的关键, 其核心机制包括吸附协同、界面调控协同与电荷转移协同, 这些机制的发挥受组分配比、体系酸碱度、反应温度等多种因素的综合影响。通过基于性能互补的组分适配性优化、基于界面行为调控的动态优化及基于工艺耦合的多参数协同调控策略, 可有效提升缓蚀组分的协同效应, 实现硅片绒面形貌的精准调控。未来研究应聚焦于缓蚀组分协同作用的微观机制解析, 利用原位表征技术揭示制绒过程中缓蚀组分的动态吸附与界面反应历程。

[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]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.
- [3]周素琼. 面向超薄晶硅太阳能电池的二维周期性微纳陷光结构的研究[D]. 上海大学, 2016.
- [4]陈玉伟, 杨蓉, 唐惠东, 等. 基于项目化教学的《晶硅电池片生产技术》课程改革与实践[J]. 教育教学论坛, 2014, (26): 26-28.

作者简介: 常帅锋, 出生年月: 1994-02, 男, 汉族, 籍贯: 河南省郑州市, 学历: 硕士, 职称: 中级工程师, 研究方向: 化学工程、制绒添加剂、碱抛添加剂等产品开发;

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。