



硅晶体表面制绒剂的应用与发展

天津工业大学环境与化学工程学院 ■ 王晴晴* 邓宝祥 朱文举

摘要: 近年来, 硅晶片作为光伏发电的核心部件, 使用量正迅猛增长, 而制绒剂在制备硅片绒面的过程中必不可少。本文对硅晶体表面制绒剂的研究现状进行了归纳总结, 分析了制绒时间、制绒温度和制绒剂对绒面制作的影响, 并展望了制绒技术的未来发展方向。

关键词: 制绒剂; 硅晶体; 制绒时间; 制绒温度

0 引言

太阳能因具备可再生、能量蕴含量高和安全等优点而被人们广泛关注, 并逐渐成为重要的新能源之一^[1]。而将太阳能应用到生活当中的一个重要途径是光伏发电, 过去10年(2005~2015年)里, 全球太阳能电池市场稳步增长, 平均每年增长50%左右^[2]。

硅晶片是光伏发电产业最重要的原材料^[3]。通过增加硅片表面对光的吸收, 不仅可提高晶体硅太阳能电池的效率, 还可降低晶体硅太阳能电池的生产成本。对于不做任何处理的硅片, 在波长范围400~1000 nm内, 对太阳光的反射率高达30%~40%。在晶体硅太阳能电池研究过程中, 常采用化学法制绒技术对硅片表面腐蚀, 以达到减少硅晶片对太阳光的反射^[4]。目前, 硅晶体表面的制绒技术是太阳能电池研究的难点之一^[5], 制造出大小均匀、粗糙度较好和反射率较低的绒面, 可有效提高太阳能电池的光电转换效率。

1 硅晶体表面制绒剂的研究现状

1.1 单晶硅表面制绒剂的研究现状

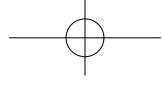
国外科学家对制绒剂的研究较早, 特别是对单晶硅表面制绒剂研究最为详尽, 也取得了丰硕

的成绩。Arndt R A等^[6]早在1974年就成功研制了单晶硅表面制绒剂, 其主要成分是碱液, 它能在单晶硅表面形成金字塔结构, 以降低反射率, 且成本不高。但碱液制绒剂作为一种工业上常用的产品, 依然存在腐蚀反应速率过快、硅片表面金字塔结构不均匀、产生的气泡不能快速脱离硅片表面等缺点。郭爱娟等^[7]研究了在碱液制绒剂中加入四甲基氢氧化铵(TMAH), 可以有效解决金字塔结构不均匀的问题, 反射率也不高。沈凯等^[8]在乙二胺(EDA)/异丙醇(IPA)制绒体系中加入 Na_2SiO_3 溶液, Na_2SiO_3 水解生成的硅酸能有效抑制Si与 OH^- 的反应, 解决了腐蚀反应速率过快的问题。王靖雯等^[9]提出了在氢氧化钾/水/乙醇制绒体系中加入一些酸和表面活性剂等添加剂, 酸中的 H^+ 与 OH^- 发生反应, 降低溶液中 OH^- 的浓度, 减缓反应速率; 表面活性剂有助于各向异性腐蚀, 同时能使气泡快速脱离硅片表面, 制备得到的硅片反射率低、金字塔结构尺寸小且均匀。

异丙醇存在于大部分工业化的制绒剂中, 因其有助于各向异性腐蚀, 降低表面张力, 可使气泡快速脱离。但异丙醇在高温时易挥发, 使腐蚀不均匀; 且其有毒, 对人体和环境不友好。田怡

收稿日期: 2017-07-06

通信作者: 王晴晴(1991—), 女, 在读研究生, 主要从事化学工程方面的研究。2424162578@qq.com



等^[10]用 $\text{NaOH}^+\text{H}_2\text{O}^+$ 表面活性剂制绒体系制备绒面,在高温时表面活性剂稳定,能让硅片表面腐蚀均匀,降低反射率。表面活性剂在制绒剂中的用量较少,但能极大降低溶液的表面张力,降低制绒剂成本,提高制绒效率。刘德雄等^[11]提出在 NaCO_3 制绒体系中加入 NaHCO_3 溶液,无需添加异丙醇,可制得均匀性更好、金字塔体积更小、反射率更低的绒面,无毒无污染且成本低廉。

1.2 多晶硅表面制绒剂的研究现状

碱性制绒体系在单晶硅片的制绒中具有显著效果,能在硅片上形成具有良好减反效果的绒面。利用碱性制绒体系对多晶硅片进行制绒,会造成硅片表面绒面严重不均匀,完整的金字塔结构将不复存在,制造出的绒面减反效果也不佳^[12]。

目前工业上应用最多的多晶硅制绒体系是酸性制绒体系,在 HF 和 HNO_3 的混合溶液中对多晶硅片进行刻蚀。张发云等^[13]在 HF 和 HNO_3 的混合溶液中添加缓和剂 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液,制绒后的多晶硅片表面的腐蚀坑大小均匀,表面具有良好的陷光效果,而且反应速度适合工业生产的要求。表面活性剂不仅在碱性制绒体系中有良好的制绒效果,同样在酸性制绒体系中也对硅片表面制绒有较好效果。熊展瑜等^[14]在两种新酸性制绒体系中加入表面活性剂后,与未加入表面活性剂的酸性制绒体系相比,硅片反射率均有降低。酸性制绒体系中,组分的比例不同会影响多晶硅太阳能电池的性能,梁吉连等^[15]通过改变 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 混合液的比例,对多晶硅表面进行制绒实验。实验结果显示,在 HNO_3 足够多的条件下,当 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:4.5:3.2$ 时,电池片的外观正常、效率较高且稳定性较好。

2 影响绒面制作的因素分析

2.1 制绒时间对绒面制作的影响

制绒时间的长短对绒面制作的过程起着决定性的作用。如果制绒时间太短,在整个硅片表面不能形成均匀且大小一致的金字塔结构,会导致

硅片反射率偏高;如果制绒时间太长,较好的金字塔结构会遭到破坏,最终成为较大的金字塔结构,不利于降低硅片的反射率。对于不同的制绒剂来说,需要的制绒时间也会有所偏差,有的制绒剂需要几分钟制绒时间,有的则需要几十分钟甚至是上百分钟的制绒时间。

因此,时间对于制绒反应非常重要,能否找到最佳制绒时间,对金字塔结构的形成有重要影响,而金字塔结构也会影响最终绒面效果;绒面效果的好坏不仅影响反射率,而且还将对后续的扩散和丝网印刷有重要影响。金字塔的形成是一个成核与崩塌的动态平衡过程,腐蚀时间过长会使先前生成的金字塔发生崩塌,形成的新金字塔结构不利于光线反射,从而导致反射率升高^[16]。

2.2 制绒温度对绒面制作的影响

在绒面制作过程中,温度一直是一个需要严格控制的参数。硅片表面存在切割时留下来的凹坑和光滑纹等,腐蚀反应属于放热反应,从腐蚀坑底部到边缘之间的温度变化遵循热传导方程^[17]。溶液的粘度随温度的升高而减小,粘度对物质-传输阻有影响。温度升高,溶液粘度降低,物质-传输速度增大,腐蚀反应速率降低^[18]。温度太高或太低都会对硅片绒面产生不良的效果,温度太低,腐蚀反应速度太慢,所需要的反应时间太长,不符合产业化所需要的时间,硅片表面也不能形成均匀且反射率低的绒面;温度过高则会破坏先形成的均匀金字塔结构,导致绒面不均匀,反射率升高。

2.3 制绒剂对绒面制作的影响

在制绒剂中加入少量表面活性剂可有效降低溶液的表面张力,增强制绒剂的渗透能力;在进行制绒过程中,制绒液能快速渗透到接触区域,在硅片表面形成润滑膜,从而减小摩擦力,使反应生成的产物快速从硅片表面脱离。在制绒剂中加入酸可有效抑制单晶硅腐蚀反应速率,酸中的 H^+ 与 OH^- 反应,减少制绒体系中的 OH^- ,从而减缓 Si 与 OH^- 的反应,得到的绒面更加均匀且

反射率低。缓和剂对多晶硅腐蚀反应具有一定的效果，能减缓酸性制绒剂对多晶硅表面的腐蚀速率，适合工业化生产，得到的绒面效果较佳。

3 展望

切割方式由最早的内圆切割技术发展成能够切割大直径、超薄化硅片的金刚石线切割技术。随着切割方式的发展，硅片表面的划痕也多样起来（塑性光滑纹和凹坑的混合形貌），对制绒剂的要求也越来越高，制绒剂里的组分也逐渐增多。现阶段添加异丙醇的制绒剂在产业化应用中仍占据主要地位，但存在价格昂贵、对人体和环境有害的缺点，找到能够代替异丙醇的物质将成为人们下一个研究的热点。因此，不断改进制绒剂中的各种添加组分，研制出具有成本低廉、环境友好、对人体无害的制绒剂，对提高制绒效率，促进光伏产业的发展起到推动作用。

参考文献

- [1] 黄庆举, 林继平, 魏长河, 等. 硅太阳能电池的应用研究与进展[J]. 材料开发与应用, 2009, 24(6): 93 - 96.
- [2] Kyu-Min Han, Jun-Sik Cho, Jinsu Yoo. Enhanced performance of EFG silicon solar cells by using vapor texturing process[J]. Vacuum, 2015, 115: 46 - 49.
- [3] 李怀辉, 王小平, 王丽军, 等. 硅半导体太阳能电池进展[J]. 材料导报, 2011, 25(10): 49 - 53.

(接第40页)

2.4.2 逆变器电缆优化设计

逆变器电缆走线主要通过辅助浮体来完成，在有凹槽的辅助浮体上另加固定卡扣件，通过U型卡扣将汇流电缆固定，如图12所示。

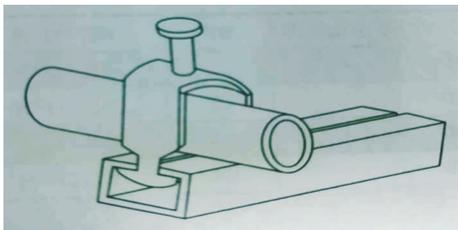


图 12 固定卡扣件示意图

3 结语

本文详细论述了一体式漂浮光伏电站子

- [4] 周兆忠, 吴喆, 冯凯萍. 多晶硅表面制绒技术研究现状[J]. 材料导报, 2015, 29(5): 55 - 61.
- [5] Wang Kunxia, Feng Shimeng, Xu Huatian. Experiment study on micro-structure on different crystallographic planes of mc-Si etched in alkaline solution[J]. Science China Technological Sciences, 2012, 55(6): 1509 - 1504.
- [6] Arndt R A, Allison J F, Meulenberg A J, et al. Optical properties of the COMSAT non-reflective cell[A]. 11th Photovoltaic Specialists Conference[C]. Scottsdale Ariz, 1975.
- [7] 郭爱娟. 单晶硅太阳能电池腐蚀液及绒面结构的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [8] 沈凯, 满石清. 乙二胺在单晶硅太阳能电池表面制绒中的应用[J]. 材料导报, 2012, 26(6): 16 - 18.
- [9] 王靖雯, 顾顺超, 钱蓉蓉, 等. 添加剂对单晶硅太阳能电池表面结构化的影响[J]. 电源技术与设计, 2016, 40(2): 321 - 323.
- [10] 田怡, 高华, 张闻斌, 等. 表面活性剂在单晶硅太阳能电池片制绒中的作用[J]. 电子工艺技术, 2012, 33(4): 234 - 237.
- [11] 刘德雄, 李晓红, 李文秀. 碳酸钠制备单晶硅绒面的研究[J]. 江苏大学学报, 2014, 35(6): 705 - 709.
- [12] 陆燕, 张华, 李志扬, 等. 多晶硅太阳能电池绒面制备方法的研究现状与发展[J]. 现代制造工程, 2015, (8): 6 - 10.
- [13] 张发云, 叶建雄. 多晶硅表面酸腐蚀制备绒面研究[J]. 光子学报, 2011, 40(2): 222 - 226.
- [14] 熊展瑜. 表面活性剂在多晶硅片制绒中的应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [15] 梁吉连, 张健, 孙瑜, 等. 多晶硅酸制绒工艺研究[J]. 太阳能, 2014, (5): 43 - 45.
- [16] 肖志刚. 多晶硅片酸蒸气刻蚀制绒技术研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2016.
- [17] 赵镇南. 传热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [18] 徐天华, 冯仕猛, 单以洪, 等. 温度场的分布对多晶硅酸腐蚀绒面形貌的影响[J]. 光学学报, 2013, 33(4): 1 - 6. **太阳能**

方阵典型方案的设计过程，首先介绍了光伏主要设备的选型，包括光伏组件、组串逆变器、交流汇流箱、箱变、一体式浮体；其次介绍了优化设计的主体部分，包括浮体组合、组串接线、逆变器和汇流箱布置、箱变布置、电缆走线等的优化设计，由此在一定程度上达到降低光伏系统成本、走线便利、设备维护方便等优势。希望通过这些经验总结，为相关行业从业者提供一定参考。

参考文献

- [1] 刘马军. 江苏常州 100 MW_p“渔光一体”直溪光伏发电项目可行性研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015. **太阳能**