

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

田海莹¹, 蔡媛¹, 贾蕊琪¹, 王婕¹, 冯萍萍², 张鹏伟², 樊国栋¹, 殷政¹

(1. 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西科技大学化学与化工学院, 西安 710021; 2. 西安蓝桥新能源科技有限公司, 西安 712000)

摘 要: 高效、绿色、稳定、经济的新类别制绒分子及相应助剂配方是获得超低反射率陷光结构, 提升单晶硅太阳能电池光电转换效率的关键内容之一。本工作提出多苯环骨架强化单晶硅表面界面结合, 磺酸盐、羟基、烷氧基等官能团调控出绒点形成的思路, 合理筛选并对比研究了 2,6-萘二磺酸钠、2-羟基-7-萘磺酸钠, 十二烷基二苯醚磺酸钠以及木质素磺酸钠的绒面催化效应, 发现大分子尺寸、更为分散的苯环骨架排布、柔性分子结构、丰富的羟基、烷氧基等结构特征有利于芳香环磺酸盐在单晶硅表面形成连续、均匀、密集金字塔结构。基于制绒剂结构、浓度、时间、温度等反应参数的系统对比实验, 筛选出木质素磺酸钠作为优良出绒试剂, 可在 0.000 6%~0.06% 的低浓度条件下, 获得 15.84~26.94% 的平均反射率。引入表面活性剂和绒面调节剂, 通过系统正交实验, 获得了“0.015% 木质素磺酸钠+1.1% 十二烷基苯磺酸钠+2.0% 的 2-羟基- β -环糊精”新型绿色、低浓度、高稳定制绒助剂配方, 在 NaOH 浓度 0.65%、反应温度 75~85 °C、制绒时间 420 s 的类产线条件下, 获得基底尺寸 1.7~1.9 μm 、均匀、规则、密集的金字塔结构以及低至 9.89% 的绒面平均反射率。本研究为基于芳香环磺酸盐开发绿色高效新型实用化单晶硅表面织构化添加剂提供了良好例证。

关键词: 单晶硅; 太阳能电池; 制绒; 反射率

中图分类号: TM914 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1827-08

网络出版时间: 2023-05-29



Design of Chemical Additives with Polyphenyl Sulfonate Derivatives for Surface Texturing on Monocrystalline Silicon

TIAN Haiying¹, CAI Yuan¹, JIA Ruiqi¹, WANG Jie¹, FENG Pingping², ZHANG Pengwei², FAN Guodong¹, YIN Zheng¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry (Ministry of Education), Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xi'an Lanqiao New Energy Technology Company Limited, Xi'an 710020, China)

Abstract: High-efficiency, green, stable and economical texturing molecules and the relative additive composition are considered as one of the key tasks to obtain a light trapping structure with an ultra-low reflectivity and to improve the photoelectric conversion efficiency of monocrystalline silicon solar cell. In this work, polyphenyl skeleton was used to strength the interfacial interaction between silicon crystalline face and texturing molecules, while sulfonic, hydroxy and alkoxy groups regulate the texturing sites. Sodium 6-naphthalene disulfonate, sodium 2-hydroxy-7-naphthalene sulfonate, sodium dodecyl diphenyl ether sulfonate and sodium lignosulfonate were selected to investigate their texturing effects. The results show that larger molecular size, dispersed polyphenyl skeleton, flexible molecular structure, abundant hydroxyl and alkoxy groups for polyphenyl sulfonate derivatives facilitate the generation of a continuous, uniform and dense pyramid structure on monocrystalline silicon surface. Based on the comparative experimental results at different reaction parameters (*i.e.*, texturing molecule structure, concentration, reaction time and temperature), sodium lignosulfonate was selected as an effective texturing reagent. In a low mass fraction range of 0.000 6%–0.06%, the single use of sodium lignosulfonate can lead to a low reflectivity of 15.84%–26.94%. A low-concentration and high-stability additive

收稿日期: 2022-12-31。 修订日期: 2023-02-10。

基金项目: 西安市科技局高校院所服务企业项目(No. 22GXFW0005); 轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室开放课题(No. KFKT2023-07)。

第一作者: 田海莹(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 殷政(1988—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-12-31. Revised date: 2023-02-10.

First author: TIAN Haiying (1997—), female, Master candidate.

E-mail: 2578895245@qq.com

Correspondent author: YIN Zheng (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yinzheng@sust.edu.cn

composition with 0.015% (in mass fraction, the same below) sodium lignosulfonate, 1.1% sodium dodecylbenzene sulfonate and 2.0% 2-hydroxy- β -cyclodextrin can be obtained *via* systematic orthogonal experiments in the presence of a surfactant and an antifoaming agent. A desired texturing surface featured with a uniform, dense pyramid structure sized at 1.7–1.9 μm and an average reflectivity of 9.89% occurs at 75–85 $^{\circ}\text{C}$ for 200–400 s when adding this additive into 0.65% NaOH aqueous solution as a corrosive agent. This work can provide a reference for the development of green, efficient and practical additives for texturing on monocrystalline silicon based on polyphenyl sulfonate derivatives as a texturing agent.

Keywords: monocrystalline silicon; solar cell; surface texturing; reflectivity

面向“碳达峰、碳中和”国家战略，太阳能光伏发电以其零碳排放、经济可行、可持续等显著优势，成为近年来发展最快的可再生能源之一，也是人类未来最有潜力的永久能源^[1–2]。根据《中国零碳图景报告》，至 2050 年，中国光伏发电占比将从目前 4.0%大幅提升至 40.0%以上^[3]。如何持续提升太阳能光伏电池光电转化效率并稳步降低电力价格，成为关乎能源、环境和经济绿色可持续发展的重大问题，对推进全产业链技术创新有重大需求。得益于大尺寸单晶硅棒高效制备、金刚线薄片化切割，以及 PERC 为代表的高效电池技术，单晶硅太阳能电池已大幅取代传统多晶硅电池成为市场主流^[4]。目前，P 型 PERC+SE、N 型 TOPCon、N 型 HJT、N 型 IBC 4 种单晶硅光伏电池技术，以及全新钙钛矿叠层电池正竞争未来光伏发展主流方向，光电转换效率有望从当前平均水平 22%进一步突破至 29%以上^[5]。要有效提高光伏组件性能，对单晶硅片表面合理结构化处理进而获得特定微纳结构形貌和更低光反射率，是各种技术路线都迫切需要的关键的基础性工艺步骤之一^[6]。

国内外学界和工业界已广泛探索了化学湿法腐蚀、离子刻蚀、机械刻槽、电化学腐蚀、激光刻蚀等多种单晶硅制绒工艺。利用强碱与硅反应的化学湿法腐蚀方案，设备简单、成本低廉、易于调控、适于工业化生产，是目前光伏行业采用的主要技术^[7]。从原理分析，由于不同晶面悬挂键和背键结构差异，碱液对(100)较(111)晶面腐蚀速率更快，各向异性碱腐蚀形成由 4 个(111)面构成的正向随机“金字塔”结构^[8]。从产线实际工况分析，为加快反应进程、提高生产效率、节省成本，通常使用质量浓度为 1%~2%的 NaOH 或 KOH 溶液为刻蚀剂，且反应在 80~90 $^{\circ}\text{C}$ 的高温条件下进行^[9]。这种情况下，OH⁻不断被消耗而形成表界面浓度差，加之反应剧烈进行不断生成大量气泡和硅酸盐，导致单晶硅片表面金字塔尺寸及结构不均匀，不利于太阳光的高效吸收^[10]。随后，各种类别添加剂被广泛引入，用以调控单晶硅片绒面结构并优化制绒工艺。在早

期，乙醇、异丙醇、叔丁醇、1,2-戊二醇等小分子有机醇^[11–13]，己二胺、四甲基氢氧化铵、NH₄F 等有机碱^[14–15]，Na₂CO₃、NaHCO₃、Na₂SiO₃、Na₃PO₄、NaClO、KH₂PO₄ 等无机盐^[16–19]被作为不同助剂引入 NaOH 或 KOH 体系，得到一定绒面调节效果。异丙醇率先投入早期产业化应用，但其存在单晶硅表面金字塔大、不均匀、重复性较差，光反射率难以大幅降低；沸点低、易挥发、体系浓度变化易造成批量生产不稳定；用量大、有毒、废液及废气污染后处理成本高等固有缺陷。

随后，高效、绿色、稳定、经济的新类别制绒分子及相应助剂配方被广泛探索，用以有效控制不同晶面硅原子与氢氧根的化学反应，制备小而均匀的低反射率金字塔结构。为了实现绒面微纳结构的精细调控，多组分复配成为该领域重要方向，也是服务于不同光伏企业需求导向特异性制绒的关键。现有复合添加剂核心成分主要包括绒面催化剂、有机/无机酸盐、天然或合成高分子、表面活性剂等^[20]。例如，王靖雯等研究了酒石酸、硼酸、甲基纤维素、聚乙二醇等对“KOH+乙醇”体系制绒面形貌和光反射率的影响^[21]。蔡淑红等在 1.3%NaOH+6%乙醇制绒液中，引入低浓度葡萄糖获得 2~4 μm 金字塔结构及 11.29%的平均光反射率^[22]。李宁等^[23]报道了新型无醇添加剂碱溶液制绒可使硅表面形成 1~3 μm 的金字塔结构，但具体化学组分未提供。张嘉华等采用十二烷基苯磺酸钠与聚乙烯吡咯烷酮复配，在 7.0%NaOH、0.26%添加剂、80 $^{\circ}\text{C}$ 、15 min 反应条件下获得了 9.8%的超低反射率^[24]。

单晶硅太阳能电池制绒添加剂和制绒工艺是领域内研究重点。能够与单晶硅不同晶面特异性结合，有效控制碱液与硅反应速率，利于高光电转换效率绒面微结构的新型光伏超精细化学品，已成为产业升级必需和技术竞争前沿。本工作对比研究了 2,6-萘二磺酸钠、2-羟基-7-萘磺酸钠，十二烷基二苯醚磺酸钠以及木质素磺酸钠的不同出绒效应，探讨了添加剂浓度、反应温度、反应时间等对绒面微纳结构的影响；进一步引入表面活性剂和绒面调节剂协同调控表界

面处硅与碱腐蚀液的反应, 获得了优化制绒配方, 为高效单晶硅制绒助剂开发提供了新例证。

1 实验

1.1 原料

采用面积为 25 mm×25 mm、厚度为(200±10) μm、电阻率为 1.2~1.5 Ω·cm 的金刚线切割未抛光单晶硅片为初始硅片。实验所用试剂包括粒状 NaOH(纯度不小于 99.9%), 2-羟基-7-萘磺酸钠(A1, 纯度不小于 96%), 2,6-萘二磺酸钠(A2, 纯度不小于 95%), 十二烷基二苯醚磺酸钠水溶液(A3, 有效成分含量不小于 45%), 木质素磺酸钠(A4, 有效成分含量不小于 50%), 2-羟基-β-环糊精(纯度不小于 95%), 十二烷基苯磺酸钠(纯度不小于 88%), 均购置于上海阿拉丁试剂有限公司, 未经其它处理直接使用。所用溶剂为自制二次去离子水。

1.2 实验过程

在制绒之前, 首先将初始硅片浸入含 200 mL H₂O、2.5 mL 32.0%(质量浓度, 下同) NaOH 和 3 mL 30.0% H₂O₂ 的混合溶液中, 于 65 °C 下反应 2 min, 清除硅片表面杂质、油污及划痕^[25], 用氮气吹干硅片备用。在 250 mL 烧杯中, 加入 200 mL 0.65% NaOH 水溶液, 再加入制绒助剂, 形成硅刻蚀溶液。整个烧杯浸入恒温水浴中, 并在烧杯中放入温度计实时监测溶液温度, 待溶液达到 70~90 °C 之间目标

温度且稳定后, 将已清洗过的单晶硅片以垂直液面方式浸入溶液, 控制反应时间为 100~720 s 不等。蚀刻结束后, 将硅片移出溶液, 迅速用二次去离子水淋洗 2 min, 用氮气吹干硅片待后续测试。基于单一变量法, 研究不同添加剂类别、浓度、反应时间、温度等参数对单晶硅绒面结构的影响。

1.3 测试

使用上海复享光学股份有限公司的标准 8 度角积分式反射仪测试制绒后的单晶硅片表面平均反射率, 采用日本 HITACHI 公司的扫描电子显微镜(SEM)、日本精工的原子力显微镜(SPI3800N)和德国卡尔蔡司的激光共聚焦荧光显微镜(LSM800)测试制绒后单晶硅片表面金字塔结构微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 官能团修饰芳香环磺酸盐单晶硅表面织构化效应比较

考虑多苯环骨架可以平铺并有力结合于单晶硅表面, 诱导出绒点形成; 同时芳香环上引入磺酸基、羟基、烷氧基等官能团有效调控助剂分子与硅的吸附强弱并保证助剂分子的高水溶性, 进而有可能实现硅表面织构化精细调控。使用 0.65% 的 NaOH 为制绒碱液, 0.003% 低浓度 A1 至 A4 作为绒面催化剂(图 1), 于 80 °C 反应 420 s, 对比分析所得不同单晶硅片绒面结构。

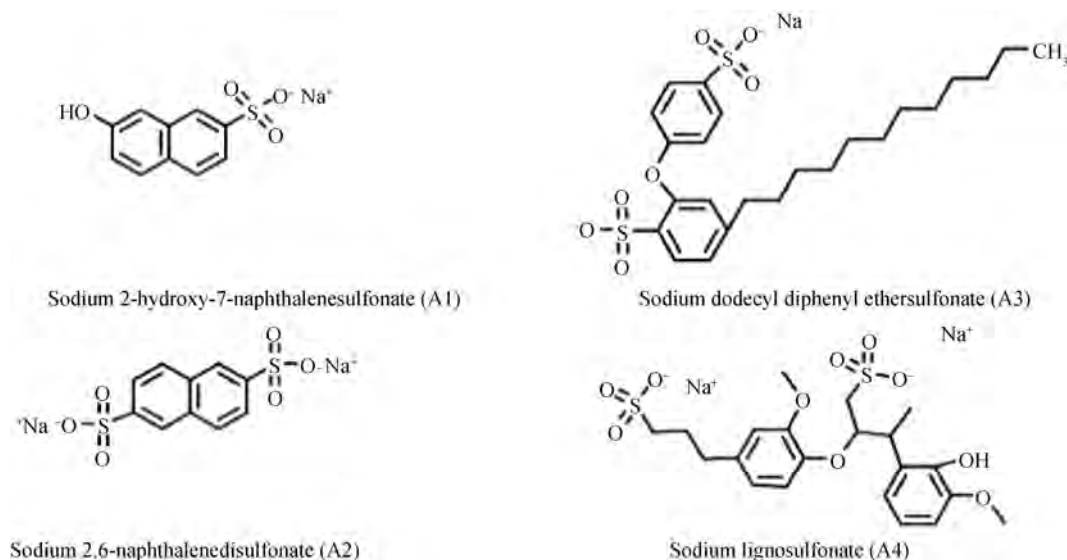


图 1 系列芳香环磺酸盐 A1 至 A4 化学结构式对比

Fig. 1 Chemical structures for a series of polyphenyl sulfonate derivatives A1 to A4

制绒后硅片表面呈灰白色, 测试所得 350~1 000 nm 光谱范围内的平均光反射率分别为 43.17% 和 38.73%, 质量损失率分别为 5.94% 和 6.37%, 表

明出绒效应并不显著。A3 或 A4 的引入均可以使得制绒后单晶硅片呈现明显暗灰色, 实测平均反射率分别为 22.52% 和 19.87%, 质量损失率分别为 5.61%

和 5.58%，主要差异是 A3 制绒硅片表面存在大量花斑，而 A4 制绒硅片表面颜色更深且小雨点状花斑较少。A1 及 A2 制绒硅片的硅片大部分晶面均匀平坦(图 2)，表面仅有零散金字塔结构生成，同时可观察到少量伴生小尺寸金字塔形状出绒点，四边形塔基边长最大约 4.0 μm 。进一步将添加剂 A1 和 A2

的浓度升高 10 倍，实测反射率仍超过 40.0%，出绒效应仍旧不明显。作为对比，A3 和 A4 制绒后硅片表面形成大量、密集、形状规则金字塔结构，四边形塔基边长最大约 2.0~3.0 μm 。A4 比 A3 所得硅片的未出绒晶面面积更小，金字塔形貌及尺寸也更为均匀规则，是优良的绒面催化剂。

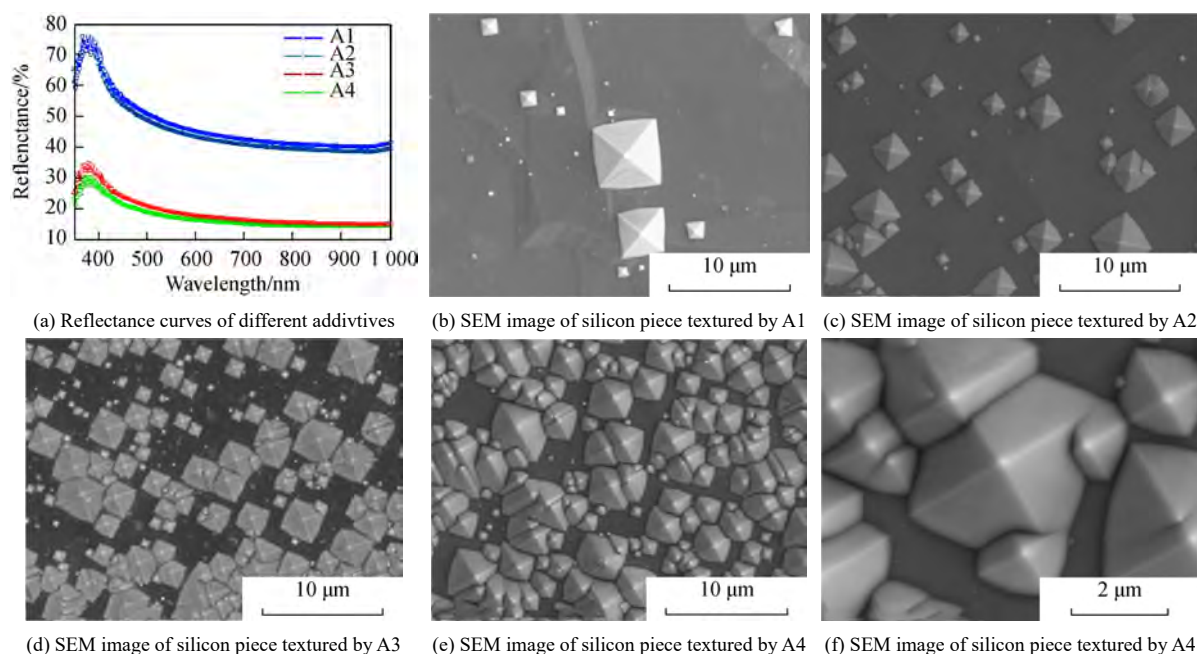


图 2 绒面催化剂 A1 至 A4 所得单晶硅片反射率曲线对比及金字塔结构 SEM 照片

Fig. 2 Reflectance curves and SEM images of different monocrystalline silicon pieces textured by A1–A4

2.2 浓度、温度及反应时间对表面织构化影响

2.2.1 添加剂浓度对制绒效果的影响 基于不同绒面催化剂对比，A4 具有更为突出的出绒效果，进一步研究了其浓度对单晶硅表面织构化的影响。实验中，NaOH 浓度为 0.65%，反应温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为 420 s，引入添加剂 A4 的浓度分别为 0.000 6%、0.003%、0.015%、0.03%和 0.06%。所得制绒后单晶硅片平均反射率曲线及绒面微纳结构如图 3 所示。A4 浓度低至 0.006%时，所得反射率为 26.94%，质量损失率为 7.03%；SEM 照片显示已有部分低矮金字塔结构形成，但塔基和棱角线还不清晰，也有大量平整表面还未形成出绒点。尽管如此，这一结果说明极其微量的 A4 引入仍可调控碱与单晶硅的反应，实现有效出绒。随着 A4 浓度加大，平均光反射率呈现先降低后升高的趋势(图 3b)。当 A4 浓度为 0.015%时，实验观察到气泡的产生到离开硅片表面仅需 6~7 s，且整个反应过程中气泡尺寸都比较均匀。反应完毕洗涤吹干后的硅片表面气泡印较轻，平均光反射率低至 15.52%，质量损失率为 6.17%；SEM 照片呈现规

则、均匀、密集且小尺寸金字塔结构。相对而言，如图 3c 和图 3d 所示，如果 A4 浓度过低，由于绒面催化剂不能充分占据晶硅表面，导致金字塔尺寸大但出绒点不足，光反射率只能维持在较高水平。当 A4 浓度过高时，尽管出绒点较多，但图 3f 所示金字塔尺寸在缩小且棱角明显呈现圆滑状，不利于低反射率获得，还会对后续工艺中其它涂层的加工牢固性带来不利影响。

2.2.2 反应温度对制绒效果的影响 单晶硅片与制绒液接触时，反应温度是影响添加剂、氢氧根、氢气气泡以及硅酸根产物离子在溶液中扩散的关键因素，进一步研究了反应温度对制绒效果的影响。NaOH 溶液浓度控制为 0.65%，绒面催化剂 A4 浓度控制为 0.015%，反应时间 420 s，反应温度 70、80、85 $^{\circ}\text{C}$ 和 90 $^{\circ}\text{C}$ 下所得 4 组样品的平均光反射率分别为 19.16%、16.37%、17.13%和 17.95%。图 4a 和图 4b 分别为反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$ 和 90 $^{\circ}\text{C}$ 时硅片的 SEM 照片。显然，温度降低至 70 $^{\circ}\text{C}$ 后，反应速率变小，有大量空白晶面处还未反应，导致光反射率过高。在 85 $^{\circ}\text{C}$ 和 90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下，由于整个绒面比较密集，平

均光反射率仅升高约 1%, 但大尺寸金字塔结构比例明显增大。这是由于反应温度升高时, 反应速率过快导致产生的大量氢气气泡无法及时从硅片表面

除去, 影响了硅片表面与碱腐蚀液的接触, 使得金字塔尺寸增大, 表面均匀性降低而整体反射率升高。因此, 基于实验结果对比, 80 °C 仍是最佳反应温度。

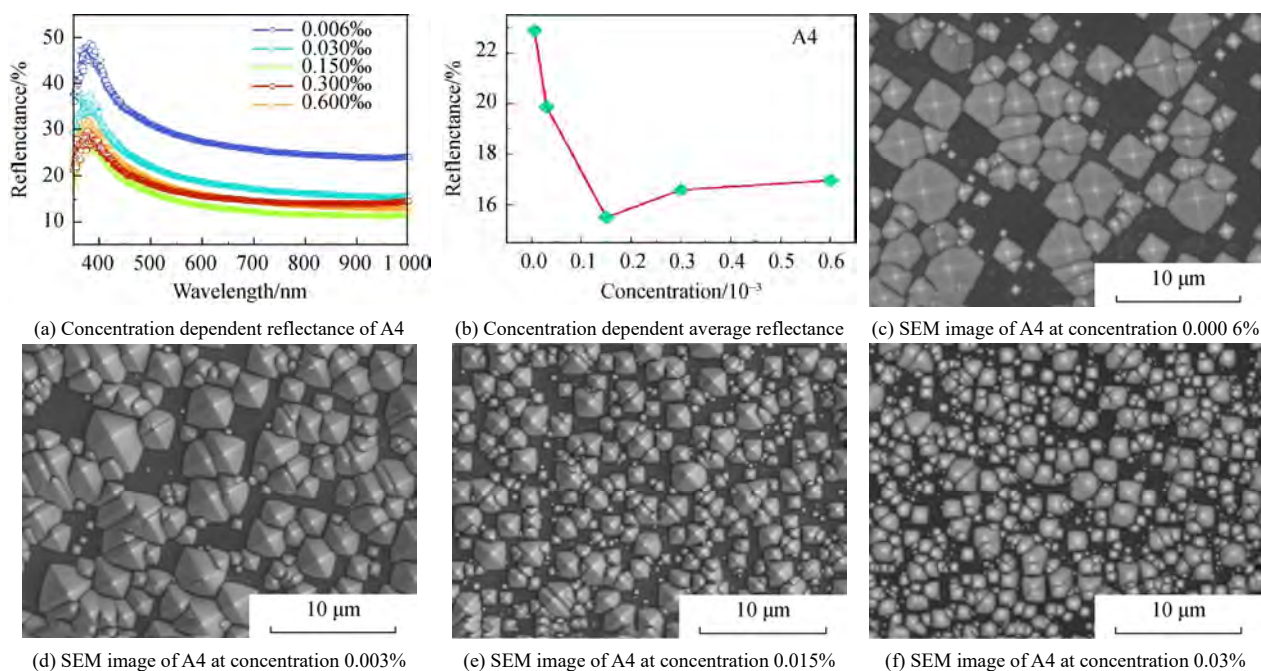


图 3 不同浓度 A4 所得制绒单晶硅片光反射率曲线及其表面金字塔结构 SEM 照片

Fig. 3 Reflectance curves of silicon pieces textured by A4 under different concentration and corresponding SEM images

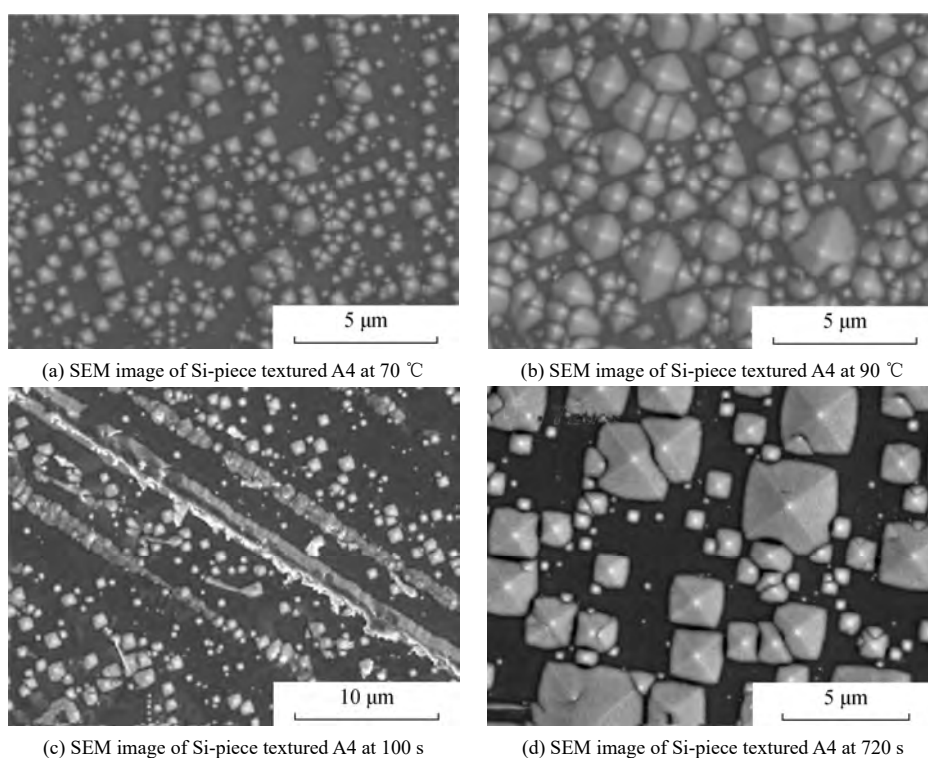


图 4 不同温度及反应时间下添加 A4 所得制绒单晶硅片表面金字塔结构 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of silicon pieces textured by A4 under different reaction temperatures and times

2.2.3 反应时间对制绒效果的影响 单晶硅在制绒液中的腐蚀过程包括金字塔成核、生长和过腐蚀

等不同阶段。将 NaOH 溶液浓度控制在 0.65%, A4 浓度控制在 0.015%, 反应温度设置为 80 °C, 进一

步研究了 100、300、420 s 和 720 s 不同反应时间下所得单晶硅片绒面结构。测得 4 组样品的平均光反射率分别为 28.23%、18.47%、16.37% 和 16.66%。如图 4c SEM 照片所示, 当反应时间仅 100 s 时, 在硅片表面发现了少量非均匀零散分布的 $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 超小尺寸金字塔, 但有大量平整晶面区域无金字塔出绒点出现, 还能明显观察到金刚线切割残留的线痕。这些结果表明刻蚀时间过短, 反应还未充分进行。作为对比, 当反应时间延长至 720 s 后, 部分棱锥体尺寸明显变大, 最大金字塔塔基边长可达 $4.0\ \mu\text{m}$ 。此外, 过度蚀刻下, 一些金字塔仍旧保持在 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下, 导致整个绒面的均一性下降。基于上述系列实验, 显然需要综合考虑添加剂浓度、反应温度和反应时间, 以保证反应效率的同时, 通过金字塔形貌优化来有效调控和提升绒面结构陷光性能。

2.3 双组分及三组分添加剂的表面织构化效应

虽然单一制绒添加剂 A4 具有显著诱导金字塔结构形成的出绒效应, 但单晶硅片表面仍有少量未完全覆盖的平整区域, 需要引入表面活性剂、绒面调节剂等进一步调控硅与碱腐蚀液的接触性, 加速溶液内活性成分迁移, 促进所形成气泡快速脱离,

强化不同硅晶面的各向异性腐蚀。经过不同试剂筛选, 针对绒面催化剂 A4, 发现阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠作为第 2 组分引入, 可以进一步降低绒面光反射率。经过正交实验优化, 在 NaOH 浓度 0.65%、A4 浓度 0.015%、反应时间 420 s、反应温度 $80\ ^\circ\text{C}$ 条件下, 引入 1.1% 的十二烷基苯磺酸钠后, 制绒后单晶硅片平均反射率变为 10.55%, 较 A4 单组分制绒光反射率大幅降低了 37.8%。硅片表面微观形貌如图 5a 所示, 生成的金字塔结构规则均匀, 连续密集分布于单晶硅片表面, 统计分析显示金字塔粒径主要分布于 $1.3\sim 2.4\ \mu\text{m}$, 优势粒径集中于 $1.5\sim 1.7\ \mu\text{m}$, 占比超过 52%。这是由于在表面活性剂的作用下, 溶液的表面张力下降使得气泡从硅片表面能够快速脱离, 离开时气泡的尺寸较小, 所得金字塔的尺寸也相应变小且成核点增多, 使得金字塔数量显著增加。尽管如此, 在大金字塔交界缝隙处, 仍观察到少量晶面空白或仅仅处于初始成核阶段的微小金字塔结构, 原因是反应过程所产生的气泡在交界处累积, 周围大尺寸金字塔的限域作用抑制气泡移动脱离, 减缓了硅原子的悬挂键与碱溶液的反应。

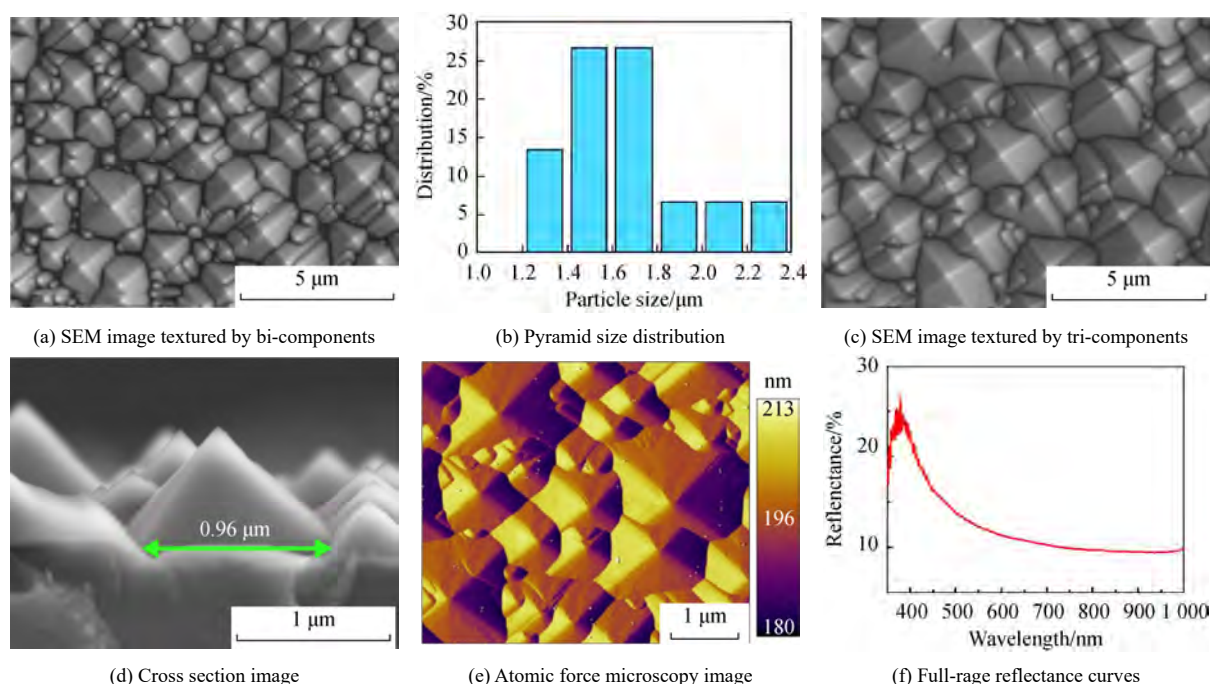


图 5 双组分及三组分添加剂制绒后单晶硅片的金字塔形貌及反射率
Fig. 5 Pyramid morphology of silicon pieces textured by bi- and tri-components additives

鉴于此, 进一步引入了大尺寸多羟基有机分子 2-羟基- β -环糊精作为绒面调节剂, 形成 3 组分复合配方以改善整体制绒效果。经过浓度依赖对比实验, 2-羟基- β -环糊精的最优用量为 2.0%。所得单晶硅片

表面的微观形貌如图 5c 和图 5d 所示, 单晶硅片表面完全被正向金字塔结构覆盖, 呈现连续、均匀、密集、棱角清晰的金字塔形貌, 统计分析显示金字塔优势粒径集中于 $1.7\sim 1.9\ \mu\text{m}$ 。较图 6a 所示双组

分形貌, 之前未织构化的区域在添加 2-羟基- β -环糊精后被完全填满, 对制绒效果有明显增益效应。剖面 SEM 照片显示, 典型金字塔基底尺寸约 $0.96\ \mu\text{m}$, 塔底与塔高比约为 1.13 : 1.00。原子力显微成像图同样显示金字塔结构均匀密集, 单个金字塔棱角清晰, 其 4 个暴露截面平整光滑, 无坑洼及共生金字塔存在, 证明了硅腐蚀反应的均匀性。制绒后硅片的激光共聚焦显微成像照片呈现均匀密实黑色图像, 无突出亮斑, 无明显金刚线切割线痕, 表明初始晶硅表层已被完全腐蚀并被新生金字塔结构有效全覆盖。在 350~1000 nm 全光谱范围内, 实测平均反射率低至 9.89%, 较双组分制绒液进一步降低了 6.26%。

2.4 制绒机理分析及应用性评价

从制绒机理而言, Si(100)晶面较 Si(111)晶面有更多悬挂键, 反应速率相对更快。添加剂对 2 个晶面的碱腐蚀热力学及动力学的影响是制约最终绒面微纳结构的关键。对于本工作所研究不同绒面催化剂而言, 主要结构特征官能团是芳香环骨架、磺酸基、羟基、烷氧基和长链烷基, 均能与硅片表面 Si—H 和 Si—OH 悬键有不同程度结合能力。A1 和 A2 具有相同萘环骨架, 但 A2 出绒效应更加明显。主要原因在于, 磺酸根作为强极性基团, 相比 OH 有更强的氢键形成能力, 与硅片有更强的表面吸附作用, 在 NaOH 与 Si 的各向异性腐蚀过程中不断调整(100)、(110)和(111)晶向上的腐蚀速率, 形成倍数级速率差异, 从而在硅片表面形成错落有致、紧密排布的金字塔结构^[26]。尽管如此, 直接连接于萘环的磺酸基缺陷足够结构柔性, 导致多官能团表界面协同作用匮乏, 虽然能诱导金属塔形成, 但表面覆盖率低。作为对比, 分子尺寸明显更大, 双苯环骨架可通过醚键或醚烷基链旋转从而赋予活性官能团更大空间柔性的 A3 和 A4 则能具备更强的金属塔诱导效应。木质素磺酸钠 A4 作为聚酚类高分子量聚合物, 由于大分子尺寸和极大的分子柔性, 其烷基链磺酸根、苯环、羟基等均能充分与硅片表面的 Si—H 键形成不同类别氢键作用, 有效吸附在硅片表面并同时形成大量成核点; 同时其三维网状空间结构保证了碱溶液浸透到硅片表面达到持续腐蚀效果, 还有利于制绒腐蚀过程所产生的气泡脱出。十二烷基苯磺酸钠是典型的表面活性剂, 它的作用机理上是通过固有亲疏水双官能团改善制绒液与硅片表面的润湿性, 对 OH⁻从腐蚀液向反应界面的输运发挥缓冲作用, 使得整个大尺寸硅片表面能够均匀化反应。对于 2-羟基- β -环糊精而言, 由于大量羟

基集中在环状分子的外部, 其外壁具有很强的亲水性, 在硅(100)面上具有很强的吸附能力并形成表面形成阻挡层。它在 OH⁻从腐蚀溶液向硅界面迁移过程中起到强阻断作用, 延缓剧烈反应并减小腐蚀速率, 非常有利于制绒过程的稳定。此外, 环糊精类分子可以改善蚀刻液的黏度, 从而有效地分离附着在硅表面的氢气泡, 进一步增加硅表面金字塔的均匀性和覆盖率。

经文献调研, 目前仅有极少数文献近期探讨过类似试剂的制绒效应。中科院微电子所张丹妮等在 2.0% KOH 溶液, 1.0% 环糊精添加剂, 反应温度 80 °C 及反应时间 5 min, 获得了 11.26% 的平均反射率^[27]。江南大学张永旭等使用 0.4% 木质素磺酸钠, 5.0% 环糊精以及 3.0% Na₂CO₃ 作为复合制绒添加剂, 在 2.0% KOH 溶液, 反应温度 80 °C 及反应时间 7 min 下得到平均反射率 12.61%^[28]。在本项研究中, 进一步证实即使是使用 0.15% 的超低浓度木质素磺酸钠, 辅以低浓度十二烷基苯磺酸钠和 2-羟基- β -环糊精, 在 0.65% NaOH 的更低浓度、更廉价碱腐蚀液中, 也能获得低于 10.0% 的超低反射率, 证明了所研制新型制绒配方的优越性^[29]。从应用角度而言, 目前隆基、通威、晶科、阿特斯等各大单晶硅光伏组件企业的 PERC 电池产线主要使用绍兴拓邦和常州时创两大公司的制绒添加剂产品, 均为多组分复合配方, 全光谱反射率位于 9.5%~10.5% 之间, 配套 NaOH 浓度为 1%~2%, 制绒温度为 75~85 °C, 制绒时间为 6~10 min。本工作制绒添加剂能实现 9.89% 的平均光反射率, 所需制绒时间和温度同样符合产线主要技术指标要求; 独特优势是所需碱浓度更低, 添加剂中核心成分浓度低, 成本、生产效率及溶液后处理均能获得增益。

3 结论

对比研究了不同种类水溶性多芳香环磺酸盐的绒面催化效果, 发现十二烷基二苯醚磺酸钠和木质素磺酸钠可作为单一组分高效出绒试剂, 在 0.003% 的超低浓度下诱导单晶硅表面大量金字塔结构生成。大分子尺寸、更为分散的苯环骨架排布、柔性分子结构、丰富的羟基、烷氧基等结构特征有利于协同促进连续、均匀、密集出绒点产生, 为基于多芳香环磺酸盐开发新类别制绒助剂提供了新思路。针对木质素磺酸钠, 不同添加剂浓度、反应时间、反应温度的系列对比实验揭示了其宽反应参数下优良出绒效应。通过引入十二烷基苯磺酸钠作为表面

活性剂,同时引入 2-羟基- β -环糊精作为绒面调节剂实现了组分优化和制绒反应调控。在 0.65%NaOH、反应温度 80 °C、反应时间 420 s 的近产线制绒条件下,“0.015%木质素磺酸钠+1.1%十二烷基苯磺酸钠+2.0%的 2-羟基- β -环糊精”新型制绒配方实现了小尺寸、均匀、密集金字塔绒面结构和低至 9.89%的平均反射率。

参考文献:

- [1] NDUKA A. The world energy challenge and global warming[J]. *Energy Power Eng*, 2015, 7: 105–109.
- [2] KHARE V, NEMA S, BARENDAR P. Solar-wind hybrid renewable energy system: A review[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2016, 58: 23–33.
- [3] SINKE W C. Development of photovoltaic technologies for global impact[J]. *Renew Energ*, 2019, 138: 911–914.
- [4] 中国可再生能源学会光伏专业委员会. 2020年中国光伏技术发展报告—晶体硅太阳能电池研究进展[J]. *太阳能*, 2021, 324(4): 37–41. Photovoltaic Professional Committee of China. *J Sol Ener (in Chinese)*, 2021, 324(04): 37–41.
- [5] GREEN M A, HISHIKAWA Y, DUNLOP E D, et al. Solar cell efficiency tables (version 53)[J]. *Prog Photovoltaics* 2019, 27(1): 3–12.
- [6] 王守志, 王丽婷, 周啸颖, 等. 硅片表面织构对“SE+PERC”双面单晶硅太阳能电池电性能影响的研究[J]. *太阳能*, 2022, 7: 24–33. WANG Shouzhi, WANG Liting, Zhou Xiaoying, et al. *J Sol Ener (in Chinese)*, 2022, 7: 24–33.
- [7] 王涓, 孙岳明, 黄庆安, 等. 单晶硅各向异性湿法腐蚀机理的研究进展[J]. *化工时刊*, 2004, 18(6): 1–4. WANG Juan, Sun Yueming, HUANG Qing'an, et al. *Chem Ind Times (in Chinese)*, 2004, 18(6): 1–4.
- [8] FANG Z, Xu Z, WANG D, et al. The influence of the pyramidal texture uniformity and process optimization on monocrystalline silicon solar cells[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2020, 31(8): 6295–6303.
- [9] 吴闯, 黄志平, 陈剑辉, 等. 单晶硅制绒过程研究[J]. *太阳能学报*, 2020, 41(5): 345–350. WU Chuang, HUANG Zhiping, CHEN Jianhui, et al. *Acta Energ Sol Sin (in Chinese)*, 2020, 41(5): 345–350.
- [10] 戴小宛, 张德贤, 蔡宏琨, 等. 单晶硅表面制绒及其特性研究[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(2): 308–313. DAI Xiaowan, ZHANG Dexian, CAI Hongkun, et al. *J Synth Cryst (in Chinese)*, 2014, 43(2): 308–313.
- [11] 王立娟, 周炳卿, 那日苏, 等. 异丙醇溶液对单晶硅太阳能电池表面织构化的影响[J]. *内蒙古师范大学学报*, 2011, 40(1): 42–45. WANG Lijuan, ZHOU Bingqing, NA Risu, et al. *J Inn Mong Univ (in Chinese)*, 2011, 40(1): 42–45.
- [12] ROLA K P, ZUBEL I. Modifying of etching anisotropy of silicon substrates by surface active agents[J]. *Cent Eur J Phys*, 2011, 9(2): 410–416.
- [13] ZUBEL I, GRANEK F, ROLA K, et al. Texturization of Si(1 0 0) substrates using tensioactive compounds[J]. *Appl Sur Sci*, 2012, 258: 9067–9072.
- [14] PAPET P, NICHIPORUK O, KAMINSKI A, et al. Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching[J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2006, 90(15): 2319–2328.
- [15] CHU Q M, LIU X, ZHANG P X, et al. Formation mechanism of Si(1 0 0) surface morphology in alkaline fluoride solutions[J]. *Appl Sur Sci*, 2011, 257: 9503–9506.
- [16] XI Z. Texturization of monocrystalline silicon with tribasic sodium phosphate[J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2003, 77(3): 255–263.
- [17] 杨志平, 杨勇, 励旭东, 等. 硅酸钠在太阳能电池单晶硅表面织构化的作用[J]. *硅酸盐学报*, 2005, (12): 1472–1476. YANG Zhiping, YANG Yong, LI Xudong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2005, (12): 1472–1476.
- [18] MONTEDEOCA-SANTANA A, JIMENEZ-RODRIGUEZ E, GONZALEZ-DIZA B, et al. Ultra-low concentration $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ solution for texturization of crystalline silicon solar cells[J]. *Prog Photovoltaics*, 2012, 20(2): 191–196.
- [19] BASU P K, SREEJITH K P, YADAV, T S, et al. Novel low-cost alkaline texturing process for diamond-wire-sawn industrial monocrystalline silicon wafers[J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2018, 185: 406–414.
- [20] ABULLAH M F, ALGHOUL M A, Naser H, et al. Research and development efforts on texturization to reduce the optical losses at front surface of silicon solar cell[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2016, 66: 380–398.
- [21] 王靖雯, 顾顺超, 钱蓉蓉, 等. 添加剂对单晶硅太阳能电池表面织构化的影响[J]. *电源技术*, 2016, 40(2): 321–323. WANG Jingwen, GU Shunchao, QIAN Rongrong, et al. *Chin J Power Sources (in Chinese)*, 2016, 40(2): 321–323.
- [22] 蔡淑红, 石晶, 姜燕, 等. 葡萄糖对单晶硅太阳能电池制绒的影响[J]. *山东化工*, 2017, 46(15): 45–46. CAI Shuhong, SHI Jing, JIANG Yan, et al. *Shandong Chem Ind (in Chinese)*, 2017, 46(15): 45–46.
- [23] 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(7): 1865–1869. LI Ning, WU Chuang, KANG Shixian, et al. *Acta Energ Sol Sin (in Chinese)*, 2018, 39(7): 1865–1869.
- [24] 张嘉华, 康桥, 黄仕华, 等. 十二烷基苯磺酸钠与聚乙烯吡咯烷酮复配表面活性剂对单晶硅制绒的影响[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(6): 1096–1103. ZHANG Jiahua, KANG Qiao, HUANG Shihua, et al. *J Synth Cryst (in Chinese)*, 2021, 50(6): 1096–1103.
- [25] QIN K, LI Y. Mechanisms of particle removal from silicon wafer surface in wet chemical cleaning process[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2003, 261(2): 569–574.
- [26] ZUBEL I, GRANEK F, ROLA K, et al. Texturization of Si(100) substrates using tensioactive compounds[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 258(22): 9067–9072.
- [27] ZHANG D N, CHEN J W, JIA R, et al. Texture engineering of mono-crystalline silicon via alcohol-free alkali solution for efficient PERC solar cells[J]. *J Energy Chem*, 2022, 71: 104–107.
- [28] ZHANG Y X, WANG B L, Li X P, et al. A novel additive for rapid and uniform texturing on high-efficiency monocrystalline silicon solar cells[J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2021, 222: 110947.
- [29] YANG J, SHEN H L, SUN L H. Nanostructure-induced fast texturization of mono-crystalline silicon in low-concentration alkaline solution[J]. *Mat Sci Semicon Proc*, 2019, 94: 1–8.