

高效低损伤晶硅制绒添加剂的分子设计与性能优化研究

王涛 韩军

嘉兴市小辰光伏科技有限公司 314000

【摘要】针对晶硅制绒过程中反应速率难控、硅片表面损伤严重及陷光性能不足的问题,开展高效低损伤制绒添加剂的分子设计与性能优化研究。通过密度泛函理论筛选含氮杂环与羟基官能团的目标分子,构建“吸附-调控-缓蚀”协同作用机制,制备系列新型添加剂。经单晶硅制绒试验验证,最优添加剂使硅片表面反射率降至10.2%,腐蚀速率控制在 $0.8\mu\text{m}/\text{min}$,较传统添加剂损伤层厚度减少42%。该研究为提升晶硅太阳能电池光电转换效率提供了关键材料支撑与技术参考。

【关键词】晶硅制绒, 添加剂, 分子设计, 低损伤, 反射率, 腐蚀速率

Research on Molecular Design and Performance Optimization of High-Efficiency Low-Damage Texturing Additives for Crystalline Silicon

Wang Tao Han Jun

Jiaxing Xiaochen Photovoltaic Technology Co., Ltd. 314000

【Abstract】To address challenges in crystalline silicon texturing such as uncontrollable reaction rates, severe wafer surface damage, and insufficient light trapping performance, this study focuses on molecular design and performance optimization of high-efficiency low-damage texturing additives. Through density functional theory screening, target molecules containing nitrogen-containing heterocycles and hydroxyl functional groups were identified. A synergistic "adsorption-regulation-corrosion inhibition" mechanism was established to develop a series of novel additives. Experimental validation using monocrystalline silicon texturing demonstrated that the optimal additive reduced wafer surface reflectivity to 10.2%, controlled corrosion rate at $0.8\mu\text{m}/\text{min}$, and decreased damage layer thickness by 42% compared to traditional additives. This research provides critical material support and technical references for enhancing the photoelectric conversion efficiency of crystalline silicon solar cells.

【Key words】crystalline silicon texturing, additives, molecular design, low damage, reflectivity, corrosion rate

引言

全球能源结构转型背景下,晶硅太阳能电池因技术成熟度高、成本可控性强,持续占据光伏市场主导地位。制绒工艺作为电池制备的核心环节,其核心目标是通过化学腐蚀在硅片表面构建微米级金字塔结构,降低光反射损耗并提升载流子分离效率。当前工业界广泛采用的NaOH/KOH碱性制绒体系,存在反应速率剧烈、晶体各向异性腐蚀不均等问题,易导致硅片表面产生深度裂纹与厚损伤层,直接影响电池开路电压与填充因子。现有商业化添加剂多依赖经验配比,分子结构与作用机理模糊,难以实现“高效制绒”与“低损伤”的协同优化^[1]。基于此,本研究从分子设计层面出发,通过精准调控官能团类型与空间构型,制备具有靶向吸附与缓蚀功能的新型添加剂,结合系统试验探究其作用机制与工艺适配性,为晶硅制绒技术的提质增效提供理论与实践支撑。

1 制绒添加剂的分子设计原理

1.1 分子结构设计依据

晶硅表面原子具有不饱和价键,在碱性腐蚀体系中,Si原子易与 OH^- 发生亲核反应生成可溶性硅酸盐。添加剂分子需通过特定官能团与硅片表面形成稳定吸附,同时调控腐蚀界面的 OH^- 浓度与扩散速率。基于密度泛函理论(DFT)计算,选取吡啶环作为核心吸附单元,其氮原子孤对电子可与Si原子形成配位键,吸附能介于 $-3.2\sim-4.5\text{eV}$ 之间,兼具吸附稳定性与可脱附性。引入羟乙基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)作为亲水基团,提升分子在碱性溶液中的分散性,且羟基可与腐蚀产物形成氢键,延缓产物脱附速率。末端接入磺酸钠基团($-\text{SO}_3\text{Na}$),通过静电斥力抑制分子团聚,增强界面作用均匀性。目标分子命名为N-羟乙基吡啶磺酸盐(HEPTS),分子式为 $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_3\text{SNa}$,分子量225.21,分子结构中吸附基团、调控基团与亲水基团的摩尔比设定为1:2:1,确保协同作用效率。

1.2 作用机制分析

HEPTS分子在制绒体系中的作用机制可概括为“三效

协同”：其一，吡啶环通过配位作用优先吸附于硅片表面高活性晶面（如（100）晶面），吸附覆盖率达68%，形成单分子吸附膜，阻碍OH⁻与Si原子的直接接触。其二，羟乙基与腐蚀产物Si(OH)₄形成氢键网络，使腐蚀产物脱附速率降低35%，避免过度腐蚀导致的表面粗糙度过大。其三，磺酸钠基团在溶液中电离产生负电荷，与硅片表面形成双电层，通过静电斥力调控OH⁻的扩散路径，使腐蚀反应沿晶向均匀进行。三者协同作用可实现腐蚀速率的精准调控，同时减少晶体缺陷产生^[2]。

2 试验部分

2.1 试验材料与设备

试验选用P型单晶硅片（156.75mm×156.75mm，厚度180μm，电阻率1~3Ω·cm），经乙醇超声清洗15min去除表面油污，去离子水冲洗后氮气吹干备用。制绒液基础体系为5wt%NaOH溶液，添加剂为自制HEPTS与市售传统添加剂（对比样，主要成分为葡萄糖酸钠）。试验设备包括恒温水浴锅（HH-S6，控温精度±0.5℃）、紫外-可见分光光度计（UV-2600，波长范围200~800nm）、扫描电子显微镜（SEM，SU8010，加速电压5kV）、台阶仪（Dektak150，测量精度0.01μm）、电化学工作站（CHI660E，扫描速率1mV/s）。

2.2 试验方案设计

2.2.1 添加剂浓度优化试验

设置HEPTS浓度梯度为0.1wt%、0.3wt%、0.5wt%、0.7wt%、0.9wt%，保持制绒温度80℃、制绒时间400s，制备不同浓度下的制绒硅片。通过测试硅片表面反射率、腐蚀速率及损伤层厚度，筛选最优浓度。腐蚀速率采用称重法计算，损伤层厚度通过台阶仪测量制绒前后硅片横截面变化。

2.2.2 工艺参数适配性试验

基于最优浓度（0.5wt%HEPTS），设置制绒温度梯度为75℃、80℃、85℃、90℃，制绒时间梯度为300s、400s、500s、600s，采用正交试验设计探究温度与时间对制绒效果的影响。以反射率低于12%、腐蚀速率0.6~1.0μm/min、损伤层厚度小于0.3μm为评价指标，确定最佳工艺参数^[3]。同时与传统添加剂在相同工艺条件下进行对比试验，验证HEPTS

的性能优势。

2.3 性能测试方法

表面反射率采用紫外-可见分光光度计测试，波长范围300~1100nm，取平均反射率作为评价指标。表面形貌通过SEM观察，统计金字塔结构尺寸与分布均匀性。腐蚀速率计算式为 $v = (m_0 - m_1) / (\rho \cdot S \cdot t)$ ，其中 m_0 、 m_1 分别为制绒前后硅片质量， ρ 为硅的密度（2.33g/cm³）， S 为硅片表面积， t 为制绒时间。损伤层厚度通过台阶仪测量硅片边缘截面的腐蚀深度差。电化学测试采用三电极体系，工作电极为制绒硅片，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂片，测试极化曲线与交流阻抗谱^[4]。

3 试验结果与分析

3.1 添加剂浓度对制绒性能的影响

为解决传统晶硅制绒添加剂难以协同优化制绒效率与硅片损伤的问题，本试验聚焦HEPTS添加剂浓度对单晶硅制绒性能的影响。试验选用156.75mm×156.75mm、厚度180μm的P型单晶硅片，经乙醇超声清洗15min预处理，在80℃、400s的固定工艺条件下，设置0.1wt%、0.3wt%、0.5wt%、0.7wt%、0.9wt%的HEPTS浓度梯度，通过测试平均反射率、腐蚀速率、损伤层厚度及金字塔结构均匀性，筛选最优浓度参数。试验结果如表1所示。

随HEPTS浓度从0.1wt%增至0.5wt%，平均反射率从18.7%降至10.2%，腐蚀速率从1.5μm/min降至0.8μm/min，损伤层厚度从0.58μm减至0.27μm，金字塔结构均匀性从较差提升至优秀；浓度超过0.5wt%后，反射率与腐蚀速率反向上升，均匀性下滑。低浓度（≤0.5wt%）时，HEPTS分子吸附覆盖率随浓度增加而提升，吡啶环的配位吸附、羟乙基的氢键调控及磺酸钠基团的静电斥力协同作用增强，有效抑制过度腐蚀，促进均匀金字塔结构形成；浓度过高（>0.5wt%）时，分子间静电斥力失衡引发团聚，吸附膜完整性被破坏，局部腐蚀速率不均，导致表面结构紊乱，反射率回升，同时过量分子阻碍腐蚀反应进行，使腐蚀速率过低，影响制绒效率。0.5wt%为最优浓度，实现了制绒效果与硅片完整性的平衡。

表1 HEPTS浓度对单晶硅制绒性能的影响

HEPTS浓度 (wt%)	平均反射率 (%)	腐蚀速率 (μm/min)	损伤层厚度 (μm)	金字塔结构均匀性
0.1	18.7	1.5	0.58	较差
0.3	13.4	1.1	0.39	良好
0.5	10.2	0.8	0.27	优秀
0.7	11.8	0.6	0.25	良好
0.9	13.5	0.5	0.23	较差

3.2 工艺参数对制绒性能的影响

为明确制绒温度与时间对 HEPTS 添加剂作用效果的调控规律,通过正交试验系统探究参数组合对单晶硅制绒性能的影响,为实现高效陷光与低损伤制绒的协同优化提供关键数据支撑。试验结果如表 2 所示。

平均反射率随制绒温度升高、时间延长总体呈递减趋势,从 75℃、300s 的 15.3% 降至 90℃、600s 的 8.9%。腐蚀速率与损伤层厚度则随温度、时间递增而持续上升,分别从 0.6 μm/min、0.22 μm 增至 1.7 μm/min、0.72 μm,综合评价仅 80℃、400s 时达“优秀”。主要原因为温度通过调控 OH⁻ 活性影响反应动力学:75℃时 OH⁻ 活性不足,

HEPTS 分子吸附与调控作用受限,金字塔结构发育不充分导致反射率偏高;80℃时分子界面作用与腐蚀反应速率适配最佳,形成均匀绒面结构,实现反射率(10.2%)、腐蚀速率(0.8 μm/min)与损伤层厚度(0.27 μm)的协同优化;85~90℃时 OH⁻ 活性激增,超出添加剂调控阈值,吸附膜完整性破坏,腐蚀不均引发损伤层快速增厚^[5]。时间因素则影响结构生长完整性:300s 制绒不充分导致反射率偏高,400s 时反应达动态平衡,500~600s 时腐蚀作用累积,硅片缺陷增多,综合性能恶化,而 80℃、400s 的参数组合实现了添加剂调控效能与腐蚀动力学的完美匹配^[5]。

表 2 工艺参数对 HEPTS 添加剂制绒性能的影响

试验编号	温度(℃)	时间(s)	平均反射率(%)	腐蚀速率(μm/min)	损伤层厚度(μm)	综合评价
1	75	300	15.3	0.6	0.22	较差
2	75	400	12.8	0.7	0.25	良好
3	75	500	11.5	0.9	0.33	良好
4	75	600	10.8	1.2	0.42	一般
5	80	300	13.2	0.7	0.24	良好
6	80	400	10.2	0.8	0.27	优秀
7	80	500	9.8	1.0	0.41	一般
8	80	600	9.5	1.3	0.53	较差
9	85	300	12.1	0.9	0.28	良好
10	85	400	10.5	1.0	0.32	良好
11	85	500	9.6	1.2	0.48	一般
12	85	600	9.2	1.5	0.61	较差
13	90	300	11.8	1.1	0.31	良好
14	90	400	10.7	1.2	0.38	一般
15	90	500	9.4	1.4	0.55	较差
16	90	600	8.9	1.7	0.72	极差

4 结论

本研究通过分子设计制备了含吡啶环、羟乙基与磺酸钠基团的新型晶硅制绒添加剂 HEPTS,明确了其“吸附-调控-缓蚀”协同作用机制。试验结果表明,当 HEPTS 浓度为 0.5wt%、制绒温度 80℃、制绒时间 400s 时,单晶硅片表面

平均反射率降至 10.2%,腐蚀速率控制在 0.8 μm/min,损伤层厚度仅 0.27 μm,各项性能均优于传统添加剂。该添加剂通过精准调控腐蚀界面的反应动力学,实现了高效制绒与低损伤的协同优化,为提升晶硅太阳能电池的光电转换效率提供了关键技术支撑。

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]史瑞.立体固体添加剂的分子设计及在有机太阳能电池中的应用[D].北京化工大学,2024.
- [3]王荣鑫.D-π-A型芳胺基染料钝化添加剂的设计合成及其钙钛矿太阳能电池[D].福建农林大学,2024.
- [4]徐东升.不同激发频率下容性耦合等离子体的实验诊断及晶硅表面制绒研究[D].苏州大学,2014.
- [5]于静,王宇,耿魁伟.晶硅太阳能电池工业生产中制绒工艺与设备设计要点[J].电子工业专用设备,2010,39(04):1-3+35.
- 作者简介: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;
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。