

太阳能级硅片清洗液原料配比研究

王成信

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘要: 太阳能级硅片在金刚线切割和打磨过程中会受到严重污染, 需要采用物理或化学方法去除其表面的污染物, 以满足硅片制绒前对洁净度和表面状态的要求。为了减少对硅片的过度腐蚀并保持清洗液的持久性, 通过正交试验法进行实验, 确定硅片清洗液中表面活性剂成分的最佳配比。结果显示: 1) 表面活性剂最佳配比为环氧丙烷(PO)嵌段的脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE): 无磷乙二胺二邻苯基乙酸钠(EDDHA-Na): FMEE的磺酸盐(FMES): 伯烷基磺酸钠(PAS): 烷基糖苷(APG)=7:8:3:5:4; 2) 按照最佳配比配置的硅片清洗液无磷、环保, 且清洗性能持续时间长, 应用于实际的硅片清洗工艺后硅片的不良率小于0.5%, 符合工厂实际生产要求。

关键词: 硅片; 太阳能电池; 清洗液; 表面活性剂; 环保; 耐久性

中图分类号: TM914.4+1

文献标志码: A

0 引言

硅片清洗是指硅片制绒前采用物理或化学的方法去除硅片表面的污染物和其自身的氧化物, 清洗硅片是太阳能电池制备过程中的重要环节。这是因为硅片经切割研磨加工后, 表面会粘附油污、粉尘和金属离子等污垢, 通常以原子、粒子或膜的形式, 以化学或物理吸附的方式存在于硅片表面, 各种各样的污垢会影响后续的制绒和扩散效果。同时, 残留在硅片上的重金属离子会击穿硅片表面的薄层, 使其产生晶格缺陷并影响太阳能电池的光电转换效率。因此, 对于高效太阳能电池而言, 硅片的表面清洁处理十分关键^[1]。

在硅片的清洗工艺中, 既要求清洗液具有很好的金属离子清洗作用, 特别是针对铁、铜、镍等金属离子; 又要求其具有优异的防止污垢沉积的作用^[2]。环氧丙烷(PO)嵌段的脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)及FMEE的磺酸盐(FMES)具有良好的污垢剥离作用, 适用于中低温条件下清洗各种油污, 同时具有优异的分散作用, 可以使

硅粉、油污膨胀松动, 从而有利于清洗^[3]。因此, 本文将FMEE、FMES、阴离子型渗透剂伯烷基磺酸钠(PAS)、金属离子去除剂无磷乙二胺二邻苯基乙酸钠(EDDHA-Na)及烷基糖苷(APG)作为硅片清洗液中主要成分表面活性剂的组分, 并通过正交试验法进行实验, 以确定这5种表面活性剂组分的最佳配比。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

实验材料: FMEE、FMES、EDDHA-Na、PAS均为工业级, 由上海喜赫精细化工有限公司生产; APG为工业级, 由上海清奈实业有限公司生产; 机械油、切削液由上海明威润滑油有限公司生产; 采用由山东中威新能源开发有限公司生产的尺寸为156 mm×156 mm、功率为4.7 W的硅片; 纳米氧化铁粉、纳米铜粉、纳米硅粉均为工业级, 由上海允复纳米科技有限公司生产。

仪器: 采用梅特勒-托利多集团生产的

收稿日期: 2022-04-11

通信作者: 王成信(1969—), 男, 本科, 主要从事民用与工业洗涤用品的研发与应用方面的工作。138651@qq.com

XPR 精密电子天平；采用深圳市够威科技有限公司生产的 GVK-30L 单槽超声波清洗机；采用苏州凯斯特精密机械有限公司生产的 pH 计。

1.2 油污硅片的制备与计算方法

1.2.1 油污硅片的配制

称取 6 g 的纳米氧化铁红、6 g 的纳米铜粉、2 g 的纳米碳化硅和 6 g 的纳米硅粉，混合后充分研磨，用 200 目的标准分样筛筛取磨料，然后置于烧杯中，并加入均为 40 g 的机械油和切削液，之后进行搅拌，使固体颗粒与机械油充分接触并混合均匀备用。将准备好的硅片准确称重，质量记为 m_0 ；然后浸入到配制好的混合污垢中静置 5 min，取出后用烘箱 180 °C 烘烤 1 h，并再次准确称重，质量记为 m_1 。

1.2.2 清洁率 C 的计算

清洗液采用不同的表面活性剂配比会得到不同的清洁率，将采用不同清洁率清洗后的硅片在 80 °C 烘干室内保持 24 h 后称重，质量记为 m_2 。

清洁率的计算式为：

$$C = \left(1 - \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

1.2.3 缓冲碱度 B 的计算

以缓冲碱度表征清洗液的 pH 值由 10 降为 4 所消耗的盐酸的量，缓冲碱度值越大，表明清洗液的 pH 值下降地越缓慢，在清洗过程中维持清洗液碱性的时间越久。

具体操作步骤为：1) 取 100 mL 待测清洗液，以酚酞作为指示剂，将一定浓度的盐酸溶液滴定至溶液中，直至溶液呈现粉红色 (pH=10)，记录此时消耗的盐酸溶液的体积 v_1 ；2) 取 100 mL 待测清洗液，以甲基橙作为指示剂，将一定浓度的盐酸溶液滴定至溶液，直到溶液颜色由黄色变为橙色 (pH=4)，记录此时消耗的盐酸溶液的体积 v_2 。

缓冲碱度的计算式为：

$$B = \frac{(v_2 - v_1)c}{v_3} \quad (2)$$

式中： c 为盐酸溶液的质量浓度； v_3 为待测

清洗液的体积。

1.3 清洗工艺

将硅片悬挂浸入温度为 45 °C 的脱脂工作液中，GVK-30L 单槽超声波清洗机的超声波功率设为 600 W、声频设为 28 kHz，浸渍 3 min 后取出，然后在清水中摆洗 10 次并沥干。

2 结果与讨论

2.1 正交试验法因素水平的确定

FMEE 能降低硅片表面的张力，具有润湿力强、泡沫低的特点，其为十八碳长碳链结构，该结构在末端有甲基和引入的环氧丙烷甲基，使其具有优异的亲油和亲水性，且在水中的溶解度较大，易于漂洗并减少在硅片表面的残留，常作为乳化剂。FMES 具有优异的分散性，有利于溶胀硅片表面的硅粉和氧化膜，并能提高硅片清洗液的耐久性^[4]，常作为分散剂。PAS 能提高清洗体系的渗透力，帮助硅片清洗液渗透入硬表面与污垢的结合处，对污垢起到剥离作用，常作为渗透剂。EDDHA-Na 对铜、铁、镍等金属离子有优异的螯合力，并易于溶解沉积于硅片表面不溶于水的金属皂盐，减少金属离子的沾污，避免重金属离子扩散到硅片内部，导致漏电现象发生^[5]，常作为助洗剂。APG 具有一定的清洁能力，并能提高体系的耐碱性^[6]，常作为助洗剂。

以 FMEE、FMES、EDDHA-Na、PAS、APG 的用量为因素，采用“四水平五因素”的方式进行正交试验法的实验设计，具体如表 1 所示。

表 1 采用正交试验法的实验设计

Table 1 Experimental design using orthogonal test method

水平	原料用量/(g/L)				
	FMEE	FMES	EDDHA-Na	PAS	APG
1	2	2	2	2	2
2	4	4	4	4	4
3	6	6	6	6	6
4	8	8	8	8	8

2.2 各因素对清洁率的影响

16 组实验得到的清洁率结果如表 2 所示。

根据表 2 得出的 16 组实验的清洁率计算得到均值与极差值, 结果如表 3 所示。其中: 均值

1~均值 4 分别为表 2 中不同因素列同一水平下的清洁率和的平均值; 极差值为该列的各个平均值中的最大值减去最小值之差。

从表 3 中 16 组实验清洁率的极差值可得到

表 2 16 组实验得到的清洁率结果

Table 2 Cleaning rate results obtained from sixteen sets of experiments

试验序号	原料用量 /(g/L)					清洁率 /%
	FMEE	FMES	EDDHA-Na	PAS	APG	
1	2	2	2	2	2	62.35
2	2	4	4	4	4	66.57
3	2	6	6	6	6	69.31
4	2	8	8	8	8	74.18
5	4	2	4	6	8	69.93
6	4	4	2	8	6	68.55
7	4	6	8	2	4	77.72
8	4	8	6	4	2	76.37
9	6	2	6	8	4	73.03
10	6	4	8	6	2	82.59
11	6	6	2	4	8	75.63
12	6	8	4	2	6	73.91
13	8	2	8	4	6	81.35
14	8	4	6	2	8	78.30
15	8	6	4	8	2	76.86
16	8	8	2	6	4	75.78

表 3 16 组实验的清洁率计算得到的均值与极差值

Table 3 Mean and range values calculated for cleanliness rate of sixteen sets of experiments

参数	清洁率 /%				
	FMEE	FMES	EDDHA-Na	PAS	APG
均值 1	68.103	71.665	70.578	73.070	74.543
均值 2	73.143	74.003	71.818	74.980	73.275
均值 3	76.290	74.880	74.253	74.403	73.280
均值 4	78.073	75.060	78.960	73.155	74.510
极差值	9.970	3.395	8.382	1.910	1.268

不同因素对清洁率的影响程度排序为 FMEE>EDDHA-Na>FMES>PAS>APG。FMEE 有与各种油污相似的碳烃结构, 根据相似相溶的原理, FMEE 对油污有优异的增溶作用^[7], 在低温条件下更容易清洗有机污垢, 因此, 具有优异除油乳化性能的 FMEE 对硅片的清洗效果影响最大。EDDHA-Na 的螯合与分散性能优异, 其分子结构中含有 2 个配位体, 可与钙、镁、铁、铜等金属离子形成稳定的六元环状结构络合物, 在分解非水溶性金属皂的同时, 还能将紧贴在硅片表面的氧化膜层分散开, 削弱了氧化膜与硅片表面之间

的结合力,使污垢变松散后被去除;EDDHA-Na对硅片表面致密的薄金属层的清洗效果影响也较大。FMES因具有优异的分散性能,可防止清洗液中的各种污垢再次沉积于硅片表面^[8]。PAS的渗透力出众,能协助清洗液沿污垢边缘进入污垢与硅片表面的结合处,降低污垢在硅片表面的附着力,对各种污垢有卷离作用^[9]。APG主要起到耐碱作用,对清洗效果的影响最小。

综上所述,FMEE与EDDHA-Na对清洗效果的影响最明显,FMES和PAS次之,APG对清洗效果的影响最小。因此,参考表2中清洁率最高的第10组和第13组实验,得到表面活性剂原料的最优用量,即FMEE用量为7 g/L,EDDHA-Na用量为8 g/L,FMES用量为3 g/L,PAS用量为5 g/L,APG用量为4 g/L。根据上述用量,将FMEE、EDDHA-Na、FMES、PAS、APG按照7:8:3:5:4的比例制得硅片清洗液中的表面活性剂,得到的硅片清洗液配方具体如表4所示。

表4 硅片清洗液的配方

Table 4 Formula of silicon wafer cleaning solution

清洗液成分	配比 /%	用途
FMEE	7	乳化剂
EDDHA-Na	8	助洗剂
FMES	3	分散剂
PAS	5	渗透剂
APG	4	助洗剂
纯净水	73	制备溶液

2.3 应用案例

根据表4中的硅片清洗液配方制得清洗液,其中含固量为20%,成本约为3000元/t,将该硅片清洗液在工厂上机实验,实验设备为嘉兴华泰电器有限公司生产的HTOQ-4009清洗插片一体机,超声波频率设定为35 kHz。清洗流程为:槽1和槽2内利用纯水清洗污垢硅片;槽3~槽

5利用表4所示的配方制得的硅片清洗液与碱剂清洗,且槽内硅片清洗液浓度为5%,该槽内硅片清洗液每2 h更换1次;槽6~槽8内硅片采用纯水逆流漂洗,纯水由末端槽8进入,从槽6排出后回用于后续脱胶流程。8个槽内溶液的水温均为45℃,水洗后利用转速为600 r/min的甩干机甩干,甩干时间为4 min;连续清洗的硅片数为80000片。

经检测清洗结果发现:硅片切割表面未腐蚀,无明显手感线痕和凹坑,无可见斑点、脏污,无化学药品残留,硅片不良率小于0.5%,对后续制绒加工无不良影响。经测试,采用本硅片清洗液配方清洗后制得的太阳能电池的光电转换效率为18.88%,高于采用目前市面上清洗液清洗后得到的太阳能电池的光电转换效率(18.63%)。

3 结论

针对硅片制绒前清洗工序中清洗液各成分的用量,本文利用正交试验法,以FMEE、FMES、EDDHA-Na、PAS、APG的用量为因素,采用“四水平五因素”的方式进行多种实验,得到一种硅片清洗液原料的最佳配比。实验结果显示:

1) FMEE与EDDHA-Na对清洗效果的影响最明显,FMES和PAS次之,APG对清洗效果的影响最小。

2) 硅片清洗液各成分的最佳配比:FMEE为7%、EDDHA-Na为8%、FMES为3%、PAS为5%、APG为4%、纯净水为73%。

3) 按照本文比例配置的硅片清洗液无磷、环保,且清洗性能持续时间长,应用于实际硅片清洗工艺后硅片的不良率小于0.5%,符合工厂实际生产要求。

[参考文献]

- [1] 胡雅倩. 硅片清洗技术及发展[J]. 天津科技, 2019(6): 66-67.
- [2] 司马媛. 激光清洗硅片表面颗粒沾污的试验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006.

- [3] 唐安喜. 二元催化剂在脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 合成中的应用 [J]. 中国洗涤用品工业, 2022(2): 34-39.
- [4] 王琛, 卢吉超. 马来酸酐-丙烯酸共聚物/FMES 二元体系在皂洗中的应用 [J]. 印染, 2022, 48(3): 50-52.
- [5] 于兴凯, 卫杰刚, 左建民. 乙二胺二邻苯基乙酸钠的合成以及在皂洗中的应用 [J]. 染整技术, 2012(9): 35-38.
- [6] 孙健, 谢宁, 王聪, 等. 烷基糖苷合成及其去污性能研究 [J]. 应用化工, 2020, 49(10): 2560-2562.
- [7] 唐安喜. 低泡沫环氧丙烷封端 FMEE 的合成与性能研究 [J]. 精细与专用化学品, 2022, 30(3): 38-42.
- [8] 徐铭勋. 脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磺酸盐的生产技术与应用 [J]. 化学工业, 2012(30): 30-32.
- [9] 冯鹏耀, 武守营, 胡啸林, 等. 高效渗透剂的制备及应用 [J]. 印染, 2018, 44(17): 28-31.

RESEARCH ON RAW MATERIAL RATIO OF SOLAR GRADE SILICON WAFER CLEANING SOLUTION

Wang Chengxin

(Shanghai Xihe Fine Chemical Co., Ltd, Shanghai 201620, China)

Abstract: Solar grade silicon wafers can be severely contaminated during diamond wire cutting and polishing processes, and physical or chemical methods need to be used to remove surface pollutants to meet the requirements for cleanliness and surface condition before velvet production of silicon wafers. In order to reduce excessive corrosion of silicon wafers and maintain the durability of the cleaning solution, this paper conducts experiments using orthogonal test method to determine the optimal ratio of surfactant components in the silicon wafers cleaning solution. The results show that: 1) The optimal ratio of surfactant components is FMEE: EDDHA-Na:FMES: PAS: APG=7:8:3:5:4; 2) The silicon wafer cleaning solution configured according to the optimal ratio is phosphorus free, environmentally friendly, and has a long cleaning performance. After being applied to the actual silicon wafer cleaning process, the defect rate of the silicon wafer is less than 0.5%, which meets the actual production requirements of the factory.

Keywords: silicon wafers; solar cells; cleaning solution; surfactants; environment protection; durability