

# 说明书

## 一种双组份硅片清洗剂及清洗方法

### 技术领域

本发明涉及太阳能电池生产技术领域，尤其涉及一种双组份硅片清洗剂及清洗方法。

### 背景技术

近年来，光伏太阳能行业为了降低制成损耗和制成成本，对硅片有了大而薄的要求，然而大尺寸和薄片化的硅片增加了硅片多线切割过程中的技术难度，切割循环缸体内硅粉的含量大幅增加，参与切割和清洗的硅片面积也在倍增，清洗工序作为硅片生产的终端环节工序，严重影响下游电池片的生产良率，所以清洗工序至关重要，清洗剂作为清洗工序的重要化学品材料，其性能和品质严重影响该工序的正常运行及硅片的良品率。目前，市面上及专利中的硅片清洗剂均以碱性配方为主，有单组分和双组分配方，但使用方面都是相同的清洗剂在清洗槽内按一定比例添加，并且现有的配方产品存在出现因硅片表面清洗不干净和硅片表面有清洗剂残留造成的电池片生产环节的制绒工序白斑硅片，成为一直困扰大家的问题，硅片的薄片化必将成为行业的趋势，未来 G10 型和 G12 型薄硅片（硅片厚度 140 $\mu\text{m}$ 、130 $\mu\text{m}$ 、120 $\mu\text{m}$ 、110 $\mu\text{m}$ 、100 $\mu\text{m}$ ）也必将陆续成为主流硅片，因此，大尺寸薄硅片的清洗问题必将成为制约行业发展瓶颈的关键技术，亟待解决。

### 发明内容

本发明的目的在于克服上述现有技术的不足之处而提供一种双组份硅片清洗剂及清洗方法。所述清洗剂具有良好的清洁效果，所述清洗方法简单，并且清洗后硅片表面无残留物。

为实现上述目的，本发明所采取的技术方案为：一种双组份硅片清洗剂，包含 A 组分和 B 组分，所述 A 组分按重量百分含量计，包含如下成分：无机碱 5~10%、有机碱 0.5~1.5%、分散剂 4~8%和氧化抑制剂 3~5%，余量为水；所述

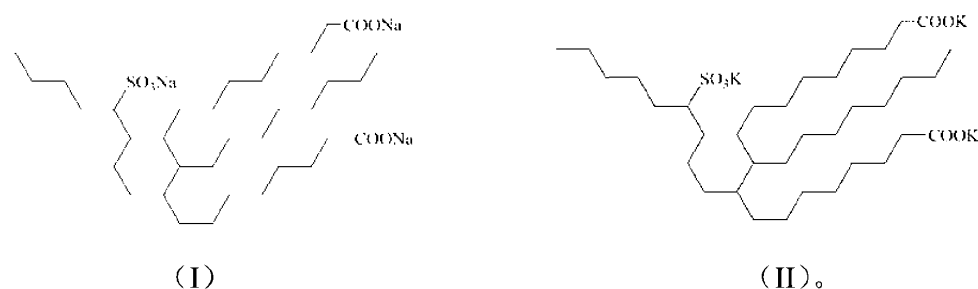
B 组分按重量百分含量计, 包含如下成分: 醇醚溶剂 12~15%, 余量为水。

A 组分的主要作用是去除硅片表面的污染物, B 组分的主要作用是将硅片表面的有机物如 A 组分中的分散剂等去除, 清洗剂 B 通过漂洗可去除, 选用 A 组分和 B 组分分别对硅片进行清洗可以提升硅片的清洗良率。本发明选用有机碱与无机碱复配可以保持高碱度, 有利于提供稳定的硅粉碱蚀反应速率。选用少量氧化抑制剂可以有效避免硅片在清洗过程中出现氧化片的问题, 同时不会对清洗效率产生影响。醇醚溶剂有助于硅粉颗粒的脱吸附, 并且可以去除硅片表面的有机物。

优选地, 所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种; 所述有机碱为单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二甘醇胺、四丁基氢氧化铵中的至少一种。

进一步优选地, 所述有机碱为二甘醇胺和三乙醇胺的复配物; 所述二甘醇胺与三乙醇胺的重量比为 (1~3):1。二甘醇胺具有良好的碱值储备能力和 pH 稳定性, 三乙醇胺具有良好的去污能力, 二者可协同作用, 大幅提升硅片良率。

优选地, 所述分散剂为二聚酸磺酸钠、二聚酸磺酸钾中的至少一种, 所述二聚酸磺酸钠的结构式如式 (I) 所示, 所述二聚酸磺酸钾的结构式如式 (II) 所示:



本发明所述二聚酸磺酸盐具有多吸附分散位点, 并且具有枝化长碳链的空间结构, 分散活性远远强于目前用的直链磺酸盐或羧酸盐。

优选地, 所述氧化抑制剂为乙醇酸钠、乳酸钠、草酸钠中的至少一种。进一步优选地, 所述氧化抑制剂为乳酸钠和草酸钠的复配物, 所述乳酸钠和草酸钠的重量比为 (3~5):1。乳酸钠是一种抗氧化增效剂和 pH 调节剂; 草酸钠具

有良好的还原性，可作为斑污墨迹的去除剂，选用两者复配不仅可以抑制硅片的氧化，还能防止碱对硅片的过度腐蚀，降低制绒发白率。

优选地，所述醇醚溶剂为乙二醇异丙醚、乙二醇丁醚、乙二醇戊醚、乙二醇己醚、乙二醇-2-乙基己基醚和丙二醇甲醚中的至少一种。上述醇醚溶剂具有较高的表面张力和表面活性，可以通过置换吸附在硅片表面，去除 A 组分，经过漂洗后所述醇醚溶剂也可以被清除干净。

进一步优选地，所述醇醚溶剂为乙二醇异丙醚和丙二醇甲醚的复配物，所述乙二醇异丙醚和丙二醇甲醚的重量比为 1: (2~5)。

乙二醇异丙醚的表面张力为 39.8 dyn/cm，是一种良好的脱吸附剂，可以提高硅片表面硅粉的脱吸附效率；丙二醇甲醚可以大幅降低清洗剂体系的表面张力，改善清洗剂对硅片的润湿性，从而提高污物去除率。本发明通过选用上述两种成分复配，极大地改善了清洗剂的清洗效果，可以提高清洗良率，降低制绒发白率。

同时，本发明还公开了一种双组份硅片的清洗方法，包括如下步骤：

(1) 将硅片放入清洗机 1 号槽（鼓泡溢流预清洗槽）中，添加纯水，温度为 50~65℃，浸泡时间为 60~120 秒；

(2) 待步骤(1)结束后，转入清洗机 2 号槽（药剂槽）中，槽中有含 2.5~6wt.% 的 A 组分的水溶液，温度为 50~65℃，浸泡时间为 60~120 秒；

(3) 待步骤(2)结束后，转入清洗机 3 号槽（药剂槽）中，槽中有含 7~10wt.% 的 A 组分的水溶液，温度为 50~65℃，浸泡时间为 60~120 秒；

(4) 待步骤(3)结束后，转入清洗机 4 号槽（药剂槽）中，槽中有含 4~6wt.% 的 B 组分的水溶液，温度为 50~65℃，浸泡时间为 60~120 秒；

(5) 待步骤(4)结束后，硅片依次转入 5 号槽到 9 号槽中，温度依次为 50~54℃、54~58℃、58~62℃、62~66℃、66~70℃，分别浸泡 60~120 秒。

对温度进行控制的目的是为了提高杂物去除率，随着温度的升高，清洗剂的活性逐步增加，但温度过高，反应过程难以控制，反而会降低生产良率。步骤(5)中，温度呈梯度增加，污染物的清除率更高。

使用A组分清洗两次后再以B组分清洗可以提高清洗质量,若省略步骤(3),延长步骤(2)的清洗时间,污片率较高,若省略步骤(2),延长步骤(3)的清洗时间,则硅片易被过度腐蚀,硅片的颜色不均匀。通过控制清洗剂的浓度,分步清洗,可以保证具有较高的清洗良率。

优选地,待步骤(5)结束后,硅片移入慢提拉槽中,添加纯水,温度为80~90℃,时间为60~120秒,分离硅片。

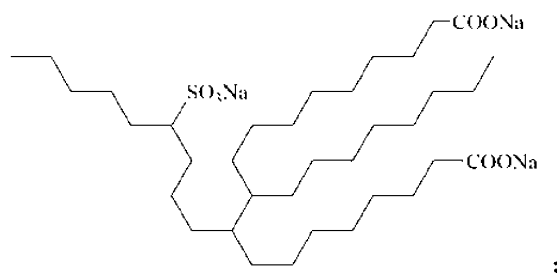
相比于现有技术,本发明的有益效果为:本发明提供了一种双组份清洗剂,通过对清洗剂的成分进行选择,有效解决了目前大尺寸薄硅片清洗良率低的问题。同时,本发明提供了一种清洗方法,对清洗条件进行选择,可以显著提升清洗效率,降低制绒白斑率。并且本发明未使用双氧水进行清洗,提高了清洗过程的安全性。

### 具体实施方式

为更好地说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将结合具体实施例对本发明作进一步说明。

如无特殊说明,实施例及对比例中使用的材料均通过商业途径获得,并且实施例和对比例中使用的均为同种材料。

二聚酸磺酸钠的结构式如下:



硅片: 218mm\*210mm\*110μm。

#### 实施例 1~6

本发明所述清洗剂的实施例,实施例 1~6 所述清洗剂的成分如表 1 所示。

#### 对比例 1~3

对比例 1~3 为清洗剂，其配方如表 1 所示。

表 1（重量百分含量）

| 项目   |           |            | 实施<br>例 1 | 实施<br>例 2 | 实施<br>例 3 | 实施<br>例 4 | 实施<br>例 5 | 实施<br>例 6 | 对比<br>例 1 | 对比<br>例 2 | 对比<br>例 3 |
|------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| A 组分 | 无机碱       | 氢氧化钠       | 8         | 6         | 10        | 8         | 8         | 8         | 9         | 8         | 8         |
|      | 有机碱       | 二甘醇胺       | 0.5       | 1         | 0.3       | 0.3       | 0.5       | 0.5       | /         | 0.5       | 0.5       |
|      |           | 三乙醇胺       | 0.5       | 0.5       | 0.2       | 0.7       | 0.5       | 0.5       | /         | 0.5       | 0.5       |
|      | 分散剂       | 二聚酸磺<br>酸钠 | 6         | 4         | 8         | 6         | 6         | 6         | 6         | 6         | 6         |
|      | 氧化抑<br>制剂 | 乳酸钠        | 3         | 2.5       | 4         | 3         | 2         | 3         | 3         | /         | 6         |
|      |           | 草酸钠        | 1         | 0.5       | 1         | 1         | 2         | 1         | 1         | /         | 2         |
|      | 水         |            | 加至<br>100 | 加至<br>100 | 加至<br>100 | 加至<br>100 | 加至<br>100 | 加至<br>100 | 加至<br>100 | 加至<br>100 | 加至<br>100 |
| B 组分 | 醇醚溶<br>剂  | 乙二醇异<br>丙醚 | 4         | 3         | 2         | 4         | 4         | 6         | 4         | 4         | 4         |
|      |           | 丙二醇甲<br>醚  | 8         | 12        | 10        | 8         | 8         | 6         | 8         | 8         | 8         |
|      | 水         |            | 加至<br>100 | 加至<br>100 | 加至<br>100 | 加至<br>100 | 加至<br>100 | 加至<br>100 | 加至<br>100 | 加至<br>100 | 加至<br>100 |

实施例 7

本发明所述清洗剂的一种实施例，本实施例所述清洗剂的成分与实施例 1 的区别仅在于，以十二烷基苯磺酸钠替代二聚酸磺酸钠。

实施例 8

本发明所述清洗剂的一种实施例，本实施例所述清洗剂的成分与实施例 1 的区别仅在于，有机碱中只含有二甘醇胺，其重量百分含量为 1%。

实施例 9

本发明所述清洗剂的一种实施例，本实施例所述清洗剂的成分与实施例 1 的区别仅在于，有机碱中只含有三乙醇胺，其重量百分含量为 1%。

#### 实施例 10

本发明所述清洗剂的一种实施例，本实施例所述清洗剂的成分与实施例 1 的区别仅在于，氧化抑制剂中只含有乳酸钠，其重量百分含量为 4%。

#### 实施例 11

本发明所述清洗剂的一种实施例，本实施例所述清洗剂的成分与实施例 1 的区别仅在于，氧化抑制剂中只含有草酸钠，其重量百分含量为 4%。

#### 实施例 12

本发明所述清洗剂的一种实施例，本实施例所述清洗剂的成分与实施例 1 的区别仅在于，B 组分中只含有乙二醇异丙醚和水，其中，乙二醇异丙醚的重量百分含量为 12%。

#### 实施例 13

本发明所述清洗剂的一种实施例，本实施例所述清洗剂的成分与实施例 1 的区别仅在于，B 组分中只含有丙二醇甲醚和水，其中，丙二醇甲醚的重量百分含量为 12%。

#### 实施例 14

本发明所述清洗方法的一种实施例，本实施例中使用的清洗剂为实施例 1，具体清洗步骤如下：

(1) 将硅片放入清洗机 1 号槽（鼓泡溢流预清洗槽）中，添加纯水，温度为 60℃，浸泡时间为 100 秒；

(2) 待步骤 (1) 结束后，转入清洗机 2 号槽（药剂槽）中，槽中有含 4wt.% 的 A 组分的水溶液，温度为 60℃，浸泡时间为 100 秒；

(3) 待步骤 (2) 结束后，转入清洗机 3 号槽（药剂槽）中，槽中有含 8wt.% 的 A 组分的水溶液，温度为 60℃，浸泡时间为 100 秒；

(4) 待步骤(3)结束后,转入清洗机4号槽(药剂槽)中,槽中有含5wt.%的B组分的水溶液,温度为60℃,浸泡时间为100秒;

(5) 待步骤(4)结束后,硅片依次转入5号槽到9号槽中,温度依次为50℃、55℃、60℃、65℃、70℃,分别浸泡100秒;

(6) 最后将硅片移入10号槽(慢提拉槽)中,添加纯水,在80℃下从提拉槽底部提升至最高点,提拉100秒,最后在90℃下烘3分钟,得到清洗干净的硅片。

#### 实施例 15

本发明所述清洗方法的一种实施例,本实施例中使用的清洗剂为实施例2,本实施例所述清洗方法与实施例1的区别在于,步骤(2)中A组分的浓度为6wt.%,浸泡80秒,步骤(3)中A组分的浓度为10wt.%,浸泡80秒;步骤(4)中B组分的浓度为6wt.%。

#### 实施例 16

本发明所述清洗方法的一种实施例,本实施例中使用的清洗剂为实施例3,本实施例所述清洗方法与实施例1的区别在于,步骤(2)中A组分的浓度为2.5wt.%,浸泡120秒,步骤(3)中A组分的浓度为7wt.%,浸泡120秒,步骤(4)中B组分的浓度为4wt.%。

#### 实施例 17~26

本发明所述清洗方法的实施例,实施例17~26与实施例14的区别仅在于,使用了不同的清洗剂,实施例17~26中使用的清洗剂分别为实施例4~13。

#### 实施例 27

一种清洗方法,所述清洗方法与实施例14的区别仅在于,省略了步骤(2),延长步骤(3)的清洗时间至180秒。

#### 实施例 28

一种清洗方法,所述清洗方法与实施例14的区别仅在于,省略了步骤(3),

延长步骤（2）的清洗时间至 240 秒。

对比例 4~6

对比例 4~6 为清洗方法，对比例 4~6 与实施例 14 的区别仅在于，使用了不同的清洗剂，对比例 4~6 中使用的清洗剂分别为对比例 1~3。

分别采用实施例 14~28 及对比例 4~6 所述方法清洗同种硅片 1000 片，每清洗 200 片后更换清洗槽中的液剂，记录清洗良率。清洗良率的判断标准为：表面颜色均匀，无花斑，无污染物。表 2 为测试结果。

表 2

| 项目     | 清洗良率/% |
|--------|--------|
| 实施例 14 | 99.7   |
| 实施例 15 | 99.5   |
| 实施例 16 | 99.6   |
| 实施例 17 | 99.1   |
| 实施例 18 | 99.2   |
| 实施例 19 | 99.2   |
| 实施例 20 | 98.9   |
| 实施例 21 | 98.6   |
| 实施例 22 | 98.4   |
| 实施例 23 | 98.5   |
| 实施例 24 | 98.2   |
| 实施例 25 | 98.1   |
| 实施例 26 | 98.5   |
| 实施例 27 | 98.1   |
| 实施例 28 | 98.2   |
| 对比例 4  | 97.5   |
| 对比例 5  | 97.3   |
| 对比例 6  | 97.9   |

由表 2 可知, 实施例 14~28 的清洗良率均高于对比例 4~6, 该结果表明, 采用本发明所述方案可以有效提升硅片的清洗效果, 降低生产升本。

对比实施例 14 与对比例 4 的测试结果可以发现, 若不添加有机碱来保持无机碱的碱度, 其碱蚀反应速率刚开始很快, 后续会减慢, 导致清洗效果不理想。

对比实施例 14 与对比例 5 的测试结果可以发现, 若不添加氧化抑制剂, 清洗过程中硅片容易被氧化, 并且容易被清洗剂中的碱过刻蚀。

对比实施例 14 与对比例 6 的测试结果可以发现, 氧化抑制剂的添加量过多也会产生一定的不利影响, 氧化抑制剂金属离子会粘附到硅片表面, 使硅片的清洗良率降低, 只有当各成分的用量符合本发明所述范围时才能保证具有较高的清洗良率。

对比实施例 14 与实施例 27~28 的测试结果可以发现, 若只使用低浓度 A 组分清洗一次, 即使增加清洗时间也无法使清洗效果达到实施例所述水平; 另外, 若使用高浓度 A 组分清洗, 导致清洗良率降低。

此外, 对比实施例 14 和实施例 17 的测试结果可以发现, 有机碱中二甘醇胺和三乙醇胺的配比会对清洗效果产生一定的影响, 当二甘醇胺与三乙醇胺的重量比不在 (1~3): 1 的范围内时, 清洗良率相对较低。另外, 对比实施例 14 与实施例 21~22 的测试结果可以发现, 若有机碱中只使用二甘醇胺或只使用三乙醇胺, 硅片的清洗质量会发生明显的衰减。

对比实施例 14 和实施例 18 的测试结果可以发现, 当乳酸钠与草酸钠的配比超出 (3~5): 1 时, 清洗效果会变差。另外, 对比实施例 14 与实施例 23~24 的测试结果可以发现, 乳酸钠和草酸钠可协同作用, 大幅提升清洗良率。

对比实施例 14 和实施例 19 的测试结果可以发现, 乙二醇异丙醚和丙二醇甲醚的配比会对清洗良率产生一定的影响。另外, 对比实施例 14 与实施例 25~26 的测试结果可以发现, 乙二醇异丙醚和丙二醇甲醚复配有助于改善硅片的清洗质量。

对比实施例 14 与实施例 20 的测试结果可以发现, 本发明通过选用具有枝

化结构的二聚酸磺酸钠，增加了清洗剂体系的均匀性，可以有效提升硅片的清洗良率。

最后所应当说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，但并不脱离本发明技术方案的实质和范围。

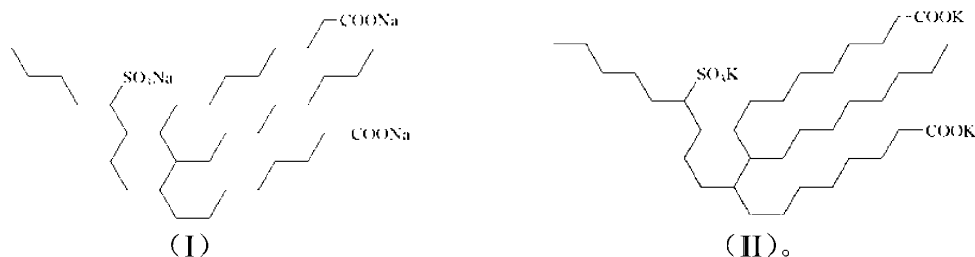
# 权 利 要 求 书

1、一种双组份硅片清洗剂，其特征在于，包含 A 组分和 B 组分，所述 A 组分按重量百分含量计，包含如下成分：无机碱 5~10%、有机碱 0.5~1.5%、分散剂 4~8%和氧化抑制剂 3~5%，余量为水；所述 B 组分按重量百分含量计，包含如下成分：醇醚溶剂 12~15%，余量为水。

2、如权利要求 1 所述的双组份硅片清洗剂，其特征在于，所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种；所述有机碱为单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二甘醇胺、四丁基氢氧化铵中的至少一种。

3、如权利要求 1 所述的双组份硅片清洗剂，其特征在于，所述有机碱为二甘醇胺和三乙醇胺的复配物；所述二甘醇胺与三乙醇胺的重量比为 (1~3):1。

4、如权利要求 1 所述的双组份硅片清洗剂，其特征在于，所述分散剂为二聚酸磺酸钠、二聚酸磺酸钾中的至少一种，所述二聚酸磺酸钠的结构式如式 (I) 所示，所述二聚酸磺酸钾的结构式如式 (II) 所示：



5、如权利要求 1 所述的双组份硅片清洗剂，其特征在于，所述氧化抑制剂为乙醇酸钠、乳酸钠、草酸钠中的至少一种。

6、如权利要求 5 所述的双组份硅片清洗剂，其特征在于，所述氧化抑制剂为乳酸钠和草酸钠的复配物，所述乳酸钠和草酸钠的重量比为 (3~5):1。

7、如权利要求 1 所述的双组份硅片清洗剂，其特征在于，所述醇醚溶剂为乙二醇异丙醚、乙二醇丁醚、乙二醇戊醚、乙二醇己醚、乙二醇-2-乙基己基醚和丙二醇甲醚中的至少一种。

8、如权利要求7所述的双组份硅片清洗剂，其特征在于，所述醇醚溶剂为乙二醇异丙醚和丙二醇甲醚的复配物，所述乙二醇异丙醚和丙二醇甲醚的重量比为1：(2~5)。

9、一种硅片的清洗方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 将硅片放入纯水中清洗，浸泡时间 60~120 秒；

(2) 待步骤(1)结束后，将硅片放入含 2.5~6wt.%的 A 组分的水溶液中清洗，浸泡时间 60~120 秒；

(3) 待步骤(2)结束后，将硅片放入含 7~10wt.%的 A 组分的水溶液中清洗，浸泡时间 60~120 秒；

(4) 待步骤(3)结束后，将硅片放入含 4~6wt.%的 B 组分的水溶液中清洗，浸泡时间 60~120 秒；

(5) 待步骤(4)结束后，将硅片放入纯水中清洗，浸泡温度为 50~70℃，浸泡时间 300~600 秒；所述 A 组分按重量百分含量计，包含如下成分：无机碱 5~10%、有机碱 0.5~1.5%、分散剂 4~8%和氧化抑制剂 3~5%，余量为水；所述 B 组分按重量百分含量计，包含如下成分：醇醚溶剂 12~15%，余量为水。

10、如权利要求9所述的清洗方法，其特征在于，所述步骤(1)~(4)在 50~65℃下进行清洗；所述步骤(5)依次在 50~54℃、54~58℃、58~62℃、62~66℃、66~70℃下浸泡 60~120 秒。