



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109107974 B

(45)授权公告日 2020.08.11

(21)申请号 201810805202.1

B08B 3/12(2006.01)

(22)申请日 2018.07.20

B08B 7/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 万星

申请公布号 CN 109107974 A

(43)申请公布日 2019.01.01

(73)专利权人 横店集团东磁股份有限公司

地址 322118 浙江省金华市东阳市横店工
业区

(72)发明人 许成德 陈健生 李鑫

(74)专利代理机构 杭州杭诚专利事务有限公
司 33109

代理人 尉伟敏

(51)Int.Cl.

B08B 3/08(2006.01)

B08B 3/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法

(57)摘要

本发明属于太阳能电池技术领域。本发明公开了一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,其包括,清洗槽酸洗、高温水洗槽水洗,常温水洗槽水洗和干燥等步骤,其中酸洗采用氢氟酸和臭氧水的混合药液进行酸洗,水洗时采用臭氧水进行水洗。本发明不仅适用于扩散工序石英器件也适用于镀膜工序石英器件清洗;本发明可以减少使用氢氟酸、盐酸和臭氧水使用量,大大降低整个清洗流程时间;本发明能够有效清洗干净石英器件,降低污染比例,能够提升效率。

1. 一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,其特征在于包括以下步骤:
 - a) 在清洗槽中加入氢氟酸、臭氧水混合药液并加热,将石英器件放入到清洗槽中密封浸泡酸洗;
 - b) 在高温水洗槽中加入臭氧水并加热,将经步骤a)浸泡酸洗的石英器件在高温水洗槽中浸泡清洗;
 - c) 在常温水洗槽中加入臭氧水,在常温下将经步骤b)浸泡清洗的石英器件在常温水洗槽中浸泡清洗;
 - d) 重复步骤c)直至常温水洗槽的pH值为中性,水洗完成;
 - e) 水洗完成后将石英器件取出,并干燥完成石英器件清洗过程。
2. 根据权利要求1所述的一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,其特征在于:所述臭氧水中臭氧含量为10~30ppm。
3. 根据权利要求1或2所述的一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,其特征在于:

所述的氢氟酸、臭氧水混合药液中,氢氟酸和臭氧水的体积比为(1~2):(15~20)。
4. 根据权利要求1所述的一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,其特征在于:所述步骤a)中,浸泡酸洗时温度控制在60~90℃,并使用40KHz超声波和鼓泡辅助酸洗。
5. 根据权利要求1所述的一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,其特征在于:所述步骤a)中,浸泡酸洗时间为15~40分钟。
6. 根据权利要求1所述的一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,其特征在于:所述步骤b)中,浸泡清洗时温度控制在60~90℃,并使用40KHz超声波和鼓泡辅助清洗。
7. 根据权利要求1所述的一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,其特征在于:所述步骤b)中,保持臭氧水的体积为200~250L,浸泡清洗时间为10~30分钟。
8. 根据权利要求1所述的一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,其特征在于:所述步骤c)中,浸泡清洗时使用鼓泡辅助清洗。
9. 根据权利要求1所述的一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,其特征在于:所述步骤c)中,保持臭氧水的体积为200~250L,浸泡清洗时间为10~30分钟。
10. 根据权利要求1所述的一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,其特征在于:所述步骤e)中,采用氮气或压缩空气将取出的石英器件干燥。

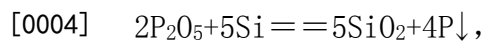
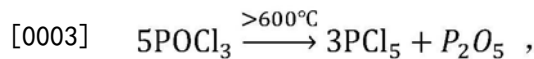
一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法

技术领域

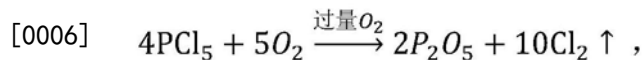
[0001] 本发明涉及太阳能电池技术领域,尤其是涉及一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法。

背景技术

[0002] 扩散工序是晶体硅太阳能电池生产中形成P-N结的工序。硅片进行扩散工艺是通过扩散源气体与硅片在高温下发生化学反应生成单质磷沉积在P型晶体硅表面的过程,其化学反应式如下:

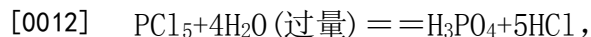
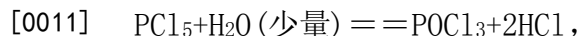
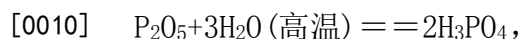
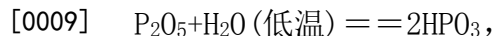


[0005] 由上面反应式可以看出,POCl₃热分解时,如果没有外来的氧(O₂)参与其分解是不充分的,生成的PCl₅是不易分解的,并且对硅有腐蚀作用,破坏硅片的表面状态。但在有外来O₂存在的条件下,PCl₅会进一步分解成P₂O₅并放出氯气(Cl₂)其反应式如下:



[0007] 生成的P₂O₅又进一步与硅作用,生成SiO₂和磷原子。

[0008] 在进行扩散时,先将硅片插在石英舟上,然后将石英舟连同硅片放入扩散石英管中进行扩散工艺。扩散完毕将硅片从石英舟内取出,然后再插入新的硅片进行下一批的扩散,因此在生产过程中,石英器件是重复使用的。但是长期使用石英器件的表面会沉积一层白色的粉末状物体,白色的粉末状物体由五氧化二磷、偏磷酸、正磷酸、五氯化磷、灰尘、硅片碎屑等混合物构成。当石英器件暴露于空气中时会与空气中的水分发生化学反应,以下是反应方程式:



[0013] 石英器件包括:石英管、石英舟、排废管、尾气瓶等,后续不做过多解释。

[0014] 当石英器件表面生成大量的混合物时,而且每次扩散工艺后,石英器件表面都会残存一定量扩散后的灰尘、微粒,与硅片接触后会对硅片外观造成影响,例如:卡槽印黑点等,并且严重时甚至降低电池片效率。因此需要对石英舟进行定期清洗。

[0015] 现有石英器件的清洗方式为先采用氢氟酸与盐酸混合酸进行酸洗,然后采用纯水溢流方式进行水洗,最后烘干;这一种石英器件清洗工艺流程存在以下问题,原有酸洗槽为了操作简便为无盖设计,石英器件在酸洗过程中氢氟酸、盐酸挥发,导致车间会弥漫难闻的酸味,以及氢氟酸、盐酸源源不断挥发导致酸洗槽浓度一直处于下降过程,酸洗、水洗时间过长,使用氢氟酸、盐酸化学品过多,清洗过的石英器材存在清洗不干净,清洗过的石英器材存在酸残留导致电池片存在EL污染。

发明内容

[0016] 为解决上述问题,本发明提供了一种在保证清洗质量不下降的情况下能够减少化学品使用并大大节约水资源及清洗时间的太阳能电池制备用石英器件的清洗方法。

[0017] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0018] 一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,包括以下步骤:

[0019] a) 在清洗槽中加入氢氟酸、臭氧水混合药液并加热,将石英器件放入到清洗槽中密封浸泡酸洗;

[0020] b) 在高温水洗槽中加入臭氧水并加热,将经步骤a) 浸泡酸洗的石英器件在高温水洗槽中浸泡清洗;

[0021] c) 在常温水洗槽中加入臭氧水,在常温下将经步骤b) 浸泡清洗的石英器件在常温水洗槽中浸泡清洗;

[0022] d) 重复步骤c) 直至常温水洗槽的pH值为中性,水洗完成;

[0023] e) 水洗完成后将石英器件取出,并干燥完成石英器件清洗过程。

[0024] 作为优选,臭氧水中臭氧含量为10~30ppm。

[0025] 作为优选,氢氟酸、臭氧水混合药液中,氢氟酸和臭氧水的体积比为(1~2):(15~20)。

[0026] 作为优选,步骤a) 中,浸泡酸洗时温度控制在60~90℃,并使用40KHz超声波和鼓泡辅助酸洗。

[0027] 作为优选,步骤a) 中,浸泡酸洗时间为15~40分钟。

[0028] 作为优选,步骤b) 中,浸泡清洗时温度控制在60~90℃,并使用40KHz超声波和鼓泡辅助清洗。

[0029] 作为优选,步骤b) 中,保持臭氧水的体积为200~250L,浸泡清洗时间为10~30分钟。

[0030] 作为优选,步骤c) 中,浸泡清洗时使用鼓泡辅助清洗。

[0031] 作为优选,步骤c) 中,保持臭氧水的体积为200~250L,浸泡清洗时间为10~30分钟。

[0032] 作为优选,步骤e) 中,采用氮气或压缩空气将取出的石英器件干燥。

[0033] 步骤a) 中,为了使酸洗速率加快和加强清洗效果,在清洗槽底部加热,使石英器件在高温状态下进行酸洗;氢氟酸是挥发性酸,臭氧水中臭氧也会分解成氧气挥发出去,特别是在高温鼓泡开启状态下,所以清洗槽顶部加盖,并使盖子密封,并确保高温状态下也能有效密封,阻止氢氟酸挥发和臭氧分解挥发。

[0034] 步骤b) 中,为了使石英器件表面上酸快速有效脱离石英器件,也是采用在高温状态下臭氧水清洗,高温状态下氢氟酸快速溶于臭氧水中,从而有效的去除石英器件表面的氢氟酸成分。

[0035] 臭氧水具有非常强烈的氧化能力具有非常强氧化性,臭氧水的氧化还原势比硫酸、氢氟酸、双氧水都高。因此使用臭氧水去除有机物及金属的效率比传统方法好。

[0036] 因此,本发明具有以下有益效果:

[0037] (1) 本发明不仅适用于扩散工序石英器件也适用于镀膜工序石英器件清洗;

[0038] (2) 本发明可以减少使用氢氟酸、盐酸和臭氧水使用量,大大降低整个清洗流程时

间；

[0039] (3) 本发明能够有效清洗干净石英器件,降低污染比例,能够提升效率。

具体实施方式

[0040] 下面结合具体实施方式对本发明的技术方案作进一步的说明。

[0041] 显然,所描述的实施例仅是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0042] 在本发明中,若非特指,所有的设备和原料均可从市场上购得或是本行业常用的,下述实施例中的方法,如无特别说明,均为本领域常规方法。

[0043] 以下实施例和对比例中使用的氢氟酸和盐酸都是市售原料,其中氢氟酸的浓度为49wt%,盐酸的浓度为37wt%。

[0044] 实施例1

[0045] 一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,包括以下步骤:

[0046] a) 在清洗槽中加入氢氟酸10L、臭氧水150L混合制得的混合药液并加热至60℃,将石英器件放入到清洗槽中密封浸泡酸洗15分钟,并使用40KHz超声波和鼓泡辅助酸洗;

[0047] b) 在高温水洗槽中加入臭氧水并保持臭氧水的体积为230L,加热至60℃,将经步骤a) 浸泡酸洗的石英器件在高温水洗槽中浸泡清洗10分钟,并使用40KHz超声波和鼓泡辅助清洗;

[0048] c) 在常温水洗槽中加入臭氧水并保持臭氧水的体积为230L,在常温下将经步骤b) 浸泡清洗的石英器件在常温水洗槽中浸泡清洗10分钟,并使用鼓泡辅助清洗;

[0049] d) 重复步骤c) 一次至常温水洗槽的pH值为7,水洗完成;

[0050] e) 水洗完成后将石英器件取出,并采用氮气将取出的石英器件干燥完成石英器件清洗过程。

[0051] 其中,上述过程中臭氧水中臭氧含量为10ppm。

[0052] 实施例2

[0053] 一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,包括以下步骤:

[0054] a) 在清洗槽中加入氢氟酸20L、臭氧水200L混合制得的混合药液并加热至90℃,将石英器件放入到清洗槽中密封浸泡酸洗30分钟,并使用40KHz超声波和鼓泡辅助酸洗;

[0055] b) 在高温水洗槽中加入臭氧水并保持臭氧水的体积为250L,加热至90℃,将经步骤a) 浸泡酸洗的石英器件在高温水洗槽中浸泡清洗30分钟,并使用40KHz超声波和鼓泡辅助清洗;

[0056] c) 在常温水洗槽中加入臭氧水并保持臭氧水的体积为250L,在常温下将经步骤b) 浸泡清洗的石英器件在常温水洗槽中浸泡清洗30分钟,并使用鼓泡辅助清洗;

[0057] d) 重复步骤c) 一次至常温水洗槽的pH值为7,水洗完成;

[0058] e) 水洗完成后将石英器件取出,并采用压缩空气将取出的石英器件干燥完成石英器件清洗过程。

[0059] 其中,上述过程中臭氧水中臭氧含量为30ppm。

[0060] 实施例3

[0061] 一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,包括以下步骤:

[0062] a) 在清洗槽中加入氢氟酸20L、臭氧水160L混合制得的混合药液并加热至70℃,将石英器件放入到清洗槽中密封浸泡酸洗40分钟,并使用40KHz超声波和鼓泡辅助酸洗;

[0063] b) 在高温水洗槽中加入臭氧水并保持臭氧水的体积为200L,加热至80℃,将经步骤a) 浸泡酸洗的石英器件在高温水洗槽中浸泡清洗15分钟,并使用40KHz超声波和鼓泡辅助清洗;

[0064] c) 在常温水洗槽中加入臭氧水并保持臭氧水的体积为200L,在常温下将经步骤b) 浸泡清洗的石英器件在常温水洗槽中浸泡清洗15分钟,并使用鼓泡辅助清洗;

[0065] d) 重复步骤c) 一次至常温水洗槽的pH值为7,水洗完成;

[0066] e) 水洗完成后将石英器件取出,并采用氮气将取出的石英器件干燥完成石英器件清洗过程。

[0067] 其中,上述过程中臭氧水中臭氧含量为20ppm。

[0068] 实施例4

[0069] 一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,包括以下步骤:

[0070] a) 在清洗槽中加入氢氟酸16L、臭氧水160L混合制得的混合药液并加热至80℃,将石英器件放入到清洗槽中密封浸泡酸洗40分钟,并使用40KHz超声波和鼓泡辅助酸洗;

[0071] b) 在高温水洗槽中加入臭氧水并保持臭氧水的体积为200L,加热至80℃,将经步骤a) 浸泡酸洗的石英器件在高温水洗槽中浸泡清洗15分钟,并使用40KHz超声波和鼓泡辅助清洗;

[0072] c) 在常温水洗槽中加入臭氧水并保持臭氧水的体积为200L,在常温下将经步骤b) 浸泡清洗的石英器件在常温水洗槽中浸泡清洗15分钟,并使用鼓泡辅助清洗;

[0073] d) 重复步骤c) 一次至常温水洗槽的pH值为7,水洗完成;

[0074] e) 水洗完成后将石英器件取出,并采用压缩空气将取出的石英器件干燥完成石英器件清洗过程。

[0075] 其中,上述过程中臭氧水中臭氧含量为20ppm。

[0076] 实施例5

[0077] 一种太阳能电池制备用石英器件的清洗方法,包括以下步骤:

[0078] a) 在清洗槽中加入氢氟酸12L、臭氧水160L混合制得的混合药液并加热至90℃,将石英器件放入到清洗槽中密封浸泡酸洗40分钟,并使用40KHz超声波和鼓泡辅助酸洗;

[0079] b) 在高温水洗槽中加入臭氧水并保持臭氧水的体积为200L,加热至80℃,将经步骤a) 浸泡酸洗的石英器件在高温水洗槽中浸泡清洗15分钟,并使用40KHz超声波和鼓泡辅助清洗;

[0080] c) 在常温水洗槽中加入臭氧水并保持臭氧水的体积为200L,在常温下将经步骤b) 浸泡清洗的石英器件在常温水洗槽中浸泡清洗15分钟,并使用鼓泡辅助清洗;

[0081] d) 重复步骤c) 一次至常温水洗槽的pH值为7,水洗完成;

[0082] e) 水洗完成后将石英器件取出,并采用氮气将取出的石英器件干燥完成石英器件清洗过程。

[0083] 其中,上述过程中臭氧水中臭氧含量为20ppm。

[0084] 对比例

[0085] 1) 在清洗槽加入配比为32升氢氟酸、16升盐酸、160升水的混合药液,将石英器件在常温下浸泡酸洗时间为90分钟,使用频率为40KHz超声波和加鼓泡辅助清洗,清洗槽为敞开状态;

[0086] 2) 将酸洗好的石英器件取出放在水洗1槽使用溢流模式,使用纯水500升,清洗时间为40min,并使用频率为40KHz超声波,和加鼓泡辅助清洗;

[0087] 3) 将石英器件放在水洗2槽使用溢流模式,使用纯水500升,清洗时间为40min,并使用频率为40KHz超声波,和加鼓泡辅助清洗;

[0088] 4) 将石英器件放在水洗3槽使用溢流模式,使用纯水500升,清洗时间为40min,并使用频率为40KHz超声波,和加鼓泡辅助清洗;

[0089] 5) 使用pH试纸测试水槽至中性为止,以此为判断标准;

[0090] 6) 水洗完成,将石英舟取出,使用氮气或压缩空气吹扫至干燥完成石英舟清洗流程。

[0091] 清洗效率及效果测试:

[0092] 选用六组需要清洗的石英舟,分别用上述实施例1~5和对比例中的方法进行清洗,同时记录共消耗多少氢氟酸、臭氧水等数据;然后选用P型156.75×156.75单晶硅片6000片,经过常规碱制绒工艺,制作绒面完成后使用发牌式均匀分成6组,分别使用按上述方式清洗后的石英舟进行扩散处理,并跟踪效率、污染等数据。

[0093] 测试结果:

[0094] 实施例1~5和对比例消耗化学品情况如下表1:

[0095] 表1

	水洗槽模式	氢氟酸用量/L	盐酸用量/L	臭氧水/纯水(酸洗+水洗)用量/L	酸洗+水洗时间/min	酸洗槽温度/°C
[0096] 实施例 1	固定液位	10	0	840	45	60
实施例 2	固定液位	20	0	950	120	90
实施例 3	固定液位	20	0	760	85	70
实施例 4	固定液位	16	0	760	85	80
实施例 5	固定液位	12	0	760	85	90
对比例	溢流	32	16	1660	210	23

[0097] 使用实施例1~5和对比例清洗后得到的石英舟分别做制绒后6组片子跟踪扩散后卡槽印、黑点数量、效率以及污染等数据如下表2:

[0098] 表2

	总数/片	扩散后出现卡槽印、黑点的数量/片	扩散后出现卡槽印、黑点的比例/%	EL 污染数/片	EL 污染比例/%	转换效率/%
[0099] 实施例 1	1000	7	0.70	4	0.40	20.42
实施例 2	1000	6	0.60	6	0.60	20.43
实施例 3	1000	8	0.80	5	0.50	20.43
实施例 4	1000	9	0.90	6	0.60	20.42
实施例 5	1000	7	0.70	5	0.50	20.42
对比例	1000	12	1.20	8	0.80	20.40

[0100] 综合对比实施例与对比组可以看出:

[0101] 1. 使用新型清洗石英器件方法清洗石英舟消耗化学品明显要比原有清洗石英器件方法消耗少;

[0102] 2.使用新型清洗石英器件方法清洗石英舟时间明显要比原有清洗石英器件方法清洗石英舟时间至少少90分钟；

[0103] 3.使用新型清洗石英器件方法清洗石英舟进行扩散明显要比原有清洗石英器件方法清洗石英舟进行扩散污染少0.2~0.3%；

[0104] 4.使用新型清洗石英器件方法清洗石英舟进行扩散明显要比原有清洗石英器件方法清洗石英舟进行扩散卡槽印、黑点少0.3~0.7%；

[0105] 5.使用新型清洗石英器件方法清洗石英舟进行扩散明显要比原有清洗石英器件方法清洗石英舟进行扩散效率高0.02%-0.03%。

[0106] 应当理解的是,对于本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。