

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101864594 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 20

(21) 申请号 201010198142. 5

(22) 申请日 2010. 06. 10

(71) 申请人 晶海洋半导体材料(东海)有限公司

地址 222300 江苏省连云港市东海县经济开发
区西区(铁路南侧、湖东路东侧)

申请人 绍兴县精功机电研究所有限公司

(72) 发明人 黄新明 钟根香 赵波 徐芳华

(74) 专利代理机构 广州知友专利商标代理有限

公司 44104

代理人 李海波

(51) Int. Cl.

C30B 29/06 (2006. 01)

C30B 28/06 (2006. 01)

C30B 33/02 (2006. 01)

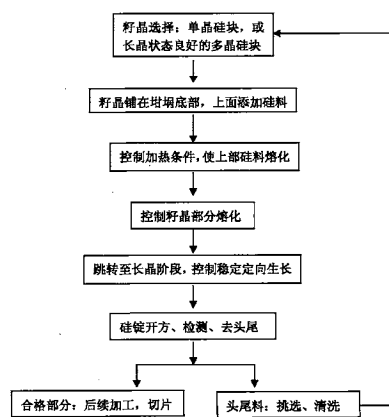
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种准单晶硅的铸锭方法

(57) 摘要

一种准单晶硅的铸锭方法,含以下步骤:(1)选取籽晶铺设在石英坩埚底部,在籽晶上面添加硅料并加入掺杂剂;(2)将装有上述原料的坩埚进行抽真空并加热,分段升温使上部的硅料熔化,至熔化后期籽晶开始熔化时,控制加热器温度、坩埚底部温度及其升温速率,使籽晶部分熔化,然后进入长晶阶段;(3)在长晶阶段,将加热器温度分段降温,使硅晶体沿未熔化的籽晶方向生长,待硅晶体长成后,经退火冷却得到大晶粒硅锭;(4)将大晶粒硅锭经后续处理得准单晶硅。该方法熔化、长晶等在同一设备同一坩埚中完成,通过坩埚底部温度和加热器升温速率控制籽晶熔化,成本低、易操作,适合规模化生产;制备的准单晶硅转换效率高,籽晶可重复利用。



1. 一种准单晶硅的铸锭方法,其特征在于:包含以下步骤:

(1) 选取籽晶铺设在石英坩埚底部,在籽晶上面添加硅料,并根据目标电阻率加入掺杂剂;

(2) 将装有上述原料的坩埚置于铸锭炉中进行抽真空并加热,分段升温使上部的硅料熔化,至熔化后期,籽晶开始熔化时,控制加热器温度、坩埚底部温度及坩埚底部的升温速率,使籽晶部分熔化,然后进入长晶阶段;

(3) 在长晶阶段,将加热器温度分段降温,使硅晶体沿着未熔化的籽晶方向稳定生长,待硅晶体长成后,经退火、冷却得到大晶粒硅锭;

(4) 将大晶粒硅锭经后续处理得到用于制作太阳能电池的准单晶硅。

2. 根据权利要求1所述的准单晶硅的铸锭方法,其特征在于:步骤(1)中所述的籽晶至少一个面平整,可稳定与石英坩埚内底面相接触。

3. 根据权利要求1所述的准单晶硅的铸锭方法,其特征在于:步骤(1)中所述的籽晶为可相互拼接的一块或一块以上的与目标晶体状态相近或相同的单晶块或多晶块。

4. 根据权利要求1所述的准单晶硅的铸锭方法,其特征在于:步骤(1)中所述的籽晶为开方后的多晶硅小方锭经截断制成的多晶硅块或开方后的单晶棒经截断制成的单晶硅块,其厚度为5~50mm。

5. 根据权利要求1所述的准单晶硅的铸锭方法,其特征在于:步骤(1)中所述的籽晶为(100)晶向的单晶块或是以(100)为主要晶向的多晶硅块。

6. 根据权利要求1所述的准单晶硅的铸锭方法,其特征在于:步骤(2)中籽晶开始熔化时,控制加热器温度为1410~1600℃,同时调节坩埚底部温度为1200~1410℃,且坩埚底部升温速率为0.01~0.5℃/min,使籽晶部分熔化,并根据籽晶所需高度结束熔化进入长晶阶段。

7. 根据权利要求1所述的准单晶硅的铸锭方法,其特征在于:步骤(3)中所述的分段降温的过程为:将加热器温度先快速降至1410~1500℃,同时将隔热笼或隔热板以选定速率打开,底部散热实现定向凝固,待界面生长平稳后,再继续分段降温,并以选定速率打开隔热笼或隔热板,使硅晶体沿着未熔化的籽晶方向稳定生长。

8. 根据权利要求1所述的准单晶硅的铸锭方法,其特征在于:步骤(4)中的后续处理含以下工序:开方、检测、去头尾、研磨、倒角和切片。

9. 根据权利要求8所述的准单晶硅的铸锭方法,其特征在于:经去头尾处理后所得的硅块经挑选、清洗后可作为籽晶重新利用。

10. 根据权利要求1所述的准单晶硅的铸锭方法,其特征在于:步骤(4)所述的准单晶硅中某一晶向的晶粒面积占整个硅片面积的50%以上。

一种准单晶硅的铸锭方法

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池领域,具体涉及一种准单体硅的铸锭方法。

背景技术

[0002] 在快速发展的光伏产业中,高效率及低成本一直是两个主要竞争点,晶体硅作为当前最主要的太阳能电池材料,凭借其电池的高效稳定一直占据着绝对的优势。

[0003] 单晶硅一般采用直拉法(CZ法)制得,用特定晶向的单晶籽晶进行引晶,经过旋转提拉得到目标晶向的单晶硅棒,所得产品仅含一个晶粒,具有低缺陷、高转换效率等特点,特别是碱制绒方法的广泛应用使得单晶硅电池片更具优势,该方法形成的金字塔型织构化表面大大加强了光的吸收,提高了转换效率。目前,单晶硅电池片大规模生产的转换效率已达18%。但是该方法对原料及操作要求高,且单次投料少,产品成本较高。对于掺硼单晶,由于单晶坩埚中O的引入,使得单晶太阳能电池衰减较大。

[0004] 多晶硅主要是采用定向凝固方法制得,单次投料量大,具有易操作、低成本等特点,并且石英坩埚内表面氮化硅涂层具有隔离作用,所得的硅锭O含量相对较低,电池片衰减比单晶硅片小很多;但在传统的铸锭条件下,坩埚底部冷却后会出现大量形核点,很难得到超大晶粒,所以在铸锭多晶中往往含有大量晶界及缺陷,且由于各晶粒晶向不一,不能采用各向异性的碱制绒方法进行表面处理,而各向同性的酸制绒方式则很难达到同样的效果,使得多晶硅太阳能电池的转换效率较单晶硅电池约低1.5~2%。

[0005] 所以,将市场中现有的单晶硅及多晶硅的优势相结合是提高产品竞争力的一个有效途径。美国的BP SOLAR公司围绕这一主题做了较多工作,其专利US2007/0169684A1报道了多种方法,其中有一种方法是将籽晶与硅料分开放置,将熔融硅液倒入铺有籽晶的容器中进行长晶,由于分开两个容器,过程较为复杂,不易操作;另外,中国专利申请200910152970.2也公布了类似的大晶粒铸造多晶硅的制备方法,但其以完全的某一特定晶向的单晶作为籽晶,增加了铸锭成本,不适合大规模生产。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种单晶硅的铸锭方法,该方法将熔化、长晶等所有过程在同一设备同一坩埚中完成,通过坩埚底部温度和加热器升温速率控制籽晶熔化,该方法成本低、易于操作,适合规模化生产;制备的单晶硅转换效率高,且可作为籽晶重复利用。

[0007] 为达到上述目的,本发明提供的单晶硅的铸锭方法,包含以下步骤:

[0008] (1) 选取籽晶铺设在石英坩埚底部,在籽晶上面添加硅料,并根据目标电阻率加入掺杂剂;

[0009] (2) 将装有上述原料的坩埚置于铸锭炉中进行抽真空并加热,分段升温使上部的硅料熔化,至熔化后期,籽晶开始熔化时,控制加热器温度、坩埚底部温度及坩埚底部的升温速率,使籽晶部分熔化,然后进入长晶阶段;

[0010] (3) 在长晶阶段,将加热器温度分段降温,使硅晶体沿着未熔化的籽晶方向稳定生

长,待硅晶体长成后,经退火、冷却得到大晶粒硅锭;

[0011] (4) 将大晶粒硅锭经后续处理得到用于制作太阳能电池的准单晶硅。

[0012] 在上述步骤中:

[0013] 步骤(1)中所述的籽晶至少一个面平整,可稳定与石英坩埚内底面相接触。

[0014] 步骤(1)中所述的籽晶还可以为可相互拼接的一块或一块以上的与目标晶体状态相近或相同的单晶块或多晶块。

[0015] 步骤(1)中所述的籽晶还可以为开方后的多晶硅小方锭经截断制成的多晶硅块或开方后的单晶棒经截断制成的单晶硅块,其厚度为5~50mm。

[0016] 步骤(1)中所述的籽晶还可以为(100)晶向的单晶块或是以(100)为主要晶向的多晶硅块。

[0017] 步骤(2)中籽晶开始熔化时,控制加热器温度为1410~1600℃,同时调节坩埚底部温度为1200~1410℃,且坩埚底部升温速率为0.01~0.5℃/min,使籽晶部分熔化,并根据籽晶所需高度结束熔化进入长晶阶段。

[0018] 步骤(3)中所述的分段降温的过程为:将加热器温度先快速降至1410~1500℃,同时将隔热笼或隔热板以选定速率打开,底部散热实现定向凝固,待界面生长平稳后,再继续分段降温,并以选定速率打开隔热笼或隔热板,使硅晶体沿着未熔化的籽晶方向稳定生长。

[0019] 步骤(4)中的后续处理含以下工序:开方、检测、去头尾、研磨、倒角和切片。

[0020] 上述经去头尾处理后所得的硅块经挑选、清洗后可作为籽晶重新利用。

[0021] 步骤(4)所述的准单晶硅中某一晶向的晶粒面积占整个硅片面积的50%以上。

[0022] 本发明提供的上述准单晶硅的铸锭方法的具体工艺流程如附图1所示。

[0023] 本发明的有益效果是:利用低成本的铸锭技术生长超大晶粒的准单晶硅,所得电池片具有低成本、高效率等特点;可根据不同的需要灵活选择籽晶,且余料可作为籽晶重复利用,整个工艺在传统或改进铸锭炉中进行,易操作,较容易实现产业化。

附图说明

[0024] 图1是本发明的工艺流程图;

[0025] 图2a和图2b是实施例1中籽晶的装料方式图;

[0026] 图3a和图3b是实施例1中单晶籽晶引晶的长晶的过程效果图;

[0027] 图4a和图4b是实施例3中单晶籽晶引晶获得的准单晶片的形貌图。

具体实施方式

[0028] 实施例1

[0029] 将直拉法得到的(100)晶向单晶棒进行开方,得到断面尺寸为156×156mm的方柱,将其切成40~50mm厚的块状作为籽晶。选择标准的450kg型石英坩埚,即内部尺寸为840×840×400mm,依照以上标准选择25块156×156mm籽晶,按5×5方式紧密地平铺在坩埚底部,放置时尽量使籽晶居中,即周边籽晶的最边沿面距坩埚内壁尺寸相近。籽晶上面再放置原生多晶,包括籽晶在内共装料430kg,籽晶的具体排列方式和籽晶、硅料及掺杂剂的填装方式如附图2a、2b所示,掺杂剂为硼、稼或磷,掺杂后目标晶体的电阻率为1.50~

2.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0030] 将装有上述原料的坩埚置于铸锭炉中进行抽真空并加热,铸锭炉为传统铸锭炉或经改进的铸锭炉如热场改进后的 JYL500 型铸锭炉等,控制功率进行加热至 1000 ~ 1400 $^{\circ}\text{C}$;进入熔化阶段后,采用温度控制分段加温,到熔化最后一步将加热器控制温度调节至 1550 $^{\circ}\text{C}$,保持至籽晶熔化阶段,待坩埚底部温度 1280 $^{\circ}\text{C}$,且调整升温速率在 0.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上下时,结束熔化步骤,跳转至长晶阶段。进入长晶阶段,快速将温度由 1550 $^{\circ}\text{C}$ 降至 1500 $^{\circ}\text{C}$,随后 30min 内将隔热板打开至 10cm,底部散热实现定向凝固,待界面生长平稳后,再分段将温度降至 1416 $^{\circ}\text{C}$,隔热板打开速度先后按 1.5cm/h、0.8cm/h 的速度打开,直至最大,达到稳定长晶,长晶的效果和长晶过程如附图 3a 和附图 3b 所示。

[0031] 将上述长成后的硅晶体,经退火、冷却得到大晶粒硅锭,所得硅锭开方得 25 块小方锭,从底部可观察到未熔化完全的籽晶,籽晶剩余约 30 ~ 35mm,后续生长晶体顺延籽晶向上长,底部 5cm 以下全为单晶,之后单晶晶粒开始分裂,小锭中部仍保持较大晶粒,至 20cm 以上则转变为小晶粒,再将开方后小方锭经检测、去头尾、切片等工序得单晶硅片,准单晶片的(硅片内(100)晶向的晶粒面积占硅片总面积的 50%以上)比例为 68%,其中 15%的硅片为超大晶粒片(硅片内(100)晶向的晶粒面积占硅片总面积的 90%以上)。硅锭开方后,去头尾的部分可作为籽晶重复利用。

[0032] 实施例 2

[0033] 将直拉法得到的(100)晶向单晶棒进行开方,得到断面尺寸为 156 \times 156mm、长约 160mm 和 310mm 的硅棒,然后沿径向进行切断,得到尺寸为 156 \times 310 \times 30mm、156 \times 160 \times 30mm 的籽晶。按每行 2 块 310mm、1 块 160mm 规格的单晶硅块以 156mm 边相接紧密排列,分 5 行共平铺 15 块籽晶于 840 \times 840 \times 400mm 的石英坩埚中,放置时尽量使籽晶居中,即周边籽晶的最边沿面距坩埚内壁尺寸相近。籽晶上面再放置原生多晶,包括籽晶在内共装料 430kg,掺杂目标电阻率为 1.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0034] 装料后抽真空,控制功率进行加热至 1000 ~ 1400 $^{\circ}\text{C}$;进入熔化阶段后,采用温度控制分段加温,到熔化最后一步将加热器控制温度调节至 1550 $^{\circ}\text{C}$,保持至籽晶熔化阶段,待坩埚底部温度为 1375 $^{\circ}\text{C}$,且升温速率为 0.04 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上下时,结束熔化步骤,跳转至长晶阶段。进入长晶阶段,快速将温度由 1550 $^{\circ}\text{C}$ 降至 1430 $^{\circ}\text{C}$,闭合隔热保持 30min,随后 1h 内将隔热板打开至 6cm,底部散热实现定向凝固,待界面生长平稳后,再分段将温度降 1412 $^{\circ}\text{C}$,隔热板打开速度先后按 0.7cm/h、1.4cm/h 的速度打开,直至最大,达到稳定长晶。

[0035] 将上述长成后的硅晶体,经退火、冷却得到大晶粒硅锭,所得硅锭开方得 25 块小方锭,从底部可观察到未熔化完全的籽晶,籽晶剩余约 5 ~ 10mm,后续生长晶体顺延籽晶向上长,从侧面观察,底部 10cm 以下为单晶,之后单晶晶粒开始分裂,小锭中部仍保持较大晶粒,直至 20cm 处,转变为较小晶粒,再将开方后小方锭经检测、去头尾、切片等工序得单晶硅片。所得硅片中 80%为准单晶硅片(硅片内同一晶向的晶粒面积占硅片总面积的 50%以上),其中 30%为超大晶粒片(硅片内同一晶向的晶粒面积占硅片总面积的 90%以上)。硅锭开方后,去头尾的部分可作为籽晶重复利用。

[0036] 实施例 3

[0037] 如实施例 1 的方法得到(100)晶向单晶籽晶 13 块;另外,将之前准单晶硅铸锭得到的硅锭进行开方、检测、带锯切断,将切除的底部硅块(主要为剩余籽晶)及顶部大晶粒

硅块进行挑选及加工,去除上下的杂质富集层后进行清洗,将其作为另一部分籽晶。本例中回收的底部剩余籽晶硅块、顶部大晶粒硅块各取 6 块作为籽晶,厚度 2.5 ~ 3cm。以上得到的 25 块籽晶按 5×5 的方式紧密排列平铺在内部尺寸为 840×840×400mm 的标准石英坩埚内,排列时按不同种类籽晶对称的方式排布以作效果对比。含籽晶在内共装料 430kg,并按目标电阻率 1.5 Ω·cm 加入掺杂剂。

[0038] 装料后抽真空,控制功率进行加热;进入熔化阶段后,采用温度控制分段加温,到熔化最后一步将加热器控制温度调节至 1540℃,保持至籽晶熔化阶段,待坩埚底部温度为 1350℃,且底部升温速率为 0.07℃/min 上下时,结束熔化步骤,跳转至长晶阶段。进入长晶阶段,快速将温度由 1540℃降至 1440℃,并关闭隔热板(笼)保持 1h,之后将隔热板(笼)快速打开 5cm,底部散热实现定向凝固,待界面生长平稳后,再分段将温度降 1415℃,隔热板(笼)打开速度先后按 0.5cm/h、0.7cm/h 的速度打开至 20cm,达到稳定长晶。

[0039] 将上述长成后的硅晶体,经退火、冷却得到硅锭,所得硅锭开方得 25 块小方锭,通过观察发现籽晶剩余约 15 ~ 20mm 未熔化,晶体顺延籽晶方向上继续生长。硅锭中大晶粒由底部贯穿整个硅锭至顶部,上表面大晶粒(>50mm)面积大于 50%,单晶籽晶小方锭制备获得的准单晶硅片的形貌图如附图 4a、4b 所示。对比三种籽晶块对应的长晶效果:单晶籽晶处延续单晶生长,至 10cm 以上出现少量分裂晶粒,大晶粒延续至硅锭顶部,小锭切片 380 ~ 470 片间,95%为准单晶硅片,其中超大晶粒硅片占 35 ~ 60%;重复利用的底部剩余籽晶引晶及后续长晶效果与单晶籽晶没有太大差别;回收利用的顶部大晶粒籽晶同样延续大晶粒生长,小锭所得硅片 70 ~ 90%为准单晶片,其中 15 ~ 34%为超大晶粒硅片。各小方锭的整体平均少子寿命均大于 4 μs,按少子寿命 2 μs 进行检测划线,硅锭得率 62.7%。所得单晶硅片制作的电池片转换效率 17.9%,与同样生产线的常规单晶硅片相当。

[0040] 以上列举的具体实施例是对本发明进行的说明。需要指出的是,以上实施例只用于对本发明作进一步说明,不代表本发明的保护范围,其他人根据本发明的提示做出的非本质的修改和调整,仍属于本发明的保护范围。

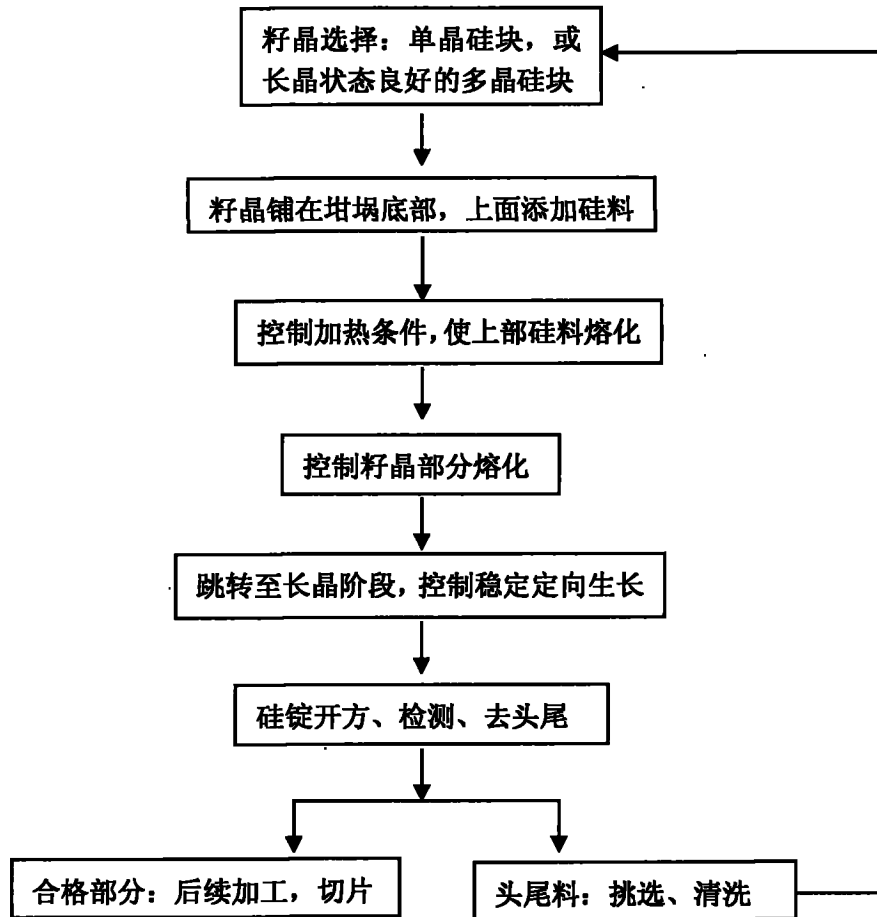


图 1

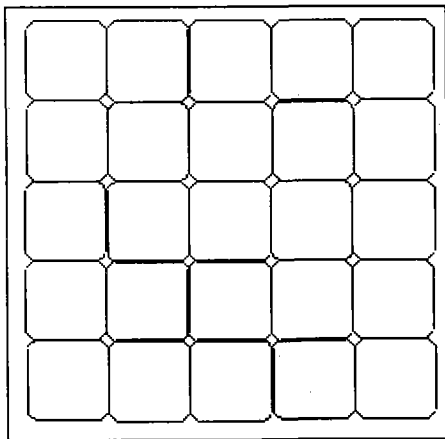


图 2a

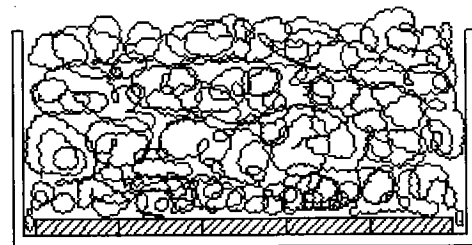


图 2b

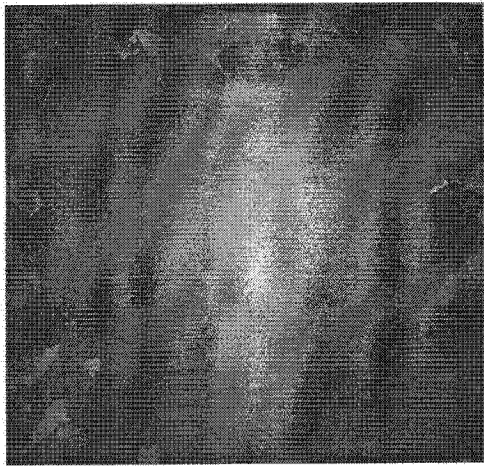


图 3a

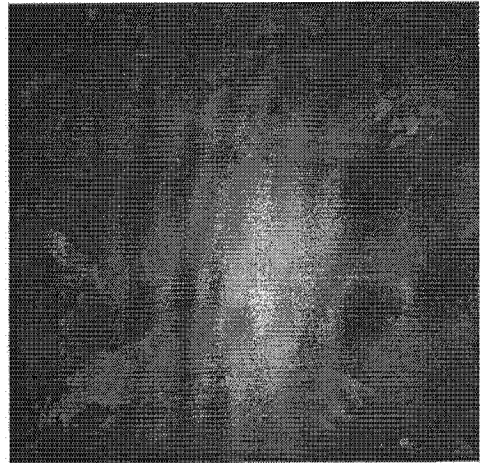


图 3b

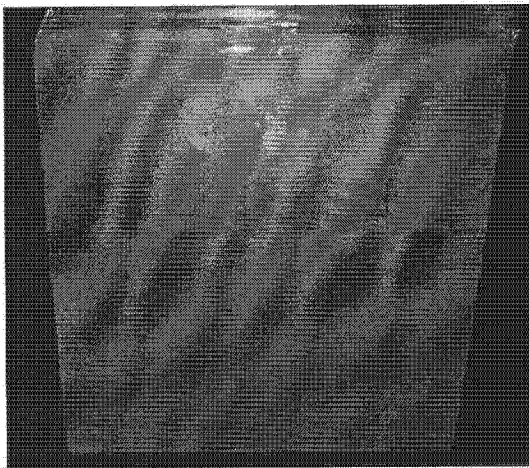


图 4a

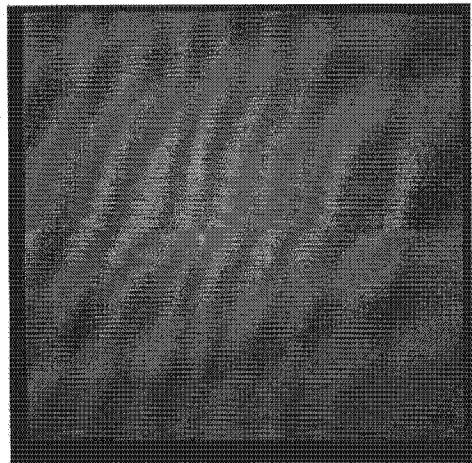


图 4b