



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101708850 A

(43) 申请公布日 2010. 05. 19

(21) 申请号 200910220059. 0

(22) 申请日 2009. 11. 19

(71) 申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市甘井子区凌工路  
2号

(72) 发明人 谭毅 董伟 李国斌 姜大川

(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心  
21200

代理人 关慧贞

(51) Int. Cl.

C01B 33/037(2006. 01)

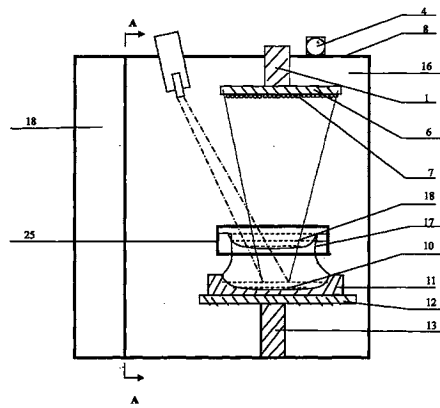
权利要求书 2 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

连续熔炼去除多晶硅中磷和硼的方法及装置

(57) 摘要

本发明属于用物理冶金技术提纯多晶硅的技术领域,特别涉及一种利用电子束熔炼技术将多晶硅中的杂质磷和硼去除的方法。该方法使用两把电子枪发射电子束分别对多晶硅进行熔炼,同时采用双重工艺去除多晶硅中的磷和硼,首先去除多晶硅中杂质磷,将低磷的多晶硅进一步熔炼蒸发除硼,收集蒸发到沉积板上的低磷低硼的多晶硅的方法。所采用的装置由真空盖、真空圆桶构成装置的外壳,真空圆桶的内腔即为真空室,真空室由左右两个腔组成,中间由隔离板分割。本发明有效提高了多晶硅的纯度,达到了太阳能级硅的使用要求,其提纯效果好,技术稳定,效率高。



1. 一种连续熔炼去除多晶硅中磷和硼的方法,其特征在于,使用两把电子枪发射电子束分别对多晶硅进行熔炼,同时采用双重工艺去除多晶硅中的磷和硼,首先去除多晶硅中杂质磷,将低磷的多晶硅进一步熔炼蒸发除硼,收集蒸发到沉积板上的低磷低硼的多晶硅的方法,其步骤如下:

- 1)、将多晶硅料 (22) 放入水冷铜坩埚 (17) 中,多晶硅料 (22) 的装入量为水冷铜坩埚 (17) 的三分之一位置,关闭真空盖 (18);
- 2)、进行抽真空,同时用左机械泵 (19)、左罗兹泵 (20)、右机械泵 (4)、右罗兹泵 (3) 将真空室 (9) 抽到低真空 1Pa,再同时用左扩散泵 (21) 和右扩散泵 (2) 将真空室 (9) 抽到高真空 0.001Pa 以下;
- 3) 通过左水冷支撑杆 (14) 向水冷铜坩埚 (17) 中通入冷却水,通过右水冷支撑杆 (13) 向水冷铜托盘 (12) 中通入冷却水,将水冷铜坩埚和水冷铜托盘的温度维持在 50° 以下;
- 4) 给左电子枪 (24) 预热,设置高压为 25-35kW,高压预热 5-10 分钟后,关闭高压,设置左电子枪 (24) 束流为 70-200mA,束流预热 5-10 分钟后,关闭左电子枪 (24) 束流;
- 5) 给右电子枪 (5) 预热,设置高压为 25-35kW,高压预热 5-10 分钟后,关闭高压,设置右电子枪 (5) 束流为 70-200mA,束流预热 5-10 分钟后,关闭右电子枪 (5) 束流;
- 6)、同时打开左电子枪 (24) 的高压和束流,稳定后用左电子枪 (24) 轰击水冷铜坩埚 (17) 的多晶硅料 (22),增大左电子枪 (24) 束流到 500-1000mA,持续轰击,使多晶硅料 (22) 熔化为低磷多晶硅 (10);
- 7)、通过通料口 (23) 向水冷铜坩埚 (17) 中不断投入多晶硅料 (22),使低磷多晶硅 (10) 溢出,流入石墨坩埚 (11) 中;
- 8)、同时打开右电子枪 (5) 的高压和束流,稳定后用右电子枪 (5) 轰击石墨坩埚 (11) 中心区域的低磷多晶硅 (10),增大右电子枪 (5) 束流到 500-1000mA,持续轰击;
- 9)、旋转沉积板 (6) 的支撑杆 (1),使沉积板 (6) 以每分钟 2-30 转的速度旋转,收集蒸发到板上的低硼多晶硅 (7);
- 10)、通过填料口 (23) 向水冷铜坩埚 (17) 中不断补充多晶硅料 (22),保证反应的持续进行;
- 11)、待收集结束后,先后关闭左电子枪 (24) 和右电子枪 (5),继续抽真空 10-20 分钟;
- 12)、依次关闭左扩散泵 (21)、右扩散泵 (2),继续抽真空 5-10 分钟,再进一步关闭左罗兹泵 (20) 和右罗兹泵 (3)、左机械泵 (19) 和右机械泵 (4),打开放气阀 (15),打开真空盖 (18),从沉积板 (6) 上取出硅材料。

2. 根据权利要求 1 所述的一种连续熔炼去除多晶硅中磷和硼的方法采用的装置,其特征在于,装置中由真空盖 (18)、真空圆桶 (8) 构成装置的外壳,真空圆桶 (8) 的内腔即为真空室 (9),真空室 (9) 由左右两个腔组成,中间由隔离板 (16) 分割,隔离板 (16) 下部开设有方形连通口 (25);左水冷支撑杆 (14) 装在真空圆桶 (8) 的左侧内的底部,水冷铜坩埚 (17) 安装在左水冷支撑杆 (14) 上,并且水冷铜坩埚 (17) 右侧穿过连通口 (25),安装在右腔内的石墨坩埚 (11) 的上方;左电子枪 (24) 装在真空圆桶 (8) 的左侧上方正对水冷铜坩埚 (17);右水冷支撑杆 (13) 安装在真空圆桶 (8) 的右侧内的底部,水冷铜托盘 (12) 安装在右水冷支撑杆 (13) 上,石墨坩埚 (11) 安放在水冷铜托盘 (12) 上,右电子枪 (5) 安装在真空圆桶 (8) 的右侧上方;沉积板 (6) 与支撑杆 (1) 相连后安装在真空圆桶 (8) 的右上方的

内部,正对石墨坩埚(11);填料口(23),左机械泵(19)、左罗兹泵(20)和左扩散泵(21),放气阀(15)分别安装在真空圆桶(8)的左侧面,右机械泵(4)、右罗兹泵(3)和右扩散泵(2)分别安装在真空圆桶(8)的右上部。

3. 根据权利要求2所述的一种连续熔炼去除多晶硅中磷和硼的方法采用的装置,其特征在于,沉积板(6)的材质为硅材料、陶瓷或其它与硅润湿性低的材料。

## 连续熔炼去除多晶硅中磷和硼的方法及装置

### 技术领域

[0001] 本发明属于用物理冶金技术提纯多晶硅的技术领域,特别涉及一种利用电子束熔炼技术将多晶硅中的杂质磷和硼去除的方法。

### 背景技术

[0002] 高纯多晶硅是制备太阳能电池的主要原料。国外制备高纯多晶硅主要使用西门子法,具体为硅烷分解法和氯硅烷气相氢还原法,西门子法是目前多晶硅制备的主流技术。其有用沉积比为  $1 \times 10^3$ ,是硅烷的 100 倍。西门子法沉积速度可达  $8 \sim 10 \mu\text{m}/\text{min}$ 。一次通过的转换效率为  $5\% \sim 20\%$ ,沉积温度为  $1100^\circ\text{C}$ ,仅次于  $\text{SiCl}_4$  ( $1200^\circ\text{C}$ ),耗电量为  $120\text{kWh}/\text{kg}$  左右,电耗也较高。国内  $\text{SiHCl}_3$  法的电耗经过多年的努力已由  $500\text{kWh}/\text{kg}$  降至  $200\text{kWh}/\text{kg}$ ,硅棒直径达到  $100\text{mm}$  左右。西门子法的不足之处在于其在流程的核心环节上采取了落后的热化学气相沉积,工艺流程的环节过多,一次转化率低,导致流程时间太长,增加了材料、能耗成本。鉴于此,在众多制备的新工艺中冶金法是根据杂质元素在硅中的分凝系数不同进行定向凝固的方式,具有能耗低、环境污染小的特点。单纯的定向凝固方法无法去除分凝系数较大的杂质磷,而在多晶硅的众多杂质中,硼是有害杂质,直接影响了硅材料的电阻率和少数载流子寿命,进而影响了太阳能电池的光电转换效率。可用做制备太阳能电池的多晶硅磷含量要求降低到  $0.00003\%$  以下,已知日本专利号为 11-20195 的发明专利,利用电子束达到去除多晶硅中磷的目的,但该专利无法应用电子束去除硼,已知的发明专利和科技论文中上尚没有应用电子束在一台设备中同时去除磷和硼的。

### 发明内容

[0003] 本发明要解决的技术难题是利用电子束熔炼技术,将多晶硅中的杂质元素磷去除到  $0.00001\%$  的程度,杂质元素硼去除到  $0.00003\%$  的程度,进而达到太阳能电池用硅材料的使用要求。

[0004] 本发明采用的技术方案是一种连续熔炼去除多晶硅中磷和硼的方法,使用两把电子枪发射电子束分别对多晶硅进行熔炼,同时采用双重工艺去除多晶硅中的磷和硼,首先去除多晶硅中杂质磷,将低磷的多晶硅进一步熔炼蒸发除硼,收集蒸发到沉积板上的低磷低硼的多晶硅的方法,其步骤如下:

[0005] 1)、将多晶硅料 22 放入水冷铜坩埚 17 中,多晶硅料 22 的装入量为水冷铜坩埚 17 的三分之一位置,关闭真空盖 18;

[0006] 2)、进行抽真空,同时用左机械泵 19、左罗兹泵 20、右机械泵 4、右罗兹泵 3 将真空室 9 抽到低真空  $1\text{Pa}$ ,再同时用左扩散泵 21 和右扩散泵 2 将真空室 9 抽到高真空  $0.001\text{Pa}$  以下;

[0007] 3) 通过左水冷支撑杆 14 向水冷铜坩埚 17 中通入冷却水,通过右水冷支撑杆 13 向水冷铜托盘 12 中通入冷却水,将水冷铜坩埚和水冷铜托盘的温度维持在  $50^\circ$  以下;

[0008] 4) 给左电子枪 24 预热,设置高压为  $25\text{--}35\text{kV}$ ,高压预热  $5\text{--}10$  分钟后,关闭高压,设

置左电子枪 24 束流为 70-200mA,束流预热 5-10 分钟后,关闭左电子枪 24 束流;

[0009] 5) 给右电子枪 5 预热,设置高压为 25-35kW,高压预热 5-10 分钟后,关闭高压,设置右电子枪 5 束流为 70-200mA,束流预热 5-10 分钟后,关闭右电子枪 5 束流;

[0010] 6)、同时打开左电子枪 24 的高压和束流,稳定后用左电子枪 24 轰击水冷铜坩埚 17 的多晶硅料 22,增大左电子枪 24 束流到 500-1000mA,持续轰击,使多晶硅料 22 熔化为低磷多晶硅 10;

[0011] 7)、通过通料口 23 向水冷铜坩埚 17 中不断投入多晶硅料 22,使低磷多晶硅 10 溢出,流入石墨坩埚 11 中;

[0012] 8)、同时打开右电子枪 5 的高压和束流,稳定后用右电子枪 5 轰击石墨坩埚 11 中心区域的低磷多晶硅 10,增大右电子枪 5 束流到 500-1000mA,持续轰击;

[0013] 9)、旋转沉积板 6 的支撑杆 1,使沉积板 6 以每分钟 2-30 转的速度旋转,收集蒸发到板上的低硼多晶硅 7;

[0014] 10)、通过填料口 23 向水冷铜坩埚 17 中不断补充多晶硅料 22,保证反应的持续进行;

[0015] 11)、待收集结束后,先后关闭左电子枪 24 和右电子枪 5,继续抽真空 10-20 分钟;

[0016] 12)、依次关闭左扩散泵 21、右扩散泵 2,继续抽真空 5-10 分钟,再进一步关闭左罗兹泵 20 和右罗兹泵 3、左机械泵 19 和右机械泵 4,打开放气阀 15,打开真空盖 18,从沉积板 6 上取出硅材料;

[0017] 该装置中由真空盖 18、真空圆桶 8 构成装置的外壳,真空圆桶 8 的内腔即为真空室 9,真空室 9 由左右两个腔组成,中间由隔离板 16 分割,隔离板 16 下部开设有方形连通口 25;左水冷支撑杆 14 装在真空圆桶 8 的左侧内的底部,水冷铜坩埚 17 安装在左水冷支撑杆 14 上,并且水冷铜坩埚 17 右侧穿过连通口 25,安装在右腔内的石墨坩埚 11 的上方;左电子枪 24 装在真空圆桶 8 的左侧上方正对水冷铜坩埚 17;右水冷支撑杆 13 安装在真空圆桶 8 的右侧内的底部,水冷铜托盘 12 安装在右水冷支撑杆 13 上,石墨坩埚 11 安放在水冷铜托盘 12 上,右电子枪 5 安装在真空圆桶 8 的右侧上方;沉积板 6 与支撑杆 1 相连后安装在真空圆桶 8 的右上方的内部,正对石墨坩埚 11;填料口 23,左机械泵 19、左罗兹泵 20 和左扩散泵 21,放气阀 15 分别安装在真空圆桶 8 的左侧面,右机械泵 4、右罗兹泵 3 和右扩散泵 2 分别安装在真空圆桶 8 的右上部。

[0018] 该装置的沉积板 (6) 的材质为硅材料、陶瓷或其他与硅润湿性低的材料。

[0019] 本发明的显著效果是可以将分凝系数较大的硼用电子束熔炼去除,并同时去除杂质元素磷,解决了当前使用冶金法无法有效去除硼的技术瓶颈,及无法完成磷、硼同时去除的问题,有效提高了多晶硅的纯度,达到了太阳能级硅的使用要求,其提纯效果好,技术稳定,效率高。

## 附图说明

[0020] 附图 1 为一种区域蒸发去除多晶硅中硼的装置,附图 2 为附图 1 中 A 方向的视图,图中,1. 支撑杆,2. 右扩散泵,3. 右罗兹泵,4. 右机械泵,5. 右电子枪,6. 沉积板,7. 低硼多晶硅,8 真空圆桶,9. 真空室,10. 低磷多晶硅,11. 石墨坩埚,12. 水冷铜托盘,13. 右水冷支撑杆,14. 左水冷支撑杆,15. 放气阀,16. 隔离板,17. 水冷铜坩埚,18. 真空盖,19. 左机械

泵, 20. 左罗兹泵, 21. 左扩散泵, 22. 多晶硅料, 23. 通料口, 24. 左电子枪, 25. 方形连通口

### 具体实施方式

[0021] 下面结合技术方案及附图详细说明本方案的具体实施。

[0022] 根据 Langmuir 方程  $\omega_B = 4.37 \times 10^{-3} \times P_B \sqrt{M_B / T} \gamma_{B(l)inSi}^{\circ} C$ , 其中  $\omega_B$  为蒸发  $\gamma_{B(l)inSi}^{\circ}$  速率,  $P_B$  为硼的饱和蒸气压,  $M_B$  为硼原子的原子量,  $T$  为熔池温度, 为硼在硅中的活度系数。由于硼的饱和蒸汽压很低, 在高温下熔炼硅, 硅蒸气中含有的硼只有硅基体的百分之一以下, 收集蒸发的硅蒸气, 达到去除硼的目的。

[0023] 将含硼为 0.0005%, 含磷 0.0007% 的多晶硅料 22 放入水冷铜坩埚 17 中, 多晶硅料 22 的装入量为水冷铜坩埚 17 的三分之一位置, 关闭真空盖 25; 抽真空过程, 同时用左机械泵 19、左罗兹泵 20、右机械泵 4、右罗兹泵 3 将真空室 9 抽到低真空 1Pa, 再同时用左扩散泵 21 和右扩散泵 2 将真空抽到高真空 0.001Pa 以下; 通过左水冷支撑杆 14 向水冷铜坩埚 17 中通入冷却水, 通过右水冷支撑杆 13 向水冷铜托盘 12 中通入冷却水, 将水冷铜坩埚和水冷铜托盘的温度维持在 50 度以下; 给左电子枪 24 预热, 设置高压为 35kW, 高压预热 5, 关闭高压, 设置左电子枪 24 束流为 200mA, 束流预热 5 分钟, 关闭左电子枪 24 束流; 给右电子枪 5 预热, 设置高压为 35kW, 高压预热 5 分钟, 关闭高压, 设置右电子枪 5 束流为 200mA, 束流预热 5 分钟, 关闭右电子枪 5 束流; 同时打开左电子枪 24 的高压和束流, 稳定后用左电子枪 24 轰击水冷铜坩埚 17 的多晶硅料 22, 增大左电子枪 24 束流到 1000mA, 持续轰击, 使多晶硅料 22 熔化为低磷多晶硅 10; 通过通料口 23 向水冷铜坩埚 17 中不断投入多晶硅料 22, 使低磷多晶硅 10 溢出, 流入石墨坩埚 11 中; 同时打开右电子枪 5 的高压和束流, 稳定后用右电子枪 5 轰击石墨坩埚 11 中心区域的低磷多晶硅 10, 增大右电子枪 5 束流到 1000mA, 持续轰击; 旋转沉积板 6 的支撑杆 1, 使沉积板 6 以每分钟 5 转的速度旋转, 收集蒸发到板上的低硼多晶硅 7; 通过填料口 23 向水冷铜坩埚 17 中不断补充多晶硅料 22, 保证反应的持续进行; 待收集结束后, 先后关闭左电子枪 24 和右电子枪 5, 继续抽真空 10 分钟; 依次关闭左扩散泵 21、右扩散泵 2, 继续抽真空 5-10 分钟, 在进一步关闭左罗兹泵 20 和右罗兹泵 3、左机械泵 19 和右机械泵 4, 打开放气阀 15, 打开真空盖 18, 从沉积板 6 上取出硅材料; 经 ELAN DRC-II 型电感耦合等离子质谱仪设备 (ICP-MS) 检测, 硼的含量降低到 0.00002% 以下, 磷的含量降低到 0.00001% 以下, 达到了太阳能级硅材料的使用要求。

[0024] 本发明可完成同时去除多晶硅中杂质磷和硼, 去除效果良好, 去除效率高, 解决了困扰冶金法的除硼难题, 集成了多晶硅中磷和硼去除的双重工艺, 为冶金法大规模制备太阳能级多晶硅材料打下基础。

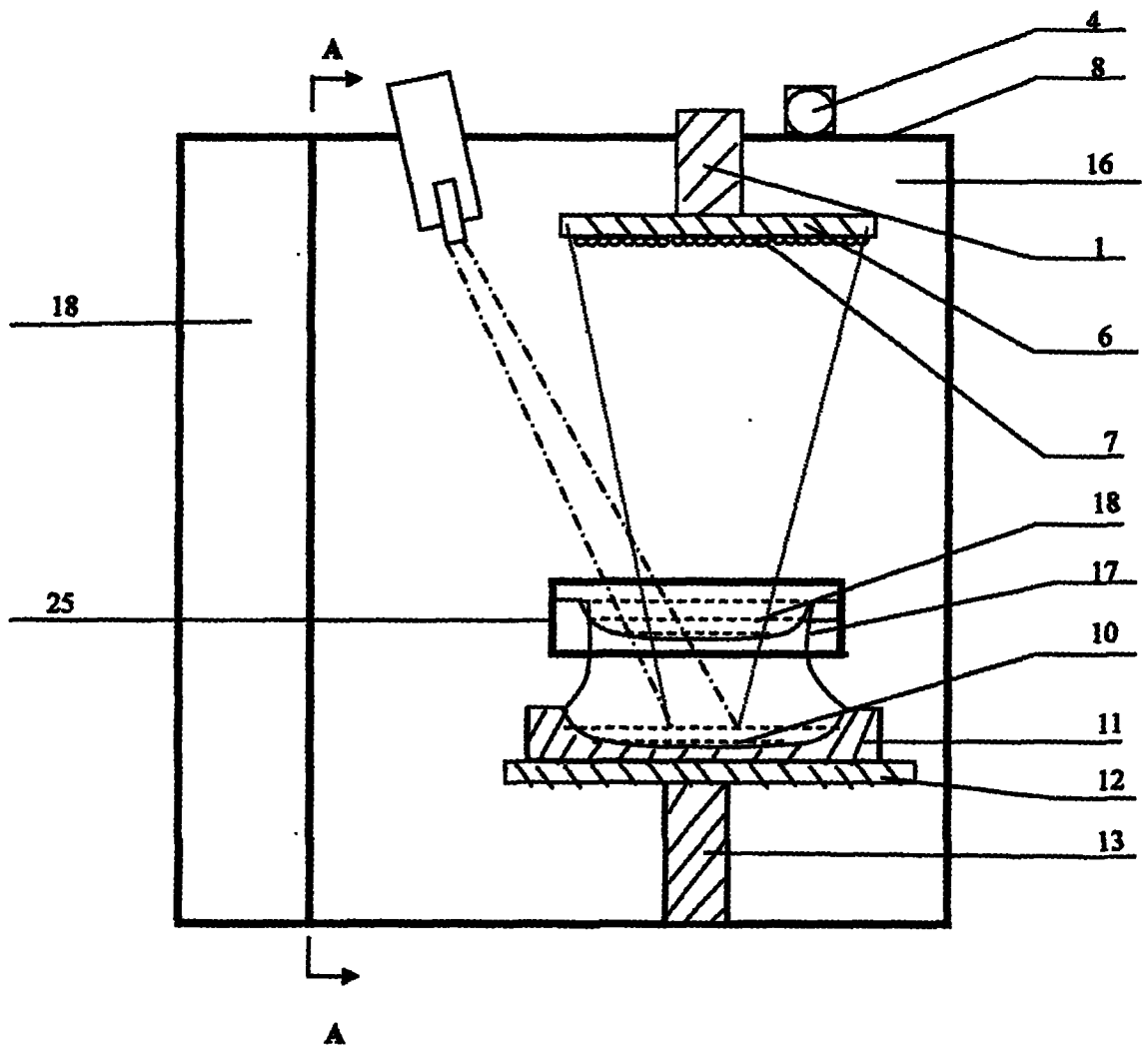
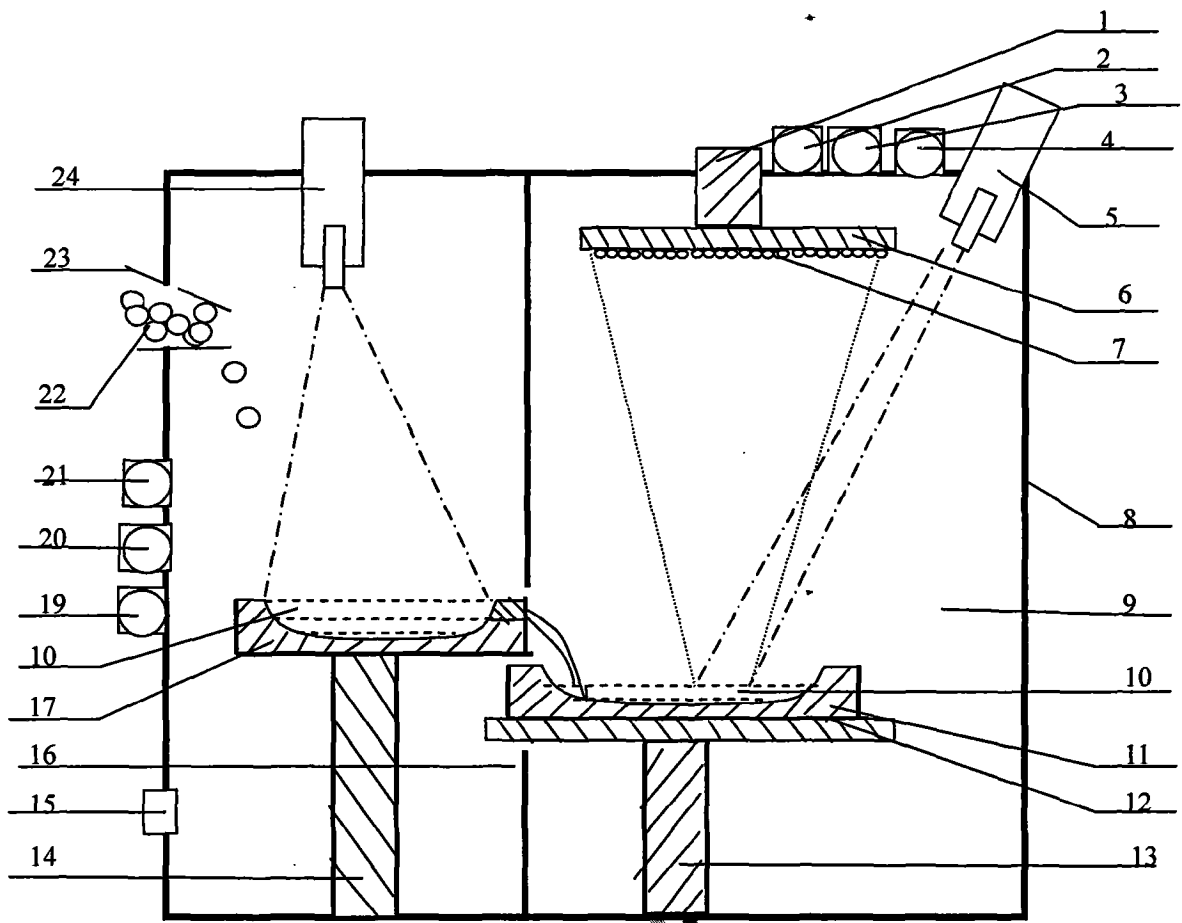


图 1



A-A

图 2