



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109056062 A

(43)申请公布日 2018.12.21

(21)申请号 201810876213.9

(22)申请日 2018.08.03

(71)申请人 湖南红太阳光电科技有限公司

地址 410205 湖南省长沙市高新开发区桐梓坡西路586号

(72)发明人 明亮 邱昊 黄美玲 段金刚
刘福刚

(74)专利代理机构 湖南兆弘专利事务所(普通合伙) 43008

代理人 周长清 何文红

(51)Int.Cl.

C30B 29/06(2006.01)

C30B 11/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种铸造单晶硅的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种铸造单晶硅的制备方法,该制备方法包括以下步骤:在石英坩埚底部中心放置一块单晶硅籽晶,装入硅原料和母合金;对石英坩埚进行加热,使硅原料和母合金完全熔化,单晶硅籽晶部分熔化,进入长晶阶段;控制硅熔体的横向温度梯度和纵向温度梯度,使晶体从单晶硅籽晶和硅熔体的接触面向四周及向上生长,得到铸造单晶硅锭。本发明制备方法具有工艺简单、易操作、成本低廉、单晶硅籽晶用量小、单晶率高、位错率低等优点,适合于大规模制备,利用工业化生产,有着很好的应用价值和应用前景。

1. 一种铸造单晶硅的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 在石英坩埚底部中心放置一块单晶硅籽晶,装入硅原料和母合金;
 - (2) 将步骤(1)中装有单晶硅籽晶、硅原料和母合金的石英坩埚进行加热,使硅原料和母合金完全熔化,单晶硅籽晶部分熔化,进入长晶阶段;
 - (3) 进入长晶阶段后控制硅熔体的横向温度梯度和纵向温度梯度,使晶体从单晶硅籽晶和硅熔体的接触面向四周及向上生长,得到铸造单晶硅锭。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述单晶硅籽晶的(001)晶向朝上。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述单晶硅籽晶的径向尺寸为100mm~1000mm;所述单晶硅籽晶的高度为10mm~200mm。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述单晶硅籽晶的形状为长方体、正方体或圆柱体。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述石英坩埚底部中心的导热系数低于底部四周的导热系数。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述单晶硅籽晶的未熔化部分的高度为1mm~190mm。
7. 根据权利要求1~5中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,所述长晶过程中,通过加大侧面加热器的功率,控制横向温度梯度,使晶体向四周定向生长,通过控制顶部加热器的功率,调节纵向温度梯度,使晶体向四上定向生长。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述横向温度梯度控制在 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ~ $5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 。
9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述纵向温度梯度调节在 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ~ $5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 。
10. 根据权利要求1~5中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,所述铸造单晶硅锭为整锭单晶硅锭或大单晶硅锭。

一种铸造单晶硅的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池用晶体硅制备领域,涉及一种铸造单晶硅的制备方法。

背景技术

[0002] 在太阳能光伏领域,普遍采用定向凝固的方法生产多晶硅铸锭,随着铸锭技术的发展和光伏市场需求的变化,采用定向凝固的方法生产铸造单晶硅已经成为新一代的技术。铸造单晶硅结合了多晶硅铸锭和直拉单晶硅的优点,具有低成本、高效率的优势。常规铸造单晶硅的制备方法是在坩埚底部铺设多块(100)晶面的单晶硅块籽晶,通过控制熔化过程使籽晶部分熔化,进而以未熔化的籽晶为基体,生长出铸造单晶硅锭。然而,常规铸造单晶硅的制备技术存在的主要问题有:(1)单晶硅籽晶是从直拉单晶圆棒经过加工得到,加工过程损耗较大,且易造成籽晶的损伤;(2)在坩埚底部铺设多块单晶硅籽晶,原料用量大,原料成本高,且铺设多块单晶硅籽晶时容易导致拼缝不严密、籽晶间侧边接触面的晶向存在偏差,从而造成铸造单晶硅具有较高的位错密度和孪晶界,导致晶体出现大量的位错和孪晶,相比直拉单晶硅的质量存在较大的差距;(3)在定向凝固生长过程中,坩埚侧壁形核、热场不均和异质成核,容易导致硅锭的单晶部分面积较小,从而造成单晶率低。上述问题的存在严重影响了铸造单晶硅的产品质量,严重限制其推广应用。

[0003] 中国专利文献(公开号为CN 104131332 A)公开了一种籽晶的铺设方法,用于铸造单晶硅片。通过在单晶硅籽晶之间留有缝隙,缝隙中填充一个异向籽晶的方法,使位错以及位错的增殖优先产生在异向籽晶中,从而减少单晶铸锭中产生位错的几率,但是该专利技术局限性大、操作难度大,不能有效解决问题。中国专利文献(公开号为CN 103526278 A)公开了一种铸造单晶硅的方法,采用局部凝固方法得到初始晶核,采用诱导生长和转向生长和熔化初始晶核的方法得到籽晶,通过逐步扩大凝固区域,使籽晶长大并覆盖坩埚底部,最后让籽晶生长转变为定向凝固,制备出位错密度较低的单晶硅锭,但是这种方法不能保证初始晶核的晶向一致。由此可见,现有工艺中还存在局限性大、操作难度大、不能保证初始晶核的晶向一致等问题,这些问题的存在也使得现有单晶硅锭的制备技术难以被广泛使用。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种工艺简单、易操作、成本低廉、单晶硅籽晶用量小、单晶率高、位错率低的铸造单晶硅的制备方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

一种铸造单晶硅的制备方法,包括以下步骤:

- (1) 在石英坩埚底部中心放置一块单晶硅籽晶,装入硅原料和母合金;
- (2) 将步骤(1)中装有单晶硅籽晶、硅原料和母合金的石英坩埚进行加热,使硅原料和母合金完全熔化,单晶硅籽晶部分熔化,进入长晶阶段;
- (3) 进入长晶阶段后控制硅熔体的横向温度梯度和纵向温度梯度,使晶体从单晶硅籽

晶和硅熔体的接触面向四周及向上生长,得到铸造单晶硅锭。

[0006] 上述的制备方法,进一步改进的,所述步骤(1)中,所述单晶硅籽晶的(001)晶向朝上。

[0007] 上述的制备方法,进一步改进的,所述步骤(1)中,所述单晶硅籽晶的径向尺寸为100mm~1000mm;所述单晶硅籽晶的高度为10mm~200mm。

[0008] 上述的制备方法,进一步改进的,所述步骤(1)中,所述单晶硅籽晶的形状为长方体、正方体或圆柱体。

[0009] 上述的制备方法,进一步改进的,所述步骤(1)中,所述石英坩埚底部中心的导热系数低于底部四周的导热系数。

[0010] 上述的制备方法,进一步改进的,所述步骤(2)中,所述单晶硅籽晶的未熔化部分的高度为1mm~190mm。

[0011] 上述的制备方法,进一步改进的,所述步骤(3)中,所述长晶过程中,通过加大侧面加热器的功率,控制横向温度梯度,使晶体向四周定向生长,通过控制顶部加热器的功率,调节纵向温度梯度,使晶体向四上定向生长。

[0012] 上述的制备方法,进一步改进的,所述横向温度梯度控制在 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{cm}\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 。

[0013] 上述的制备方法,进一步改进的,所述纵向温度梯度调节在 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{cm}\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 。

[0014] 上述的制备方法,进一步改进的,所述步骤(3)中,所述铸造单晶硅锭为整锭单晶硅锭或大单晶硅锭。

[0015] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

(1)本发明中提供了一种铸造单晶硅的制备方法,将单晶硅籽晶放置于坩埚底部中心,以此中心源籽晶为晶种向四周及向上生长得到铸造单晶硅。本发明中,仅需一块单晶硅籽晶作为晶种,能够避免出现拼缝不严密、籽晶间侧边接触面的晶向存在偏差等问题,从而有效降低位错率,使晶体的位错率低,同时通过减少单晶硅籽晶的使用量,大幅降低了生产成本。

[0016] (2)本发明中所用石英坩埚底部中心的导热系数低于底部四周的导热系数,好处在于:在籽晶熔化时,能够保持石英坩埚底部中心的温度较低,保证籽晶保护熔化,同时也可以加大坩埚径向的温度梯度,防止坩埚底部和侧壁形核生长,提高单晶硅锭的成品率。

[0017] (3)本发明中,在晶体生长阶段,通过控制硅熔体的横向温度梯度和纵向温度梯度,促使晶体从单晶硅籽晶和硅熔体的接触面向四周及向上生长,减少了坩埚底部和侧壁的形核生长,从而提高单晶硅锭的成品率。

[0018] 由此可见,本发明制备方法具有工艺简单、易操作、成本低廉、单晶硅籽晶用量小、单晶率高、位错率低等优点,适合于大规模制备,利用工业化生产,有着很好的应用价值和应用前景。

具体实施方式

[0019] 以下结合具体优选的实施例对本发明作进一步描述,但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0020] 以下本发明实施例中,若无特别说明,所采用的材料和仪器均为市售,所采用工艺为常规工艺,所采用设备为常规设备,且所得数据均是三次以上重复实验的平均值。

[0021] 实施例1

一种铸造单晶硅的制备方法,包括以下步骤:

(1) 选用G6型石英坩埚,该石英坩埚底部中心的导热系数低于底部四周的导热系数,对石英坩埚进行常规氮化硅涂层制作。

[0022] (2) 在石英坩埚底部中心放置一块单晶圆棒(圆柱体),其中单晶圆棒为单晶硅籽晶,由单晶硅棒加工制得,单晶圆棒的直径为216mm(8.5寸),高度为50mm。

[0023] (3) 往石英坩埚中装填硅原料和硼硅母合金,其中单晶圆棒、硅原料和硼硅母合金的总重量为850kg(包括单晶圆棒4.3kg,多晶硅原生料500kg,多晶铸锭边皮料100kg,头尾料200kg和直拉单晶锅底料45.7kg)。本实施例中铸造单晶硅的目标电阻率设为 $1.8\Omega\cdot\text{cm}$ 。

[0024] (4) 将步骤(3)中装有单晶硅籽晶、硅原料和硼硅母合金的石英坩埚送入多晶硅铸锭炉(DS块水冷铸锭炉)内,抽真空后进行加热化料,使硅原料和硼硅母合金完全熔化,同时在加热化料后期通入较大流量的冷却水使热交换台温度较低,即降低坩埚底部中心的温度,确保单晶硅籽晶部分熔化。多晶硅铸锭炉中安装有石英棒,用于辅助测试熔化阶段单晶硅籽晶的保留情况。当单晶硅籽晶的剩余高度为2mm时,进入长晶阶段。

[0025] (5) 进入长晶阶段后,以未熔化的单晶硅籽晶为形核点进行晶体生长。在长晶前期,加大侧面加热器的功率,控制横向温度梯度为 $5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$,纵向温度梯度为 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{cm}$,铸造单晶硅优先向四周生长,当长满整个坩埚底部后,进入长晶后期。在长晶后期,加大顶部加热器的功率,控制横向温度梯度为 $1^{\circ}\text{C}/\text{cm}$,纵向温度梯度为 $3^{\circ}\text{C}/\text{cm}$,铸造单晶硅向上生长,得到铸造单晶硅锭。该铸造单晶硅锭中单晶硅的面积占整个硅锭总面积的80%。

[0026] 将实施例1中制得的铸造单晶硅锭经过开方、检验、截断、平磨、倒角、切片等环节得到铸造单晶硅片。其中,全单晶硅片占硅片总数的75%,而现有工艺中全单晶硅片占硅片总数的45%。将这些铸造单晶硅片制作成电池片,测得其平均效率达到21.3%以上,能够取得较好的光电转化效率。

[0027] 实施例2

一种铸造单晶硅的制备方法,包括以下步骤:

(1) 选用G7型石英坩埚,该石英坩埚底部中心的导热系数低于底部四周的导热系数,对石英坩埚进行常规氮化硅涂层制作。

[0028] (2) 在石英坩埚底部中心放置一块单晶方棒(长方体),其中单晶方棒为单晶硅籽晶,由单晶硅棒加工制得,单晶方棒的尺寸(长 $\times$ 宽 $\times$ 高)为 $100\text{mm}\times 1000\text{mm}\times 100\text{mm}$ 。

[0029] (3) 往石英坩埚中装填硅原料和硼硅母合金,其中单晶方棒、硅原料和硼硅母合金的总重量为1200kg(包括单晶方棒23.3kg,多晶硅原生料700kg,多晶铸锭边皮料100kg,头尾料200kg和提纯锭176.7kg)。本实施例中铸造单晶硅的目标电阻率设为 $1.3\Omega\cdot\text{cm}$ 。

[0030] (4) 将步骤(3)中装有单晶硅籽晶、硅原料和硼硅母合金的石英坩埚送入多晶硅铸锭炉(用于多晶硅锭G7的双电源控制加热器铸锭炉,该铸锭炉有六面加热器、双温控系统和热交换台气冷系统)内,抽真空后进行加热化料,使硅原料和硼硅母合金完全熔化,同时在加热化料后期,打开隔热笼,减少底部加热器的功率,通入较大流量的气体使热交换台温度较低,即降低坩埚底部的温度,确保单晶硅籽晶部分熔化。多晶硅铸锭炉中安装有石英棒,用于辅助测试熔化阶段单晶硅籽晶的保留情况。当单晶硅籽晶的剩余高度为30mm时,进入长晶阶段。

[0031] (5)进入长晶阶段后,以未熔化的单晶硅籽晶为形核点生长铸造单晶硅,在长晶初始阶段,加大侧面加热器的功率,控制横向温度梯度为 $5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$,纵向温度梯度为 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{cm}$,使晶体优先向四周定向生长,横向长晶速率大于径向长晶速率;在长晶后期,加大顶部加热器的功率,控制纵向温度梯度为 $5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$,横向温度梯度为 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$,使晶体向四上定向生长,长晶结束后,得到铸造单晶硅锭。

[0032] 将实施例2中制得的铸造单晶硅锭经过开方、检验、截断、平磨、倒角、切片等环节得到铸造单晶硅片,其中,全单晶硅片占硅片总数的95%。将这些铸造单晶硅片制作成电池片,测得其平均效率达到21.5%以上,能够取得较好的光电转化效率。

[0033] 实施例3

一种铸造单晶硅的制备方法,包括以下步骤:

(1)选用G5型石英坩埚,该石英坩埚底部中心的导热系数低于底部四周的导热系数,对石英坩埚进行常规氮化硅涂层制作。

[0034] (2)在石英坩埚底部中心放置一块形状不规则的单晶棒,其中单晶棒为单晶硅籽晶,由单晶硅棒加工制得,单晶棒径向尺寸范围为 $10\text{mm}\sim 1000\text{mm}$,高度范围为 $10\text{mm}\sim 200\text{mm}$ 。

[0035] (3)往石英坩埚中装填硅原料和硼硅母合金,其中单晶棒、硅原料和硼硅母合金的总重量为600kg(包括单晶棒15kg,多晶硅原生料400kg,多晶铸锭边皮料175kg)。本实施例中铸造单晶硅的目标电阻率设为 $0.5\Omega\cdot\text{cm}$ 。

[0036] (4)将步骤(3)中装有单晶硅籽晶、硅原料和硼硅母合金的石英坩埚送入多晶硅铸锭炉(用于多晶硅锭G5的铸锭炉)内,抽真空后进行加热化料,使硅原料和硼硅母合金完全熔化,同时在加热化料后期,打开隔热笼,确保单晶硅籽晶部分熔化。多晶硅铸锭炉中安装有石英棒,用于辅助测试熔化阶段单晶硅籽晶的保留情况。当单晶硅籽晶剩余高度为10mm时,进入长晶阶段。

[0037] (5)进入长晶阶段后,以未熔化的单晶硅籽晶为形核点生长铸造单晶硅,在长晶阶段,控制横向温度梯度为 $3^{\circ}\text{C}/\text{cm}$,纵向温度梯度为 $3^{\circ}\text{C}/\text{cm}$,使晶体向四周生长速率和向上生长速率接近,长晶结束后,得到铸造单晶硅锭,即为整锭单晶硅锭。

[0038] 将实施例3中制得的铸造单晶硅锭经过开方、检验、截断、平磨、倒角、切片等环节得到铸造单晶硅片,其中,全单晶硅片面积占总数的100%。将这些铸造单晶硅片制成电池片,测得其平均效率达到21.7%以上,比铸造多晶硅电池效率高2%。

[0039] 本发明铸造单晶硅的制备方法具有工艺简单、易操作、成本低廉、单晶硅籽晶用量小、单晶率高、位错率低等优点,适合于大规模制备,利用工业化生产,有着很好的应用价值和应用前景。

[0040] 以上实施例仅是本发明的优选实施方式,本发明的保护范围并不局限于上述实施例。凡属于本发明思路下的技术方案均属于本发明的保护范围。应该指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下的改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。