



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103072995 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 01

(21) 申请号 201310044719. 0

(22) 申请日 2013. 02. 04

(71) 申请人 福建兴朝阳硅材料股份有限公司

地址 364211 福建省龙岩市上杭县南阳工业
区

(72) 发明人 陈晓萍 龚炳生 李伟生

(74) 专利代理机构 北京元中知识产权代理有限
责任公司 11223

代理人 王彩霞

(51) Int. Cl.

C01B 33/037(2006. 01)

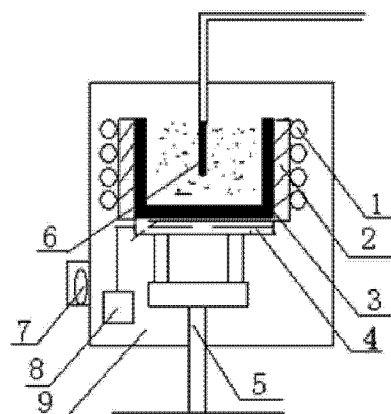
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种去除多晶硅中的磷的方法

(57) 摘要

一种低真空造渣除磷的方法,其步骤为:将金属硅与造渣剂均匀混合后放置于中频感应炉内石墨坩埚中,关闭真空密封盖,开启中频炉感应炉熔化硅和渣;待硅和渣完全熔化后,开启真空泵抽真空至 $1 \sim 10\text{Pa}$,通入氩气;待反应完成后,进行定向凝固,切除上层杂质富集区,得到目标产品。本发明采用了低真空结合造渣的特殊方法除磷,有效的降低了制造成本,适于产业化生产。



1. 一种去除多晶硅中的磷的方法,包括如下步骤:

(1) 金属硅与造渣剂以质量比为 100:1 ~ 100:10 在石墨坩埚中混合,其中,造渣剂为 NaCl-KCl-LiCl-AlCl₃,

(2) 加热步骤(1)的混合物,至金属硅完全熔化成硅液,保持硅液温度在 1550 ~ 1800℃;

(3) 对石墨坩埚内抽真空,至压强在 1 ~ 10Pa,同时,往硅液中通入氩气,速率为 10 ~ 15L/min;

(4) 静置 1 ~ 2h 后,保持硅液温度在 1450 ~ 1550℃,石墨坩埚以 0.10 ~ 0.15mm/min 的速率下降,离开加热区,进行定向凝固,冷却后取出硅锭,切除上层杂质富集区,得到提纯后多晶硅。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述造渣剂中 NaCl 占 20 ~ 30%, KCl 占 20 ~ 30%, LiCl 占 20 ~ 30%,余为 AlCl₃。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,金属硅与造渣剂的质量比 100:5 ~ 100:10。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述的步骤(2)的加热采用感应加热,使熔融硅液的温度保持在 1550 ~ 1800° C。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,感应加热的时候,采用中频熔融原料硅,中频炉功率控制在 100 ~ 200KW。

6. 一种用于权利要求 1 ~ 5 任一项所述的去除多晶硅中的磷的装置,包括:真空室(9)、升降主轴(5)、石墨坩埚(3)、感应线圈(1)、石墨管(6)、真空泵(7)、以及隔热板(2),其中,隔热板(2)围绕石墨坩埚(3)外周设置,感应线圈(1)缠绕在隔热板(2)外,升降主轴(5)设在石墨坩埚(3)的下面,控制石墨坩埚(3)下降速率,石墨管(6)插入到硅液中。

7. 根据权利要求 6 所述的装置,其特征在于,还包括报警托盘(4)以及报警器(8)。

8. 根据权利要求 7 所述的装置,其特征在于,报警托盘(4)设置在升降主轴(5)与石墨坩埚(3)之间,报警托盘(4)与石墨坩埚(3)的底部相接,报警托盘(4)与报警器(8)相连。

9. 根据权利要求 8 所述的装置,其特征在于,所述的报警托盘(4)的口径与石墨坩埚(3)底部的直径相同。

一种去除多晶硅中的磷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能级多晶硅提纯领域,尤其是涉及一种低真空造渣的去除多晶硅中磷的方法。

背景技术

[0002] 近年来,国内外都在大力发展可再生能源,而太阳能以其独特的优势而广泛发展。太阳能电池有薄膜电池及硅晶体电池,而薄膜电池由于转换效率较低制约其发展。硅晶体电池由于原料来源丰富、转换率高而成为太阳能电池的发展的首选。多晶硅太阳能电池成为全球关注的热点。多晶硅提纯主要有改良西门子法及物理法。采用改良西门子法制备高纯多晶硅的工艺较为复杂,投资成本高,且中间产品 SiHCl_3 (或 SiCl_4) 有剧毒,存在安全隐患。而冶金法主要是利用不同元素的物理性质差异来使之分离,主要包括吹气、造渣、等离子体、定向凝固、电子束熔炼等。工艺相对简单,成本低廉,且对环境的造成污染相对较小,已成为太阳能级多晶硅的主要发展方向。

[0003] 磷杂质会影响硅材料的电阻率和少子寿命,从而影响太阳能电池的转换效率及使用寿命。磷的分凝系数为 0.35,无法像金属杂质一样通过定向凝固有效的去除。磷的饱和蒸汽压较高,目前除磷的主要方式是利用高真空冶炼除磷。

[0004] 中国专利申请 CN101289188A 公开了去除多晶硅中杂质磷和金属杂质的方法及装置,先将真空室抽低真空至 1Pa,再抽高真空至 $1.2 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{Pa}$,并配合电子束熔炼,而达到去除杂质磷的目的。中国专利申请 CN101905886A 公开了一种电子束梯度熔炼提纯多晶硅的方法,将预先处理的金属硅放置高真空室中,真空度为 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-2} \text{Pa}$,逐步降低电子束的束流熔炼挥发除磷。以上专利申请均采用了真空配合电子束熔炼,能耗大、成本高。中国专利申请 CN201210024702.4 公开了一种掺杂氯化物的渣系去除工业硅中硼磷杂质的方法,具体步骤:配好造渣剂;将工业硅加入石墨坩埚中;启动中频感应电源加热,均匀增加功率,使物料熔化,保持温度在 1600-1800℃,同时搅拌使硅液和造渣剂混合反应,造渣充分后,降低中频频率,将渣系倒入应接水箱中,水冷后硅与渣分离,所述的渣系为 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2\text{-RCl}$, RCl 为 CaCl_2 , MgCl_2 , AlCl_3 ,这种方法中的渣系对磷的去除效果还有待于提高。

[0005] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种去除多晶硅中的磷的方法,该方法去除磷效果明显,同时也降低硼的含量,且在低真空度下进行,能耗低,即生产成本降低。所得的多晶硅中磷的含量在 0.2ppm 以下。

[0007] 本发明的另一个目的是提供一种去除多晶硅中的磷的装置,该装置结构简单,且容易操作。

[0008] 为实现本发明的第一个发明目的,一种去除多晶硅中的磷的方法,包括如下步

骤：

[0009] (1) 金属硅与造渣剂以质量比为 100:1 ~ 100:10 在石墨坩埚中混合, 其中, 造渣剂为 NaCl-KCl-LiCl-AlCl₃;

[0010] (2) 加热步骤(1) 的混合物, 至金属硅完全熔化成硅液, 保持硅液温度在 1550 ~ 1800℃;

[0011] (3) 对石墨坩埚内抽真空, 至压强在 1 ~ 10Pa, 同时, 往硅液中通入氩气, 速率为 10 ~ 15L/min;

[0012] (4) 静置 1 ~ 2h 后, 保持硅液温度在 1450 ~ 1550℃, 石墨坩埚以 0.10 ~ 0.15mm/min 的速率下降, 离开加热区, 进行定向凝固, 冷却后取出硅锭, 切除上层杂质富集区, 得到提纯后多晶硅。

[0013] 所述的金属硅中杂质的含量 B 为 2.3ppm, P 为 10.2ppm, Fe 为 752ppm, Al 为 362ppm, Ca 为 27ppm。

[0014] 所述造渣剂中 NaCl 质量百分比占 20 ~ 30%, KCl 的质量百分比占 20 ~ 30%, LiCl 的质量百分比占 20 ~ 30%, 余为 AlCl₃。

[0015] 优选的, 金属硅与造渣剂的质量比 100:5 ~ 100:10。

[0016] 所述的步骤(2) 的加热采用感应加热, 使熔融硅液的温度保持在 1550 ~ 1800℃。感应加热的时候, 采用中频熔融原料硅, 中频炉功率控制在 100 ~ 200KW。

[0017] 本发明采用低真空造渣方法去除硅中的磷杂质, 通过在中频炉采用低熔点的氯化物进行造渣, 有效的降低了硅液的熔点, 降低了硅液的粘度。在中频炉感应磁场的搅拌下, 硅中的杂质磷和含磷化合物会充分裸露在硅液表面, 有利于真空挥发, 同时该渣系造渣剂所电离出的游离金属与磷单质结合能力强, 反应生成的磷化物密度低易于浮在硅液表面, 在真空条件下会大量挥发而去除。此外, 该渣系也能够与硅液中的硼杂质硼氧化成氯化硼, 氯化硼以浮渣和真空挥发的方式而去除。造渣引入的金属污染由于沸点低、密度小而在真空下大部分挥发, 通过后续的定向凝固进一步去除。

[0018] 一种用于上述去除多晶硅中的磷的装置, 包括: 真空室、升降主轴、石墨坩埚、感应线圈、石墨管、真空泵、以及隔热板, 其中, 隔热板围绕石墨坩埚外周设置, 感应线圈缠绕在隔热板外, 升降主轴设在石墨坩埚的下面, 控制石墨坩埚下降速率, 石墨管插入到硅液中。

[0019] 为了提高该装置的安全行, 所述的装置还包括报警托盘以及报警器。

[0020] 其中, 报警托盘设置在升降主轴与石墨坩埚之间, 报警托盘与石墨坩埚相接, 报警托盘与报警器相连。

[0021] 所述的报警托盘的口径与石墨坩埚底部的直径相同。

[0022] 报警器可以设置在任何便于工作人员观察到的地方。

[0023] 报警托盘和报警器的设置主要是为了避免由于硅液泄露, 发生事故, 如果硅液泄露, 报警托盘将会将信息反馈至报警器, 这是工作人员会及时采取措施防止更严重的事故发生, 即该装置的安全性提高了。同时, 及时制止硅液的泄露, 也能避免更多的硅液泄露出来, 受到不同程度的污染, 节约了成本。

[0024] 与现有技术相比, 本发明突出的优势在于:

[0025] 本发明的提供的去除多晶硅中的磷的方法, 采用氯化物造渣系, 在低真空的条件下除磷杂质, 得到提纯后磷和金属杂质含量分别小于 0.2ppm 和 0.1ppm 的多晶硅, 且其他杂

质硼相应的降低 50 ~ 80%。低真空成本远低于高真空,且无电子束等高能耗设备,适合产业化推广。

附图说明

[0026] 图 1 为本发明去除多晶硅中的磷的装置结构示意图

[0027] (1) 感应线圈,(2) 隔热板,(3) 石墨坩埚;(4) 报警托盘(内设报警系统),(5) 升降主轴,(6) 石墨管,(7) 真空泵,(8) 报警器,(9) 真空室。

具体实施方式

[0028] 为了更好的理解本发明的技术方案,下面结合具体实施例进一步详细的表述,但是并不限制本发明的保护范围。

[0029] 如图 1 所示,一种用于上述去除多晶硅中的磷的装置,包括:真空室 9、升降主轴 5、石墨坩埚 3、感应线圈 1、石墨管 6、真空泵 7、以及隔热板 2,其中,隔热板 2 围绕石墨坩埚 3 外周设置,感应线圈 1 缠绕在隔热板 2 上,升降主轴 5 设在石墨坩埚 3 的下面,控制石墨坩埚 3 下降速率,石墨管 6 插入到硅液中。

[0030] 为了提高该装置的安全行,所述的装置还包括报警托盘 4 以及报警器 8。

[0031] 其中,报警托盘 4 设置在升降主轴 5 与石墨坩埚 3 之间,报警托盘 4 与石墨坩埚 3 的底部相接,报警托盘 4 与报警器 8 相连。

[0032] 所述的报警托盘 4 的口径与石墨坩埚 3 底部的直径相同。

[0033] 实施例 1

[0034] 将 100kg 原料硅与 1kg 造渣剂在石墨坩埚中混合,其中造渣剂 NaCl 为 20%, KCl 为 27%, LiCl 为 30%, 余为 $AlCl_3$,通过感应线圈在频率为 100KW 的条件下加热使混合物完全熔融,保持硅液温度在 1550℃,开启真空泵抽真空至 10Pa,同时往硅液中通入氩气,速率为 10L/min,静置 1h 后,保持硅液温度在 1450℃,升降主轴以 0.15mm/min 的速率缓慢下降进行定向凝固,冷却后取出,切除硅锭上层杂质富集区即得到低磷多晶硅,检测结果记为 A1。

[0035] 实施例 2

[0036] 将 100kg 原料硅与 5kg 造渣剂在石墨坩埚中混合,其中造渣剂 NaCl 为 28%, KCl 为 30%, LiCl 为 20%, 余为 $AlCl_3$,通过感应线圈在频率为 150KW 的条件下加热使混合物完全熔融,保持硅液温度在 1650℃,开启真空泵抽真空至 5Pa,同时往硅液中通入氩气,速率为 12L/min,静置 1.5h 后,保持硅液温度在 1500℃,升降主轴以 0.13mm/min 的速率缓慢下降进行定向凝固,冷却后取出,切除硅锭上层杂质富集区即得到低磷多晶硅,检测结果记为 A2。

[0037] 实施例 3

[0038] 将 100kg 原料硅与 10kg 造渣剂在石墨坩埚中混合,其中造渣剂 NaCl 为 30%, KCl 为 20%, LiCl 为 25%, 余为 $AlCl_3$,通过感应线圈在频率为 200KW 的条件下加热使混合物完全熔融,保持硅液温度在 1800℃,开启真空泵抽真空至 1Pa,同时往硅液中通入氩气,速率为 15L/min,静置 2h 后,保持硅液温度在 1550℃,升降主轴以 0.10mm/min 的速率缓慢下降进行定向凝固,冷却后取出,切除硅锭上层杂质富集区即得到低磷多晶硅,检测结果记为 A3。

[0039] 将上述实施例中所取得的结果,通过 ICP-MS 测量硅中硼杂质的含量,测量结果如表 1。

[0040] 表 1

[0041]

	P/ppm	B/ppm	Fe/ppm	Al/ppm	Ca/ppm
原料	10.2	2.3	752	362	27
实施例 A1	0.19	0.92	<0.05	<0.05	<0.05
实施例 A2	0.15	0.83	<0.05	<0.05	<0.05
实施例 A3	0.12	0.77	<0.05	<0.05	<0.05

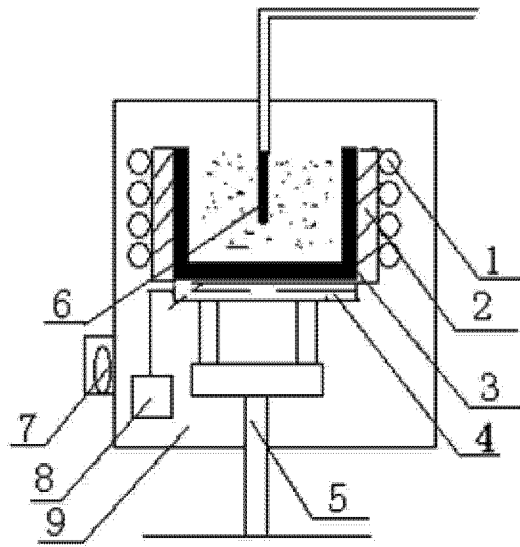


图 1