



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102776556 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201210096255. 3

(22) 申请日 2012. 04. 01

(73) 专利权人 江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司

地址 338000 江西省新余市高新经济开发区  
赛维工业园专利办公室

(72) 发明人 雷琦 万跃鹏 胡动力 张涛  
钟德京 何亮 张学日 董一迪

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司  
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int. Cl.

C30B 11/00(2006. 01)

C30B 28/06(2006. 01)

C30B 29/06(2006. 01)

(56) 对比文件

TW 201139763 A1, 2011. 11. 16, 说明书  
0019, 0050, 0058, 0062-0065, 0074 段.

CN 102268729 A, 2011. 12. 07, 说明书  
0001-0002, 0008 段.

CN 101479410 A, 2009. 07. 08, 权利要求  
1-2, 4, 7.

审查员 王晓燕

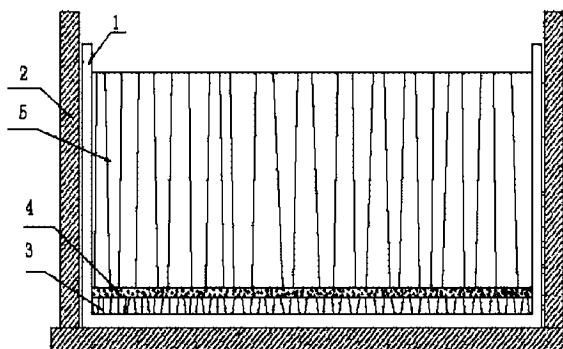
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种多晶硅锭及其制备方法和多晶硅片

(57) 摘要

本发明公开了一种多晶硅锭的制备方法,包括:在坩埚内填装硅料后,加热使所述硅料熔化形成硅熔体,调整热场,使硅熔体在所述坩埚上进行形核结晶,该形核结晶过程为第一结晶阶段;待长出目标高度晶体后,调整热场使第一结晶阶段停止,在第一结晶阶段长出的晶体未完全熔化前,调整热场形成过冷状态,使得所述未结晶的硅熔体在所述第一结晶阶段形成的晶体层面上再形核结晶,所述再形核结晶过程为后续结晶阶段;待全部硅熔体结晶完后,经退火冷却得到多晶硅锭。采用本发明方法制备的多晶硅锭位错少,该制备方法尤其适用于大尺寸高硅锭的铸造。本发明还同时公开了一种通过该制备方法获得的多晶硅锭,以及以所述多晶硅锭为原料制得的多晶硅片。



1. 一种多晶硅锭的制备方法,其特征在于,包括:

在坩埚内填装硅料后,加热使所述硅料熔化形成硅熔体,调整热场,使硅熔体在所述坩埚上进行形核结晶,该形核结晶过程为第一结晶阶段;

待长出目标高度晶体后,调整热场使第一结晶阶段停止,在第一结晶阶段长出的晶体未完全熔化前,调整热场形成过冷状态,使得所述未结晶的硅熔体在所述第一结晶阶段形成的晶体层面上再形核结晶,所述再形核结晶过程为后续结晶阶段;所述后续结晶阶段包括多次重复的再形核结晶过程,所述再形核结晶过程为在所述过冷状态下,在所述后续结晶阶段的前一次再形核结晶过程形成的晶体上形核结晶,所述在后续结晶阶段的前一次再形核结晶过程形成的晶体上形核结晶时,先形成一层微晶层;

待全部硅熔体结晶完后,经退火冷却得到多晶硅锭。

2. 如权利要求 1 所述的多晶硅锭的制备方法,其特征在于,所述调整热场使第一结晶阶段停止的操作为,调节温度,控制热场温度为  $1460 \sim 1480^{\circ}\text{C}$ 。

3. 如权利要求 1 所述的多晶硅锭的制备方法,其特征在于,所述调整热场形成过冷状态的操作为,调节温度,控制热场的温度为  $1360 \sim 1380^{\circ}\text{C}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的多晶硅锭的制备方法,其特征在于,所述再形核结晶过程在所述后续结晶阶段的前一次再形核结晶过程形成的晶体质量开始降低的高度或位置处开始进行。

5. 如权利要求 1 所述的多晶硅锭的制备方法,其特征在于,所述坩埚为内壁涂有氮化硅涂层的坩埚。

## 一种多晶硅锭及其制备方法和多晶硅片

### 技术领域

[0001] 本发明涉及半导体制造领域,尤其涉及一种多晶硅锭及其制备方法和多晶硅片。

### 背景技术

[0002] 近年来,太阳能作为一种新兴的可再生绿色能源已经成为了人们开发和研究的热点。伴随着太阳能电池业的快速发展,成本低且适于规模化生产的多晶硅成为行业内最主要的光伏材料之一,并逐步取代传统的直拉单晶硅在太阳能电池材料市场中的主导地位。

[0003] 目前,DSS(Directional Solidification System,定向凝固系统)法被广泛用于多晶硅铸造,工艺流程大致包括加热、熔化、结晶、退火、冷却等步骤,从石英坩埚生长的多晶硅锭的晶粒大多从底部到头部呈柱状,硅锭底部主要以枝晶方式成核且形成的枝晶晶粒取向存在随机性,存在较多数量的有害晶向的晶粒,位错等缺陷及缺陷在生长过程中的增殖较快,正常的铸锭工艺制造的多晶硅锭底部的位错密度可以从  $(1.5 \sim 8.2) \times 10^4/\text{cm}^2$  增加至头部的  $(1.8 \sim 78) \times 10^5/\text{cm}^2$ ,位错密度大大增加,从而显著降低了多晶硅的晶体质量,进而导致硅片的电池转换效率显著降低。

[0004] 随着大尺寸多晶硅锭的发展,硅锭高度不断的增加,导致位错等缺陷从硅锭底部向硅锭头部增殖的距离变长,位错等缺陷密度会大大增加,降低了硅锭头部硅片的电池效率,因此,一种能获得高质量的大尺寸多晶硅锭的铸锭方法变得很重要。

### 发明内容

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明旨在提供一种多晶硅锭的制备方法,该制备方法能够有效降低多晶硅锭头部的位错和缺陷密度,得到位错少的高质量多晶硅锭,该制备方法尤其适用于大尺寸高硅锭的铸造。本发明还同时公开了一种通过该制备方法获得的多晶硅锭,以及以所述多晶硅锭为原料制得的多晶硅片。

[0006] 第一方面,本发明提供了一种多晶硅锭的制备方法,包括:

[0007] 在坩埚内填装硅料后,加热使所述硅料熔化形成硅熔体,调整热场,使硅熔体在所述坩埚上进行形核结晶,该形核结晶过程为第一结晶阶段;

[0008] 待长出目标高度晶体后,调整热场使第一结晶阶段停止,在第一结晶阶段长出的晶体未完全熔化前,调整热场形成过冷状态,使得所述未结晶的硅熔体在所述第一结晶阶段形成的晶体层面上再形核结晶,所述再形核结晶过程为后续结晶阶段;

[0009] 待全部硅熔体结晶完后,经退火冷却得到多晶硅锭。

[0010] 优选地,所述调整热场使第一结晶阶段停止的操作为,调节温度,控制热场温度为  $1460 \sim 1480^\circ\text{C}$ 。

[0011] 调节温度使热场温度高于硅熔体的凝固点温度,硅熔体将停止结晶,从而第一结晶阶段停止。

[0012] 优选地,所述调整热场形成过冷状态的操作为,调节温度,控制热场的温度为  $1360 \sim 1380^\circ\text{C}$ 。

[0013] 具体地,调节加热装置的加热功率或关闭加热装置使温度降低。当温度降低至 1360 ~ 1380℃时,在硅熔体与第一结晶阶段形成的晶体界面的生长前沿界面层将产生非常高的过冷度且过冷层厚度较大,即形成高过冷状态,这时的固液界面的生长界面层的温度梯度也非常小,因此,在硅熔体界面前沿产生组份过冷形成大量均匀的细小晶粒,即在已生长的固相硅上发生再形核结晶形成微晶层,接着从微晶层上长出所需要的晶体。

[0014] 优选地,所述后续结晶阶段包括多次再形核结晶过程。

[0015] 所述再形核结晶过程为在所述过冷状态下,在所述后续结晶阶段的前一次再形核结晶过程形成的晶体上形核结晶。

[0016] 所述在后续结晶阶段的前一次再形核结晶过程形成的晶体上形核结晶时,先形成一层微晶层。

[0017] 其中,再形核结晶过程为硅熔体在第一结晶阶段形成的晶体层面上或在所述后续结晶阶段的前一次再形核结晶过程形成的晶体上的形核结晶过程,属于同质形核方式,同质形核方式所需要的行核功要远小于石英或陶瓷等材料的坩埚上的异质形核方式,此过程将在已生长的晶体上形成均匀分布的多个形核源。同时,第一结晶阶段或后续结晶阶段的前一次再形核结晶过程形成的固体硅,具有优良的导热性能,使得后续结晶阶段的重新形核结晶过程中硅熔体形核时获得更大的行核驱动力,从而在过冷状态下迅速形核产生了大量具有优势晶向的细小晶粒,形成微晶层,进而生长出具有优势晶向的晶体。优势晶向具有很强的抗位错滑移功能,因此可以防止位错的大量增殖,从而得到高质量的多晶硅锭。

[0018] 优选地,所述再形核结晶过程在所述后续结晶阶段的前一次再形核结晶过程形成的晶体质量开始降低的高度或位置处开始进行。

[0019] 这样,就能避免多晶硅锭生长过程中已存在的位错大量繁殖,使硅熔体在已有晶体层面上再形核结晶长出具有优势晶向的晶体,从而提高硅锭的质量,该方法尤其适用于铸造大尺寸高硅锭,可根据实际需要控制再形核结晶过程的重复操作次数。

[0020] 优选地,坩埚为内壁涂有氮化硅涂层的坩埚。

[0021] 坩埚内壁氮化硅层的设置,可以有效防止坩埚底部的杂质进入晶体中,从而提高多晶硅锭的质量,并防止多晶硅锭发生粘锅现象,从而提高多晶硅锭的质量和降低铸锭工艺的操作难度。

[0022] 第二方面,本发明提供了一种多晶硅锭,所述多晶硅锭按照前述多晶硅锭的制备方法制得。所述多晶硅锭位错密度小于  $10^5$  个/cm<sup>2</sup>。

[0023] 第三方面,本发明提供了一种多晶硅片,所述多晶硅片以前述多晶硅锭为原料经开方-切片-清洗制得。

[0024] 实施本发明实施例,具有如下有益效果:

[0025] (1) 本发明制备方法能够有效阻止位错向多晶硅锭头部繁殖,降低多晶硅锭头部的位错和缺陷密度,得到位错少的高质量多晶硅锭,该制备方法尤其适用于大尺寸高硅锭的铸造;

[0026] (2) 本发明制备方法操作简单,易于规模化的工业生产;

[0027] (3) 本发明提供的多晶硅片位错密度小,适用于生产制作太阳能电池;

[0028] (4) 本发明制作的太阳能电池的光电转换效率得到了提高。

## 附图说明

[0029] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0030] 图 1 是本发明实施例 1 的多晶硅锭结晶后示意图;

[0031] 图 2 是本发明实施例 2 的多晶硅锭结晶后示意图;

[0032] 图 3 是本发明实施例 1 的硅块少子寿命检测结果图;

[0033] 图 4 是本发明实施例 1 的硅锭底部位错检测结果图;

[0034] 图 5 是本发明实施例 1 的硅锭头部位错检测结果图。

## 具体实施方式

[0035] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,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作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0036] 实施例 1

[0037] 取石英坩埚(内径 840mm×840mm),以铸造 400kg 硅锭为例,在坩埚内壁喷涂一层氮化硅涂层后,在坩埚内填装各种块状的硅料。

[0038] 将上述装有硅料的坩埚装入铸锭炉中,启动铸锭程序,抽真空并加热,加热到硅熔点温度,使硅料慢慢熔化。待硅料全部熔化后,开始慢慢打开隔热笼并降温,使硅熔体的温度降低,完成第一结晶阶段的形核结晶,形成第一层晶体。此时,加热装置的加热功率百分比约 30%,长晶温度(炉腔内温度)为 1420℃,隔热笼开度为 12cm。

[0039] 待从坩埚底部长出的固态多晶硅为 3cm 时,将铸锭炉的炉腔温度设定为 1470℃且关闭隔热笼,此时温度上升,硅熔体开始停止长晶,用石英棒检测长晶情况,待长晶完全停止或回熔后,将加热装置的加热功率百分比调节为 10%,当铸锭炉炉腔内温度降低至 1370℃时,快速打开隔热笼至 15cm,此时,在第一层晶体与硅熔体形成的固液界面前沿的高过冷度的熔体中进行再形核结晶,先形成微晶层,微晶层中的小晶粒再经过择优生长过程逐渐长成第二层晶体。图 1 是本实施例多晶硅锭结晶后示意图。图中 1 为石英坩埚,2 为石墨护板,3 为第一层晶体,4 为微晶层,5 为第二层晶体。

[0040] 待全部硅熔体结晶完后,经退火冷却得到多晶硅锭。

[0041] 将上述制得的多晶硅锭冷却后,进行开方得到多晶硅块,切片-清洗后得到多晶硅片,以该多晶硅片为原料采用丝网印刷工艺制作成太阳能电池。

[0042] 采用 WT2000 检测所得多晶硅锭的少子寿命,检测结果如图 3 所示,从图 3 中可以看出,该多晶硅锭从底部(右)到头部(左)的少子寿命分布非常均匀,硅锭头部的少子寿命几乎没有衰减。

[0043] 对所得多晶硅块,采用光学显微镜(放大 200 倍)进行位错观察,其检测结果为:硅块底部的平均位错密度为  $2.45 \times 10^4$  (个/cm<sup>2</sup>),图 4 是硅块底部位错检测结果图;硅块头部的平均位错密度  $7.4 \times 10^4$  (个/cm<sup>2</sup>),图 5 是硅块头部位错检测结果图。

[0044] 将上述所得多晶硅片制作成太阳能电池,并测定太阳能电池的光电转换效率,测定结果为太阳能电池的光电转换效率为 17.33%。

[0045] 实施例 2

[0046] 一种多晶硅锭的制备方法,包括:

[0047] 取石英坩埚(内径 840mm×840mm),以铸造 800kg 硅锭为例,在坩埚内壁喷涂一层氮化硅后,在坩埚内填装各种块状的硅料。

[0048] 将上述装有硅料的坩埚装入铸锭炉中,启动铸锭程序,抽真空并加热,加热到硅熔点温度,使硅料慢慢熔化。待硅料全部熔化后,开始慢慢打开隔热笼并降温,使硅熔体的温度降低,完成第一结晶阶段的形核结晶,形成第一层晶体。此时,加热装置的加热功率百分比约 30%,长晶温度(炉腔内温度)为 1420℃,隔热笼开度为 12cm。

[0049] 待从坩埚底部长出的第一层晶体为 3cm 时,将铸锭炉的炉腔温度设定为 1470℃且关闭隔热笼,此时温度上升,硅熔体开始停止长晶,用石英棒检测长晶情况,待长晶完全停止或回熔后,将加热装置的加热功率百分比调节为 10%,当铸锭炉炉腔内温度降低至 1370℃时,快速打开隔热笼至 15cm,此时,在第一层晶体与硅熔体形成的固液界面前沿的高过冷度的熔体中进行再形核结晶,先形成微晶层,微晶层中的小晶粒再经过择优生长过程逐渐长成第二层晶体 5。

[0050] 待第二层晶体高度为 20cm 时,将炉腔温度设定为 1450℃且关闭隔热笼,此时温度上升,硅熔体开始停止长晶,用石英棒检测长晶情况,待长晶完全停止或回熔后,将加热功率百分比调节为 10%,当炉腔内温度降低至 1370℃时,快速打开隔热笼至 20cm,此时,在第二层晶体与硅熔体形成的固液界面前沿的高过冷度的熔体中进行再形核结晶,先形成第二微晶层,微晶层中的小晶粒再经过择优生长过程逐渐长成第三层晶体 7。图 2 是本实施例多晶硅锭结晶后示意图。图中 1 为石英坩埚,2 为石墨护板,3 为第一层晶体,4 为第一微晶层,5 为第二层晶体,6 为第二微晶层,7 为第三层晶体。

[0051] 待全部硅熔体结晶完后,经退火冷却得到多晶硅锭。

[0052] 将上述制得的多晶硅锭冷却后,进行开方得到多晶硅块,切片-清洗后得到多晶硅片,以该多晶硅片为原料采用丝网印刷工艺制作成太阳能电池。

[0053] 采用 WT2000 检测所得多晶硅锭的少子寿命,检测结果显示,该多晶硅锭从底部到头部的少子寿命分布非常均匀,硅锭头部的少子寿命几乎没有衰减。

[0054] 对所得多晶硅块,采用光学显微镜(放大 200 倍)进行位错观察,其检测结果为:硅块底部的平均位错密度为  $2.45 \times 10^4$  (个/cm<sup>2</sup>);硅块头部的平均位错密度  $6.64 \times 10^4$  (个/cm<sup>2</sup>)。

[0055] 将上述所得多晶硅片制作成太阳能电池,并测定太阳能电池的光电转换效率,测定结果为太阳能电池的光电转换效率为 17.05%。

[0056] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,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,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

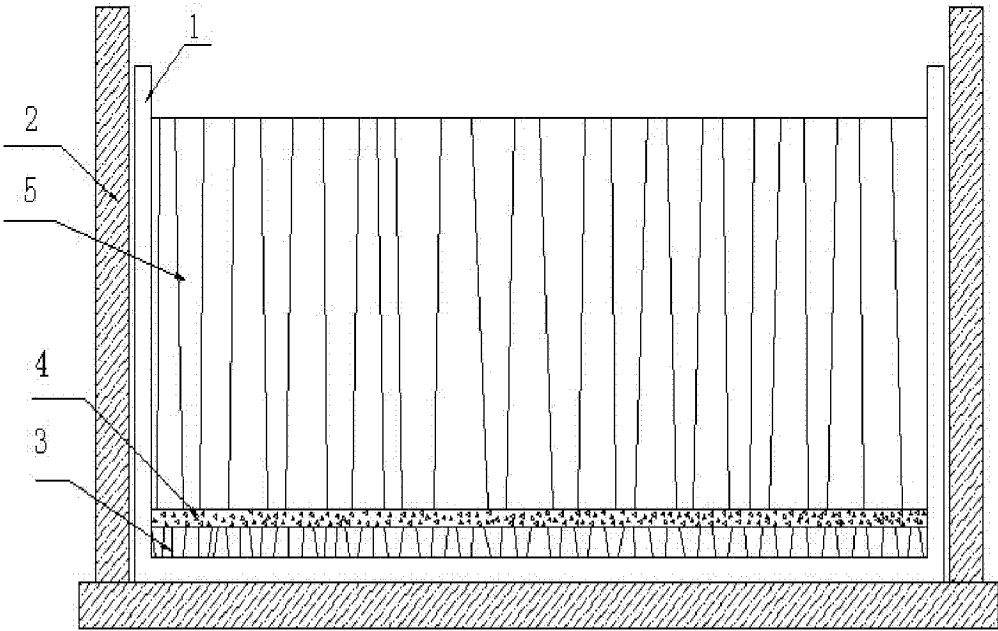


图 1

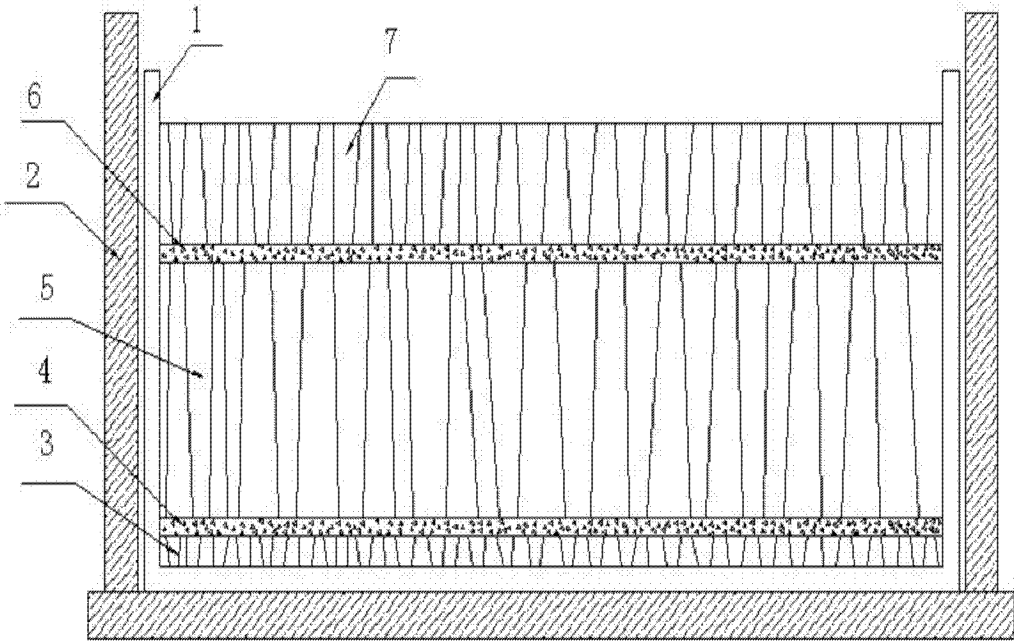


图 2

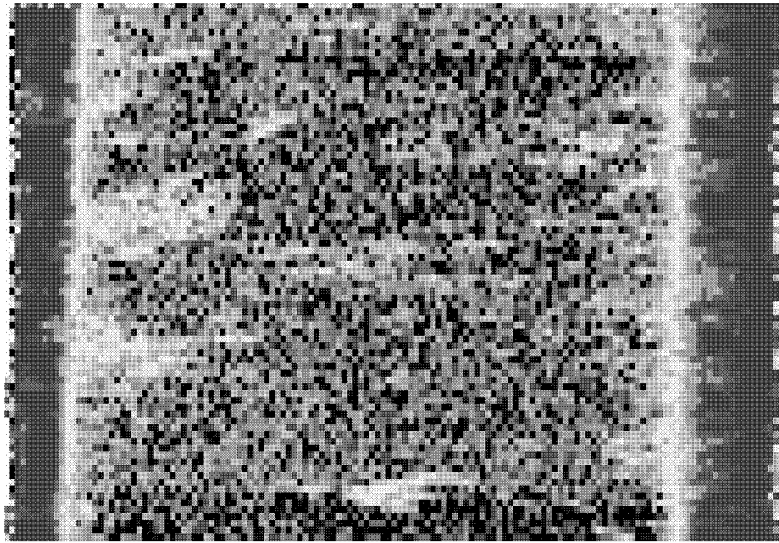


图 3

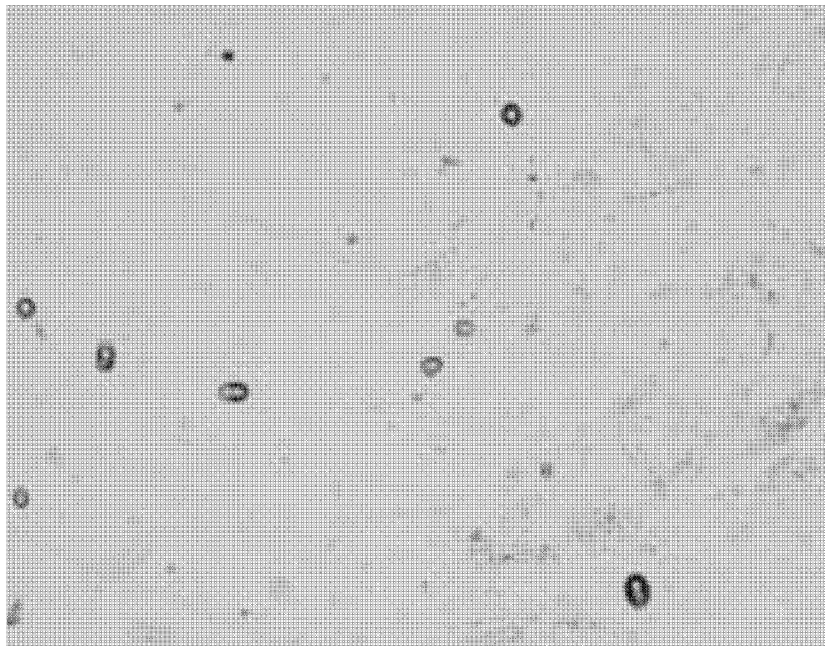


图 4

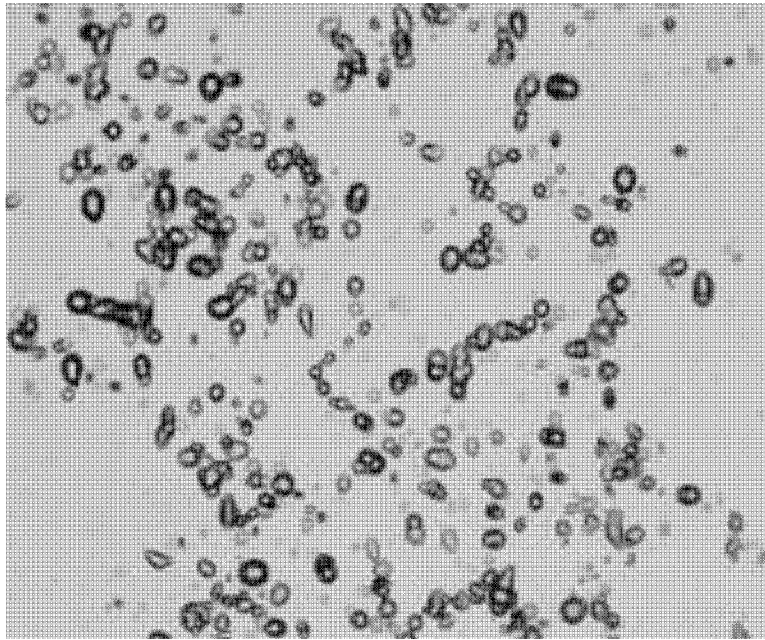


图 5