



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106591942 B

(45)授权公告日 2019.06.11

(21)申请号 201611259281.8

C30B 29/06(2006.01)

(22)申请日 2016.12.30

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106591942 A

- CN 104846435 A, 2015.08.19,
- CN 105088340 A, 2015.11.25,
- CN 103451728 A, 2013.12.18,
- CN 103628128 A, 2014.03.12, 全文.
- CN 103119206 A, 2013.05.22, 全文.
- CN 1343264 A, 2002.04.03, 全文.
- CN 1662680 A, 2005.08.31, 全文.
- JP H04243995 A, 1992.09.01, 全文.
- CN 102560645 A, 2012.07.11,

(43)申请公布日 2017.04.26

(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 罗鸿志 刘海 胡动力 何亮

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202

代理人 郝传鑫 熊永强

审查员 游巧

(51)Int.Cl.

C30B 28/06(2006.01)

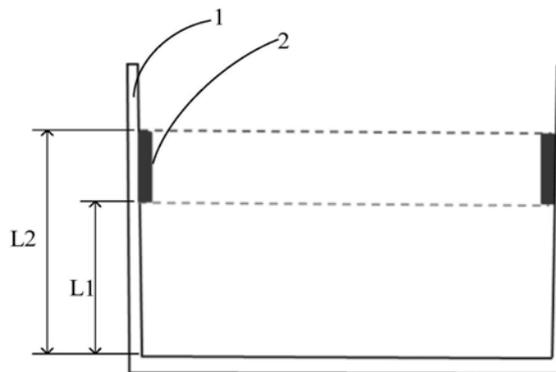
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

多晶硅铸锭用坩埚及其制备方法和多晶硅锭及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种多晶硅铸锭用坩埚,包括坩埚本体和掺杂层,坩埚本体包括底座及由底座向上延伸的侧壁,掺杂层附着在距底座第一高度和第二高度之间的侧壁的内表面上,第一高度为坩埚内预填充硅料熔化后形成的熔融硅液液面距坩埚本体底座的高度,第二高度为所述熔融硅液全部转变为固态硅锭时硅锭上表面距坩埚本体底座的高度,掺杂层的材料包括石英棉或碳纤维和负载在石英棉或碳纤维中的掺杂材料,掺杂材料包括第一掺杂剂,第一掺杂剂包括P型掺杂元素和N型掺杂元素中的任一种和/或锗元素;第一掺杂剂在坩埚内的预填充硅料中的初始原子体积浓度为 $1 \times 10^{13} - 7 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 。本发明提供的坩埚,可有效降低坩埚侧壁传热的速度,降低掺杂层的温度,避免第一掺杂剂提前熔化。



1. 一种多晶硅铸锭用坩埚,其特征在於,包括坩埚本体和掺杂层,所述坩埚本体包括底座及由底座向上延伸的侧壁,所述掺杂层附着在距所述底座第一高度和第二高度之间的侧壁的内表面上,所述第一高度为坩埚内预填充硅料熔化后形成的熔融硅液液面距坩埚本体底座的高度,所述第二高度为所述熔融硅液全部转变为固态硅锭时硅锭上表面距坩埚本体底座的高度,所述掺杂层的材料包括石英棉或碳纤维和负载在所述石英棉或碳纤维中的掺杂材料,所述掺杂材料包括第一掺杂剂,所述第一掺杂剂包括P型掺杂元素和N型掺杂元素中的任一种和/或锗元素;所述第一掺杂剂在所述坩埚内的预填充硅料中的初始原子体积浓度为 $1 \times 10^{13} - 7 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$,所述坩埚侧壁内表面包括A面、B面、C面和D面,所述掺杂层在A面、B面和C面中的高度低于所述D面,所述第一掺杂剂在A面、B面和C面中掺杂层的掺杂量高于所述D面。

2. 如权利要求1所述的坩埚,其特征在於,所述掺杂材料还包括第二掺杂剂,所述第二掺杂剂包括硅粉、二氧化硅和氮化硅中的至少一种,所述第二掺杂剂与所述第一掺杂剂的质量比为1:1-8:1。

3. 如权利要求1所述的坩埚,其特征在於,所述掺杂层的厚度为5mm-1cm。

4. 如权利要求1所述的坩埚,其特征在於,所述掺杂层沿垂直于坩埚底座方向向上厚度变小。

5. 一种多晶硅铸锭用坩埚的制备方法,其特征在於,包括:

提供坩埚本体,所述坩埚本体包括底座及由底座向上延伸的侧壁;

将掺杂材料分散在乙醇或水中,得到浆料,所述掺杂材料包括第一掺杂剂,所述第一掺杂剂包括P型掺杂元素和N型掺杂元素中的任一种和/或锗元素;

提供石英棉或碳纤维,所述石英棉或碳纤维包括相对设置的第一面和第二面,将所述浆料涂覆在石英棉或碳纤维的第一面得到负载有掺杂剂的石英棉或碳纤维,干燥后,将所述第二面粘附在距所述底座第一高度和第二高度之间的侧壁的内表面上,得到掺杂层,所述第一高度为坩埚内预填充硅料熔化后形成的熔融硅液液面距坩埚本体底座的高度,所述第二高度为所述熔融硅液全部转变为固态硅锭时硅锭上表面距坩埚本体底座的高度,所述掺杂层的材料包括石英棉或碳纤维和负载在所述石英棉或碳纤维中的掺杂材料,所述掺杂材料包括第一掺杂剂,所述第一掺杂剂在所述坩埚内预填充的硅料中的初始原子体积浓度为 $1 \times 10^{13} - 7 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$,所述坩埚侧壁内表面包括A面、B面、C面和D面,所述掺杂层在A面、B面和C面中的高度低于所述D面,所述第一掺杂剂在A面、B面和C面中掺杂层的掺杂量高于所述D面。

6. 如权利要求5所述的坩埚的制备方法,其特征在於,所述掺杂材料还包括第二掺杂剂,所述第二掺杂剂包括硅粉、二氧化硅和氮化硅中的至少一种,将所述掺杂材料分散在乙醇或水中的操作包括:将所述第二掺杂剂和所述第一掺杂剂共同分散在乙醇或水中,混匀后,得到浆料。

7. 如权利要求5所述的坩埚的制备方法,其特征在於,在将所述浆料涂覆在石英棉或碳纤维的第一面之前,先在所述石英棉或碳纤维的第一面涂覆氮化硅;且在所述石英棉或碳纤维的第二面涂覆氮化硅后,将所述负载有第一掺杂剂的石英棉或碳纤维粘附在所述坩埚侧壁的内表面上。

8. 一种多晶硅铸锭的制备方法,其特征在於,包括:

提供多晶硅铸锭用坩埚,所述多晶硅铸锭用坩埚包括坩埚本体和掺杂层,所述坩埚本体包括底座及由底座向上延伸的侧壁,所述掺杂层附着在距所述底座第一高度和第二高度之间的侧壁的内表面上,所述第一高度为坩埚内预填充硅料熔化后形成的熔融硅液液面距坩埚本体底座的高度,所述第二高度为所述熔融硅液全部转变为固态硅锭时硅锭上表面距坩埚本体底座的高度,所述掺杂层的材料包括石英棉或碳纤维和负载在所述石英棉或碳纤维中的掺杂材料,所述掺杂材料包括第一掺杂剂,所述第一掺杂剂包括P型掺杂元素和N型掺杂元素中的任一种和/或锗元素;所述第一掺杂剂在所述坩埚内的预填充硅料中的初始原子体积浓度为 $1 \times 10^{13} - 7 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$,所述坩埚侧壁内表面包括A面、B面、C面和D面,所述掺杂层在A面、B面和C面中的高度低于所述D面,所述第一掺杂剂在A面、B面和C面中掺杂层的掺杂量高于所述D面;

将硅料和第三掺杂剂加入到所述坩埚内,所述第三掺杂剂包括P型掺杂元素或N型掺杂元素,加热使所述硅料和所述第三掺杂剂完全熔化形成硅液,调整热场形成过冷状态,使所述硅液开始长晶,待所述坩埚内的硅液结晶完毕后,得到多晶硅锭。

多晶硅铸锭用坩埚及其制备方法和多晶硅锭及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池材料技术领域,具体涉及一种多晶硅铸锭用坩埚及其制备方法和一种多晶硅锭及其制备方法。

背景技术

[0002] 为了满足电池片加工的要求,必须在多晶硅生长过程中通过调节掺杂剂的浓度获得要求的电学性能。现有的掺杂剂有III族元素硼、镓(制备P型硅片)及V族元素磷(制备N型硅片)。其中,因硼在硅中的分凝系数(0.8)较接近1,制得的掺硼硅晶体电阻率分布较均匀。然而,掺硼硅片制备的电池片使用后会光致衰减现象,降低电池的转换效率。通过以镓、磷取代硼或硼镓共掺来生长晶体硅可以避免硼-氧复合体的生成,抑制光衰减现象。但镓的分凝系数较小(0.008)导致得到的晶体硅的电阻率范围较宽,尤其是在长晶过程中最后生长出的晶体硅部分(定向凝固的多晶硅锭的头部)的镓掺杂浓度较高,电阻率偏低。

[0003] 为解决上述问题,现有技术如申请号为201510295978.X和申请号201310447431.8的中国专利在坩埚内壁涂覆一圈掺杂补偿剂涂层,在长晶阶段,坩埚内壁上的大量掺杂剂会扩散到硅锭中,这样能够减少掺杂剂的分凝,有效控制硅锭的电阻率,从而使硅锭的电阻率分布均匀。但在化料阶段铸锭炉内温度比较高,该类涂层均采用补偿元素与硅的母合金或纯元素形式,存在提前熔化的风险,使补偿元素在化料阶段便熔入硅料当中,影响铸锭整体电阻率,铸锭尾部及无需补偿区域由于补偿元素的熔入,电阻率上升偏高,尤其在尾部电阻率偏高可能会超出硅锭电阻率合格的上限,导致铸锭出现尾部电阻率不良,而在铸锭头部由于减少了补偿甚至没有补偿,电阻率低于配料设定值,导致电阻率在铸锭头部出现偏低。因此,补偿元素的提前熔化会影响铸锭的整体良品率,导致该类铸锭生产成本增加。

[0004] 因此,亟需开发一种新的多晶硅锭的制备方法。

发明内容

[0005] 鉴于此,本发明提供了一种多晶硅铸锭用坩埚及其制备方法。本发明坩埚中设有掺杂层,可以降低坩埚侧壁传热的速度,避免第一掺杂剂提前熔化、过早进入硅液的风险。本发明还提供了一种多晶硅锭及其制备方法。

[0006] 本发明第一方面提供了一种多晶硅铸锭用坩埚,包括坩埚本体和掺杂层,所述坩埚本体包括底座及由底座向上延伸的侧壁,所述掺杂层附着在距所述底座第一高度和第二高度之间的侧壁的内表面上,所述第一高度为坩埚内预填装硅料熔化后形成的熔融硅液液面距坩埚本体底座的高度,所述第二高度为所述熔融硅液全部转变为固态硅锭时硅锭上表面距坩埚本体底座的高度,所述掺杂层的材料包括石英棉或碳纤维和负载在所述石英棉或碳纤维中的掺杂材料,所述掺杂材料包括第一掺杂剂,所述第一掺杂剂包括P型掺杂元素和N型掺杂元素中的任一种和/或锗元素;所述第一掺杂剂在所述坩埚内的预填装硅料中的初始原子体积浓度为 $1 \times 10^{13} - 7 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 。

[0007] 其中,所述掺杂材料还包括第二掺杂剂,所述第二掺杂剂包括硅粉、二氧化硅和氮

化硅中的至少一种,所述第二掺杂剂与所述第一掺杂剂的质量比为1:1-8:1。

[0008] 其中,所述掺杂层的厚度为5mm-1cm。

[0009] 其中,所述掺杂层沿垂直于坩埚底座方向向上厚度变小。

[0010] 其中,所述坩埚侧壁内表面包括A面、B面、C面和D面,所述掺杂层在A面、B面和C面中的高度低于所述D面,所述第一掺杂剂在A面、B面和C面中掺杂层的掺杂量高于所述D面。

[0011] 本发明实施例第一方面提供的坩埚,包括掺杂层,第一掺杂剂掺杂在掺杂层中,可以降低坩埚侧壁传热的速度,从而能有效降低掺杂层的温度,避免第一掺杂剂提前熔化、过早进入硅液的风险。最终有效控制硅锭的电阻率,从而使硅锭的电阻率分布均匀。

[0012] 本发明第二方面提供了一种多晶硅铸锭用坩埚的制备方法,包括:

[0013] 提供坩埚本体,所述坩埚本体包括底座及由底座向上延伸的侧壁;

[0014] 将掺杂材料分散在乙醇或水中,得到浆料,所述掺杂材料包括第一掺杂剂,所述第一掺杂剂包括P型掺杂元素和N型掺杂元素中的任一种和/或锗元素;

[0015] 提供石英棉或碳纤维,所述石英棉或碳纤维包括相对设置的第一面和第二面,将所述浆料涂覆在石英棉或碳纤维的第一面得到负载有掺杂剂的石英棉或碳纤维,干燥后,将所述第二面粘附在距所述底座第一高度和第二高度之间的侧壁的内表面上,得到掺杂层,所述第一高度为坩埚内预填充硅料熔化后形成的熔融硅液液面距坩埚本体底座的高度,所述第二高度为所述熔融硅液全部转变为固态硅锭时硅锭上表面距坩埚本体底座的高度,所述掺杂层的材料包括石英棉或碳纤维和负载在所述石英棉或碳纤维中的掺杂材料,所述掺杂材料包括第一掺杂剂,所述第一掺杂剂在所述坩埚内预填充的硅料中的初始原子体积浓度为 $1 \times 10^{13} - 7 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 。

[0016] 其中,所述掺杂材料还包括第二掺杂剂,所述第二掺杂剂包括硅粉、二氧化硅和氮化硅中的至少一种,将所述掺杂材料分散在乙醇或水中的操作包括:将所述第二掺杂剂和所述第一掺杂剂共同分散在乙醇或水中,混匀后,得到浆料。

[0017] 其中,在将所述浆料涂覆在石英棉或碳纤维的第一面之前,先在所述石英棉或碳纤维的第一面涂覆氮化硅;且在所述石英棉或碳纤维的第二面涂覆氮化硅后,将所述负载有第一掺杂剂的石英棉或碳纤维粘附在所述坩埚侧壁的内表面上。

[0018] 本发明第二方面提供的坩埚的制备方法,制备方法简单易操作,制备成本较低,制得的坩埚可用于制备电阻率分布均匀的多晶硅锭。

[0019] 本发明第三方面提供了一种多晶硅锭的制备方法,包括:

[0020] 提供多晶硅铸锭用坩埚,所述多晶硅铸锭用坩埚包括坩埚本体和掺杂层,所述坩埚本体包括底座及由底座向上延伸的侧壁,所述掺杂层附着在距所述底座第一高度和第二高度之间的侧壁的内表面上,所述第一高度为坩埚内预填充硅料熔化后形成的熔融硅液液面距坩埚本体底座的高度,所述第二高度为所述熔融硅液全部转变为固态硅锭时硅锭上表面距坩埚本体底座的高度,所述掺杂层的材料包括石英棉或碳纤维和负载在所述石英棉或碳纤维中的掺杂材料,所述掺杂材料包括第一掺杂剂,所述第一掺杂剂包括P型掺杂元素和N型掺杂元素中的任一种和/或锗元素;所述第一掺杂剂在所述坩埚内的预填充硅料中的初始原子体积浓度为 $1 \times 10^{13} - 7 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$;

[0021] 将硅料和第三掺杂剂加入到所述坩埚内,所述第三掺杂剂包括P型掺杂元素或N型掺杂元素,加热使所述硅料和所述第三掺杂剂完全熔化形成硅液,调整热场形成过冷状态,

使所述硅液开始长晶,待所述坩埚内的硅液结晶完毕后,得到多晶硅锭。

[0022] 本发明实施例第三方面提供的多晶硅锭的制备方法,解决了多晶硅锭电阻率分布较宽的问题,从而提高多晶硅锭的收率。同时由于多晶硅锭头尾料的电阻率较高,方便了头尾料的回收,降低了多晶硅锭回收硅料的应用成本。

[0023] 本发明第四方面提供了一种多晶硅锭,按照如第三方面所述的制备方法制得。

[0024] 本发明实施例第四方面提供的多晶硅锭电阻率分布集中,多晶硅锭的收率较高,多晶硅锭少子寿命较高,利用该多晶硅锭制成的太阳能电池片的光衰也大大降低,光电转换效率较高,铸锭成本较低。

[0025] 综上,本发明有益效果包括以下几个方面:

[0026] (1) 本发明实施例提供的坩埚,包括掺杂层,第一掺杂剂掺杂在掺杂层中,可以降低坩埚侧壁传热的速度,从而能有效降低掺杂层的温度,避免第一掺杂剂提前熔化、过早进入硅液的风险。最终有效控制硅锭的电阻率,从而使硅锭的电阻率分布均匀;

[0027] (2) 本发明实施例提供的坩埚的制备方法,制备方法简单易操作,制备成本较低,制得的坩埚可用于制备电阻率分布均匀的多晶硅锭;

[0028] (3) 本发明实施例提供的多晶硅锭的制备方法,解决了多晶硅锭电阻率分布较宽的问题,从而提高多晶硅锭的收率。同时由于多晶硅锭头尾料的电阻率较高,方便了头尾料的回收,降低了多晶硅锭回收硅料的应用成本;

[0029] (4) 本发明实施例提供的多晶硅锭电阻率分布集中,多晶硅锭的收率较高,多晶硅锭少子寿命较高,利用该多晶硅锭制成的太阳能电池片的光衰也大大降低,光电转换效率较高,铸锭成本较低。

附图说明

[0030] 图1为本发明一实施方式中坩埚中掺杂层的位置示意图;

[0031] 图2为采用本发明实施例3得到的多晶硅锭制得的电池的转换效率变化图。

具体实施方式

[0032] 以下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。

[0033] 如图1所示,本发明实施例第一方面提供了一种多晶硅铸锭用坩埚,包括坩埚本体1和掺杂层2,所述坩埚本体包括底座及由底座向上延伸的侧壁,所述掺杂层2附着在距所述底座第一高度L1和第二高度L2之间的侧壁的内表面上,所述第一高度L1为坩埚内预填充硅料熔化后形成的熔融硅液液面(虚线处)距坩埚本体底座的高度,所述第二高度L2为所述熔融硅液全部转变为固态硅锭时硅锭上表面(虚线处)距坩埚本体底座的高度,所述掺杂层的材料包括石英棉或碳纤维和负载在所述石英棉或碳纤维中的掺杂材料,所述掺杂材料包括第一掺杂剂,所述第一掺杂剂包括P型掺杂元素和N型掺杂元素中的一种和/或锗元素;所述第一掺杂剂在所述坩埚内的预填充硅料中的初始原子体积浓度为 1×10^{13} - 7×10^{18} atoms/cm³。

[0034] 本发明实施例中使用石英棉或碳纤维作为掺杂剂的负载载体,石英棉或碳纤维是

由大量石英或碳纤维组成,石英棉或碳纤维中含有大量的孔洞结构,石英棉或碳纤维可以降低坩埚侧壁传热的速度,从而能有效降低掺杂层的温度,避免第一掺杂剂提前熔化、过早进入硅液的风险。

[0035] 本发明实施方式中,所述石英棉或碳纤维纯度为99.95%–99.999%,石英棉或碳纤维纯度较高,不会引入杂质。可选地,石英棉或碳纤维的厚度为5mm–1cm。可选地,所述碳纤维和石英棉可通过购买得到,碳纤维和石英棉中的孔洞大小和孔隙率等参数为业界常规选择,在此不做特殊限定。

[0036] 本发明实施方式中,坩埚为石英坩埚或陶瓷坩埚,可选地,坩埚的侧壁和底座可设置有氮化硅层,氮化硅层的设置为常规选择,其厚度和设置方式不做特殊限定。

[0037] 本发明实施方式中,可选地,坩埚中可以先预填充一定量的硅料,待硅料加热融化后得到熔融硅液,第一高度为此时坩埚内盛放的熔融硅液液面距坩埚本体底座的高度。第二高度为所述熔融硅液全部转变为固态硅锭时硅锭上表面距坩埚本体底座的高度。

[0038] 本发明一实施方式中,掺杂材料包括第一掺杂剂,所述第一掺杂剂包括P型掺杂元素和N型掺杂元素中的一种和/或锗元素。具体地,第一掺杂剂可以为P型掺杂元素、N型掺杂元素或锗元素,或者第一掺杂剂可以为P型掺杂元素和锗元素,或者第一掺杂剂可以为N型掺杂元素和锗元素。可选地,第一掺杂剂为含有掺杂元素的单质、合金、氧化物和氮化物中的一种或多种。具体地,P型掺杂元素包括硼、镓或铝,N型掺杂元素包括磷、砷或锑。具体地,如掺杂剂可为金属锗、金属镓、金属硼和金属锑,其纯度为99.999%–99.9999%,也可为硅-磷、硅-砷、硅-锑母合金、硅-硼、硅-镓或硅-铝母合金。可选地,第一掺杂剂的粒径为小于50 μm ,具体地,第一掺杂剂的粒径为10 μm –25 μm 或者第一掺杂剂的粒径为25 μm –50 μm 。

[0039] 本发明一实施方式中,所述第一掺杂剂在所述坩埚内的预填充硅料中的初始原子体积浓度为 1×10^{15} – 7×10^{18} atoms/cm³。可选地,所述第一掺杂剂在所述坩埚内的预填充硅料中的初始原子体积浓度为 1×10^{13} – 1×10^{15} atoms/cm³。具体地,所述第一掺杂剂在所述坩埚内的预填充硅料中的初始原子体积浓度为 1×10^{13} 、 1×10^{14} 、 1×10^{15} 、 1×10^{16} 、 1×10^{17} 、 1×10^{18} 、 7×10^{18} atoms/cm³。

[0040] 本发明一实施方式中,当第一掺杂剂中仅含有锗元素时,第一掺杂剂在所述坩埚内的预填充硅料中的初始原子体积浓度为 3×10^{17} – 6×10^{18} atoms/cm³;当第一掺杂剂中仅含有P型掺杂元素时,第一掺杂剂在所述坩埚内的预填充硅料中的初始原子体积浓度为 3×10^{13} – 1×10^{15} atoms/cm³;当第一掺杂剂中仅含有N型掺杂元素时,第一掺杂剂在所述坩埚内的预填充硅料中的初始原子体积浓度为 1×10^{14} – 7×10^{15} atoms/cm³;当第一掺杂剂中含有锗元素和P型掺杂元素时,第一掺杂剂在所述坩埚内的预填充硅料中的初始原子体积浓度为 3×10^{17} – 7×10^{18} atoms/cm³;当第一掺杂剂中含有锗元素和N型掺杂元素时,第一掺杂剂在所述坩埚内的预填充硅料中的初始原子体积浓度为 3×10^{17} – 7×10^{18} atoms/cm³。

[0041] 本发明另一实施方式中,所述掺杂材料还包括第二掺杂剂,所述第二掺杂剂包括硅粉、二氧化硅和氮化硅中的至少一种,所述第二掺杂剂与所述第一掺杂剂的质量比为1:1–8:1。可选地,第二掺杂剂的粒径小于30 μm ,进一步可选地,第二掺杂剂的粒径为10 μm –25 μm 。

[0042] 第二掺杂剂与第一掺杂剂混合后共同负载在掺杂层上,第二掺杂剂可以均匀分散第一掺杂剂,由于第二掺杂剂的熔点较高,可以减少传热,使第一掺杂剂在熔化阶段时不会

被熔化。

[0043] 本发明实施方式中,掺杂层的厚度为5mm-1cm。可选地,掺杂层的厚度为5mm、6mm、7mm、8mm、9mm、10mm。可选地,掺杂层沿垂直于坩埚底部方向向上厚度变小。可选地,掺杂层可以为上窄下宽呈L型或者掺杂层厚度逐渐变小呈梯形。进一步可选地,掺杂层顶部厚度要小于底部厚度2mm-5mm。石英棉或碳纤维本身为纤维状材料组成,孔洞和细丝会对液滴有一定的吸附作用,若掺杂剂有熔化现象,下面的石英棉或碳纤维可对上面流下的掺杂剂熔体有承接作用,从而能有效防止液滴的流动或在熔化阶段进入硅液中。

[0044] 本发明实施方式中,掺杂层附着在距所述底座第一高度和第二高度之间的侧壁的内表面上且环绕本体内壁一周。具体地,掺杂层2的位置在L1-L2范围内。具体地,掺杂层位于距坩埚底部223mm-360mm高度处。

[0045] 本发明实施方式中,坩埚侧壁内表面包括A面、B面、C面和D面,所述D面与A面、B面、C面相比更靠近加热器,所述掺杂层在A面、B面和C面中的高度低于所述D面,所述第一掺杂剂在A面、B面和C面中掺杂层的掺杂量高于所述D面。由于热场内加热器安装的尺寸会存在差别,导致铸锭时坩埚的某一面与加热器更近,使该面长晶偏慢,硅液会富集在该面。此时所述掺杂层在靠近加热器的D面的高度需高于其他三面,这里的高度是指掺杂层顶部的位置,即掺杂层顶部在A面、B面和C面中的高度低于所述掺杂层顶部在D面的高度,所述第一掺杂剂在其他三面的掺杂量高于所述靠近加热器的D面。进一步可选地,掺杂层在A面、B面和C面中的高度低于所述D面1cm-2cm,第一掺杂剂在A面、B面和C面中掺杂层的掺杂量是D面的1-10倍。具体地,掺杂层在坩埚的A面、B面和C面中距坩埚底部223mm-350mm高度处,在坩埚D面中距坩埚底部233mm-360mm高度处。

[0046] 多晶铸锭长晶后期由于热场等问题,固液界面微凸,导致硅液朝坩埚一侧富集,由于其他三面掺杂后硅液里已有掺杂元素会分凝至最后一面,因此最后一面需降低掺杂用量。为得到掺杂均匀的铸锭,在坩埚其他三面的掺杂层高度应低于该面,且掺杂量要高于该面,从而可得到相对均匀的掺杂铸锭。具体地,在制备多晶硅锭之前,可根据经验或者进行预试验,进一步确定D面,在设置掺杂层的时候就会使所述负载有掺杂材料的掺杂层在A面、B面和C面中的高度低于D面(靠近加热器一面),第一掺杂剂在A面、B面和C面中掺杂层的掺杂量高于D面。

[0047] 本发明实施例第一方面提供的坩埚,包括掺杂层,第一掺杂剂掺杂在石英棉或碳纤维中,可以降低坩埚侧壁传热的速度,从而能有效降低掺杂层的温度,避免第一掺杂剂提前熔化、过早进入硅液的风险。最终有效控制硅锭的电阻率,从而使硅锭的电阻率分布均匀。

[0048] 本发明实施例第二方面提供了一种多晶硅铸锭用坩埚的制备方法,包括:

[0049] S01、提供坩埚本体,所述坩埚本体包括底座及由底座向上延伸的侧壁;

[0050] S02、将掺杂材料分散在乙醇或水中,得到浆料,所述掺杂材料包括第一掺杂剂,所述第一掺杂剂包括P型掺杂元素和N型掺杂元素中的一种和/或锗元素;

[0051] S03、提供石英棉或碳纤维,所述石英棉或碳纤维包括相对设置的第一面和第二面,将所述浆料涂覆在石英棉或碳纤维的第一面得到负载有掺杂剂的石英棉或碳纤维,干燥后,将所述第二面粘附在距所述底座第一高度和第二高度之间的侧壁的内表面上,得到掺杂层,所述第一高度为坩埚内预填充硅料熔化后形成的熔融硅液液面距坩埚本体底座的

高度,所述第二高度为所述熔融硅液全部转变为固态硅锭时硅锭上表面距坩埚本体底座的高度,所述掺杂层的材料包括石英棉或碳纤维和负载在所述石英棉或碳纤维中的掺杂材料,所述掺杂材料包括第一掺杂剂,所述第一掺杂剂在所述坩埚内预填装的硅料中的初始原子体积浓度为 $1 \times 10^{13} - 7 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 。

[0052] 本发明实施例方式中,涂覆的方式包括喷涂或刷涂。

[0053] 本发明实施例方式中,所述掺杂材料还包括第二掺杂剂,所述第二掺杂剂包括硅粉、二氧化硅和氮化硅中的至少一种,将所述掺杂材料分散在乙醇或水中的操作包括:将所述第二掺杂剂和所述第一掺杂剂共同分散在乙醇或水中,混匀后,得到浆料。可选地,第二掺杂剂与所述第一掺杂剂的质量比为1:1-8:1。可选地,第二掺杂剂与第一掺杂剂质量之和在乙醇或水中的固液比为1g:1mL-2.5mL。即1g的第一掺杂剂和第二掺杂剂分散在1mL-2.5mL的乙醇或水中。

[0054] 本发明实施例方式中,在将所述浆料涂覆在石英棉或碳纤维的第一面之前,先在所述石英棉或碳纤维的第一面涂覆氮化硅;且在所述石英棉或碳纤维的第二面涂覆氮化硅后,将所述负载有第一掺杂剂的石英棉或碳纤维粘附在所述坩埚侧壁的内表面上。可选地,在将所述第二面粘附在坩埚的侧壁的内表面上后,再在所述掺杂层及其周围涂覆一层氮化硅。

[0055] 本发明实施例先在石英棉或碳纤维的第一面涂覆氮化硅,减少坩埚对第一掺杂剂的传热,起到保护第一掺杂剂的作用,然后再在第一面涂覆浆料得到负载有掺杂材料的石英棉或碳纤维;在粘附之前,在第二面先涂覆氮化硅,氮化硅可以使石英棉或碳纤维粘附在坩埚的内壁上。粘附后,再在所述掺杂层及其周围喷涂或刷涂一层氮化硅,以加强对石英棉或碳纤维的束缚作用。这样得到了氮化硅-氮化硅-掺杂材料-氮化硅的结构,掺杂材料位于氮化硅层之间,降低了掺杂剂提前熔化的风险。

[0056] 本发明实施例方式中,将负载有掺杂剂的石英棉或碳纤维的第二面粘附在所述坩埚的内壁的步骤之前,还包括以下步骤:根据投入的硅料的质量和坩埚的内径,计算出硅料熔化后的硅液表面的高度和所生成的晶体硅的高度。

[0057] 本发明第二方面提供的坩埚的制备方法,制备方法简单易操作,制备成本较低,制得的坩埚可用于制备电阻率分布均匀的多晶硅锭。

[0058] 本发明实施例第三方面提供了一种多晶硅锭的制备方法,包括:

[0059] S10、提供多晶硅铸锭用坩埚,所述多晶硅铸锭用坩埚包括坩埚本体和掺杂层,所述坩埚本体包括底座及由底座向上延伸的侧壁,所述掺杂层附着在距所述底座第一高度和第二高度之间的侧壁的内表面上,所述第一高度为坩埚内预填装硅料熔化后形成的熔融硅液液面距坩埚本体底座的高度,所述第二高度为所述熔融硅液全部转变为固态硅锭时硅锭上表面距坩埚本体底座的高度,所述掺杂层的材料包括石英棉或碳纤维和负载在所述石英棉或碳纤维中的掺杂材料,所述掺杂材料包括第一掺杂剂,所述第一掺杂剂包括P型掺杂元素和N型掺杂元素中的一种和/或锗元素;所述第一掺杂剂在所述坩埚内的预填装硅料中的初始原子体积浓度为 $1 \times 10^{13} - 7 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$;

[0060] S20、将硅料和第三掺杂剂加入到所述坩埚内,所述第三掺杂剂包括P型掺杂元素或N型掺杂元素,加热使所述硅料和所述第三掺杂剂完全熔化形成硅液,调整热场形成过冷状态,使所述硅液开始长晶,待所述坩埚内的硅液结晶完毕后,得到多晶硅锭。

[0061] 本发明一实施方式中,根据预填装的硅料形成的多晶硅锭的目标电阻率,确认硅料中加入的第三掺杂剂的加入量,同时根据坩埚中预填装的硅料重量确定第一掺杂剂的加入量。可选地,在将多晶硅料加入到坩埚内的时候,同时加入第三掺杂剂,第三掺杂剂在硅料中的初始原子体积浓度 1×10^{14} - 1×10^{18} atoms/cm³。可选地,第三掺杂剂在硅料中的初始原子体积浓度 1×10^{14} - 1×10^{16} atoms/cm³,可选地,第三掺杂剂在硅料中的初始原子体积浓度 1×10^{16} - 1×10^{18} atoms/cm³。具体地,第三掺杂剂在硅料中的初始原子体积浓度 1×10^{14} 、 1×10^{15} 、 1×10^{16} 、 1×10^{17} 、 1×10^{18} atoms/cm³。

[0062] 本发明一实施方式中,所述第三掺杂剂包括P型掺杂元素或N型掺杂元素。具体地,当第一掺杂剂中仅含有锗元素时,第三掺杂剂为P型掺杂元素或N型掺杂元素;当第一掺杂剂中仅含有P型掺杂元素时,第三掺杂剂为N型掺杂元素;当第一掺杂剂中仅含有N型掺杂元素时,第三掺杂剂为P型掺杂元素;当第一掺杂剂中含有锗元素和P型掺杂元素时,第三掺杂剂为N型掺杂元素;当第一掺杂剂中含有锗元素和N型掺杂元素时,第三掺杂剂为P型掺杂元素。具体P型掺杂元素或N型掺杂元素的加入量可以根据坩埚中的硅料重量以及目标电阻率确定。

[0063] 本发明一实施方式中,坩埚中硅料的填装量为400-600kg。

[0064] 本发明一实施方式中,在保护气体存在下,加热,使坩埚底部温度至1450-1550℃,使多晶硅料和第三掺杂剂完全熔化形成硅熔体。具体地,保护气体为氮气或氩气。

[0065] 本发明一实施方式中,调整热场形成过冷状态的操作包括:

[0066] 控制所述坩埚内的温度沿垂直与所述坩埚底部向上的方向逐渐上升形成温度梯度,使所述硅熔体开始自下向上凝固结晶。具体地,将坩埚顶部温度控制在1410-1440℃之间,同时保持0.3-1cm/h的速度打开隔热笼。

[0067] 本发明一实施方式中,在向坩埚内装入多晶硅料和掺杂剂之前,对坩埚的内壁喷涂氮化硅涂层,氮化硅涂层的厚度为50-70μm,纯度大于99.9%。形成的氮化硅涂层起到脱模剂的作用,并且在一定程度上还能够阻止坩埚内部的杂质进入到铸造主体中。

[0068] 本发明实施例中,在熔化阶段,掺杂剂不会熔化或很少熔化;在长晶过程中,由于固体硅的密度比液体硅的密度大,因此随着硅晶体地生长,硅液表面会逐渐升高,硅液与坩埚内壁上的掺杂剂接触,随着接触时间增加,掺杂剂从坩埚侧壁上不断溶入液体,随着硅锭高度的增加,掺杂剂掺入越多。最终得到的94%高度以内的硅锭的电阻率都在1-3Ω·cm范围内,因此减少了硅锭顶部截取高度,提高了硅锭的利用率。

[0069] 当在掺杂层中掺杂锗元素时,可在铸锭头部进行局部掺杂,由于锗可以促进硅中氧沉淀的生成,而氧沉淀对位错存在钉扎效应,从而掺锗可以减少铸锭中位错的滑移与增殖,多晶铸锭晶体在生长过程中,位错的增殖主要发生在头部,因此在铸锭头部局部掺杂可提高头部硅片的转换效率。现有技术中,由于锗元素单价比较昂贵,在硅料中掺杂锗元素浓度需在 10^{18} 以上如 10^{18} - 10^{20} 之间才能发挥其对位错等缺陷的抑制作用,因此本发明可实现局部掺锗,能有效提高铸锭头部转换效率,同时可降低掺杂成本。

[0070] 本发明第三方面提供的多晶硅锭的制备方法,制备方法简单,制得的94%高度以内的硅锭的电阻率都在1-3Ω·cm范围内

[0071] 本发明第四方面提供了一种多晶硅锭,多晶硅锭为按照本发明第三方面所述的制备方法制得。

[0072] 本发明第四方面得到的多晶硅锭94%高度以内的电阻率都在 $1-3\ \Omega\cdot\text{cm}$ 范围内,因此减少了硅锭顶部截取高度,提高了硅锭的利用率。

[0073] 实施例1:

[0074] 一种多晶硅锭的制备方法,包括:

[0075] (1) 将50g磷硅合金(磷硅合金中磷原子浓度为 $3.89\times 10^{19}\text{atoms}/\text{cm}^3$)与硅粉100g、氮化硅粉30g混合分散于400mL乙醇中制备复合浆料,选取一定宽度的碳纤维,碳纤维的厚度为5mm。首先在碳纤维的一面(正面)刷涂一层氮化硅,待干燥后将复合浆料刷涂于石英棉这一面(正面)上,待其干燥后,将四块碳纤维另一面(背面)刷涂一层氮化硅浆料,然后将四块碳纤维背面均粘附在坩埚内壁四面内距坩埚底座330mm-350mm的高度处,最后喷涂一层氮化硅于碳纤维及碳纤维与坩埚交界处,待坩埚干燥;

[0076] (2) 将565kg硅料装于上述坩埚中,并添加6g镓单质和64.16g硼硅合金,所述镓单质纯度大于99.99%,所述硼硅合金中硼原子浓度为 $3.12\times 10^{19}\text{atoms}/\text{cm}^3$;

[0077] (3) 将装有上述硅料和掺杂剂的陶瓷坩埚送入铸锭炉内,对铸锭炉进行抽空、检漏等,运行铸锭炉将温度加热至1450-1550 $^{\circ}\text{C}$,以保证硅料熔化;

[0078] (4) 降低铸锭炉温度,将坩埚顶部温度控制在1410-1440 $^{\circ}\text{C}$ 之间,同时保持0.3-1cm/h的速度打开隔热笼,使熔化的硅料从底部开始结晶生长,维持定向凝固至长晶结束,最后经过退火冷却等完成铸锭。

[0079] 经测试得到该多晶硅锭电阻率分布在 $0.12-3\ \Omega\cdot\text{cm}$,电阻率在 $1.0-3\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的收率达94%。利用该晶体硅制备得到的电池平均效率为18.48%,抽测光衰比例为0.5%,其中电池的效率与正常硅锭(正常硅锭为掺硼的硅锭)做成的电池相当,而光衰为正常硅锭的一半水平。

[0080] 实施例2:

[0081] 一种多晶硅锭的制备方法,包括:

[0082] (1) 将50g磷硅合金(磷硅合金中磷原子浓度为 $3.89\times 10^{19}\text{atoms}/\text{cm}^3$)与硅粉100g、氮化硅粉30g混合分散于400mL乙醇中制备复合浆料,选取四块一定宽度的石英棉分别定义为A、B、C和D石英棉,石英棉的厚度为10mm。首先在四块石英棉的一面(正面)刷涂一层氮化硅,待干燥后将复合浆料刷涂于石英棉正面上,其中,D石英棉所刷复合浆料用量少于其他A、B、C三块石英棉,使A、B、C石英棉中第一掺杂剂的量是D石英棉的1倍,待其干燥后,将四块石英棉背面刷涂一层氮化硅浆料,然后先将刷涂一致的A、B、C石英棉背面粘附在坩埚内壁三面(A面、B面、C面)内距坩埚底座330mm-350mm高度处,在坩埚剩下的(D面)内距坩埚底座340mm-360mm高度处粘附D石英棉,最后喷涂一层氮化硅于石英棉及石英棉与坩埚交界处,待坩埚干燥;

[0083] (2) 将565kg硅料装于上述坩埚中,并添加6g镓单质和64.16g硼硅合金为铸锭母合金,所述镓单质纯度大于99.99%,硼硅合金中硼原子浓度为 $3.12\times 10^{19}\text{atoms}/\text{cm}^3$;

[0084] (3) 将装有上述硅料和掺杂剂的陶瓷坩埚送入铸锭炉内,对铸锭炉进行抽空、检漏等,运行铸锭炉将温度加热至1450-1550 $^{\circ}\text{C}$,以保证硅料熔化;

[0085] (4) 降低铸锭炉温度,将坩埚顶部控制在1410-1440 $^{\circ}\text{C}$ 之间,同时保持0.3-1cm/h的速度打开隔热笼,使熔化的硅料从底部开始结晶生长,维持定向凝固至长晶结束,最后经过退火冷却等完成铸锭。

[0086] 经测试得到该多晶硅锭电阻率分布在 $0.12\text{--}3\ \Omega\cdot\text{cm}$,电阻率在 $1.0\text{--}3\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的收率达94%。利用该晶体硅制备得到的电池平均效率为18.48%,抽测光衰比例为0.5%,其中电池的效率与正常硅锭(正常硅锭为掺硼的硅锭)做成的电池相当,而光衰为正常硅锭的一半水平。

[0087] 实施例3:

[0088] 一种多晶硅锭的制备方法,包括:

[0089] (1) 将40g锗单质与硅粉80g、氮化硅粉20g混合分散于300mL乙醇中制备复合浆料,锗单质纯度大于99.99%,选取四块一定宽度的石英棉分别定义为A、B、C和D石英棉,石英棉上宽下窄,且顶部的厚度小于底部厚度2mm,首先在四块石英棉的一面(正面)刷涂一层氮化硅,待干燥后将复合浆料刷涂于石英棉这一面(正面)上,其中,D石英棉所刷复合浆料用量少于其他A、B、C三块石英棉,使A、B、C石英棉中第一掺杂剂的量是D石英棉的5倍,待其干燥后,将四块石英棉背面刷涂一层氮化硅浆料,然后先将刷涂一致的A、B、C石英棉粘贴在坩埚内壁三面(A面、B面、C面)内距坩埚底座280mm-303mm高度处,在坩埚剩下的一面(D面)内距坩埚底座290mm-313mm高度处粘贴D石英棉,最后喷涂一层氮化硅于石英棉及石英棉与坩埚交界处,待坩埚干燥。

[0090] (2) 将500kg硅料装于上述坩埚中,并添加硼硅合金104g,所述硼硅合金中硼原子浓度为 $3.12\times 10^{19}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 。

[0091] (3) 将装有上述硅料和掺杂剂的陶瓷坩埚送入铸锭炉内,对铸锭炉进行抽空、检漏等,运行铸锭炉将温度加热至 $1450\text{--}1550\text{ }^\circ\text{C}$,以保证硅料熔化;

[0092] (4) 降低铸锭炉温度,将长晶温度控制在 $1410\text{--}1440\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,同时保持 $0.3\text{--}1\text{cm}/\text{h}$ 的速度打开隔热笼,使熔化的硅料从底部开始结晶生长,维持定向凝固至长晶结束,最后经过退火冷却等完成铸锭。

[0093] 图2为采用本发明实施例3得到的多晶硅锭(曲线2表示)与普通未掺锗铸锭硅块(曲线1表示)转换效率变化图。同时选取两个硅锭中的同一位置的硅块进行切片,从硅块尾部至头部,每10片抽取1片制成电池片,得到整个硅块尾部至头部电池效率分布图,其中横坐标为硅片尾至头的排序数目,纵坐标为电池转换效率(%),从图2中可看成,本实施例对应多晶硅锭头部的硅片(虚线之后位置的硅片)的转换效率高于普通未掺杂硅片。

[0094] 实施例4

[0095] 一种多晶硅锭的制备方法,包括:

[0096] (1) 将90g的硼硅合金(硼硅合金中硼原子浓度为 $3.49\times 10^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$)与硅粉150g、氮化硅粉40g混合分散于500mL乙醇中制备复合浆料,选取四块一定宽度的石英棉分别定义为A、B、C和D石英棉,石英棉沿垂直于底座方向向上厚度逐渐变小,且顶部的厚度小于底部厚度5mm,首先在四块石英棉的一面(正面)喷涂一层氮化硅,待干燥后将复合浆料喷涂于石英棉正面上,其中,D石英棉所喷复合浆料用量少于其他A、B、C三块石英棉,使A、B、C石英棉中第一掺杂剂的量是D石英棉的4倍,待其干燥后,将四块石英棉背面喷涂一层氮化硅浆料,然后先将喷涂一致的A、B、C石英棉背面粘附在坩埚内壁三面(A面、B面、C面)内距坩埚底座330mm-350mm高度处,在坩埚剩下的(D面)内距坩埚底座340mm-360mm高度处粘贴D石英棉,最后喷涂一层氮化硅于石英棉及石英棉与坩埚交界处,待坩埚干燥;

[0097] (2) 将565kg硅料装于上述坩埚中,并添加121g磷硅合金(磷硅合金中磷原子浓度

为 $1.93 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$);

[0098] (3) 将装有上述硅料和掺杂剂的陶瓷坩埚送入铸锭炉内,对铸锭炉进行抽空、检漏等,运行铸锭炉将温度加热至 $1450-1550^\circ\text{C}$,以保证硅料熔化;

[0099] (4) 降低铸锭炉温度,将长晶温度控制在 $1410-1440^\circ\text{C}$ 之间,同时保持 $0.2-1\text{cm/h}$ 的速度打开隔热笼,使熔化的硅料从底部开始结晶生长,维持定向凝固至长晶结束,最后经过退火冷却等完成铸锭。

[0100] 经测试得到该多晶硅锭电阻率分布在 $0.15-3 \Omega \cdot \text{cm}$,电阻率在 $1.0-3 \Omega \cdot \text{cm}$ 的收率达94%。

[0101] 对比例:

[0102] 为了验证本发明的有益效果,本发明设置了对比例,对比例如下:

[0103] 对比例1:对比例1和实施例2的区别在于对比例1将复合浆料直接刷涂在坩埚侧壁上,没有设置石英棉。

[0104] 对比例2:对比例2和实施例4的区别在于对比例2将复合浆料直接刷涂在坩埚侧壁上,没有设置石英棉。

[0105] 将实施例2、实施例4得到的多晶硅锭和对比例1-2制得的多晶硅锭进行性能对比,对比结果如下表1所示。

[0106] 表1

项目	实施例2	实施例4	对比例1	对比例2
[0107] 电阻率分布 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.11-3	0.15-3	0.1-3	0.14-3
收率(%)	94%	94%	89%	88%

[0108] 从上表1可以看出,本发明实施例2和实施例4的电阻率在 $1.0-3 \Omega \cdot \text{cm}$ 的多晶硅的收率达94%,而对比例1和对比例2的收率分别为89%和88%,说明本发明实施例提供的制备方法制得的多晶硅锭的电阻率分布均匀,利用率较高。

[0109] 综上,本发明实施例制得的多晶硅锭电阻率分布集中,多晶硅锭的收率较高,多晶硅锭少子寿命较高,利用该多晶硅锭制成的太阳能电池片的光衰也大大降低,光电转换效率较高,铸锭成本较低。

[0110] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

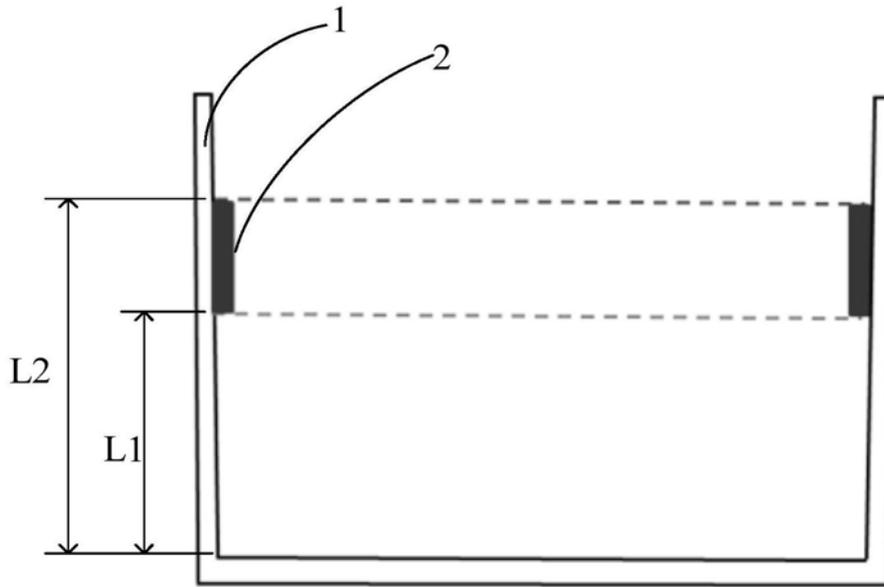


图1

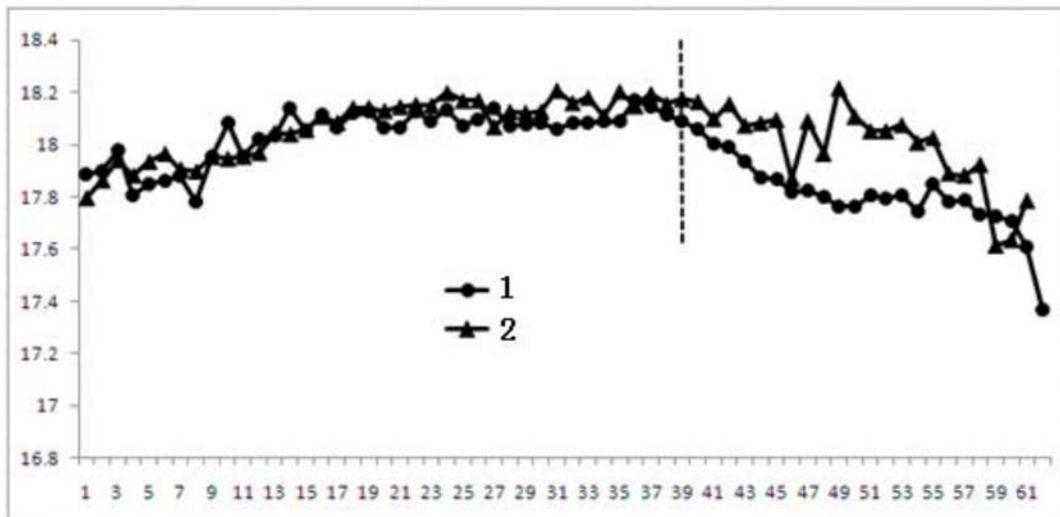


图2