

直拉单晶硅配料工艺探讨

中国电子科技集团公司第四十八研究所 ■ 谢于柳

江苏聚能硅业有限公司 ■ 朱立豪

江苏腾大光电有限公司 ■ 李卫宁

一 引言

单晶硅的主要参数有型号、电阻率、少子寿命、位错密度、晶向、碳氧含量等。它们对单晶硅棒的品质有决定性的作用，并且影响着单晶硅后续工艺电池片的处理工艺。电阻率是其中最为复杂的一个参数，它跟工艺有着密切关系。本文主要探讨单晶硅电阻率这一参数。由于相同的原料经过不同的配比，可以得到多种不同的配料方案，因此对于单晶硅不仅要配出合格的电阻率，还需要考虑单晶成品、装料合理性以及原料整体价格合理性等问题。

直拉单晶硅配料的精确性与配料的稳定性及选料的合理性有着密切的关系，因此要想配出精准电阻率和整体价格合理的单晶硅棒，就要对原料的采购进行严格的控制，对选料划分进行合理的安排，以及在后续生产中进行及时必要的修正和总结。

二 原料采购环节控制

原料市场相对混乱，产品良莠不齐，加上一些中间商由于利益的驱使，难免掺有一些品质不稳定的原料，所以采购环节非常重要。为了降低拉晶成本，不仅要采购原生多晶体，也要采购一些片料、棒料等，只有合理搭配才能降低价格。采购过程中应尽可能跟大厂家、大的代理商合作，这是因为大厂家生产的产品质量相对稳定，产品参数也相对准确。经过中间商购买的原料最好是经过考察，少量试用，选择料源品质、质量相对稳定，诚信度较高的代理商。

三 原料选料环节控制

选料是配料的关键，选料的好坏直接影响到配料的准确性。选料分两个工序，先选型号，后选电阻率。

1 型号的选择

根据载流子类型不同，导电类型也不同划分。原料一般分为P型和N型，当然也会出现一面表现为P型、另一面表现为N型的阴阳料。

2 电阻率选择

电阻率区间划分至关重要，分选太细会增加选料的难度和劳动强度，分选太粗，又会直接影响后续配料电阻率的准确性，因此合理划分很重要。

四 配料环节的控制

配料的基本原则：(1) 对于P型原料，应使所配比原料中的硼原子总浓度与目标电阻率所对应的硼原子浓度相等；(2) 对于N型原料，应使所配比原料中的磷原子总浓度与目标电阻率所对应的磷原子浓度相等。

根据 GB/T 13389-1992《掺硼掺磷硅单晶电阻率与掺杂剂浓度换算规程》，则有：

(1) 掺硼硅单晶电阻率计算掺杂浓度值 N

$$N = \frac{1.330 \times 10^{16}}{\rho} + \frac{1.082 \times 10^{17}}{\rho [1 + (54.56 \times \rho)^{1.105}]} \quad (1)$$

(2) 掺硼硅单晶掺杂剂浓度计算电阻率 ρ

$$\rho = \frac{1.305 \times 10^{16}}{N} + \frac{1.133 \times 10^{17}}{N [1 + (2.58 \times 10^{-19} N)^{-0.737}]} \quad (2)$$

式中： ρ 为电阻率， $\Omega \cdot \text{cm}$ ； N 为掺杂剂浓度， cm^{-3} 。

(3) 掺磷硅单晶电阻率计算掺杂剂浓度

$$\begin{cases} N = \frac{6.242 \times 10^{18}}{\rho} \times 10^Z \\ Z = \frac{A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3}{1 + B_1 x + B_2 x^2 + B_3 x^3} \end{cases} \quad (3)$$

式中： $x = \log_{10} \rho$ ；

$A_0 = -3.1083$ ；

$A_1 = -3.2626$ ；

$A_2 = -1.2196$ ；

$$A_3 = -0.13923,$$

$$B_1 = 1.0265,$$

$$B_2 = 0.38755,$$

$$B_3 = 0.041833$$

(4) 掺磷硅单晶掺杂剂浓度计算电阻率

$$\begin{cases} \rho = \frac{6.242 \times 10^{18}}{N} \times 10^Z \\ Z = \frac{A'_0 + A'_1 y + A'_2 y^2 + A'_3 y^3}{1 + B'_1 y + B'_2 y^2 + B'_3 y^3} \end{cases} \quad (4)$$

式中: $y = (\log_{10} N) - 16$;

$$A'_0 = -3.0769;$$

$$A'_1 = 2.2108;$$

$$A'_2 = -0.62272;$$

$$A'_3 = 0.057501;$$

$$B'_1 = -0.68157;$$

$$B'_2 = 0.19833;$$

$$B'_3 = -0.018376$$

国内太阳能电池片主要为P型,因此本文只讨论P型硅单晶配料的情况。一般要求拉制单晶硅棒的电阻率范围为 $0.5 \sim 3\Omega \cdot \text{cm}$,但由于杂质分凝现象的影响,单晶棒从头到尾电阻率由高到低分布,单晶棒头部的电阻相对较高,杂质相对较少;尾部电阻率较低,对应的杂质相对较多。因此配料时,为了不出现跑阻等现象,使拉制出的单晶棒电阻率在 $0.5 \sim 3\Omega \cdot \text{cm}$ 的范围内,头部目标电阻率一般为 $2\Omega \cdot \text{cm}$ 以上,一般在 $2 \sim 2.5\Omega \cdot \text{cm}$ 范围内较合理。

五 常见案例

1 案例一

设:有P型、电阻率分别为 0.4 、 3 、 6 、 $20\Omega \cdot \text{cm}$ 的4种原料,要求配一炉质量为 60kg 、目标电阻率范围在 $0.5 \sim 3\Omega \cdot \text{cm}$ 的硅料。

解:为了使直拉出的晶棒在目标范围内而不跑阻,令配比后的目标电阻率为 $2\Omega \cdot \text{cm}$,分凝系数为 0.85 。

根据式(1),可得 0.4 、 2 、 3 、 6 、 $20\Omega \cdot \text{cm}$ 对应的杂质浓度分别为 $4.2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、 $6.95 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、 $4.56 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、 $2.25 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、 $6.67 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 。

电阻率 $20\Omega \cdot \text{cm}$ 的硅料质量为 30000g ,电阻率 $6\Omega \cdot \text{cm}$ 的硅料质量为 15000g ,设电阻率 $0.4\Omega \cdot \text{cm}$ 的硅料质量为 $x(\text{g})$,电阻率 $3\Omega \cdot \text{cm}$ 的硅料质量为 y

(g)。根据P型配料的基本原则,则有:

$$\begin{cases} 30000 \times 6 \times 10^{16} + 15000 \times 6.95 \times 10^{15} + x \times \\ 2.25 \times 10^{15} + y \times 6.67 \times 10^{14} = 60000 \times 6.29 \times \\ 10^{15} \times 0.85 \\ 30000 + 15000 + x + y = 60000 \end{cases}$$

根据上式计算可得: $x=10000\text{g}$, $y=5000\text{g}$ 。即电阻率 $0.4\Omega \cdot \text{cm}$, 10kg ; 电阻率 $20\Omega \cdot \text{cm}$, 30kg ; 电阻率 $6\Omega \cdot \text{cm}$, 15kg , 电阻率 $3\Omega \cdot \text{cm}$, 5kg 。

2 案例二

设:有N型电阻率 $20\Omega \cdot \text{cm}$,P型电阻率分别为 $3\Omega \cdot \text{cm}$ 的两种原料和母合金,电阻率为 $0.009\Omega \cdot \text{cm}$,要求配一炉质量为 60kg ,目标电阻率范围在 $0.5 \sim 3\Omega \cdot \text{cm}$ 的硅料。

解:令配比后的目标电阻率为 $2\Omega \cdot \text{cm}$,分凝系数为 0.85 。

N型电阻率为 $20\Omega \cdot \text{cm}$,需要 45000g ,根据式(3)可得,对应浓度 $2.19 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$;P型电阻率为 $6\Omega \cdot \text{cm}$,需要 15000g ,根据式(1)可得,对应浓度为 $4.5 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$;P型电阻率为 $2\Omega \cdot \text{cm}$,根据式(1)可得,对应浓度为 $1.39 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$;母合金 $0.009\Omega \cdot \text{cm}$,需要 $x(\text{g})$,根据式(1)可得,对应浓度为 $9.73 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。

根据P型配料基本原则,则有:

$$-45000 \times 2.2 \times 10^{14} + 15000 \times 4.5 \times 10^{15} + 9.73 \times 10^{18} \times 10^{18} = 60000 \times 1.39 \times 10^{16}$$

经计算,可得 $x=10\text{g}$ 。

3 案例三

设:有一炉熔硅 55kg 。吊小头后发现电阻率为 $7\Omega \cdot \text{cm}$,与目标电导率范围 $0.5 \sim 3\Omega \cdot \text{cm}$ 不符,母合金电阻率为 $0.009\Omega \cdot \text{cm}$,计算加入母合金的质量 W ?

解:令配比后的目标电阻率为 $2\Omega \cdot \text{cm}$,分凝系数选 0.85 。

根据式(1),可得 0.009 、 2 、 $7\Omega \cdot \text{cm}$ 所对应的杂质浓度分别为 $9.73 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、 $6.95 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、 $1.92 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 。

根据P型配料基本原则,则有:

$$W_{\text{母合金}} \times 0.85 \times 9.73 \times 10^{18} + 55000 \times 1.92 \times 10^{15} = (55000 + W_{\text{母合金}}) \times 6.95 \times 10^{15}$$

经计算可得:

$$W_{\text{母合金}} = \frac{55000(6.95 \times 10^{15} - 1.92 \times 10^{15})}{0.85 \times 9.73 \times 10^{18}} \approx 33\text{g}$$

注:要达到电阻率在 $0.5 \sim 3\Omega \cdot \text{cm}$ 的方案有很多,与原料的搭配、分凝系数及目标电阻率(转42页)

太阳雨激情世博，太阳能播撒爱心

文 / 摄影 ■ 鹏飞

1851年，第一届世界博览会在英国伦敦成功举办；1862年第四届世界博览会，中国首次入主世博，赢得国际大奖章，中国留下世博最早影像；159年之后，世博首次在中国举办，中国太阳能光热企业成功入驻，以生态城市、绿色生活的理念与实践，“惊艳”2010上海世博会。



2010年上海世博会与历届世博最大的差异，在于参展国家、城市、企业等各大场馆普遍应用太阳能光热、光伏等新能源技术，“唱响”绿色主旋律，向世界人民传递着2010年上海世博会“城市，让生活更美好”的美好祝愿。

4月28日下午，太阳雨2010上海世博会生命阳光馆爱心合作伙伴签约仪式暨太阳雨激情世博·生命阳光行——《我的梦》文艺招待会新闻发布会，在北京中国残疾人联合会成功举办；太阳雨太阳能正式签约2010上海世博会生命阳光馆，成为爱心合作伙伴。

据了解，生命阳光馆为世博会诞生159年来首

次设立，该馆由中国残疾人联合会主办，上海市残疾人联合会承办，展馆位于世博会主题展馆——城市人馆内。中国残联副主席吕世明：“生命阳光馆，以‘平等·参与·共享’为主旨，表达了关爱生命，共享阳光的美好夙愿，是一份阳光事业。”

中国农村能源行业协会太阳能热利用专业委员会秘书长霍志臣表示：“太阳能热利用，其本质是取之不竭，用之不竭的太阳能，转化为我们可以利用的热能，产品实现形式目前主要为太阳能热水器。”太阳雨太阳能作为国内知名的太阳能热水器生产和销售企业，从事的正是一份“阳光”事业。

在谈及太阳能光热产业未来的时候，中国家用电器协会理事长姜风表示：通过2009年的家电下乡，中国太阳能光热产业已凸显出强大的制造及市场供应能力；光热在未来几年，必将成为全球重要的辅助能源之一。

“阳光，让生命更精彩，也将太阳雨与世博会生命阳光馆紧紧连在一起。无论是推广的太阳能产品，还是携手世博，成为生命阳光馆爱心合作伙伴，都和‘阳光’紧紧相连。”太阳雨太阳能营销总经理陈荣华说。

中国将下大力气落实2020年非化石能源消费比重提高到15%的目标，加快新能源和可再生能源开发利用。可以预计，未来的政府扶持，能源新政的出台，必将刺激太阳能产业的快速发展，太阳能产业作为关爱环境，关爱生命的“阳光事业”，也将迎接来可预期的美好前景。

(接35页)的选择都有密切的关联作用。以上三个案例提供的只是其中一种方案，在生产中，应根据实际情况决定，在实际生产中不断总结和修正。

六 结语

直拉单晶硅生产工艺中配料不是一个孤立的环节，它与原料的采购及原料的分选有较大的关联性，与原料的稳定性、电阻率均一性和石英坩埚的污染以及杂质的蒸发等有很大的关系，因此只有在生产

中及时、不断地总结，修正，才能使得配料更加准确、合理。

参考文献

- [1] 夸克·瑟达:半导体制造技术[M].韩郑生,等译.北京:电子工业出版社,2006.
- [2] GB/T 13389-1992.掺硼掺磷硅单晶电阻率与掺杂剂浓度换算规程[S].
- [3] 北京电子管厂《硅锗单晶的制备》编写小组.硅锗单晶的制备[M].北京:燃料化学工业部出版社,1970. [3][3]