



金属硅提纯技术

天津希力斯新能源技术研发有限公司

河北工业大学

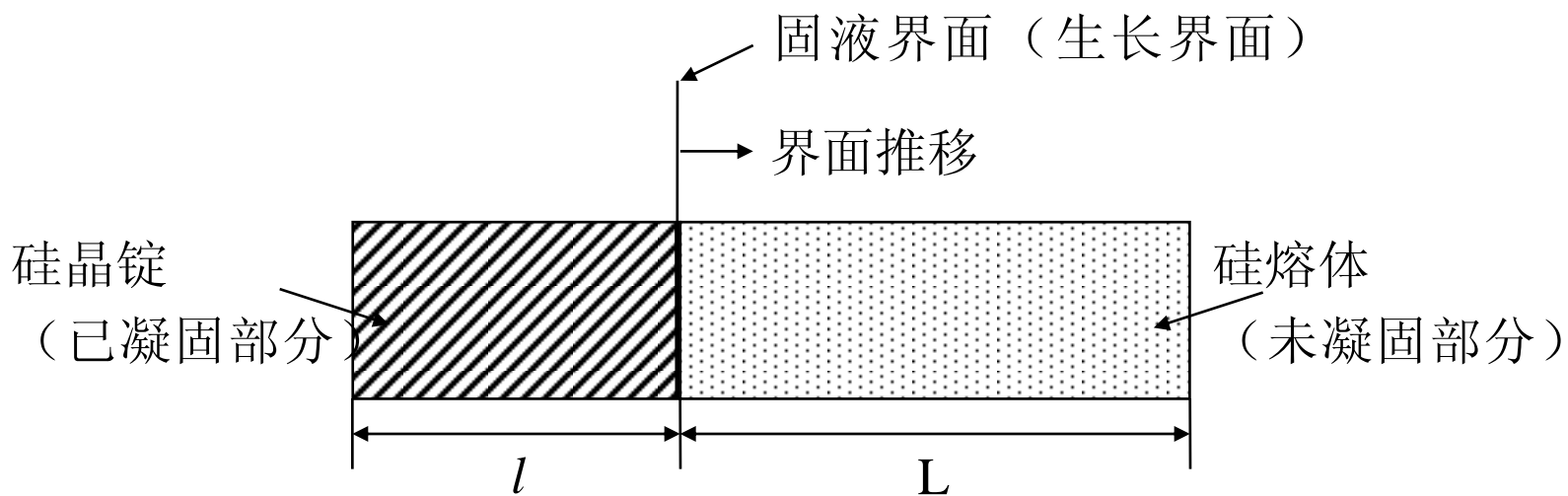
徐岳生 王海云 刘彩池 李岚

0 前言

- 新材料是当代新技术的先导，高新技术的突破与产业化，必先有新材料的突破。当代光伏产业的发展，必须有低成本、能大批量稳定生产的半导体硅生产做后盾！
- 2N金属硅提纯，是当前降低光伏发电单瓦成本，推进光伏产业飞速发展，最具潜力的途径！

1 分凝效应

- 通过2N金属硅的熔体提纯，用于太阳能电池芯片制造，其原理首先是利用硅中杂质在熔硅凝固时固液界面处的分凝效应，把杂质赶到硅晶锭的最后凝固部分，并通过切除该部分而达到提纯的目的。其基本原理，如图一所示。




图一 杂质在界面处的分凝

$$C_S = k_0 C_L$$

k_0 : 杂质在熔硅凝固时平衡分凝系数

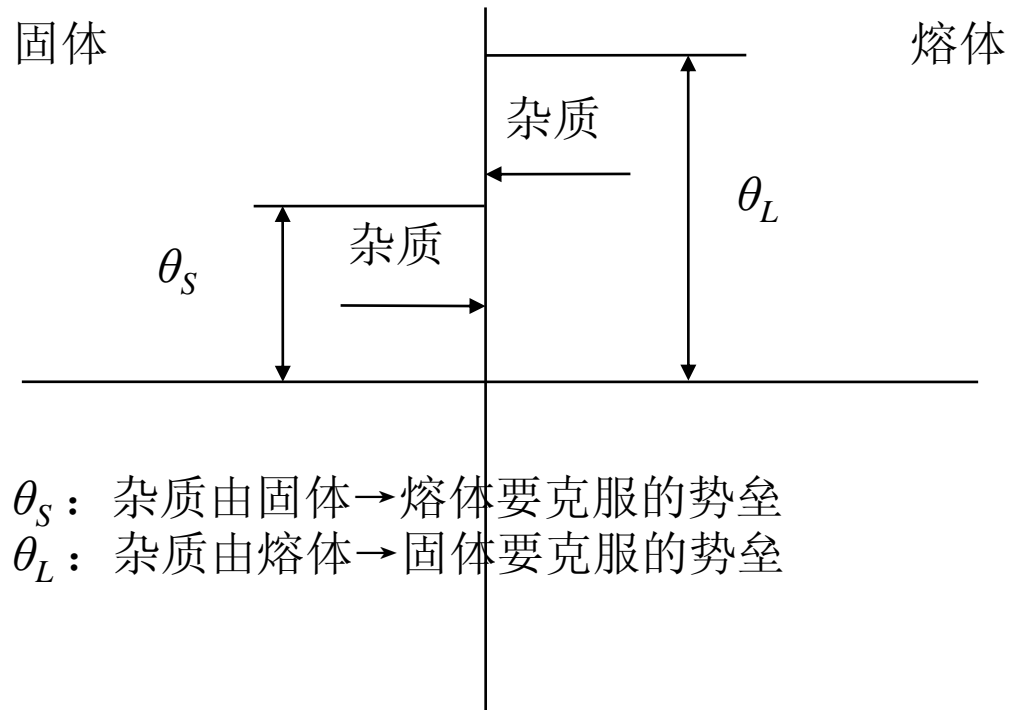
C_S : 凝固部分的杂质平均浓度

C_L : 剩下未凝固部分硅熔体的杂质平均浓度



产生杂质分凝的物理本质是杂质由固体硅穿过固液界面扩散到熔体硅，与由熔体硅穿过界面扩散到固体硅所需要克服的势垒不同。如图二所示。

固液界面（生长界面）



图二 杂质分凝效应的统计解释

设杂质由固相穿过界面到熔体，需克服的势垒为 θ_S ；而杂质由熔体穿过界面，到固相需要克服的势垒为 θ_L 。当 $\theta_S < \theta_L$ ，就会使杂质在凝固的尾端富聚；若 $\theta_S > \theta_L$ ，就会使杂质在凝固的始端富聚，造成了所谓的分凝效应。

由于硅中大部分杂质， $\theta_S < \theta_L$ ($k_0 < 1$)，随着凝固时固液界面向熔体的推移，大部分杂质也就向最后凝固部分集聚，待凝固完毕后，切除尾部，便可以达到提纯的目的。

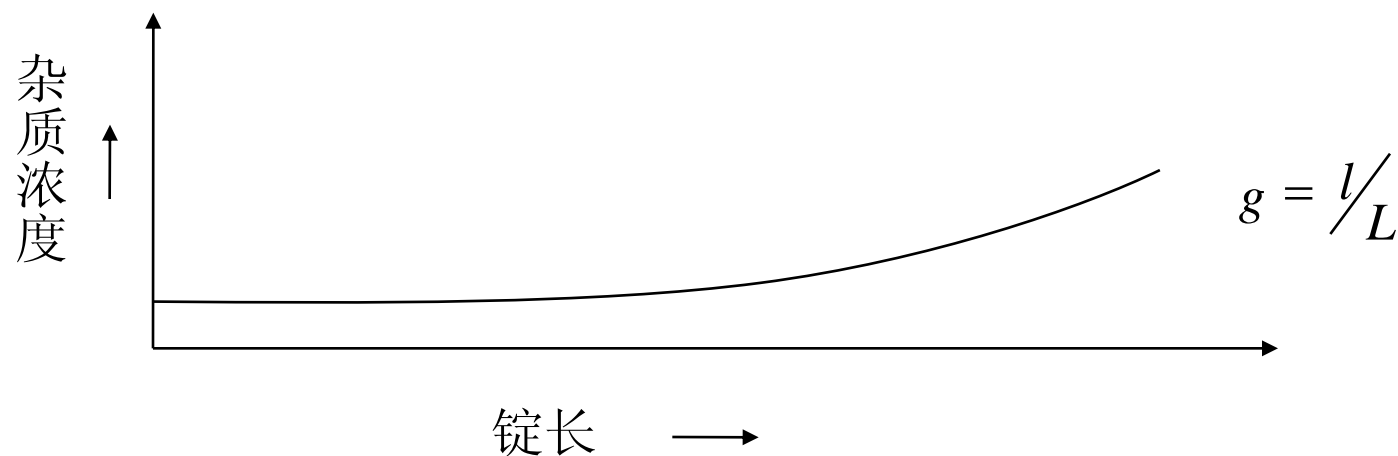
当凝固速率无限缓慢（准静态生长）时， k_0 存在。实际生产都有一定的生长速率，此时 k_0 要向 k_{eff} （有效分凝系数）转变，实际分凝是按有效分凝系数进行的。

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-\frac{v}{D} \delta)}$$

当生长速率 $v \rightarrow 0$ ， $k_{eff} \rightarrow k_0$ ，一般 $k_0 < k_{eff} < 1$ ，当 k_{eff} 愈偏离1（ $k_{eff} \ll 1$ ），分凝效果愈好。

杂质在晶锭纵向的分布：

$$C_S = k_{eff} C_L (1-g)^{k_{eff}^{-1}}$$



图三 顺序凝固后杂质沿硅锭纵向的分布


表一 硅中不同杂质在熔硅凝固时的平衡分凝系数

杂质元素	铜 (Cu)	铁 (Fe)	镍 (Ni)	钙 (Ca)	铝 (Al)	镧 (In)	铬 (Cr)	钛 (Ti)	锰 (Mn)	硼 (B)	磷 (P)	砷 (As)	铅 (Pb)
平衡分凝系数 (k_0)	4×10^{-4}	8×10^{-6}	3×10^{-9}	8×10^{-3}	2×10^{-3}	5×10^{-4}	1.1×10^{-5}	2×10^{-6}	1×10^{-5}	0.8	0.35	0.3	0.04

2 蒸发效应

- 蒸发的速度常数
- 蒸发的时间常数
- 杂质蒸发的快慢与炉膛内该杂质的分压有关

杂质从熔硅表面蒸发，对提纯有利。不同杂质元素，从熔硅表面蒸发的快慢不同。表征杂质蒸发快慢的参数是该杂质在熔硅表面被蒸发的速度常数和时间常数。容易蒸发的杂质，其速度常数大，时间常数小！杂质蒸发与炉膛空间内气氛情况有关，关键是与该杂质在炉膛内的分压有关（道尔顿分压定律），有关高真空有利于蒸发的说法，不十分全面。



分凝效应、蒸发效应都对金属提纯有利。对提纯2N金属硅而言，起主导作用的是分凝效应。目前各企业都是通过二次分凝，使硅中Cu、Fe、Ca、Al、Mn、Ni、Cr等杂质元素的含量达到太阳能芯片对硅的要求。

3 熔硅法除硼技术

- (1) 化学反应

向熔硅引入与硼反应形成硼化物的元素

- (2) 造渣

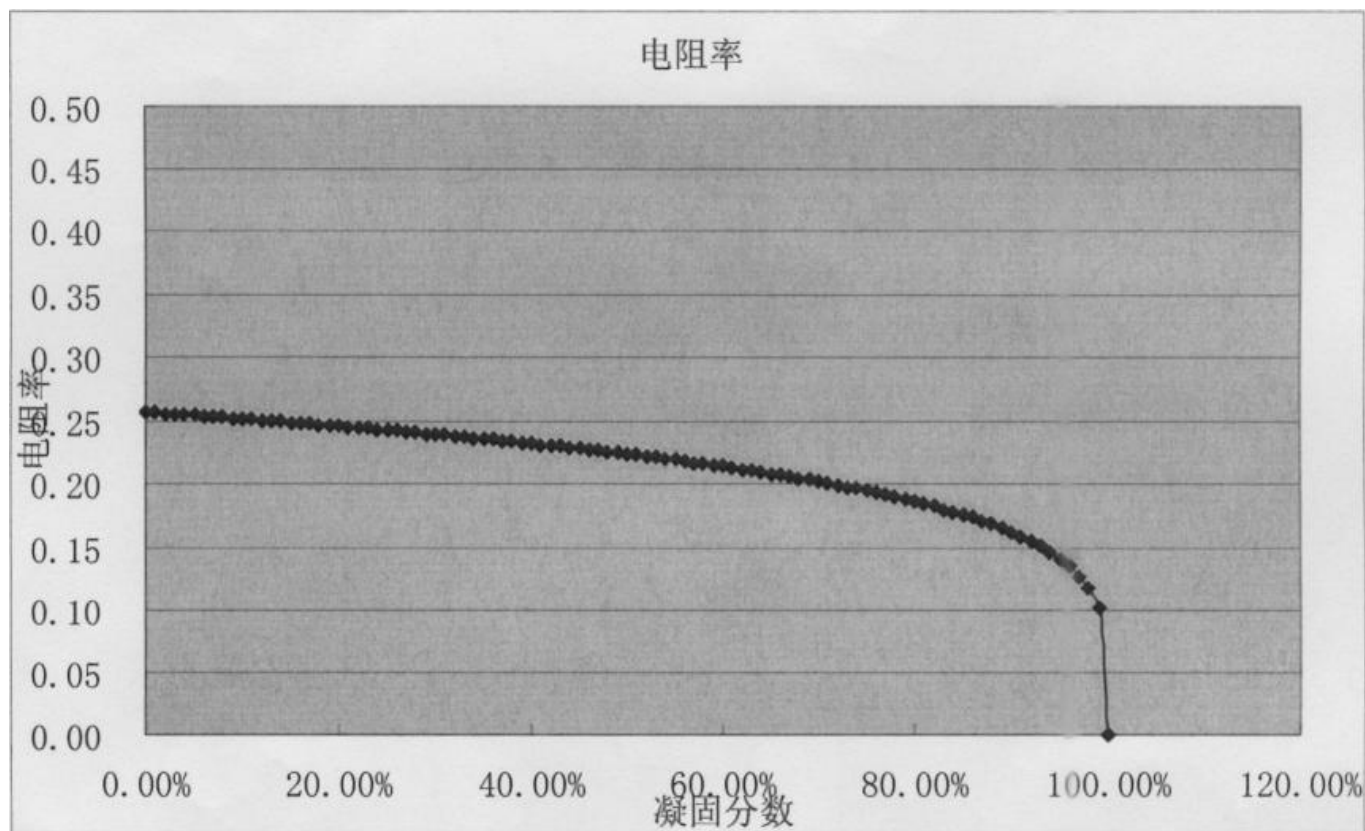
硼化物气相逸出

硼化物加造渣剂造渣

- (3) 避免硼的沾污


表二 熔硅法制备出太阳能级硅杂质的典型含量

检测项目	(a)	(b)
Cu%	<0.00005	<0.00005
Fe%	0.0003	0.00005
Ni%	<0.00005	<0.00005
Mn%	<0.00005	<0.00005
Ca%	<0.00005	0.0040
Al%	0.0019	0.0004
P%	<0.00005	<0.00005
B%	<0.00005	<0.00005
Cr%	<0.00005	<0.00005



图四 模拟铸锭后的电阻率分布

图四为表二(b)所示硅材料，经过模拟铸锭后的电阻率分布。



很明显，实际硅材料电阻率比硼含量对应的理论值偏低，其原因考虑有三个：

- A. 硅中硼的测定过程中很难把握沾污或损失，因此准确性差；
- B. 四探针法测多晶电阻率，存在误差；
- C. 杂质铝（Al）的影响，Al有时起受主作用。

谢谢

本课题得到国家科技部的支持，在此我们衷心感谢！得到行业协会的指导，在此一并感谢！

*Thank you for
your attention*