DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.03.003

不同类型籽晶对多晶硅质量的影响

张　婷,王　锋,候炜强,白　翔,赵宇飞,符　壮
(山西中电科新能源技术有限公司,山西 太原 030000)

摘　要:采用的籽晶为不同类型的原生多晶硅料,一种是粒径为 2~5 mm 的原生多晶硅颗粒料;另一种是厚度 2 cm 左右的原生多晶板料,将二者铺设在同一个坩埚底部,使其各占一半;使得两种籽晶的生长环境,工艺配方及影响长晶的其他因素完全一致,进而有利于更好地比较分析不同类型籽晶对硅锭质量的影响。结果表明,经过对比两种籽晶产出硅锭的晶粒大小,晶粒均匀性,少子寿命以及红外探伤等差异;对比分析两种籽晶的优缺点,发现用粒径为 2~5 mm 的原生多晶硅料做籽晶具有更好的引晶效果。

关键词:多晶硅锭;籽晶;少子寿命;位错

中图分类号:TN304　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)03-0246-04

Influence of Different Seed Crystals on the Quality of Polycrystalline Silicon Ingot

ZHANG Ting, WANG Feng, HOU Weiqiang, BAI Xiang, ZHAO Yufei, FU Zhuang
(CETC New Energy Technology Co., Ltd., Taiyuan 030000, China)

Abstract: The seed crystals used were primary polysilicon materials of different types. One was primary polysilicon particles with particle size of 2~5 mm. The other was the original polycrystalline plate with a thickness of about 2 cm. The two were laid at the bottom of the same crucible, and each took half. Thus, the growth environment, technological formula and other factors affecting the long crystal of the two seed crystals were completely consistent, which was conducive to the better comparison and analysis of the influence of different seed crystals on the quality of silicon ingots. The results show that the grain size, grain uniformity, minor particle life and infrared flaw detection of silicon ingots produced by the two seed crystals are compared. The advantages and disadvantages of the two kinds of seed crystals are compared and analyzed, and it is found that the seed crystals made of primary polycrystalline silicon with particle size of 2~5 mm has better crystal inducing effect.

Key words: polycrystalline silicon ingot; seed crystal; minority carriers lifetime; dislocation

当前市面上主流的高效多晶硅铸锭工艺有两种,即全熔和半熔工艺。全熔工艺的铸锭得料率相对较高,而半熔工艺则会获得更高品质的多晶硅锭,且该方法,对晶体生长所需要的形核势垒有很大的降低作用,大大提高晶体生长质量,因此,目前采用半熔法制备高效多晶硅锭的铸造技术很流行[1]。所谓半熔法,即用籽晶铺底,使其成为形核中心的多晶硅外延生长技术,目前普遍使用的籽晶类型有异质形核和同质形核两种。异质形核有 SiC, SiO_2, Si_3N_4, C 颗粒等。同质形核的硅质材料主要有碎硅片,硅颗粒和硅粉等,与异质形核相比,其在长晶过程中无需形核势垒,且杂质含量较少,所以硅质材料做籽晶较为理想。但是哪种材料更有利于生长出均匀直立的柱状晶,且伴随的位错和缺陷少,目前还在探索阶段。

本试验采用了性价比比较高的原生多晶硅料,研究的对象有两种:一是粒径为 2~5 mm 的原生多晶硅颗粒料;二是原生多晶硅板料。通过给予两者相同的生长环境,产品制作完成后对其进行开方,送检,比较分析两者各项质量指标的差异。本试验采用比较分析法,对比讨论确定哪种类型的籽晶效果更佳,从而为如何选择籽晶类型,提高产品质量和多晶硅电池转换效率提供合理化建议,为半熔工艺的研究提供一个比较好发展方向,也有助于提高企业的效益和核心竞争力。

1　试验内容

1.1　试验所用设备

所用设备的型号见表 1。

1.2　试验方法

本试验采用 G6 铸锭炉制造多晶硅锭,其型号为 R13660-1/UM,为了更加充分地了解上述两种籽

收稿日期:2018-10-08

作者简介:张　婷(1988-),女,山西孝义人,硕士,助理工程师.主要从事铸锭工艺研发工作.电话:18734829901,E-mail:zhangtingxny@163.com

表1 设备型号
Tab.1 Unit type

设备名称	设备型号
G6 铸锭炉	R13660-1/UM 型
少子寿命检测仪	SEMILAB WT2010-D
红外探伤仪	SEMILAB IRB-55

晶对多晶硅锭质量的影响，设计的试验方法如下：在同一个坩埚底部，一半铺设粒径为 2~5 mm 的原生多晶硅颗粒料作为籽晶(以下统称为碎多晶)，另一半铺设原生多晶硅板料作为籽晶(以下统称为板料)，板料间的缝隙用 0~2 mm 的原生多晶硅料填充，从而减少因缝隙过大形成的位错，板料厚度约为 2 cm，籽晶铺设厚度约为 20 mm，如图 1。此试验方法保证了多晶硅的生长环境是完全一致的，且不受初期长晶速率，过冷度，工艺配方等参数的影响。由于此试验方法严格采用了单一变量分析法，所以具有一定的推广性。在实际生产过程中，经常会出现籽晶厂家变更或者需要进行创新试验等，这种实验方法用来做试料试验将会很直观很精准的判断料的好坏，为决策者提供有力的依据。本试验用的铸锭炉为 G6 铸锭炉，投料量为 850 kg。

图 1 籽晶铺设方法
Fig.1 Laying methods of seed crystal

籽晶铺设完后，按照配料单，将其余配料按照规范的装料方法进行装料，装料完毕进行入炉操作，本试验采用半熔法，关键在于籽晶的保护操作，在熔化末期，通过石英棒测量留底厚度，当测量值为 3 cm 时，工艺从熔化阶段直接进入长晶阶段，这样就可保护好籽晶，为长晶初期的引晶做好准备。

待多晶硅锭生长完毕，出炉冷却到室温后，进行开方作业，开方示意图如图 2，从图中可看出，多晶硅锭共切成了 36 块，图中左边的 18 块(J1-B6 对角线范围内)底部籽晶为原生多晶硅板料，右边的 18 块(B3-J4 对角线范围内)底部籽晶为 0~2 mm 的原生多晶硅颗粒料，比较分析两者少子寿命，晶粒大小，晶粒均匀性，内部位错缺陷的差异。其中，少子寿命用少子寿命检测仪测试，内部硬质点、微晶、杂质用红外探伤仪测试，晶粒大小用肉眼观察，用尺子测量其大小。

J1	B1	B2	B3	B4	J2
B9	X1	X2	X3	X4	B13
B10	X5	X6	X7	X8	B14
B11	X9	X10	X11	X12	B15
B12	X13	X14	X15	X16	B16
J3	B5	B6	B7	B8	J4

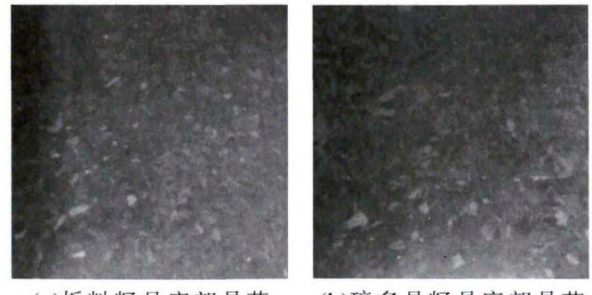
图 2 开方示意图
Fig.2 Schematic diagram of square root

2 研究结果与讨论

2.1 晶粒大小、晶粒形状、晶粒均匀性对比

本试验选择图 2 中的第 4 行 B11、X9、X10、X11、X12、B15 作为研究对象，其中 B11、X9、X10 这 3 块的底部籽晶为板料，X11、X12、B15 这 3 块的底部籽晶为碎多晶。

多晶硅晶粒和晶界的形成具有随机和继承特性，而通过籽晶调控也是目前为止唯一的主动调控的方法。图 3 是这两种籽晶底部晶花的形貌图，即初始晶粒形貌图，图 3(a)为板料籽晶底部晶花形貌图，图 3(b)为碎多晶籽晶底部晶花形貌图，该图与实物的大小比例约为 1:4，对比图 3 的(a)和(b)两组图，得出图(b)的晶粒比图(a)中的晶粒大小适中且分布较均匀。有研究表明，初始晶粒对晶体的生长影响很大，大小适中且均匀的晶粒长晶效果更佳，一定程度上可降低底部位错的形成，由此可见碎多晶做籽晶引晶效果更好一些。

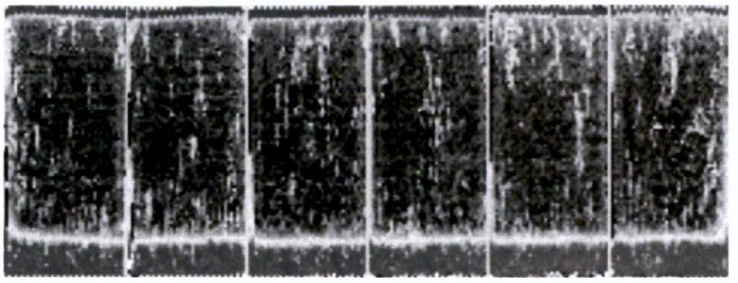


(a)板料籽晶底部晶花　(b)碎多晶籽晶底部晶花

图 3 两种籽晶的底部晶花
Fig.3 The crystal shape at the base of two seed crystals

2.2 多晶硅少子寿命对比

对于晶体硅材料而言，少数载流子的寿命是表征其性能的很重要的参数，对太阳能电池的转换效率有很大的影响。本次试验采用 SEMILAB WT2010-D 少子寿命仪检测试验块少子寿命，获得的少子寿命图如图 4，从左到右依次为 B15、X12、



B15 X12 X11 X10 X9 B11

图 4 少子寿命图

Fig.4 Figure of minority carriers lifetime

X11、X10、X9、B11，经验得知，随着晶体生长的不断进行，越往上位错、缺陷也会越多，从少子寿命图的花纹大小与密集度来看，右边少子寿命图花纹较左边多且更加密集，有研究指出，位错的表现形式也可通过少子寿命的花纹表现出来，花纹的比例也显示了硅锭内部的位错密度，而位错密度与电池转换效率也息息相关[2]，由此说明碎多晶做籽晶更加有利于晶体的生长。

结合晶粒的分布情况，我们可做如下分析，熔化末期，板料间存在缝隙，熔化的液体会渗入缝隙并最先凝固形成新的长晶点，长晶初期由于板料形成的长晶点和缝隙流延形成的长晶点互相竞争[3]，此时由板料生成的大晶粒与由缝隙流延生成的小晶粒之间存在互相蚕食或者吞并现象，此现象会激发位错的产生，随着晶体的不断上长，位错会不断聚集、延伸，使得长晶后期位错密度大量地增加，最终会大大影响产品的电学性能；而碎多晶与板料相比分布更加均匀，长晶初期形成的晶粒也较均匀，可以减少因竞争生长带来的弊端，所以其更有利于生成较均匀、直立的柱状晶，从而为后期生长提供良好基础，进而较少因应力引发及晶粒生长诱发生成的位错，由此可见，碎多晶对晶体的生长比较有利。

表 2 为两种籽晶头尾截除高度及少子寿命平均值的对比，可直观的看出用碎多晶做籽晶的头部截除高度比板料做籽晶的要少 26 mm，尾部截除少 18 mm，平均每块增加 2.5 mm 有效区域。板料做籽晶少子寿命平均值为 6.56 μs，碎多晶做籽晶少子寿命平均值为 6.68 μs。从以上数据可见，用碎多晶做籽晶有利于降低低少子寿命红区的厚度，也有利于提高少子寿命，进而提高硅锭的少子得料率，获得高品质晶体。

表2 硅锭头部尾部低少子寿命区厚度

Tab.2 The thickness of little minority carriers lifetime at the top and bottom of silicon ingot

籽晶类型	去头总和 /mm	平均去头厚度 /mm	去尾总和 /mm	平均去尾厚度 /mm
板料做籽晶	621	34.5	1 060	58.89
碎多晶做籽晶	595	33.05	1 042	57.89

2.3 红外探伤结果对比

硅锭经过开方，对硅块进行少子寿命检测，截掉头尾少子红区，然后用 SEMILAB IRB-55 红外探伤仪对其进行红外探伤检验。由于硬质点、微晶、空洞等对硅锭质量的提升有严重的影响，所以红外探伤测试是很必要的环节。红外探伤仪可以穿透 200 mm 深度的硅块，纯硅料本身对此波段的吸收率几乎为零，但是如果硅料内部存在硬质点、微晶、微裂纹、空洞，这部分区域会对红外光进行吸收、反射或者散射，这时扫描图片中会形成大小不同、形状各异的黑色阴影，通过分析这些阴影的大小、形状及所在位置来分析晶体质量的好坏[4]。

图 5 所示，从左到右依次为 B15、X12、X11、X10、X9、B11，左边 4 块硅块内部均无阴影，右边两块头部均有黑色阴影。阴影的成因有很多，根据多方排除，结合少子寿命图可做如下分析，此阴影区和少子寿命图黄色花纹位置相当，此处阴影很可能为微缺陷聚集区。结合晶体生长与缺陷形成理论分析，用板料做籽晶，由于形成的初始晶粒大小不均，分布互相夹杂，使得晶体生长过程中固体的温度分布不均，从而带来不少由热应力产生的微缺陷，随着晶体生长，位错与缺陷的不断延展聚集，造成硅锭头部阴影的形成，严重影响硅锭头部质量。为减少板料间过

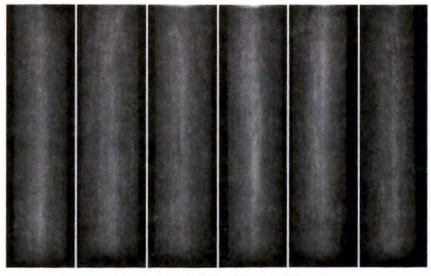


图 5 红外探伤扫描图

Fig.5 Infrared flaw detection sscannogram

（下转第 255 页）

最佳配比方案，即氧化铝粉末 51%，柠檬酸钠 0.5%，丙三醇 4%，聚乙烯醇 2.25%，蒸馏水 42.25%，pH 呈碱性。通过试验测得该配比方案制成膏体的粘度为 3 859 mPa·s，小于试验 6 膏体的粘度值。

3 结论

(1)在试验所选的三因素中，对膏体流变性能影响最大的是分散剂，pH 次之，固相含量的影响最小。

(2)采用氧化铝粉末 51%，柠檬酸钠 0.5%，丙三醇 4%，聚乙烯醇 2.25%，蒸馏水 42.25%，pH 呈碱性的配比方案，膏体的流变性能最好。

参考文献：

[1] 张敏华. 快速铸造和快速精密铸造技术的研究与发展 [J]. 热加工工艺，2009，38(03): 36-39，44.

[2] 杨冰倩. 熔模铸造模料配方及蜡模成型工艺参数优化[D].合肥：合肥工业大学，2015.

[3] 李少海，李昭青. 3D 打印在铸造技术中应用 [J]. 铸造技术，2018，39(02): 384-389.

[4] 王世杰，吕乐华，郭亚辉，等. 3D 打印技术在熔模铸造中的应用 [J]. 铸造技术，2017，38(6): 1487-1489.

[5] 田芳，王嘉，韩文华. 3D 打印技术应用[J]. 铸造技术，2018，39(4): 851-853.

[6] 贲玥，张乐，魏帅，等. 3D 打印陶瓷材料研究进展[J]. 材料导报，2016，30(21): 109-118.

[7] 李爱农，潘宇飞，何博，等. 熔模铸造用型壳材料的优选[J]. 热加工工艺，2018，47(5): 106-110，114.

[8] 陈文革，李淑娟，熊斐，等.基于成型用 Al_2O_3 陶瓷膏体浆料的配制与分析[J]. 硅酸盐通报，2013，32(7): 1276-1280，1290.

[9] Wu Haihua, Li Dichen, Tang Yiping, et al. Rapid casting of hollow turbine blades using integral ceramic moulds [J]. Journal of Engineering Manufacture, 2009, 223(6): 695-702.

[10] 冯建伟. 水基 Al_2O_3 陶瓷膏体制备工艺研究[D]. 兰州：兰州理工大学，2011.

(上接第 248 页)

大缝隙带来的位错，我们用粒径为 0~2 mm 颗粒料填充，从形核理论中我们了解到，小的颗粒料的形核能更强，所以此部分填充料极易过早的形成细小晶粒，结合晶体生长的动力学理论分析[5]，对于类金属硅而言，它的固液界面的微观结构呈现小台阶式的混合界面结构，当硅熔体与细小晶粒接触时会发生局部过冷，造成固液界面不稳定，界面上出现的少量凸起，进入过冷液体中，由于其量少，无法形成枝状晶体，只能形成胞状结构的细晶，进而加大位错的产生。红外探伤的结果再次证明碎多晶做籽晶更有益于形成高质量的晶体硅。

3 结论

(1)采用粒径为 2~5 mm 的原生多晶硅料做籽晶比用原生多晶硅板料做籽晶更加有利于晶体的生长，对降低晶体内部位错、缺陷有促进作用。

(2)选择合适的籽晶对降低低少子寿命区厚度也有促进作用，本试验中采用粒径为 2~5 mm 的原生多晶硅料做籽晶优于用原生多晶硅板料做籽晶，一定程度上提高了铸锭的少子得料率。

(3)结合晶体的生长理论分析，可得出大小合适且均匀的颗粒料做籽晶，长晶初期更有利于生成分布均匀大小合适的晶粒，减少由于晶粒大小不均伴随其竞争生长所产生的位错缺陷，均匀的晶体生长一定程度上也有利于抵抗由内部应力带来的破坏，这类硅料更有益于用来做籽晶。

(4)选择何种籽晶性价比更高且更有利于晶体生长，此类问题还有待进一步研究。

(5)本文采用的在同一坩埚中进行不同籽晶试验的方法，具有很好的推广性，为实际生产中的试料环节提供了可行性的试验方法，为铸锭配料的决策者提供了科学依据。

参考文献：

[1] 朱笛笛，明亮，黄美玲，等. 有籽晶铸锭多晶硅中晶体生长分析 // 第九届中国太阳级硅及光伏发电研讨会[C]. 常熟：中国可再生能源学会，2013：1-4.

[2] 胡动力，何亮，曹盛，等. 利用少子寿命仪对多晶硅缺陷的快速量化表征 // 第九届中国太阳级硅及光伏发电研讨会[C]. 常熟：中国可再生能源学会，2013：1-4.

[3] 戚凤鸣，张兆玉，尹长浩，等. 籽晶尺寸差异对多晶硅铸锭质量的影响 //2015 中国光伏大会暨第十五届中国光伏学术年会[C]. 北京：中国可再生能源学会，2015：80-83.

[4] 段金刚，明亮，邱昊，等. 多晶硅铸锭红外探伤阴影问题浅析[J]. 电子工业专用设备，2017(6):26-28.

[5] 张志强，黄强，黄振飞，等. 定向凝固多晶硅中细晶产生的原因分析[J].中国科学，2011(6):754-759.