



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102627394 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 08

(21) 申请号 201210095413. 3

(22) 申请日 2012. 04. 02

(71) 申请人 锦州新世纪多晶硅材料有限公司
地址 121000 辽宁省锦州市经济技术开发区
进港大街

(72) 发明人 张海霞 车永军 刘冬梅

(74) 专利代理机构 锦州辽西专利事务所 21225
代理人 李辉

(51) Int. Cl.
C03B 33/037(2006. 01)

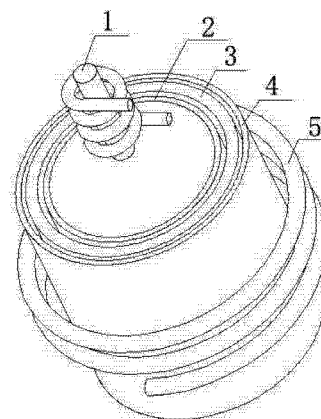
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种采用冶金法降低金属硅中硼杂质含量的方法

(57) 摘要

一种采用冶金法降低金属硅中硼杂质含量的方法,将碳酸钙粉与二氧化硅粉进行混合得造渣剂,将造渣剂与金属硅粉进行混合,加入 0.1% ~ 10% H_2O_2 搅拌均匀,自然冷却干燥,加入至陶瓷坩埚容积的 1/3 处,启动由中频等离子加热器和中频感应线圈组成的加热装置,使混合物料熔化,加入金属硅粉,金属硅粉熔化,关闭中频等离子加热器,增加中频感应线圈的频率,继续加热,使金属硅粉完全熔化为金属硅液;反复将带有冷却系统的石英棒浸入金属硅液中转动除渣相,去除硅液中的渣相。该方法操作步骤简单,对设备要求不高,且不易引入杂质且不会造成硅浪费,生产成本低;提纯硅中的硼含量在 0.2ppm 以下,符合太阳能级多晶硅的要求。



1. 一种采用冶金法降低金属硅中硼杂质含量的方法,其特征在于,具体步骤是:
 - 1.1 将质量比为 1:0.5 ~ 1:5 的碳酸钙粉与二氧化硅粉进行混合,得造渣剂;
 - 1.2 将质量比为 1:0.5 ~ 1:2.5 的造渣剂与金属硅粉进行混合,加入浓度为 0.1% ~ 10% H_2O_2 搅拌均匀,其中,造渣剂与加入的 H_2O_2 的质量体积比为 1:2 ~ 1:5g/ml,自然冷却干燥,得混合物料;
 - 1.3 将混合物料加入至陶瓷坩埚容积的 1/3 处,启动由中频等离子加热器和中频感应线圈组成的加热装置,在 55KHz ~ 65 KHz 频率下,使混合物料熔化,然后加入金属硅粉填满陶瓷坩埚,金属硅粉熔化后反复补充金属硅粉,直至熔化后的金属硅粉填满陶瓷坩埚,关闭中频等离子加热器,增加中频感应线圈的频率至 75KHz ~ 85 KHz,继续加热,使金属硅粉完全熔化为金属硅液,并继续熔炼 5min ~ 40min;
 - 1.4 将带有冷却系统的石英棒浸入金属硅液中,以 30 转 /min ~ 200 转 /min 的速度转动,渣相附着于石英棒上,转动 2min ~ 15min 后,将石英棒提出,轻敲石英棒,渣相自动脱落;
 - 1.5 反复将石英棒浸入金属硅液中转动除渣相 2 次 ~ 5 次,去除硅液中的渣相。
2. 根据权利要求 1 所述的采用冶金法降低金属硅中硼杂质含量的方法,其特征在于,所述碳酸钙粉的硼含量 < 0.05ppm、平均粒度为 100 ~ 200 目,二氧化硅的硼含量 < 0.01ppm、平均粒度为 50 目 ~ 100 目,金属硅粉的硼含量 < 30ppm、粒度为 1 目 ~ 200 目。
3. 根据权利要求 1 所述的采用冶金法降低金属硅中硼杂质含量的方法,其特征在于,所述陶瓷坩埚放置在中频感应线圈内,其间由里到外设置保温材料层和石棉布,所述中频等离子加热器设置在陶瓷坩埚上方。
4. 根据权利要求 1 所述的采用冶金法降低金属硅中硼杂质含量的方法,其特征在于,所述带有冷却系统的石英棒内通入氩气制冷,氩气流量为 14 L/min ~ 20L/min。
5. 根据权利要求 1 所述的采用冶金法降低金属硅中硼杂质含量的方法,其特征在于,所述带有冷却系统的石英棒内径为 4cm ~ 5cm,高为 25cm ~ 35cm。
6. 根据权利要求 1 所述的采用冶金法降低金属硅中硼杂质含量的方法,其特征在于,所述加热装置的加热温度为 1420 ~ 1470°C。

一种采用冶金法降低金属硅中硼杂质含量的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种采用冶金法降低金属硅中硼杂质含量的方法。

背景技术

[0002] 晶体硅材料包括多晶硅和单晶硅,是最主要的太阳能电池材料,其市场占有率在90%以上,在今后相当长的一段时期是太阳能电池的主流材料。晶体硅材料纯度越高光电转化效率就高,寿命就越长,因此,行业内规定太阳能级多晶硅中硼含量小于0.3ppm。

[0003] 目前,对金属硅的提纯制备太阳能级多晶硅的方法主要有西门子法和物理化学法。西门子法生产成本较高,工艺流程复杂并污染环境;物理化学法相对西门子法生产成本较低,工艺路线简单,对环境污染小,能是提纯金属硅的首选方法。

[0004] CN102344142 A公开了一种去除硼的硅提纯方法,该方法将金属硅加热熔成金属硅液,保持金属硅液温度在1600℃~1900℃,然后向金属硅液中通入氩气、氧气、以及水蒸气的混合气体,同时加入造渣剂偏硅酸钠,对金属硅液进行熔炼,将熔炼后的硅冷却铸锭后切除杂质富集部分。其缺点是:采用向金属硅液中通混合气体的方式,通气部件靠近金属硅液的部分,容易腐蚀、损坏,因此对设备要求较高;并且高温下,混合气体中氧化性气体与硅反应,造成硅损失。

[0005] CN102153088A公开了一种金属硅的造渣酸洗除硼方法,该方法将造渣剂预熔并装入加料仓中,将金属硅料装入熔炼坩埚中,抽真空后充入氩气,加热熔化金属硅,反应后,将液态金属硅料倒入模具中,冷却制得金属硅锭;将金属硅锭经破碎、研磨、过筛得金属硅粉,用乙醇浸泡除油,再用盐酸、硫酸、硝酸和氢氟酸浸泡至少一次,清洗,得到提纯金属硅。其缺点是:操作步骤复杂,在对金属硅锭破碎、研磨时,容易二次引入杂质,并且硅浪费严重、生产成本低。

发明内容

[0006] 本发明要解决的问题是提供一种采用冶金法降低金属硅中硼杂质含量的方法,该方法操作步骤简单,对设备要求不高,且不易引入杂质且不会造成硅浪费,生产成本低。

[0007] 本发明的技术解决方案是:

一种采用冶金法降低金属硅中硼杂质含量的方法,其具体步骤是:

- 1.1 将质量比为1:0.5~1:5的碳酸钙粉与二氧化硅粉进行混合,得造渣剂;
- 1.2 将质量比为1:0.5~1:2.5的造渣剂与金属硅粉进行混合,加入浓度为0.1%~10% H₂O₂搅拌均匀,其中,造渣剂与加入的H₂O₂的质量体积比为1:2~1:5g/ml,自然冷却干燥,得混合物料;
- 1.3 将混合物料加入至陶瓷坩埚容积的1/3处,启动由中频等离子加热器和中频感应线圈组成的加热装置,在55KHz~65 KHz频率下,使混合物料熔化,然后加入金属硅粉填满陶瓷坩埚,金属硅粉熔化后反复补充金属硅粉,直至熔化后的金属硅粉填满陶瓷坩埚,关闭中频等离子加热器,增加中频感应线圈的频率至75KHz~85 KHz,继续加热,使金属硅粉完

全熔化为金属硅液,并继续熔炼 5min ~ 40min ;

1.4 将带有冷却系统的石英棒浸入金属硅液中,以 30 转 /min ~ 200 转 /min 的速度转动,渣相附着于石英棒上,转动 2min ~ 15min 后,将石英棒提出,轻敲石英棒,渣相自动脱落;

1.5 反复将石英棒浸入金属硅液中转动除渣相 2 次 ~ 5 次,去除硅液中的渣相。

[0008] 所述碳酸钙粉的硼含量 < 0.05ppm、平均粒度为 100 ~ 200 目,二氧化硅的硼含量 < 0.01ppm、平均粒度为 50 目 ~ 100 目,金属硅粉的硼含量 < 30ppm、粒度为 1 目 ~ 200 目。

[0009] 所述陶瓷坩埚放置在中频感应线圈内,其间由里到外设置保温材料层和石棉布,所述中频等离子加热器设置在陶瓷坩埚上方。

[0010] 所述带有冷却系统的石英棒内通入氩气制冷,氩气流量为 14 L/min ~ 20L/min。

[0011] 所述带有冷却系统的石英棒内径为 4cm ~ 5cm,高为 25cm ~ 35cm。

[0012] 所述加热装置的加热温度为 1420 ~ 1470℃。

[0013] 本发明采用中频等离子加热方法熔化硅料,等离子束使硅料中的部分硼杂质转化为 BO 、 BO_2 、 B_2O 、 B_2O_2 、 B_2O_3 、 HBO 、 BH_2 、 HBO_2 、 HB_2O_2 、 H_3BO_3 等硼元素的化合物,这些化合物具有挥发性,气化后去除;另外,硼在硅中是以原子的形式存在,加入造渣剂,熔硅中的硼杂质与其发生氧化反应,生成的物质进入渣相,造渣剂熔点高于硅的熔点,熔炼温度降至略高于硅的熔点时,渣相从金属硅液中分离出来,有效的降低硼含量。该方法操作步骤简单,对设备要求不高,且不易引入杂质且不会造成硅浪费,生产成本低;提纯硅中的硼含量在 0.2ppm 以下,符合太阳能级多晶硅的要求。

附图说明

[0014] 图 1 为本发明中加热装置的结构示意图;

图 2 为本发明中石英棒冷却系统的结构示意图。

[0015] 图中:1- 中频等离子加热器,2- 陶瓷坩埚,3- 保温材料层,4- 石棉布,5- 中频感应线圈,6- 进气管接口,7- 出气管接口。

具体实施方式

[0016] 实施例 1

整个提纯过程中使用金属硅粉为硼含量 < 30ppm、粒度为 1 目 ~ 200 目。

[0017] 将 2kg 硼含量 < 0.05ppm、平均粒度为 100 目的碳酸钙粉和 1kg 硼含量 < 0.01ppm、平均粒度为 50 目的二氧化硅粉混合,得造渣剂。将所得造渣剂和 1.5kg 金属硅粉混合,再加入 6L 浓度为 0.1% H_2O_2 混合均匀,自然冷却干燥,得混合物料。

[0018] 如图 1 所示,采用由中频等离子加热器 1 和中频感应线圈 5 组成的加热装置,所述陶瓷坩埚 2 放置在中频感应线圈内 5,其间由里到外设置保温材料层 3 和石棉布 4,所述中频等离子加热器 1 设置在陶瓷坩埚 2 上方。

[0019] 将混合物料加到容量为 30kg 的陶瓷坩埚 2 容积的 1/3 处,加入的混合物料为 9kg,启动中频等离子加热器 1 和中频感应线圈 5,在 60 KHz 频率下,控制加热温度在 1450℃,混合物料熔化后,加入金属硅粉填满陶瓷坩埚 2,熔化后,向陶瓷坩埚 2 填加金属硅粉,熔化后,继续向陶瓷坩埚 2 补充金属硅粉,直至金属硅粉熔化后充满陶瓷坩埚 2,关闭中频等离

子加热器 1, 增加中频感应线圈 5 的频率至 80 KHz, 继续加热, 使金属硅粉完全熔化为金属硅液, 并继续熔炼 20min。

[0020] 将内径为 4.5cm, 高为 30cm 带有冷却系统的石英棒(如图 2 所示, 石英棒内带有冷却系统, 氩气以 17L/min 流量从进气管接口 6 通入, 从出气管接口 7 流出)浸入金属硅液中, 以 150 转 /min 的速度转动, 渣相附着于石英棒上, 转动 8min 后, 将石英棒提出, 轻敲石英棒, 渣相自动脱落; 反复将石英棒浸入金属硅液中转动除渣相 4 次, 去除硅液中的渣相。

[0021] 使用 ICP-MS 测定提纯的硅中的含硼量为 0.19ppm。

[0022] 实施例 2

整个提纯过程中使用金属硅粉为硼含量 < 30ppm、粒度为 1 目~ 200 目。

[0023] 将 1kg 硼含量 < 0.05ppm、平均粒度为 200 目的碳酸钙粉和 0.2kg 硼含量 < 0.01ppm、平均粒度为 100 目的二氧化硅粉混合, 得造渣剂。将所得造渣剂和 3kg 金属硅粉混合, 再加入 6L 浓度为 0.1% H_2O_2 混合均匀, 自然冷却干燥, 得混合物料。

[0024] 如图 1 所示, 采用由中频等离子加热器 1 和中频感应线圈 5 组成的加热装置, 所述陶瓷坩埚 2 放置在中频感应线圈内 5, 其间由里到外设置保温材料层 3 和石棉布 4, 所述中频等离子加热器 1 设置在陶瓷坩埚 2 上方。

[0025] 将混合物料加到容量为 30kg 的陶瓷坩埚 2 容积的 1/3 处, 加入的混合物料为 7kg, 启动中频等离子加热器 1 和中频感应线圈 5, 在 55KHz 频率下, 控制加热温度在 1420℃, 混合物料熔化后, 加入金属硅粉填满陶瓷坩埚 2, 熔化后, 向陶瓷坩埚 2 填加金属硅粉, 熔化后, 继续向陶瓷坩埚 2 补充金属硅粉, 直至金属硅粉熔化后充满陶瓷坩埚 2, 关闭中频等离子加热器 1, 增加中频感应线圈 5 的频率至 75KHz, 继续加热, 使金属硅粉完全熔化为金属硅液, 并继续熔炼 5min。

[0026] 将内径为 4cm、高为 25cm 带有冷却系统的石英棒(如图 2 所示, 石英棒内带有冷却系统, 氩气以 14 L/min 流量从进气管接口 6 通入, 从出气管接口 7 流出,)浸入金属硅液中, 以 30 转 /min 的速度转动, 渣相附着于石英棒上, 转动 2min 后, 将石英棒提出, 轻敲石英棒, 渣相自动脱落; 反复将石英棒浸入金属硅液中转动除渣相 2 次, 去除硅液中的渣相。

[0027] 使用 ICP-MS 测定提纯的硅中的含硼量为 0.16ppm。

[0028] 实施例 3

整个提纯过程中使用金属硅粉为硼含量 < 30ppm、粒度为 1 目~ 200 目。

[0029] 将 0.6kg 硼含量 < 0.05ppm、平均粒度为 100 目的碳酸钙粉和 1.5kg 硼含量 < 0.01ppm、平均粒度为 100 目的二氧化硅粉混合, 得造渣剂。将所得造渣剂和 3.15kg 金属硅粉混合, 再加入 7.35L 浓度为 0.1% H_2O_2 混合均匀, 自然冷却干燥, 得混合物料。

[0030] 如图 1 所示, 采用由中频等离子加热器 1 和中频感应线圈 5 组成的加热装置, 所述陶瓷坩埚 2 放置在中频感应线圈内 5, 其间由里到外设置保温材料层 3 和石棉布 4, 所述中频等离子加热器 1 设置在陶瓷坩埚 2 上方。

[0031] 将混合物料加到容量为 30kg 的陶瓷坩埚 2 (材质为氧化铝、氧化锆、氧化硅) 容积的 1/3 处, 加入的混合物料为 8kg, 启动中频等离子加热器 1 和中频感应线圈 5, 在 65 KHz 频率下, 控制加热温度在 1470℃, 混合物料熔化后, 加入金属硅粉填满陶瓷坩埚 2, 熔化后, 向陶瓷坩埚 2 填加金属硅粉, 熔化后, 继续向陶瓷坩埚 2 补充金属硅粉, 直至金属硅粉熔化后充满陶瓷坩埚 2, 关闭中频等离子加热器 1, 增加中频感应线圈 5 的频率至 85 KHz, 继续加

热,使金属硅粉完全熔化为金属硅液,并继续熔炼 40min。

[0032] 将内径为 5cm、高为 35cm 带有冷却系统的石英棒(如图 2 所示,石英棒内带有冷却系统,氩气以 20 L/min 流量从进气管接口 6 通入,从出气管接口 7 流出)浸入金属硅液中,以 200 转 /min 的速度转动,渣相附着于石英棒上,转动 15min 后,将石英棒提出,轻敲石英棒,渣相自动脱落;反复将石英棒浸入金属硅液中转动除渣相 5 次,去除硅液中的渣相。

[0033] 使用 ICP-MS 测定提纯的硅中的含硼量为 0.18ppm。

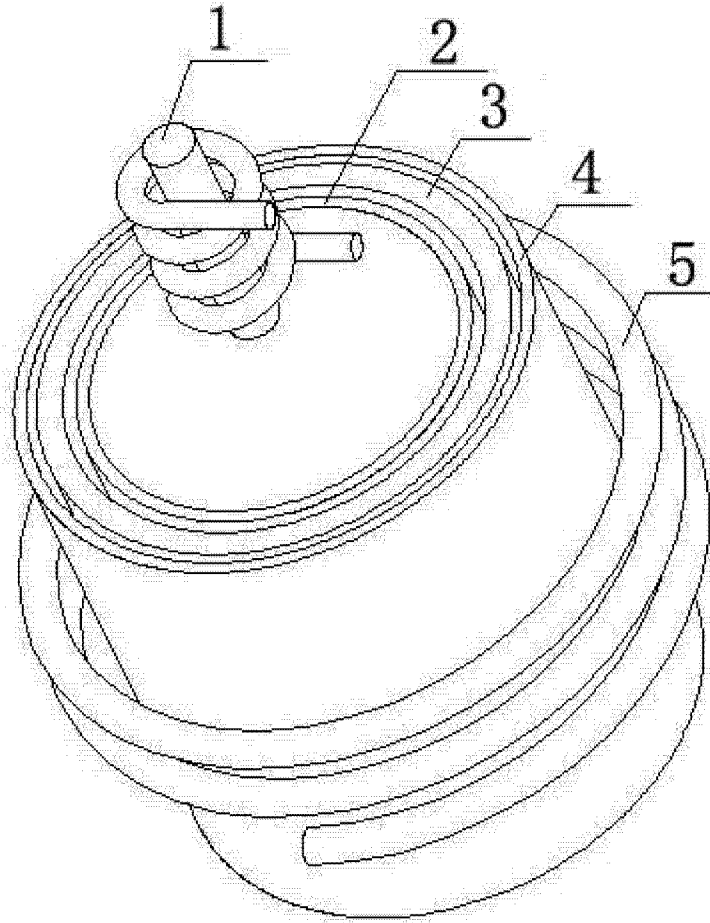


图 1

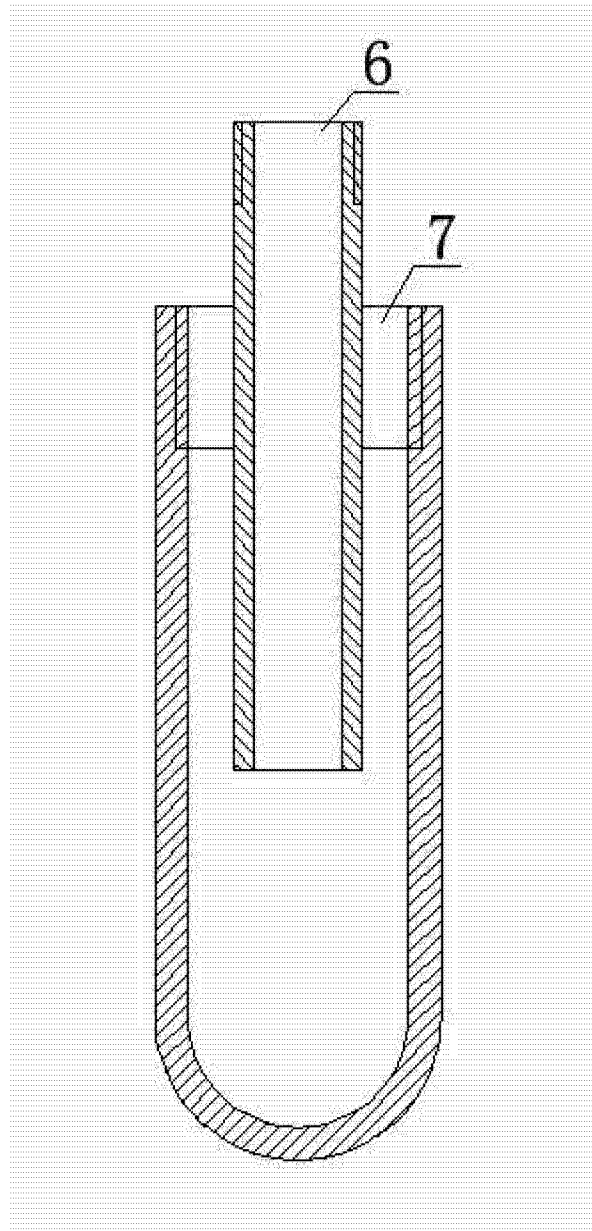


图 2