

铸锭法中籽晶、成核点及坩埚底部设置 方法专利技术综述

游 巧

(国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心, 江苏 苏州 215000)



游 巧

摘 要: 近年来, 随着太阳能电池技术在中国的迅猛发展, 晶体硅制造技术也逐渐发展起来。铸锭法作为晶体硅的主要制备方法之一, 其发展方向受到了国内外的普遍关注。本文在调研大量国内外相关专利技术的基础上, 综述了近几十年来国内外研究机构在铸锭法制备晶体硅方面所采用的技术手段, 主要归类为以下三个方面: 籽晶、成核点和坩埚底部设置。通过对比国内外技术以及分析国内重要申请人的专利申请, 寻找国内外技术差距和国内技术演进方向, 在如何调节晶粒生长速度、降低晶体的缺陷密度、提高晶体质量以适应太阳能电池的制造等亟需解决的技术问题方面提出一些方案。

关键词: 铸锭法; 硅; 晶体; 成核; 籽晶; 坩埚

中图分类号: TM914.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)04-0312-06

Effect of Seed, Nucleation, and Crucible Set-Up on Ingot Casting: Patents Review

YOU Qiao

(Patent Examination Cooperation Jiangsu Center of the Patent Office, Suzhou 215000, China)

Abstract: The manufacturing techniques of the silicon crystal has aroused great attention accompanying with the rapid development of the solar cell in China in recent years. As one of the important synthetic methods of silicon crystal, the silicon ingot casting method becomes hot research topics. Here, by analyzing the relevant patents technologies from the worldwide, we review the silicon ingot casting techniques developed by different research institutes from three aspects: seed, nucleation and set-up of the crucible. We compare the different techniques between different research groups in China and other nations, and propose possible ways for the manufacturing issues in the solar cells, including the development of the adjustment of grain growth rate, reduction of defects concentration in crystals and improvement of crystal quality.

Key words: ingot casting; silicon; crystal; nucleation; seed; crucible

1 前 言

晶体硅作为目前最主要的太阳能电池原料, 其质量直接影响到太阳能电池的光电转换效率, 受到了人们广泛关注。提拉法和铸锭法是目前晶体硅制备方法中最常见的两种方法。提拉法具有产率低、成本高等缺点, 使得成本低、产率高且氧含量低的铸锭法迅速发展起来。然而, 硅晶铸锭过程中存在晶粒尺寸不均一、多晶界和高位错密度等问题, 降低了光电转换效率。为了解决上述问题, 研究人员们作了大量尝试和努力, 相关专利申

请量急剧增加。主要改进集中在: 坩埚底部成核层的设置、籽晶在坩埚底部的排列方式以及坩埚底部设置方式等三个方面。这些改进措施在调节晶粒尺寸均一、降低缺陷和位错上取得了一定的进步。

本文综述了近几十年来铸锭法中籽晶、成核点及坩埚底部设置方法的专利申请量及本领域重要申请人, 并分别综述了国内外在籽晶、成核点及坩埚底部设置方法等三个方面的技术演进, 通过对比国内外技术以及分析国内重要申请人的专利申请, 寻找国内外技术差距和国内技术演进方向。

2 专利申请情况

2.1 国内和国外专利申请情况对比

统计专利申请人以及逐年的申请量有助于从整体上把握铸锭法中籽晶、成核点及坩埚底部设置方法的发展

收稿日期: 2016-07-08

作者简介: 游 巧, 女, 1988 年生, 硕士, 初级研究员, Email: shoiphy@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.04.10

趋势。图1为铸锭法中籽晶、成核点及坩埚底部设置方法的国内外专利申请情况,可以看出铸锭法中籽晶、成核点及坩埚底部设置方法的改进方面,国外起步较早,1979年就有该领域的专利申请,之后申请量的浮动较小。国内申请起步较晚,2007年开始有该领域的专利申请,自2010年起专利申请量急剧增大,2012年达到最高值,这与国内光伏企业的迅猛发展以及政府扶持有直接关系。图1中的饼图说明国内申请人的分布情况,其中90%是中国人,10%是外国人,体现了国内自主研发技术的进步。

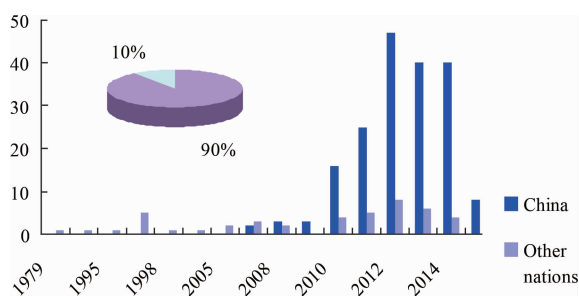


图1 铸锭法中籽晶、成核点及坩埚底部设置方法的国内外专利申请情况

Fig.1 Patent applications related to seed, nucleation or crucible set-up on ingot casting between China and other nations

图2是国内主要申请人的专利申请量统计。其中申请量最多的是江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司,2007~2015年已有22件专利申请;常州天合光能有限公司,申请量为14件。分析这两家公司的专利申请,可知他们掌握着国内铸锭法中籽晶、成核点及坩埚底部设置方法领域最为先进的技术,且技术演进的方向与国外专利有较大不同。

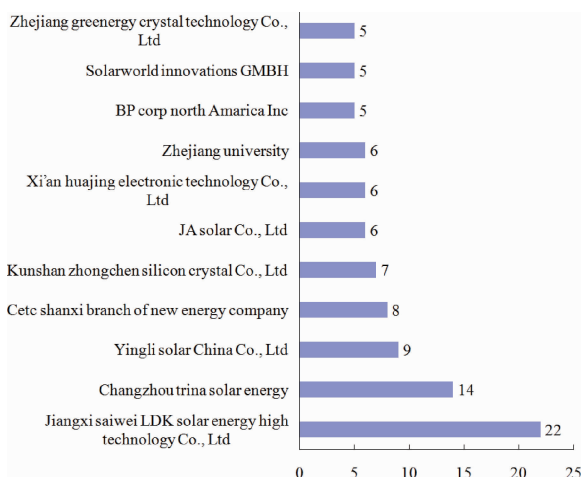


图2 国内主要申请人的专利申请量统计

Fig.2 Statistics of applications by main interior applicant

2.2 国内外技术发展路线对比

图3是从技术改进方面对比国内外申请量,国内外技术演进方向及侧重点不同,国内技术演进更侧重坩埚底部成核层的设置,而国外技术演进更侧重籽晶排列方式。图3中饼图为国内3种技术方向申请量对比,国内申请中成核层设置占45%,而籽晶的设置占33%。在成核层设置的国内专利申请中,国内申请人占了很大一部分。在国外申请中,籽晶设置部分的专利达59%,而且掌握该方面先进技术的国内专利申请也大多是国外申请人。综上所述,在成核层的设置方式上,国内技术领先于国外技术,但在籽晶的排列方式上,国内技术大多借鉴国外技术。

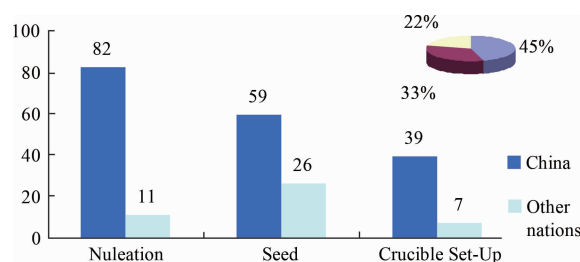


图3 国内外申请的技术方向对比

Fig.3 Comparison of technique orientation between interior and exterior application

3 铸锭法中籽晶、成核点及坩埚底部设置方法的技术改进

3.1 坩埚底部成核层设置

为了改善晶体硅铸锭法中坩埚底部成核不均问题,在坩埚底部设置成核层的技术应运而生。该技术最早起源于日本,1999年日本三菱株式会社首先提出在坩埚底部均匀铺设一层硅颗粒,作为形核层^[1]。自2010年起,设置多层功能涂层在中国迅速发展。为了防止晶体与坩埚之间粘黏或杂质扩散,常在坩埚内表面涂覆氮化硅涂层^[2]或隔离层^[3-6]。为了进一步阻止杂质扩散,在涂覆氮化硅涂层可先涂覆钡的盐类涂层^[7]、石英砂^[8-10]、硅晶体与石英砂的混合涂层^[11]、塞隆涂层^[12]等。同时为了改善涂覆效果,也有在氮化硅涂层的涂覆液中加入硅粉^[13]。2012年起基于具有氮化硅涂层的成核层设置成为技术发展的主要方向。

基于氮化硅涂层的成核层设置主要有4种方式:多层涂层设置^[14-31]、籽晶表面设置涂层^[32-38]、拼接形成成核层^[39-45]、成核源镶嵌在涂层上^[46-49]。这4种不同的设置方式从不同方面解决了坩埚底部成核不均匀的问题。

该技术改进方向虽然源于日本,但在日本或国外并未取得进一步的发展,而在国内发展迅猛,基于专利申

请量增长数量不难看出,国内技术发展方向将集中在成核层的设置上。

3.2 籽晶的排列方式

对于铸造法生长晶体硅,籽晶的选择有多种,如块状特定晶向的单晶硅板^[50-52]、细晶粒^[53]、颗粒硅料^[54,55]、晶体薄膜^[56,57]、半圆柱状单晶硅料^[58]、碎单晶或碎多晶^[59-61]、晶体硅的边皮^[62,63]、晶体瓦片^[64]等。由于铸锭法中,晶体自下而上生长,籽晶的排布方式对于减少晶体缺陷具有重要的作用。

在籽晶的拼接方式上,国外申请人多致力于改进相邻籽晶的晶向,而国内申请人多致力于籽晶拼接缝处的改进,国外专利掌握着该方向的重要技术,从专利申请量上不难看出,国外将主要致力于改进籽晶的设置方式。

不同晶向籽晶的排布方式同样影响着晶体的生长成核,如将(111)晶向籽晶包围在(100)晶向籽晶外^[65-67]、(100)晶向籽晶与非(100)晶向籽晶交替排列^[68,69]、籽晶中心对称分布排列^[70]或轴对称分布排列^[71]等。

最早在 2007 年 BP 北美公司提出将垂直于坩埚底部方向晶向为(100)的籽晶几何排列在坩埚底部,且相邻籽晶平行于坩埚底部的(110)晶向间存在一定的夹角^[72],如图 4 所示。其后浙江碧晶科技有限公司、江苏协鑫硅材料科技发展有限公司、太阳世界创新有限公司和 Fraunhofer Ges Foerderung Angewandten E. V. 分别对该夹角大小进行了进一步的研究^[73-76]。

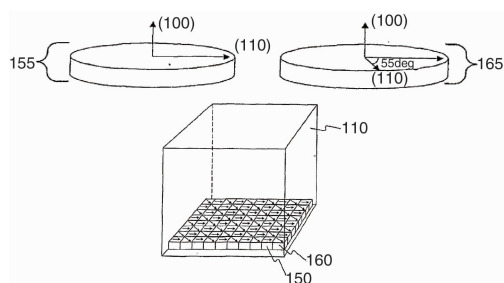


图 4 坩埚底部籽晶排列方式^[72]

Fig. 4 Seed arrangement at crucible bottom^[72]

籽晶间的间隙或拼缝对于晶体均匀成核生长有着极其重要的影响,对于间隙或拼缝的处理,国内申请人做了大量努力。江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司将籽晶拼缝处设置为锐角^[77];南通大学将籽晶块拼接面设置成榫卯结构^[78];江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司进一步在籽晶拼缝处设置粘接剂^[79]或在缝隙中填充一个异向籽晶^[80]。常州天合光能有限公司将硅片填充在单晶硅块的缝隙中^[81]。

3.3 坩埚底部设置

将坩埚底部设置为特定的形状或在坩埚底部形成特

定的冷点也是促进和调节坩埚底部成核点的一个重要途径。此技术同样源于日本三菱公司,早在 1999 年日本三菱公司就提出可在坩埚底部设置锥形孔^[82]。2009 年起国内的研究人员开始致力于设计坩埚底部形状以实现坩埚底部均匀成核。

坩埚底部设计可以分为坩埚内侧底部形状设置和坩埚外侧底部成核点设置两种。

对于坩埚内侧底部形状设置,起初人们为了防止坩埚底部籽晶完全熔化,在坩埚底部设置特定的籽晶槽^[83-85]、引晶导向模^[86]、带孔的石英片^[87]或引晶容器^[88]等放置籽晶,但是该设置方式无法实现大晶锭的均匀成核及产业化。而后人们设计了在坩埚底部设置矩阵排列的多个盲孔或凹坑^[89-95]、凸起结构^[96-98]、金字塔结构^[99]等;另外一种思路是在坩埚底部设置多个口袋放置籽晶^[100-102]。

在坩埚内放置籽晶的情况下,籽晶拼缝处的成核和生长速度与籽晶处的成核生长速度不同,为了将两个速度调节均一,通常的方式是改变支撑坩埚底部底板表面的热导率。常州天合光能有限公司提出在放置坩埚的石墨底板上设置凸起的冷点^[103];其后改进为在底板上设置凹槽冷区^[104-106];英利能源(中国)有限公司在此基础上进一步研究了凹槽冷区对应的晶体生长区域^[107,108]。其后常州天合光能有限公司进一步提出了熔接条设置以使籽晶拼缝处温度高于两侧籽晶处的温度(如图 5)^[109]。

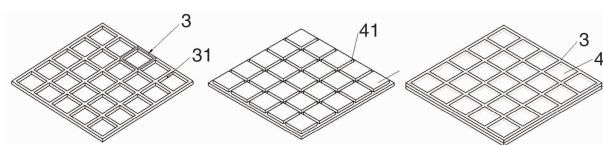


图 5 石墨板设置^[109]

Fig. 5 Graphite plate set-up^[109]

4 结 语

本文综述了铸锭法中坩埚底部成核层的设置、籽晶在坩埚底部的排列方式及坩埚底部设置方式。对该领域国内外专利申请情况以及国内重要申请人的申请情况进行了统计分析,国内申请中坩埚底部成核层的设置申请量最大,其次是籽晶在坩埚底部的排列方式,而国外申请中籽晶在坩埚底部排列方式的申请量最大。通过对国内外专利申请文献技术方向进行对比,发现国内的技术演进更侧重于坩埚底部成核层的设置,而国外的技术演进更侧重于籽晶的排列方式。进一步对三种设置方式中重要的申请文件分别进行综述,分析每种设置方式中技术思路以及技术演进方向,对比体现国外申请间以及国

内重要申请人的申请间存在的差距,发现国内的技术发展方向将集中在成核层的设置上,而国外将主要致力于改进籽晶的设置方式。

参考文献 References

- [1] Mitsubishi Materials Corporation (三菱材料株式会社). Japan, 4352598[P]. 1999-08-31.
- [2] MEMC Singapore Pte Ltd (MEMC 新加坡私人有限公司). China, 201080041000. 6[P]. 2012-07-04.
- [3] Sino America Silicon Products Inc (中美硅晶制品股份有限公司). China, 201010235791. 8[P]. 2012-02-01.
- [4] Changzhou Trina Solar Energy (常州天合光能有限公司). China, 201210205294. 2[P]. 2012-10-17.
- [5] MEMC Singapore Pte Ltd (MEMC 新加坡私人有限公司). China, 201380016323. 3[P]. 2014-12-10.
- [6] Zhejiang Greenergy Crystal Technology Co., Ltd (浙江碧晶科技有限公司). China, 201110162568. X[P]. 2011-09-21.
- [7] Changzhou Trina Solar Energy (常州天合光能有限公司). China, 200910035670. 6[P]. 2010-04-21.
- [8] Jinko Solar Co., Ltd (晶科能源有限公司). China, 201310323238. 3[P]. 2015-02-11.
- [9] Zhenjiang Huantai Silicon Technology Co., Ltd (镇江环太硅科技有限公司). China, 201410271429. 4[P]. 2014-09-03.
- [10] Changzhou Zhaojing Solar Energy Co., Ltd (常州兆晶光能有限公司). China, 201420115801. 8[P]. 2014-08-27.
- [11] Xuzhou Xiexin Solar Energy Material Co., Ltd (徐州协鑫太阳能材料有限公司). China, 201310676681. 9[P]. 2015-06-17.
- [12] Vesucius France Sa (维苏威法国股份有限公司). China, 201280054094. X[P]. 2014-09-10.
- [13] Altusvia Energy Taicang Co., Ltd (奥特斯维能源(太仓)有限公司). China, 201310335224. 3[P]. 2013-12-04.
- [14] Yangzhou Rongde New Energy Technology Co., Ltd (扬州荣德新能源科技有限公司). China, 201510052094. 1[P]. 2015-04-29.
- [15] Hunan Red Sun Photoelectricity Science and Technology Co., Ltd (湖南红太阳光电科技有限公司). China, 201510112780. 3[P]. 2015-06-17.
- [16] Hanwha Solarone Co., Ltd (韩华新能源科技有限公司). China, 201310008662. 9[P]. 2013-04-03.
- [17] Csi Solar Power China Inc (阿特斯(中国)投资有限公司). China, 201410134041. X[P]. 2014-06-25.
- [18] Jiangxi SiWei LDK Solar Energy High Technology Co., Ltd (江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司). America, 201314389452[P]. 2015-02-26.
- [19] Tianjin Yingli New Energy Co., Ltd (天津英利新能源有限公司). China, 201310352738. X[P]. 2013-12-11.
- [20] Altusvia Energy Taicang Co., Ltd (奥特斯维能源(太仓)有限公司). China, 201410448474. 2[P]. 2014-12-10.
- [21] Hanwha Solarone Co., Ltd (韩华新能源科技有限公司). China, 201310008848. 4[P]. 2013-04-03.
- [22] Xuzhou College Industry Technology (徐州工业职业技术学院). China, 201410271294. 1[P]. 2014-09-17.
- [23] Changzhou Kuangda Sun Energy Co., Ltd (常州旷达阳光能源有限公司). China, 201420404745. X[P]. 2014-12-17.
- [24] Yantai Tomley High Technology New Materials Co., Ltd (烟台同立高科新材料股份有限公司). China, 201410749350. 8[P]. 2015-04-22.
- [25] Cetc Shanxi Branch of New Energy Company (山西中电科新能源技术有限公司). China, 201410350017. X[P]. 2014-11-19.
- [26] Changzhou Trina Solar Energy (常州天合光能有限公司). China, 201410337376. 1[P]. 2014-10-08.
- [27] Zhenjiang Huantai Silicon Technology Co., Ltd (镇江环太硅科技有限公司). China, 201410185709. 3[P]. 2014-09-10.
- [28] Yangzhou Rongde New Energy Technology Co., Ltd (扬州荣德新能源科技有限公司). China, 201420685826. 1[P]. 2015-03-11.
- [29] Altusvia Energy Taicang Co., Ltd (奥特斯维能源(太仓)有限公司). China, 201410448605. 7[P]. 2015-01-21.
- [30] Ja Solar Co., Ltd (晶海洋半导体材料(东海)有限公司). China, 201410143417. 3[P]. 2014-08-06.
- [31] Donghai Ja Solar Technology Co., Ltd (东海晶澳太阳能科技有限公司). China, 201320458277. X[P]. 2014-03-19.
- [32] Hareon Solar Co., Ltd (海润光伏科技股份有限公司). China, 201220263420. 5[P]. 2013-02-20.
- [33] Cetc Shanxi Branch of New Energy Company (山西中电科新能源技术有限公司). China, 201410456035. 6[P]. 2014-11-19.
- [34] Donghai Ja Solar Technology Co., Ltd (东海晶澳太阳能科技有限公司). China, 201510037057. 3[P]. 2015-05-20.
- [35] Xiamen Yilonggu New Material Technology Co., Ltd (厦门怡龙谷新材料科技有限公司). China, 201410176060. 9[P]. 2014-07-09.
- [36] Changzhou Trina Solar Energy (常州天合光能有限公司). China, 201210141806. 3[P]. 2012-10-03.
- [37] Cetc Shanxi Branch of New Energy Company (山西中电科新能源技术有限公司). China, 201410455986. 1[P]. 2014-11-19.
- [38] Kyocera Corporation (京瓷株式会社). Japan, 2005092919A[P]. 2006-10-12.
- [39] Jiangxi Saiwei LDK Solar Energy High Technology Co., Ltd (江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司). China, 201210333308. 9[P]. 2013-01-16.
- [40] Csi Solar Power China Inc (阿特斯(中国)投资有限公司). China, 201210573190. 7[P]. 2013-04-03.
- [41] Nantong Zongyi New Materials Co., Ltd (南通综艺新材料有限公司). China, 201410176338. 2[P]. 2014-07-16.
- [42] Sino American Silicon Production Inc (中美硅晶制品股份有限公司). Taiwan, I01116589A[P]. 2013-11-16.
- [43] Jiangxi Saiwei LDK Solar Energy High Technology Co., Ltd (江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司). China, 201110103022. 7[P]. 2012-10-31.
- [44] Jiangxi Saiwei LDK Solar Energy High Technology Co., Ltd (江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司). China, 201410092222. 0[P]. 2014-06-04.

- [45] Kunshan Zhongchen Silicon Crystal Co., Ltd (昆山中辰矽晶有限公司). China, 201210053083. 1[P]. 2013-08-21.
- [46] Ja Solar Co., Ltd (晶海洋半导体材料(东海)有限公司). China, 201310022908. 8[P]. 2013-05-08.
- [47] Xi an Huajing Electronic Technology Co., Ltd (西安华晶电子技术股份有限公司). China, 201320883694. 9[P]. 2014-06-18.
- [48] Solarworld Innovations GMBH (太阳世界创新有限公司). SG2010096162A[P]; 2011-07-28.
- [49] Hunan Red Sun Photoelectricity Science and Technology Co., Ltd (湖南红太阳光电科技有限公司). China, 201410738635. 1[P]. 2015-03-25.
- [50] REC Wafer Pte Ltd (REC 光能普特有限公司). China, 201280059492. 0[P]. 2014-12-24.
- [51] Shanxi Hermaion Solar Inc (陕西合木实业有限公司). China, 201110300537. 6[P]. 2012-01-25.
- [52] Changzhou Trina Solar Energy (常州天合光能有限公司). China, 201110111693. 8[P]. 2011-10-05.
- [53] Solarworld Innovations GMBH (太阳世界创新有限公司). China, 201210517536. 1[P]. 2013-06-05.
- [54] 48th Res Inst China Electronics Technology Group Corportion (中国电子科技集团公司第四十八研究所). China, 201410342919. 9[P]. 2014-11-05.
- [55] Lianyungang Pacific Solar Quartz Material Technology Co., Ltd (连云港太平洋光伏石英材料有限公司). China, 201420426705. 5[P]. 2015-02-04.
- [56] Changzhou Trina Solar Energy (常州天合光能有限公司). China, 201110405267. 5[P]. 2012-04-25.
- [57] Jiangxi Saiwei LDK Solar Energy High Technology Co., Ltd (江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司). China, 201120532108. 7[P]. 2012-08-15.
- [58] Qingdao Longsheng Crystalline Silicon Technology Co., Ltd (青岛隆盛晶硅科技有限公司). China, 201310467019. 2[P]. 2014-01-15.
- [59] Qingdao Longsheng Crystalline Silicon Technology Co., Ltd (青岛隆盛晶硅科技有限公司). China, 201310724647. 4[P]. 2015-06-24.
- [60] Xian Huajing Electronic Technology Co., Ltd (西安华晶电子技术股份有限公司). China, 201410042692. 6[P]. 2014-04-23.
- [61] Xian Huajing Electronic Technology Co., Ltd (西安华晶电子技术股份有限公司). China, 201410042691. 1[P]. 2014-04-23.
- [62] Zhenjiang Huantai Silicon Technology Co., Ltd (镇江环太硅科技有限公司). China, 201210179283. 1[P]. 2012-10-10.
- [63] Hareon Solar Co., Ltd (海润光伏科技股份有限公司). China, 201210183783. 2[P]. 2012-10-17.
- [64] AMG Idealcast Solar Corporation (AMG 艾迪卡斯特太阳能公司). China, 201080013184. 5[P]. 2012-02-22.
- [65] BP Corporation North America Inc (BP 北美公司). China, 200880106116. 6[P]. 2010-08-04.
- [66] BP Corporation North America Inc (BP 北美公司). China, 200880025474. 4[P]. 2010-06-23.
- [67] Zhao Junyong (赵钧永). China, 201010270943. 8[P]. 2012-03-21.
- [68] Sino America Silicon Products Inc (中美硅晶制品股份有限公司). Taiwan, 101120382A[P]. 2013-04-16.
- [69] Kunshan Zhongchen Silicon Crystal Co., Ltd (昆山中辰矽晶有限公司). China, 201110336713. 1[P]. 2013-05-08.
- [70] Commissariat Energie Atomique (原子能与替代能源委员会). World, 2014IB61722[P]. 2014-12-04.
- [71] Commissariat Energie Atomique (原子能与替代能源委员会). World, 2014IB61724[P]. 2014-12-04.
- [72] BP Corporation North America Inc (BP 北美公司). China, 200780002753. 4[P]. 2009-02-18.
- [73] Zhejiang Greenergy Crystal Technology Co., Ltd (浙江碧晶科技有限公司). China, 201110342137. 1[P]. 2012-03-28.
- [74] Jiangsu Xiexin Silicon Material Technology Develop Co., Ltd (江苏协鑫硅材料科技发展有限公司). China, 201210258876. 7[P]. 2012-10-24.
- [75] Solarworld Innovations GMBH (太阳世界创新有限公司). China, 201310043223. 1[P]. 2013-08-14.
- [76] Fraunhofer Ges Foerderung Angewandten Ev. World, 2013EP55960[P]. 2013-10-03.
- [77] Jiangxi Saiwei LDK Solar Energy High Technology Co., Ltd (江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司). China, 201210571603. 8[P]. 2013-04-24.
- [78] Nantong University (南通大学). China, 201510177577. 4[P]. 2015-04-15.
- [79] Jiangxi Saiwei LDK Solar Energy High Technology Technology Co., Ltd (江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司). China, 201410192435. 0[P]. 2014-07-30.
- [80] Jiangxi Saiwei LDK Solar Energy High Technology Co., Ltd (江西赛维 LDK 太阳能高科技有限公司). China, 201410383805. 9[P]. 2014-11-05.
- [81] Changzhou Trina Solar Energy (常州天合光能有限公司). China, 201210141805. 9[P]. 2012-10-03.
- [82] Mitsubishi Materials Corporation (三菱材料株式会社). Japan, 14412899A[P]. 2000-11-28.
- [83] Yingli Solar China Co., Ltd (英利能源(中国)有限公司). China, 201120574693. 7[P]. 2012-09-19.
- [84] Shanghai Solar Energy Res Center Co., Ltd (上海太阳能工程技术研究中心有限公司). China, 201110083260. 6[P]. 2012-10-17.
- [85] Jiangsu Xiexin Silicon Material Technology Develop Co., Ltd (江苏协鑫硅材料科技发展有限公司). China, 201320558782. 1[P]. 2014-03-12.
- [86] Zhejiang Greenergy Crystal Technology Co., Ltd (浙江碧晶科技有限公司). China, 201010284948. 6[P]. 2010-12-29.
- [87] Zhejiang University (浙江大学). China, 201010284738. 7[P]. 2011-01-05.
- [88] Zhejiang Greenergy Crystal Technology Co., Ltd (浙江碧晶科技有限公司). China, 201110067923. 5[P]. 2011-08-10.
- [89] Zhenjiang Rietech New Energy Technology Co., Ltd (镇江荣德新能源科技有限公司). China, 201320368686. 0[P]. 2014-04-23.

- [90] Ja Solar Co., Ltd(晶海洋半导体材料(东海)有限公司). China, 201320206010.1[P]. 2013-12-11.
- [91] Jiangxi Saiwei LDK Solar Energy High Technology Co., Ltd(江西赛维LDK太阳能高科技有限公司). China, 200910115634.0[P]. 2009-12-09.
- [92] Hangzhou Jinggong Science and Technology Co., Ltd(杭州精功机电研究所有限公司). China, 201020679013.3[P]. 2011-09-07.
- [93] Altusvia Energy Taicang Co., Ltd(奥特斯维能源(太仓)有限公司). China, 201020630992.3[P]. 2011-08-24.
- [94] Tianjin Yingli New Energy Co., Ltd(天津英利新能源有限公司). China, 201310603804.6[P]. 2014-02-19.
- [95] Jingko Solar Co., Ltd(晶科能源有限公司). China, 201520050365.5[P]. 2015-06-24.
- [96] Zhejiang University(浙江大学). China, 201010284947.1[P]. 2011-01-05.
- [97] Sino Fusion Solar Performance Material Co., Ltd(常熟华融太阳能新型材料有限公司). China, 201210289561.9[P]. 2012-11-07.
- [98] Yingli Group Co., Ltd(英利集团有限公司). China, 201310337043.4[P]. 2013-10-23.
- [99] Zhejiang University(浙江大学). China, 201010284751.2[P]. 2011-01-05.
- [100] Sunpreme Solar Energy Technology (Jiaxing) Co., Ltd(上澎太阳能科技(嘉兴)有限公司). China, 201220019642.2[P]. 2012-11-21.
- [101] Sunpreme Solar Energy Technology (Jiaxing) Co., Ltd(上澎太阳能科技(嘉兴)有限公司). China, 201220018451.4[P]. 2012-11-21.
- [102] Sunpreme Solar Energy Technology (Jiaxing) Co., Ltd(上澎太阳能科技(嘉兴)有限公司). China, 201220019514.8[P]. 2012-11-21.
- [103] Changzhou Trina Solar Energy(常州天合光能有限公司). China, 201010294201.9[P]. 2011-06-15.
- [104] Changzhou Trina Solar Energy(常州天合光能有限公司). China, 201020265763.6[P]. 2011-01-19.
- [105] Changzhou Trina Solar Energy(常州天合光能有限公司). China, 201110217211.7[P]. 2012-01-25.
- [106] Changzhou Trina Solar Energy(常州天合光能有限公司). China, 201120321289.9[P]. 2012-05-30.
- [107] Yingli Solar China Co., Ltd(英利能源(中国)有限公司). China, 201110213188.4[P]. 2011-12-14.
- [108] Yingli Solar China Co., Ltd(英利能源(中国)有限公司). China, 201110213096.6[P]. 2011-12-07.
- [109] Changzhou Trina Solar Energy(常州天合光能有限公司). China, 201210206154.7[P]. 2012-10-24.

(编辑 吴琛)