



(21) 申請案號：104137062 (22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 10 日

(51) Int. Cl. : *C30B15/04 (2006.01)* *C30B15/20 (2006.01)*
H01L31/028 (2006.01) *H01L31/04 (2014.01)*

(30) 優先權：2014/11/10 法國 1460855

(71) 申請人：法國原子能與替代能源委員會 (法國) COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES (FR)
 法國

(72) 發明人：杜博 賽巴斯強 DUBOIS, SEBASTIEN (FR)；丹諾 艾德里安 DANIEL, ADRIEN (FR)；嘉蘭德 尚 保羅 GARANDET, JEAN-PAUL (FR)；瑪托 班諾 MARTEL, BENOIT (FR)；維爾曼 佐帝 VEIRMAN, JORDI (FR)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：1 共 30 頁

(54) 名稱

用以製造具有經控制濃度之基於氧氣的熱施體的 n 型單晶矽之晶棒的方法

METHOD OF FABRICATION OF AN INGOT OF N-TYPE SINGLE-CRYSTAL SILICON WITH A CONTROLLED CONCENTRATION OF OXYGEN-BASED THERMAL DONORS

(57) 摘要

本發明係關於用以製造具有一經控制濃度之基於氧氣的熱施體之 n 型單晶矽之一晶棒之一方法，其至少包括由以下組成之步驟：(i) 提供包括一或多種 n 型摻雜劑之一熔融矽浴，以經調整以抑制一些或全部該等熱施體在期望矽晶棒中之形成之一含量在該浴中添加至少鍺(Ge)及/或錫(Sn)；及(ii) 藉由 Czochralski 型之一提拉技術實施自步驟(i)中之該浴提拉該矽晶棒，當矽之固化分率 f_s 達到一預定臨界值時，將初始提拉速度 V_1 減小至一速度 $V_2=V_1/b$ ，其中 b 在 10 與 1.2 之間。

本發明亦係關於藉由此方法獲得之單晶矽之一晶棒，且其用於藉由一低溫方法製造一光伏打電池之用途。

The present invention relates to a method of fabrication of an ingot of n-type single-crystal silicon, with a controlled concentration of oxygen-based thermal donors, comprising at least the steps consisting of: (i) providing a bath of molten silicon comprising one or more n-type dopants, said bath being supplemented with at least germanium (Ge) and/or tin (Sn) at a content adjusted for inhibiting the formation of some or all of the thermal donors in the expected silicon ingot; and (ii) carrying out pulling of the silicon ingot from the bath in step (i) by a pulling technique of the Czochralski type, the initial pulling speed V_1 being reduced to a speed $V_2 = V_1/b$, with b between 10 and 1.2, when the solidified fraction of silicon, f_s , reaches a predetermined critical value.

It also relates to an ingot of single-crystal silicon obtained by this method, and its use for fabrication of a photovoltaic cell by a low-temperature method.

指定代表圖：

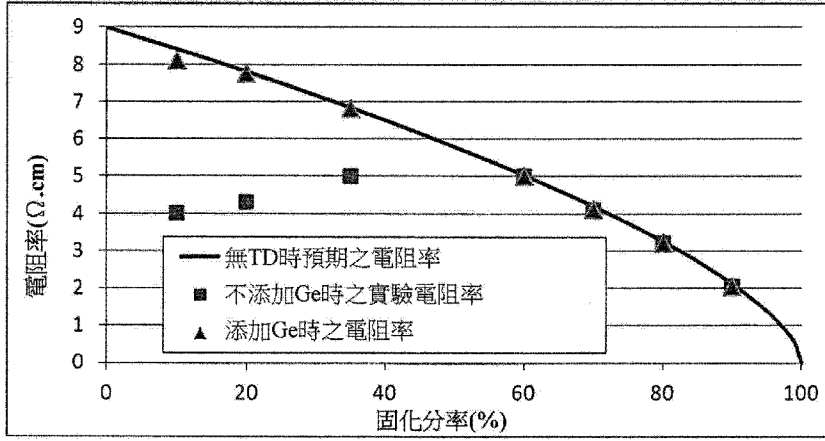


圖 1

發明摘要

※ 申請案號：

104137062

C30B 15/04 (2006.01)

C30B 15/20 (2006.01)

※ 申請日：

104.11.10

※IPC 分類：H01L 31/028 (2006.01)

H01L 31/04 (2014.01)

【發明名稱】

用以製造具有經控制濃度之基於氧氣的熱施體的n型單晶矽之晶棒的方法

METHOD OF FABRICATION OF AN INGOT OF N-TYPE

SINGLE-CRYSTAL SILICON WITH A CONTROLLED

CONCENTRATION OF OXYGEN-BASED THERMAL DONORS

【中文】

本發明係關於用以製造具有一經控制濃度之基於氧氣的熱施體之n型單晶矽之一晶棒之一方法，其至少包括由以下組成之步驟：

(i) 提供包括一或多種n型摻雜劑之一熔融矽浴，

以經調整以抑制一些或全部該等熱施體在期望矽晶棒中之形成之一含量在該浴中添加至少鍺(Ge)及/或錫(Sn)；及

(ii) 藉由Czochralski型之一提拉技術實施自步驟(i)中之該浴提拉該矽晶棒，

當矽之固化分率 f_s 達到一預定臨界值時，將初始提拉速度 V_1 減小至一速度 $V_2=V_1/b$ ，其中b在10與1.2之間。

本發明亦係關於藉由此方法獲得之單晶矽之一晶棒，且其用於藉由一低溫方法製造一光伏打電池之用途。

【英文】

The present invention relates to a method of fabrication of an ingot of *n*-type single-crystal silicon, with a controlled concentration of oxygen-based thermal donors, comprising at least the steps consisting of:

(i) providing a bath of molten silicon comprising one or more *n*-type dopants, said bath being supplemented with at least germanium (Ge) and/or tin (Sn) at a content adjusted for inhibiting the formation of some or all of the thermal donors in the expected silicon ingot; and

(ii) carrying out pulling of the silicon ingot from the bath in step (i) by a pulling technique of the Czochralski type,

the initial pulling speed V_1 being reduced to a speed $V_2 = V_1/b$, with *b* between 10 and 1.2, when the solidified fraction of silicon, f_s , reaches a predetermined critical value.

It also relates to an ingot of single-crystal silicon obtained by this method, and its use for fabrication of a photovoltaic cell by a low-temperature method.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

用以製造具有經控制濃度之基於氧氣的熱施體的n型單晶矽之晶棒的方法

METHOD OF FABRICATION OF AN INGOT OF N-TYPE
SINGLE-CRYSTAL SILICON WITH A CONTROLLED
CONCENTRATION OF OXYGEN-BASED THERMAL DONORS

本發明係關於製造具有一經控制之濃度之基於氧氣的熱施體之n型單晶矽之一晶棒之一新穎方法。

此一晶棒在藉由所謂之「低溫」方法生產光伏打(PV)電池之背景下尤其有利。此處「低溫」意味著在遠低於650°C之溫度下實施將自晶棒獲得之一晶圓轉變為一PV太陽能電池之不同生產步驟。在「低溫」技術中，製造具有非晶矽/結晶矽異質接面之PV太陽能電池(所謂之「HET」電池)允許達成超過20%之光伏打轉換效率。

HET太陽能電池之製作通常開始於自藉由Czochralski提拉獲得之晶棒獲得之摻雜有磷(P)之n型單晶矽之晶圓。藉由一Czochralski提拉技術產生之晶棒(亦被稱為「Cz晶棒」)具有大約 $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 至 $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 之十分高之氧含量。

結晶之後，在晶棒冷卻期間，當溫度接近450°C(通常在350°C與500°C之間)時形成熱施體，即，通常形成自3至20個氧原子之締合之小氧簇團。此等熱施體表現為電子施體。在一Cz晶棒之高度上，冷卻結束時之TD濃度通常為大約 $5.10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 至 $5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。Cz晶棒之頂部(結晶之第一部分)通常為含有最多熱施體之晶棒之區域。實際上，Cz

晶棒之頂部係通常具有最高氧濃度且冷卻最慢(其因此在一較長時間內維持在大約450°C之一溫度下)之晶棒之部分，如在公開案[1]中所揭示。

儘管具有磷摻雜(通常為大約 10^{14} cm^{-3} 至 10^{16} cm^{-3})，但經結晶及冷卻之晶棒中之熱施體之高含量可影響均衡時之多數載子之濃度(標示為 n_0)，且因此影響材料之電阻率(ρ)。更精確言之，其等可在摻雜磷之晶棒之情況中導致濃度 n_0 增加且電阻率 ρ 降低。電荷載子(τ)之壽命主要取決於 n_0 。對於晶體缺陷(點或擴展缺陷)之一給定密度而言， n_0 越低，電荷載子 τ 之壽命越長。因此，在晶棒之冷卻期間形成TD可導致 τ 減少且因此導致所製造之電池之光伏打轉換效率降低。再者，TD顯示出重組活性(除作為摻雜劑之外)，其儘管輕微但仍可使此 τ 之減少惡化。

製造同質接面PV電池之方法採用在650°C以上之高溫下發生之生產步驟。在此等溫度下移除熱施體(此通常被稱為熱施體之「消滅」或「解離」)，且因此對電池之光伏打轉換效率無影響。然而，當使用「低溫」方法時，熱施體可顯著改變電池之光伏打轉換效率，尤其對於由自Cz晶棒之頂部獲得之晶圓製成之電池而言。

為了防止熱施體之影響，已提出在HET電池之「低溫」製造等級步驟之前採用退火操作來移除TD，此通常被稱為「TDA」(「熱施體退火」之簡稱)。

此等退火操作可在矽晶圓級下發生。此尤其係在由Nakamura等人([1])描述之作品之情況，Nakamura等人採用在700°C下持續30分鐘之晶圓退火操作，此等退火操作後緊接著在約450°C下以 $8^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 之一速率之快速冷卻。

然而，在一工業規模上使用此類型之退火將造成一些問題。首先，此係一額外步驟而且相當長，且因此將引起生產率之問題。此

外，其意謂製造鏈將添加額外設備且因此產生一顯著額外成本。最後，由於此步驟在高溫下發生，故可能導致可改變電荷載子之壽命之對晶圓體積之非所要污染(例如，由來自熔爐成分或來自退火氣氛之元素引起)。

用於移除TD之此等退火操作亦可直接在晶棒之層級處發生。然而，再次說明，此亦係一額外退火步驟，其具有生產率損失及成本方面之相關缺點。再者，在一晶棒之層級處，考慮到相當大的熱慣性，難以在TDA結束時具有充分快速之冷卻條件來避免再形成TD。

最終，吾人亦可提及提拉Cz晶棒之最新方法，該等方法在將晶棒自坩堝移除時使用插入於坩堝與該晶棒之底部之間之一「熱屏蔽」，此可加速晶棒之冷卻。因此，在冷卻期間，減小在450°C下之時間長度且因此亦減小冷卻結束時TD之含量。然而，利用此技術解決方案獲得之結果係不令人滿意的，此係因為儘管插入此屏蔽，但TD濃度仍可超過 10^{15} cm^{-3} 。此外，光伏打產業趨向於提拉越來越長及/或越來越寬之晶棒，其因此具有更大之熱慣性且因此放慢提拉結束時之冷卻速率。此等晶棒因此可能併入較高含量之TD。

因此，仍然需要用於獲得具有一減小之熱施體含量或甚至無熱施體之可用於光伏打電池之「低溫」製造之Cz矽晶圓之一廉價方法。

本發明之目的係嚴格地滿足此需要。

因此，根據其之態樣之一第一態樣，其係關於用以製造具有一經控制之濃度之基於氧氣的熱施體的n型單晶矽之一晶棒之一方法，該方法至少包括由以下組成之步驟：

(i) 提供包括一或多種n型摻雜劑之一熔融矽浴，

以經調整以抑制一些或全部熱施體在期望矽晶棒中之形成之一含量在該浴中添加至少鍺(Ge)及/或錫(Sn)；及

(ii) 藉由Czochralski型之一提拉技術實施自步驟(i)中之浴提拉

該矽晶棒，

當矽之固化分率 f_s 達到值 f_{s1} 及 f_{s2} 之最小值時，將初始提拉速度 V_1 減小至一速度 $V_2=V_1/b$ ，其中 b 在10與1.2之間，

. f_{s1} 係針對其併入固體矽中之 Ge 之濃度 $[Ge]$ 達到值：
 $[Ge]_{fs1}=a_1 \times [Ge]_{crit}$ 之矽之固化分率，

. f_{s2} 係針對其併入固體矽中之 Sn 之濃度 $[Sn]$ 達到值：
 $[Sn]_{fs2}=a_2 \times [Sn]_{crit}$ 之矽之固化分率，其中：

- a_1 表示 0.3 與 1 之間之一常數；

- a_2 表示 0.2 與 1 之間之一常數；

- $[Ge]_{crit}$ 表示在步驟(ii)之以一速度 V_1 提拉之條件中可併入固體矽中之鍺之預定最大濃度，若超過該預定最大濃度，則矽之晶體生長將經歷一形態失穩；且

- $[Sn]_{crit}$ 表示在步驟(ii)之以一速度 V_1 提拉之條件中可併入固體矽中之錫之預定最大濃度，若超過該預定最大濃度，則矽之晶體生長經歷一形態失穩。

在下文中，基於氧氣之熱施體將標示為「熱施體」或更簡單地由縮寫「TD」標示。

名稱「Cz晶棒」將用於藉由Czochralski型之一提拉技術獲得之晶棒，且「Cz晶圓」將用於自此一Cz晶棒獲得之晶圓。

發明者已發現，可獲得其固化分率超過至少90%之具有優良晶體品質之一晶棒，且該晶棒在連續提拉時含有極少(若有)熱施體。

有利地，本發明之方法因此可免去用於移除熱施體之上文提及之額外退火步驟，該等額外退火步驟在一工業規模上造成諸多問題。

如以下實例中所繪示，相對於一「標準」Cz晶棒之情況，本發明之方法可(例如)針對10%之一固化分率使熱施體之含量除以3，或甚至除以5且更佳地除以10。

由本發明之方法產生之晶棒可(例如)在其表示提拉開始(例如，針對10%之一固化分率)之頂部具有小於或等於 $2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，特定言之小於或等於 $5.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 且更特定言之小於或等於 $2.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 之一熱施體濃度。

根據本發明之態樣之另一態樣，本發明係關於可藉由上文定義之方法獲得之一矽晶棒。

在用以光伏打電池尤其係「HET」電池之「低溫」製造方法中，可有利地採用自在根據本發明之提拉技術結束時獲得之晶棒獲得之Cz晶圓。

因此，根據本發明之態樣之又一態樣，本發明係關於使用藉由本發明之方法獲得之單晶矽之一晶棒來藉由一低溫方法製造一光伏打電池尤其係製造一HET電池。

在閱讀下文為了繪示之目的而給出且不限制本發明之描述、實例及圖式之後將更清楚根據本發明之方法之其他特徵、優勢及實施例及如此獲得之晶棒之特徵、優勢及實施例。

在下文中，「在...與...之間」、「範圍在...與...之間」及「在...與...之間不等」等語句係等效的且意欲表明除非另外規定否則將包含範圍之限制。

除非另外規定否則類此「具有/包括一/一個」之句子將理解為「具有/包括至少一個」。

【圖式簡單說明】

圖1示意性展示晶棒之電阻率。

矽晶棒之製造

步驟(i)：熔融矽浴

如上文所陳述，本發明之方法之步驟(i)由提供包括至少一n型摻雜劑之一熔融矽浴(亦被標示為「液」浴)組成。

根據本發明之方法之一重要特徵，該熔融矽浴添加有至少鍺(Ge)、錫(Sn)或鍺及錫兩者。

該或該等n型摻雜劑可選自磷(P)、砷(As)、銻(Sb)、鉍(Bi)及其等之混合物。

較佳地，該n型摻雜劑係磷。

更特定言之，該(等)n型摻雜劑可以每 cm^3 3.10^{13} 個原子與每 cm^3 8.6×10^{17} 個原子之間之一含量存在於熔融浴中。

步驟(i)中之初始熔融浴中之Ge及/或Sn之含量經調整使得能夠抑制在期望矽晶棒中形成一些或全部熱施體。

已經在文獻([2])中提及鍺及錫對熱施體之活化動力之影響。

更特定言之，相對於矽晶棒之所要電阻率(ρ)且因此相對於矽晶棒中之「可接受」之TD濃度而選擇Ge及/或Sn之含量。

實際上，如上文所提及，矽之電阻率(ρ)與在矽晶棒中產生之具有電子施體行為之熱施體之含量密切相關，如(例如)在申請案WO 2014/064347中所詳細描述。

關於針對矽晶棒所設想之應用選擇電阻率(ρ)之目標值，例如對於製造光伏打電池而言係在 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 與 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 之間。

因此，在實施本發明之方法之前，可依據所要矽晶棒中之可接受之TD濃度(換言之，即所要之電阻率 ρ)且依據形成於在自缺少Ge及Sn之熔融矽浴之一提拉測試結束時獲得之一Cz晶棒中之最大TD濃度來判定將採用之Ge及/或Sn之含量。

可(例如)使用經驗方程式估計待引入至晶棒中之Ge及/或Sn之濃度。

例如，發明者已建立以下經驗數學表達式(針對在 450°C 下實施之退火操作獲得且可轉換至允許形成TD之任何溫度)以用於表達鍺之存在對TD形成之影響：

$$[TD](T,t) = [TD]_{[Ge]=0}(T,t) \times \left(1 + \frac{[Ge]}{5 \times 10^{20}}\right)^{-6} \quad (1)$$

其中：

$[TD](T,t)$ 表示針對含有含量為 $[Ge]$ 之鍺之一樣本之在一溫度 T 下持續一時間 t 之退火結束時之TD濃度(以 cm^{-3} 為單位)；

$[TD]_{[Ge]=0}$ 表示針對不含有鍺一樣本之在一溫度 T 下持續一時間 t 之退火之後之TD濃度(以 cm^{-3} 為單位)。

在此句中， $[Ge]$ 以 cm^{-3} 為單位表達。

關於摻雜錫，錫為比鍺大之一原子，已發現矽摻雜錫及摻雜鍺對與氧相關之缺陷具有一類似影響，此係因為錫之含量比鍺之含量低十倍。

可藉由在應用有利於完成熱施體之消滅之一退火熱處理之前與之後比較針對在提拉之測試結束時獲得之Cz晶棒量測之電阻率來推斷出形成於在自缺少Ge及Sn之一矽浴之提拉測試結束時獲得之Cz晶棒中之熱施體之濃度。

根據另一替代例，可藉由將針對在該提拉測試結束時獲得之晶棒量測之電阻率之實驗值與在缺少熱施體(僅考慮存在(若干)n型摻雜劑)時期望之電阻率之理論值作比較而推斷出形成於在自缺少Ge及Sn之一矽浴提拉之測試結束時獲得之Cz晶棒中之TD濃度。

因為電阻率之變動可歸因於熱施體之形成，所以可(例如)使用申請案WO 2014/064347中指定之關係容易地自此推斷出形成於晶棒中之熱施體之濃度。

例如，圖1展示僅考慮將磷作為摻雜劑時，針對在實例1中詳細描述之不添加Ge之情況中之提拉測試獲得之晶棒之電阻率及缺少TD時預期之值。

更特定言之，可針對晶棒之「頂」部(即對應於固化開始之區域)

判定「可接受之」TD濃度(且因此判定待引入至矽晶棒中之Ge及/或Sn之濃度)。

實際上，如上文所提及，此係併入最高含量之熱施體且因此針對其TD之出現對電阻率之影響係最大之晶棒之部分，如圖1中示意地展示。

特定言之，大約10%之一固化分率將作為參考以用於判定提拉測試結束時形成於晶棒中之TD之最大含量，且因此判定待引入至矽中之Ge及/或Sn之含量。實際上，通常藉由標準截除來移除晶棒之末端，尤其係對應於嚴格低於10%之一固化分率之頂端。

自如上文所描述般判定之待引入至晶棒頂部中之Ge及/或Sn之含量(尤其針對大約10%之一固化分率)，可容易地使用Scheil定律推斷出待引入至初始熔融矽浴內之Sn及/或Ge之濃度，Scheil定律針對一給定雜質展示出經由該雜質之有效分配係數 k_{eff} 之所形成之固體中之雜質之濃度 C_{fs} 與固化分率 f_s 之間之關係：

$$C_{\text{fs}} = k_{\text{eff}} \cdot C_0 \cdot (1 - f_s)^{k_{\text{eff}} - 1} \quad (2)$$

步驟(i)中之矽浴中之Ge及/或Sn之含量通常在 10^{19} cm^{-3} 與 $3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 之間。

根據一第一變化實施例，步驟(i)中之矽浴添加有鍺。

較佳地，液浴之Ge含量經調整使得針對大約10%之一固化分率，矽晶棒中之Ge含量在 $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 與 $3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 之間，特定言之在 10^{20} cm^{-3} 與 $6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之間且更特定言之係大約 $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

根據另一變化實施例，步驟(i)中之矽浴添加有錫。

較佳地，液浴之Sn含量經調整使得針對大約10%之一固化分率，矽晶棒中之Sn含量在 $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 與 $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之間，特定言之在 10^{19} cm^{-3} 與 $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 之間且更特定言之係大約 $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

根據本發明之又一變化實施例，步驟(i)中之矽浴添加有錫及鍺。

製備在本發明之方法之步驟(i)中採用之熔融矽浴係熟習此項技術者之常用知識之一部分。

用於形成熔融矽浴之矽電荷可由自化學提純方法獲得之電子級之矽塊組成。

可在一矽石或石墨坩堝(視情況塗佈有一層SiC)中製備熔融矽浴。已知該等坩堝在適合用於獲得熔融浴之高溫下係耐熱的。

將鍺及/或錫併入矽電荷中係在一熟習此項技術者之能力範圍內。

可在形成熔融矽浴之前、期間或之後將鍺及/或錫添加至矽電荷。

根據一項變化實施例，以粉末或珠粒形式將鍺及/或錫添加至該矽電荷。

較佳地，引入之元素具有高純度(通常大於4N)以避免對矽之任何無意污染。

再者，尤其可採用熟習此項技術者已知之技術解決方案(例如在矽「珠」中囊封Sn)來避免有關錫之低熔點之問題。

替代地，可將鍺及/或錫引入意欲含有熔融矽浴之坩堝之一內部塗層中，該塗層能夠(例如)藉由溶解使得鍺及/或錫進入熔融矽浴內。

當然，熟習此項技術者能夠根據所要矽晶棒之尺寸調適本發明之方法之步驟(i)中採用之熔融矽浴之體積。

根據一特定實施例，藉由本發明之方法形成之矽晶棒可另外摻雜有碳(C)及/或氮(N)。

已在文獻([3]、[4])中研究碳對在大約450°C下之退火操作期間形成熱施體之動力之影響。碳減慢TD之形成。

Yang等人([5])亦指出氮可能減慢TD之形成。

根據一特定實施例，形成之矽晶棒另外摻雜有碳。在此情況中，步驟(i)中之初始矽浴可尤其藉由用於將碳併入矽電荷中之技術(諸如上文針對Sn及/或Ge提及)而添加有碳。

較佳地，步驟(i)中之熔融矽浴之碳含量經調整使得針對大約10%之一固化分率，矽晶棒中之碳含量在 $1 \cdot 10^{17}$ 與 $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 之間，特定言之在 $2 \cdot 10^{17}$ 與 $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 之間且更特定言之係大約 $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

根據另一特定實施例，除Ge及/或Sn及視情況C之外，形成之矽晶棒摻雜有氮。在此情況中，可藉由在提拉晶棒期間使一氮流在熔融浴之表面上循環而實施摻雜。

較佳地，調整該氮摻雜流以針對大約10%之一固化分率獲得在 10^{15} 與 10^{17} cm^{-3} 之間，特定言之在 $3 \cdot 10^{15}$ 與 $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 之間且更特定言之係大約 10^{16} cm^{-3} 之矽晶棒中之一氮含量。

步驟(ii)：提拉矽晶棒

在本發明之方法之一第二步驟中，藉由Czochralski型之一提拉技術執行來自熔融浴之矽之定向固化。

「Czochralski型之提拉技術」標示原始Czochralski提拉技術或自Czochralski技術導出之方法之一者。

通常，Czochralski型之提拉技術由開始於一晶種及熔融矽浴之使矽再結晶組成。相對於固體矽之一晶軸定向之晶種首先浸潤於熔融矽浴中。接著緩慢向上提拉該晶種。因此，固體矽晶棒逐漸自該液浴生長。

採用適合於Czochralski型技術之設備係在熟習此項技術者之常識內。

當矽之固化分率(標示為「 f_s 」)達到如下文所詳細描述之一定義值時，藉由將初始提拉速度 V_1 減小至一提拉速度 $V_2=V_1/b$ 而實現根據

本發明之方法之矽晶棒提拉，其中 b 在10與1.2之間。

初始提拉速度 V_1 可(例如)在 $2 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ 與 $2 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ 之間，特定言之在 $4 \cdot 10^{-6}$ 與 $1 \cdot 10^{-4}$ 之間，且更特定言之在 $8 \cdot 10^{-6}$ 與 $5 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ 之間。

通常，可以在 0.1 rad.s^{-1} 與 15 rad.s^{-1} 之間，特定言之在 0.5 rad.s^{-1} 與 10 rad.s^{-1} 之間且更特定言之係 1 rad.s^{-1} 與 4 rad.s^{-1} 之間之晶體相對於浴之一旋轉速度 ω 實施提拉晶棒。晶體之旋轉速度 ω 可在晶棒提拉中始終保持恆定。

當矽之固化分率 f_s 到達值 f_{s1} 及 f_{s2} 之最小值時，初始提拉速度 V_1 降低至一速度 V_2 。

f_{s1} 係針對其併入該固體矽中之Ge之濃度 $[\text{Ge}]$ 達到值： $[\text{Ge}]_{fs1} = a_1 \times [\text{Ge}]_{\text{crit}}$ 之矽之固化分率，

f_{s2} 係針對其併入該固體矽中之Sn之濃度 $[\text{Sn}]$ 達到值： $[\text{Sn}]_{fs2} = a_2 \times [\text{Sn}]_{\text{crit}}$ 之矽之固化分率，

其中：

- a_1 表示0.3與1之間之一常數，特定言之在0.4與1之間且更特定言之具有一值0.7；

- a_2 表示0.2與1之間之一常數，特定言之在0.3與1之間且更特定言之具有一值0.5；

- $[\text{Ge}]_{\text{crit}}$ 表示在步驟(ii)中以一速度 V_1 提拉之條件中可併入固體矽中之鍺之預定最大濃度，若超過該預定最大濃度，則矽之晶體生長經歷一形態失穩；且

- $[\text{Sn}]_{\text{crit}}$ 表示在在步驟(ii)中以一速度 V_1 提拉之條件中可併入固體矽中之錫之預定最大濃度，若超過該預定最大濃度，則矽之晶體生長經歷一形態失穩。

f_{s1} 及/或 f_{s2} 之判定

由於鍺及錫具有低分配係數(Ge大約為0.38且Sn大約為0.023，如

以下給出之實例中所繪示)，所以併入固體中之Ge或Sn之濃度因此在矽之固化期間增加。除了允許在生長前沿之前形成溶質邊界層之一短暫初始瞬變狀態，亦在以上提及之Scheil定律(2)中描述此增加。

濃度 $[Ge]_{crit}$ 或 $[Sn]_{crit}$ (以下稱為「臨界濃度」)意謂單晶體生長之擾動現象(例如，多晶區或等軸生長現象)自其開始在晶棒中出現之之Ge或Sn之最大濃度。

根據一第一變化例，可在實施本發明之方法之前藉由分析在以恆定提拉速度 V_1 進行之一提拉測試結束時自添加有鍺(或添加有錫，分別添加)之熔融矽浴獲得之一晶棒之晶體品質而判定臨界濃度 $[Ge]_{crit}$ (或 $[Sn]_{crit}$)。

可藉由觀察通過在不同高度切割晶棒獲得之晶圓而分析晶棒之晶體品質。若知道晶體開始生長自其開始被擾動之高度(且因此知道固化分率)，則可藉由應用Scheil定律(2)來判定Ge (或Sn)之對應濃度。

根據另一變化實施例，發明者已確定可使用以下方程式來判定臨界濃度($[Ge]_{crit}$ 或 $[Sn]_{crit}$)。

因此，在根據本發明之方法之步驟(ii)提拉晶棒之前可使用以下方程式(3)判定濃度 $[Ge]_{crit}$ ：

$$[Ge]_{crit} = \frac{G}{V_1} \times \frac{C_1}{1.75 \times 10^{-13}} \quad (3)$$

其中：

- V_1 表示初始提拉速度(以 $m.s^{-1}$ 為單位)；

- G 表示固體/液體介面處之溫度梯度， G 通常具有大約 $2.10^3 K.m^{-1}$ 之一值；

- C_1 在0.3與3之間，特定言之在0.5與2之間且更特定言之具有一值1。

再者，在根據本發明之方法之步驟(ii)提拉晶棒之前可使用以下方程式(3')判定濃度 $[Sn]_{crit}$ ：

$$[Sn]_{crit} = \frac{G}{V_1} \times \frac{C_2}{4,04 \times 10^{-13}} \quad (3')$$

其中：

- V_1 表示初始提拉速度(以 $m.s^{-1}$ 為單位)；

- G 表示固體/液體介面處之溫度梯度， G 通常具有大約 $2.10^3 K.m^{-1}$ 之一值；

- C_2 在0.3與3之間，特定言之在0.5與2之間且更特定言之具有一值1。

可自上文所陳述之Scheil定律(2)推斷出對應於併入在固體矽中之Ge之一濃度 $[Ge]_{fs1}$ (等於 $a_1 \times [Ge]_{crit}$)之固化分率 f_{s1} 。

相同推斷亦適用於固化分率 f_{s2} 。

為了判定 f_{s1} 及 f_{s2} ，使用Scheil定律需要所考量之元素之有效分配係數 k_{eff} 之知識。

可使用以下關係式(4)獲得鍺之係數 k_{eff} ：

$$k_{eff}(Ge) = \frac{0.33}{0.33 + 0.67e^{-2.9 \times 10^4 \times V_1 \times \omega^{-0.5}}} \quad (4)$$

其中 V_1 係初始提拉速度(以 $m.s^{-1}$ 為單位)且 ω 係用於步驟(ii)中之提拉之晶體之旋轉速度(以 $rad.s^{-1}$ 為單位)。

可使用以下關係式(5)獲得錫之係數 k_{eff} ：

$$k_{eff}(Sn) = \frac{0.016}{0.016 + 0.984e^{-2.9 \times 10^4 \times V_1 \times \omega^{-0.5}}} \quad (5)$$

其中 V_1 係初始提拉速度(以 $m.s^{-1}$ 為單位)且 ω 係用於步驟(ii)中之提拉之晶體之旋轉速度(以 $rad.s^{-1}$ 為單位)。

在提拉晶棒期間，自矽之固化分率達到如此判定之值 f_{s1} 及 f_{s2} 之最小值時開始計數，提拉速度減小至一值 V_1/b ，其中 b 在10與1.2之間。

較佳地，將初始提拉速度減小至一速度 V_1/b ，其中 b 在5與1.7之間，且特定言之 b 具有一值2。

應瞭解，在當步驟(i)中之熔融矽浴僅添加有鍺之情況中，當矽之固化分率達到如上文描述般判定之值 f_{s1} 時，減小提拉速度。

再者，尤其在當步驟(i)中之熔融矽浴僅添加有錫之情況中，當矽之固化分率達到如上文描述般判定之值 f_{s2} 時，減小提拉速度。

根據本發明之方法之一項變化實施例，在步驟(ii)中之提拉期間將矽(呈固體或液體形式，較佳呈液體形式)添加至熔融浴中。

此一添加可在提拉期間藉由稀釋效應降低雜質之濃度。

矽晶棒

如上文所見，根據諸態樣之另一態樣，本發明係關於可藉由上文所描述之方法獲得之單晶矽之一晶棒。

根據本發明獲得之一晶棒有利地具有一經控制之濃度之熱施體，該經控制之濃度尤其相較於藉由標準提拉技術獲得之矽晶棒係顯著減小。

此一晶棒有利地在其之高度之至少70%以上，特定言之在其高度之至少80%以上具有所需電阻率(ρ)，而不受熱施體之存在之影響。

矽晶棒可具有圓柱形形狀。

矽晶棒可(例如)具有在10 cm與3.5 m之間，特定言之在20 cm與2 m之間之一高度。

根據一特定實施例，藉由本發明之方法獲得之矽晶棒針對大約10%之一固化分率(特定言之在其對應於大於或等於2%之一固化分率之高度上)具有小於或等於 $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，特定言之小於或等於 $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ，且更特定言之小於或等於 $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 之一熱施體濃度。

根據另一變化實施例，矽晶棒可摻雜有鍺。特定言之，該矽晶棒針對大約10%之一固化分率可具有在 $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 與 $3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 之間，

特定言之在 10^{20} cm^{-3} 與 $6.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之間且更特定言之大約為 $3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之一Ge濃度。

根據另一變化實施例，矽晶棒可摻雜有錫。特定言之，該矽晶棒針對大約10%之一固化分率可具有在 $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 與 $3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之間，特定言之在 10^{19} cm^{-3} 與 $6.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 之間且更特定言之大約為 $3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 之一Sn濃度。

根據另一特定實施例，除了摻雜有Ge及/或Sn，矽晶棒摻雜有碳。特定言之，該矽晶棒針對大約10%之一固化分率可具有在 1.10^{17} 與 $8.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 之間，特定言之在 2.10^{17} 與 $6.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 之間且更特定言之大約為 $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 之一碳濃度。

根據又一特定實施例，除了摻雜有Ge及/或Sn，矽晶棒摻雜有氮。特定言之，該矽晶棒針對大約10%之一固化分率可具有在 10^{15} 與 10^{17} cm^{-3} 之間，特定言之在 3.10^{15} 與 $3.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 之間且更特定言之大約為 10^{16} cm^{-3} 之一氮濃度。

應瞭解，根據本發明之矽晶棒可摻雜有鍺及/或有錫，除此之外摻雜有碳及/或氮。

有利地，引入先前提及之含量之鍺亦可限制晶體缺陷之形成，諸如對高效PV電池之效能尤其有害之「空隙」(八面體結構之間隙簇)。

再者，具有以上提及之含量之氮之矽之污染可有利地限制「漩渦缺陷」之形成。

再者，根據本發明獲得之矽晶棒有利地在對應於至少80%，特定言之至少90%或甚至至少95%之矽之固化分率之一高度上具有一絕佳晶體品質。特定言之，鍺(或錫)之含量可在晶棒之底端(最後固化之部分)上超過如上文界定之對應於大於90%，特定言之大於95%之一固化分率之臨界濃度 $[\text{Ge}]_{\text{crit}}$ (或 $[\text{Sn}]_{\text{crit}}$)(與提拉速度 V_1 相關聯)。

在對晶棒之周邊區域標準截除後，可藉由熟習此項技術者所已知之技術將晶棒切割成塊。

接著，可根據由熟習此項技術者已知之習知技術自此等塊開始製備矽晶圓，尤其係藉由切割該等塊，研磨面以調整晶圓之尺寸等等。

有利地，由根據本發明切割一矽晶棒產生之晶圓可直接用於藉由「低溫」技術製造光伏打電池，而無需用於移除熱施體之一額外退火步驟。

有利地，可自晶棒之頂部(開始於2%之一固化分率)或自晶棒之中部或底部(自50%至90%之固化分率)獲得晶圓。

「低溫技術」意謂在嚴格低於650°C之溫度下實施將晶圓轉變為一PV太陽能電池之不同步驟。

特定言之，該等晶圓可用於製造具有非晶矽/結晶矽異質界面之一光伏打電池，即一所謂之「HET」電池。

例如，在晶圓製造結束時實施一或多個下列步驟：

-在晶圓之各面上沈積一第一層本質非晶矽(通常具有大約5 nm之一厚度)及過度摻雜p+及/或n+井或區；

-在該等非晶矽層之表面上沈積尤其係基於氧化銦(ITO)之導電透明氧化物層；

-在低溫下尤其藉由銀膏網版印刷在裝置之前面及/或背面上形成一或多個金屬化物(亦被稱為「導電接觸件」)。

現將藉由以下實例及圖式描述本發明，該等實例及圖式當然係為繪示目的而給出且不限於本發明。

圖1：隨固化分率而變化之一摻磷Cz晶棒之電阻率之變異。其展示不具有TD時預期之值，在不添加Ge且無用於移除TD之退火之情況下獲得之值，及在添加Ge (熔融浴中之濃度為 $7.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)且無實例

1之提拉情況中用於移除TD之退火之情況下預期之值。

實例

以下給出之實例係關於開始於一高純度矽電荷(電子級之矽)之主要摻雜有磷之n型單晶矽晶棒之Cz提拉。

添加至矽電荷之磷含量係 $1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

當不形成熱施體時，電阻率 ρ 應自晶棒頂部至底部單調降低(接著係磷含量隨著固化分率而增加)，如圖1中所繪示。

自一n型摻雜矽浴開始，以一提拉速度為 V_1 及等於 1.9 rad.s^{-1} 之一晶體旋轉速度 ω 實施一矽晶棒之一提拉測試。

圖1中展示提拉結束時在晶棒之不同高度(對應於不同固化分率)處量測之電阻率。

可藉由已知技術量測電阻率，例如藉由四點方法或藉由一無接觸方法，例如藉由電感耦合。

獲得之電阻率之值指示該電阻率之一「鐘型」變異，在晶棒冷卻期間形成熱施體將顯著影響晶棒之頂部(首先固化之部分)之電阻率。

藉由將針對晶棒獲得之電阻率之實驗值與缺少熱施體時所期望之理論值作比較可估計在晶棒冷卻期間形成之熱施體之濃度(假定熱施體將經雙重離子化)。

針對大約10%之一固化分率，因此估計熱施體之濃度為 $3.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。

實例1

晶棒之鍺摻雜

將引入熔融浴中之鍺之含量

自n型摻雜矽浴開始，以 $1.05 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ 之一提拉速度 V_1 實施一矽晶棒之一提拉測試。由於意欲藉由截除形成之晶棒而移除晶棒之頂端

(固化分率自0至2%)，所以根據所需矽晶棒中可接受之TD濃度(取決於所需電阻率 ρ)及在上文描述之提拉測試結束時獲得之Cz晶棒中針對10%之一分率之TD濃度而評估將引入至固體矽內之銻含量。

因此，針對大約10%之一固化分率之矽晶棒中之所需銻含量估計為 $3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

可自Scheil定律(文中給出之關係式(2))判定將引入至熔融矽浴中以提供形成之晶棒中之此一含量之Ge濃度：

$$[\text{Ge}]_{f_s} = k_{\text{eff}} \times [\text{Ge}]_{l,i} \times (1-f_s)^{(k_{\text{eff}}-1)}$$

其中：

f_s ：矽之固化分率，

$[\text{Ge}]_{f_s}$ ：固化分率 f_s 下固體矽中之銻含量，

$[\text{Ge}]_{l,i}$ ：熔融浴中之銻之初始濃度，及

k_{eff} ：使用文中給出之方程式(4)估計之銻之有效分配係數(等於0.38)。

因此，初始熔融浴添加有 $7.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之一銻含量 $[\text{Ge}]_{l,i}$ 。

判定銻之臨界濃度

可藉由以下關係式(3)判定併入至固體矽中之銻之「臨界」濃度 $[\text{Ge}]_{\text{crit}}$ ，當超過此臨界濃度時，矽之晶體生長經歷一形態失穩：

$$[\text{Ge}]_{\text{crit}} = \frac{G}{V_1} \times \frac{C_1}{1.75 \times 10^{-13}} \quad (3)$$

假定：

V_1 為 $1.05 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ ；

G 為固體/液體介面處之溫度梯度，其為 2.10^3 K.m^{-1} ；

C_1 具有一值1。

因此，吾人獲得等於大約 $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 之 $[\text{Ge}]_{\text{crit}}$ 。

以 $1.05 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ 之一初始提拉速度 V_1 自添加有銻之熔融矽浴提

拉矽晶棒，且當固體中之鍺濃度達到值 $[Ge]_{fs1} = a_1 \times [Ge]_{crit}$ （其中 a_1 經選擇等於0.7）（該值對應於自Scheil定律(2)估計之接近80%之一固化分率 f_s ）時，將此速度減小至等於 $V_1/2$ 之一提拉速度 V_2 。

在提拉結束時，獲得完美結晶至高達大約96%之一固化分率之一矽晶棒，其具有主要藉由磷含量判定之一電阻率。

實例2

用錫摻雜晶棒

將引入熔融浴內之錫之含量

自n型摻雜矽浴開始，以 $1.8 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ 之一提拉速度 V_1 實施一矽晶棒之一提拉測試。由於意欲藉由截除形成之晶棒而移除晶棒之頂端（固化分率自0至2%），所以根據所需矽晶棒中之可接受TD濃度（取決於所需電阻率 ρ ）及在上文描述之提拉測試結束時獲得之Cz晶棒中針對之10%之一分率之TD濃度而評估將引入至固體矽內之錫含量。

因此，針對大約10%之一固化分率之矽晶棒中之所需錫含量估計為 $3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

可自Scheil定律(文中給出之關係式(2))判定將引入至熔融矽浴中以提供形成之晶棒中之此一含量之Sn之濃度：

$$[Sn]_{fs} = k_{eff} \times [Sn]_{l,i} \times (1-f_s)^{(k_{eff}-1)}$$

其中：

f_s ：矽之固化分率，

$[Sn]_{fs}$ ：固化分率 f_s 下固體矽中之錫含量，

$[Sn]_{l,i}$ ：液體中之錫之初始濃度，且

k_{eff} ：使用文中給出之方程式(5)估計之錫之有效分配係數（等於0.023）。

因此，初始熔融浴添加有 $1.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 之一錫含量 $[Sn]_{l,i}$ 。

判定錫之臨界濃度

可藉由以下經驗關係式(3')判定併入至固體矽中之錫之「臨界」濃度 $[Sn]_{crit}$ ，當超過此臨界濃度時，矽之晶體生長經歷一形態失穩：

$$[Sn]_{crit} = \frac{G}{V_1} \times \frac{C_2}{4.04 \times 10^{-13}} \quad (3')$$

假定：

V_1 為 $1.8 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ ；

G 為固體/液體介面處之溫度梯度，其為 2.10^3 K.m^{-1} ；

C_2 具有一值1。

因此，吾人獲得等於大約 $2.75 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之 $[Sn]_{crit}$ 。

以 $1.8 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ 之一初始提拉速度 V_1 自添加有錫之熔融矽浴提拉矽晶棒，且當固體中之錫之濃度達到值 $[Sn]_{fs1} = a_2 \times [Sn]_{crit}$ (其中 a_2 經選擇等於0.5)(該值對應於自Scheil定律(2)估計之接近81%之一固化分率 f_s)時，將此速度減小至等於 $V_1/2$ 之一提拉速度 V_2 。

在提拉結束時，獲得完美結晶至高達大約95%之一固化分率之一矽晶棒，其具有主要藉由磷含量判定之一電阻率。

參考

[1] Nakamura 等人，「Dependence of properties for silicon heterojunction solar cells on wafer position in ingot」，Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition。

[2] Claeys等人，「Tin Doping of silicon for Controlling Oxygen Precipitation and Radiation Hardness」，J. Electrochem. Soc. 148, G738-745 (2001)。

[3] Wijaranukula，「Formation Kinetics of oxygen thermal donors in silicon」，Appl. Phys. Lett. 1991, 59: 1608-10。

[4] Babitskii 等人，「Kinetics of generation of low-temperature

oxygen donors in silicon containing isovalent impurities」, Sov. Phys. Semicond. 22, 187, 1988。

[5] Yang等人, 「Nitrogen effects on thermal donor and shallow thermal donor in silicon」, Appl. Phys. 77, 943 (1995)。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種製造具有一經控制之濃度之基於氧氣的熱施體之n型單晶矽之一晶棒之方法，其至少包括由以下組成之步驟：

(i) 提供包括一或多種n型摻雜劑之一熔融矽浴，

以經調整以抑制一些或全部該等熱施體在期望矽晶棒中之形成之一含量在該浴中添加至少鍺(Ge)及/或錫(Sn)；及

(ii) 藉由Czochralski型之一提拉技術實施自步驟(i)中之該浴提拉該矽晶棒，

當矽之固化分率 f_s 達到值 f_{s1} 及 f_{s2} 中之最小值時，將初始提拉速度 V_1 減小至一速度 $V_2=V_1/b$ ，其中 b 在10與1.2之間，

f_{s1} 係針對其併入固體矽中之Ge之濃度 $[Ge]$ 達到值： $[Ge]_{fs1}=a_1 \times [Ge]_{crit}$ 之矽之該固化分率；

f_{s2} 係針對其併入該固體矽中之Sn之濃度 $[Sn]$ 達到值： $[Sn]_{fs2}=a_2 \times [Sn]_{crit}$ 之矽之該固化分率；

其中：

a_1 表示0.3與1之間之一常數；

a_2 表示0.2與1之間之一常數；

$[Ge]_{crit}$ 表示在步驟(ii)之以一速度 V_1 提拉之條件中可併入該固體矽中之鍺之預定最大濃度，若超過該預定最大濃度，則該矽之晶體生長將經歷一形態失穩；且

$[Sn]_{crit}$ 表示在步驟(ii)之以一速度 V_1 提拉之條件中可併入該固體矽中之錫之預定最大濃度，若超過該預定最大濃度，則該矽之該晶體生長經歷一形態失穩。

2. 如請求項1之方法，其中該熔融矽浴包括在每 cm^3 3.10^{13} 個原子與每 cm^3 8.6×10^{17} 個原子之間之尤其係磷之(若干)n型摻雜劑之一含

量。

3. 如請求項1或2之方法，其中在形成該熔融矽浴之前、期間或之後將鍺及/或錫添加至矽電荷。
4. 如請求項1或2之方法，其中以粉末或珠粒之形式將鍺及/或錫添加至該矽電荷，或引入意欲含有該熔融矽浴之坩堝之一內部塗層中，該塗層能夠使得鍺及/或錫進入該熔融矽浴內。
5. 如請求項1或2之方法，其中在實施本發明之該方法之前相對於形成於在自缺少Ge及Sn之一熔融矽浴之一提拉測試結束時獲得之一Cz晶棒中之熱施體之該最大濃度，特定言之針對大約10%之一固化分率及該晶棒之所需電阻率(ρ)來判定步驟(i)中之該熔融浴之Ge及/或Sn之該含量。
6. 如請求項1或2之方法，藉由在應用有利於完成該等熱施體之消滅之一退火熱處理之前與之後，比較針對在該提拉測試結束時獲得之該晶棒量測之該等電阻率或藉由將針對在該提拉測試結束時獲得之該晶棒量測之該等電阻率與在缺少熱施體時期望之理論電阻率作比較而判定形成於在該提拉測試結束時獲得之該Cz晶棒中之熱施體之該濃度。
7. 如請求項1或2之方法，其中步驟(i)中之該矽浴包括在 10^{19} cm^{-3} 與 $3.10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 之間之一Ge及/或Sn含量。
8. 如請求項1或2之方法，其中以經調整使得針對大約10%之一固化分率該矽晶棒中之該Ge含量在 $3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 與 $3.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 之間，較佳在 10^{20} cm^{-3} 與 $6.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之間且更佳係大約 $3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之一含量在步驟(i)中之該矽浴中添加鍺。
9. 如請求項1或2之方法，其中以經調整使得針對大約10%之一固化分率該矽晶棒中之該Sn含量在 $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 與 $3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之間，特定言之在 10^{19} cm^{-3} 與 $6.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 之間且更特定言之係大約 3.10^{19}

cm^{-3} 之一含量在步驟(i)中之該矽浴中添加錫。

10. 如請求項1或2之方法，其中特定言之以經調整使得針對大約10%之一固化分率該矽晶棒中之碳含量在 $1 \cdot 10^{17}$ 與 $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 之間，特定言之在 $2 \cdot 10^{17}$ 與 $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 之間且更特定言之係大約 $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 之一含量在步驟(i)中之該矽浴中另外添加碳。
11. 如請求項1或2之方法，其中藉由步驟(ii)中之提拉形成之該矽晶棒另外摻雜有氮，特定言之使得針對大約10%之一固化分率該矽晶棒中之氮含量在 10^{15} 與 10^{17} cm^{-3} 之間，特定言之在 $3 \cdot 10^{15}$ 與 $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 之間且更特定言之係大約 10^{16} cm^{-3} 。
12. 如請求項1或2之方法，其中以在 $2 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 與 $2 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 之間，特定言之在 $4 \cdot 10^{-6}$ 與 $1 \cdot 10^{-4}$ 之間，且更特定言之在 $8 \cdot 10^{-6}$ 與 $5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 之間之一初始提拉速度 V_1 實施步驟(ii)中之該提拉。
13. 如請求項1或2之方法，其中以在 $0.1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 與 $15 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 之間，特定言之在 $0.5 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 與 $10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 之間且更特定言之在 $1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 與 $4 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 之間之該晶體相對於該浴之一旋轉速度 ω 實施步驟(ii)中之該提拉。
14. 如請求項1或2之方法，其中在實施本發明之該方法之前藉由分析在以恆定提拉速度 V_1 進行之自分別添加有Ge或Sn之一熔融矽浴之一提拉測試結束時獲得之一晶棒之該晶體品質而判定臨界濃度 $[\text{Ge}]_{\text{crit}}$ 或 $[\text{Sn}]_{\text{crit}}$ 。
15. 如請求項1或2之方法，其中在根據步驟(ii)提拉該晶棒之前使用以下方程式(3)判定該濃度 $[\text{Ge}]_{\text{crit}}$ ：

$$[\text{Ge}]_{\text{crit}} = \frac{G}{V_1} \times \frac{C_1}{1.75 \times 10^{-13}} \quad (3)$$

其中：

V_1 表示該初始提拉速度(以 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 為單位)；

G 表示固體/液體介面處之溫度梯度，特定言之 G 具有大約 2.10^3 $K.m^{-1}$ 之一值；

C_1 在0.3與3之間，特定言之在0.5與2之間且更特定言之具有一值1；

及/或

在該晶棒之該提拉之前使用以下方程式(3')判定該濃度 $[Sn]_{crit}$ ：

$$[Sn]_{crit} = \frac{G}{V_1} \times \frac{C_2}{4,04 \times 10^{-13}} \quad (3')$$

其中：

V_1 表示該初始提拉速度(以 $m.s^{-1}$ 為單位)；

G 表示該固體/液體介面處之該溫度梯度，特定言之 G 具有大約 2.10^3 $K.m^{-1}$ 之一值；

C_2 在0.3與3之間，特定言之在0.5與2之間且更特定言之具有一值1。

16. 如請求項1或2之方法，其中 a_1 係0.4與1之間之一常數，且較佳具有該值0.7。
17. 如請求項1或2之方法，其中 a_2 係0.3與1之間之一常數，且較佳具有該值0.5。
18. 如請求項1或2之方法，其中在步驟(ii)中之提拉期間將該初始提拉速度 V_1 減小至一速度 $V_2 = V_1/b$ ，其中 b 在5與1.7之間，且 b 較佳具有一值2。
19. 如請求項1或2之方法，其中在步驟(ii)中之提拉期間將呈固體或液體形式之矽，較佳為液體矽添加至該熔融浴。
20. 一種可藉由如請求項1至19之任一項界定之方法獲得之單晶矽之晶棒。

21. 如請求項20之晶棒，其具有在10 cm與3.5 m之間，特定言之在20 cm與2 m之間之一高度。
22. 如請求項20或21之矽晶棒，其針對大約10%之一固化分率，特定言之在其對應於大於或等於2%之一固化分率之高度上具有小於或等於 $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，特定言之小於或等於 $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ，且更特定言之小於或等於 $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 之一熱施體濃度。
23. 一種如請求項20或21界定之單晶矽之一晶棒之用途，其用來藉由一低溫方法製造一光伏打電池，尤其用於製造具有非晶矽/結晶矽異質接面之一光伏打電池。

圖式

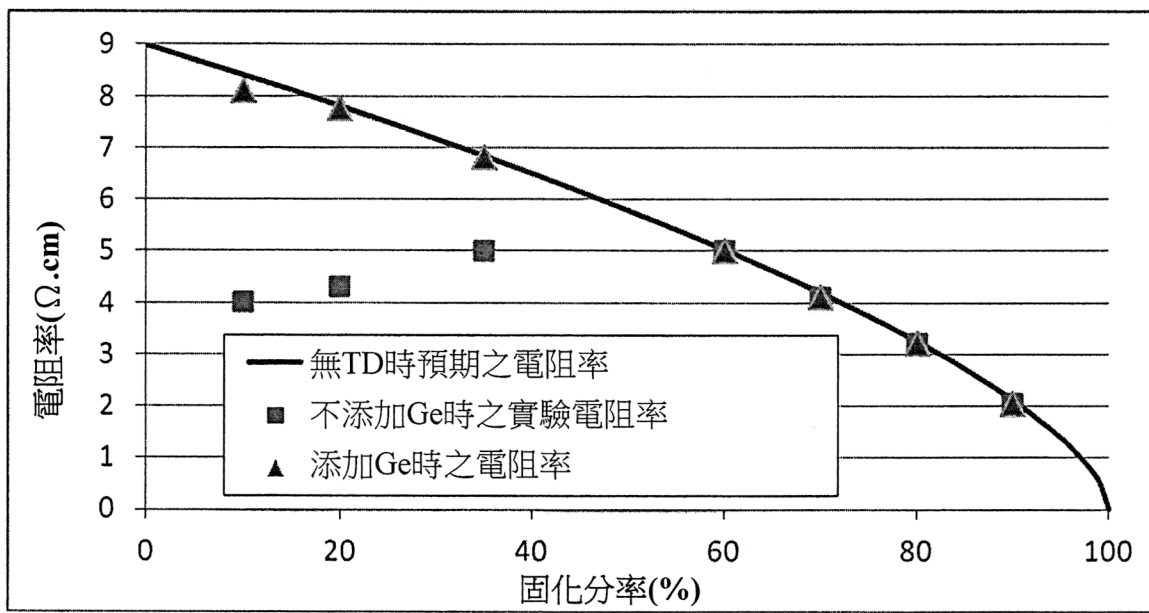


圖 1