



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I577840 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：104113496

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 28 日

(51)Int. Cl. : C30B11/00 (2006.01)

C30B29/06 (2006.01)

(30)優先權：2014/04/29 中華民國

103115312

(71)申請人：中美矽晶製品股份有限公司(中華民國) SINO-AMERICAN SILICON PRODUCTS INC. (TW)

新竹市東區新竹科學工業園區工業東二路8號4樓

(72)發明人：周鴻昇 CHOU, HUNG SHENG (TW)；楊瑜民 YANG, YU MIN (TW)；余文懷 YU, WEN HUAI (TW)；許松林 HSU, SUNG LIN (TW)；徐文慶 HSU, WEN CHING (TW)；藍崇文 LAN, CHUNG WEN (TW)；翁煜庭 WONG, YU TING (TW)

(74)代理人：洪榮宗

(56)參考文獻：

CN 100440438C

US 4343830

US 7347897B2

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：20 共 58 頁

(54)名稱

多晶矽鑄錠與來自其的矽晶圓

MULTICRYSTALLINE SILICON BRICK AND SILICON WAFER THEREFROM

(57)摘要

本揭露係提供多晶矽(mc-Si)晶棒，其包含從底部開始至高度 100mm 的底部分；從高度 100mm 開始至高度 200mm 的中間部分；以及從高度 200mm 開始至頂部的頂部分。在底部分中的非共格晶界之百分比係大於頂部分中的非共格晶界之百分比。本揭露亦提供多晶矽(mc-Si)晶圓。mc-Si 晶圓包含非 Σ 晶界的百分比係約 60 至約 75，以及 $\Sigma 3$ 晶界的百分比係約 12 至約 25。

Present disclosure provides a multicrystalline silicon (mc-Si) brick, including a bottom portion starting from a bottom to a height of 100mm, a middle portion starting from the height of 100mm to a height of 200mm; and a top portion starting from the height of 200mm to a top. A percentage of incoherent grain boundary in the bottom portion is greater than a percentage of incoherent grain boundary in the top portion. Present disclosure also provides a multicrystalline silicon (mc-Si) wafer. The mc-Si wafer includes a percentage of non- Σ grain boundary from about 60 to about 75 and a percentage of $\Sigma 3$ grain boundary from about 12 to about 25.

指定代表圖：

符號簡單說明：

100 . . . 設備

101 . . . 誘導線圈

102 . . . 坩鍋

103 . . . 石墨氈

104 . . . 球形矽珠

H . . . 高度

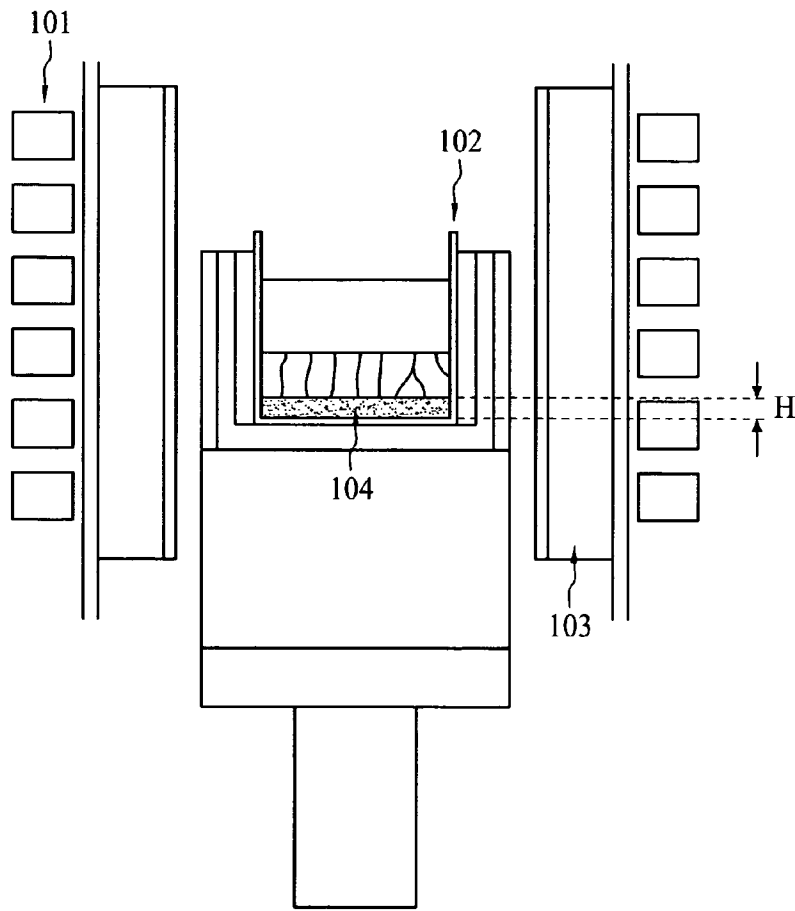


圖 1A

公告本

發明摘要

※ 申請案號： 104113496

※ 申請日： 104. 4. 28

※IPC 分類： C30B 1/00 (2006.01)

C30B 29/06 (2006.01)

【發明名稱】

多晶矽鑄錠與來自其的矽晶圓

MULTICRYSTALLINE SILICON BRICK AND SILICON WAFER
THEREFROM

【中文】

本揭露係提供多晶矽(mc-Si)晶棒，其包含從底部開始至高度100 mm的底部分；從高度100 mm開始至高度200 mm的中間部分；以及從高度200 mm開始至頂部的頂部分。在底部分中的非共格晶界之百分比係大於頂部分中的非共格晶界之百分比。本揭露亦提供多晶矽(mc-Si)晶圓。mc-Si晶圓包含非 Σ 晶界的百分比係約60至約75，以及 $\Sigma 3$ 晶界的百分比係約12至約25。

【英文】

Present disclosure provides a multicrystalline silicon (mc-Si) brick, including a bottom portion starting from a bottom to a height of 100mm, a middle portion starting from the height of 100mm to a height of 200mm; and a top portion starting from the height of 200mm to a top. A percentage of incoherent grain boundary in the bottom portion is greater than a percentage of incoherent grain boundary in the top portion. Present disclosure also provides a multicrystalline silicon (mc-Si) wafer. The mc-Si wafer includes a percentage of non- Σ grain boundary from about 60 to about 75 and a percentage of $\Sigma 3$ grain boundary from about 12 to about 25.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1A）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100	設備
101	誘導線圈
102	坩鍋
103	石墨氈
104	球形矽珠
H	高度

【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】

多晶矽鑄錠與來自其的矽晶圓

MULTICRYSTALLINE SILICON BRICK AND SILICON WAFER
THEREFROM

【技術領域】

[0001] 本揭露係關於多晶矽晶棒，以及來自該多晶矽晶棒的矽晶圓。

【先前技術】

[0002] 由方向性固化作用所形成的多晶矽 (multi-crystalline silicon, mc-Si) 由於其低生產成本與高產量因而非常吸引光伏產業。然而，由於雜質累積與差排 (dislocation) 的產生 (增加)，隨著鑄錠 (ingot) 成長越來越高，結晶品質退化。由於這些缺陷，再加上晶體性質受到晶粒外型與晶格位向影響，因而在晶體成長過程中，晶粒結構的控制是很重要的。

[0003] 不同於隨機晶界，藉由特定錯向 (misorientation) 以及良好選擇的大量面積定性特定的晶界 (以 sigma 數 ($1 < \Sigma < 29$) 描述特定的晶界，sigma 數係定義為以共位晶格 (coincident site lattice, CSL) 模式為基礎而在兩相鄰晶粒之間相符的邊界中格點分數的倒數)。因此，特定晶界具有原子鍵的低變形以及相對小的自由體積，因而有低的邊界能量。

【發明內容】

[0004] 本揭露的一些實施例係提供一種多晶矽晶棒，其包括底部部分，其自底部開始至高度 100 mm；中間部分，其自該高度 100 mm

至高度200 mm；以及頂部分，其自該高度200 mm至頂部；其中在該頂部分中的非共格晶界之百分比係大於該頂部分中的非共格晶界之百分比。

[0005] 本揭露的一些實施例係提供一種多晶矽晶圓，其包括非 Σ 晶界的百分比約60至約75，以及 Σ 3晶界的百分比係約12至約25。

[0006] 本揭露的一些實施例係提供一種多晶矽晶圓，其中非 Σ 晶界的百分比與 Σ 3晶界的百分比係實質相同。

【圖式簡單說明】

[0007] 由以下詳細說明與附隨圖式得以最佳了解本揭露之各方面。注意，根據產業之標準實施方式，各種特徵並非依比例繪示。實際上，為了清楚討論，可任意增大或縮小各種特徵的尺寸。

[0008] 圖1A係根據一些實施例說明實驗設定的概示圖。

[0009] 圖1B係根據一些實施例說明在氮化物塗覆的石英坩鍋中之矽珠的概示圖。

[0010] 圖2A係根據一些實施例說明在拉伸速度(pulling speed)為10 mm/h的鑄錠之縱切面，以及虛線係指初始熔化物/固體界面。

[0011] 圖2B係根據一些實施例說明在拉伸速度(pulling speed)為50 mm/h的鑄錠之縱切面，以及虛線係指初始熔化物/固體界面。

[0012] 圖2C係根據一些實施例說明在拉伸速度(pulling speed)為200 mm/h的鑄錠之縱切面，以及虛線係指初始熔化物/固體界面。

[0013] 圖3A係根據一些實施例說明鑄錠V之鑄錠高度0 mm的晶粒結構(左)、EBSD映射(底)以及反極圖(inverse pole diagram)(右)。

[0014] 圖3B係根據一些實施例說明鑄錠V之鑄錠高度7 mm的晶粒結構(左)、EBSD映射(底)以及反極圖(inverse pole diagram)(右)。

[0015] 圖3C係根據一些實施例說明鑄錠V之鑄錠高度14 mm的晶粒結構(左)、EBSD映射(底)以及反極圖(inverse pole diagram)(右)。

[0016] 圖4係根據一些實施例說明在不同拉伸速度之不同成長距離的主要晶粒位向之比較；包含 $h=19$ mm之V20的位向之反極圖以作為比較。

[0017] 圖5係說明沿著鑄錠V1之成長方向的主要晶界之發展。根據一些實施例，插入在給定高度之雙晶界(紫色)與典型晶界映射以作為比較；鑄錠V5與V20的結果類似。(為了解釋此圖式標題中的顏色參考，讀者請參閱此文的網路版本)。

[0018] 圖6A係根據一些實施例說明每個圖式中的晶粒競爭機制(鑄錠V1，過度成長)，從左至右為從不同鑄錠位置的EBSD、晶界映射以及反極圖。根據一些實施例，EBSD映射上的數目係指晶圓數目，接近其以mm為單位的高度。

[0019] 圖6B係說明每個圖式中的晶粒競爭機制(鑄錠V1，在三接合處的低介面能量增益形成)，從左至右為從不同鑄錠位置的EBSD、晶界映射以及反極圖。根據一些實施例，EBSD映射上的數目係指晶圓數目，接近其以mm為單位的高度。

[0020] 圖7A係說明每個圖式中的晶粒競爭機制(鑄錠V1，來自具有雙晶界移動之三接合處的高介面能量增益)，從左至右為從不同鑄錠位置的EBSD、晶界映射以及反極圖。根據一些實施例，EBSD映射上的數目係指晶圓數目，接近其以mm為單位的高度。

[0021] 圖7B係說明每個圖式中的晶粒競爭機制(鑄錠V1，雙晶移動)，從左至右為從不同鑄錠位置的EBSD、晶界映射以及反極圖。根據一些實施例，EBSD映射上的數目係指晶圓數目，接近其以mm為單位的高度。

[0022] 圖8係根據一些實施例說明鑄錠A與鑄錠B之不同高度的晶粒大小。

[0023] 圖9A係根據一些實施例說明鑄錠B之給定高度(95 mm)

的晶粒位向映射與典型晶界映射。

[0024] 圖9B係根據一些實施例說明鑄錠B之給定高度(95 mm)的缺陷位置映射與典型晶界映射。

[0025] 圖10A係根據一些實施例說明鑄錠B之給定高度(132.5 mm)的晶粒位向映射與典型晶界映射。

[0026] 圖10B係根據一些實施例說明鑄錠B之給定高度(132.5 mm)的缺陷位置映射與典型晶界映射。

[0027] 圖11A係根據一些實施例說明鑄錠B之給定高度(170 mm)的晶粒位向映射與典型晶界映射。

[0028] 圖11B係根據一些實施例說明鑄錠B之給定高度(170 mm)的缺陷位置映射與典型晶界映射。

[0029] 圖12A係根據一些實施例說明鑄錠B之給定高度(207.5 mm)的晶粒位向映射與典型晶界映射。

[0030] 圖12B係根據一些實施例說明鑄錠B之給定高度(207.5 mm)的缺陷位置映射與典型晶界映射。

[0031] 圖13係根據一些實施例說明鑄錠B之給定高度的不同晶粒位向之百分比。

[0032] 圖14係根據一些實施例說明鑄錠B之給定高度的不同晶界形式之百分比。

[0033] 圖15A係根據一些實施例說明鑄錠A之給定高度(95 mm)的晶粒位向映射與典型晶界映射。

[0034] 圖15B係根據一些實施例說明鑄錠A之給定高度(95 mm)的缺陷位置映射與典型晶界映射。

[0035] 圖16A係根據一些實施例說明鑄錠A之給定高度(132.5 mm)的晶粒位向映射與典型晶界映射。

[0036] 圖16B係根據一些實施例說明鑄錠A之給定高度(132.5

mm)的缺陷位置映射與典型晶界映射。

[0037] 圖 17A 係根據一些實施例說明鑄錠 A 之給定高度 (170 mm) 的晶粒位向映射與典型晶界映射。

[0038] 圖 17B 係根據一些實施例說明鑄錠 A 之給定高度 (170 mm) 的缺陷位置映射與典型晶界映射。

[0039] 圖 18A 係根據一些實施例說明鑄錠 A 之給定高度 (207.5 mm) 的晶粒位向映射與典型晶界映射。

[0040] 圖 18B 係根據一些實施例說明鑄錠 A 之給定高度 (207.5 mm) 的缺陷位置映射與典型晶界映射。

[0041] 圖 19 係根據一些實施例說明鑄錠 A 之給定高度的不同晶粒位向之百分比。

[0042] 圖 20 係根據一些實施例說明鑄錠 A 之給定高度的不同晶界形式之百分比。

【實施方式】

[0043] 以下揭露內容提供不同的實施例或範例，用於實施本申請案標的之不同特徵。元件與配置之特定範例係描述如下，以簡化本揭露。當然，這些僅為範例而非用於限制本揭露。例如，在說明內容中，在第二特徵上方或第二特徵上形成第一特徵可包含形成第一與第二特徵直接接觸的實施例，亦可包含第一與第二特徵之間形成其他特徵的實施例，因而第一與第二特徵可非直接接觸。此外，本揭露在不同的範例中可重複元件符號與/或文字。此重複僅作為簡化與清楚闡述之目的，而非支配不同實施例與/或所討論架構之間的關係。

[0044] 在本揭露的一些實施例中，具有 σ 數目小於或等於 3 的特定晶界係指共格晶界 (coherent grain boundaries)。另一方面，具有 σ 數目大於 3 的特定晶界係指非共格晶界 (incoherent grain boundaries)，以及具有 σ 數目大於 27 的特定晶界係指非 σ 晶界

(non-sigma grain boundaries)。在一些實施例中，非共格晶界與非sigma晶界統稱為「無共格晶界(non-coherent grain boundary)」。

[0045] 在本揭露的一些實施例中，矽晶棒(silicon brick)為矽晶鑄錠的一部分。例如，矽晶棒可為自矽晶鑄錠分離之156 mm乘以156mm的柱狀物。在一些例子中，矽晶鑄錠可分為5乘以5的矽晶棒陣列。對於工業實際應用，每一個矽晶棒可進一步切割為約600個矽晶圓。

[0046] 在本揭露的實施例中，根據晶棒或晶棒的高度，可辨識矽晶棒的三部分或是從矽晶鑄錠分離的矽晶棒。通常，晶棒可被均等分為三部分。在一些實施例中，底部分的範圍係從底部至高度為100 mm；中間部分的範圍係從高度100 mm至高度200 mm；以及頂部分的範圍係從高度200 mm至頂部。根據上述不同部分，可分別定性不同的結晶性質，例如晶界的共格性(coherency of grain boundary)、晶粒位向或是晶粒大小。

[0047] 控制晶體結構最簡單的方式係使用具有給定位向的晶種，近年來，普遍使用單晶晶種用於生產所謂的類單晶或半單晶鑄錠。不幸地，晶粒競爭與新晶粒形成可能會破壞結構，並且會使鑄錠品質變差。因此，相信使用較優勢的成長位向用於方向性固化作用可增加結構產量且降低缺陷密度。可基於雙晶形成機制而討論此問題，結論為{100}位向係最難成長類單晶鑄錠。

[0048] 為了在mc-Si成長中得到較優勢的晶體性質，方法之一係所謂的枝狀結晶成形法(dendrite casting method)，其控制初始過冷以誘發[110]/[112]枝狀結晶以及 $\Sigma 3$ 晶界。然而，在量產製程中，由於來自石英坩鍋的大量熱抗性以及不完美的氮化物塗覆，因而過冷控制並不容易。

[0049] 關於成長mc-Si，晶粒位向似乎為隨機的，但可藉由特

定的符合位向(coincidence orientation)描述相對的晶粒位向。這表示從成核作用與晶體成長初始階段所決定的更少獨立核所發展的晶粒結構。相信{111}由於介面能量較小因而為矽的較優勢成長位向。在薄膜方向性固化作用過程中，使用原位(in situ)監視系統研究mc-Si的熔化成長作用，發現在不同的冷卻條件下，發生位向晶粒之不同成長作用。

[0050] 在習知技藝中，由於相較於非共格相似物， $\Sigma 3$ 晶界更連貫且(包含非共格與非 Σ 晶界)係作為效率較低的重組中心，因而在mc-Si結構中， $\Sigma 3$ 晶界比非共格或非 Σ 晶界更為理想。或者說，相較於非共格晶界， $\Sigma 3$ 晶界「電惰性」更強。使用習知方式成長mc-Si，為了保留足夠的量子效率或光伏的轉換效率， $\Sigma 3$ 晶界的比例係大於非共格相似物(non-coherent counterpart)的比例。然而，由於雜質的累積與差排的增加不僅發生在晶界區域也發生在晶粒體，因而mc-Si光伏的量子效率仍受到限制。考量此狀況，本揭露提供mc-Si結構，其非共格晶界的比例大於共格晶界的比例，並且相較於習知方法所製備的mc-Si結構，本揭露所提供的mc-Si結構具有較優勢的轉換效率。

[0051] 在本揭露的一些實施例中，藉由至少兩種方法辨識晶界的共格性：(1) 計算機編程的EBSD，以及(2) 光激發光(photoluminescence, PL)觀察非共格/非 Σ 晶界。

[0052] 在一些實施例中，揭露mc-Si的結構可為mc-Si鑄錠、mc-Si晶棒或是mc-Si晶圓。mc-Si結構的非共格晶界(例如，非共格晶界與非 Σ 晶界的總和)之比例大於共格晶界之比例。在一些實施例中，mc-Si晶棒的底部分之非共格晶界比例係大於頂部分之非共格晶界比例。在一些實施例中，mc-Si晶圓的非 Σ 晶界比例係約60至約75百分比，以及 $\Sigma 3$ 晶界的比例係約12至約25百分比。在一些實施例中，mc-Si晶圓的非 Σ 晶界之比例與 $\Sigma 3$ 晶界之比例係實質相同。

[0053] 本文亦揭露得到mc-Si的方法。利用成核促進層，在mc-Si晶粒成長的初期促進小尺寸晶粒的生成。如下所述，該成核促進層可由平均尺寸約小於10 mm的矽珠製成。在一些實施例中，該矽珠可為球形。在一些實施例中，該矽珠可為單晶矽、多晶矽、碳化矽或其組合。

[0054] 在本揭露的一些實施例中，當製備mc-Si鑄錠或晶棒時，動力控制的結果，在高冷卻速度，例如30 K/min，較易形成{100}與{110}多晶矽晶粒；在30 K/min，{100}的成長速度為140.8 cm/h。相對地，在低冷卻速度，例如1 K/min，主要為{111}晶粒，這是由於熱動力控制有利於具有最低界面能量的位向。藉由使用相場模式(phase field modeling)，可得到類似的發展。在三接合處進一步使用力平衡，以解釋低成長速度的{111}晶粒優勢。由於形態的不穩定性，估計晶面(facet)形成的臨界速度約為12 cm/h。然而，{100}為主的成長速度為未知。因此，在商業mc-Si生產中，正常速度約1 cm/h的晶粒競爭，{111}晶粒應佔優勢。再者，由於雙晶形成(twin formation)，矽中的晶粒競爭遠比該技藝中具有通常技術者所能預期的更為複雜。

[0055] 參閱圖1A，在一些實施例中，在設備100中，藉由方向性固化作用，成長mc-Si鑄錠(最寬尺寸為70 mm)。使用誘導線圈101加熱進行方向性固化作用設定，其中坩鍋102係以石墨氈103絕緣以較優勢控制固化界面(solidification front)。球形矽珠104(例如，日本的0.92 mm之CV21)係作為晶種層。在一些實施例中，在坩鍋底部，成核促進層的高度為H。在一些實施例中，高度H約為20 mm。

[0056] 在本揭露的一些實施例中，球形矽珠可作為mc-Si方向性固化作用的成核促進層。然而，矽珠並不限於球形。特徵尺寸等於或小於10 mm的任何形式之矽碎片係在本揭露的範圍之內。例如，粗

糙的坩堝底部可作為成核促進層。在一些實施例中，可藉由物理毯或化學毯蝕刻形成粗糙的坩堝底部，因而隨機配置凹面與凸面圖案，其特徵尺寸(例如，凸面頂點與凹面底部之距離)係小於或等於約10 mm。在其他實施例中，藉由圖案化蝕刻可形成粗糙的坩堝底部。例如，可形成距離小於或等於10 mm的線特徵或點特徵作為成核促進層。

[0057] 在以下的描述中，簡要描述實驗設定與程序，而後為結果、討論與結論。在一些實施例中，用於方向性固化作用mc-Si成長的晶種不限於球珠，如所討論之內容。平均直徑低於50 mm，較優勢係低於10 mm的任何珠係適合後續的mc-Si成長。在一些實施例中，矽珠可由單晶矽、多晶矽或其混合物製成。亦可與矽珠分別使用或一起使用其他材料，例如碳化矽。在使用單晶矽珠的例子中，雖然所有珠皆具有單一位向，例如{110}，然而每一個珠的極方向並不需要垂直於mc-Si鑄錠或晶棒的底部法線。圖1B將進一步討論單晶矽珠。

[0058] 參閱圖1B，在單晶矽珠的一些實施例中，例如{110}矽珠，第一珠110的極方向P1與坩堝底部102B的法線N形成大於零度的角 θ_1 。同樣地，隨機選擇的第二珠120(不同於第一珠110)之極方向P2與坩堝底部102B的法線N形成大於零度的角 θ_2 。角 θ_1 與 θ_2 可為不同。換言之，即使珠110與120係由位向{110}的單晶材料製成，由於單晶矽珠隨機配置的極方向，因而形成於其上的鑄錠可為具有隨機晶體位向的多晶。在其他實施例中，矽珠可為多晶矽、碳化矽、除了矽之外的結晶材料或是其組合。

[0059] 在一些實施例中，在固化作用開始之前，將矽碎料熔化，在底部留下約5 mm至10 mm的成核促進層。用於晶體成長之熔爐溫度梯度約為10K/cm。因此，估計20 cm/h之坩堝速度的冷卻速度約為3.33 K/min。然而，在商業mc-Si生產中，熔爐的溫度梯度約為1

K/cm，以及坩鍋速度約為1 cm/h。因此，在生產設定中，估計冷卻速度約為0.0167 K/min。

[0060] 參閱圖2A至圖2C，由不同的坩鍋拉伸速度成長三種鑄錠。坩鍋速度10mm/h的鑄錠標示為V1、坩鍋速度50 mm/h的鑄錠標示為V5，以及坩鍋速度200 mm/h的鑄錠標示為V20。在晶體成長之後，將鑄錠切割為晶圓用於進一步分析。亦將晶圓化學蝕刻($\text{HNO}_3:\text{HF}=6:1$)作為後續定性。使用SEM(Hitachi S3400)中安裝的步驟尺寸為10 μm 之電子背向散射繞射(EBSD) (Horiba Nordlys F+)，進行晶粒位向與晶界映射。

[0061] 圖2A至圖2C說明成長鑄錠之縱切面的比較。如圖所示，在所有情況下，從成核促進層良好地向上成長柱狀晶粒。除了接近坩鍋壁之外，界面形狀接近平坦。亦可從晶粒成長方向看見此情形。接近坩鍋壁(未繪示)，出現新晶粒並且向內成長，隨著拉伸速度增加，界面變得更下凹。同樣地，可從收斂晶粒向接近圖2B與圖2C的上部之中心看見此情形。在晶體成長之後，未熔化的矽珠燒結在一起，然而，可從柱狀晶粒的起始點判定初始固化界面。

[0062] 柱狀晶粒的寬度向上緩慢成長，然而需要從橫切面晶粒分析晶粒尺寸，稍後將討論之。在一些實施例中，柱狀晶粒的平均高度可約為3公分。然而，在商業生產設定中，由於不同的鑄錠成長條件，柱狀晶粒的平均高度可為約25公分至約36公分。有趣的是發現一些晶粒由於自所觀察的切割平面之其傾斜成長位向而突然被其他晶粒終結。再者，一些無定向(disoriented)顆粒的成長方向係相當不同於該成長方向。這可由從{111}晶面的雙晶形成而解釋，將稍後討論之。然而，在晶粒競爭過程中，將於該無定向晶粒上方成長定向晶粒。

[0063] 從柱狀晶粒之起始點的鑄錠或晶棒高度 $h=0$ mm、7 mm與14 mm之位置的鑄錠V1之水平切割及其EBSD結果係分別如圖3A至

圖3C所示。雖然接近晶圓中心(直徑的50%)的區域，該區域之晶粒係垂直成長，該區域應為較優勢的位向分析區域，然而發現與較大的區域映射(直徑的80%)並無顯著差別。為了有更多晶粒用於分析，本揭露仍選擇較大區域作為位向比較。在每一圖式中，分析虛線框中的晶粒。其位向映射係如每一圖式的底部所示；圖3A中的照片之右上角指示與位向對應的顏色。此外，反極圖係如右方所示，說明頻率數及其等高線。如圖3A所示，由於係使用均勻矽珠作為成核促進層，因而形成均勻且圓的晶粒。位向亦相當隨機，雖然等高線顯示一些差異，但藍色的最小等高線(0.78)與紅色的最大等高線(1.22)之差別並不大。同樣地，並未完全隨著初始固化界面水平切割。然而，隨著位置增加至 $h=7$ mm，如圖3B所示，晶粒尺寸增加。更重要地，接近 $\{112\}$ 與 $\{111\}$ 位向的百分比實質增加。此趨勢持續至鑄錠頂部，該處主要為接近 $\{112\}$ 位向，如圖3C所示。

[0064] $\{112\}$ 晶粒佔優勢的原因可與以下因素有關：此位向僅次於 $\{111\}$ 具有最低界面能量，以及 $\{111\}$ 與 $\{112\}$ 之間的角度僅為 19.471° 。使用培養層所成長的一些商業晶圓亦具有更多 $\{112\}$ 晶粒直到鑄錠頂部。換言之，無論鑄錠高度仍有類似的晶粒競爭；V1在 $h=14$ mm的 $\{112\}$ 百分比係約15%。再者，在小凹口中的晶粒結構發展中， $\{112\}$ 晶粒變成優勢，與初始 $\{111\}$ 晶粒形成4 mm的小成長距離。因此，在一些實施例中， $\{112\}$ 係從隨機晶種的晶粒競爭之主要位向。

[0065] 鑄錠V5與V20的晶粒結構之發展係類似於鑄錠V1。然而，在成長終止時， $\{111\}$ 變得更加佔優勢。三種鑄錠的主要晶粒位向之比例變化的比較係如圖4所示。如圖所示，鑄錠V1主要為 $\{112\}$ 晶粒，而鑄錠V5與V20主要為 $\{111\}$ 晶粒。事實上，鑄錠V5中的 $\{212\}$ 晶粒係稍多於 $\{111\}$ 晶粒，但其之間的最小位向差僅 15.81° ，這可由界

面的偏斜而造成。同樣地， $\{111\}$ 晶粒的優勢係與先前的觀察一致。鑄錠V1與鑄錠V20中的 $\{110\}$ 晶粒亦多於其他晶粒。由於 $\{110\}$ 位向相當粗糙，因而在高過冷時，此位向中的成長速度可為高。然而，在所有情況下，晶粒的分布是相當寬的，但接近終止時 $\{110\}$ 晶粒仍保持很少。這將在稍後討論， $\{100\}$ 與 $\{111\}$ 之間的角度是大的，約為54.71，其對於雙晶形成容易產生較高的過冷。

[0066] 亦計算平均晶粒尺寸。為求簡單，將虛線框的對角線距離除以通過距離的晶粒數目而計算晶粒尺寸。對於所有速度，晶粒尺寸隨著成長距離而增加；對於鑄錠V1、V2與V3，從底部的0.92 mm分別增加至高度19 mm為約1.2、1.4與1.6 mm。在一些實施例中，發現隨著坩鍋拉伸速度，晶粒成長變得更為顯著。

[0067] 進一步檢測晶界的發展，鑄錠V1的結果係如圖5所示。在圖式中插入在不同位置的晶粒與雙晶界之映射以作為比較；雙晶界係以紫色線指示。如圖所示，一開始非 Σ 晶界的比例相當高，約為60-70%，然而，緩慢降低至接近成長終止時為約45%。在一些實施例中，在成長開始或是鑄錠底部，非 Σ 晶界的比例係約70%，在後續20 mm成長高度內，此比例降至約40%。

[0068] 參閱圖5，一開始 $\Sigma 3$ 晶界的比例僅約20-25%，然而，其比例隨著高度而增加。在接近鑄錠的頂部，比例係約40-45%。一開始非 Σ 晶界的比例約65-75%，然而，其比例隨著高度而降低。在接近鑄錠的頂部，比例係約40-45%，類似於 $\Sigma 3$ 晶界的比例。在一些實施例中，多晶矽(mc-Si)晶圓之非 Σ 晶界的比例與 $\Sigma 3$ 晶界的比例係實質相同。再者，在一些實施例中，非 Σ 晶界的比例與 $\Sigma 3$ 晶界的比例的範圍係從約40至約50。在一些實施例中，可從鑄錠或晶棒的頂部分分離前述mc-Si晶圓。在一些實施例中，基於EBSD的計算機軟體，mc-Si晶圓中的雙晶界與 $\Sigma 3$ 晶界係幾乎相同。在一些實施例中，發現mc-Si晶

圓的較優勢晶粒位向係包含 $\{112\}$ 。

[0069] 顯然，高比例的非 Σ 或非共格晶界係由於來自矽珠的初始成核作用，其具有隨機位向。由於其形成過程，一些雙晶已經存在於矽珠中。隨著晶體成長持續，偏好的晶界係具有較高對稱性與較低界面能量，例如共格 $\Sigma 3$ 與雙晶界。鑄錠V5與V20具有與鑄錠V1非常類似的晶界演化，如圖5所示。然而，隨著拉伸速度增加，共格 $\Sigma 3$ 晶界增加較快，以及對於鑄錠V3(未繪示於圖5)，在成長高度10 mm內，共格 $\Sigma 3$ 晶界增加至超過40%。同樣地，這可係由於對於雙晶成核作用，在晶界的凹槽中過冷增加而造成。

[0070] 然而，在其他實施例中，坩鍋的規模與溫度梯度係傾向於符合工業化生產設定，mc-Si晶棒或鑄錠底部分中的非共格晶界比例係大於mc-Si晶棒或鑄錠頂部分中的非共格晶界比例。在一些實施例中，非共格晶界係包含如前所述之非 Σ 晶界。再者，如圖5所示，此處的非共格晶界可包含 $\Sigma 5$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27$ 、其他 Σ 以及非 Σ 晶界。在另一方面，在mc-Si晶棒或鑄錠底部分中的共格晶界之比例係低於mc-Si晶棒或鑄錠頂部分中的共格晶界之比例。在一些實施例中，共格晶界包含 $\Sigma 3$ 晶界。如圖5所示，此處的共格晶界可包含 $\Sigma 3$ 與雙晶界。

[0071] 以下說明係描述來自鑄錠V1之晶圓的晶粒競爭與雙晶界之發展。觀察四個例子，如圖6A、圖6B、圖7A與圖7B所示。圖6A係說明第一例之以非共格晶界為界之晶粒，位向映射係如圖式之右方所示。以較低界面能量過度成長具有較高界面能量的晶粒，亦即 $\{115\}$ ，如EBSD映射的順序6、7、8、9以及晶界(GB)映射所示。在第二例中，如圖6B所示，具有較低界面能量的新晶粒可自三接合處成核。 $\{111\}$ 晶粒出現在三接合處，伴隨著雙晶界的形成，如EBSD映射的順序14、15、16、17以及晶界(GB)映射所示。圖7A係說明第三例，從三接合處之高界面能量晶粒 $\{100\}$ 的成核作用。 $\{221\}$ 晶粒係過

度成長，如EBSD映射的順序7、8、9、10、11以及晶界(GB)映射所示。圖7B中的最後一例係在雙晶界之間的晶粒形成，其隨著雙晶界的移動而出現與消失，如EBSD映射的順序2、3、4、5、6、7以及晶界(GB)映射所示。多重雙晶的形成係與使用X射線表面拓撲的原位觀察一致。

[0072] 顯然，圖6A與圖6B中的兩個例子造成在晶粒競爭過程中，低界面能量晶粒的優勢，例如{111}，並且形成雙晶界。然而，在圖7A與圖7B的兩個例子中，除了形成雙晶界，亦可產生高界面能量晶粒，例如{100}。根據計算，可從{221}的雙晶化產生{100}。再者，雖然雙晶化程序可產生高界面能量晶粒，但可持續雙晶化程序。由於{100}晶粒具有較傾斜的{111}晶面，54.71，因而過冷可為更高且雙晶形成可更為容易。因此，接近成長終止時，{100}晶粒的比例非常低。關於鑄錠V5與V20，發現晶粒結構的發展機制類似於鑄錠V1的結構發展機制，如圖6A至圖7B所示。同樣地，雙晶與非共格晶界的增加係與晶面的雙晶形成機制一致。亦可藉由相同的機制解釋晶粒位向的廣泛分布。

[0073] 藉由使用小矽珠作為具有隨機位向的成核促進層，可發現在雙向固化作用中之mc-Si的較優勢成長位向。發現在1cm/h的低坩鍋拉伸速度，在短距離內{112}/{111}快速成為優勢。隨著拉伸速度增加，具有接近{111}位向的晶粒變成主要位向，但是分布仍為廣泛。另一方面，在所有例子中，{100}晶粒的比例係低的。由於隨機成核促進層位向，非共格晶界的初始比例係高的，約為70%。隨著晶體成長持續，出現更多雙晶界，且其成長速度隨著增加的拉伸速度而稍有增加。介面能量以及來自{111}晶面的雙晶成核作用/成長可解釋這些發現。

[0074] 參閱圖8與表1，根據此處所揭露的方法製備兩個鑄錠

(鑄錠A與鑄錠B)。表1記錄在不同高度所量測的晶粒尺寸，圖8係說明分別從鑄錠A與鑄錠B分離的晶棒之量測結果。說明在不同晶棒高度的晶粒尺寸分布。在鑄錠A與鑄錠B中，晶粒尺寸從晶棒的底部分增加至晶棒的頂部分。關於鑄錠A，晶棒高度245 mm的晶粒尺寸(15.76 mm)係比晶棒高度95 mm的晶粒尺寸(10.26 mm)大50%。關於鑄錠B，晶棒高度207.5 mm的晶粒尺寸(16.97 mm)係比晶棒高度95 mm的晶粒尺寸(11.61 mm)大45%。

[0075] 參閱圖9A、10A、11A、12A與表1，說明在鑄錠B之給定高度(圖9A為95 mm、圖10A為132.5 mm、圖11A為170 mm、圖12A為207.5 mm)的晶粒位向映射與晶界映射。表1記錄從鑄錠B分離的晶棒之不同高度的晶粒位向比例(百分比)。根據圖式右方的註解，以顏色編碼晶粒位向與晶界形式。參閱圖9B、10B、11B、12B與表1，說明鑄錠B之給定高度(圖9B為95 mm、圖10B為132.5 mm、圖11B為170 mm、圖12B為207.5 mm)的缺陷位置映射與晶界映射。表1記錄從鑄錠B分離的晶棒之不同高度的晶界形式比例(百分比)。根據圖式右方的註解，以顏色編碼缺陷(以黑色繪示)與晶界形式。

[0076] 參閱圖13，圖13係根據圖9A、10A、11A與12A說明量化總結圖式。圖13係說明鑄錠B之不同高度的晶粒位向分布。在一些實施例中，鑄錠B之不同高度的較優勢位向係{112}。

[0077] 參閱圖14，圖14係根據圖9B、10B、11B與12B說明量化總結圖式。圖14係說明鑄錠B之不同高度的晶界形式分布。隨著移動至鑄錠的較高部分(亦即較高的晶棒高度)，高角度晶界(例如，非 Σ 晶界)的比例(百分比)減少。在一些實施例中，在鑄錠的底部分，非 Σ 晶界的百分比係約65至約75。隨著移動至鑄錠的較高部分，較共格的晶界(例如， $\Sigma 3$ 晶界)之百分比增加。在一些實施例中，在鑄錠的底部分， $\Sigma 3$ 晶界的百分比係約12至約18。有共格性並界於 $\Sigma 3$ 晶界與非 Σ 晶

界之間的晶界，例如 $\Sigma 5$ 、 $\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27$ 、其他 Σ (統稱為比 $\Sigma 3$ 晶界較不具共格性的其他晶界)。如圖14所示， $\Sigma 3$ 晶界的百分比係小於非 Σ 晶界的百分比，並且大於比 $\Sigma 3$ 晶界較不具共格性的其他晶界之百分比。在一些實施例中，非 Σ 晶界的百分比係大於 $\Sigma 3$ 晶界的百分比與比 $\Sigma 3$ 晶界較不具共格性的其他晶界之百分比的總和。

[0078] 參閱圖15A、16A、17A、18A與表1，說明鑄錠A之給定高度(圖15A為95 mm、圖16A為132.5 mm、圖17A為170 mm、圖18A為207.5 mm)的晶粒位向映射與晶界映射。表1記錄從鑄錠A分離的晶棒之不同高度的晶粒位向比例(百分比)。根據圖式右方的註解，以顏色編碼晶粒位向與晶界形式。參閱圖15B、16B、17B、18B與表1，說明鑄錠A之給定高度(圖15B為95 mm、圖16B為132.5 mm、圖17B為170 mm、圖18B為207.5 mm)的缺陷位置映射與晶界映射。表1記錄從鑄錠A分離的晶棒之不同高度的晶界形式比例(百分比)。根據圖式右方的註解，以顏色編碼缺陷(以黑色繪示)晶界形式。

[0079] 參閱圖19，圖19係根據圖15A、16A、17A與18A說明量化總結圖式。圖19係說明鑄錠A之不同高度的晶粒位向分布。在一些實施例中，鑄錠A之不同高度的較優勢位向係 $\{112\}$ 。

[0080] 參閱圖20，圖20係根據圖15B、16B、17B與18B說明量化總結圖式。圖20係說明鑄錠A之不同高度的晶界形式分布。隨著移動至鑄錠的較高部分(亦即較高的晶棒高度)，高角度晶界(例如，非 Σ 晶界)的比例(百分比)減少。根據電阻(resistance)分析，可判定在鑄錠上的多晶矽(mc-Si)晶圓之位置。通常，相較於接近鑄錠或晶棒的頂部之mc-Si晶圓，接近鑄錠或晶棒底部的mc-Si晶圓具有較高的電阻。在一些實施例中，在mc-Si晶圓中，非 Σ 晶界的百分比係約65至約75。在一些實施例中，在mc-Si晶圓中， $\Sigma 3$ 晶界的百分比係約12至約25。再者，可自鑄錠或晶棒的底部分離前述晶圓。參閱圖5，在根據本文所

述之方法製備的mc-Si晶圓中，除了 $\Sigma 3$ 晶界，可發現另一形式的共晶晶界，稱為雙晶界。在一些實施例中，mc-Si晶圓中之 $\Sigma 3$ 晶界的百分比係與雙晶界的百分比實質相同。可從鑄錠或晶棒的底部分離前述晶圓。

[0081] 以下表1提供本揭露的圖8、圖13、圖14、圖9與圖20的補充資訊。上述圖式中所包括的資訊係呈現於表的內文中，以清楚說明本揭露。

表1. 圖8、圖13、圖14、圖9與圖20的補充資訊。

鑄錠A		晶界形式比例										晶粒位向比例									
位置(mm)	晶粒尺寸(mm)	$\Sigma 3$	$\Sigma 5$	$\Sigma 9$	$\Sigma 27$	其他 Σ	非 Σ	(001)	(115)	(113)	(112)	(111)	(313)	(101)	(315)						
95	10.26	15%	1%	4%	2%	5%	73%	1%	14%	10%	23%	12%	10%	6%	24%						
132.5	12.25	18%	0%	4%	3%	7%	68%	1%	14%	7%	23%	14%	13%	6%	22%						
170	12.98	19%	1%	6%	2%	4%	68%	2%	14%	9%	25%	10%	13%	4%	23%						
207.5	15.21	17%	0%	6%	2%	6%	69%	1%	19%	9%	23%	12%	14%	4%	18%						
245	15.76	20%	1%	8%	4%	5%	62%	3%	17%	8%	23%	15%	12%	4%	18%						
鑄錠B		晶界形式比例										晶粒位向比例									
位置(mm)	晶粒尺寸(mm)	$\Sigma 3$	$\Sigma 5$	$\Sigma 9$	$\Sigma 27$	其他 Σ	非 Σ	(001)	(115)	(113)	(112)	(111)	(313)	(101)	(315)						
95	11.61	14%	0%	5%	3%	6%	72%	0%	16%	8%	30%	11%	8%	3%	24%						
132.5	12.25	15%	0%	4%	4%	6%	71%	0%	15%	9%	30%	13%	6%	5%	22%						
170	13.37	16%	1%	6%	4%	5%	68%	1%	18%	9%	28%	16%	6%	3%	19%						
207.5	16.97	18%	1%	5%	3%	5%	68%	1%	20%	11%	25%	17%	6%	3%	17%						

[0082] 本揭露的一些實施例係提供多晶矽(mc-Si)晶棒，其包含從底部開始至高度100 mm的底部分；從該高度100 mm至高度200 mm的中間部分；以及從該高度200 mm至頂部的頂部分。在該底部分中的非共格晶界之百分比係大於在該頂部分中的非共格晶界之百分比。

[0083] 在一些實施例中，該mc-Si晶棒進一步包含在該底部分、該中間部分以及該頂部分中的較優勢晶粒位向{112}。

[0084] 在一些實施例中，該非共格晶界包含非 Σ 晶界。

[0085] 在一些實施例中，在該底部分中的共格晶界之百分比係低於在該頂部分中的共格晶界之百分比。

[0086] 在一些實施例中，該共格晶界係包含 $\Sigma 3$ 晶界。

[0087] 在一些實施例中， $\Sigma 3$ 晶界的百分比係低於該非 Σ 晶界的百分比，並且大於比該 $\Sigma 3$ 晶界較非共格的其他晶界之百分比。

[0088] 在一些實施例中，在該底部分，非 Σ 晶界的百分比係約65至約75。

[0089] 在一些實施例中，非 Σ 晶界的百分比係大於 $\Sigma 3$ 晶界的百分比與比 $\Sigma 3$ 晶界較非共格的其他晶界之百分比的總和。

[0090] 在一些實施例中，在該底部分， $\Sigma 3$ 晶界的百分比係約12至約18。

[0091] 在一些實施例中，mc-Si晶棒進一步包含在該底部分下方的成核促進層，其中該成核促進層包含複數個珠。

[0092] 在一些實施例中，該珠的平均直徑係小於約10 mm。

[0093] 在一些實施例中，該珠係包含單晶矽、多晶矽、碳化矽、或其組合。

[0094] 在一些實施例中，第一單晶矽珠的極方向與該多晶矽鑄錠的底部的法線之間的角度係不同於第二單晶矽珠的極方向與該多晶矽鑄錠的底部的法線之間的角度。

[0095] 本揭露的一些實施例係提供多晶矽(mc-Si)晶圓。mc-Si晶圓包含非 Σ 晶界之百分比為約60至約75，以及 $\Sigma 3$ 晶界之百分比為約12至約25。

[0096] 在一些實施例中，mc-Si晶圓的較優勢晶體位向係包含{112}。

[0097] 在一些實施例中，mc-Si晶圓進一步包含雙晶界，其中 $\Sigma 3$ 晶界之百分比係與雙晶界之百分比實質相同。

[0098] 本揭露的一些實施例係提供多晶矽(mc-Si)晶圓。在mc-Si晶圓中，非 Σ 晶界的百分比與 $\Sigma 3$ 晶界的百分比係實質相同。

[0099] 在一些實施例中，在mc-Si晶圓中，非 Σ 晶界的百分比與 $\Sigma 3$ 晶界的百分比係約40至約50。

[0100] 在一些實施例中，mc-Si晶圓的較優勢晶體位向係包含{112}。

[0101] 在一些實施例中，mc-Si晶圓進一步包含雙晶界，其中 $\Sigma 3$ 晶界之百分比係與雙晶界之百分比實質相同。

[0102] 前述內容說明一些實施例，因而此技藝之技術人士可較佳了解本揭露的各方面。該技藝之技術人士應理解可輕易使用本揭露作為設計或修飾其他製程與產生相同目的與/或達到與本揭露所述之實施例之相同優點的結構。該技藝之技術人士亦應理解此均等架構並不脫離本揭露之精神與範圍，並且其可具有不同的改變、取代與變化而不脫離本揭露的精神與範圍。

【符號說明】

100	設備
101	誘導線圈
102	坩鍋
103	石墨氈

- 104 球形矽珠
- 110 第一珠
- 102B 坩鍋底部
- 120 第二珠
- N 法線
- P1 極方向
- P2 極方向

申請專利範圍

1. 一種多晶矽晶棒，其包括：
底部分，其自底部開始至高度100 mm；
中間部分，其自該高度100 mm至高度200 mm；以及
頂部分，其自該高度200 mm至頂部；
其中在該底部分中的非共格晶界之百分比係大於該頂部分中的非共格晶界之百分比。
2. 如請求項1所述之多晶矽晶棒，進一步包括在該底部分、該中間部分以及該頂部分中的較優勢晶粒位向{112}。
3. 如請求項1所述之多晶矽晶棒，其中該非共格晶界係包括非 Σ 晶界。
4. 如請求項1所述之多晶矽晶棒，其中在該底部分中的共格晶界之百分比係小於該頂部分中的共格晶界之百分比。
5. 如請求項4所述之多晶矽晶棒，其中該共格晶界係包括 $\Sigma 3$ 晶界。
6. 如請求項5所述之多晶矽晶棒，其中 $\Sigma 3$ 晶界的該百分比係小於非 Σ 晶界的該百分比，並且大於比該 $\Sigma 3$ 晶界較不具共格性的其他晶界之百分比。
7. 如請求項3所述之多晶矽晶棒，其中在該底部分，非 Σ 晶界的該百分比係約65至約75。
8. 如請求項6所述之多晶矽晶棒，其中非 Σ 晶界的該百分比係大於 $\Sigma 3$ 晶界的該百分比與比該 $\Sigma 3$ 晶界較不具共格性的其他晶界之該百分比的總和。
9. 如請求項5所述之多晶矽晶棒，其中在該底部分， $\Sigma 3$ 晶界的該百分比係約12至約18。
10. 如請求項1所述之多晶矽晶棒，進一步包括在該底部分下方的成

核促進層，其中該成核促進層係包括複數個珠。

11. 如請求項10所述之多晶矽晶棒，其中該珠的平均直徑係小於約10 mm。
12. 如請求項10所述之多晶矽晶棒，其中該珠係包括單晶矽、多晶矽、碳化矽、或其組合。
13. 如請求項12所述之多晶矽晶棒，其中第一單晶矽珠的極方向與該多晶矽鑄錠的該底部的法線之間的角度係不同於第二單晶矽珠的極方向與該多晶矽鑄錠的該底部的該法線之間的角度。
14. 一種多晶矽晶圓，其包括非 Σ 晶界的百分比約60至約75，以及 $\Sigma 3$ 晶界的百分比係約12至約25。
15. 如請求項14所述之多晶矽晶圓，其中較優勢的晶體位向係包括{112}。
16. 如請求項14所述之多晶矽晶圓，進一步包括雙晶界，其中該 $\Sigma 3$ 晶界的該百分比與該雙晶界的百分比係實質相同。
17. 一種多晶矽晶圓，其中非 Σ 晶界的百分比與 $\Sigma 3$ 晶界的百分比係實質相同。
18. 如請求項17所述之多晶矽晶圓，其中該非 Σ 晶界的該百分比與該 $\Sigma 3$ 晶界的該百分比係約40至約50。
19. 如請求項17所述之多晶矽晶圓，其中較優勢的晶體位向係包括{112}。
20. 如請求項17所述之多晶矽晶圓，進一步包括雙晶界，其中該 $\Sigma 3$ 晶界的該百分比與該雙晶界的百分比係實質相同。

圖式

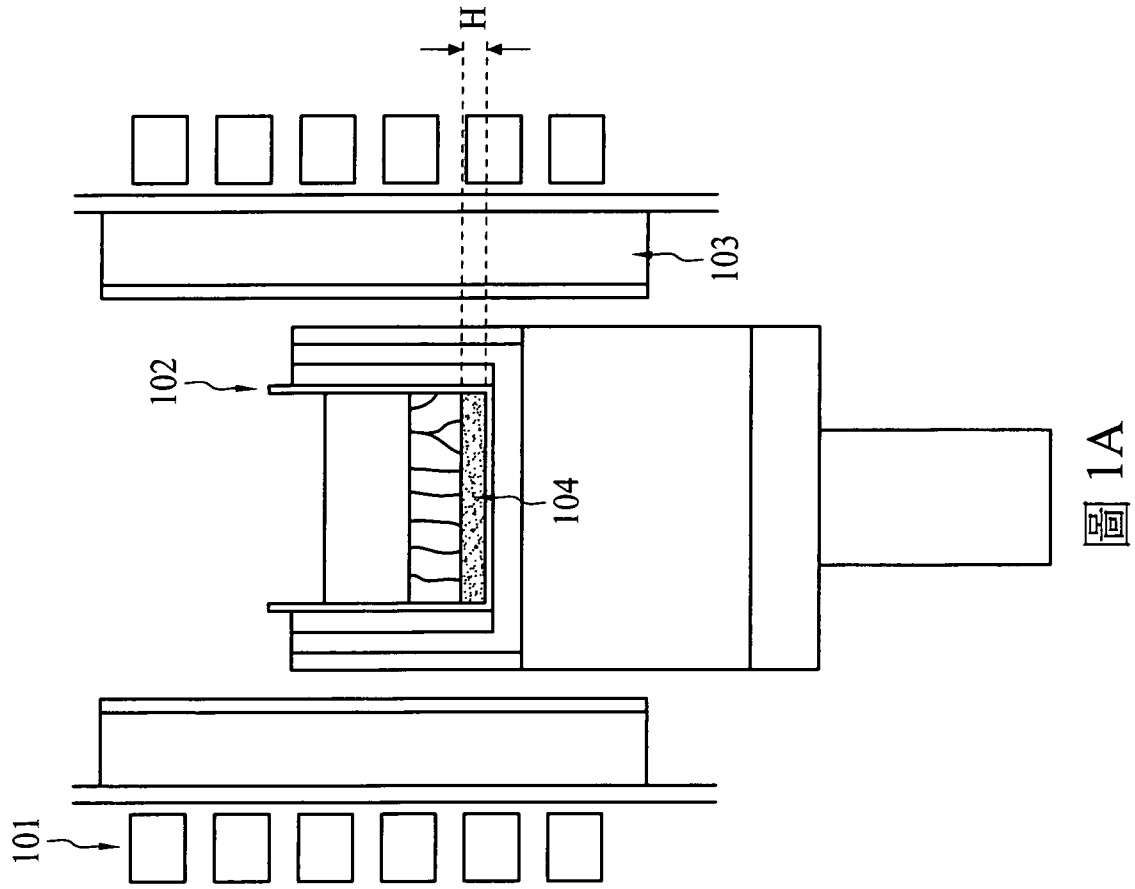


圖 1A

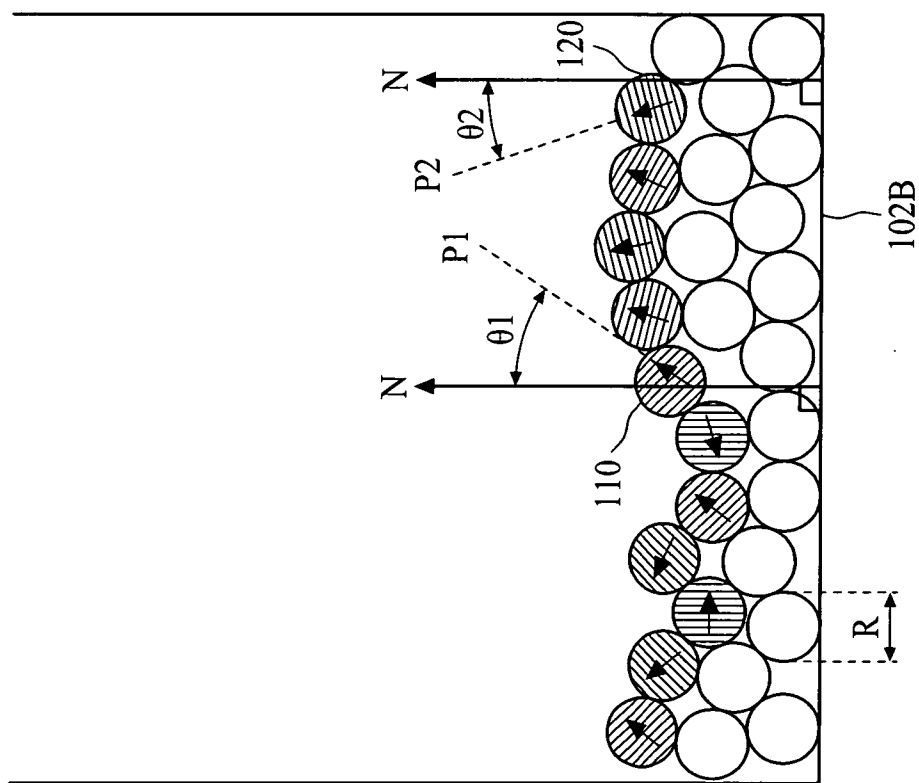


圖 1B