GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

SOLARVALLEY
Mitteldeutschland

Leibniz
Gemeinschaft

Forschungsverbund
Berlin e.V.

Abschlussbericht FZSil

Zuwendungsempfänger: **Leibniz- Institut für Kristallzüchtung (IKZ)**

Förderkennzeichen: **03SF0410C**

Verbundvorhaben:
„Spitzencluster Solarvalley: FzSil“

Teilvorhaben:
„Optimierung des Float-Zone Verfahrens zur Herstellung von monokristallinen Siliziumkristallen für Solarzellen“

Laufzeit des Vorhabens und Berichtszeitraum: 01.11.2009 – 31.12.2013

Autoren: Dr. Hans-Joachim Rost
Dr. Helge Riemann

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhalt:

1. Zusammenfassung: **3**

2. Einleitung und Aufgabenstellung: **3**

3. Allgemeines und Vorhabensablauf: **4**

4. Eingehende Darstellung der Projektergebnisse **5**

AP 300 Float-Zone Kristallziehen von Silizium.....

AP 310 Float-Zone Kristallziehen mit im Siemens-Reaktor hergestellten Ausgangsmaterial
AP 320 Float-Zone Kristallziehen mit optimiertem Feedmaterial

AP 512 Materialcharakterisierungen Feedmaterial am IKZ .....

AP 525 Materialcharakterisierungen optimiertes Material am IKZ

AP 340 FZ- Züchtung mit quadratischem Querschnitt (QFZ) Unterauftrag

03SF0410C

1. Zusammenfassung:

Nach einem modifizierten Siemens-Verfahren hergestellte, riss freie Polysiliziumstäbe (Ø 130-150mm) vom Projektpartner PVCCS (nun Silicon Products Bitterfeld) wurden am IKZ dem FZ-Prozess unterzogen. Auch bei rauer Morphologie der Rohstaboberfläche konnte ein glattes Abschmelzen durch den Einsatz der am IKZ entwickelten Strahlungsreflektoren oder zusätzlicher Lampenheizung reproduzierbar gewährleistet werden.
Es gelang jedoch nicht, aus diesen Rohstäben versetzungsfreie FZ- Einkristalle zu züchten. Schon zu Beginn des Kristallwachstums, bei max. 30mm Durchmesser, bildeten sich Zwillingskorngrenzen bzw. Versetzungen, die durch Gleitprozesse zu polykristalliner Struktur führten. Um Anlagen- und Verfahrenseinflüsse als Ursache zu separieren, wurden Referenzversuche mit electronic-grade-Polystäben durchgeführt, die generell versetzungsfreie FZ –Kristalle lieferten.
Zur weiteren Ursachenklärung wurden Kerne (Ø 17mm) aus verschiedenen Bereichen der Polystäbe ausgebohrt und daraus kleine FZ-Kristalle gezogen. Mit dies Versuchen gelang es, die sogenannte Seele, den Dünnstab aus Silizium , auf dem die Abscheidung während des SIEMENS-Prozesses erfolgt, als Kontaminationsquelle und damit verantwortlich für das polykristalline Wachstum, zu identifizieren. Messungen an Testkristallen aus Bohrkernen von abgeschiedenen PVCSS-Polystäben mit Standardseele an verschiedenen Positionen zeigten durchgängig geringe Sauerstoffkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze und Kohlenstoffkonzentrationen im Bereich der Seele von bis zu $8x10^{16}$ cm^{-3} (Messungen: S. Richter; CSP) und waren damit im Bereich der Seele gegenüber der Matrix deutlich erhöht. Die Löslichkeitsgrenze für C in Si (3,5 10^{17} cm^{-3}) wurde jedoch nicht überschritten. Beim Projektpartner CIS durchgeführte Analysen zeigten, dass die N_2-Konzentration in den oberflächennahen Bereichen der analysierten Proben bis zu 4.2 $x10^{16}$ cm^{-3} betrug und damit zu massiven Siliziumnitrid- Ausscheidungen führten.
Es konnte gezeigt werden, dass die Konzentration weit über der Löslichkeitsgrenze für Stickstoff (4x 10^{15} cm^{-3}) im Silizium lag und dementsprechend ein analytischer und experimenteller Nachweis erbracht werden, dass solar-grade (sg) Standard-Seelenmaterial nicht für das versetzungsfreie Wachstum von FZ- Einkristallen geeignet ist. Diese Si_3N_4 – Partikel können sich im Gegensatz zum CZ-Prozess aufgrund der geringen Verweilzeit in der Zone nicht auflösen und sich in der Startphase des FZ-Prozesses infolge der Segregation, insbesondere bei kleinem Verteilungskoeffizienten, anreichern.
Das abgeschiedene PVCSS-Si (außer Seele) selbst genügt hinsichtlich der Reinheit den EG (electronic grade)- Anforderungen.
Zu Beginn von Projektphase 2 wurde die so genannte “direkte Umsetztechnologie“ entwickelt. Kernstück war der direkte Einsatz des aus dem PVCCS-Prozess stammenden Feedmaterials ohne mechanische Bearbeitung und nachfolgendem Ätzen unter Bewahrung der originären Reinheit. Die Formgebung (Anspitzen) erfolgte innovativ durch induktives Abschmelzen. Die Einsparung von Prozessschritten führte zu einer Reduzierung der Kosten. Dazu wurde ein Induktor zur Formgebung beim Abschmelzen von Vorratsstäben und eine entsprechende Stab- Spannvorrichtung entwickelt. Nach Modifikation von Teilprojektzielen infolge Nichtbereitstellung von weiterem PVCSS- Polymaterial konnten im weiteren Projektverlauf versetzungsfreie CFZ (Czochralski based Float- Zone) – Kristalle mit gegenüber dem CZ-Standardmaterial reduzierten Sauerstoffgehalt und dementsprechend erhöhter Lebensdauer der Minoritätsladungsträger sowie reduzierter LID (Licht induzierter Degradation) und damit einem zu erwartenden höheren Wirkungsgrad der daraus hergestellten Solarzellen erfolgreich gezüchtet werden. Aus dem CFZ-Material wurde beim Projektpartner ISE eine Testsolarzelle mit einer Effizienz von 21,8 % hergestellt. Ferner wurde eine Gasphasen-Dotiertechnik für den FZSil –Prozess entwickelt.
Im Rahmen eines Unterauftrages gelang es, einen Kristall mit annähernd quadratischem Querschnitt (116 x 111) mm^2 und einer Länge von ca. 135mm stabil zu züchten. Im Zuge der notwendigen Umwidmung der Zielstellungen wurden numerische Simulationen zur

Stabilisierung des Temperaturfeldes für den wachsenden QFZ-Kristall durch Variation der Induktorschlitzgeometrie durchgeführt.

2. Einleitung und Aufgabenstellung:

2.1 Bezug des Vorhabens zu den förderpolitischen Zielen

Ein Ziel dieses Clustervorhabens war die strategische Bündelung der innovativen und wirtschaftlichen Kräfte insbesondere der mitteldeutschen Solartechnikindustrie und ihrer Partnerinstitute. Angestrebt wurde dabei, kostengünstiges Solarsilizium bereitzustellen, mit dem sich Wafer- und Solarzellendicken von x - Mikrometer (x < 100) und Wirkungsgrade > 20% realisieren lassen. Im Energieforschungsprogramm der Bundesregierung ist die Absicht bekundet worden, den Anteil der Stromproduktion aus Photovoltaik an der gesamten Stromerzeugung deutlich zu erhöhen. Dies wird möglich durch eine Reduktion der Kosten pro Watt photovoltaischer Anlagen, welche wiederum durch günstigere Herstellung und Erhöhung des Wirkungsgrades der Solarzellen auf Grund von Verbesserungen in der Materialqualität erreicht werden kann. In Zusammenarbeit mit den führenden deutschen Solarinstituten sollten die Projektpartner gemeinsam einen technologischen Vorsprung der Deutschen Photovoltaikindustrie in Form von innovativen Prozesstechnologien erarbeiten. In diesem Projekt sollte ein Netzwerk multilateraler und nachhaltiger Kooperationsbeziehungen, in dem die gemeinschaftliche Nutzung der Kompetenz der beteiligten Partner die Basis bildet, etabliert werden.
Grundlage des beantragten Vorhabens war die „Bekanntmachung von Richtlinien zur Förderung für den „Spitzencluster-Wettbewerb“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung im Rahmen der Hightech-Strategie für Deutschland“ in der Endfassung vom 02.06.2008.

2.2 Stand der Wissenschaft und Technik

Im Laborvergleich zeigen Solarzellen aus Float-Zone (FZ-) Silizium nicht nur mit bis zu 25% die höchsten Wirkungsgrade aller Silizium-Solarzellen sondern auch im Gegensatz zu Zellen aus CZ- Silizium eine vernachlässigbare Degradation unter Sonnenbestrahlung. Beides beruht auf der viel höheren Reinheit des FZ-Kristalls. Trotzdem haben bisher FZ-Si Solarzellen keine große Anwendung im terrestrischen Bereich gefunden. Das liegt zum einen am hohen Preis und der geringen Verfügbarkeit von polykristallinen Rohstäben ausreichender Qualität, zum anderen aber auch am maximal technisch möglichen Kristalldurchmesser von 200 mm. Die Materialverluste, die bei der Überführung eines runden 200mm-Wafers zu einem von der Zellentechnologie verlangten quadratischen Wafer von 150x150mm^2 Format (Standard) entstünden, können reduziert werden. Am IKZ Berlin wurde deshalb ein FZ-Züchtungsverfahren entwickelt, bei dem der Kristall gleich mit einem quasi-quadratischen Querschnitt wächst. Es wird aber bisher nur ein 100x100mm^2 Format beherrscht. Die weitere Erhöhung des effektiv nutzbaren quadratischen Querschnittes erfordert eine weitere Entwicklung dieser Technologie. Wegen der anwendungstechnischen Relevanz wurde diesem Aspekt im Rahmen eines Unterauftrages innerhalb des beantragten FzSil-Projektes Rechnung getragen.

2.3 Projektstruktur

Im vorliegenden Projekt sollten qualitativ hochwertige Kristalle mit gleich bleibender Qualität aus den unterschiedlichen Silizium - Ausgangsrohstoffen mit jeweils angepassten Prozessen hergestellt werden. Dem IKZ fiel u. a. die Aufgabe zu, das vom Projektpartner durch Abscheidung nach dem so genannten Siemensprozeß hergestellte Rohmaterial auf seine Eignung zur Kristallzüchtung zu testen, d.h. festzustellen, ob die Reinheit des abge-

schiedenen Materials eine Strukturumwandlung vom polykristallinen in den einkristallinen, versetzungsfreien Zustand zulässt. Dieser ist für eine Hocheffizienz-Solarzelle unbedingt erforderlich. Eine prozeßbegleitende Analytik am IKZ und die Nutzung weiterführender Untersuchungsmethoden bei den Projektpartnern sollten zum Verständnis der Wirkung einzelner Material -und Prozeßparameter auf den Gesamtprozeß beitragen. Die Projektarbeit wurde auf der Basis sogenannter Arbeitspakete und der Festschreibung von Meilensteinen als zeitlicher Rahmen durchgeführt.

2.4 Wissenschaftliche und / oder technische Arbeitsziele des Vorhabens

Einkristalline Floating Zone- Siliziumwafer sind aufgrund der Materialeigenschaften ideal geeignet für die Entwicklung hocheffizienter Solarzellen. Die höheren Kosten gegenüber Material aus dem Czochralski-Prozess haben bisher eine Marktdurchdringung des FZ-Prozesses in der Photovoltaik Industrie verhindert. Ziel dieses Projektes, und damit eine wissenschaftlich/ technische Herausforderung, war es, den FZ-Prozess gemeinsam mit dem Siemensprozess so an die Anforderungen der PV-Industrie anzupassen, dass eine möglichst hohe Kostenreduktion bei nahezu gleichbleibenden Zellparametern, insbesondere der Effizienz, eintritt. In diesem Projekt bot die enge Verzahnung von Siemens- und FZ-Prozess unter gleichzeitiger Einbindung von Kristallzuchtexperten, Feedstockherstellern und Anlagenbauern einmalige Voraussetzungen zur Etablierung dieses Prozesses in der Solarindustrie. Unterstützt wurden die Arbeiten durch die Kompetenz und Erfahrung weiterer Projektpartner bezüglich Zellherstellung und Charakterisierung, wodurch nahezu die gesamte Wertschöpfungskette einer Solarzelle im Projekt abgebildet war.
In der ersten Projektphase (Phase 1) galt es, im Verbund die prinzipielle Machbarkeit dieses Unterfangens zu demonstrieren und die für dieses Projekt nötigen Rahmenbedingungen zu schaffen. In Phase 2 des Projekts FZSil sollte eine Floatzone- Anlage, die den Bedürfnissen des Solarmarktes entspricht, konzipiert, gebaut und getestet werden. Parallel dazu sollte versucht werden, durch Optimierung des Siemensprozesses die Ausgangskosten für die Einsatzstäbe zu reduzieren. Die Tauglichkeit dieser Einsatzstäbe für das Float-Zone Verfahren sollte in bereits bestehenden FZ-Anlagen evaluiert werden.

Das Teilprojekt des IKZ umfasste die Entwicklung einer auf die speziellen Ansprüche des Projektes (Kostenreduktion und Effizienz) ausgerichteten FZ-Züchtungstechnologie für die Photovoltaik unter Verwendung des vom Projektpartner bereitgestellten Feed-Materials. Die daraus gezüchteten Kristalle mit 130-150 mm Durchmesser wurden Prozess begleitend analysiert und den Projektpartnern zur weiteren Analyse und für die Zell-Prozessierung zur Verfügung gestellt. Die Entwicklungsergebnisse wurden außerdem den Projektpartnern PVA Tepla und CSP für die Optimierung des Prozesses auf der neu zu entwickelnden Anlage FZ 35 zur Verfügung gestellt.

3. <u>Allgemeines und Vorhabensablauf:</u>

Der Zuwendungsbescheid ist am 07.05.2010 im IKZ eingegangen.

Das Kick-Off Meeting, bei dem alle Partner anwesend waren, fand am 26.01.2010 am Standort der PVA TePla AG in Jena statt. Ein Protokoll des Treffens wurde an den Projektträger übermittelt.

Das erste Statusseminar nach dem Kick-Off Meeting, bei dem alle Partner sowie Vertreter der Solarvalley GmbH anwesend waren, fand am 31.08.2010 am CSP in Halle statt. Ein Protokoll des Treffens wurde an den Projektträger übermittelt.

Auf dem Statusworkshop am 23.09.2010 in Dresden wurde der Zwischenstand der Projektergebnisse in einem zehnminütigen Vortrag präsentiert.

Auf dem Evaluationsworkshop am 09.12.2010 in Halle wurde in Form einer Posterpräsentation ein Ausblick auf die zu beantragende Phase II gewährt.

Eine Projektskizze in Bezug auf Phase II wurde am 20.10.2010 über die Solarvalley GmbH eingereicht.

Das zweite Statusseminar, bei dem alle Partner sowie Vertreter der Solarvalley GmbH anwesend waren, fand am 18.01.2011 am CIS in Erfurt statt. Ein Protokoll des Treffens wurde an den Projektträger übermittelt.

Auf dem Koordinatorentreffen am 04.04.2011 in Erfurt wurde der Projektstand insbesondere im Hinblick auf die Ergebnisse des Evaluierungsworkshops vom 09.12.2010 in Halle in einem zehnminütigen Vortrag präsentiert.

Das Abschlusseminar von Phase 1, bei dem alle Partner sowie Vertreter der Solarvalley GmbH anwesend waren, fand am 04.05.2011 beim Partner PVCSS in Bitterfeld-Wolfen statt. Ein Protokoll des Treffens wurde an den Projektträger übermittelt.

Das erste Statusseminar in Projektphase 2, bei dem alle Partner sowie Vertreter der Solarvalley GmbH anwesend waren, fand am 22.09.2011 bei der PVA-Tepla in Wettenberg statt. Es konnte erstmals die neu gebaute Anlage FZ35 besichtigt werden, die sich zum damaligen Zeitpunkt in der Testphase befand. Der entsprechende Projektfortschritt wurde in einem Kurzvortrag dargelegt. Ein Protokoll des Treffens wurde an den Projektträger übermittelt.

Auf dem Statusworkshop am 14.11.2011 in Erfurt wurde der Zwischenstand der Projektergebnisse in einem zehnminütigen Vortrag präsentiert.

Das zweite Statusseminar in Projektphase 2 fand am 28.03.2012 am IKZ in Berlin statt. Alle beteiligten Projektpartner sowie der Projektkoordinator (Solar Valley) waren präsent. Die Fortschritte wurden in Kurzvorträgen dargestellt.

Auf dem dritten Statusseminar in Projektphase 2 am Fraunhofer ISE in Freiburg, welches am 30.10.2012 stattfand, wurden neben den Ergebnissen auch Möglichkeiten diskutiert, durch eine partielle Änderung der Aufgabenstellung bzw. Unteraufträge die Gesamtzielstellung des Projektes doch noch zu erreichen. Dies war notwendig, da ein Projektpartner am Anfang der Wertschöpfungskette aus objektiven Gründen kein Material mehr bereitstellen konnte.

Auf dem Statusworkshop in Merseburg am 20.-21.12.2012 konnten die dafür notwendigen, insbesondere wirtschaftlichen Rahmenbedingungen diskutiert und entsprechende Maßnahmen eingeleitet werden.

Das vierte Statusseminar in Projektphase 2 fand am 25.04.2013 an der TU Ilmenau statt. Hier konnten die ersten Erfolg versprechenden Ergebnisse, die im Rahmen der modifizierten Aufgabenstellung erbracht wurden, vorgestellt werden.

Auf dem abschließenden fünften Statusseminar am CSP in Halle am 17.10.2013 konnten die Ergebnisse verifiziert und eine insgesamt positive Bilanz gezogen werden. Dies betraf

auch Ergebnisse, die vom Projektpartner SPB (vormals (PVCSS) auf dem Gebiet der numerischen Simulation beim SIEMENS-Prozess im Rahmen eines modifizierten Unterauftrags erbracht wurden.

Sämtliche Ergebnisse wurden im Rahmen eines Projektabschluß-Statusworkshops unter Anwesenheit des Projektträgers vorgestellt und diskutiert sowie Perspektiven und Verwertungsmöglichkeiten aufgezeigt. Dieser fand am 5.-6..12.2013 in Dresden statt. Buchstäblich in letzter Minute konnte der Erfolg des Projektes und insbesondere das Erreichen der gesteckten Effizienzziele an Hand einer prozessierten Solarzelle gezeigt wereden.

4. Eingehende Darstellung der Projektergebnisse

AP 300 Float-Zone Kristallziehen von Silizium

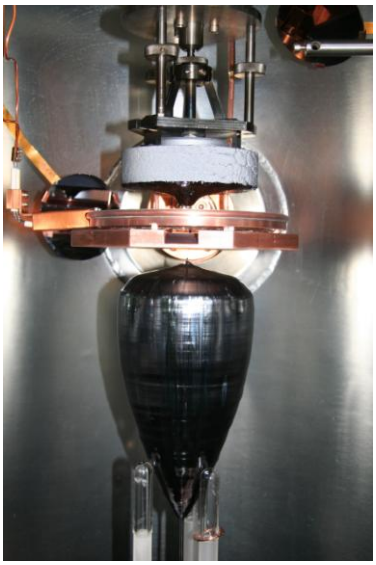
1. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ergebnisse

Im Berichtszeitraum erbrachte das IKZ folgende Leistungen:

Als Referenzmaterial für das im Verlauf von FZSil zu entwickelnde FZ- Solarsilizium, basierend auf dem Polysilizium- Stabmaterial des Projektpartners PV Crystalox Solar (PVCSS), wurde zunächst ein versetzungsfreier FZ- Einkristall mit einem Durchmesser von 100 mm (4“) aus einem gekauften, hochreinen, Elektronik- Grade Polysilizium- Stab auf einer Steremat- Kristallzüchtungsanlage gezüchtet und mittels Gasphasendotierung (B_2H_6) dotiert (AP 310. Es wurde der geforderte spezifischer Widerstand von ca. 1 Ωcm/ p-Typ erreicht. Der Ingot wurde dem Projektpartner FHG-ISE zum Wafer schneiden, zur Materialcharakterisierung bzw. Prozessieren von Solarzellen zur Verfügung gestellt.

Parallel dazu wurden FZ- Züchtungsexperimente mit Feedstock vom Projektpartner PVCSS durchgeführt. Dieses Material wurde in Bitterfeld auf einer neuen Abscheideanlage nach einem modifizierten Siemens – Prozess abgeschieden.
Die polykristallinen Stäbe von 140 - 144 mm Durchmesser wiesen eine stark aufgeraute, warzige Oberfläche auf und waren von vielen Rissen durchzogen. Dies ließ auf hohe thermische Spannungen und noch nicht optimierte CVD-Abscheidung schließen. Die mechanische Bearbeitung (Anspitzen) und das Einschleifen der Nut zur Halterung waren dementsprechend schwierig. Zur Vermeidung des Eindringens von Säureresten während einer nasschemischen Reinigungsätzung wurde auf diese verzichtet und lediglich eine Reinigung mit Tensiden im Ultraschallbad, anschließender Spülung in DI-Wasser und Vakuumtrocknung vorgenommen.
Das Abschmelzverhalten der Stäbe im Bereich des geschliffenen Konus bereitete zunächst trotz starker Rissbildung keine Probleme. Jedoch mit Erreichen des Stabdurchmessers blieben massiv feste Siliziumrelikte an der Stabperipherie stehen (sogenannte Nasen) und der Prozess musste abgebrochen werden. Diese Risse stören die Ausbreitung der induzierten HF-Ströme und stellen eine erhebliche Gefährdung des Züchtungsprozesses dar. Trotz der oben erwähnten Schwierigkeiten wuchs zunächst ein versetzungsfreier Einkristall, aber noch im Verlauf des Kegelwachstums entstanden Versetzungen gefolgt von polykristalliner Struktur. Dies ließ Rückschlüsse auf die Qualität des Ausgangsmaterials bzw. seines Herstellungsprozesses zu.
In weiteren Experimenten wurde nach geeigneten technologischen Mitteln gesucht, die Bildung von Nasen wirksam zu bekämpfen bzw. zu unterdrücken und einen stabilen Abschmelzprozess zu gewährleisten. Zunächst wurde ein profilierter Cu- Ring als Wärmereflektor in Höhe der Abschmelzkante oberhalb des Induktors positioniert, der passiv (d.h.

durch Reflexion der Wärmestrahlung) die Nasenbildung unterdrücken sollte. Zwar gelang es, gegenüber den früheren Experimenten die Nasenbildung deutlich zu verringern, dennoch ließ sich ein Prozeßabbruch nicht gänzlich vermeiden. Erst in einem dritten Schritt, mit aktiver Strahlungsheizung (einer in einen Reflektor-Ring eingebetteten Halogen-Lampe) gelang es, die Schmelzrelikte wirksam zu bekämpfen und den Prozess bis zum Ende des Vorratsstabes zu führen.
Der Vermeidung von Rissbildung schon beim Abscheideprozess musste daher höchste Priorität eingeräumt werden. Ein sicheres Abschmelzen, auch einer zerklüfteten, warzigen Oberfläche des Polystabs ist, wie Experimente zeigten, durchführbar. Damit wäre das Projektziel erreichbar, durch die Tolerierung größerer Dicken-und Profiltoleranzen bei der Abscheidung die Kosten wirksam zu reduzieren.
Daraufhin entwickelte der Projektpartner PVCSS Prozessschritte zur Herstellung von riss freien Polystäben (Ø 130-150mm) (Variation der Abscheide- und Abkühlrate), die nun am IKZ dem FZ-Prozess unterzogen wurden. Auch bei rauer Morphologie der Rohstaboberfläche wurde ein glattes Abschmelzen dieser Stäbe durch den Einsatz der genannten Strahlungsreflektoren oder ,wenn nötig, zusätzlicher Lampenheizung reproduzierbar ermöglicht.



Komponenten eines FZ-Prozesses bestehend aus:
Stabhalterung oben mit dem Rest des polykristallinen Vorratsstabs (Feedstock),
Reflektorring mit integrierter Lampenheizung, Induktor und unten dem Kristall mit Korngrenzen in seiner Stützvorrichtung.

Versuche, versetzungsfreie FZ Einkristalle aus diesen Rohstäben zu ziehen, scheiterten jedoch wiederum schon zu Beginn des Kristallwachstums bei max. 30mm Durchmesser mit Versetzungsbildung gefolgt von Polykristallinität. Referenzversuche mit electronic-grade-Polystäben lieferten dagegen generell versetzungsfreie Einkristalle. Diese Ergebnisse legten den Schluss nahe, dass die bei der Stababscheidung verwendeten Dünnstäbe (Seelen) dafür verantwortlich sein könnten, z.B. durch eine Übersättigung der Schmelzzone infolge reduzierten Schmelzvolumens zu Beginn des FZ-Vorgangs mit Kohlenstoff und/ oder Stickstoff/ Sauerstoff aus dem Dünnstabmaterial.
Zur Ursachenklärung wurden Kerne (Ø 17mm) aus verschiedenen Bereichen der Polystäbe ausgebohrt und daraus kleine FZ-Kristalle gezogen. Das Material im Kernbereich rund um den Dünnstab war dabei besonders kritisch. IKZ und PVCSS arbeiteten gemeinsam an der Dünnstabherstellung, die den FZ-Erfordernissen genügen.
Da jedoch in weiteren Züchtungsversuchen sowohl tiegelfrei kleine Pedestal- Kristalle am IKZ als auch aus dem Tiegel große Czochralski-Kristalle am CSP aus diesem PVCSS Feedstock gezogen werden konnten , wurde als Problem für FZ-Kristalle nicht etwa zu

hohe Gesamtkonzentrationen an Verunreinigungen, sondern vielmehr Einschlüsse aus SiO_2, SiC oder Si_3N_4 vermutet, die bei den o.g. Verfahren genügend Verweilzeit in der Schmelze haben, um sich auflösen zu können.

Messungen an Testkristallen aus Bohrkernen von abgeschiedenen PVCSS-Polystäben mit Standardseele an verschiedenen Positionen zeigten durchgängig geringe Sauerstoffkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze(<NWG) und Kohlenstoffkonzentrationen im Bereich der Seele von bis zu $8x10^{16}$ cm^{-3} (Messungen: S. Richter; CSP).und ist damit im Bereich der Seele gegenüber der Matrix deutlich erhöht. Die Löslichkeitsgrenze für C in Si ($3,5\ 10^{17}$ cm^{-3}) wurde nicht überschritten

Die Auswertung der Züchtungsversuche ergab Folgendes:
Die Verwendung von CZ-Slim Rods (CZ-Seelen) anstelle der Standardseelen erlaubte

a) Das Züchten versetzungsfreier CZ-Kristalle (beim Projektpartner CSP)
b) Das versetzungsfreie Wachstum von FZ-Kristallen im DH und zu Beginn des Kegels. Dann trat jedoch reproduzierbar Versetzungsbildung ein.

Die Verbesserung gegenüber Standardseelen (Auftreten von Zwillingskorngrenzen schon im DH) durch eine Art "Verdünnungseffekt" bezüglich der Verunreinigungen ist nicht ausreichend für den FZ-Prozess. Die Reinheit der Seele bzw. die Bedingungen zu Beginn des Abscheideprozesses mussten also weiter verbessert werden.
Als wahrscheinliche Ursache ist eine Kontamination der Schmelzzone durch die verwendeten Slim-Rods (Seelen) anzusehen, z.B. die Übersättigung der Schmelze beim Anschmelzen des Slim-Rods mit Stickstoff und die Bildung von Ausscheidungen in Form von Si_3N_4 -Partikeln, die sich im Gegensatz zum CZ-Prozess aufgrund der geringen Verweilzeit in der Zone nicht auflösen können oder sich in der Startphase des FZ-Prozesses anreichern (Segregation, insbesondere bei kleinem Verteilungskoeffizienten).
Beim Projektpartner CIS durchgeführte Analysen zeigten, dass die N_2-Konzentration in den oberflächennahen Bereichen der analysierten Proben bis zu $4.2\ x10^{16}$ cm^{-3} betrug und damit massive Siliziumnitrid- Ausscheidungen gefunden wurden.
Es konnte gezeigt werden, dass die Konzentration weit über der Löslichkeitsgrenze für Stickstoff ($4x\ 10^{15}$ cm^{-3}) im Silizium lag und dementsprechend analytischer und experimenteller Nachweis erbracht werden, dass solar-grade (sg) Standard-Seelenmaterial nicht für das versetzungsfreie Wachstum von FZ- Einkristallen geeignet ist. Das abgeschiedene PVCSS-Si (außer Seele) selbst genügt hinsichtlich der Reinheit den EG (electronic grade)-Anforderungen (siehe Analytikergebnisse der Projektpartner).
Weiterhin wurde ein Multiseelen-Induktor für den Einsatz bei PV Crystalox entwickelt und erprobt.

Aufbau zur direkten Umsetztechnologie

Entsprechend der wissenschaftlichen Aufgabenstellung in Projektphase 2 wurden erste Versuche durchgeführt, das aus dem modifizierten SIEMENS-Prozess stammende Feed Material des Projektpartners PVCCS ohne vorherige mechanische und chemische Vorbereitung für die FZ-Züchtung einzusetzen. Das bisher übliche Anschleifen eines Konus und das daraufhin notwendige Ätzen der Stäbe wurde durch induktives Abschmelzen ersetzt. . Die primäre, höchst mögliche Reinheit, wie sie unmittelbar nach der Abscheidung vorliegt, sollte dabei erhalten bleiben. Ein erstes Funktionsmuster eines entsprechenden Induktors sowie einer Stabhalterung wurden entwickelt und erprobt. Erste Formgebungsversuche an konusförmigen Reststücken von abgeschiedenen PVCSS- Polystäben zeigten die prinzipielle Machbarkeit des Verfahrens. Die Formgebung eines beliebig geformten Stabendes (Bruchstelle) durch induktives Abschmelzen scheint möglich, sofern die axiale Rotationssymmetrie des Polystabes gewährleistet ist (kein axialer Versatz, Krümmung des Stabes). Voraussetzung sind ein angepasster Lochdurchmesser und eine Induktor/ Spindelverschiebung.

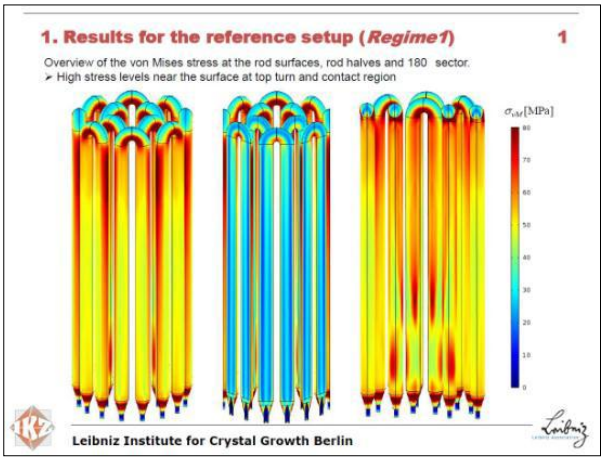
Aufgrund der für die Restlaufzeit des Projektes sich abzeichnenden Nichtwiederaufnahme der Produktion von Polysilizium nach einem modifizierten SIEMENS-Prozess bei PVCrystalox am Standort Bitterfeld wurde eine strategische Umorientierung vollzogen. Damit sollte ein alternativer Weg beschritten werden, die ursprünglichen Projektziele doch noch zu erreichen.
Dementsprechend rückte der sogenannte CFZ (**C**zochralski basierte **F**loat- **Z**one) - Prozess in den Vordergrund. Dabei sollte vorhandenes PVCSS- Restmaterial aus dem bis zur Einstellung der Abscheidung optimiertem Abscheideprozess beim Projektpartner CSP unter minimierten Anforderungen (hinsichtlich Struktur, Oberfläche und mit hoher Ziehgeschwindigkeit) zu polykristallinen CZ-Feedrodstäben gezogen werden. Diese Poly-CZ-Stäbe wurden unter Nutzung der direkten Umsetztechnologie am IKZ dem FZ-Prozess

unterzogen. Durch eine spezielle Formgebung des Konus (Top) zu Beginn und am Ende (Tail) des CZ-Prozesses wird ein Direkteinsatz beim finalen, konventionellen versetzungsfreien Si-Einkristall –Wachstum nach dem FZ- Verfahren möglich, d.h. ohne mechanische Bearbeitung und Ätzung zwischen den Prozeßschritten. Die geringen Anforderungen beim CZ-Prozeßschritt und die direkte Umsetzung vor dem FZ-Prozeßschritt erlauben, die Kosten gering zu halten. Eine aufgrund des eingeführten CZ-Prozessschrittes nicht vermeidbare Kontamination, insbesondere mit Sauerstoff aus dem Tiegelmaterial, gegenüber dem hochreinen, nach dem Siemens-Prozess hergestellten Ausgangsmaterial kann beim nachfolgenden tiegelfreien FZ-Prozess zumindest teilweise wieder kompensiert werden. Während des FZ-Prozesses kann ein Großteil des gelösten Sauerstoffs über die freie Oberfläche der Schmelzzone wieder verdampfen. Auch andere Verunreinigungen(z.B. Schwermetalle , Kohlenstoff) können entweder durch Abdampfen entfernt oder durch Segregation entsprechend ihres Verteilungskoeffizienten im größten Teil des Kristallvolumens abgereichert und hin zu anderen Kristallbereichen (z.B. erstarrte Restschmelze) verschoben werden.
Im Berichtszeitraum wurden am IKZ mehrere FZ-Kristalle mit 4“ (100 mm) Durchmesser und einer Länge von max. 370 mm gezüchtet, die alle versetzungsfrei aufwuchsen. Als Vorratsstäbe wurden polykristalline CZ-Stäbe (EKZ-5, EKZ-6; EKZ-8; EKZ-9) eingesetzt, gezüchtet beim Projektpartner CSP aus PVCSS- Material. Ferner wurde aus einem stark gerissenen, monokristallinen CZ-Kristallstück großen Durchmessers vom CSP zu Analytikzwecken ein FZ-Kristall gezüchtet, der zunächst versetzungsfrei anwuchs (bis d = 55 mm), dann jedoch polykristallin wurde. Aus sämtlichen Kristallen wurden Wafer bzw. Längsschnitte präpariert, an denen die folgenden Analysen durchgeführt wurden:
Phasengrenzbestimmung mit LPS, axiale Widerstandsverteilung (Vierspitzen), Lebensdauer der Minoritätsladungsträger (µ-PCD], Bestimmung der C- und O_i- Konzentration (FTIR-Spektroskopie). Als Referenzwerte wurden Messungen an CZ-Kristallen (CSP) berücksichtigt, die vom Projektpartner CIS Erfurt gemessen wurden sowie FZ-Kristalle (IKZ) direkt aus PVCSS-Material(SIEMENS-Prozess).
Der axiale Widerstand lag in der Größenordnung von 4,2- 5,0 Ohmcm. Die gemessenen, relativ geringen Lebensdauerwerte (< 50 µs) mussten trotz Oberflächenpassivierung nochmals verifiziert werden, da offensichtlich die Störschicht von der mechanischen Bearbeitung nicht vollständig entfernt wurde. Referenzmessungen wurden von den Projektpartnern durchgeführt. Vergleicht man die Sauerstoffkonzentration der aus CZ- Material gezüchteten FZ-Kristalle (CFZ) (1-3 $x10^{16}$ cm^{-3}) mit für CZ-Kristallen typischen Werten (6-9 x 10^{17} cm^{-3}), so stellt man fest, dass diese erwartungsgemäß um ca. 1-2 Größenordnungen niedriger liegen. Die Referenzwerte für FZ-Kristalle liegen jedoch nochmals um 0,5 -1 Größenordnungen (<10^{16} cm^{-3} (unterhalb der Nachweisgrenze)) darunter. Die gemessenen Kohlenstoffwerte variierten zwischen (6 $x10^{15}$ und 7x 10^{16} cm^{-3} (CFZ) und $\leq$ 3 $x10^{16}$ cm^{-3} (CZ) bzw. $\leq$ 1-2 $x10^{16}$ cm^{-3} (FZ). Die Sauerstoffkonzentration wird also während des FZ-Prozess wieder deutlich reduziert. Sauerstoff im CZ - Si ist immer mit einer degradierten Lebensdauer verbunden und wird stark vom dessen Gehalt beeinflusst. Entscheidend ist letztlich die Effizienz der daraus prozessierten Solarzelle. Aus dem CFZ-Material wurde beim Projektpartner ISE eine Testsolarzelle mit einer Effizienz von 21,8 % hergestellt.
Mit der Züchtung versetzungsfreier CFZ (Czochralski based Float-Zone) – Kristalle mit gegenüber dem CZ-Standardmaterial reduzierten Sauerstoffgehalt und dementsprechend erhöhter Lebensdauer der Minoritätsladungsträger sowie reduzierter LID (Licht induzierter Degradation) und damit einem zu erwartenden höheren Wirkungsgrad der daraus hergestellten Solarzellen konnten wesentliche Projektziele erfüllt werden.
Parallel dazu wurde eine Gasphasen-Dotiertechnik entwickelt.

Unterauftrag QFZ (quadratisches FZ-Silizium)

Die Bearbeitung des AP 340 „ Float-Zone Kristallziehen von quadratischen Kristallen“ begann mit der Beschaffung von Sondermaterialien und dem Entwurf und Bau eines neuen Induktors. Erste Züchtungsexperimente wurden durchgeführt. Weitere Prozess-Optimierungen und eine konstruktive Überarbeitung der Anlage waren erforderlich.
Es wurden einige Versuche mit modifiziertem Induktordesign bzw. Geometrieverhältnis durchgeführt. Leider konnten die exakten Bedingungen aus früheren Versuchen für ein stabiles Wachstum zunächst noch nicht wieder reproduziert werden (Auslaufen der Schmelze nach einer gewissen Ziehlänge ohne Rotation), was vorwiegend anlagentechnischen Gründen geschuldet war. Nach eingehender Problemanalyse und mittels Modifikation der Prozeßparameter gelang es, einen Kristall mit annähernd quadratischem Querschnitt (116 x 111) mm^2 und einer Länge von ca. 135mm stabil zu züchten.
Parallel dazu wurden numerische Simulationen zur Stabilisierung des Temperaturfeldes für den wachsenden QFZ-Kristall durch Variation der Induktorschlitzgeometrie durchgeführt.
Infolge der strukturellen Veränderungen beim Projektpartner PVCSS (nun Silicon Products Bitterfeld) und der temporären Einstellung der Abscheidung von Feedmaterial fand auch eine Umwidmung des QFZ -Unterauftrages IKZ statt. Die bisherige Aufgabenstellung wurde dahingehend geändert, dass für den Rest der Projektlaufzeit die numerische Simulation in den Vordergrund gerückt ist. Die zu erbringende Leistung des IKZ umfasste nun die Berechnung der Spannungsverteilung (Stress) nach der Polysiliziumabscheidung (SIEMENS-Prozess) während der Abkühlphase auf der Basis von Temperaturfeldsimulationen durch die Firma STR und Messwerten von PVCSS. Ergebnisse der Spannungsberechnung für zwei Regime unter Berücksichtigung der Strahlung und konvektiven Kühlung (transientes 2D-Modell) konnten vorgestellt werden.

Abbildung eines wachsenden Kristalls mit quadratischem Querschnitt (QFZ)
(AP 340 Unterauftrag)



Simulation der thermischen Spannungen
in der Abkühlphase des SIEMENs-Prozesses

5. Verwertbarkeit/ Änderung der Zielstellungen/ Veröffentlichungen

Während der Projektlaufzeit sind keine FE-Ergebnisse von dritter Seite bekannt geworden, die für die Durchführung des Vorhabens relevant waren.

Während der Projektlaufzeit haben sich die Rahmenbedingungen auf dem Gebiet der Photovoltaikindustrie drastisch geändert. Insbesondere der Preisverfall beim Material (90%), Zellen, Modulen etc. blieb nicht ohne Auswirkung auf das Projekt. Hersteller haben den Markt verlassen oder sind abgewandert. Ein beteiligter Projektpartner am Anfang der Wertschöpfungskette (Materialhersteller) war davon betroffen. Daher wurde eine partielle Modifizierung der Aufgabenstellung (Entwicklung der CFZ-Technologie) erforderlich, um die Projektziele doch noch zu erreichen.

Schutzrechte wurden nicht erteilt
Die Ergebnisse wurden auf zwei internationalen Tagungen (CSSC-6 in Aix-Les Bains, Frankreich (2012) und CSSC-7 in Fukuoka, Japan (2013) vorgestellt

6. Fortschreibung des Verwertungsplans

.

6.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Kostenabschätzungen für den Geänderten Arbeitsablauf lassen keine wirtschaftlichen Nachteile gegen über der ursprünglichen Planung erwarten.

6.3 Wissenschaftliche/Technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Keine Änderungen gegenüber dem Antrag.

6.4 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. nächste innovatorische Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der FE-Ergebnisse

Monokristalline „CFZ“- Wafer werden ein neues PV-Si Material darstellen, dessen Leistungsfähigkeit mit Versuchssolarzellen z.B. beim Projektpartner FhG-ISE untersucht/ ausgeschöpft werden muss. Es wird davon ausgegangen, dass das Niveau heutiger FZ-Solarzellen bei deutlich geringeren Kosten/Wp erreicht wird.
Neue Wege für kostengünstige Produktion von FZ-fähigem Feedstock wurden entwickelt – über die CVD Abscheidung aus der Gasphase, wie auch durch Stabziehen über die Flüssigphase.
Prozess-Knowhow wurde entwickelt, Ingenieure, Techniker und wissenschaftliche Mitarbeiter wurden ausgebildet.
Deutlich verbessere Materialeigenschaften der FZ-Wafer gegenüber CZ-Wafern wurden nachgewiesen, die Sauerstoffkonzentration um knapp 2 Größenordnungen reduziert sowie die Lebensdauer um über eine Größenordnung erhöht.

Perspektiven

Neue Anwendungsmöglichkeiten – breiterer Markt für FZ-Wafer (IGBT´s, Thyristoren) in der Leistungselektronik (Wechselrichter für PV oder Bauteile für eMobility)

Notwendige nächste Schritte

Herstellung von 156x156 pseudo-square Wafern für Zellherstellung unter Produktionsbedingungen

– Im PV-Bereich als Höchsteffizienzzelle
– In der Leistungselektronik als Substrat für Bauelemente

FZ-Prozess auf 8” ausweiten und Automatisierung ausbauen