

SPONSORED BY THE



**Federal Ministry
of Education
and Research**



Abschlussbericht FzSil Phase I

Zuwendungsempfänger: Leibniz- Institut für Kristallzüchtung (IKZ)

Förderkennzeichen: 03SF0384G

**Verbundvorhaben:
„Spitzencluster Solarvalley: FzSil“**

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

Laufzeit des Vorhabens und Berichtszeitraum: 01.11.2009 – 31.05.2011

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

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhalt:

1. Zusammenfassung:.....	4
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:

Polysiliziumstäbe (Ø 130-150mm) können nun rissfrei vom Projektpartner PVCCS nach einem modifizierten Siemens-Verfahren hergestellt und am IKZ dem FZ-Prozess unterzogen werden. Auch bei rauer Morphologie der Rohstaboberfläche kann ein glattes Abschmelzen durch den Einsatz der am IKZ entwickelten Strahlungsreflektoren oder zusätzlicher Lampenheizung reproduzierbar gewährleistet werden.

Jedoch erbrachten bisher die bisherigen Züchtungsversuche mit diesen Rohstäben keine versetzungsfreie FZ Einkristalle. Schon zu Beginn des Kristallwachstums bei max. 30mm Durchmesser bildeten sich 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 ergaben.

Zur weiteren 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 jedoch auch Bohrkerne ohne Dünnstabmaterial verloren bald die Struktur. Als Konsequenz werden IKZ und PVCSS gemeinsam die Dünnstabherstellung entsprechend den FZ-Erfordernissen optimieren, aber auch das darauf abgeschiedene Polysilizium muss noch weiter verbessert werden.

Da aber sowohl kleine tiegelfreie Pedestal- Kristalle am IKZ als auch große Czochralski-Kristalle am CSP aus PVCSS Feedstock versetzungsfrei gezogen werden konnten, werden für FZ als Problem Einschlüsse aus SiO_2 , SiC oder Si_3N_4 vermutet, die sich bei den genannten Verfahren während der Verweilzeit vor Prozessbeginn in der Schmelze auflösen können und nicht etwa zu hohe Gesamtkonzentrationen an Verunreinigungen gesehen.

2. Einleitung und Aufgabenstellung:

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 ist 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 bietet die enge Verzahnung von Siemensprozesses und FZ-Prozess unter gleichzeitiger Einbindung von Kristallzuchtexperten, Feedstockherstellern und Anlagenbauern einmalige Voraussetzungen zur Etablierung dieses Prozesses in der Solarindustrie. Unterstützt werden die Arbeiten durch die Kompetenz und Erfahrung weiterer Projektpartner bezüglich Zellherstellung und Charakterisierung, wodurch nahezu die gesamte Wertschöpfungskette einer Solarzelle im Projekt abgebildet ist.

In dieser 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 wird eine Floatzone Anlage, die den Bedürfnissen des Solarmarktes entspricht, konzipiert, gebaut und getestet. Parallel dazu wird versucht, durch Optimierung des Siemensprozesses die Ausgangskosten für die Einsatzstäbe zu reduzieren. Die Tauglichkeit dieser Einsatzstäbe für das Floatzone Verfahren wird in bereits bestehenden Fz-Anlagen evaluiert.

Das Teilprojekt des IKZ umfasst 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 werden Prozess begleitend analysiert und den Projektpartnern zur weiteren Analyse und für die Zellen Prozessierung zur Verfügung gestellt. Die Entwicklungsergebnisse werden außerdem den Projektpartnern PVA Tepla und CSP für die Optimierung des Prozesses auf der neu zu entwickelnden Anlage FZ 35 zur Verfügung gestellt.

Grundlage des beantragten Vorhabens ist 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.

3. Allgemeines und Vorhabensablauf:

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 Abschlusssseminar, 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.

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. $1 \Omega\text{cm}$ / p-Typ erreicht.

Der Ingot wurde dem Projektpartner FHG-ISE zum Waferschneiden, 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 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 Abschmelzkannte 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 muss daher höchste Priorität eingeräumt werden. Ein sicheres Abschmelzen, auch einer zerklüfteten, warzigen Oberfläche des Polystabs ist, wie Experimente zeigten, durchführbar. Damit wäre das Pro-

jektziel 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 rissfreien Polystäben ($\varnothing$ 130-150mm), 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.

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.

Zur Ursachenklärung wurden Kerne ($\varnothing$ 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 werden gemeinsam die Dünnstabherstellung entsprechend den FZ-Erfordernissen verbessern. Jedoch muss auch das abgeschiedene Polysilizium noch verbessert werden.

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, werden als Problem für FZ 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.

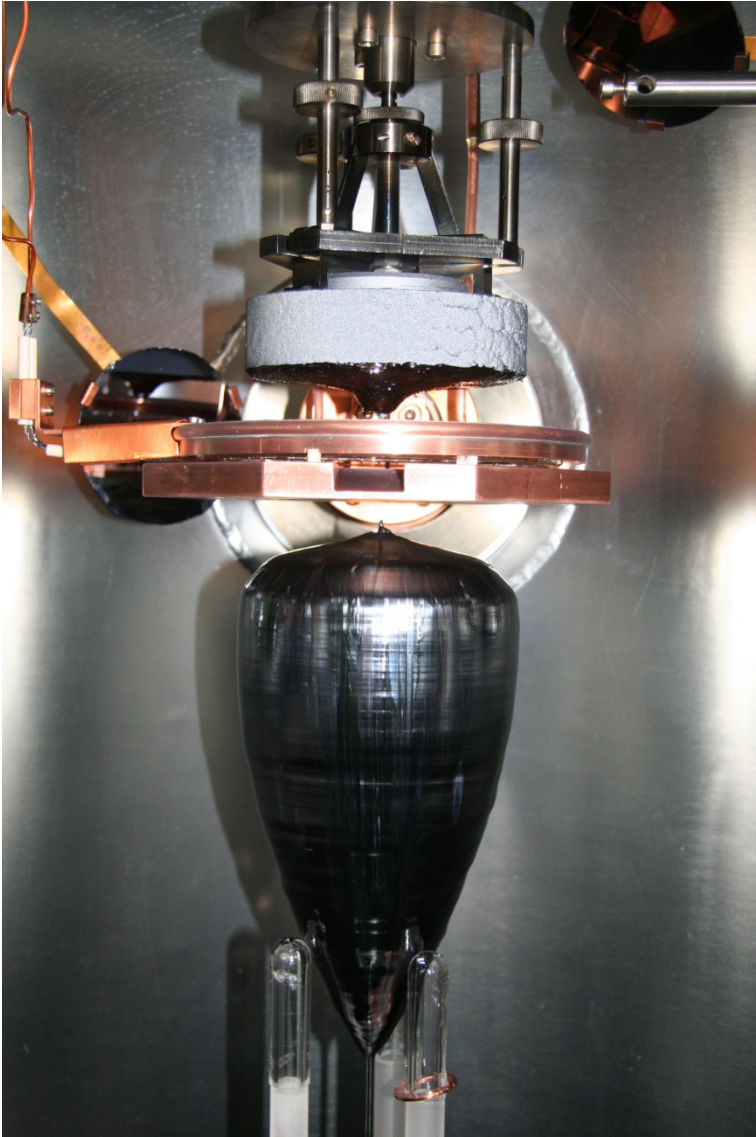
Mit den Projektpartnern wurden die nächsten Arbeitsschritte abgesprochen, um die prinzipielle Eignung des Materials zur versetzungsfreien Einkristallzüchtung experimentell genauer zu bewerten.

Zusätzlich unterstützte das IKZ die anderen Partner verfahrenstechnisch. Dies geschah im Rahmen von Konsultationen und Hinweisen für die Installation der FZ-Züchtungsanlage (FZ-14) im CSP Halle und zur Schaffung eines prozessbegleitenden Umfeldes.

Die Bearbeitung des AP 340 „Float-Zone Kristallziehen von quadratischen Kristallen“ läuft seit November 2010 mit der Beschaffung von Sondermaterialien und dem Entwurf und Bau eines neuen Induktors, der für diese Entwicklung nun zur Verfügung steht. Erste Züchtungsexperimente wurden durchgeführt. Es sind weitere Prozess-Optimierungen und eine konstruktive Überarbeitung der Anlage hinsichtlich Erschütterungen erforderlich.



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



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 Korn-
grenzen in seiner Stützvorrichtung.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN -	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Spitzencluster Solarvalley: Verbundvorhaben FzSil: 'Optimierung des Float-Zone Verfahrens zur Herstellung von monokristallinen Siliziumkristallen für Solarzellen' Teilprojekt Leibniz-Institut für Kristallzüchtung im Forschungsverbund Berlin e.V. (IKZ)	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Riemann, Helge Dr. Rost, Hans-Joachim	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.05.2011
	6. Veröffentlichungsdatum -
	7. Form der Publikation -
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Leibniz-Institut für Kristallzüchtung im Forschungsverbund Berlin Max-Born-Str. 2 12489 Berlin	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -
	10. Förderkennzeichen *) 03SF0384G
	11. Seitenzahl 7
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	12. Literaturangaben -
	14. Tabellen -
	15. Abbildungen 2
16. Zusätzliche Angaben -	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) -	
18. Kurzfassung Das Teilprojekt des IKZ umfasst die Entwicklung einer auf die speziellen Ansprüche des Projektes (Kostenreduktion und Effizienz) ausgerichteten FZ-Züchtungstechnologie für die Photovoltaik unter Verwendung des vom Projektpartner bereitgestellten Feedstock-Materials. Die daraus gezüchteten Kristalle mit 130-150 mm Durchmesser werden prozeßbegleitend analysiert und den Projektpartnern zur weiteren Analyse und für die Zellenprozessierung zur Verfügung gestellt. Bei den anfänglichen Züchtungsversuchen mit abscheidungsbedingt stark gerissenen PVCSS-Polystäben und daraus resultierender starker Nasenbildung (nichtaufgeschmolzene Si-Relikte an der Peripherie des Polystabes) kam es zu Prozessabbrüchen und/oder nicht versetzungsfreiem Kristallwachstum mit anschließendem Übergang in den polykristallinen Zustand. Kontaminationen mit aus den Rissen stammenden Verunreinigungen sind ebenfalls als Ursache dafür anzusehen. Daraufhin wurde beim Projektpartner PVCSS eine Technologie zur Herstellung von riss freien Polystäben (Ø 130-150mm) entwickelt, die nun am IKZ dem FZ-Prozess unterzogen wurde. Die Polysiliziumstäbe konnten nun riss frei vom Projektpartner PVCCS hergestellt und am IKZ prozessiert werden. Auch bei rauer Morphologie der Rohstaboberfläche konnte ein glattes Abschmelzen durch den Einsatz der am IKZ entwickelten Technologie unter Verwendung von Strahlungsreflektoren oder zusätzlicher Lampenheizung reproduzierbar erzielt werden. Versuche, versetzungsfreie FZ-Einkristalle aus diesen Rohstäben zu ziehen, scheiterten schon zu Beginn des Kristallwachstums bei max. 30mm Durchmesser mit Versetzungsbildung gefolgt von Polykristallinität. Referenzversuche mit electronic-grade-Polystäben lieferten dagegen generell Einkristalle. Zur Ursachenklärung wurden Kerne (Ø 17mm) aus verschiedenen Bereichen der Polystäbe ausgebohrt und daraus kleine FZ-Kristalle gezogen. IKZ und PVCSS werden gemeinsam die Dünnstabherstellung entsprechend den FZ-Erfordernissen verbessern. Auch das abgeschiedene Polysilizium muss noch verbessert werden.	
19. Schlagwörter Float-Zone –Prozeß, Abschmelzverhalten, Kontamination	
20. Verlag -	21. Preis -

*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.