



BMW Verbundprojekt ENOWA

„Entwicklung hoch- und kosteneffizienter PV-Si Wafer“

Teilprojekt:

Simulation von Spannungsverteilung und Versetzungsgeneration
in Quasi-Mono-Silizium-Blöcken aus industrieller Fertigung

Projekt-Abschlussbericht

Förderkennzeichen: 0325646 F
Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2013 - 31.12.2014

Dr. Th. Bähr, Dr. H. Behnken
Access e.V.
Intzestraße 5, 52072 Aachen

Juni 2015

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhalt

Teil I - Projekthintergrund	3
1 Aufgabenstellung	3
2 Voraussetzungen unter denen das Projekt durchgeführt wurde	3
3 Planung und Ablauf des Projekts	4
4 Stand von Wissenschaft und Technik zu Projektstart	5
4.1 Kristallisationstechnologie für quasi-mono-Si	5
4.2 Numerische Simulation der Kristallisation und von Strömungen in der Schmelze	5
4.3 Experimentelle und numerische Analyse der Versetzungsdichte und deren Verteilung	6
4.4 Experimentelle und numerische Analyse des Spannungsfelds	7
5 Zusammenarbeit im Projektverbund	8
Teil II - Projektergebnisse	9
1 Inhaltliche Darstellung der Ergebnisse	9
1.1 Thermisches Modell der G5-Kristallisationsanlage	9
1.2 Modellsimulation von Strömungen in der Si-Schmelze	11
1.3 Simulationsmodell zur Beschreibung von Spannungen und Versetzungen	15
1.4 Messung der Restspannung	25
1.5 Fraktographie an Kokillenbruchstücken	29
1.6 Messung der Bruchfestigkeit von Silizium	33
2 Zusammenfassung der erzielten Erkenntnisse	36
3 Literatur	38

Teil I - Projekthintergrund

1 Aufgabenstellung

Großtechnisch ist heutzutage die Blockerstarrung von multikristallinem Silizium in Kokillen eine der wichtigsten Technologien für kristallines Silizium in der PV. Für deutsche Unternehmen herrscht in dieser Technologie auf dem Weltmarkt derzeit eine starke Konkurrenz, vor allem aus China, und sorgt für einen enormen Preisdruck. Die technologischen Mittel zu einer potentiellen Steigerung des Wirkungsgrads von Solarzellen aus multikristallinem Silizium scheinen jedoch weitgehend ausgereizt. Deswegen testen die einschlägigen PV-Unternehmen seit mehreren Jahren neue Kristallisationstechnologien zur kokillengebunden Erzeugung von *mono* kristallinem Silizium [1,2] (synonyme Bezeichnungen innerhalb der Community: Quasimono, Monocast), welche gegenüber typischem multi-Si eine deutliche Wirkungsgradsteigerung bis an den von mono-Si, welches nach dem Czochralski Verfahren kristallisiert wurde, erwarten lassen. Nach den Erfahrungen des Gesamtantragstellers Solar World Innovations GmbH bestand zu Projektbeginn für dieses Verfahren ein deutliches Entwicklungspotential bezüglich der Ausbeute an monokristallinen Wafern und zur Erhöhung von deren elektrischer Materialqualität, welche letztlich den Wirkungsgrad der Zellen bestimmt. Insbesondere war die Dichte an Versetzungen in manchen Raumbereichen des Quasi-Mono-Blocks sowie die Bruchrate beim Zerteilen in Säulen zu hoch. Die Reduktion dieser Defektphänomene soll in diesem Projekt unter anderem auch durch die Erkenntnisse, die aus numerischen Simulationen des Kristallisationsprozesses im Hinblick auf mechanische Spannungen und Versetzungsgeneration durchgeführt werden, erzielt werden.

Gesamtziel des Projekts ist eine Erhöhung der Ausbeute an monokristallinen Wafern, eine Verbesserung derer elektrischen Eigenschaften insbesondere durch Reduktion der Versetzungsdichte und letztlich eine Verringerung der Herstellkosten.

2 Voraussetzungen unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Alle geplanten Arbeiten zur Erhöhung der Ausbeute an nutzbaren monokristallinen Wafern bezogen sich auf das 6. Energieforschungsprogramm „Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung“ der Bundesregierung in der jüngsten Fassung der Bekanntmachung über die Förderung von F&E im Bereich erneuerbarer Energien vom 17.1.2012 (Bundesanzeiger 9, S. 214-220). Das Projekt erzielt im Erfolgsfall eine erhebliche Kostenreduktion innerhalb der photovoltaischen Prozesskette, erhöht das Potential der Photovoltaik auf dem Weg hin zu einer kostengünstigen, klima- und umweltverträglichen Energieversorgung und ermöglicht der den Gesamtantrag stellenden SolarWorld AG auf diesem Gebiet gegenüber der Konkurrenz auf dem Weltmarkt, insbesondere chinesischen Firmen, einen technologischen Vorsprung.

In etlichen Vorprojekten (z.B. Gessica, Speed, TCVP, SilKriT) arbeitete Access bereits mit der SWIN (bzw. ihren Vorgängerunternehmen) auf dem Gebiet der multikristallinen Siliziumkristallisation zusammen. Schwerpunkt war dabei in fast allen Fällen die simulative Beschreibung des Kristallisationsprozesses und die Ableitung und mögliche

Beeinflussung von Materialeigenschaften aus den Prozessbedingungen. Diese Zusammenarbeit sollte im aktuellen Projekt fortgesetzt und durch weitere praktische Untersuchungen von Materialeigenschaften wie Restspannungen und Bruchfestigkeit ergänzt werden.

3 Planung und Ablauf des Projekts

Das hier beschriebene Teilprojekt war in die Gesamtkonzeption des Rahmenprojekts innerhalb des Teilprojekts 1 eingebunden. Hierin sollten auf verschiedenen Ebenen Erkenntnisse gesammelt und Entwicklungen vorangetrieben werden, die dem Ziel des Gesamtprojekts dienen. Access sollte durch ein kurzfristig einsetzbares und rechenzeiteffizientes 3-dimensionales Simulationsmodell der Quasi-Mono-Kristallisationsanlage das Prozessverständnis darin erhöhen sowie durch Simulation der mechanischen Spannungen und des Abbaus derselben unter Versetzungsmultiplikation Werkzeuge zur Prozessbewertung und –entwicklung zur Verfügung stellen. Mittelfristig sollte das thermische Modell durch Strömungssimulation erweitert werden. Ergänzend sollte durch geeignete Messungen das prozessbedingte Auftreten von mechanischen Spannungen in den Quasi-mono-Si-Blöcken dokumentiert, die Simulationsmodelle damit validiert und zusätzlich Informationen zur Prozessbewertung gesammelt werden. Experimentelle Untersuchungen zur Bruchfestigkeit des mono-Siliziums und des Kokillenmaterials runden das Aufgabenspektrum ab.

Zu folgenden Arbeitspunkten wurden Meilensteine definiert:

Nr.	Beschreibung	Zeitraum
1	Voll gekoppelte thermische und konvektive Simulation eines Erstarrungsprozesses in den im Projekt genutzten G5 Öfen	Ende Juni 2014
2	Erfolgreiche Restspannungsmessung und Kalibration des erweiterten mechanischen Modells	Ende März 2014

4 Stand von Wissenschaft und Technik zu Projektstart

4.1 Kristallisationstechnologie für quasi-mono-Si

Zum Zeitpunkt der Antragstellung war schon seit ca. 3 Jahren die Idee von in Tiegelmonokristallin erstarrtem Silizium für photovoltaische Anwendungen grundsätzlich bekannt [1]. Das folgende Bild I-1 zeigt ein Beispiel aus einer Veröffentlichung einer chinesischen Gruppe zum Thema [2].

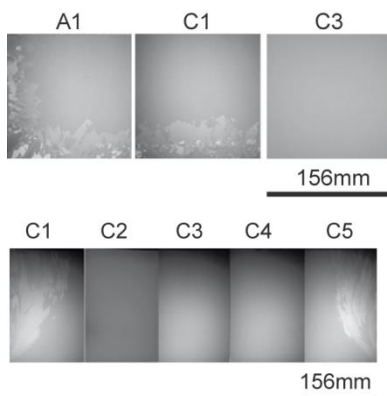


Bild I-1: Aufbereiteter industriell gefertigter Quasi-Mono-Silizium-Block, untere Reihe: Säulen, obere Reihe: Beispielwafer. Das Auftreten eines von unten nach oben breiter werdenden Rands aus multikristallinem Silizium ist deutlich sichtbar. Entnommen aus [2].

Dieses sogenannte Quasi-Mono-Silizium lässt sich im Zellprozess zu Solarzellen mit gegenüber multi-kristallinem Silizium höheren Wirkungsgraden verarbeiten [1,2], weil einerseits keine rekombinationsaktiven Korngrenzen enthalten sind, und andererseits bedingt durch die vorgewählte Kornorientierung eine wesentlich effizientere Oberflächentextur aufgebracht werden kann (bessere Lichteinlageigenschaften). Der typische Weg, einen monokristallinen Block durch gerichtete Erstarrung in einem Kristallisationstiegel zu erzeugen, besteht in der Vorgabe eines Keimkristalls in Form von eng aneinander liegenden Mono-Scheiben jeweils identischer Kristall-Orientierung auf dem Kokillenboden. Bei der gerichteten Erstarrung wächst dann oberhalb der Keimscheiben ein gemeinsamer Einkristall durch das Schmelzenvolumen nach oben. In der bisherigen Praxis zeigt sich jedoch, dass im Gegensatz zu klassischen Cz-Kristallen der entstehende Monokristall örtlich eine erhebliche Dichte an Kristallbaufehlern (Versetzungen) beinhaltet. Diese Versetzungen entstehen insbesondere entlang der Linien, an denen die Keimscheiben aneinander liegen und wachsen als flächige Versetzungscluster im Kristall weiter nach oben. Zusätzlich tritt, offenbar bedingt durch eingefrorene mechanische Spannungen, beim Zersägen der Blöcke in Säulen eine gewisse Bruchrate auf. Weiterhin kommt es während des Kristallisationsprozesses, bedingt durch die Blockgröße und die lange Kontaktzeit zwischen Block und Kokille, immer wieder zu Anhaftung von Silizium an der Kokillenwand, und damit zu zusätzlichem lokalem Spannungseintrag in den Block. All diese Phänomene tragen zum Risiko erhöhter Kosten für Wafermaterial aus dieser Technologie bei.

4.2 Numerische Simulation der Kristallisation und von Strömungen in der Schmelze

Die Nutzung von numerischen Simulationsmodellen zur Unterstützung von Ofenentwicklung und Prozessgestaltung bei Kristallisationsprozessen ist seit langer Zeit in verschiedenen Branchen etabliert. Auch bei der gerichteten

Erstarrung von multikristallinem Silizium zur Anwendung in der Photovoltaik greifen die dort aktiven Industriebetriebe regelmäßig auf Simulationstools zu. Während die rein thermische, 3-dimensionale (3D) Beschreibung der Prozesse nach Wärmeleitung, Wärmestrahlung und latenter Wärme zum Zeitpunkt der Antragstellung schon seit längerem Standard ist, werden für die globale Simulation von Strömungsvorgängen in der Schmelze derzeit vorrangig 2-D oder rotationssymmetrische Modelle bevorzugt, da bei 3D-Rechnungen der Aufwand an Rechnerkapazität und Rechenzeit bisher in ungünstigem Verhältnis zum Nutzen steht. Dass die Strömung innerhalb der Schmelze einen Einfluss sowohl auf die Form der Phasengrenze als auch auf die Verteilung von Fremdstoffen im Kristall hat, ist seit längerem bekannt. Etabliert ist die Strömungssimulation besonders in der Einkristallzüchtung nach dem Czochralski Verfahren, da hier bedingt durch die Zylindersymmetrie eine Reduktion auf zylindersymmetrische Verfahren möglich ist [3]. Die bisher übliche Vorgehensweise in real 3 Dimensionen besteht darin, die thermischen Randbedingungen auf Oberfläche und Rand des Schmelzenpools vorzugeben oder separat zu berechnen, und für ausgewählte Zeitpunkte unter Berücksichtigung der induzierenden Kräfte das Strömungsfeld zu berechnen [4, 5]. Ansätze, zeitaufgelöst und in 3 Dimensionen voll gekoppelt mit dem Wärmehaushalt eines umgebenden Ofens die Strömung in der Si-Schmelze bei der kokillengebundenen Erstarrung zu simulieren, gibt es nur wenige, z.B. in [6]. Zunehmend wird die Wirkung von Magnetfeldern auf die Schmelzenströmung untersucht und in den Simulationen berücksichtigt. So wird in [7] beschrieben, wie die Form der Kristallisationsfront mit der Richtung der durch die elektromagnetischen Felder erzeugten Kräfte zusammenhängt. Die transienten Rechnungen zeigten hierbei Oszillationen in der Phasenfront auf, welche bei stationären Rechnungen nicht beobachtet werden können.

4.3 Experimentelle und numerische Analyse der Versetzungsdichte und deren Verteilung

Die Bedeutung von Versetzungen in Si-Wafern als wirkungsgrad-limitierende Eigenschaft war schon zum Zeitpunkt der Antragstellung in der PV-Community bekannt und anerkannt [8]. Als Technik zu deren makroskopischer Quantifizierung hatte sich das großflächige Anätzen der Versetzungscluster und anschließendes Ausmessen der Flächenanteile der gestörten Bereiche mittels Bildanalyse etabliert (erwähnt und genutzt z.B. in [9]). Zur Erklärung der Vermehrung von Versetzungen in mc-Si wird verbreitet das Haasen-Alexander Modell [10] herangezogen. In seiner einfachsten Form ist es in verschiedenen Simulationstools implementiert und wird zur Vorhersage des Versetzungs-Generations-Potentials von Prozessen auch eingesetzt. Darin wird die Vermehrung der lokalen Versetzungsdichte aufgrund von lokal wirkenden Spannungen beschrieben. Das Weiterwachsen der Versetzungen mit der fortschreitenden Kristallisationsfront, das zu den experimentell beobachteten sog. Versetzungsclustern führen kann, wurde bisher aber nur ansatzweise berücksichtigt. Dies erschien jedoch für die Verhältnisse bei der quasi-mono-Kristallisation besonders interessant, da hier erwiesenermaßen vermehrt Versetzungen beim Weiterwachsen der einzelnen, nebeneinander liegenden Keimscheiben eingebaut werden [11].

4.4 Experimentelle und numerische Analyse des Spannungsfelds

Die genaue Kenntnis des Spannungsfelds im Block zum Ende des Prozesses (und währenddessen) wurde von zentraler Bedeutung für die Belange des Projekts erachtet. Im Blockmaterial vorliegende Spannungen gelten als eine der wichtigsten Bedingungen für oder gegen die Neigung, dass beim Blockausbau oder bei dessen Zersägen Risse im Material auftreten können. Im unzerlegten Gesamtblock konnte nach Kenntnisstand zu Beginn des Projekts das Spannungsfeld nach Abkühlung nicht explizit gemessen, sondern nur aufgrund der Temperaturhistorie per Simulation berechnet werden. Experimentell messbar jedoch hat sich zum Beispiel das Restspannungsfeld von aus dem Blockvolumen herauspräparierten Mittel- oder Bodenbrettern erwiesen, und zwar u.a. mit der sog. Zerlegemethode. Dies wurde im Rahmen eines diesem Projekt vorangehendem gezeigt [12]. Aus solchen Messungen kann aus dem Restspannungsfeld des Si-Blocks unter Zuhilfenahme von Simulationen auf den ursprünglichen Spannungszustand des Gesamtblocks zurückgeschlossen werden, auf der anderen Seite können diese Messergebnisse zur Überprüfung und Kalibration der Vorhersagen von Simulationsmodellen herangezogen werden. Daher wurden für dieses Projekt mehrfache Bestimmungen des Spannungszustands an ausgewählten plattenförmigen Proben geplant.

Um diese Informationen zur Qualitätsbewertung von Blöcken und Prozess im Sinne des Projektziels „Risswahrscheinlichkeit“ nutzen zu können, wurden weiterhin genauere Informationen über die Bruchspannungsfestigkeit des Materials als nötig erachtet. Der Begriff der Bruchfestigkeit ist in der Werkstoffwissenschaft ein verbreiteter und gut definierter Begriff, entsprechende Messverfahren (3- und 4-Punkt-Biegetests sowie statistische Auswerteverfahren Z.B nach Weibull) sind dokumentiert [13]. Auch für kristalline Si-Wafer waren in der Vergangenheit diverse Messergebnisse veröffentlicht worden [14]. In all diesen Fällen ergab sich dabei eine klare Abhängigkeit von der Präparation der Probenoberfläche und weniger von den Materialeigenschaften selbst. Daher war für die Belange dieses Projekts eine sorgfältige Auswahl und Präparation der zu untersuchenden Proben von essentieller Bedeutung, ebenso mussten genügend Einzelproben je gleicher Geometrie vorliegen, um eine klare Statistik herausarbeiten zu können.

5 Zusammenarbeit im Projektverbund

Das Gesamtprojekt ENOWA war als umfangreiches Verbundprojekt von insgesamt 7 Partnerunternehmen bzw. – Instituten (und weiteren Auftragnehmern) unter Leitung der SolarWorld Innovations GmbH geplant worden. Die Aufteilung der Projektarbeiten und gegenseitigen Abhängigkeiten waren im Rahmenantrag des projektleitenden Unternehmens SolarWorld Innovations GmbH beschrieben und festgelegt. Die in diesem Teilprojekt beschriebenen Arbeiten wurden in enger Zusammenarbeit mit der SolarWorld Innovations GmbH durchgeführt.

Die Tätigkeiten der anderen Partner im Gesamt-Projektverbund wurden durch die Arbeiten von Access primär nicht berührt.

Einzelne experimentelle Arbeitspunkte wurden von Access an dafür geeignete, ortsnahe Institute vergeben, nämlich das Institut für Gesteinshüttenkunde und das für Werkstoffmechanik der RWTH Aachen, dabei wurde besonderer Wert darauf gelegt, dass neben kurzen Wegen für den Probentransport eine zeitnahe Durchführung der Untersuchungen und eine stetige Rückkommunikation und Diskussion der Ergebnisse möglich waren.

Nach Projektplan tauschten sich alle Partner über Fortschritt der Arbeiten in halbjährigem Rhythmus auf Gesamtprojekttreffen aus, darüber hinaus tauschten SWIN und Access in regelmäßigem Datenverkehr Simulationsdaten und Ergebnisse aus und diskutierten auf bilateralen Arbeitstreffen in etwa 6-wöchigem Rhythmus darüber.

Teil II - Projektergebnisse

1 Inhaltliche Darstellung der Ergebnisse

Die Darstellung der einzelnen Ergebnisse erfolgt in der Reihenfolge der Arbeitspakete im Gesamtprojektplan.

1.1 Thermisches Modell der G5-Kristallisationsanlage

1.1.1 Modellinputdaten: Geometrie, Randbedingungen

Der Projektpartner SWIN hat Konstruktionspläne der Kristallisationsanlage zur Umsetzung in für die Simulation nötige FE-Netze zur Verfügung gestellt. Das daraus abgeleitete FE-Modell unterscheidet 33 verschiedene Körper und enthält ca. 150000 Knoten und 540000 Tetraederelemente sowie 45000 Interfaceelemente ohne reales Volumen.

Die für die thermische Simulation relevanten Materialdaten (Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, Emissionsvermögen, speziell für Silizium: Latente Wärme) wurden von SWIN vorgegeben, bei Access mit aus früheren Projekten vorliegenden Daten verglichen und im Zuge der mehrfach durchgeführten Kalibration des Modells geringfügig angepasst. Als für alle Simulationsrechnungen statische Randbedingungen wurden gewählt: Äußere Ofenhülle auf konstanter Umgebungstemperatur sowie Strahlungsaustausch zwischen allen inneren Oberflächen gemäß ihrer gegenseitigen Sichtbarkeit.

Die weiteren prozessspezifischen Randbedingungen wie Temperaturen oder Wärmeleistungen der einzelnen Heiz- und Kühlelemente können zeitabhängig vorgegeben werden und unterliegen im Zuge der Kalibration einer möglichen Anpassung zwischen Messwert und Inputgröße in das Simulationsmodell.

Ziel der mehrfachen Kalibrationsrechnungen für das Modell war eine größtmögliche Genauigkeit der Temperatursimulation insbesondere in der HotZone der Anlage. Hierzu wurden zunächst experimentell bestimmte stationäre Anlagenzustände in einer pseudostatischen Simulation nachgestellt.

Es wurden innerhalb der HotZone Temperaturabweichungen von weniger als 20K und in der Ofenperipherie von unter 50K erreicht. In weiteren Schritten wurden unter Nutzung der so bestimmten Parameter freie Abkühlrechnungen durchgeführt und erfolgreich mit Messwerten verglichen.

1.1.2 Aufschmelzprozess

Ausgangspunkt jeder Prozesssimulation ist ein definierter Startzustand (Anfangsbedingung). Dieser wurde für alle Kristallisationsrechnungen als Ende einer Aufschmelzsimulation gewählt, welche anfangs mit fiktiven Temperaturverläufen der Heizer und nur während der letzten Phase mit Inputdaten aus einem realen Prozess gespeist wurde. Während der Endphase des Rückschmelzens des monokristallinen Keims war dessen gemessene Höhe der relevante Vergleichsgegenstand zwischen Simulation und Experiment.

1.1.3 Referenz-Kristallisationsprozess

Ausgehend vom aufgeschmolzenen Zustand wurden im Projektverlauf zwei Referenz-Kristallisations- und Abkühlprozesse simuliert. Die Inputdaten für Heizer und Kühler wurden vom Projektpartner SWIN aus realen Prozessen zur Verfügung gestellt.

Für den ersten Prozess zeigt sich im Ergebnis eine Übereinstimmung zwischen rechnerischer und experimenteller Kristallisationszeit innerhalb von ca. 5%, die berechneten Temperaturen weichen während Kristallisations- und erster Abkühlphase weniger als 30K von den Messwerten ab. Der Erstarrungsfortschritt kann nicht im Einzelnen mit Messwerten verglichen werden, da von diesen keine Aufzeichnungen bestehen. Auch beim Abkühlen weichen die berechneten Temperaturen an den Messstellen um weniger als 30K von den gemessenen ab.

Für den zweiten Referenzprozess, wurde die folgende Übereinstimmung zwischen Simulation und Temperaturmessstellen erzielt: Die Abweichungen betragen weniger als 10 K in der Hot Zone und weniger als 30K außerhalb während aller Prozessphasen, nur gegen Ende der Abkühlphase sind sie größer. Alle diese Abweichungen wurden für die Zwecke des Projekts als tolerierbar angesehen.

1.1.4 Anwendungen des thermischen Simulationsmodells: Abkühlprozesse

Eines der Hauptziele des Vorhabens war die Frage nach dem Zusammenhang zwischen (thermischer) Prozessführung und dem Auftreten von Versetzungen bzw. dem Umbau von Spannungsfeldern im Siliziumvolumen durch plastische Verformung. Das Phänomen und das zugehörige Simulationsmodell wird im Folgekapitel ausführlich beschrieben. Im Zuge der systematischen Untersuchungen wurden mehrere Varianten des Abkühlprozesses (insgesamt 7) simuliert und im Experiment als realer Block-Kristallisationsprozess dargestellt. Alle thermischen Prozessvarianten wurden als Input für die folgende mechanische Simulation herangezogen.

1.1.5 Anwendung des thermischen Simulationsmodells: Sensitivitätsanalyse

Als weitere Anwendung des Simulationsmodells wurden die Auswirkungen von möglichen Abweichungen im Hardware-Aufbau auf das Temperaturfeld im Ofen durchgeführt. Kriterien zur Bewertung waren die Temperaturen der im Ofen existierenden Messstellen, zusätzlich die Temperaturen an diversen Orten in der Schmelze sowie die Wärmeflüsse durch einzelne Flächen der Wärmeisolation.

Insgesamt wurden mehr als 30 Simulationsrechnungen (inklusive der Referenzen mit nicht variiertem Input) durchgeführt. Eine Auswertung der Ergebnisse in Zahlen wurde mit dem Projektpartner SWIN ausführlich diskutiert.

1.2 Modellsimulation von Strömungen in der Si-Schmelze

Die Berücksichtigung von Strömungen in der Si-Schmelze bei der Prozesssimulation erhöht über den bisherigen Stand des Modells die Genauigkeit des Temperaturfelds in der Schmelze und der darin auftretenden Wärmeströme. Kann im vereinfachten thermischen Modell die Gesamt-Wärmebilanz zwischen den einzelnen Volumina über eine angepasste Wärmeleitfähigkeit der Schmelze noch gut abgebildet werden, so gelingt dies bei der Form der Phasengrenzfront während des Aufschmelzens und Kristallisierens nicht mehr adäquat. Weiterhin ist in der Ofentechnik die Beeinflussung von Strömungsfeldern durch elektromagnetisch induzierte Lorentzkräfte üblich. Die Berücksichtigung von Strömungen ist jedoch in typischen Simulationsmodellen mit einigem Aufwand an Datenmenge und Rechenzeit verbunden, so dass bei veröffentlichten Beispielen häufig Vereinfachungen am Modell (z.B. 2 Dimensionen statt 3) angewandt wurden. Ziel der hier versuchten Simulation ist, mit dem von Access mitentwickelten Software-Paket STAR-Cast von CD-Adapco die 3-dimensionalen Strömungen im G5-Gesamtvolumen während des Prozesses abzubilden.

1.2.1 Auftriebskonvektion

Quelle der Strömung innerhalb des Siliziumvolumens ist ausschließlich der Dichteunterschied, der über Temperaturunterschiede und Wärmeausdehnung entsteht. Die temperaturabhängige Dichte kann hierbei explizit als Funktion oder Tabelle $\rho(T)$ angegeben werden oder über eine linearisierte Näherung nach der sog. Boussinesq-Approximation.

In einem ersten Versuch wurde zur Simulation nur das Si-Volumen (in G5-Größe) betrachtet und auf dessen Oberfläche die folgenden prozesstypischen Randbedingungen vorgegeben:

Oberseite	thermisch isoliert, für Strömung reibungsfrei
Unterseite	konstanter Wärmefluss auswärts, Haftbedingung $v=0$ an Oberfläche
Mantelseiten	konstanter Wärmefluss auswärts, Haftbedingung $v=0$ an Oberfläche
Startzustand	Einheitliche Temperatur 1420°C, Stillstand in Schmelze
Strömungsgesetz	laminar

Unter diesen Umständen sollte sich bei Ablauf der gerichteten Erstarrung von unten nach oben ein vorrangig toroidales Strömungsmuster entstehen. Die transiente Simulation des Erstarrungsprozesses mit 12 Prozessoren und benötigte für eine typische Prozesszeit von 1 Tag und einer Zeitauflösung von 0.1 bis 0.5 sec ca. 6 Tage. Die folgenden Bilder II-1 illustrieren für einen Zeitpunkt das sich einstellende Strömungsmuster. Es werden typische Strömungsgeschwindigkeiten von einigen mm/sec berechnet.



timeStep: 0.157013
time: 7200.01

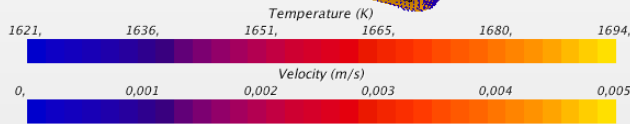
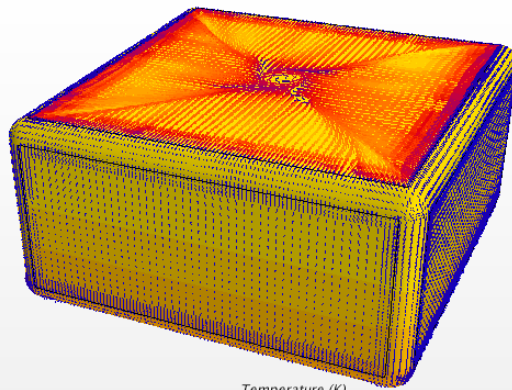
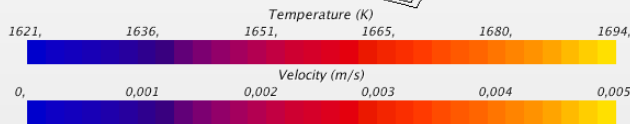
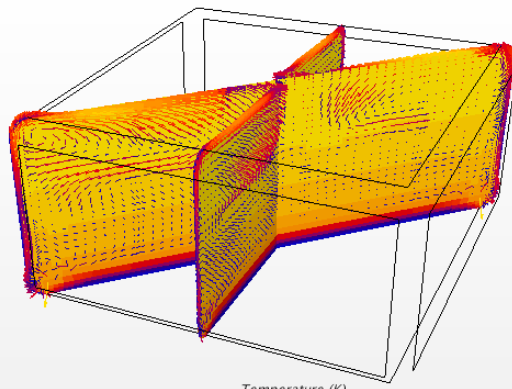


Bild II-1 :
Beispielsimulation
des Strömungs-
musters im
Siliziumvolumen bei
prozessähnlichen
thermischen
Randbedingungen



timeStep: 0.157013
time: 7200.01



Der zweite Ansatz wurde auf dem Gesamt-FE-Netz des G5 Ofens simuliert. Ausgehend vom rein thermisch berechneten Zustand zum Ende des Aufschmelzprozesses wurde der Kristallisationsprozess unter prozessähnlichen Randbedingungen für die Ofenkomponenten mit Auftriebsströmung simuliert. Als Rand- bzw. Übergangsbedingungen wurden gewählt:

Geometrischer Ort	Thermische Bedingung	Strömungsbedingung
Si-Oberseite	SF-Strahlung	reibungsfrei
Si-Seitenflächen	Wärmeübergang zur Kokille	Laminare Grenzschicht, Haftbedingung
Si-Boden	Wärmeübergang zur Kokille	Laminare Grenzschicht, Haftbedingung
(alle) Heizer	Temperaturvorgabe, Zeitfunktion prozessnah	-
Kühler	Konstanter Wärmeabfluss	-

Auch hier wurde die Temperaturabhängigkeit der Dichte der Schmelze nach der Boussinesq-Approximation gewählt. Für ca. einen Tag Prozesszeit benötigt die Rechnung mit 24 Prozessoren und 1 s Schrittweite ca. 7 Tage. Es ergaben sich realistische Temperaturverteilungen, Strömungsmuster und -geschwindigkeiten.

1.2.2 Einfluss von magnetfeldinduzierten Lorentzkräften

Das Softwarepaket STAR-Cast enthält auch die Modellgleichungen für zeitabhängige Magnetfelder und daraus resultierende Effekte wie Induktion und Lorentzkräfte. Somit besteht die grundsätzliche Möglichkeit, im Rahmen eines Gesamtansatzes in der Strömungssimulation alle treibenden Kräfte während des Kristallisationsprozesses zu berücksichtigen. Im Rahmen des Projekts wurde dies an einer vereinfachten Modellgeometrie getestet. Hierzu wurde beispielhaft ein Si-Schmelzenvolumen der Abmessungen 200*200*200 mm³ in einem nichtleitenden Tiegel und einem leitenden Stütztiegel von 2 Seitenheizern umgeben und die elektromagnetischen Auswirkungen eines 50 Hz Wechselstroms in den Seitenheizern berechnet. Die folgende Bildserie II-2 zeigt das Prinzip und die typischen Ergebnisse für Magnetfeld, induzierte Ströme und Lorentzkräfte.

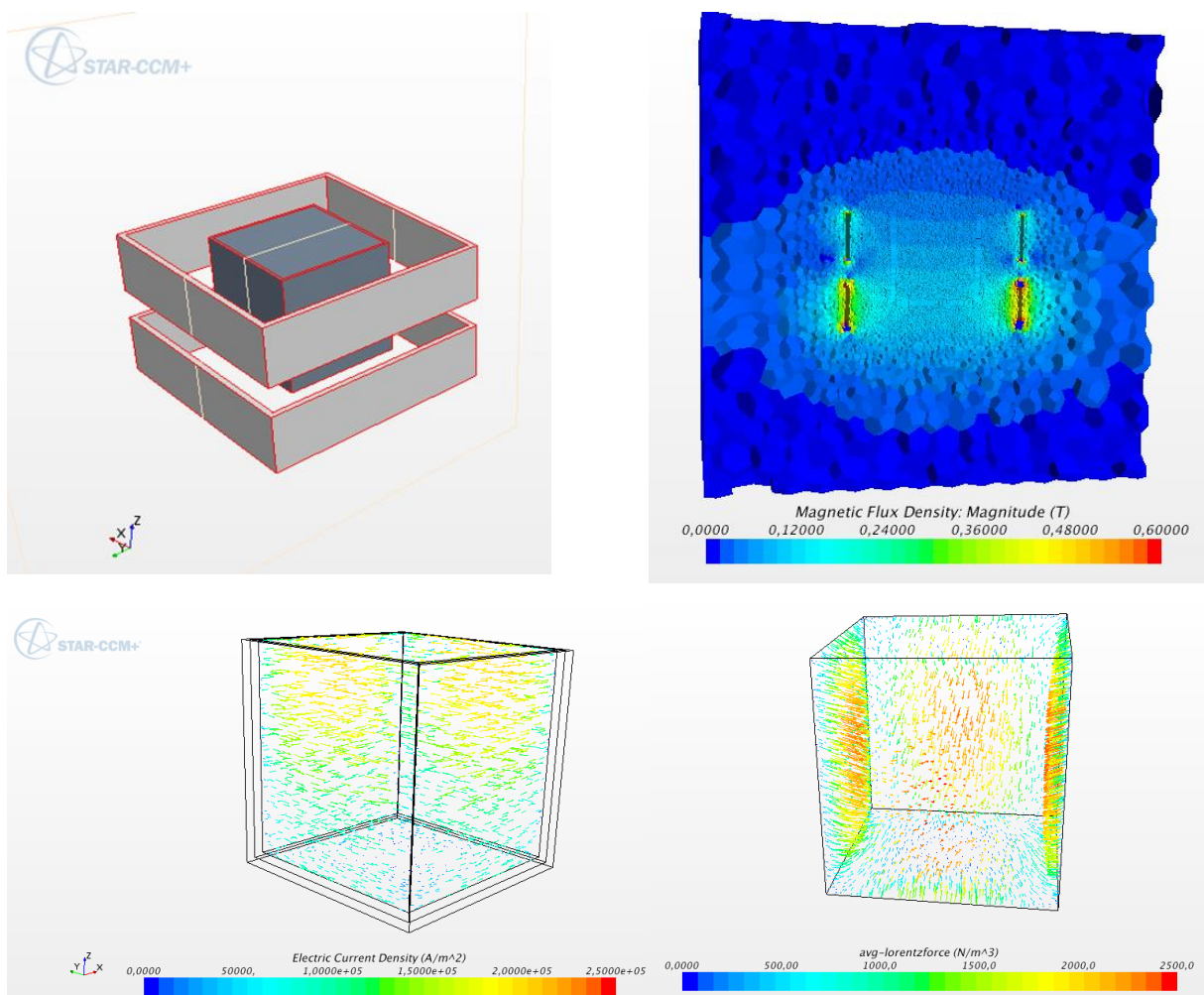


Bild II-2: Ergebnisse einer Beispielsimulation von Induktionseffekten in der Si-Schmelze bei 2 Seitenheizern und 50Hz Wechselstrom.

Bei einer Stromamplitude von effektiv 500A ergaben sich induzierte gemittelte Lorentzkräfte, die in derselben Größenordnung liegen wie die Auftriebskräfte durch typische Temperaturunterschiede in der Schmelze.

Das weitere Vorgehen für eine integrierte Prozesssimulation sähe nun so aus, dass die im Rahmen einer Mittelung über einige Wechselstromperioden im Si-Volumen berechneten gemittelten Lorentzkräfte als sogenannte „momentum source“ in eine zeitabhängige Prozesssimulation mit Strömungen eingehen. Ändern sich im Laufe des Prozesses die Ströme in den Seitenheizern, so würde auch die Lorentzkraft neu berechnet.

1.2.3 Bewertung des erreichten Stands

Zusammengefasst bedeuten die oben gezeigten Ergebnisse für die Ziele des Projekts: Die Simulation von Strömungen in der Si-Schmelze ist voll 3-dimensional mit der zur Verfügung stehenden Software STAR-Cast möglich. Der Aufwand an Rechenzeit ist jedoch relativ hoch, so dass die zeitliche Entwicklung des Strömungsmusters während des gesamten Prozesses nur für einzelne Fälle analysiert werden kann.

1.3 Simulationsmodell zur Beschreibung von Spannungen und Versetzungen

1.3.1 Thermomechanische Simulationen im Rahmen des ENOWA-Projektes

Thermomechanische Simulationen dienen der Beurteilung der Kristallisations- und Abkühlprozesse hinsichtlich der während des Prozesses auftretenden sowie der im abgekühlten Block verbleibenden Spannungen. Diese werden je nach lokaler Temperatur im Block teilweise durch plastische Kriechverformung abgebaut. Der Umfang dieses Abbaus wird durch die Materialeigenschaften bestimmt, nimmt aber grundsätzlich mit der Temperatur ab. Auf die Beschreibung der Materialeigenschaften wird weiter unten genauer eingegangen. Das verwendete Materialmodell nach Alexander-Haasen [10] beschreibt zusätzlich auch den Zuwachs an lokaler Versetzungsdichte in Abhängigkeit von der lokalen plastischen Verformung. Somit wird neben der Entwicklung der Spannungen auch die Verteilung der Versetzungsdichte beschrieben. Beide Größen, Spannung und Versetzungsdichte sollten am erkalteten Block prinzipiell durch experimentelle Messungen zugänglich und das Simulationsmodell damit validierbar sein.

Die im Rahmen des Projekts durchgeführten Simulationen lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

- Berechnung von realen Ofenprozessen
- Modellsimulationen mit Musterprozessen
- Berechnung der Spannungsrelaxation durch Zerteilen des Blockes.

Die Simulationen wurden mit Hilfe des Finite Elemente Programmpaketes ABAQUS durchgeführt. Das Kriechverhalten und die Versetzungsmultiplikation nach dem Alexander-Haasen Modell wird durch eine Abaqus-User-Subroutine beschrieben.

1.3.1.1 Reale Ofenprozesse

Die Vorgehensweise bei der Berechnung von Ofenprozessen geschieht wie folgt: Zunächst erfolgt die rein thermische Simulation des Kristallisations- und Abkühlprozesses, wie dies in den Abschnitt 1.1 beschrieben ist. Sie liefert die Temperaturhistorie in allen Ofenkomponenten sowie im Blockvolumen. Die mechanische Simulation beschränkt sich auf das Volumen des erstarrten Blockes. Die Temperaturhistorie wird aus der thermischen Rechnung als thermische Randbedingung übernommen. Die rein mechanische Rechnung liefert dann die Verteilungen der Spannungen, Verformungen und Versetzungsdichte.

1.3.1.2 Modellsimulationen

Um unabhängig von kompletten Ofenprozessen die prinzipiellen Einflüsse verschiedener Prozessparameter zu untersuchen, wurden Modellsimulationen an einem vereinfachten Modell durchgeführt. Hiermit können z.B. die einzelnen Parameter von grundsätzlichen Abkühlenszenarien variiert werden.

Das Modell enthält nur den Si-Block in G5-Größe, der zudem noch auf eine 1/4-Geometrie reduziert ist. Die Wirkung der Heizung oberhalb und der Kühlung unterhalb wird durch eine entsprechende Wärmefluss-Randbedingung an den Blockoberflächen beschrieben. Die gewählten Zeitprofile der jeweiligen Randbedingungen definieren dann

direkt die Verläufe der Boden- und Kappentemperaturen. Die Blockseiten sind thermisch vollständig isoliert (adiabatische Randbedingung). Es wurden mehrere Typen von Abkühlenszenarien untersucht.

1.3.1.3 Relaxation durch Zerteilen des Blockvolumens

Eine Validierung der Simulationen kann durch Vergleich mit experimentell bestimmten Spannungen und Versetzungsdichten erfolgen. Wie in Abschnitt 1.4 erörtert, sind Spannungsmessungen jedoch nicht am unzerlegten Si-Block durchführbar. Sie werden hingegen an herausgesägten Mittelbrettern durchgeführt. Durch das Zerteilen relaxieren die Spannungen teilweise, dies muss auch in der Simulation berücksichtigt werden. Die Reihenfolge der angewandten Zerteil-Operationen spielt hierbei keine Rolle, da sich das Material bei Raumtemperatur rein elastisch verhält. In dem Mittelbrett liegt ein quasizweiachsiger Spannungszustand vor, die Spannungskomponente normal zur Brettebene ist weitgehend relaxiert, die lateralen Spannungen reduzieren sich auf etwa 70% ihrer ursprünglichen Werte.

1.3.2 Beschreibung des Materialverhaltens

Bei der Berechnung der Versetzungsdichte und der Restspannung in Si-Blöcken wird das Materialverhalten von Si meist vereinfachend als homogen und isotrop betrachtet. Weiterhin ist die Entwicklung der Versetzungsdichte nur von der lokalen Spannung und Temperatur abhängig, nicht jedoch von der Versetzungsdichte in angrenzenden Materialbereichen. Bereits in einem früheren Projekt (SilkriT) wurden Erweiterungen des Modells hinsichtlich der Berücksichtigung der Kristallplastizität und der Vererbung von Versetzungen während des Erstarrungsvorgangs bearbeitet. Im laufenden Enowa Projektes wurden nun die Programmroutinen hinsichtlich der Anwendung auf G5-mono-Si-Blöcke weiterentwickelt und getestet.

1.3.2.1 Vererbung von Versetzungsdichten

Aus experimentellen Untersuchungen zur Verteilung der Versetzungen in Blockgussmaterial ist bekannt, dass sich die Versetzungslinien z. T. senkrecht zur fortschreitenden Kristallisationsfront ausrichten und mit ihr in das als nächstes kristallisierende Material hineinwachsen [11]. Dieser Anteil an Versetzungen hat in dem neu kristallisierenden Materialbereich also den Effekt einer Anfangsversetzungsdichte, die unabhängig von Versetzungsgleiten und Materialverformung vorhanden ist. Der Effekt des Hineinwachsens von Versetzungen in das gerade kristallisierende Materialgebiet wird als Versetzungsvererbung bezeichnet.

Im Simulationsmodell ist der Vererbungseffekt in folgender Weise implementiert. Wie in Bild II-3 skizziert ist, wird für jedes Element direkt unterhalb der Kristallisationsfront dessen aktuelle Versetzungsdichte zu einem Anteil ν_f (Vererbungsfaktor) in das oberhalb gelegene und noch nicht kristallisierte Element als zusätzliche Anfangsversetzungsdichte kopiert. Dabei kann sowohl der Vererbungsfaktor wie auch die Anfangsversetzungsdichte N_0 beliebig gewählt werden. Sie werden für das Projekt anhand der experimentellen Ergebnisse zu kalibrieren sein, wobei berücksichtigt werden muss, dass die Wirkung des Vererbungsfaktors bei der jetzigen Definition noch von der Auflösung des FE-Netzes abhängt.

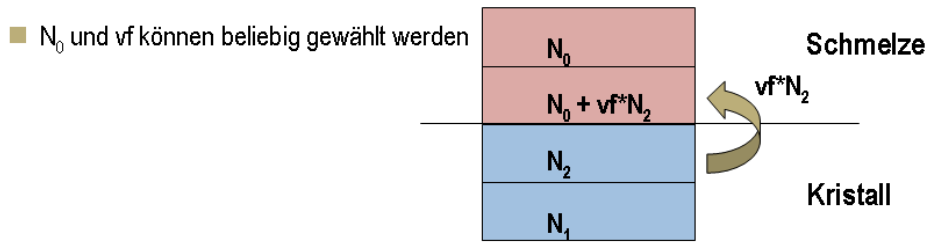


Bild II-3: Implementierung der Versetzungsvererbung im Simulationsmodell. Weitere Erläuterung s.Text.

1.3.2.2 Plastisches Materialverhalten

Die Versetzungssimulation basiert auf dem Modell nach Alexander-Haasen, in dem mit der Abgleitung auf den Gleitebenen des Materials eine Erhöhung (Multiplikation) der Versetzungsdichte verbunden ist. Bild II-4 fasst die grundlegenden Modellgleichungen für die Versetzungsdichte N und die plastische Dehnung ε zusammen und zeigt einen typischen Verlauf einer Spannung-Dehnung-Kurve sowie die damit verbundene Entwicklung der Versetzungsdichte unter Verwendung der in [15] zusammengetragenen Modellparameter.

$$\dot{N} = c_K N (\sigma - c_\alpha \sqrt{N})^{m+1} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

$$\dot{\varepsilon} = c_b N (\sigma - c_\alpha \sqrt{N})^m \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

$$c_\alpha = \alpha G b$$

$$c_b = b v_0 / \tau_0^m / M$$

$$c_K = K v_0 / \tau_0^m$$

initial disl. density N_0	1000	[1/cm ²]
multiplication constant K	0.031	[cm/N]
velocity constant v_0	$4.3 \cdot 10^6$	[cm/s]
stress constant τ_0	10.0	[MPa]
activation energy U	2.3	[eV]
Boltzmann constant k	$8.629 \cdot 10^{-5}$	[eV/K]
hardening parameter α	0.3	[/]
shear modulus G	61 500	[MPa]
elastic stiffness c_{11}, c_{12}, c_{44}	165, 63, 79	[GPa]
Burger's vector b	$3.83 \cdot 10^{-8}$	[cm]
stress exponent m	1.1	[/]
averaged Taylor factor M	3.08	[/]

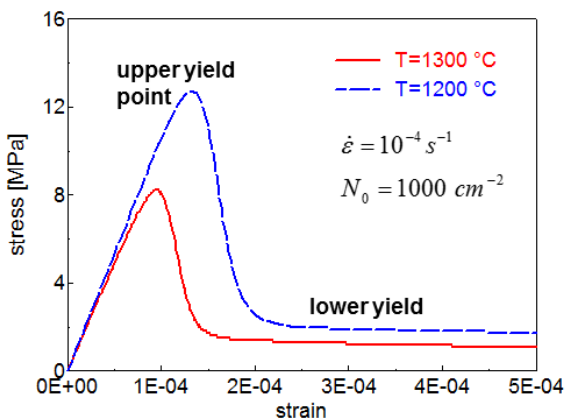


Bild II-4: Gleichungen zur Beschreibung des Materialverhaltens nach dem Alexander-Haasen Modell sowie Beispiele für Verformungskurven bei konstanter Verformungsrate

1.3.2.3 Berücksichtigung der Kristallplastizität und -anisotropie

Die einfache Formulierung des Alexander-Haasen Modells in Bild II-4 setzt voraus, dass man monokristallines bzw. quasimono-Silizium durch ein homogenes und isotropes Materialverhalten beschreiben kann. Hierdurch werden jedoch alle anisotropen Eigenschaften des Si-Kristalls vernachlässigt. Das Modell wurde bereits in vorangegangenen Projekten erweitert, so dass die Anisotropie der Materialdaten und die Kristallplastizität prinzipiell berücksichtigt werden können. Die plastische Verformung kristallinen Siliziums erfolgt durch Abgleitung auf den Gleitsystemen vom Typ $\{111\}\langle 110\rangle$. Bild II-5 zeigt berechnete Verformungskurven für Rundstäbe unterschiedlicher Kristallorientierungen. Bei gleichförmiger Verformung unterscheiden sich je nach Orientierung sowohl die obere Streckgrenze wie auch der Zeitpunkt, bei dem sie erreicht wird.

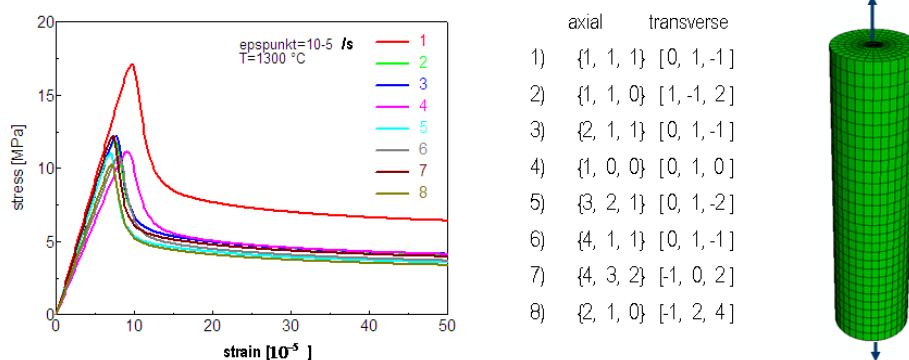


Bild II-5: Berechnete Verformungskurven für einen einachsigen Zugversuch an einkristallinen Rundstäben unterschiedlicher Orientierung, [16].

Der Einfluss der Blockorientierung auf die Restspannung und Versetzungsdichte erwies sich als klein verglichen mit der absoluten Höhe der Spannungen. Deshalb wurden spätere Untersuchungen und Modellrechnungen zunächst mit dem isotropen Materialmodell durchgeführt, da hierfür der Rechenaufwand deutlich niedriger liegt.

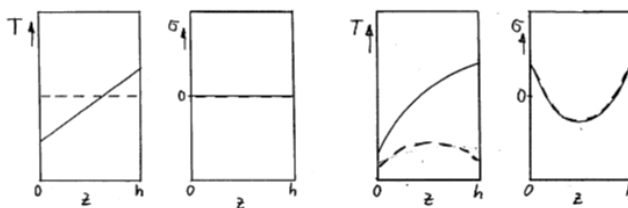
1.3.3 Prinzipieller Spannungsverlauf während des Kristallisations- und Abkühlprozesses

Am Ende des Kristallisationsprozesses liegt im Blockvolumen ein linear von der vertikalen Position abhängiges Temperaturfeld mit mehr oder weniger horizontalen Isothermen vor. Die Spannungen sind in diesem Zustand aufgrund der hohen Temperatur weitgehend abgebaut.

Durch den Übergang in den Abkühlprozess und während der Abkühlung wird die Temperaturverteilung geändert. Neben dem kontinuierlichen Absinken der mittleren Blocktemperatur kommt es zum Auftreten nichtlinearer Verteilungen, wodurch sich die unterschiedlichen Blockregionen in ihrer thermischen Kontraktion gegenseitig behindern. Nichtlineare Temperaturverteilungen sind grundsätzlich mit der Ausbildung mechanischer Spannungen verbunden. Solange sich das Material rein elastisch verhält, sind diese thermisch bedingten Spannungen nur abhängig von dem aktuellen Temperaturfeld. Nach Abkühlung und Erreichen einer homogenen Blocktemperatur verschwinden mit der nichtlinearen Temperaturverteilung auch die dazugehörigen Spannungen.

Sobald sich aber bei entsprechend hohen Temperaturen die Spannungen durch plastische Verformung ganz oder teilweise abbauen, verbleiben entsprechende Restspannungen nach Abkühlung und Temperatenausgleich erhalten. Dabei führt prinzipiell ein Abbau von Zugspannungen während einer Abkühlphase zu entsprechend hohen Druck-Restspannungen nach der Abkühlung und umgekehrt. In verschiedenen Phasen der Abkühlung kann es aber zu weiteren Verformungen kommen, die sich z.T. auch gegenseitig kompensieren können. Für die verbleibenden Restspannung ist die Verteilung der während der Abkühlung aufgetretenen Gesamtverformung entscheidend. Prinzipiell lassen sich nichtlineare Temperaturverteilungen während der Abkühlung nicht verhindern, insbesondere beim Übergang aus der Kristallisationsphase in das Abkühlzenario. Aber auch während einer kontinuierlichen Abkühlung mit konstanter Abkühlrate liegt in vertikaler Richtung ein nichtlineares Temperaturprofil vor, dessen Krümmung von der mittleren Abkühlgeschwindigkeit abhängt. Der Zusammenhang zwischen mittlerer Abkühlgeschwindigkeit, Krümmung des vertikalen Temperaturprofils und dem vertikalen Verlauf thermischer Spannungen im elastischen Material ist in Bild II-6 skizziert.

- zu jeder Krümmung gehört eine Spannung (elastisch):



h Blockhöhe
 λ Wärmeleitfähigkeit
 ρ Dichte
 \bar{T} mittlere Blocktemperatur

- zu jeder Abkühlgeschwindigkeit gehört eine Krümmung:

$$\text{mittlere Abkühlgeschw.} = \lambda(\text{grad}(h) - \text{grad}(0)) = \rho c_p \frac{\partial \bar{T}}{\partial t}$$

$$\text{mittlere Krümmung} = \frac{1}{h}(\text{grad}(h) - \text{grad}(0))$$

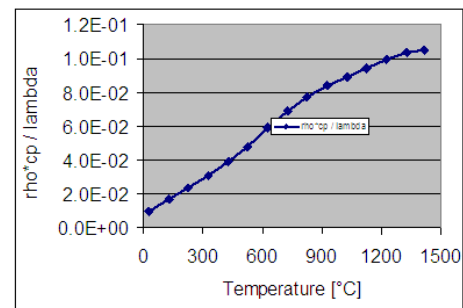


Bild II-6: Zusammenhang zwischen mittlerer Abkühlgeschwindigkeit, Krümmung des vertikalen Temperaturprofils und vertikalem Spannungsverlauf. Die mittlere Krümmung und damit die Höhe der Spannung ist proportional zur temperaturabhängigen Größe $\rho c_p / \lambda$.

Als Beispiel zeigt Bild II-7 die Temperaturverteilung während der Abkühlprozess sowie die Restspannungsverteilung für einen Prozess mit adiabatisch isolierten Blockseiten.

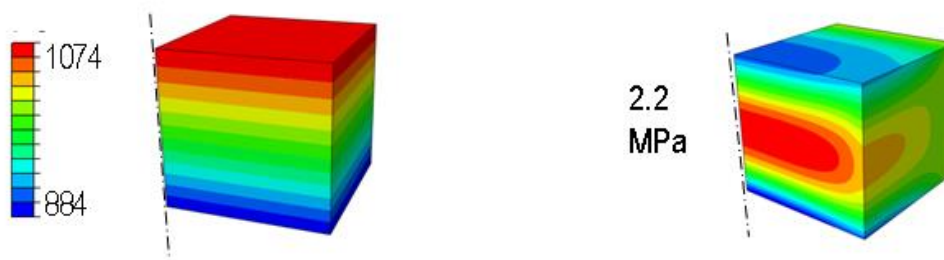


Bild II-7: Temperaturverteilung in °C zu einem Zeitpunkt während des Abkühlprozesses (linkes Bild) und die verbleibenden lateralen Spannungsverteilung bei Raumtemperatur mit einem Maximalwert von 2.2 MPa.(rechts)

1.3.4 Modellsimulationen zur Optimierung des Abkühlprozesses

1.3.4.1 Einfluss des Abkühl Szenarios

Um Abkühl Szenarien zu definieren, die zu einer Reduzierung der Restspannung führen, wurden mit dem vereinfachten Modell (Abschnitt 1.3.1.2) die Parameter des Abkühlprozesses variiert und deren Einflüsse auf die Restspannung im Folgenden herausgearbeitet.

Die verbleibenden Restspannungen hängen von verschiedenen Parametern des Abkühlverlaufes ab, wesentlich von der mittleren Abkühlgeschwindigkeit, den Temperaturbereichen, in denen sich die Abkühlgeschwindigkeit deutlich ändert, und von den vertikalen Temperaturgradienten.

Die minimal erreichbare Restspannung ergibt sich aus der Krümmung des vertikalen Temperaturprofils vor dem duktil-spröde-Übergang von Silizium, der für die verwendeten Materialdaten etwa im Bereich von 700 °C liegt. Diese Krümmung verschwindet dann auf dem Weg zum Temperatureausgleich ohne weitere plastische Verformung, was mit dem Aufbau entsprechender Restspannung verbunden ist.

Als Beispiel zeigt Bild II-8 die zeitliche Entwicklung der Spannungen, Temperaturen und Versetzungsdichten für einen Abkühlprozess . In Bild II-9 sind die maximalen Restspannungen über der Abkühlgeschwindigkeit dargestellt.

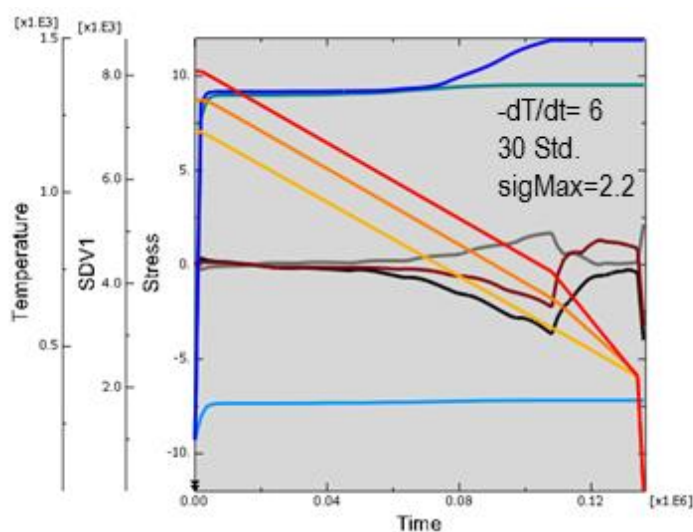


Bild II-8: Plastische Rechnung: Prozesse mit konstanter Temperaturdifferenz (200°C) und Abkühlrate 6 (in 1000 * °C/s); Verläufe der Temperatur, Spannung und Versetzungsdichte am Boden, Blockzentrum und Kappe.

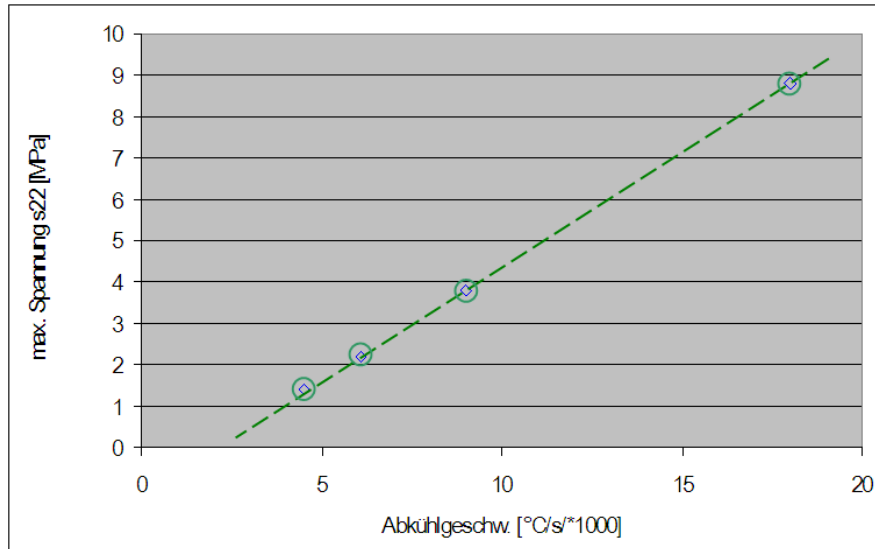


Bild II-9: Prozesse mit konstanter Temperaturdifferenz (200°C): max. Restspannung über Abkühlrate.

1.3.4.2 Einfluss der Aktivierungsenergie

In dem Modell nach Alexander-Haasen, mit dem das plastische Materialverhalten beschrieben wird, ist die Aktivierungsenergie für Versetzungsgleiten ein wesentlicher Parameter. In der Literatur werden unterschiedliche Werte angegeben. Im Rahmen des ENOWA-Projektes wurde bislang der Wert 2.3 eV als Referenz festgelegt. In einer Sensitivitätsanalyse wurde für einen exemplarischen Abkühlprozess die Entwicklung der Spannungsentwicklung für verschiedene Werte der Aktivierungsenergie getestet. Es zeigte sich ein Anstieg der Restspannung mit der gewählten Aktivierungsenergie. Diese Ergebnisse sind erneut zu bewerten, sobald für das aktuelle Material neue Messdaten vorliegen.

1.3.4.3 Einfluss der Anfangsversetzungsdichte

Ein weiterer Parameter des Materialmodells ist die Anfangsversetzungsdichte. Sie beeinflusst das anfängliche Verformungsverhalten. Eine höhere Anfangsversetzungsdichte lässt das Material leichter verformen und führt zu höheren Spannungen. Sehr hohe Anfangsversetzungsdichten bewirken aber wiederum eine Verfestigung des Materials, das sich dann eher elastisch verhält, so dass die berechneten Restspannungen für hohe Anfangsversetzungsdichten wieder abnehmen.

1.3.4.4 Einfluss lateraler Temperaturgradienten

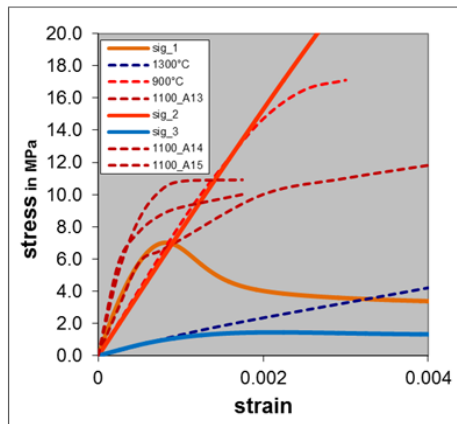
Um den Einfluss lateraler Temperaturgradienten abzuschätzen, wurde die adiabatische Randbedingung an den Blockseiten in der Modellsimulation durch eine Konvektionsrandbedingung ersetzt. Der Wärmeeintrag über die Seiten wird dann durch die gewählte lokale Umgebungstemperatur vorgegeben. Diese wurde so eingestellt, dass sich beim Prozess mit gleicher Boden- und Kappentemperatur zwischen Blockzentrum und Seitenmitte Differenzen von etwa $\pm 10^\circ\text{C}$ ausbilden. Es zeigt sich, dass laterale Gradienten zu einer Erhöhung der Restspannung führen.

1.3.4.5 Übertragung auf den Ofenprozess

Die Input-Parameter der einzelnen Musterprozesse wurden vom nur-Block-Modell auf den gesamten Ofenprozess übertragen. Dabei zeigt sich, dass die berechneten Restspannungen für den Ofenprozess etwas höher liegen als in den Simulationen für die Modellgeometrie. Der Grund wird darin liegen, dass die Blockwände im Ofenprozess nicht vollständig isoliert sind, die Temperaturverteilung am Blockboden nicht ganz konstant und die Isothermen im Block etwas gekrümmt sind, im Gegensatz zu den vereinfachten Annahmen in den Modellsimulationen. Dennoch zeigt sich im Ofenprozess dieselbe Tendenz wie in den Modellsimulationen.

1.3.5 Weiterentwicklung des Materialmodells: Anpassung an experimentelle Daten

Im Lauf des Projektes wurden durch die SWIN externe Messungen von Verformungskurven in Auftrag gegeben. Soweit die Ergebnisse schon vorlagen, wurde damit eine Anpassung der Materialdaten vorgenommen, ausgehend von den aus der Literatur entnommenen Daten. Das Diagramm in Bild II-10 zeigt als gestrichelte Kurven die vorliegenden experimentellen Spannung-Dehnung Kurven für die Temperaturen 900 °C, 1100 °C (3 Kurven) und 1300 °C. Die durchgezogenen Kurven sind mit den Literaturdaten gerechnet. Die Nachgiebigkeit der Maschine ist aus den experimentellen Anfangssteigungen abgeleitet und geht in die Simulation mit ein. Für die Anfangsversetzungsdichte wurde $10^5/\text{cm}^2$ angenommen, worauf erste experimentelle Bestimmungen hindeuteten.



initial disl. density N	100000	[1/cm ²]
multiplication constant K	0.031	[cm/N]
velocity constant v_0	$4.3 \cdot 10^6$	[cm/s]
stress constant τ_0	10.0	[MPa]
activation energy U	2.3	[eV]
Boltzmann constant k	$8.629 \cdot 10^{-5}$	[eV/K]
hardening parameter α	0.3	[/]
shear modulus G	61 500	[MPa]
elastic stiffness c_{11}, c_{12}, c_{44}	165, 63, 79	[GPa]
Burger's vector b	$3.83 \cdot 10^{-8}$	[cm]
stress exponent m	1.1	[/]
averaged Taylor factor M	3.08	[/]

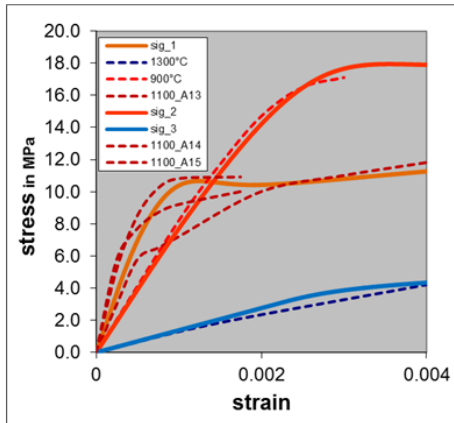
Bild II-10: Diagramm links: Experimentelle (gestrichelt) und simulierte Spannung-Dehnung Kurven für eine nominelle Dehnrage von $10^{-5}/\text{s}$. Die Nachgiebigkeit der Maschine ist aus den experimentellen Anfangssteigungen abgeleitet und geht in die Simulation mit ein. Die Tabelle zeigt die bisher genutzten, aus der Literatur entnommenen Modellparameter. Die Druckproben haben eine Anfangsversetzungsdichte von etwa $10^5/\text{cm}^2$.

Um die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment zu verbessern, wurden eine Reihe von Modellparametern variiert. Recht gute Übereinstimmung findet man für den in Bild II-11 angegebenen Parametersatz. Hierbei mussten nur der Verfestigungsparameter α und die Aktivierungsenergie geändert werden. Die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse reichen aber nicht aus, um die Anpassung eindeutig machen zu können. Auch andere Kombinationen würden zu einer verbesserten Übereinstimmung führen. Die Annahme einer

Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie deckt sich prinzipiell mit der Beobachtung in [17], wo von einer Erhöhung der Aktivierungsenergie bei Temperaturen oberhalb von 1050 °C berichtet wird.

Anpassung der Modellparameter

Versetzungsdichte = $1 \cdot 10^5$



initial disl. density N_0		
multiplication constant k		
velocity constant v_0		
stress constant τ_0		
activation energy U	2.1 - 2.3	[eV]
Boltzmann constant k	$8.629 \cdot 10^{-5}$	[eV/K]
hardening parameter α	0.3 - 2.0	[/]
shear modulus G	61 500	[MPa]
elastic stiffness c_{11}, c_{12}, c_{44}	165, 63, 79	[GPa]
Burger's vector b	$3.83 \cdot 10^{-8}$	[cm]
stress exponent m	1.1	[/]
averaged Taylor factor M	3.08	[/]

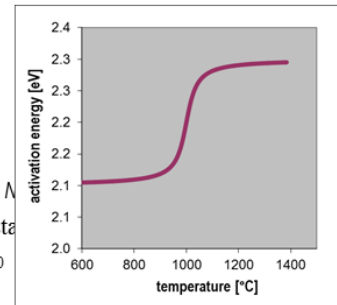


Bild II-11: Vergleich experimenteller und simulierter Verformungskurven nach Anpassung der Aktivierungsenergie und des Verfestigungsparameters.

Die Auswirkungen der geänderten Modellparameter auf die Ergebnisse der Spannung und Versetzungsdichte im Blockvolumen wurden für verschiedene Werte der Anfangsversetzungsdichte untersucht und dargestellt.

Die Versetzungsstruktur in Quasimonoblöcken ist wesentlich durch das Auftreten von Versetzungsclustern bestimmt, deren Dichte typischerweise mehr als $10^5/\text{cm}^2$ beträgt. Die aufgrund der Versetzungsmultiplikation während des Abgleitens der Versetzungen hinzukommende Dichte bewegt sich aber mindestens eine Größenordnung darunter. Es ist also klar, dass der wesentliche Anteil der am Ende beobachteten Versetzungen durch Effekte beim Wachstum hervorgerufen wird, die nicht durch das Alexander-Haasen Modell abgedeckt werden können. Somit muss die Dichte in der Größenordnung $10^5/\text{cm}^2$ im Modell als Anfangsverteilung vorgegeben werden.

1.3.6 Spannungsverteilungen in Mittelbrettern für 7 Prozessvarianten

Zur experimentellen Spannungsanalyse wurden von der SWIN für 7 Prozessvarianten P1 - P7 Mittelbretter präpariert und geliefert. Die einzelnen Prozesse unterschieden sich nur durch die Temperaturführung während der Abkühlphase. Für alle Prozesse liegt die thermische Simulation vor (s. Abschnitt 1.1.5). Die zu erwartenden Spannungsverteilungen in den Mittelbrettern wurden mit dem angepassten Modellparametersatz simuliert.

Für einen der Prozesse erfolgte bereits die Messung der Spannungswerte nach dem im Abschnitt 1.4 beschriebenen Verfahren. Der Vergleich mit den simulierten Spannungen ergibt eine recht gute Übereinstimmung.

Die Rangfolge der simulierten max. Spannungen deckt sich mit den aus den Modellsimulationen (Abschnitt 1.3.4.1) abgeleiteten Erkenntnissen.

1.3.7 Einfluss experimenteller Messungen auf den Spannungszustand im Mittelbrett

Die Spannungsmessungen erfolgen mittels Zerlegungsmethode, indem lokal ein Bereich mit applizierten Dehnmessstreifen aus dem Mittelbrett herausgetrennt wird (s. Abschnitt 1.4). Grundsätzlich lagern sich die Spannungen in dem verbleibenden Brett durch das Heraustrennen um. Eine zweite Messung an anderer Stelle erfasst also nicht mehr genau den ursprünglichen Zustand des Brettes. Der Effekt wird natürlich umso stärker sein, je näher die Messstellen zusammenliegen. Die Entwicklung der Spannungen während einer Abfolge von Messungen (Heraustrennen des Messfelds) an den typischen Messorten wurde simuliert. Demnach ändert sich der Spannungszustand zwar in unmittelbarer Umgebung der Messstelle drastisch, die Änderungen an genügend weit entfernten Messpositionen sind aber gering. Bei den im Projekt vereinbarten Messpositionen konnte somit die Spannung noch ohne weitere Korrekturen direkt bestimmt werden.

1.4 Messung der Restspannung

Die im Blockmaterial nach Ende des Abkühlprozesses bestehenden Spannungen gelten als eine der wichtigsten Parameter für die Beurteilung der Weiterverarbeitbarkeit zu Wafern. Im unzerlegten Gesamtblock kann auch nach der Abkühlung das Spannungsfeld nicht explizit gemessen werden. Wie Untersuchungen in einem früheren Projekt (SilKriT) zeigen, kann jedoch an dünnen, aus dem Blockvolumen herauspräparierten Mittel- oder Bodenbrettern mit der sog. Zerlegemethode deren Spannungsfeld in 2 Dimensionen bestimmt werden, welches dann auch etwa dem Originalspannungszustand, vermindert auf ca. 70-80% entspricht. Solche Messergebnisse können auch zur Überprüfung und Kalibration der Vorhersagen von Simulationsmodellen herangezogen werden.

1.4.1 Beschreibung der Messmethode

Die Messung der Restspannung erfolgt nach der sogenannten Zerlegemethode. Hierbei wird grundsätzlich ein Dehnmessstreifen mechanisch steif auf die Oberfläche geklebt und ein ca. 2cm² großes Areal der Si-Platte mit einer Handkreissäge mit diamantbesetzter Trennscheibe freigelegt. Die durch das Auslösen der Verspannung auftretende Umverformung des Probenareals wird elektro-resistiv am Dehnmessstreifen aufgezeichnet und in relative Dehnung (sog. Mikro- ϵ) umgerechnet. Die Umrechnung der beim Freisägen beobachteten Mikrodehnungen längs beider Richtungen in Spannungen, unter denen die Probenoberfläche stand, geschieht mit folgender Formel:

$$\sigma_x = -E/(1-\mu^2) * (\epsilon_x + \mu\epsilon_z) \quad \text{bzw. in die andere Richtung:} \quad \sigma_z = -E/(1-\mu^2) * (\epsilon_z + \mu\epsilon_x) ,$$

wobei E den Elastizitätsmodul, μ die Querkontraktionszahl und ϵ die jeweiligen Mikrodehnungen bezeichnen. Diese Formel setzt einen zweiachsigen Verspannungszustand voraus, der längs der beiden dehnungssensitiven Widerstände im DMS besteht. Darüber hinaus muss die ausgesägte Fläche deutlich kleiner als die Abmessungen der Gesamtprobe sein. Im Falle eines einachsigen Spannungszustands kann auch nur das Signal eines DMS gemäß $\sigma = -E \epsilon$ ausgewertet werden.

Im Laufe der Untersuchungen wurde deutlich, dass eine Vielzahl von Faktoren und Nebeneffekten das Messergebnis beeinflusst und z.T. verfälscht:

Die zunächst verwendeten Sensoren vom Typ MM Vishay PG zeigten im Laufe der ersten Messungen Probleme: Zum Einen mussten die Kontakte von Hand angelötet werden, was häufig zu sich wieder ablösenden Kontakten führte. Weiterhin zeigten diese Sensoren beim Aussägen einen großen transienten Temperatureffekt. Nach erneuter Recherche wurde ein alternativer Sensortyp der Firmen Preusser/Tokyo Sokki Kenkyujo Co mit fertig verlöteten Kabeln und einem der Wärmedehnung von Si angepasstem Temperaturkoeffizient ausgewählt. Bild II-12 zeigt die beiden Sensortypen.

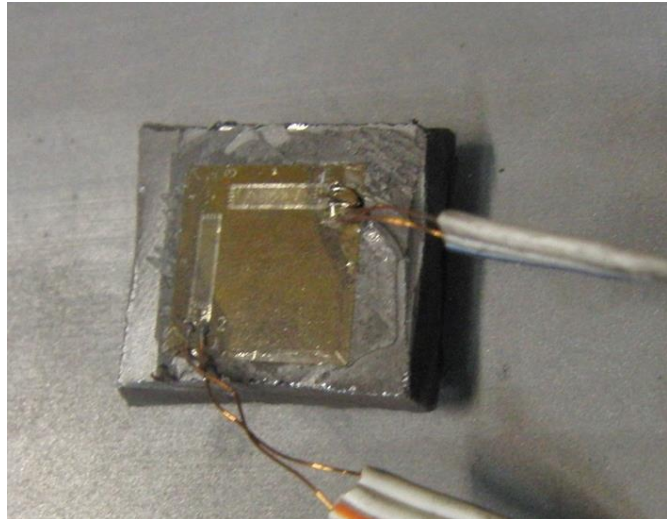
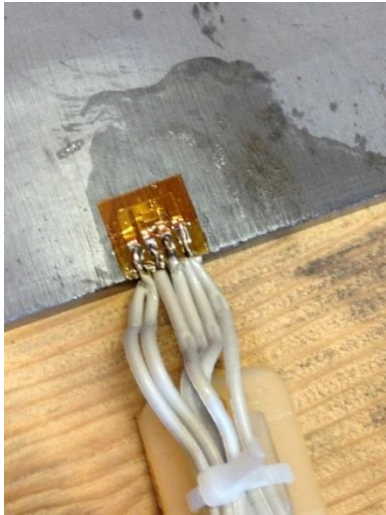


Bild II-12: Resistive Dehn-Mess-Sensoren, wie sie im Projekt eingesetzt wurden, links vom Lieferanten MM Vishay PG, rechts von Preusser/Tokyo Sokki Kenkyujo Co.

Weiterhin erwies sich die Klebeverbindung zwischen Sensorfolie und Probenoberfläche als unsicher, insbesondere, wenn der vom Sensorhersteller empfohlene Cyanacrylatkleber schon längere Zeit angebrochen gelagert worden war. Die zahlreich aufgetretenen Fehlmessungen und Unsicherheiten motivierten einige grundsätzliche Voruntersuchungen, um das Messverfahren besser zu verstehen und sicherer zu machen.

1.4.2 Test der Sensoren unter definierter Verspannung

Das Ansprechverhalten der verwendeten Sensoren auf experimentell anderweitig erfassbare Spannungen wurde an einer monokristallinen Biegetestprobe geprüft (Bild II-13). Auf einer Probenoberfläche wurde dabei ein DMS aufgeklebt und diese Seite unter definierte Zugspannung gesetzt.



Bild II-13: Quasi-mono-Si-Stab mit appliziertem DMS zum Test in einer 4-Linien Biegeapparatur.

Im Ergebnis zeigt sich ein weitgehend lineares Ansprechverhalten, siehe folgendes Bild II-14:

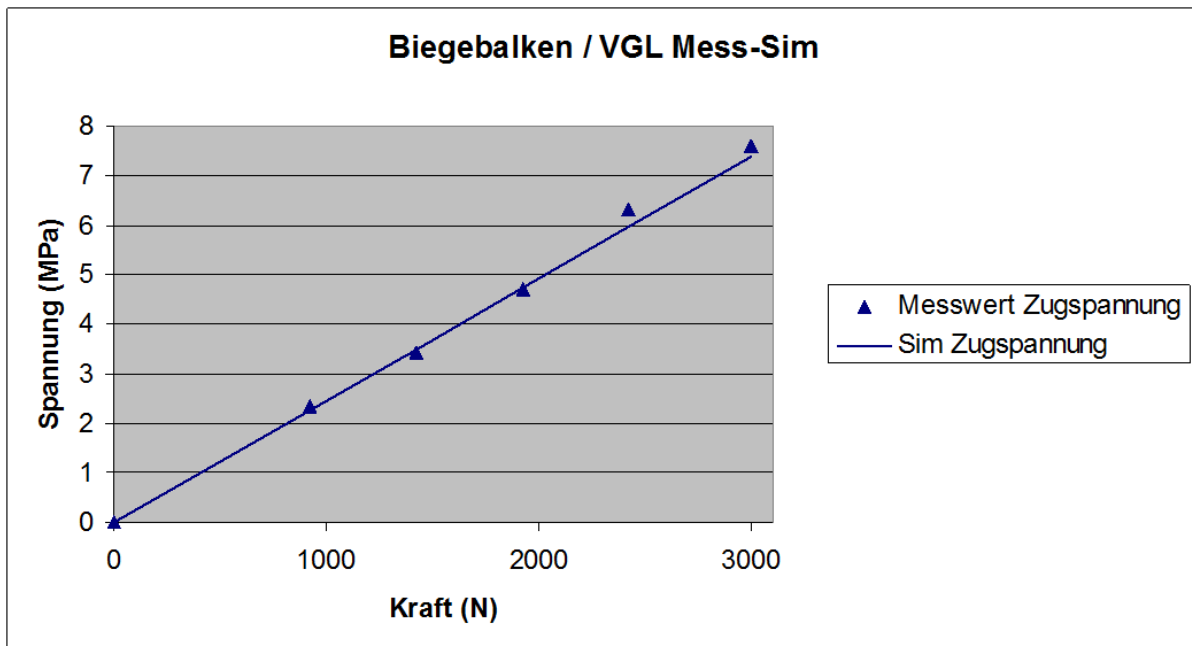


Bild II-14: Reaktion des DMS (umgerechnet in Zugspannung längs des Biegebalkens) in Abhängigkeit von der anliegenden Kraft.

Die gemessene Belastung kann geometrisch per FE-Simulation auf eine örtlich herrschende Zugspannung umgerechnet werden. Ebenso kann aus der Reaktion des DMS und dem E-Modul ein Messwert für die Zugspannung errechnet werden. Im Ergebnis zeigt sich neben dem linearen Ansprechverhalten des Sensors eine Übereinstimmung zwischen anliegender und gemessener Spannung.

1.4.3 Transienter Temperatureffekt

Beim Heraussägen der Messfelder aus der Brettfläche zeigte sich schnell, dass der angezeigte Wert der Mikrodehnungen immer einer abklingenden Zeitfunktion unterworfen ist. Dies geht vermutlich auf folgenden Effekt zurück: Das Messfeld wird durch die von der Säge eingebrachte Reibungswärme erhitzt und kühlt sich im Laufe von Minuten wieder ab. Hierbei erfährt das Probenstück eine wieder abklingende Ausdehnung, welche als Dehnung/Stauchung des Sensors detektiert wird. Dies geschieht auch bei gleicher Temperatur von Probe und Sensor durch Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten von Probenmaterial und Einbettungsfolie. Der beobachtete Effekt kann durch genügend lange Wartezeit zwischen Aussägen und Aufnahme des Messwerts minimiert werden.

1.4.4 Permanenter Temperatureffekt

Neben dem praktisch immer auftretenden vorübergehenden Ausschlag des Sensors auf Temperaturänderungen wurde vermutet, dass sich unter Umständen die Verklebung von Sensor und Probenoberfläche durch Temperaturbelastung verändern kann. In diversen Tests wurde diese Vermutung erhärtet und Handlungsanweisungen für standardisierte Messungen daraus abgeleitet.

1.4.5 Auswahl der Messorte auf dem Mittelbrett

Grundsätzlich liegt in einem quasi 2-dimensionalen Körper ein 2-achsiger Spannungszustand vor. Aus geometrischen Gründen sind zusätzlich die Spannungen auf dem Rand des flächigen Körpers rein parallel zum Rand. Die jeweils senkrecht auf dem Rand stehenden Komponenten sind gleich Null. Nach Simulationsergebnissen an typischen Kristallisations- und Abkühlprozessen (siehe Kapitel 1.3.6) sollte in einem typischen Mittelbrett maximale Spannungen σ_x längs der horizontalen Mittellinie herrschen. In vertikale Richtung sind die auftretenden Spannungen σ_z kleiner als die horizontalen, in etwa halb so groß im Betrag. Als relevante Orte für die Restspannungsmessung wurden die in Bild II-15 markierten Felder ausgewählt:

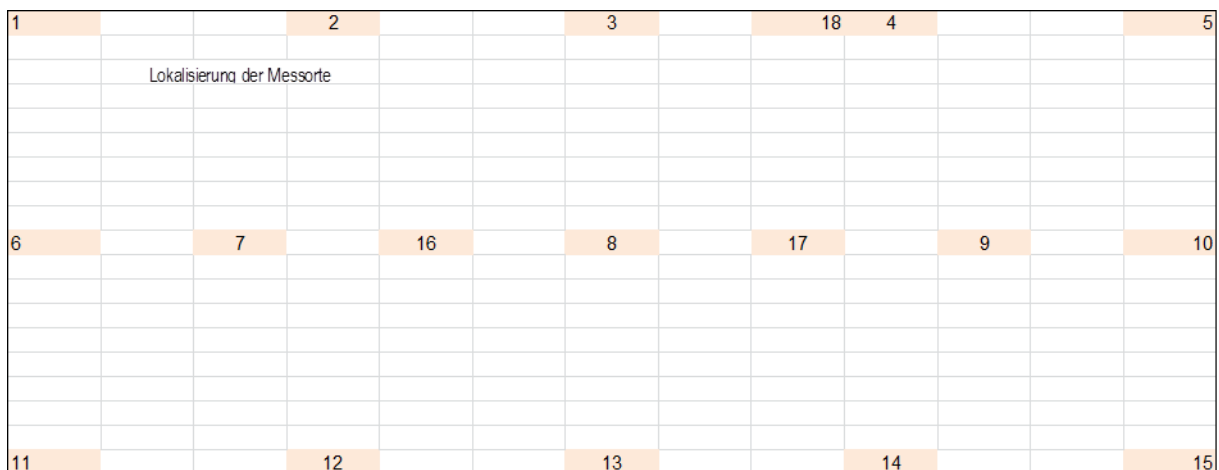


Bild II-15: Lokalisation der (nummerierten) Messorte auf der Oberfläche der untersuchten Mittelbretter .

1.4.6 Messergebnisse auf den 3 gleichen Mittelbrettern

Die 3 Mittelbretter wurden nacheinander mit Sensoren (z.T. noch Typ Vishay PG-MM) beklebt und vermessen. Es ergab sich eine deutlich erkennbare Streuung der Messwerte auf gleichen Orten, obwohl laut Entstehungsgeschichte die Bretter eigentlich unter gleicher Spannung hätten stehen müssen. Die gemittelten Messwerte jedoch kamen den von der Simulation vorhergesagten deutlich näher.

1.4.7 Bewertung der Messungen – Validation des Simulationsmodells

Wie die Voruntersuchungen und die Messungen an den 3 Mittelbrettern gezeigt haben, muss mit einer Messunsicherheit in ähnlicher Größenordnung wie die erwarteten Spannungen gerechnet werden. Innerhalb dieser Messunsicherheit werden z.B. geometrisch bedingte Nullspannungen an den Brettecken in beide Richtungen korrekt erkannt. Vergleicht man die weiteren Messwerte mit den Ergebnissen von zugehörigen Prozesssimulationen, so lassen sich weitere, gute Übereinstimmungen zwischen Simulation und Experiment erkennen (vgl. auch Kap. 1.3.6):

- Die Größenordnung der detektierten absoluten Spannungswerte deckt sich mit der Simulationsvorhersage.
- Die Vorzeichen und qualitative Verteilung von Spannungen auf dem Rand und in der Brettmitte decken sich mit der Simulationsvorhersage.

- Die detektierten Spannungen längs der langen Seite sind größer als die längs der kurzen (was allein schon geometrisch motiviert ist).

Die grundsätzlichen Modellannahmen der Simulation werden somit durch die Messungen bestätigt.

1.5 Fraktographie an Kokillenbruchstücken

Ziel dieser Untersuchungen war, Informationen und im Idealfall Entscheidungskriterien zu gewinnen, bei welcher Temperatur und zu welcher Prozessphase während Kristallisation oder Abkühlung ein Abreißen eines Teilstück der Kokille, welches am Si-Block haftet, vom übrigen Kokillenvolumen passierte. Hierzu sollte unter definierten, bekannten Bedingungen Bruchflächen an Kokillenmaterial erzeugt und sodann mikroskopisch charakterisiert werden.

Das Zerschneiden (und die Aufzeichnung der Kraft-Verformungsverläufe) führte das RWTH-Institut GHI im Unterauftrag durch. Nach Absprache mit Projektpartner SWIN wurde für diese Versuche eine (unbeschichtete) Original-G1-Kokille aus Restbeständen von Access ausgewählt. Sie wurde per Trennschneider (Diamantsägeblatt) in Stücke der ungefähren Abmessungen $150 \times 25 \times 20 \text{ mm}^3$ zerlegt, siehe Bild II-16.



Bild II-16: Zerlegen der G1-Kokille für die Bruchversuche.

Die Teilstücke wurden nach Vorgabe des Projektpartners SWIN einem einsatznahen Temperatur-Zeit-Zyklus unterworfen und zu verschiedenen Zeitpunkten in diesem Zyklus zerbrochen (Bild II-17).

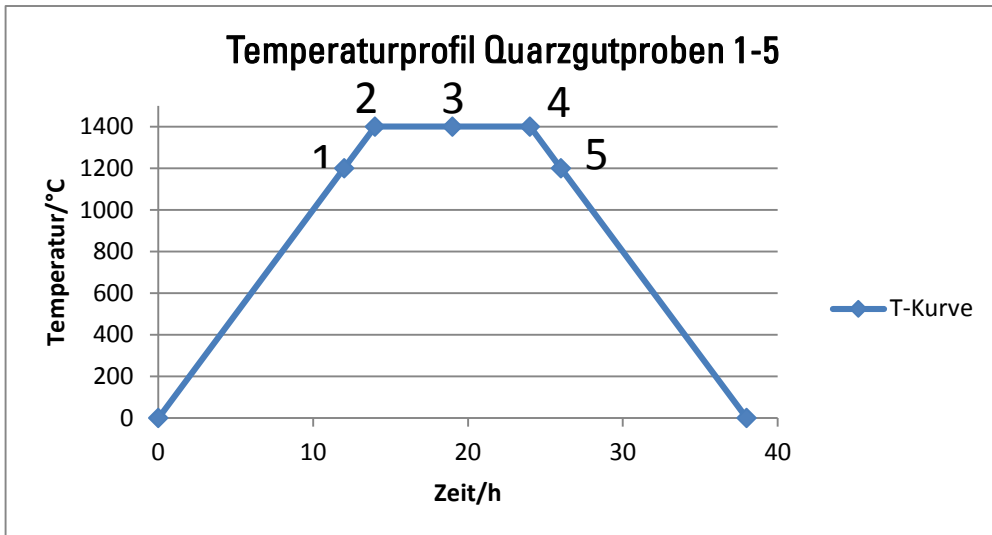


Bild II-17: Temperatur-Zeit-Kurve der Kokillenstücke bei den Bruchversuchen. Zu den Zeitpunkten 1-5 wurde jeweils eine Probe dem Ofen entnommen und unter definierten Bedingungen zerbrochen.

Das folgende Bild II-18 zeigt die 5 Proben nach Durchführung der Versuche.

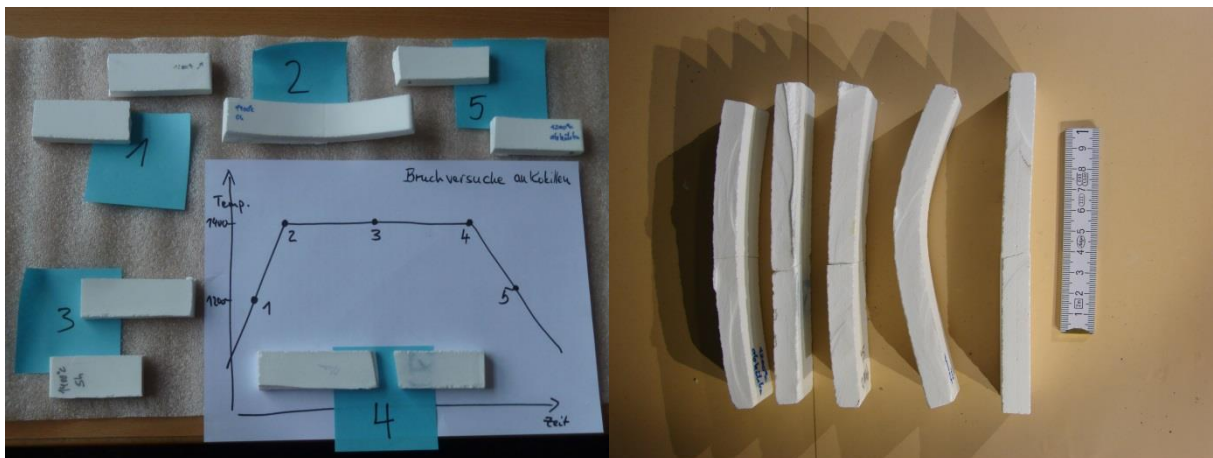


Bild II-18: Kokillenstücke nach Durchführung der Bruchversuche

Alle entstandenen Bruchflächen weisen auf Spröbruch hin, wobei die Bruchfläche, mit bloßem Auge betrachtet, im Fall 1 uneben und matt erscheint, wohingegen sie bei Probe 3, 4 und 5 deutlich glatter ist. Im Falle der Probe 2, aufgeheizt auf 1400°C und sofort der Kraft unterworfen, konnte kein Bruch erzeugt werden, nur plastische Verformung.

Das GHI berichtete zusätzlich zur Probenpräparation auch über die Kraft-Weg-Kurven und, daraus folgernd, über die Abschätzung der anliegenden Biege- und Bruchspannungen bei den einzelnen Tests. Diese Ergebnisse sind in Bild II-19 und Tabelle II-1 dargestellt.

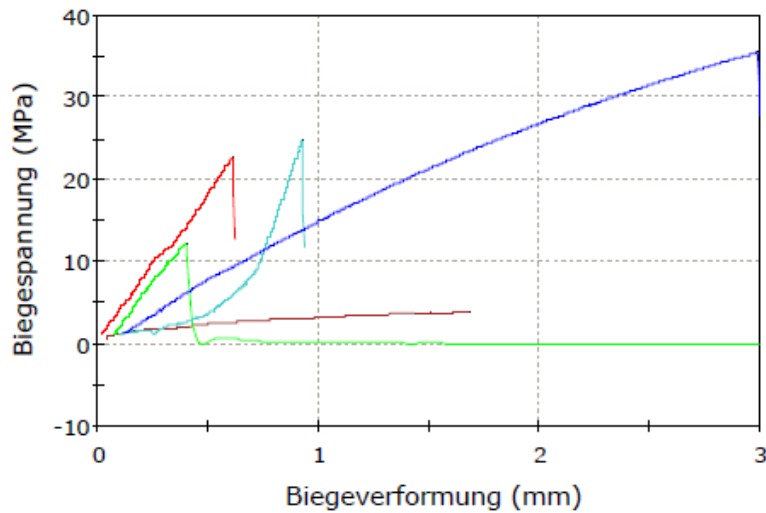


Bild II-19: aufgezeichnete Spannungs-Verformungskurven der einzelnen Kokillenstücke, Probe 1 (1200°C): blau
 Probe 2 (1400°C): bordeaux
 Probe 3 (5h bei 1400°C): grün
 Probe 4 (10h bei 1400°C): rot
 Probe 5 (10h bei 1400°C, abgekühlt auf 1200°C): türkis

Tabelle II-1: Ergebnisse der temperaturabhängigen Bruchversuche an Kokillenstücken.

Probe	Exp. RBD	Max. Kraft (N)	Max. Spannung (MPa)	Bemerkung
1	aufgeheizt auf 1200°C	975	35,6	Bruch
2	aufgeheizt auf 1200°C	91,6	3,9	plastisch verformt
3	5h bei 1400°C gehalten	328	12,3	Bruch
4	10h bei 1400°C gehalten	533	22,8	Bruch
5	10h 1400°C, abgekühlt auf 1200°C	586	24,9	Bruch

Die entstandenen Bruchflächen jeder Probe wurden im Elektronenmikroskop bei Access unter je 2 Vergrößerungsstufen betrachtet. Die Bilder (II-20 a-d) zeigen das jeweilige Ergebnis.

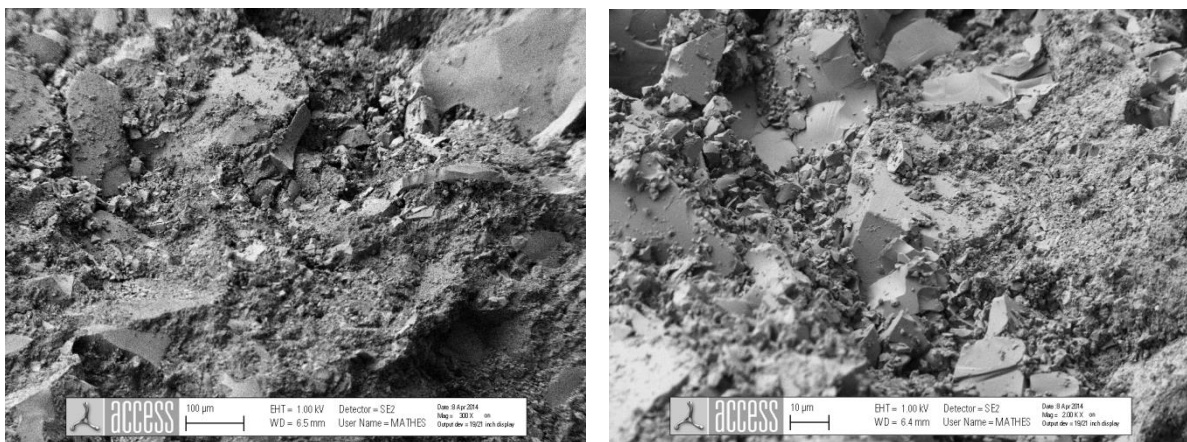


Bild II-20a: Probe 1: aufgeheizt auf 1200°C.

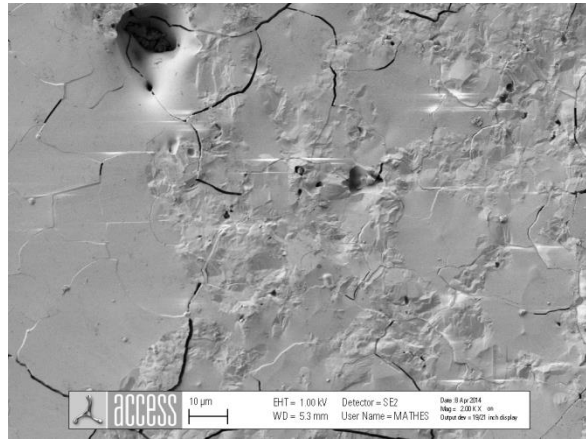
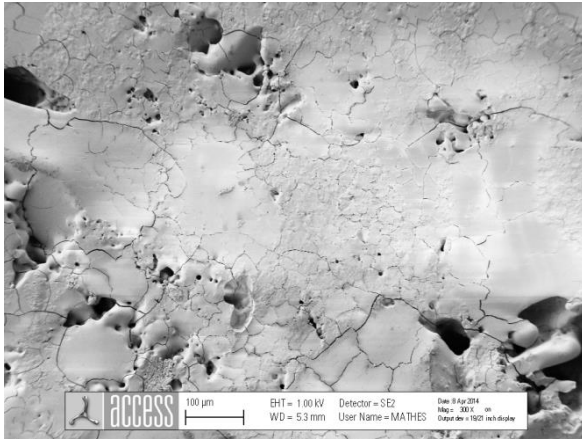


Bild II-20b: Probe 3: 5h bei 1400°C gehalten.

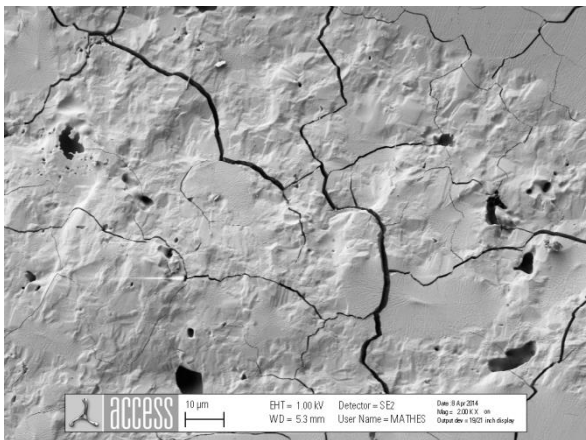
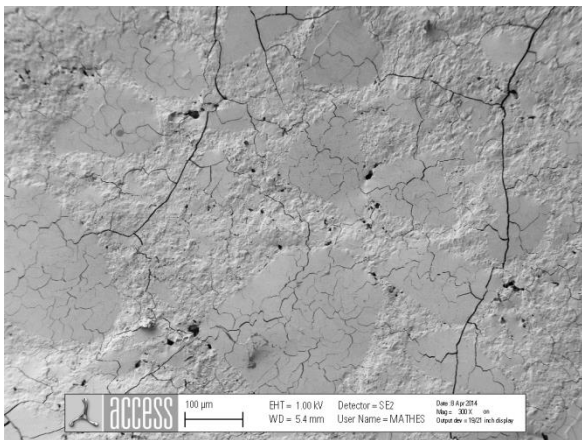


Bild II-20c: Probe 4: 10h bei 1400°C gehalten.

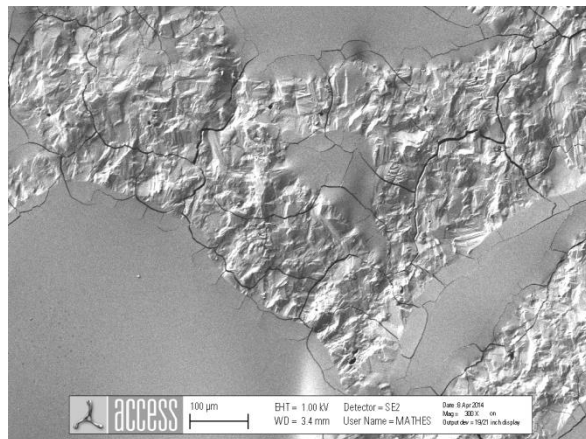
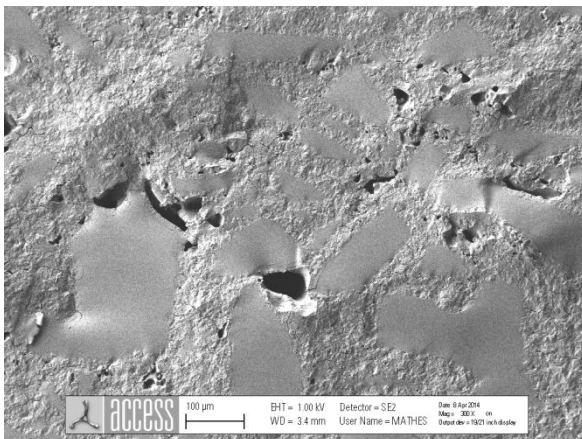


Bild II-20d: Probe 5: 10h bei 1400°C gehalten, dann auf 1200°C abgekühlt.

Bild II-20 a-d: Elektronenmikroskopaufnahmen der Bruch-Oberflächen der Kokillenstücke aus der Versuchsserie 1-5.

Bei Probenzustand 1 ist die Bruchfläche scharfkantig-uneben, die Probe erscheint unvollständig zusammengesintert aus einzelnen, scharfkantigen Stückchen von ca. 1 µm Größe. Probe 3 und 4 ergeben ein ziemlich ähnliches Bild der Bruchfläche, welche gegenüber Probe 1 wesentlich ebener erscheint. Die einzelnen Primärpartikel erscheinen deutlich mehr versintert bzw. verschmolzen, ebenso erscheint die Bruchfläche, als ob hier nach deren Entstehung

noch eine visko-plastische Einebnung einer evtl. vorhandenen Rauheit passiert wäre. Bei Probe 5 erscheinen neben glatten Flächenanteilen auch wieder solche, die ein deutlich raueres Oberflächenmuster zeigen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass je nach den Bedingungen bei Auftreten des Bruchs sowie der thermischen Vorgeschichte der Probe Bruchflächen entstehen, die sich im REM-Bild deutlich voneinander unterscheiden. Dadurch können im Prozess entstandene Bruchflächen an Kristallisationskokillen anhand der erkannten Kriterien bewertet werden.

1.6 Messung der Bruchfestigkeit von Silizium

Für Kunststoffe und Keramiken liegen standardisierte Messvorschriften für 3- und 4-Linien Biegetests und deren Auswertung vor [18]. Diese können für die Fragestellung des Projekts adaptiert werden. Bei der Probenauswahl wurde vorrangig auf Proben- und Prüfbedingungen gesetzt wie sie beim Zerteilen der Si-Blöcke in Säulen (und Wafer) vorliegen. Für Silizium als anisotropes Material sind auch kristallorientierungsabhängige Unterschiede zu erwarten. Daher wurden für die Tests von SWIN drei Probenserien unterschiedlicher Materialtypen ausgewählt. Mit der Durchführung der Messungen selbst wurde das RWTH-Institut IWM beauftragt.

Als Probengeometrie wurden zuerst die Abmessungen 25*25*125 mm³ gewählt. Bei den ersten Tests zeigte sich jedoch, dass die Probenstäbe vorrangig an den Auflagerrollen zerbrachen, und das ausgehend von den Probenkanten (sog. Kanteneffekt). Eine genauere Untersuchung der Probenoberfläche an den 45°-Fasen ergab, dass diese ungünstigerweise quer geschliffen worden waren, wonach die verbliebene Restrauigkeit eine Rissquelle darstellt. Die Proben wurden daraufhin nach weiteren Vortests umgearbeitet, zusätzlich wurde zur besseren Handhabung der auftretenden Kräfte der Querschnitt auf 10*10 mm² reduziert.

Beim standardisierten 4-Linien-Biegetest (Bild II-21) wird eine quaderförmige Probe auf 2 reibungsfreie Rollen mit größerem Abstand zueinander aufgelegt, und mit 2 weiteren, enger zueinander stehenden Rollen unter Aufzeichnung der drückenden Kraft bei konstantem Fahrweg die Probe gebogen. Damit liegt in der Probe eine der Mantelseitenflächen zwischen den Auflagerrollen unter weitgehend gleichmäßiger Zugspannung. Die maximal wirkende Kraft zum Zeitpunkt des Zerbrechens der Probe unter Biegelast wird aufgezeichnet. Sie lässt sich nach der Formel:

$$\sigma = 3/2 F / (b \cdot h^2) \cdot (L-l)$$

in die auf der im Bild unteren Seite herrschende Zugbelastung umrechnen, solange der Abstand der Rollen größer ist als die Probendicke. Ein Biegetest gilt dann als gelungen (und damit in die Auswertung eingehend), wenn der Rissausgang an der zugbelasteten Seitenfläche in deren mittlerem Bereich erfolgt. Dies war von den insgesamt 60 Stäben bei 57 der Fall.

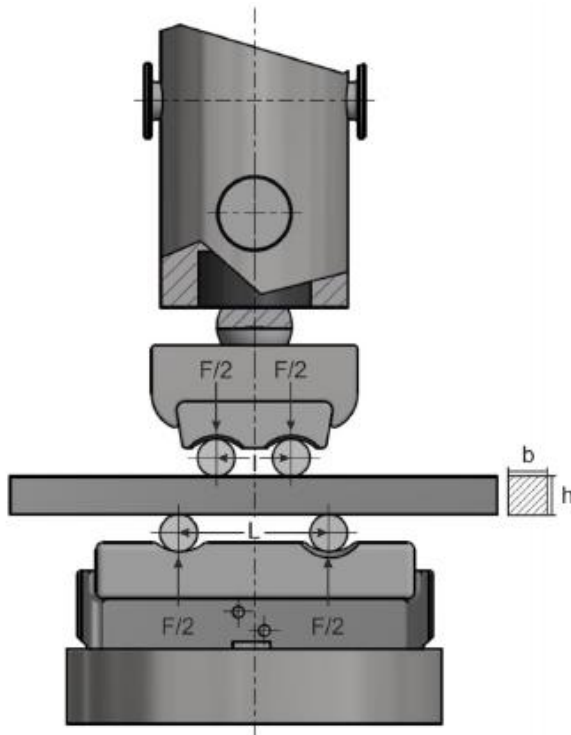


Bild II-21: Typischer Prüfaufbau nach [18] für 4-Linien Bruchtest

Die Auswertung der einzelnen Messwerte erfolgt nach der sog. Weibull-Statistik [19]. Ausgehend von der Annahme, dass in allen Fällen eine gleichartige Rissursache das letzte Brechen der Probe auslöste, kann durch die Wahrscheinlichkeitsannahme, ob die rissverursachenden Defekte im maximal mit Zug belasteten Volumen auftreten, eine statistische Auswertung der einzelnen Bruchspannungen vorgenommen werden. Liegen in der Weibull-Auswertung die einzelnen Testergebnisse auf einer Geraden, so gilt die Spannung, bei der eine 63,2%ige Bruchwahrscheinlichkeit besteht, als charakteristische Bruchfestigkeit der Probenklasse.

Es wurden die in den folgenden Tabellen und Bildern dargestellten Messergebnisse und Bruchfestigkeiten erzielt:

Tabelle II-2: Übersicht über die Ergebnisse der Bruchversuche

Probenserie	Anzahl gelungener Tests	Bruchfestigkeit	Streuung / Weibull-Modul
1	19	128 ±5 MPa	17
2	20	124 ±5 MPa	20
3	18	134 ±5 MPa	17

Bei relativ schlechter Statistik (nur ca 20 Proben pro Klasse) ergeben sich nach Weibull Bruchfestigkeiten im Bereich von 130 MPa. Die einzelnen Probentypen unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. Sie korrespondieren mit ähnlichen Messungen an mc-Si anderer Probengeometrie und ähnlicher Oberflächenbearbeitung [13].

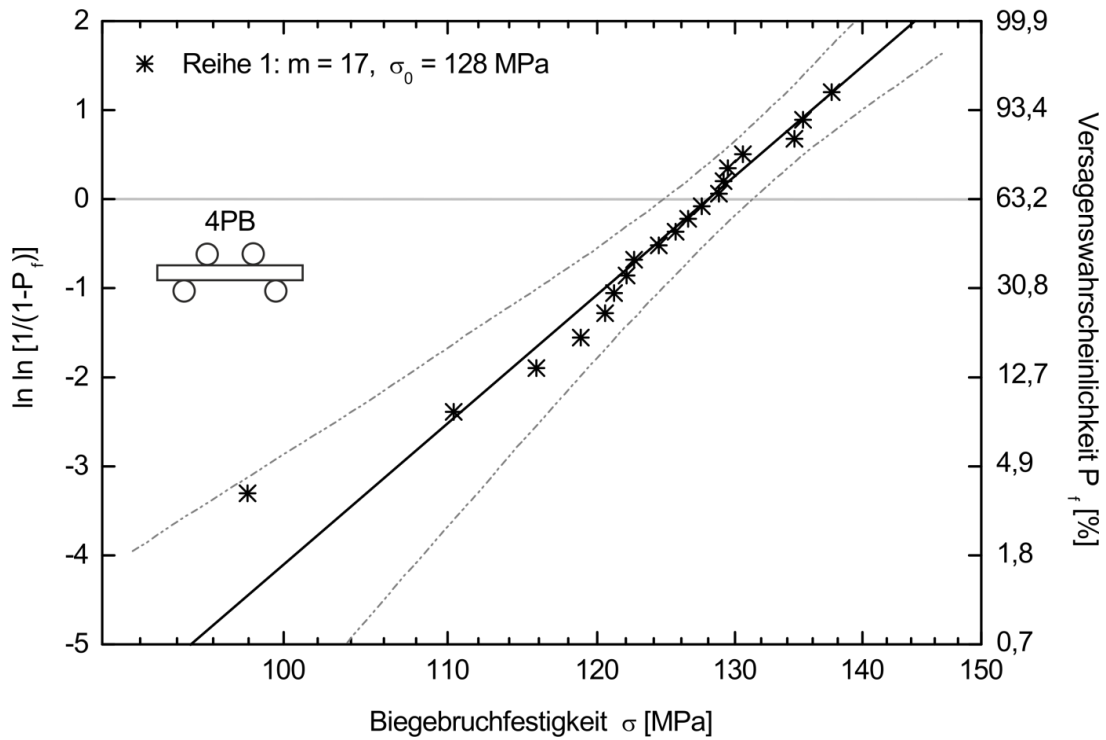


Bild II-22: Weibull-Statistik der 19 Bruchversuche der Serie 1.

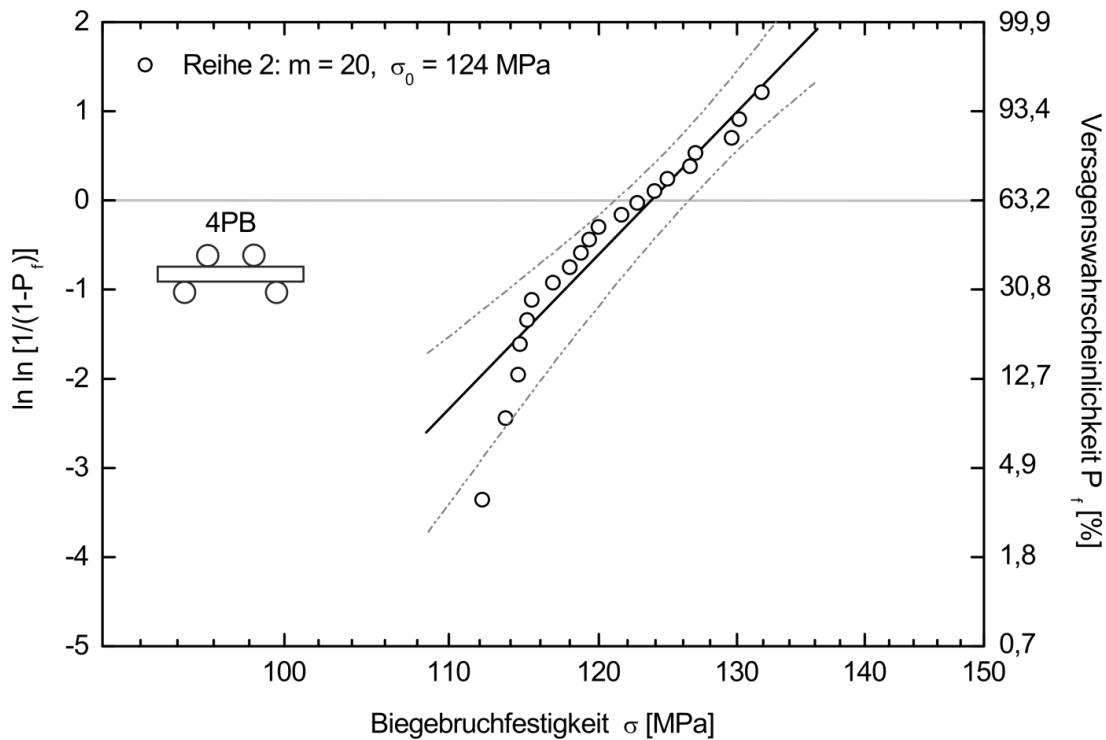


Bild II-23: Weibull-Statistik der 20 Bruchversuche der Serie 2.:

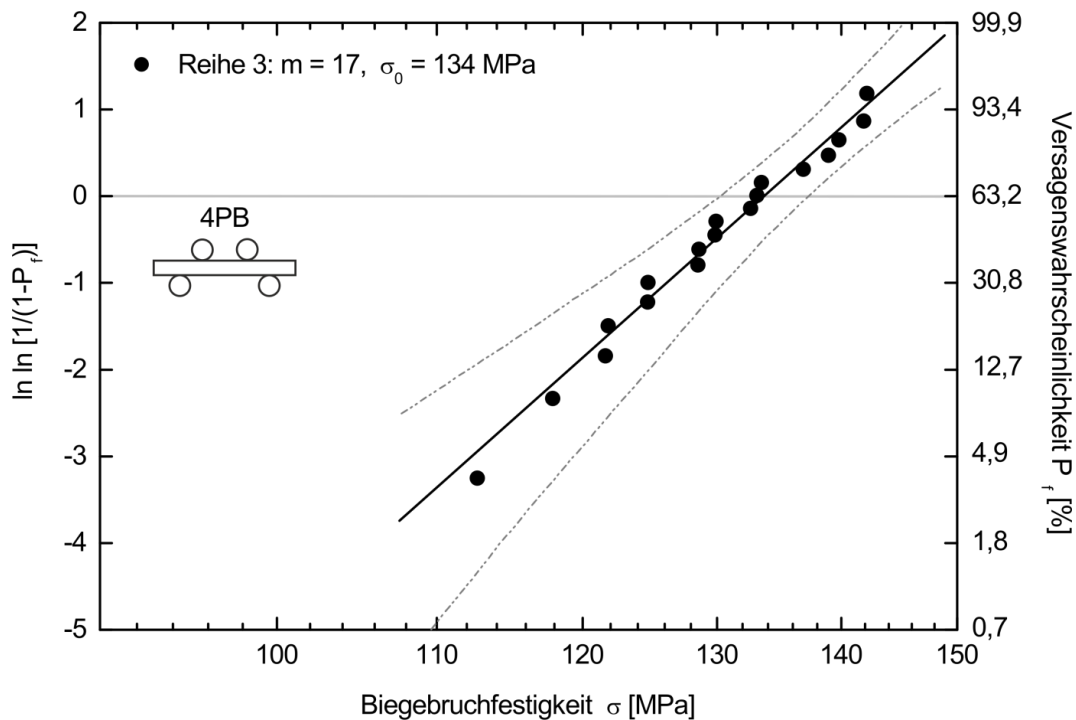


Bild II-24: Weibull-Statistik der 18 Bruchversuche der Serie 3.

2 Zusammenfassung der erzielten Erkenntnisse

Das übergeordnete Projektziel bestand in der Anhebung der Ausbeute an monokristallinen Wafern von Grade 1 aus dem quasi-mono-Prozess, deren Verbesserung der elektrischen Eigenschaften auch durch Reduktion von Versetzungsdichte und der Verringerung von deren insgesamten Herstellkosten. Die Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten des Teilprojekts lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Das 3-dimensionale thermische Modell der G5 Kristallisationsanlage wurde erfolgreich erstellt, umfassend kalibriert und zu diversen Anlagen- und Prozessbewertungen genutzt.

Bezüglich der angestrebten Mitberücksichtigung von Strömungen und deren Ursachen (thermisch induzierter Auftrieb und elektromagnetisch induzierte Kräfte) in der Si-Schmelze konnte die grundsätzliche Eignung des gewählten Softwaremoduls star-ccm+ von CD Adapco für transiente 3-dimensionale Simulationen demonstriert werden, es kam jedoch zur Projektlaufzeit nicht mehr zur Anwendung für reale Prozesse.

Die Erweiterung des Versetzungsmultiplikationsmodells um die Kristallanisotropie gelang problemlos, die Vorhersage des absoluten Versetzungsniveaus aus Prozessdaten konnte jedoch nicht aus dem Alexander-Haasen Modell abgeleitet werden, sondern blieb ein offener Inputparameter. Insgesamt muss festgestellt werden, dass sowohl in multi- wie auch in quasi-mono-Si die Mechanismen, die Versetzungscluster schon während der Erstarrung

im Siliziumvolumen erzeugen, die spätere vom plastischen Abbau der Spannungen herrührende Versetzungsmultiplikation überwiegen. Trotzdem eignet sich das Alexander-Haasen-Modell gut zur Beschreibung der Entwicklung und Verteilung von Restspannungen, die nach Ende des Prozesses im Si-Volumen verteilt sind. Gerade hier erbrachte die Berücksichtigung neuer Messungen von Materialeigenschaften (Spannungs-Verformungskurven aus Druckversuchen der SWIN) eine weitere Präzisierung der Modellinputparameter und damit eine genauere Vorhersagekraft für die Restspannungsverteilung.

Hinsichtlich der Messung von Restspannungen nach der Zerlegemethode in einfach zu präparierenden Proben aus der laufenden Produktion wurde eine Fülle von Erkenntnissen gesammelt, die für dieses Messverfahren nun einen standardisierten Ablauf ermöglichen. Der Vergleich von gemessenen Restspannungen mit den Vorhersagen der Simulation ergab im Rahmen der Messgenauigkeit für das betrachtete Prozessbeispiel gute Übereinstimmung in der örtlichen Verteilung der Spannungen in den betrachteten Mittelbrettern, ebenso in der Größenordnung der Spannungsbeträge und der vorhergesagten örtlichen Gradienten.

Die Untersuchungen zur Bruchfestigkeit von quasi-mono-Silizium konnten nach anfänglich erkannten Problemen, die aus der Probenherstellung kamen, erfolgreich abgeschlossen werden, die erzielten Messwerte bewegen sich im Rahmen der Erwartungen.

Auch die Erzeugung und Charakterisierung von Kokillenbruchflächen bei diversen Temperaturen verlief erfolgreich. Parallel zum abgelaufenen Projekt wurde auch weltweit von anderen Gruppen zur Thematik der quasimono-Kristallisation von Silizium für PV-Anwendungen intensiv weiter geforscht. In der Frage der Entstehung und Ausbreitung von Versetzungen und deren Cluster sei hier exemplarisch auf die Arbeiten von Trempa et al. [20], Tsoutsouva et al. [21] und Zhang et al. [22] hingewiesen. Basierend auf Experimenten im Labor- oder industriellen Maßstab werden die Entstehung von Versetzungen an den Keimstößen und deren Ausbreitung zu Clustern während des Kristallwachstums dokumentiert und diskutiert. Die Ergebnisse solcher Arbeiten können Eingang finden in die Weiterentwicklung des Vererbungsmodells aus hiesigem Projekt.

Auch die japanische Gruppe der Kyushu University um Kakimoto führte ihre umfangreichen experimentellen und simulativen Forschungen zur Thematik von Spannungen und Versetzungen in Si-Kristallen weiter. Neben Arbeiten, die denen im hiesigen Projekt inhaltlich ähnlich sind [23,24], wengleich sie sich auch auf andere Geometrien und Ofentypen beziehen, sei insbesondere auf die Arbeit von Jiptner et al. [25], durchgeführt auf einer Laboranlage (Monokristallgröße 90*80 mm zylindrisch) verwiesen, in der abgeleitet wird, dass, ausgelöst durch die thermischen Gradienten in der Abkühlphase, die finale Versetzungsdichte im Material immer im Bereich von 10^4 cm^{-2} oder darüber liegen wird.

Hingegen sind den Autoren dieses Berichts keine aktuellen Forschungsergebnisse zur Messung der Restspannung in voluminösen Si-Kristallen oder der Bruchspannung von quasi-mono-Si Proben bekannt geworden.

3 Literatur

- [1] N. Stoddard et al., *Solid State Phenomena* 131, 1-8 (2008)
- [2] X. Gu et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 101, 95-101 (2012)
- [3] Zaoyang Li et al., *J. Cryst. Growth* 360 (2012), 87-91
- [4] D. Vizmann, J. Friedrich, G. Mueller: *J. Cryst. Growth* 303 (2007), 231-235
- [5] C. Kudla et al., *J. Cryst. Growth* 365 (2013), 54-58
- [6] P. Simons et al., *J. Cryst. Growth* 340 (2012), 102-111
- [7] K. Dadzis, D. Vizman, J. Friedrich, *J. Crystal Growth* 381 (2013), 169-178
- [8] K. Arafune, T. Sasaki, F. Wakabayashi, Y. Terada, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, *Physica B* 376-377 (2006) 236 - 239
- [9] D. Oriwol et al., *Energy Procedia* 27 (2012), 66-69
- [10] H. Alexander, P. Haasen, *Solid State Physics* 22 (1968), 27-158
- [11] B. Rynningen et al., *Acta Materialia* 59 (2011), 7703-7710
- [12] Th. Bähr et al., *Proc. of 28. EU-PVSEC (2012) in Frankfurt: 2CO.3.6*
- [13] K. H. Schwalbe, *Bruchmechanik metallischer Werkstoffe*, Carl Hauger Verlag München Wien, 1980
- [14] H. Behnken, D. Franke, *4th World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii, 2006*, ISBN 1-4244-0017-1, p. 1207-1210
- [15] D. Franke: *Diss, RWTH-Aachen (2000)*
- [16] *Abschlussbericht zum BMU-geförderten Projekt SilKriT (2013)*
- [17] B. Ya. Farber, V. I. Nikitenko, *phys. stat. sol.(a)* 73, K141(1982)
- [18] *DIN-EN 843-1 (2008)*
- [19] D. Munz, T. Fett, *Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe, Versagensablauf, Werkstoffauswahl, Dimensionierung. Werkstoff-Forschung und –Technik Bd 8*, Springer, Berlin 1989
- [20] M. Trempa et al., *J. Cryst. Growth* 405 (2014), 131-141
- [21] M.G. Tsoutsouva et al., *J. Cryst. Growth* 401 (2014), 397-403
- [22] Y. Zhang et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells* 132 (2015), 1-5
- [23] M. Inoue et al., *Int. Journal of Photoenergy*, 2013, Art. ID 706923
- [24] B. Gao, K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth* 396 (2014), 7-13
- [25] K. Jiptner et al., *J. Cryst. Growth* 408 (2014), 19-24

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Entwicklung hoch- und kosteneffizienter PV-Si Wafer Teilprojekt: Simulation von Spannungsverteilung und Versetzungsgeneration in Quasi-Mono-Siliziumblöcken aus industrieller Fertigung	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Bähr, Thomas Dr. Behnken, Herfried	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2014
	6. Veröffentlichungsdatum 23.06.2015
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Access e.V. Intzestr. 5 52072 Aachen	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 0325646 F
	11. Seitenzahl 38
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. Literaturangaben 25
	14. Tabellen 5
	15. Abbildungen 25
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) PTJ – EEN, Jülich, 23.6.2014	
18. Kurzfassung Zur übergeordneten Verbesserung von Materialqualität und Ausbeute an monokristallinem Silizium aus dem quasi-mono-Prozess wurde ein thermisches Modell von G5-Kristallisationsanlage und zugehörigem Prozess erstellt. Ein Modell zur Simulation von Spannungen und Versetzungsgeneration für G5-Blöcke und Teilgebiete daraus wurde entwickelt. Alle Modelle wurden zur Prozessbewertung eingesetzt. Ein Verfahren zur Messung mechanischer Spannungen in flachen Si-Proben wurde erprobt und standardisiert. Mit Restspannungsmessungen an exemplarischen Mittelbrettern kann im Zusammenhang mit Simulationsrechnungen die Qualität von Produktionsprozessen bewertet werden.	
19. Schlagwörter Quasi-Mono-Silizium, Simulation, Restspannungen, Versetzungen	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) report
3. title Development of highly and cost efficient PV-Si wafers Project part: Simulation of stress distribution and dislocation generation in monocast silicon ingots from industrial production	
4. author(s) (family name, first name(s)) Dr. Bähr, Thomas Dr. Behnken, Herfried	5. end of project 31.12.2014
	6. publication date 23.06.2015
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) Access e.V. Intzestraße 5 52072 Aachen	9. originator's report no.
	10. reference no. 0325646 F
	11. no. of pages 38
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. no. of references 25
	14. no. of tables 5
	15. no. of figures 25
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) PTJ – EEN, Jülich, 23.6.2014	
18. abstract In order to improve material quality and yield of grade 1 mono Si from monocast process a thermal model of G5 crystallization furnace and process was established. From that, a simulation model for mechanical stresses and dislocation generation within the G5 ingot or parts of it was derived. All simulation models were used for process evaluation. A measurement technique for residual stresses in flat Si samples was proved and standardized. Measurements of residual stresses can be used together with simulations to evaluate the quality of production processes.	
19. keywords Monocast silicon, simulation, residual stress, dislocations	
20. publisher	21. price