

# Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger: PVA Crystal Growing Systems GmbH

Förderkennzeichen: 0325883A

Verbundvorhaben: Innovative Siliziumkristallisation – Weiterentwicklung der Silizium Monokristallfertigung (Inno-Si)

Teilvorhaben: Multipulling und aktive Kristallkühlung für Cz-Anlagen

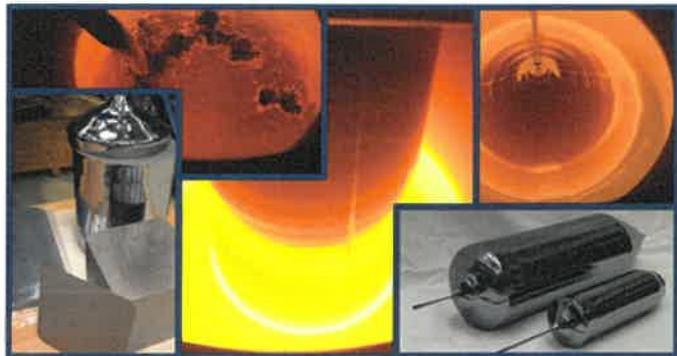
Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2016 – 31.12.2018

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

Dr. Frank Mosel

PVA Crystal Growing Systems GmbH

Im Westpark 10-12

35435 Wettenberg

Tel: +49 641 68690 125

Fax.: +49 641 68690 832

E-Mail: [Frank.Mosel@pvatepla.com](mailto:Frank.Mosel@pvatepla.com)

1	Kurze Darstellung .....	4
1.1	Aufgabenstellung .....	4
1.2	Voraussetzungen für das Vorhaben .....	5
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens .....	6
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand.....	7
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....	8
2	Eingehende Darstellung .....	10
2.1	Steigerung der Kristallisationsrate.....	10
2.1.1	Wärmetransport durch den wachsenden Kristall: .....	10
2.1.2	Betrachtungen zum stabilen Kristallwachstum bzw. Formverlust.....	12
2.1.3	Thermische Spannungen im Kristall.....	13
2.1.4	Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die Punktdefektverteilung im Kristall .....	14
2.1.5	Dotierungsinhomogenitäten .....	15
2.1.6	Entwicklung einer optimierten Heizeinrichtung für hohe Ziehraten .....	27
2.1.6.1	Inbetriebnahme der Kristallziehanlage mit einer Standard Heizeinrichtung .....	27
2.1.6.2	Numerische Simulationsrechnungen zur Optimierung der Hotzone.....	29
2.1.6.3	Entwicklung einer modifizierten aktiven Kristallkühlung .....	31
2.1.6.4	Sicherheitsbetrachtungen der aktiven Kristallkühlung.....	33
2.1.6.5	Simulationsrechnungen zur Steigerung der Kristallisationsrate mit und ohne aktiver Kristallkühlung .....	35
2.2	Kristallzüchtungsexperimente in den unterschiedlichen Züchtungsanordnungen ....	43
2.3	Kristallcharakterisierungen.....	44
2.3.1	Verunreinigungskonzentrationen .....	45
2.3.2	Spezifischer Widerstand .....	49
2.3.3	Minoritätsladungsträgerlebensdauer .....	52
2.3.4	Phasengrenzform.....	57
2.3.5	Verteilung der Restspannungen in den Kristallen.....	61
2.4	Diskussion der Messergebnisse .....	63
3	Multipulling .....	73
3.1	Zusammenfassung .....	73
3.2	Nachchargiervorrichtung .....	75
3.3	Mobile Nachchargiereinrichtung (MRS: Mobile Recharge System) .....	78
3.4	Entwicklung einer modifizierten Nachchargiervorrichtung .....	80

3.4.1	Messtechnische Voruntersuchungen am Vibrationsförderer .....	83
3.4.2	Entwicklung einer Dotierstoffnachführung .....	89
3.5	Prozessentwicklung Multipulling .....	91
3.6	Feldtest.....	94
4	Kombination des Multipullings mit der aktiven Kristallkühlung .....	95
5	Energiebilanz .....	98
5.1	Aktive Kristallkühlung ohne Multipulling .....	98
5.2	Aktive Kristallkühlung kombiniert mit Multipulling .....	99
6	26-Zoll Heizeinrichtung .....	101
6.1	Vorbemerkungen zum Einfluss der Schmelzmenge auf den Züchtungsprozess .....	102
6.2	Hotzone Design .....	104
6.3	Simulationsrechnungen zum neuen Design der 26-Zoll Heizeinrichtung .....	105
6.4	Kristallzüchtungsexperimente in der 26-Zoll Heizeinrichtung .....	107
7	Fazit.....	110
7.1	Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse .....	110
7.2	Verwertbarkeit der Ergebnisse im Verwertungsplan.....	110
7.3	Fortführung der Entwicklungsarbeiten .....	111
8	Literatur.....	112
9	Veröffentlichungen .....	114

# 1 Kurze Darstellung

## 1.1 Aufgabenstellung

Monokristallines Silizium bildet die Grundlage für über 35% der weltweiten Modulproduktion, Tendenz steigend. Innerhalb der nächsten Jahre wird eine Verschiebung in Richtung Hocheffizienz-Module vorausgesagt. Bis 2024 wird ein Anstieg des monokristallinen Materials auf 50 % erwartet. Diese Markteinschätzung stammt aus dem ITRPV-Bericht aus dem Jahr 2014 [1] und hat sich bewahrheitet bzw. wurde sogar übertroffen. Die 50%-Marke sollte mittlerweile schon erreicht sein (Abb.1).

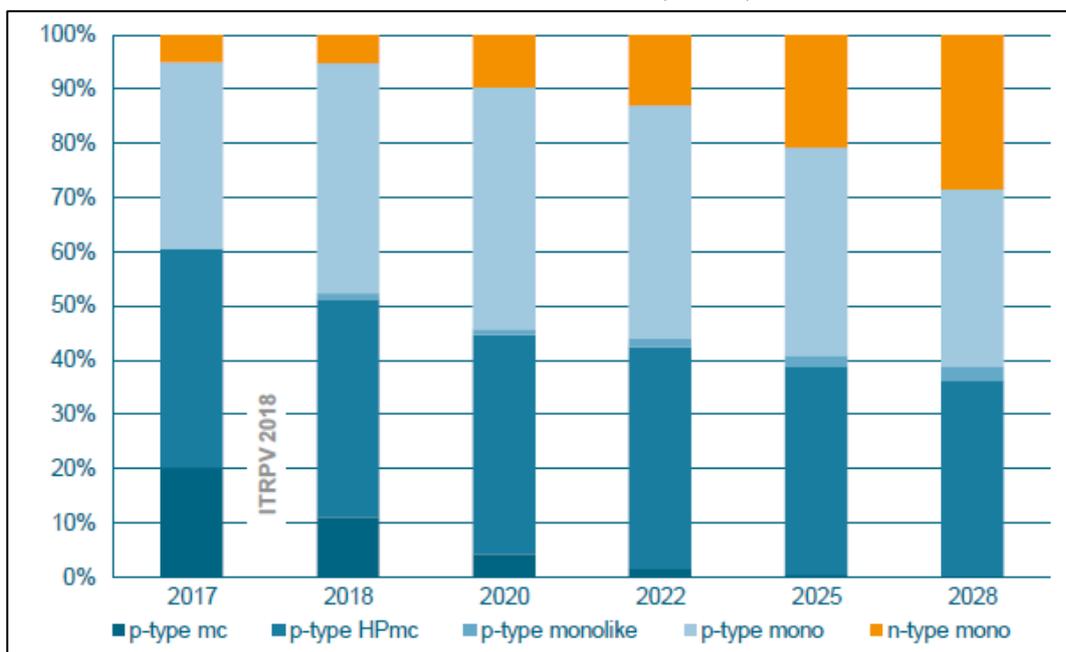


Abb.1: Weltmarktanteil der verschiedenen Wafertypen (ITRPV Report 2018) [2]

Es hat sich aber auch der weiterhin anhaltende Kostendruck bei gleichzeitig steigenden Anforderungen an die Materialqualität bewahrheitet. Daher bleiben die gestellten Aufgaben einer Produktivitäts- und Qualitätssteigerung bei gleichzeitiger Kostensenkung weiterhin aktuell.

Die zu Projektbeginn formulierten Zielstellungen waren:

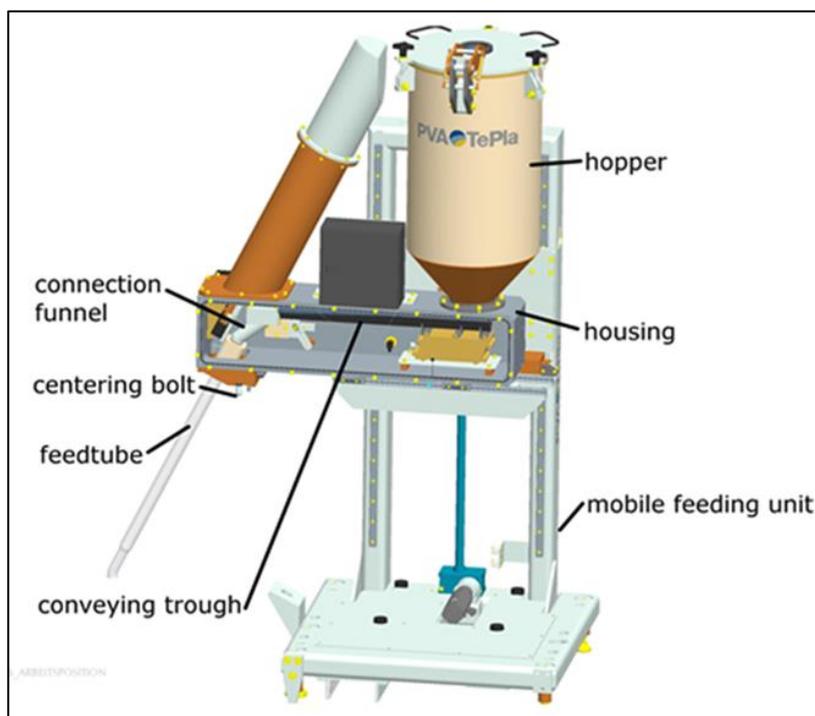
- Die Produktivität und der Anteil der Gutaussbeute pro Maschinenzklus müssen erhöht werden.
- Der Anteil der Verbrauchsgüter muss drastisch reduziert werden.
- Der einfache Batch-Betrieb in der Kristallisation mit hohen Leerlaufzeiten und seiner inhärenten inhomogenen Verteilung der elektrischen und chemischen Eigenschaften im Kristall muss durch einen möglichst kontinuierlichen Kristallisationsprozess abgelöst werden.

Die Ziele wurden im Rahmen der zeitlichen Möglichkeiten erreicht, was aber keinen Stillstand in der Weiterentwicklung der Herstellungsmethoden von kostengünstigem und qualitativ hochwertigem Ausgangsmaterial für die PV-Industrie erlaubt.

Die konkreten Aufgabenstellungen für das Teilprojekt waren das Mehrfachziehen von mehreren Kristallen aus einem Tiegel (im Folgenden als Multipulling bezeichnet) und die Erhöhung der Kristallisationsrate durch eine aktive Kristallkühlung. Das Design-Ziel einer mittleren Ziehgeschwindigkeit von 1.8 mm/min wurde erreicht. Durch die Kombination von Multipulling und aktiver Kristallkühlung konnte eine deutliche Produktivitätssteigerung bei gleichzeitiger Kostenreduktion nachgewiesen werden.

## 1.2 Voraussetzungen für das Vorhaben

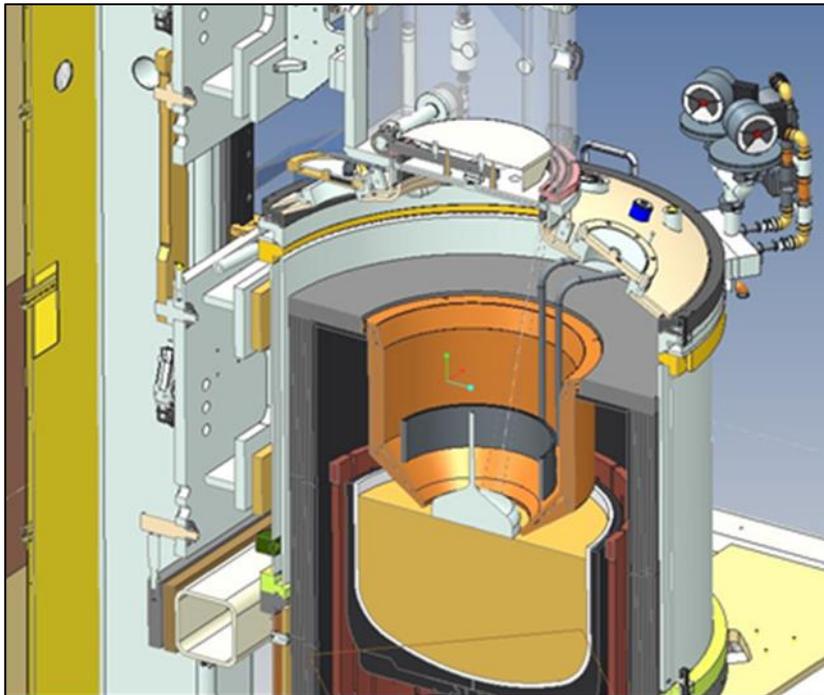
Die PVA Crystal Growing Systems GmbH betreibt an ihrem Standort in Wettenberg ein Entwicklungszentrum mit mehreren Kristallisationsanlagen. Für dieses Projekt wurde die aktuelle Version einer Czochralski-Kristallziehanlage für die PV-Industrie (SC24/26) zur Verfügung gestellt. Diese Anlage ist geeignet sowohl für die Aufnahme einer 24-Zoll als auch einer 26-Zoll Heizeinrichtung. Für die Weiterentwicklung der bestehenden Basis-Heizeinrichtung (24-Zoll) und die Neuentwicklung der 26-Zoll Heizeinrichtung sowie der notwendigen Anlagenkomponenten stand ein Team von Ingenieuren auf dem Gebiet der mechanischen Konstruktion, der elektrischen Konstruktion und der Automatisierungstechnik sowie Physiker und Materialwissenschaftler für die Prozessentwicklung bereit.



Für das Multipulling stand der Prototyp einer mobilen Nachchargiervorrichtung zur Verfügung. Der Vorteil des mobilen Systems besteht in der zeitversetzten Verfügbarkeit für mehrere Kristallziehmaschinen. Dadurch können für den Anwender die Investitionskosten reduziert werden. In der Abb.2 ist die mobile Nachchargiervorrichtung (im Folgenden auch als mobiler Feeder bezeichnet) schematisch dargestellt.

Abb.2 Schematische Darstellung der mobilen Nachchargiervorrichtung

Die Funktionsteile des mobilen Feeders bestehen aus einem Bunker (hopper), welcher das Rohmaterial als Schüttgut beinhaltet und einem Vibrationsfördersystem, welches den Bunkerinhalt abzieht und gleichzeitig über eine Förderrinne (conveying trough) und ein bewegliches Quarzrohr (feedtube) zum Schmelztiegel fördert. Das Quarzrohr ist beweglich und befindet sich, wenn es nicht im Prozess aktiv ist, in einem Rohrgehäuse. Die Funktionsweise ist in einem Beitrag, der auf der EUPVSEC vorgestellt wurde, genauer beschrieben [3].



Für die aktive Kristallkühlung stand ebenfalls ein Prototyp in einer kleineren Ausführung für eine andere Kristallziehanlage zur Verfügung. Ausgehend von diesem Bauteil wurde eine optimierte Version der aktiven Kristallkühlung (AKK) für den Anlagentyp SC24/26 weiter entwickelt und hergestellt. Die Funktionsweise der AKK ist in [2] genauer beschrieben.

Abb.3: Schnittmodell der aktiven Kühlung an der Kristallziehanlage SC24

Für die Optimierung der Heizeinrichtung und die Prozessentwicklung stand die Lizenz einer Simulationssoftware zur Verfügung, die speziell für den Kristallzüchtungsprozess nach dem Czochralski-Verfahren von der STR-Group in Sankt Petersburg entwickelt wurde [4].

### 1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das gesamte Verbundprojekt wurde in sechs Arbeitspakete gegliedert:

AP-1: Steigerung der Kristallisationsrate

AP-2: Entwicklung einer modifizierten Chargiervorrichtung für semi-kontinuierliches und für kontinuierliches Nachchargieren

AP-3: Multipulling

AP-4: Kontinuierlicher Ziehprozess

AP-5: Untersuchungen zum Chargiermaterial

AP-6: Kostenstruktur und Energiebilanz

Die Arbeitspakete sollten in enger Zusammenarbeit von den drei Verbundpartnern (Tab.1) abgearbeitet werden. Da die SiTec GmbH während der Projektlaufzeit aus dem Verbundvorhaben ausgeschieden ist, wurde das fünfte Arbeitspaket in Übereinstimmung mit dem Projektträger von der PVA Crystal Growing Systems GmbH mit abgeänderter Zielstellung übernommen. Unter dem Gesichtspunkt der Kostenersparnis wurde der Arbeitspunkt auf den Einsatz größerer Schmelzeinwaagen gelegt. Hierzu wurde die Entwicklung einer 26-Zoll Heizeinrichtung bewilligt.

 PVA Crystal Growing Systems GmbH	Dr. Frank Mosel (Koordinator) Tel.: 0641 68690-125 E-Mail: <a href="mailto:frank.mosel@pvatepla.com">frank.mosel@pvatepla.com</a>
 Fraunhofer-CSP	Prof. Dr. Peter Dold Tel.: 0345-5589-428 E-Mail: <a href="mailto:peter.dold@csp.fraunhofer.de">peter.dold@csp.fraunhofer.de</a>
 SiTec GmbH	Dr. Uwe Kerat Tel.: 08677 8734 - 7657 E-Mail: <a href="mailto:uwe.kerat@centrotherm-sitec.com">uwe.kerat@centrotherm-sitec.com</a>

Tab.1: Verbundpartner bei Projektbeginn

Die Steigerung der Kristallisationsrate, das Multipulling und die Kombination beider Maßnahmen wurden erfolgreich eingeführt. Die Ergebnisse wurden auf drei Konferenzen [3], [5], [6] unter dem Gesichtspunkt der Kostenersparnis und Produktivitätssteigerung veröffentlicht. In der im neuen Arbeitspaket AP-5 entwickelten und mittlerweile in Betrieb genommenen Heizeinrichtung wurden erste Kristallzüchtungsexperimente durchgeführt, die vielversprechend sind. Die Charakterisierungsergebnisse der Kristalle und Erkenntnisse aus diesen Versuchen, die aber teilweise noch in Arbeit sind, sollen ebenfalls veröffentlicht werden.

Während der Projektlaufzeit wurden regelmäßig Arbeitstreffen mit dem Projektpartner Fraunhofer CSP abgehalten.

#### 1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Über 90% der weltweit produzierten Solarzellen basieren auf kristallinem Silizium, wobei mono-kristallines Material derzeit einen Marktanteil von ca. 50% aufweist. Bis 2028 wird ein Anstieg auf über 60% erwartet, gekoppelt mit einem Trend zu hocheffizienten Zellen auf n-Typ Wafern (Abb.1). Gegenüber dem derzeit verwendeten bordotierten Silizium ist die Herstellung von phosphordotierten Kristallen aufwendiger, da Phosphor einen deutlich kleineren Einbaukoeffizienten aufweist als Bor und sich damit in der Schmelze anreichert und

sich inhomogen in den Ingot einbaut. Monokristalline Kristalle für PV-Anwendungen werden aktuell ausschließlich nach dem Czochralski-Verfahren hergestellt: Silizium wird in einem Quarzglasiegel aufgeschmolzen und der Siliziumingot wird nach oben aus der Schmelze gezogen. Anschließend werden der Tiegel und die Restschmelze abgekühlt. Beim Abkühlen verklebt zum einen die erstarrte Restschmelze mit dem Tiegel, und zusätzlich durchläuft der Quarztiegel einen Phasenübergang ( $\text{SiO}_2$ :amorph >  $\text{SiO}_2$ :Cristobalit): Der Tiegel reißt und muss entsorgt werden. Tiegel stellen somit einen erheblichen Kostenfaktor bei der Kristallisation dar.

Der Standard-Kristallisationsprozess, der ein Batch-Prozess ist, hat einen hohen Anteil an unproduktiver Zeit, d.h. Prozesszeit, die nicht am Herstellungsprozess des verwertbaren Stabes beteiligt ist. Im Rahmen dieses Förderprojektes wurde gezeigt, dass es möglich ist, den unproduktiven Anteil der Prozesszeit drastisch zu reduzieren.

Silizium weist eine sehr hohe Kristallisationswärme auf. Diese Wärmemenge muss von der Phasengrenze durch den Kristall durch Wärmeleitung abtransportiert und von der Kristalloberfläche durch Strahlung an die Umgebung abgegeben werden. Die inneren Strahlungsschilde verbessern den netto Wärmeaustausch mit der Umgebung erheblich. Die Ziehgeschwindigkeiten, wie sie derzeit in der PV-Industrie zum Einsatz kommen liegen im Bereich von 1-1.2 mm/min. Für eine weitere Steigerung der Kristallisationsrate muss die Wärme aber noch effektiver abgeführt werden. Hierfür wurde im Projektzeitraum eine aktive Kristallkühlung entwickelt und getestet, die eine mittlere Ziehgeschwindigkeit bei einem 8-Zoll Kristall von 1.8 mm/min zulässt, was eine enorme Produktivitätssteigerung darstellt.

Als Hauptlimitierungen einer hohen Ziehgeschwindigkeit sind folgende Ursachen anzusehen:

- Wärmetransport durch den wachsenden Kristall
- Formverlust, d.h. Verlust eines stabilen Durchmessers im Stab
- Thermische Spannungen im Kristall
- Punktdefektverteilung
- Dotierungsinhomogenitäten

Die genannten Punkte werden in den folgenden Kapiteln behandelt. Die Dotierungsinhomogenitäten werden etwas ausführlicher beschrieben, da diese Thematik insbesondere auch das Multipulling betrifft. Belastungsfähige Aussagen über eine Gutausbeute, die auf einer Statistik von Kristallzüchtungsexperimenten beruhen, z.B. der Einsatz unterschiedlicher Tiegelqualitäten oder die Reinheit des Ausgangsmaterials, können allerdings nur im industriellen Maßstab über einen gewissen Zeitraum gewonnen werden.

## **1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Wichtige Arbeiten für den Erfolg des Projektes, die nicht von der PVA Crystal Growing Systems GmbH (im Weiteren als CGS bezeichnet) durchgeführt werden konnten, waren die Kristallpräparation und einige Charakterisierungsarbeiten am Kristallmaterial. Für die Kristallpräparationen wurde ein externer Anbieter beauftragt. Die Kristallcharakterisierungen

wurden teilweise vom Projektpartner Fraunhofer CSP, vom Fraunhofer THM und von der CGS selbst durchgeführt. Zu erwähnen ist hier auch die freundliche Unterstützung von Dr. Miller von der Siltronic AG, der an zwei Kristallscheiben spezielle Charakterisierungen durchgeführt hat. Spannungsmessungen an Kristallscheiben wurden von Dr. Herms von der PVA Metrology & Plasma Solutions GmbH zur Verfügung gestellt.

Dr. Risch vom Steinbeis-Forschungszentrum hat in einem Unterauftrag Beratung zum Förderverhalten der mobilen Nachchargiervorrichtung geleistet.

In einem größeren Unterauftrag, der vom Projektträger bewilligt war, wurde von der SINTEF Materials and Chemistry, Oslo / Norwegen, eine detaillierte Sicherheitsbetrachtung zu einem eventuellen Wasseraustritt aus der aktiven Kristallkühlung während des Ziehprozesses angestellt. Eine komplette Sicherheitsbetrachtung zu diesem Thema wird im Kap.2.1.6.4 gegeben.

## 2 Eingehende Darstellung

Die wissenschaftlich-technischen Ergebnisse werden nicht in die einzelnen Arbeitspunkte zergliedert, sondern in zwei größeren Bereichen aufbereitet, und zwar „Steigerung der Kristallisationsrate“ und „Multipulling“. Eine wirtschaftliche Bewertung erfolgt im Anschluss bei der Darstellung der wirtschaftlichen Analyse in Kap.5.

### 2.1 Steigerung der Kristallisationsrate

#### 2.1.1 Wärmetransport durch den wachsenden Kristall:

Die maximale Ziehgeschwindigkeit beim Cz-Verfahren kann aus der Wärmeflussbilanz an der Phasengrenze hergeleitet werden [7].

$$\lambda_s \cdot A \cdot \left( \frac{dT}{dx} \right)_s = \lambda_l \cdot A \cdot \left( \frac{dT}{dx} \right)_l + \rho \cdot A \cdot L \cdot \frac{dx}{dt}$$

Die maximale Ziehgeschwindigkeit ergibt sich nach Billig [8] unter der Annahme einer ebenen Phasengrenze zu:

$$\left( \frac{dx}{dt} \right)_{\max} = \frac{\lambda_m}{\rho \cdot L} \left( \frac{dT}{dx} \right)_{x=0} = \frac{1}{\rho \cdot L} \sqrt{\left( \frac{2\sigma\epsilon\lambda_m \cdot T_m^5}{3 \cdot r} \right)}$$

In obigen Gleichungen bedeuten:  $\lambda$ : Wärmeleitfähigkeit, A: Kristallquerschnitt,  $(dT/dx)$ : Temperaturgradient im Kristall an der Phasengrenze,  $\rho$ : Dichte, L: Kristallisationswärme, s, l, m: Festkörper, Schmelze, Schmelzpunkt,  $\sigma$ : Stefan Boltzmann Konstante,  $\epsilon$ : Emissivität

In dem eindimensionalen Modell von Billig werden die maximalen Ziehgeschwindigkeiten unter weiteren folgenden Annahmen berechnet: Wärmeabstrahlung vom Kristallmantel in eine kalte Umgebung, die Wärmeleitfähigkeit des Kristalls zeigt eine inverse Temperaturabhängigkeit und die Emissivität vom Kristall ist temperaturunabhängig. In dem beschriebenen Modell hängt die maximale Ziehgeschwindigkeit nur vom Temperaturgradienten im Kristall an der Phasengrenze ab. In der Realität ist die Abstrahlung in eine kalte Umgebung nicht gegeben. Der Kristall strahlt in eine sehr komplexe Geometrie des heißen Ofeneinbaus ab, der gesamte Ziehprozess ist instationär. Temperaturgradienten in der Schmelze werden nicht berücksichtigt. Aber gerade diese Temperaturgradienten - vor allem auf der freien Schmelzoberfläche - können die Ursache für instabiles Kristallwachstum

sein. Das Modell von Billig ermöglicht aber eine analytische Lösung, die zwar um einen Faktor 3 - 4 zu hoch liegt, aber dennoch die inverse Abhängigkeit der maximalen Ziehgeschwindigkeit vom Kristallradius zeigt, wie sie auch experimentell bestätigt ist.

In Abb.4 ist die nach dem Modell von Billig berechnete maximale Ziehgeschwindigkeit über dem Kristallradius aufgetragen. Folgende Materialparameter wurden für die Abschätzung angenommen:

$T_m$	[K]	1683	Schmelzpunkt
$\lambda_m$	[W/(m K)]	21.6	Wärmeleitfähigkeit
$\sigma$	[W/(m <sup>2</sup> K <sup>4</sup> )]	$5.67 \cdot 10^{-8}$	Stefan Boltzmann
$\epsilon$		0.46	Emissivität
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	2340	Dichte
L	[J/kg]	$1.654 \cdot 10^6$	spez. Schmelzwärme

Tab.2: verwendete Materialdaten für die durchgeführten Modellrechnungen

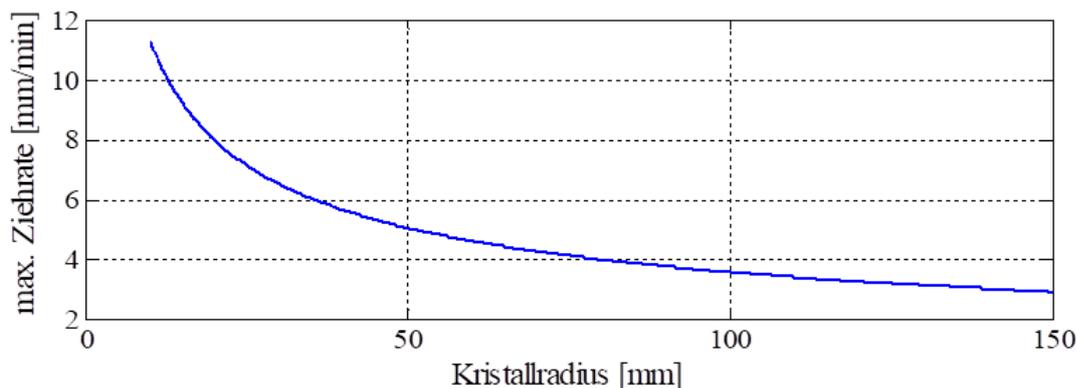


Abb.4: Nach Billig berechnete maximale Ziehgeschwindigkeit nach dem Cz-Verfahren für Silizium

S.N. Rea [9] hat ebenfalls zu derselben Thematik Modellrechnungen angestellt und dabei die Geometrie der Heizeinrichtung über die Einführung von Sichtfaktoren berücksichtigt. Die berechneten maximalen Ziehgeschwindigkeiten zeigen dieselbe Abhängigkeit vom Kristalldurchmesser wie das Modell von Billig, aber mit deutlich geringeren Werten. In der Abb.5 sind die Modellrechnungen von Rea sowie von Ciszek und Wilcox, die ähnliche Modelle entwickelt haben, aufgezeigt.

Um die realen Verhältnisse modellmäßig für konkrete Parameterstudien für die Entwicklung von Kristallziehprozessen zu erfassen, ist der Einsatz numerischer Simulationsrechnungen unerlässlich.

Hierfür wurde das kommerziell erhältliche Programmpaket CGSsim-2D der Firma STR Group. Inc., St. Petersburg, in Lizenz eingesetzt. Dieses Programmpaket ist für eine zweidimensionale Modellierung des Kristallzüchtungsprozesses nach dem Czochralski-Verfahren geeignet. Die dreidimensionalen Konvektionserscheinungen in den großen Schmelzvolumina werden in einem speziellen Turbulenzmodell berücksichtigt. Im Rahmen dieses Projektes wurden die unterschiedlichen Geometrien und Auswirkungen von Materialparametern der Heizeinrichtung (im Folgenden auch als Hotzone bezeichnet) auf die Phasengrenzform des wachsenden Kristalls untersucht. Durch die Simulationsrechnungen konnten Aussagen zu thermischen Spannungen im wachsenden Kristall und zur Verteilung

intrinsischer Punktdefekte gemacht werden. Experimentelle Untersuchungen zur Phasengrenzform haben die numerischen Berechnungen bestätigt.

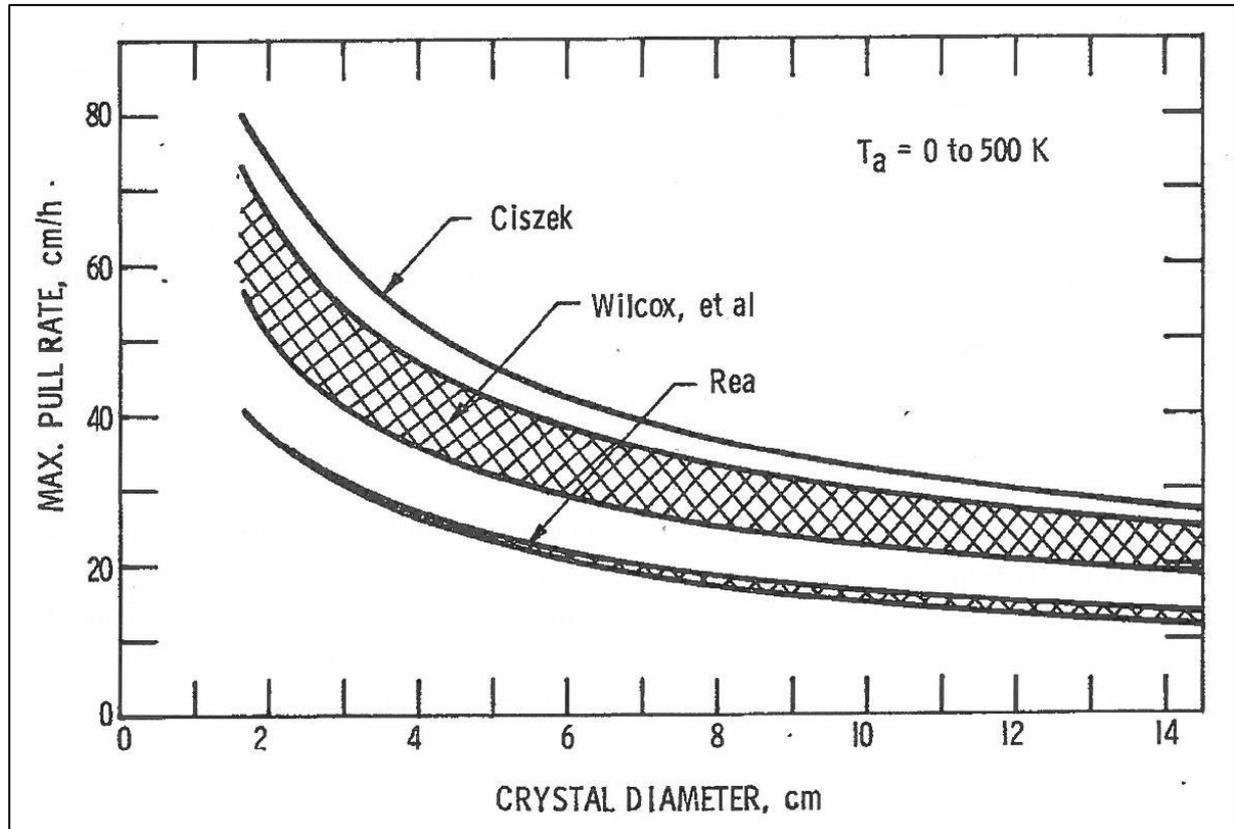


Abb.5: Maximale Silizium Zieharten berechnet von verschiedenen Autoren, reproduziert von S.N. Rea [10]

### 2.1.2 Betrachtungen zum stabilen Kristallwachstum bzw. Formverlust

Die maximale Ziehgeschwindigkeit, bei der noch ein stabiles Kristallwachstum möglich ist, wird Ziehbarkeit genannt [11]. Die Ziehbarkeit wird durch die Hydrodynamik der Schmelze und durch den radialen Temperaturgradienten in der Nähe der Kristallkante beeinflusst. Hier sollen möglichst hohe Gradienten herrschen, die für das stabile Wachstum, d. h. zylindrisches Wachstum mit konstantem Durchmesser, förderlich sind. Diese Forderung steht aber im Widerspruch zur Forderung nach höheren Ziehgeschwindigkeiten, da durch die vermehrt frei werdende Schmelzwärme ein flacherer Gradienten eingestellt werden muss, um ein quasistationäres Wachstum zu gewährleisten [11].

Im Wesentlichen müssen drei Voraussetzungen optimiert werden, um eine schnellere Ziehgeschwindigkeit zu erreichen. Der axiale Temperaturgradient an der Phasengrenze muss mit zunehmender Wachstumsgeschwindigkeit zunehmen, damit die latente Kristallisationswärme abgeführt werden kann. Um die Ziehbarkeit zu erhöhen, muss eine möglichst ebene Phasengrenze eingestellt werden. Die Temperaturgradienten an der

Kristallkante sollen steil sein. Diese komplexe Forderung war ein wesentlicher Untersuchungspunkt bei den numerischen Simulationsrechnungen.

Der axiale Temperaturgradient im Kristall soll hauptsächlich durch die Anwendung einer aktiven Kristallkühlung verstärkt werden. Die Form der Phasengrenze und der Temperaturgradient an der Kristallkante sollen durch die Geometrie des trichterförmigen Hitzeschildes (als Trichter bezeichnet) und die zum Einsatz kommenden Isolationsmaterialien optimiert werden. Darüber hinaus beeinflussen auch andere Faktoren wie der Bodenheizer, Glasfluss und Gasdruck und insbesondere die hydrodynamischen Gegebenheiten (Tiegel- und Kristallrotation) und deren komplexe Wechselwirkung mit den anderen Parametern die notwendigen Voraussetzungen an der Phasengrenze.



Abb.6: Kristall mit Formverlust in der Mitte des Stabes

### 2.1.3 Thermische Spannungen im Kristall

Mit der Abkühlung eines Kristalls ist zwingend das Vorhandensein von Temperaturgradienten erforderlich, die bei nicht linearem Verlauf zu inneren mechanischen Spannungen führen [12]. Bei Vorhandensein von Versetzungsquellen (Grenzflächen, Versetzungen, Ausscheidungen) können diese Spannungen die Neubildung von Versetzungen (Multiplikation) und deren Bewegung zur Folge haben. Ein Maß hierfür ist der von Jordan [13] eingeführte „Critical Resolved Shear Stress“ (CRSS). Dem materialspezifischen CRSS entspricht in der Regel die aus dem Spannungsdehnungsdiagramm ermittelte untere Streckgrenze [14]. Wird dieser Spannungsgrenzwert überschritten kommt es zur Versetzungsmultiplikation. Diese Modellvorstellung der Relaxation von thermischen Spannungen beim Überschreiten des CRSS-Wertes durch Versetzungsbildung hat sich etabliert. Ein Vergleich von berechneten thermischen Spannungen (z.B. von-Mises-Spannung) mit den CRSS-Werten ermöglicht die Beurteilung von Kristallzuchtungsbedingungen unter dem Aspekt der Versetzungsentstehung. Eine solche Bewertung ist in der Abb.7 von W. von Ammon et al. dargestellt. Für einen 8-Zoll-Kristall sollten demnach 80 MPa die obere Grenze bei der Beurteilung von Zuchtungsbedingungen sein [15]. Simulationsrechnungen hierzu und experimentelle Ergebnisse werden in Kap.2.1.6.5 und Kap.2.3.5 vorgestellt.

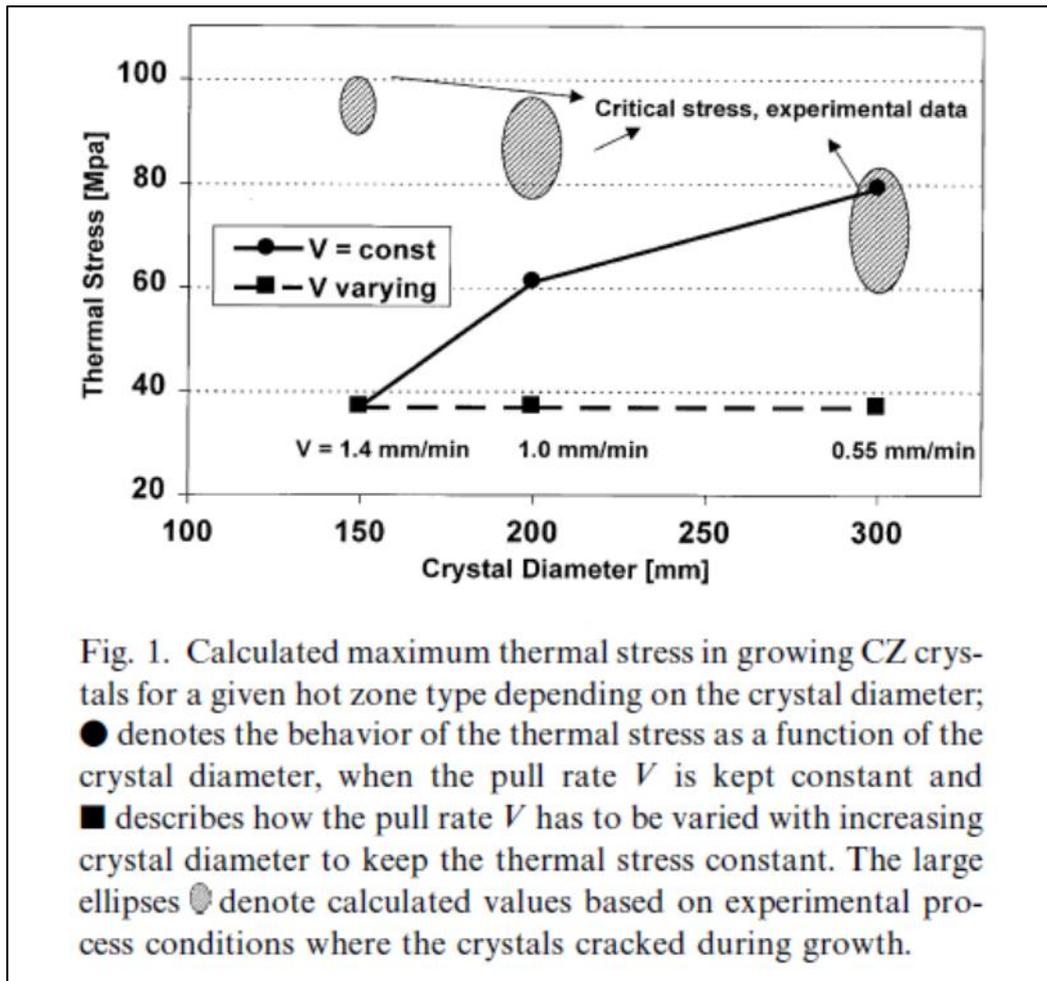


Abb.7: wurde von W. von Ammon [15] übernommen.

#### 2.1.4 Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die Punktdefektverteilung im Kristall

Die Wachstumsparameter im Kristall, und hier im speziellen die Ziehgeschwindigkeit, beeinflussen den Einbau von Leerstellen (vacancies) und Eigen-Zwischengitteratomen (self-interstitials) und damit verbundene Defekte im Kristall. Ein Czochralski-Kristall, der mit einer hohen Ziehgeschwindigkeit hergestellt wurde, enthält Defekte, die als voids („ausgedehnte Leerstellen“) bezeichnet werden und als eine Anhäufung von Leerstellen zu verstehen sind. Bei geringen Ziehgeschwindigkeiten dagegen dominieren Eigen-Zwischengitteratome (self-interstitials), die sich zu Versetzungsschleifen (dislocation loops) zusammenlagern können. Bei einer dazwischen liegenden Ziehgeschwindigkeit bildet sich im Kristall eine ringförmige Defektstruktur aus, die als OISF-Ring (oxygen induced stacking faults) bezeichnet wird. Im Inneren des Rings dominieren die „void“-Defekte, außerhalb des Rings die Versetzungsschleifen. Die theoretischen Modelle über den Einbau von Leerstellen und Eigen-Zwischengitteratomen in den Kristall und die daraus resultierenden Defektstrukturen werden in der Literatur [16], [17] ausführlich diskutiert.

Eine wesentliche Schlussfolgerung darin ist, dass die Wachstumsgeschwindigkeit vom Cz-Kristall ( $v$ ) und der vertikale Temperaturgradient im Kristall nahe der Erstarrungsfront ( $G$ ) bzw. das Verhältnis von beiden Größen  $v/G$  die Ausbildung der Defektstruktur im wachsenden Kristall bestimmen. Es gibt einen kritischen Wert  $v/G_{\text{crit}}$ , für welchen gilt:

$v/G < (v/G)_{\text{crit}}$  Bereich, in dem bevorzugt Eigen-Zwischengitteratome eingebaut werden.

$(v/G)_{\text{crit}} \sim 0.0012 - 0.0013 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$  defektarmer Bereich

$v/G > (v/G)_{\text{crit}}$  Bereich, in dem bevorzugt Leerstellen eingebaut werden.

Für die unterschiedlichen Züchtungsbedingungen wurden die  $v/G$ -Profile über den Kristallradius bei einer Kristalllänge von 500 mm berechnet. Die Simulationsergebnisse werden im Kap. 2.1.6.5 diskutiert. Man erkennt die radiale Abhängigkeit aufgrund der durchgebogenen Phasengrenze, die wiederum von der eingestellten Ziehgeschwindigkeit abhängt.

### 2.1.5 Dotierungsinhomogenitäten

In diesem Abschnitt soll zum einen über die Notwendigkeit einer Dotierstoffnachführung sowie auch über deren Anforderung berichtet werden. Im ersten Schritt wird die Segregationsproblematik, wie sie bei den unterschiedlichen Züchtungsvarianten beim Cz-Verfahren auftritt, diskutiert. Die einzelnen Cz-Varianten werden unter dem Gesichtspunkt der unterschiedlichen Dotierstoffe und ihrer Durchführbarkeit bewertet.

#### **Segregationsproblematik bei der gerichteten Erstarrung (inhomogene axiale Dotierstoffverteilung, inhomogene axiale Verteilung der Restverunreinigungen)**

Hier ist anzumerken, dass alle relevanten Dotierstoffe in Silizium einen Verteilungskoeffizienten  $k < 1$  haben. Das bedeutet, dass die Dotierstoffkonzentration, die im Kristall eingebaut wird ( $C_S$ ), geringer ist als die, die in der Schmelze vorliegt ( $C_L$ ) bzw. sich durch die Dynamik der Kristallzüchtung in der Schmelze anreichert:  $C_S = kC_L$ .

Im Folgenden wird die Segregationsproblematik für die verschiedenen Varianten des Cz-Verfahrens ausführlich erläutert. Die Verfahren sind:

- I) Standard Cz-Batch-Prozess, d.h.: Züchtung eines Kristalls aus einem Tiegel ohne Nachführung
- II) Semikontinuierlicher Prozess, d.h.: Züchtung mehrerer Kristalle sequentiell aus einem Tiegel

- III) Kontinuierlicher Cz-Prozess mit Nachführung von dotiertem und undotiertem Material bei konstant bleibendem Schmelzvolumen
- IV) Kontinuierlicher Cz-Prozess mit Nachführung von undotiertem Material bei abnehmendem Schmelzvolumen

Für die Betrachtungen liegt das allgemeine Modell für die axiale Dotierstoff- und Verunreinigungskonzentrationen beim Cz-Verfahren als Differenzialgleichung von John P. DeLuca et al. [18] zugrunde.

$$\frac{dC_l}{dt} = -\frac{kC_l}{m_l} \frac{dm_x}{dt} + \frac{1}{m_l} \frac{dn_f}{dt} - \frac{gA_S}{m_l} C_l - \frac{C_l}{m_l} \frac{dm_f}{dt} + \frac{C_l}{m_l} \frac{dm_x}{dt} \quad \text{mit}$$

$C_l$ : Dotierstoffkonzentration in der Schmelze,  $m_l$ : Masse der Schmelze,  $m_x$ : Masse des Kristalls,  $n_f$ : Anzahl der Dotierstoffatome im Fördermaterial,  $m_f$ : Masse Fördermaterial,  $k$ : Verteilungskoeffizient,  $g$ : Koeffizient der Abdampfrate,  $A_S$ : freie Schmelzoberfläche

Hierin bedeuten:

$$-\frac{kC_l}{m_l} \frac{dm_x}{dt}$$

Verringerung der Dotierstoffkonzentration in der Schmelze infolge des Kristallwachstums

$$\frac{1}{m_l} \frac{dn_f}{dt}$$

Zunahme von Dotieratomen infolge der Nachführung von dotiertem Material

$$-\frac{gA_S}{m_l} C_l$$

Verringerung der Dotierstoffkonzentration in der Schmelze infolge von Abdampfen (tritt in den betrachteten Fällen praktisch nicht auf)

$$-\frac{C_l}{m_l} \frac{dm_f}{dt}$$

Nachführen von undotierter Schmelze, wirkt Konzentration erniedrigend

$$\frac{C_l}{m_l} \frac{dm_x}{dt}$$

Abnahme der Schmelze infolge des Kristallwachstums, wirkt Konzentration erhöhend

I) Standard Cz-Batch Prozesses ohne Nachführung

$$C_l = C_0 \left(1 - \frac{m_x}{m_0}\right)^{k-1} \quad \text{oder} \quad C_S = C_0 k (1 - g)^{k-1}$$

(axiale Segregation nach Scheil [19])

In der Abb.8 ist die auf die Ausgangskonzentration  $C_0$  in der Schmelze normierte axiale Dotierstoffverteilung im Kristall  $C_S/C_0$  über dem erstarrten Volumenanteil  $g$  aufgetragen.  $C_l$  ist der Konzentrationsverlauf in der Schmelze infolge der Segregation,  $C_S$  ist der Konzentrationsverlauf im Kristall bis zum Konzentrationsprung bei  $g=0,9$ . Bei dem erstarrten Volumenanteil von 0,9 wird der Kristall von der Schmelze getrennt, die ab diesem Zeitpunkt eine Schmelzkonzentration von  $C_S-C_l$  einnimmt (Marker in Abb.8). Die gepunkteten Verläufe zeigen die theoretischen Konzentrationsverläufe bis zum komplett erstarrten Volumenanteil ( $g=1$ ). Das Beispiel zeigt den Dotierstoffeinbau von Phosphor in Silizium mit dem Verteilungskoeffizienten von  $k_1=0,35$  und von Bor in Silizium mit einem Verteilungskoeffizienten  $k_2=0,8$ . Die axial inhomogene Verteilung ist offensichtlich.

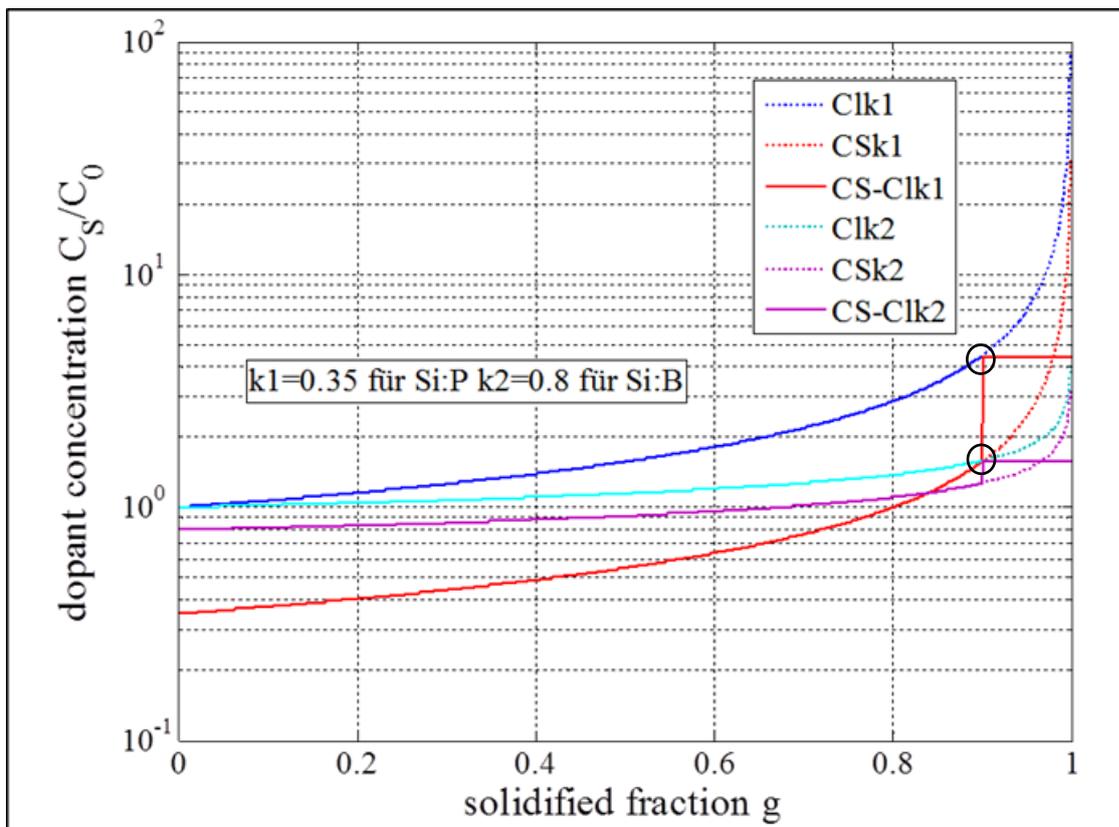


Abb.8: Normierte axiale Dotierstoffverteilung  $C_S/C_0$  über dem erstarrten Volumenanteil  $g$  für n dotiertes Silizium (Si:P) und p-dotiertes Silizium (Si:B)

Theoretisch ist es möglich, den mit zunehmender Kristallisation verstärkten Dotierstoffeinbau durch Zuführung von undotiertem Material zu kompensieren, also die Schmelze bezüglich des Dotierstoffes permanent zu verdünnen. Diese Möglichkeit wird im Fall IV diskutiert.

## II) Semikontinuierlicher Prozess, d.h.: Züchtung mehrerer Kristalle sequentiell aus einem Tiegel (Multipulling)

Beim semikontinuierlichen Cz-Prozess wird entsprechend des Standard-Batch-Prozesses ein erster Kristall aus dem Tiegel gezogen. Danach wird der noch heiße Tiegel mit ausreichend Restschmelze wieder mit dotiertem Material aufgefüllt und danach ein neuer Kristall aus demselben Tiegel gezogen. Diese Prozedur kann entsprechend der maximalen Standzeit des Tiegels beliebig oft wiederholt werden.

Zurzeit erscheinen drei Kristalle aus einer Beladung von jeweils 150 kg realistisch. Dies entspricht einer Tiegelbeanspruchungszeit von ca. 100 Stunden. Bei der Dotierung der Folgebeladungen muss dabei die Konzentration des Dotierstoffes in der verbleibenden Restschmelze berücksichtigt werden (siehe Marker in Abb.8). Es kommt natürlich nicht nur zur Anreicherung des Dotierstoffes in der Restschmelze, sondern auch zur Anreicherung von Verunreinigungen, die im Kristallmaterial schädlich sind. Hier sind vor allem die Übergangsmetalle zu nennen. Tab.3 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Verunreinigungen mit ihren Verteilungskoeffizienten. Die Verunreinigungen werden durch die Ausgangsmaterialien (Beladung, Tiegel) bzw. durch den Prozess selbst oder die Kristallziehanlage in den Prozess eingeschleppt. Nach Hopkins et al. [20] kann die Anreicherung von Verunreinigungskonzentration in der Schmelze zu Beginn des n-ten Kristalls  $C_l^i(n)$  mit  $C_0$  als Ausgangskonzentration im Feedstock (Nachführmaterial) berechnet werden:

$$C_l^i(n) = C_0 \left[ p^{n-1} + g \left( \frac{p^{n-1}-1}{p-1} \right) \right] \quad \text{mit} \quad p = (1-g)^k$$

Am Ende des n-ten Kristalls folgt für die Verunreinigungskonz. in der Schmelze  $C_l^f(n)$

$$C_l^f(n) = \frac{p}{1-g} C_l^i(n)$$

metal	$k_{\text{eff}}$
Co	$1.0 \times 10^{-5}$
Cr	$1.1 \times 10^{-5}$
Cu	$8.0 \times 10^{-4}$
Fe	$6.4 \times 10^{-6}$
Mn	$1.3 \times 10^{-5}$
Mo	$4.5 \times 10^{-8}$
Ni	$3.2 \times 10^{-5}$
Ti	$2.0 \times 10^{-6}$
V	$4 \times 10^{-6}$
Zn	$1 \times 10^{-5}$

Tab.3: Verteilungskoeffizienten  $k$  von Metallen nach Hopkins et al. [20].

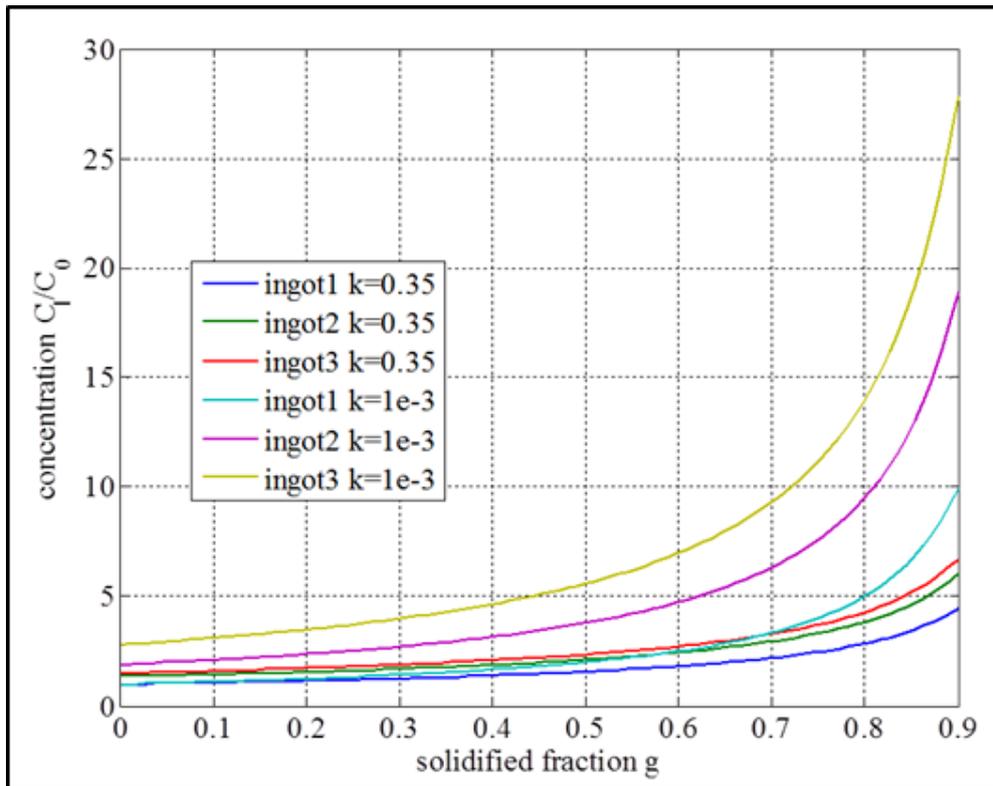


Abb.9: Normierte Verunreinigungskonzentrationen ( $k=0,001$ ) in der Schmelze für semikontinuierliches Ziehen von 3 Phosphor-dotierten Kristallen ( $k=0.35$ ).

Eine maximale Anreicherung von Verunreinigungen mit kleinen Verteilungskoeffizienten in der Schmelze und im Kristall kann mit dem Faktor 3 abgeschätzt werden (Abb.9).

Einer Verschiebung des Dotierstoffprofils kann durch eine entsprechende Korrektur der Dotierstoffkonzentration im nachgeführten Material berücksichtigt werden.

Beim semikontinuierlichen Cz-Prozess bzw. Multipulling werden Kristalle hergestellt, die eine axiale inhomogene Verteilung des Dotierstoffes und damit auch des spez. Widerstandes zeigen.

### III) Kontinuierliches Nachfördern beim Cz-Verfahren mit und ohne Dotierstoffzugabe bei konstant bleibendem Schmelzvolumen: CCz

Die Dotierstoffkonzentration im ersten Kristall und in den Folgekristallen lässt sich aus oben aufgeführter DGL ableiten:

$$C_s = C_f + (kC_0 - C_f)e^{-k\frac{m_x}{m_l}} \quad \text{mit} \quad \frac{dn_f}{dt} = C_f \frac{dm_x}{dt} \quad \text{und} \quad \frac{dm_f}{dt} = \frac{dm_x}{dt}$$

Die Gleichung beschreibt die axiale Dotierstoffverteilung in einem kontinuierlichen Prozess mit dotierter Materialnachführung ( $C_f$ ). Im Anwendungsfall entspricht die Dotierstoffkonzentration des Feedstock ( $C_f$ ) der des Ausgangsmaterials ( $C_0$ ). Nach einer gewissen Wachstumszeit, die abhängt vom Schmelzvolumen und vom Verteilungskoeffizienten, stellt sich ein stationäres Gleichgewicht ein, was den Hauptvorteil

dieser Cz-Variante ausmacht. Allerdings erstarrt die letzte Schmelzmenge ( $m_1$ ), die nicht mehr nachgefördert wird, nach der inhomogenen Scheil-Verteilung.

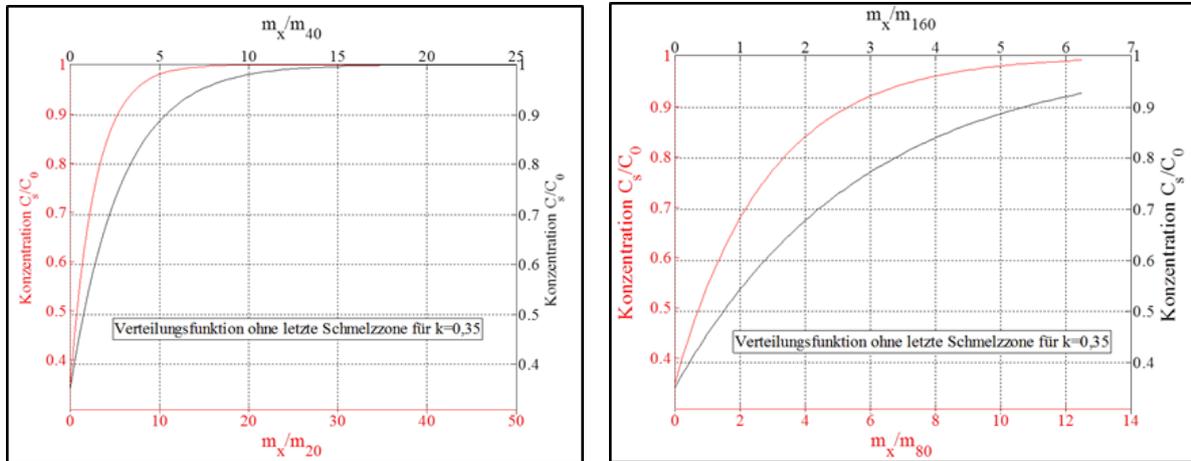


Abb.10: Auf die Ausgangskonzentration in der Schmelze und im Feedstock normierte axiale Dotierstoffverteilung ( $k=0,35$  für Si:P) über der Anzahl der Schmelzzonen bezogen auf die kristallisierte Gesamtmasse ohne letzte Schmelzzone.

Die Abb.10 zeigt die axiale Konzentrationsverteilung des Dotierstoffes für unterschiedliche Schmelzzonen von 20 kg, 40 kg, 80 kg und 160 kg bei einer kristallisierten Masse von 1000 kg. Man erkennt, dass für einen gegebenen Verteilungskoeffizienten die Anzahl der Schmelzzonen, bei der das stationäre Gleichgewicht erreicht wird, konstant ist. Das bedeutet aber auch, dass bei großen Schmelzzonen der stationäre Bereich nicht erreicht wird. Das gilt auch insbesondere für kleine Verteilungskoeffizienten, was in Abb.11 gezeigt ist. In der Grafik sind die axialen Verteilungen für Dotierstoffe mit unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten für eine Schmelzzone von 50 kg dargestellt. Für kleine Verteilungskoeffizienten wird eine homogene Verteilung mit dem kontinuierlichen Cz Verfahren praktisch nicht erreicht, da auch die Schmelzzone eine bestimmte Masse in der Praxis nicht unterschreiten kann. Der Verteilungskoeffizient  $k=0,008$  ist durchaus relevant, da er das Einbauverhalten von Gallium (Ga) in Silizium beschreibt. Gallium dotiertes Silizium ist für die Photovoltaik attraktiv, da durch Gallium Bor substituiert werden könnte. Dadurch könnten die negativen Auswirkungen der Bor-Sauerstoffkomplexe auf die Effizienz der Solarzellen und die LID (Light Induced Degradation) vermieden werden [21].

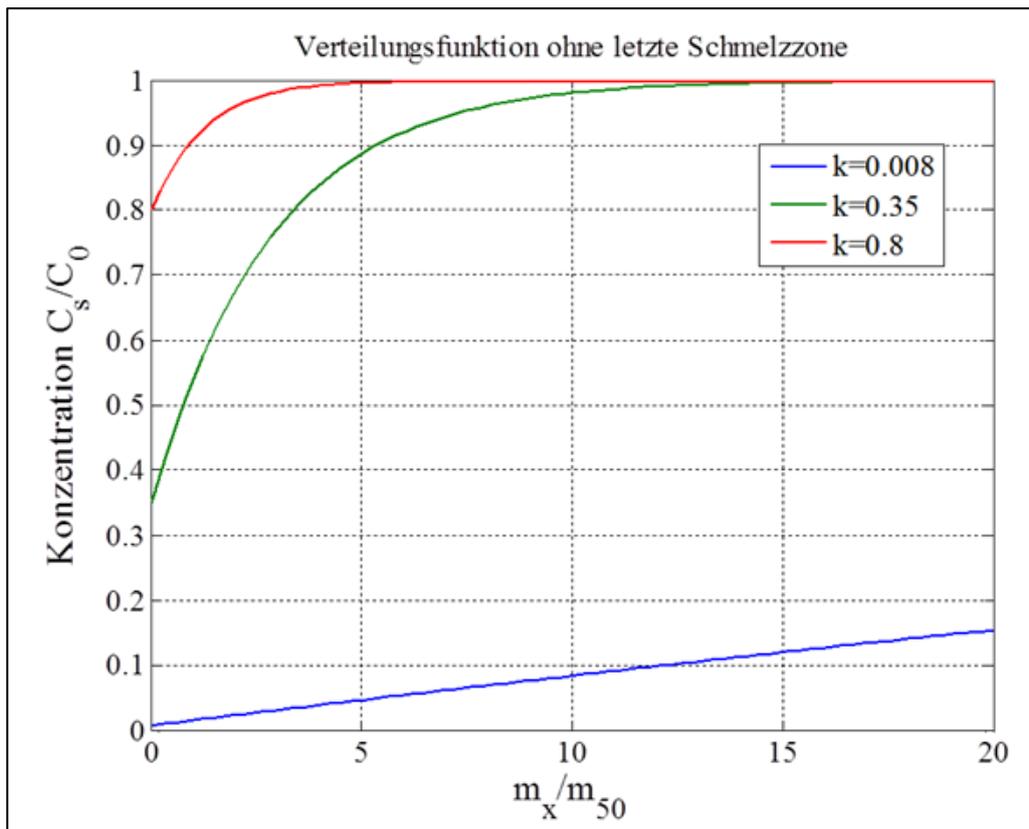


Abb.11: Einfluss des Verteilungskoeffizienten  $k$  auf die normierte axiale Dotierstoffverteilung  $C_s/C_0$  beim kontinuierlichen Cz-Verfahren.

In der Abb.12 sind die axialen Dotierstoffverteilungen für den Verteilungskoeffizienten  $k=0,35$  (Si:P) für eine kristallisierte Masse von 1000 kg dargestellt. Die ersten 10 Schmelzonen mit einer Masse von 200 kg zeigen die Transiente bis zum stationären homogenen Einbau bis zur Zone 49. Die 50. und letzte Schmelzzone zeigt dann das normale Segregationsverhalten nach Scheil. Es wird deutlich, dass auch beim kontinuierlichen Cz-Verfahren in der Praxis mit einem nicht vernachlässigbaren Anteil von inhomogenem Material zumindest in der zuletzt erstarrenden Schmelzzone zu rechnen ist.

Der inhomogenen Verteilung am Kristallanfang aufgrund der Transiente bis zum stationären Gleichgewicht kann durch eine erhöhte Konzentration der Ausgangsschmelze ( $C_f/k$ ) entgegen gewirkt werden. Dadurch kann eine homogene Verteilung von der ersten bis zur letzten Schmelzzone eingestellt werden (Abb.12). In Abb.12 bedeuten  $C_0$  die Konzentration des Dotierstoffes in der Ausgangsschmelze und  $C_f$  die Dotierstoffkonzentration im Feedstock.

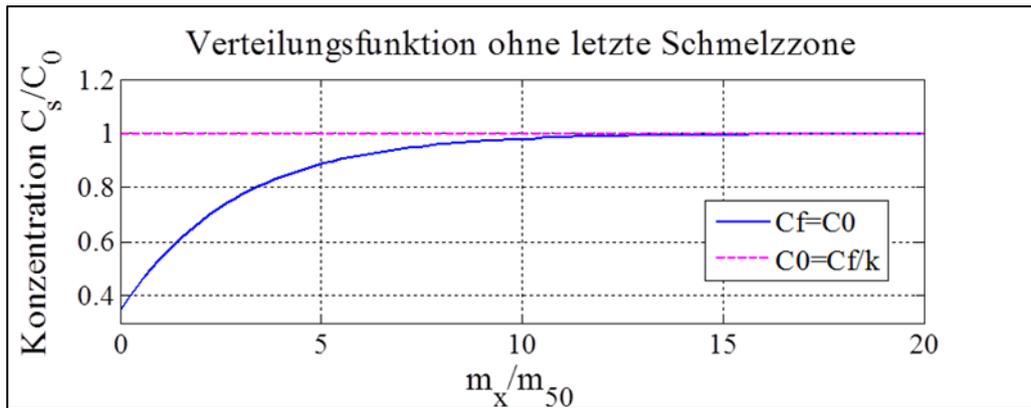


Abb.12: Homogene Konzentrationsverteilung des Dotierstoffes zu Beginn des CCz-Verfahrens mit konstanter Schmelzzone in Folge Konzentrationsanpassung in der Ausgangsschmelze

Das kontinuierliche Nachfördern beim Cz-Verfahren ohne Dotierstoffzugabe bei konstant bleibendem Schmelzvolumen ist besonders bei Dotierstoffen mit kleinen Verteilungskoeffizienten interessant. Der Sachverhalt ist in Abb.13 dargestellt. Die axialen Konzentrationsverteilungen von den technisch relevanten Dotierstoffen sind über der Anzahl der erstarrten Schmelzonen mit Ausnahme der letzten Schmelzzone aufgetragen. Die Ausgangskonzentrationen im Tiegel wurden den unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten ( $C_0 = C_s/k$ ) angepasst. In Folge eines permanenten Verdünnungseffektes nimmt das Dotierstoffangebot in der Schmelze kontinuierlich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit entsprechend des Verteilungskoeffizienten ab.

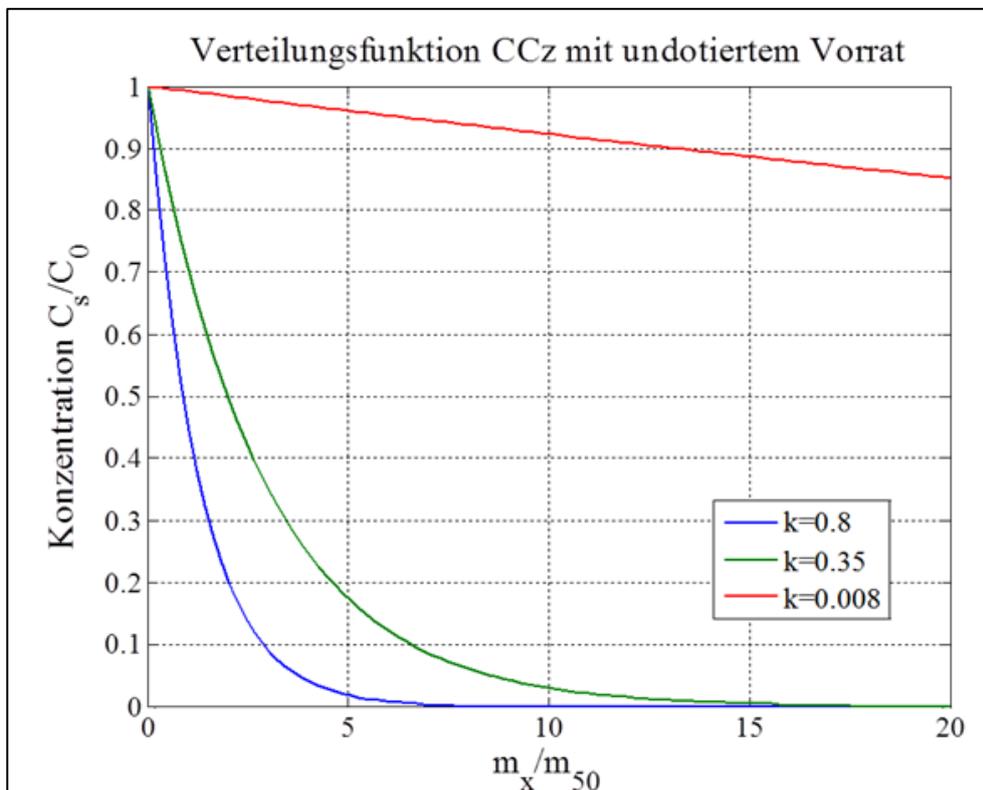


Abb.13: Einfluss des Verteilungskoeffizienten  $k$  auf die axiale Dotierstoffverteilung beim kontinuierlichen Cz-Verfahren mit undotiertem Vorrat und konstant bleibendem Schmelzvolumen.

Das Beispiel für Gallium dotiertes Silizium (Si:Ga,  $k=0,008$ ) wurde von A. Seidl et al. [22] experimentell bestätigt.

#### IV) Kontinuierliches Nachfördern beim Cz-Verfahren ohne Dotierstoffzugabe und abnehmendem Schmelzvolumen: CCz

Die axiale Verteilung der Dotierstoffkonzentrationen beim CCz-Verfahren mit konstantem Schmelzvolumen lässt vermuten, dass sich bei abnehmendem Schmelzvolumen unter Ausnutzung des Verdünnungseffektes der sich anreichernden Restschmelze eine homogene axiale Dotierstoffverteilung erzielen lässt. Die Voraussetzung hierfür ist:

Mit  $\frac{dm_x}{dt} = -\frac{dm_l}{dt}$  und  $dm_l = dm_f - dm_x$  und der Bedingung:  $dC_l = 0$  folgt:

$$\frac{dm_f}{dt} = (1 - k) \frac{dm_x}{dt}$$

Dieser Zusammenhang wurde auch von Morioka et al. [23] gezeigt. Das bedeutet anschaulich, dass bei Dotierstoffen mit einem großen Verteilungskoeffizienten (aber immer noch  $k < 1$ ) langsamer, d.h. weniger nachgefördert werden muss, da die Schmelze schneller an Dotierstoff verarmt als bei Dotierstoffen mit kleinem Verteilungskoeffizienten. Somit ist diese Variante für kleinere Verteilungskoeffizienten durchaus interessant, wie unten aufgeführtes Beispiel für Si:Ga zeigt.

Drei theoretische Beispiele für einen Tiegel mit einem Fassungsvermögen von 150 kg sind aufgeführt (Gesamtmasse = Einwaage  $\cdot 1/k$ ):

1.  $k=0,8$  für Si:B

Eine Tiegelfüllung würde ca. 190 kg homogen kristallisiertes Material ergeben.

2.  $k=0,35$  für Si:P

Eine Tiegelfüllung würde ca. 430 kg homogen kristallisiertes Material ergeben.

3.  $k=0,008$  für Si:Ga

Eine Tiegelfüllung würde ca. 18750 kg homogen kristallisiertes Material ergeben, bzw. eine Einwaage von 10 kg dotierter Schmelze würde für 1250 kg homogen dotiertes Material ausreichen.

Experimentelle Bestätigungen hierfür wurden bisher nicht gefunden bzw. durchgeführt.

## Bewertung der Verfahren:

- I) *Standard Cz Batch Prozess, d.h.: Züchtung eines Kristalls aus einem Tiegel ohne Nachführung*

Das einfachste Verfahren mit dem geringsten Potenzial einer Verunreinigung der Schmelze. Der Tiegel wird maximal befüllt, die Dotierstoffzugabe erfolgt vor der Züchtung unter optimalen Bedingungen. Nachteil der Variante sind die hohen Kristallisationskosten und ein inhomogener axialer Widerstand. Dieses Verfahren ist Standard.

- II) *Semikontinuierlicher Prozess, d.h.: Züchtung mehrerer Kristalle sequentiell aus einem Tiegel*

Relativ einfach zu realisieren: Während der Abkühlphase wird der Tiegel wieder für den nächsten Kristall befüllt, mit Dotierstoffzugabe. Vorteil: einfaches Verfahren, spart Kristallisationskosten. Nachteil sind die axiale Segregation und die Anreicherung von Verunreinigungen. Dieses Verfahren wird industriell eingesetzt.

- III) *Kontinuierlicher Cz-Prozess mit und ohne Dotierstoffzugabe bei konstant bleibendem Schmelzvolumen*

Am schwierigsten zu realisieren, da das Nachfördermaterial schon homogen dotiert sein muss. Das Material kann auch mit dotiertem Material gemischt werden, was aber den Nachteil einer weiteren Verschleppung von Verunreinigungen mit sich bringt. Wenn undotiertes Material gefördert werden soll, muss eine sehr aufwendige Dosiereinrichtung vorhanden sein. Vordotiertes Material muss dann in geringen Mengen dosiert zugegeben werden, was in Kap.3.4.2 beschrieben wird.

- IV) *Kontinuierlicher Cz Prozess mit Nachführung von undotiertem Material und abnehmendem Schmelzvolumen*

Schwierig zu realisierende kontinuierliche Nachführung, aber keine dosierte Dotierstoffnachführung. Ein axial homogener Widerstand kann theoretisch erreicht werden ohne die Einschleppung von Verunreinigungen.

## Bemerkungen zur Anreicherung von Restverunreinigungen beim Ziehen großer Kristallmassen aus einem Tiegel: konstitutionelle Unterkühlung

Fremdelemente, also Dotierstoffe und Verunreinigungen, wenn sie in hohen Konzentrationen auf der Liquidusseite der Phasengrenze vorliegen, können unter bestimmten Voraussetzungen zu irregulärem Wachstum infolge einer morphologisch instabilen Phasengrenze während des Kristallwachstums führen. Die Bedingungen werden unter dem Begriff der konstitutionellen Unterkühlung geführt und werden ausführlich von J. Friedrich et al. [24] beschrieben.

Wenn der Dotierstoffaufstau aufgrund des Verteilungskoeffizienten  $k < 1$  an der Phasengrenze die aktuelle Schmelztemperatur derart absenkt, dass der axiale Temperaturgradient an der Phasengrenze in der Schmelze nicht mehr groß genug ist, die mit Fremdelementen angereicherte Schicht vor der Phasengrenze oberhalb der

Liquidustemperatur von Silizium zu halten, kommt es zu der sogenannten konstitutionellen Unterkühlung, welche zum instabilen, zellularen Wachstum führt.

In der Literatur werden die Bedingungen, die zur konstitutionellen Unterkühlung führen, meistens mit dem axialen Temperaturgradienten im Kristall an der Phasengrenze  $G_s$  in Zusammenhang gebracht:

$$\frac{G_s}{v} > \frac{\lambda_l}{\lambda_s} \frac{(1-k)(-m)C_l}{kD} k_{eff} + \frac{L\rho}{\lambda_s}$$

Hierin bedeuten:  $G_s$  Temperaturgradient im Kristall an der Phasengrenze,  $v$  Wachstumsgeschwindigkeit,  $C_l$  Konzentration der Fremdelemente im Schmelzvolumen,  $D$  Diffusionskoeffizient des Fremdstoffes in der Schmelze,  $k \sim k_{eff}$  Verteilungskoeffizient für vollständig konvektive Durchmischung in der Schmelze,  $\lambda_{s,l}$  Wärmeleitfähigkeit (s im Kristall, l in der Schmelze),  $L$  Kristallisationswärme,  $\rho$  Dichte der Schmelze,  $m$  Steigung der Liquiduskurve

Abb.14 zeigt die kritischen Temperaturgradienten  $G_s$  im Kristall für das Zustandekommen einer konstitutionellen Unterkühlung für die Verteilungskoeffizienten 0.8 (Si:B), 0.35 (Si:P) und 0.008 (Si:Ga) und die unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten (1 mm/min, 1.5mm/min und 2mm/min) in Abhängigkeit von der Dotierstoffkonzentration in der Schmelze. Typische Dotierstoffeinwaagen in der Schmelze für die Photovoltaik sind für Si:B  $1 \cdot 10^{16}$  Atome/cm<sup>3</sup>, für Si:P  $1 \cdot 10^{15}$  Atome/cm<sup>3</sup>. Für Ga-dotiertes Silizium müssten  $1.3 \cdot 10^{18}$  Ga-Atome/cm<sup>3</sup> eingewogen werden, um einen entsprechenden spezifischen Widerstand zu erzielen. Die Absolutwerte der Temperaturgradienten sind nur Abschätzungen, da einige Parameter in den Gleichungen nur Schätzwerte darstellen. Hierzu gehören die Steigung der Liquiduskurve, die Diffusionskoeffizienten in der Schmelze und die Temperaturgradienten. Aus der Abb.14 können dennoch die Bereiche entnommen werden, in denen eventuell mit einem irregulären Kristallwachstum zu rechnen ist. Für den Fall der Kristallzüchtung von B- und P-dotierten Kristallen sollte man auch beim Ziehen mehrerer Kristalle aus einem Tiegel nicht in den kritischen Bereich kommen. Dagegen könnte man beim konventionellen Cz-Batch-Prozess und beim Multipulling bei einem Verteilungskoeffizienten von 0.008 durchaus im Bereich der konstitutionellen Unterkühlung liegen, besonders bei hohen Ziehgeschwindigkeiten. Diese Tatsache favorisiert also für den alternativen Dotierstoff Ga in Silizium die Kristallzüchtung mit der kontinuierlichen Nachführung von undotiertem Material bei abnehmendem Schmelzvolumen, damit die Schmelzbadkonzentration konstant bleibt und nicht durch die axiale Segregation zu stark ansteigt.

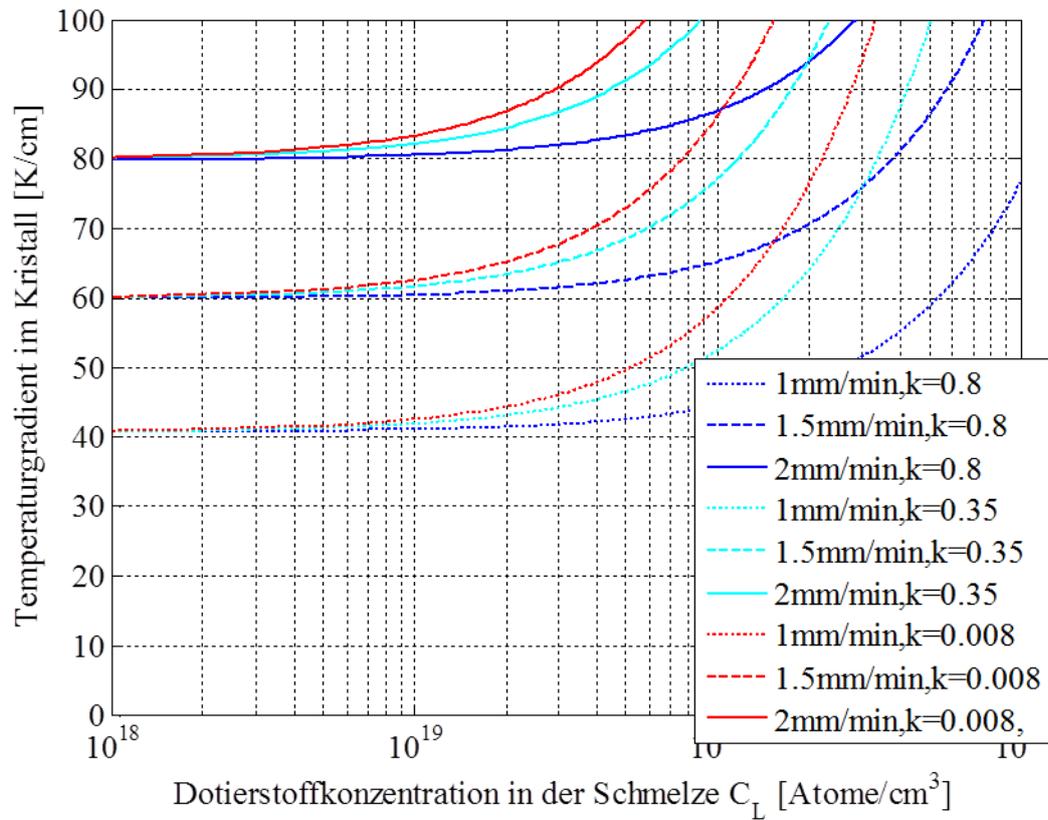


Abb.14: Kritischer Temperaturgradient  $G_S$  an der Phasengrenze im Kristall über der Fremdstoffkonzentration in der Schmelze ( $10^{18} - 10^{22}$  Atome/cm<sup>3</sup>)

## 2.1.6 Entwicklung einer optimierten Heizeinrichtung für hohe Ziehraten

### 2.1.6.1 Inbetriebnahme der Kristallziehanlage mit einer Standard Heizeinrichtung

Die für das Förderprojekt vorgesehene Kristallziehanlage ist für den Einbau einer 24 Zoll Heizeinrichtung (Hotzone) geeignet. Das Heizsystem besteht aus einem mäanderförmigen Hauptheizer, der um den Tiegel angeordnet ist und einem Bodenheizer, der insbesondere die Eignung der Anlage für einen Nachchargierprozess sicherstellt. Durch den Bodenheizer soll ein kontrolliertes Aufschmelzen des Fördergutes vom Tiegelboden her gewährleistet werden. Daneben kann durch den Bodenheizer auch das Temperaturprofil im Schmelzvolumen beeinflusst werden, was insbesondere im Rahmen der Untersuchungen zu höheren Ziehgeschwindigkeiten eine wichtige Rolle spielen kann. Die Abb.15 zeigt schematisch den Aufbau der Hotzone.

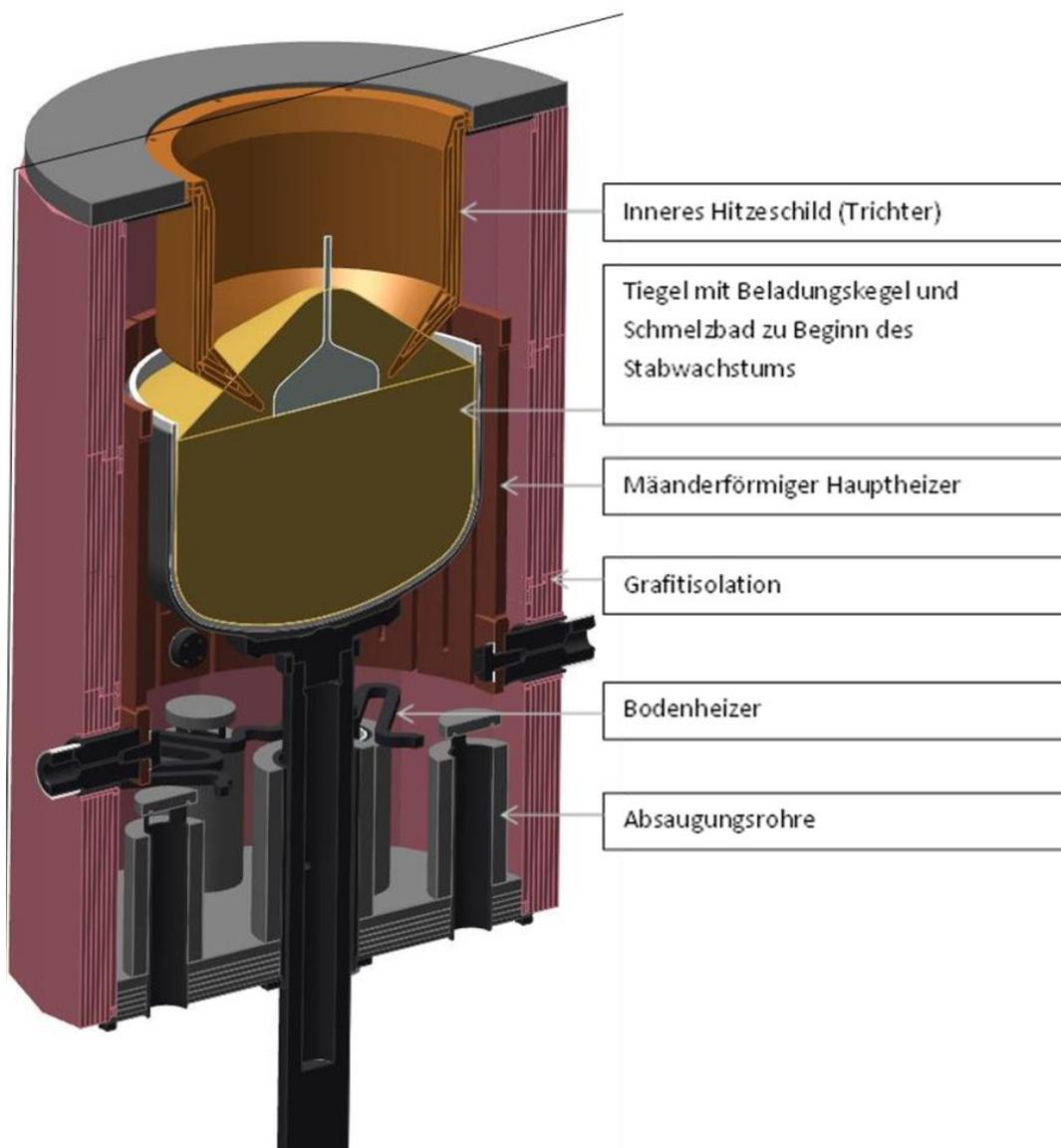


Abb.15: Schnittmodell der Standard-Heizeinrichtung der Kristallziehanlage SC 24

Es wurden Kristallzuchtungen durchgeführt, um die volle Funktionstüchtigkeit der Anlage zu testen, und ein geeignetes Standardrezept für die Referenzkristallzuchtungen ohne aktive Kühlung zu evaluieren. Die Definition der Züchtungsparameter (Rezept) wurde speziell auf n-typ Material (Phosphor dotiert) ausgerichtet. In speziellen Kristallzuchtungsexperimenten wurde die Ziehbarkeit, d.h. die maximal mögliche Ziehgeschwindigkeit bei konstantem Kristalldurchmesser, in der Standard Heizeinrichtung festgestellt. Die Abb.16 zeigt einen Kristall, wie er im Rahmen dieser Versuche hergestellt wurde.



Abb.16: Züchtungsexperiment zur Ermittlung der maximalen Ziehbarkeit. In der Grafik ist der vom Datenerfassungssystem aufgezeichnete aktuelle Durchmesser (rote Kurve) dargestellt. Der Durchmesserverlust und das Spiralwachstum sind deutlich zu erkennen.

Man erkennt das spiralförmige Wachstum aufgrund zu hoher Ziehgeschwindigkeit. In dem gezeigten Beispiel trat der Formverlust bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1.05 mm/min auf. Die maximale Ziehbarkeit, bei der noch ein stabiles Wachstum gewährleistet ist, liegt bei den Standard Prozessparametern in der Standard-Hotzone bei 1.0 mm/min. Dieser Wert ist grenzwertig. In der industriellen Produktion sollte eine Ziehgeschwindigkeit von 0.9 mm/min nicht überschritten werden. Dieses Ergebnis bestätigen auch die numerischen Untersuchungsergebnisse, wie sie im Folgenden diskutiert werden.

### 2.1.6.2 Numerische Simulationsrechnungen zur Optimierung der Hotzone

Für die numerischen Simulationsrechnungen wurde das kommerziell erhältliche Programmpaket CGSim (Crystal Growth Simulator) verwendet. Dieses Programmpaket von der STR Group, Ltd in St. Petersburg ist weltweit für Berechnungen dieser Art anerkannt. In einem ersten Schritt sollten die Möglichkeiten einer optimierten Hotzone und hier im Wesentlichen eines optimierten inneren Strahlungsschildes (Trichter) auf eine erhöhte Ziehbarkeit unter Standard Prozessbedingungen (siehe Tab.4) untersucht werden.

Standard Prozessparameter	
mittlere Ziehgeschwindigkeit in Stab	1.0 mm/min
Rotationsrate Kristall	10 U/min
Rotationsrate Tiegel	-10 U/min
Argonfluss / Argondruck	20 l/min / 30 mbar

Tab.4: Standard Ziehparameter für die Kristallziehanlage SC24

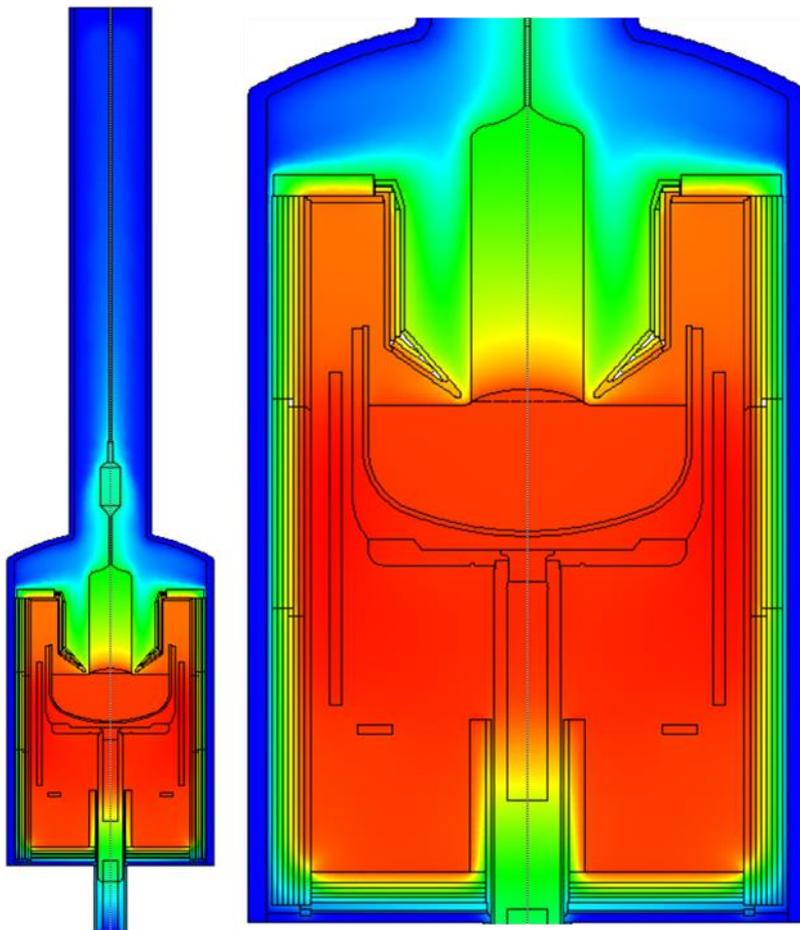


Abb.17: Standard Hotzone

Der wesentliche Parameter, der sich aus den folgenden Simulationsergebnissen ergibt und das Potential zu einer erhöhten Ziehbarkeit repräsentiert, ist die maximale Durchbiegung der Phasengrenze im Kristallzentrum. Dieser Wert soll möglichst klein sein. Die Abb.17 zeigt den Standardaufbau in der Kristallziehanlage SC24. Es wurden umfangreiche Simulationsrechnungen angestellt, um eine optimierte Heizeinrichtung im Hinblick auf eine Steigerung der Kristallisationsrate zu erhalten. Bei diesen Berechnungen wurden insbesondere die Geometrie des inneren Hitzeschildes, thermische Übergänge sowie unterschiedliche Materialkombinationen berücksichtigt. Die Abb.18 zeigt die optimierte Heizeinrichtung schematisch während der Kristallzuchtung mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten. Die Durchbiegung der Phasengrenze im Kristallzentrum (H) ist angegeben.

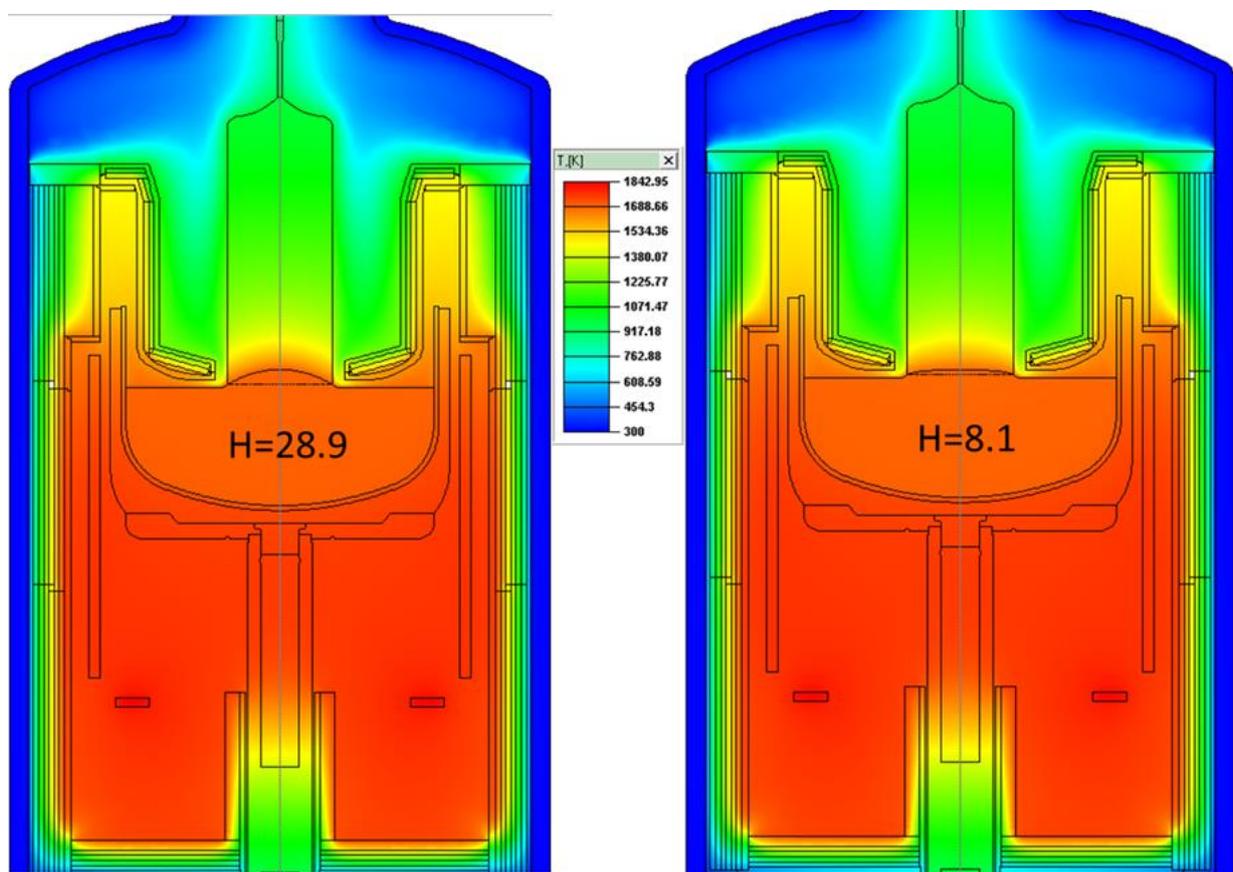


Abb.18: Kombination der besten Parameter, linke Abb. mit Ziehgeschwindigkeit 1.5mm/min, rechte Abb. mit Ziehgeschwindigkeit 1.0 mm/min.

In dieser Heizeinrichtung konnte eine mittlere Ziehgeschwindigkeit von 1.3 mm/min erreicht werden.

### 2.1.6.3 Entwicklung einer modifizierten aktiven Kristallkühlung

Um eine weitere Steigerung der mittleren Ziehgeschwindigkeit zu erreichen, wurde eine aktive Kristallkühlung (AKK) in die optimierte Hotzone integriert. Dabei konnte auf erste Erfahrungen eines Prototyps, wie er für eine kleinere Kristallziehanlage entwickelt worden war, zurückgegriffen werden. Die aktive Kristallkühlung besteht aus einer Wasser gekühlten Spule, die sich zwischen dem inneren Hitzeschild und dem wachsenden Kristall befindet. Die Abb.19 und Abb.20 zeigen eine schematische Darstellung der aktiven Kristallkühlung sowie das Kühlelement während des Prozesses.

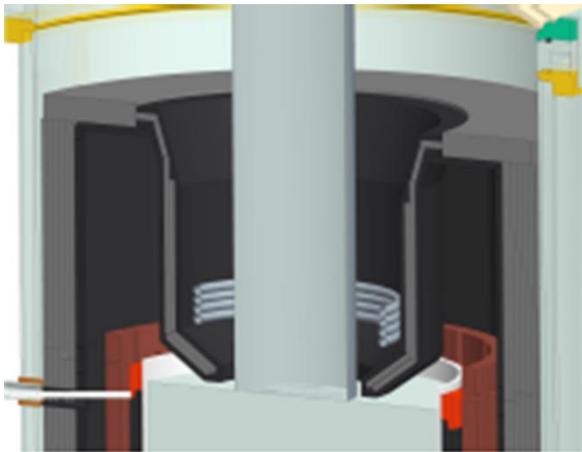


Abb.19: Anordnung der Kühlspirale in der Hotzone

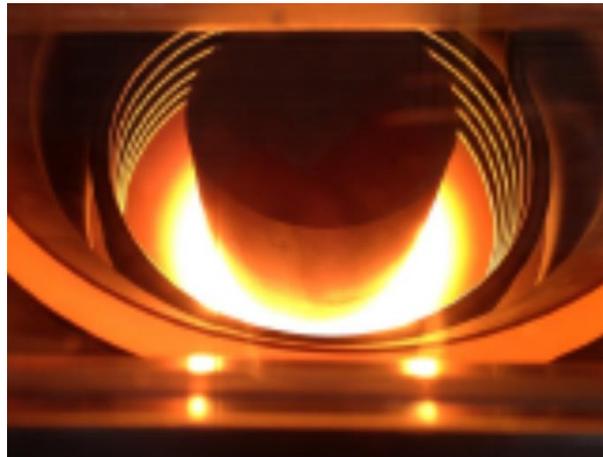


Abb.20: Kühlspirale im Prozess

Die Kühlspirale besteht aus warmfesten Edelstahl, die einer Plasmanitrierung mit anschließender Oxidation unterzogen wurde. Die Abb.21 bis Abb.23 zeigen die Kühlspirale vor, während und nach dem Nitrierungsprozess. Durch die Oberflächenbehandlung wird zum einen eine erhöhte Emissivität des Bauteils erzielt und zum anderen eine oberflächennahe Schutzschicht erzeugt.



Abb.21 Kühlspirale unbehandelt

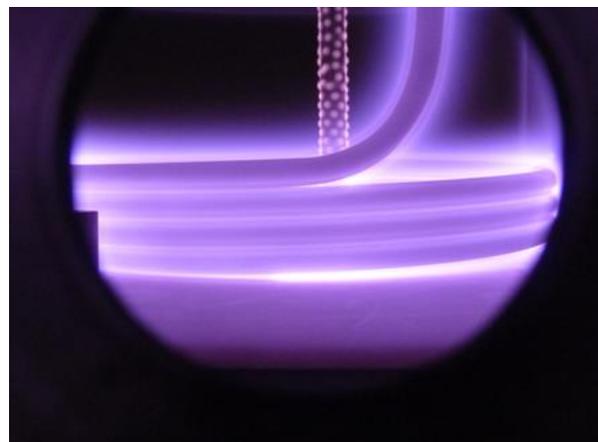


Abb.22: Plasma Nitrierung im N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Gasgemisch



Abb.23: Kühlspirale nach anschließender Oxidation

Die Abb.24 zeigt sowohl den berechneten Einfluss der Emissivität als auch den Einfluss der Position des Kühlelementes relativ zur Schmelzoberfläche auf die theoretisch maximal erreichbare mittlere Ziehgeschwindigkeit. Die Kühlspirale hat im Prozess eine Kühlleistung von ca. 13 kW. Die Oberflächentemperatur der Kühlspirale erreicht im Prozess maximal 140°C (gemessen).

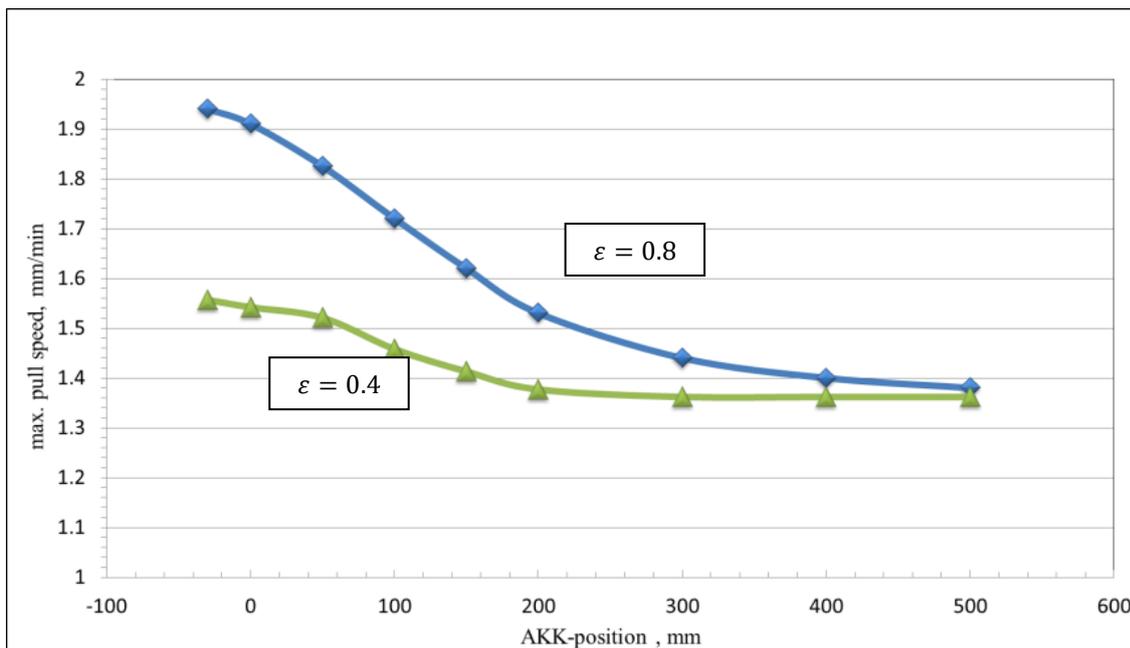


Abb.24: theoretisch max. erreichbare Ziehgeschwindigkeit für die Kühlspirale in der optimierten Heizeinrichtung als Funktion des Abstandes zur Schmelzoberfläche für die Emissivitäten von 0,4 und 0,8. Die Position 0 repräsentiert die Unterkante der Kühlspirale mit einem Abstand von 100 mm zur Schmelzoberfläche.

#### **2.1.6.4 Sicherheitsbetrachtungen der aktiven Kristallkühlung**

Mit Hilfe der sicherheitsgerichteten Teile der Steuerung sollen Fehler im Kühlwasserkreislauf der Kühlschlange erkannt und die Wasserzuführung zum Kühlwasserkreislauf sowie die Heizung ausgeschaltet werden. Dabei werden der Wasserdurchfluss durch den Kühlkreislauf, die Kühlwassertemperatur am Ausgang und der Druck im Inneren des Behälters als Erkennungs- und Auslösekriterium herangezogen.

Die wichtigsten Bauteile sind doppelt (redundant) ausgeführt, sodass bei Versagen eines Sensors oder Aktors der zweite übernehmen und die Maschine in einen sicheren Zustand bringen kann. Die größte Gefahr für Mensch und Maschine ist der unkontrollierte Wasseraustritt im Prozessraum, der nicht verhindert werden kann. Die maximal mögliche Menge an austretendem Kühlwasser aus dem Kühlelement der aktiven Kristallkühlung ist als gering (ca. 600 ml) zu bewerten.

Im Kühlwasservorlauf befinden sich zwei in Reihe geschaltete, pneumatisch betätigte Absperrventile, im Rücklauf zwei in Reihe geschaltete Rückschlagventile. Dadurch wird gewährleistet, dass im schlimmsten Schadensfall nur die Menge Wasser in den Prozessraum eindringen kann, die dem inneren Volumen der Kühlspirale entspricht. Dies sind etwa 600 ml. Beim Eintritt von Wasser in den Prozessraum kommt es zu einem spontanen Druckanstieg. Zwei unabhängige Überwachungseinrichtungen dienen zur Überdruckererkennung. Sobald eine der beiden Überwachungseinrichtungen anspricht, wird die Kühlwasserzufuhr der Kühlspirale gestoppt und die Heizeinrichtung abgeschaltet. Die Durchflussmengen und Temperatur des Kühlwassers der Kristallkühlung werden ebenso überwacht. Übersteigt die Temperatur einen festgelegten Grenzwert oder unterschreitet die vorgegebene Durchflussmenge einen Grenzwert wird die Heizeinrichtung abgeschaltet. Ein kurzfristiger Kühlwasserausfall oder Druckschwankungen werden durch ein separates System für ca. 30 Sekunden abgefangen.

Vor dem Start eines jeden Prozesses oder Abpumpvorganges werden die Sicherheitsvorrichtungen automatisch auf einwandfreie Funktion überprüft.

Die Kühlspirale ist aus einem Rohr gefertigt und weist somit keine Schweißnähte auf. Dennoch wurde für den Fall, dass die Kühlspirale, die sich in einem gewissen Abstand oberhalb der Schmelze befindet, ein Wasserleck aufweist, eine Risikoanalyse durchgeführt. Es können mehrere Reaktionen auftreten:

Eine physikalische Reaktion, bei der der Übergang von Wasser in Dampf eine Dampfexplosion verursacht und eine chemische Reaktion, bei der Wasser mit der Siliziumschmelze reagiert und Wasserstoff bildet, was in bestimmten Situationen zu einer Knallgasreaktion führen kann.

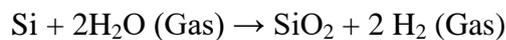
Physikalische Reaktion:

Wenn das Wasser in die Prozesskammer eintritt, wird es auf 100°C erhitzt und verdampft schlagartig. Die für die Verdampfung erforderliche Verdampfungsenthalpie wird durch die Schmelzoberfläche und die Oberfläche des inneren Hitzeschilds bereitgestellt. Die folgende Überlegung wurde für eine Wassermenge von 1 Liter durchgeführt. Dies entspricht 55,6 Mol H<sub>2</sub>O. Bei der eingesetzten Kristallziehanlage mit einem freien Volumen von ca. 1 m<sup>3</sup> würde

diese Menge einen Druck von ca. 8 bar in der Anlage verursachen, wenn die mittlere Gastemperatur der Siliziumschmelztemperatur entspricht. Da die Wassermenge aus der Kühlvorrichtung nicht sofort freigesetzt werden kann, und sich eine deutlich niedrigere Gastemperatur einstellt, wird für einen kurzen Moment ein erheblich niedrigerer Druck in der Maschine erzeugt.

Für die Möglichkeit des Wassereintritts mit entsprechender Dampfbildung und einer Erhöhung des Innendrucks (Dampfexplosion) sind an der Anlage mehrere Sicherheitseinrichtungen installiert, die bei unterschiedlichen Drücken nacheinander reagieren. Wenn der Druck in der Wachstumskammer einen Wert von 1,023 mbar überschreitet, gibt das Sicherheitsventil den Überdruck frei.

Chemische Reaktion:



Das Wasser trifft auf die Oberfläche der Siliziumschmelze. Das Wasser wird auf 100°C erhitzt und es entsteht Gas. Das Wasser reagiert mit der Schmelze an der Oberfläche und es bilden sich dort H<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub>. Das Siliziumoxid bildet eine zusammenhängende Schicht und eine geringe Menge Wasserstoff befindet sich im Gas über der Schmelze. Die Reaktion gemäß obiger Gleichung stoppt, während das Wassergas sein Volumen ausdehnt.

Zertifikate:

Der Aufbau wurde nach oben beschriebenen Sicherheitseinrichtungen nach den Richtlinien EN ISO 13849-1: 2008-12 vom TÜV Hessen GmbH geprüft und bestätigt.

Die Risikoanalyse wurde von der PVA Crystal Growing Systems GmbH zusammen mit SINTEF Materialer og kjemi, Norwegen, durchgeführt.

### 2.1.6.5 Simulationsrechnungen zur Steigerung der Kristallisationsrate mit und ohne aktiver Kristallkühlung

In der Tab.5 sind die im Projekt untersuchten Konfigurationen der Heizeinrichtung (Hotzone) mit den entsprechenden Bezeichnungen und mittleren Ziehraten aufgelistet.

Konfiguration der Hotzone	mittlere Ziehgeschwindigkeit	Bezeichnung
standard	0.9 mm/min	V1
standard + optimiertes inneres Hitzeschild	1.3 mm/min	V2
standard + optimiertes inneres Hitzeschild +AKK im Topfdesign	1.6 mm/min	V3
standard + optimiertes inneres Hitzeschild +AKK im Spulendesign	1.7 mm/min	V4
optimierte obere Isolation + optimiertes inneres Hitzeschild +AKK im Spulendesign + aktive Bodenheizung	1.8 mm/min	V5

Tab.5: Eingesetzte Hotzone-Konfigurationen mit den entsprechenden mittleren Ziehraten in der Stabphase (V1 und V2 ohne aktive Kristallkühlung, V3 - V5 mit aktiver Kristallkühlung)

### Simulationsrechnungen zur Stabilität des Kristallwachstums (Stabilitätsdiagramme)

Die numerischen Simulationsrechnungen für die einzelnen Hotzone-Konfigurationen sind in der Abb.26 in einem Stabilitätsdiagramm, das auch im Rahmen dieses Projektes veröffentlicht wurde, zusammengefasst. Das wichtigste Qualitätskriterium einer Heizeinrichtung im Hinblick auf Prozessstabilität und Materialqualität ist die Durchbiegung der Phasengrenze im wachsenden Kristall. Im Idealfall, der aber nicht realisierbar ist, sollte die Phasengrenze Schmelze/Kristall eben sein.

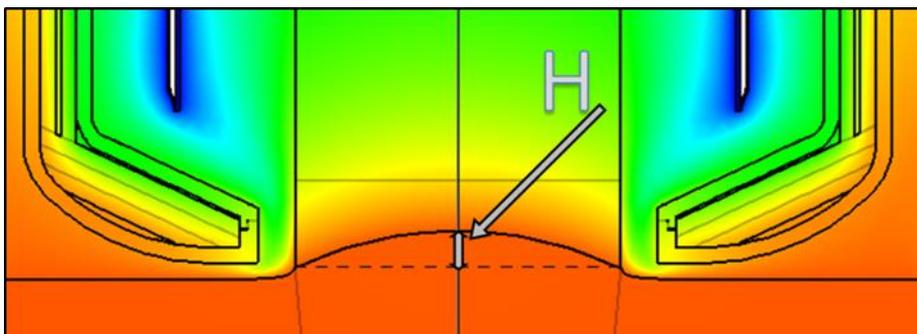


Abb.25: Durchbiegung der Phasengrenze Kristall/Schmelze in einem Ausschnitt der Zuchtungsanordnung.

Der Parameter der Durchbiegung der Phasengrenze im Kristallzentrum H (Abb.25) ist in der Abb.26 über der mittleren Ziehgeschwindigkeit in der Stabphase aufgetragen. In dieser Darstellung entsprechen die gefüllten Symbole Simulationsergebnissen bei einer Stablänge

von 500 mm. Die roten Kreise zeigen experimentelle Ergebnisse, wie sie durch LPS - Messungen<sup>1</sup> am Kristall ermittelt wurden.

In diesem Zustandsdiagramm werden drei Bereiche unterschieden: der grüne Bereich stellt den stabilen Wachstumsbereich dar, im gelb markierten Bereich sind die Züchtungsbedingungen metastabil. In diesem Bereich kann ein stabiles Kristallwachstum eventuell durch eine Optimierung anderer Ziehparameter (neben der Ziehgeschwindigkeit) eingestellt werden. Im roten Bereich sollte ein Kristallwachstum ohne Formverlust (Schraubenwachstum) nicht mehr möglich sein. Das Diagramm basiert auf keinem analytischen Modell, sondern ist als eine Art Phasendiagramm anzusehen, welches aus numerischen Berechnungen und experimentellen Beobachtungen ermittelt wurde.

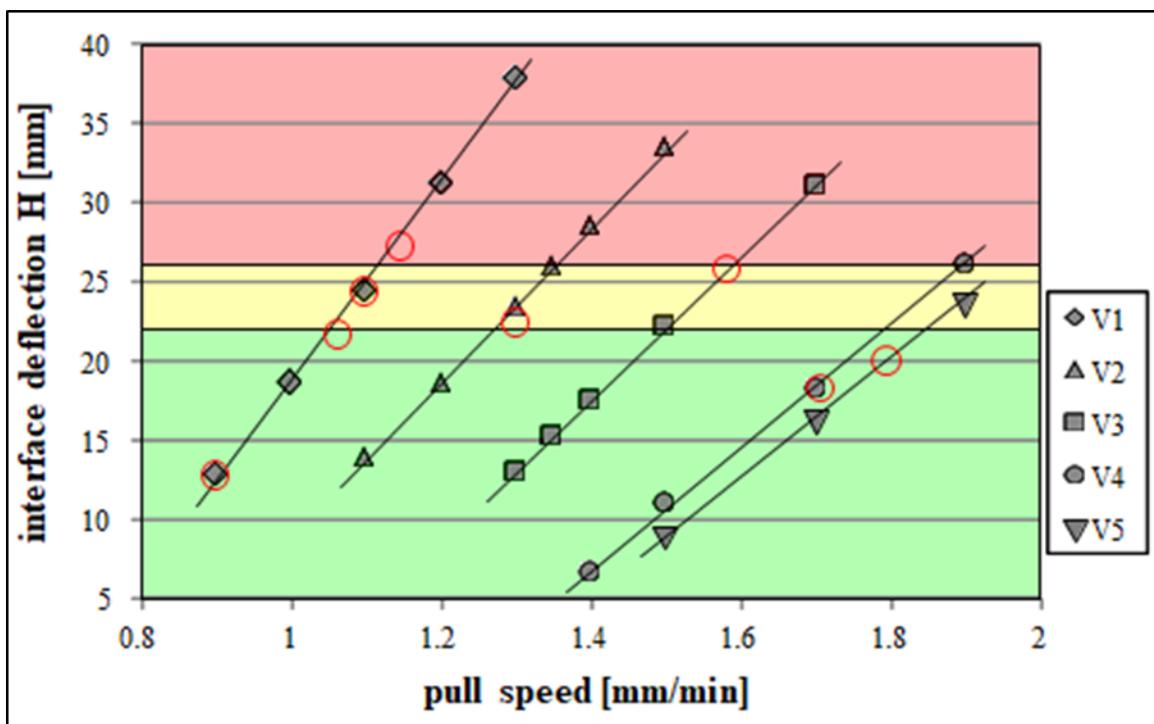


Abb.26: Stabilitätsdiagramm für die eingesetzten Züchtungsanordnungen

Die Hotzone-Konfiguration V5 hat sich nicht nur unter dem Gesichtspunkt der Ziehgeschwindigkeit bewiesen, sondern hat sich auch unter dem Aspekt der Wirtschaftlichkeit als beste Konfiguration herausgestellt. Aus diesem Grund wurden noch weitere Parametervariationen speziell für diese Konfiguration V5 durch Simulationsrechnungen untersucht. Beispielhaft sei hier der Einfluss des Abstandes des inneren Hitzeschildes zur Schmelzoberfläche (Ringspalt) für diverse Ziehgeschwindigkeiten ebenfalls in einem Zustandsdiagramm dargestellt. Die Abb.27 zeigt die Durchbiegung der Phasengrenze (Parameter H) für verschiedene Ziehgeschwindigkeiten als Funktion der Höhe des

<sup>1</sup> Die LPS-Technik (Lateral Photovoltage Scanning) ermöglicht es, mikroskopische Widerstandsvariationen, die aufgrund von Dotierstoffkonzentrationsunterschieden zustande kommen, zu detektieren. Diese Konzentrationsunterschiede repräsentieren die Form der Phasengrenze.

Ringspaltes. In den durchgeführten Züchtungsexperimenten hat sich eine Höhe des Ringspaltes in der Stabphase von ca. 15 mm im Zusammenhang mit den eingestellten Gasflussbedingungen von 30 l/min bei einem Prozessdruck von 20 mbar (Ar) als optimal erwiesen. Der Einfluss der Ringspalthöhe auf die Strömungsgeschwindigkeit des Prozessgases in der Konfiguration V5 ist in Abb.28 dargestellt. Gerade das Zusammenspiel von Ringspalthöhe und den Strömungsbedingungen hat sich experimentell als sehr wichtig erwiesen. Diese Wechselwirkung beeinflusst nicht nur die Temperaturverteilung auf der Schmelze, sie beeinflusst auch in entscheidendem Masse den Abtransport des Siliziummonoxids (SiO) von der Schmelzoberfläche und damit auch den Sauerstoffeinbau in den wachsenden Kristall. Daneben kann auch eine unsymmetrische Strömungsverteilung im Ringspalt den Kristall zum Pendeln anregen. Diese Pendelbewegung muss unbedingt vermieden werden.

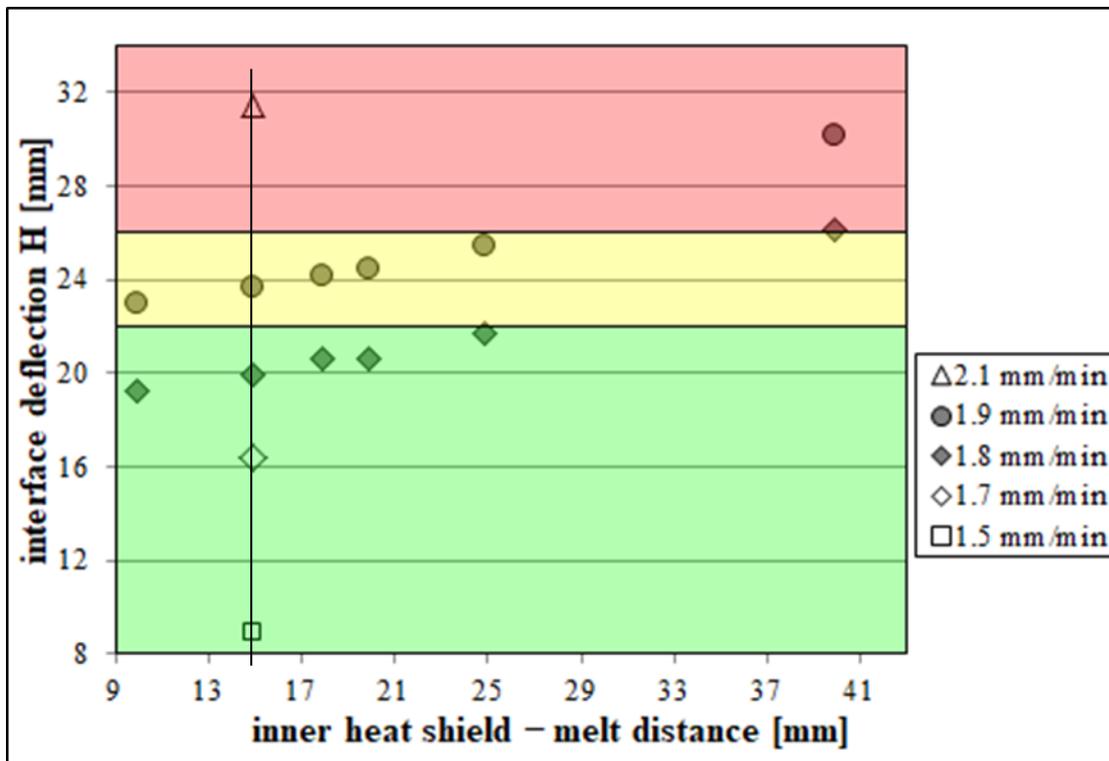


Abb.27: Zustandsdiagramm für verschiedene Höhen des Ringspaltes bei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten in der Stabphase. Die Linie repräsentiert die hier eingestellte Höhe.

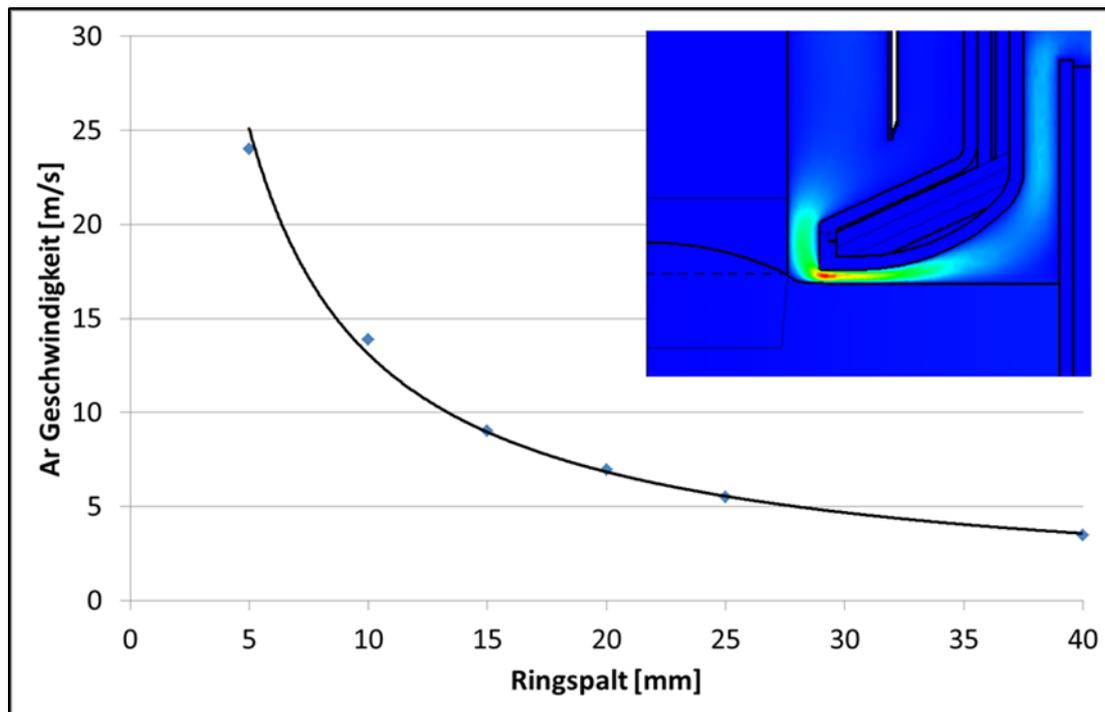


Abb.28: Einfluss der Höhe des Ringspaltes auf die maximale Strömungsgeschwindigkeit im Bereich der Schmelzoberfläche an der unteren Kante des inneren Hitzeschildes.

### Simulationsrechnungen zur radialen und axialen Temperaturverteilung

Ein weiterer und absolut wesentlicher Parameter für ein stabiles Kristallwachstum ist die radiale Temperaturverteilung auf der Schmelzoberfläche. Ein flacher radialer Temperaturgradient kann zu negativen Effekten führen: Er bewirkt eine Verringerung der Marangonikonvektion, was zu einer instabilen Strömungskonfiguration und damit zu höheren Temperaturfluktuationen im Bereich der Tripellinie führen kann. Weiterhin kann der Tripelpunkt aufgrund radialer Temperaturgradienten lateral um die Rotationsachse präzedieren und somit ein stabiles zylindrisches Kristallwachstum stören. Ein Beispiel hierfür zeigt die Abb.16. Die radiale Temperaturverteilung auf der Schmelzoberfläche wird unter anderem durch die Ziehgeschwindigkeit im Zusammenhang mit der aktiven Kristallkühlung beeinflusst. Dabei zeigt auch die Höhe des eingestellten Ringspaltes einen wesentlichen Effekt. Die Einflüsse sind in den Abb.29 und Abb.30 dargestellt.

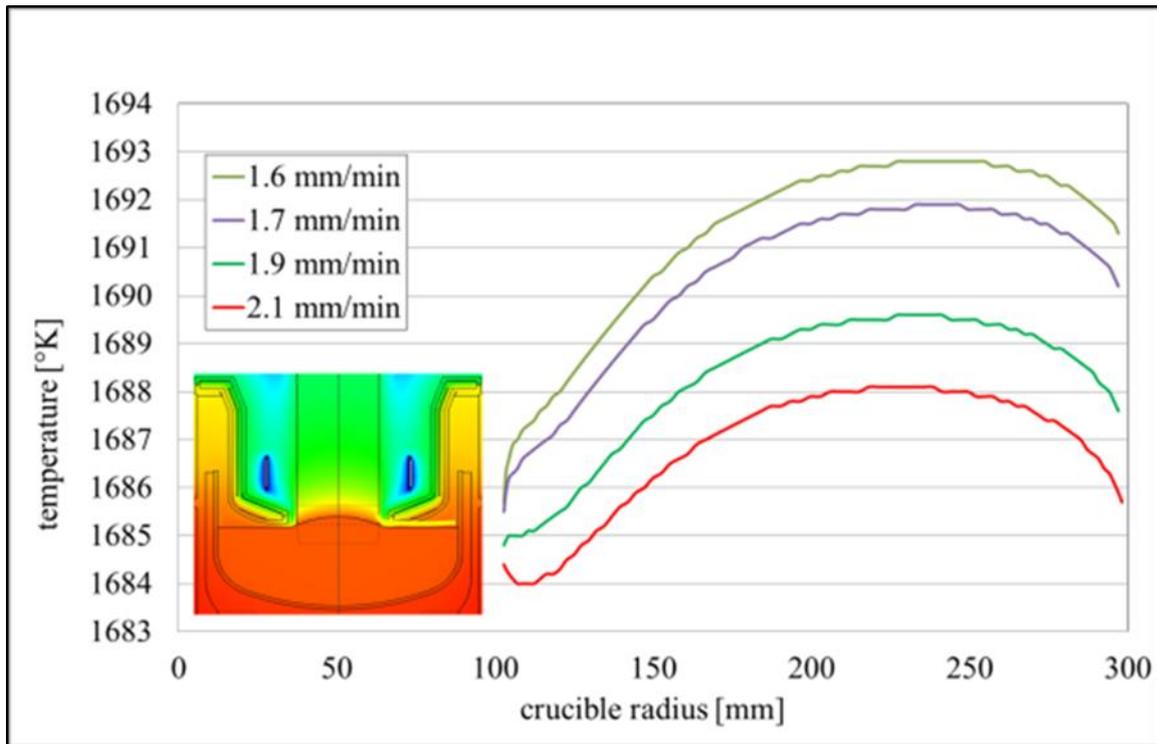


Abb.29: Radiale Temperaturverteilung auf der Schmelzoberfläche (gelbe Markierung) für verschiedene Ziehgeschwindigkeiten in der Hotzone-Konfiguration V5 bei einer Ringspalthöhe von 15 mm.

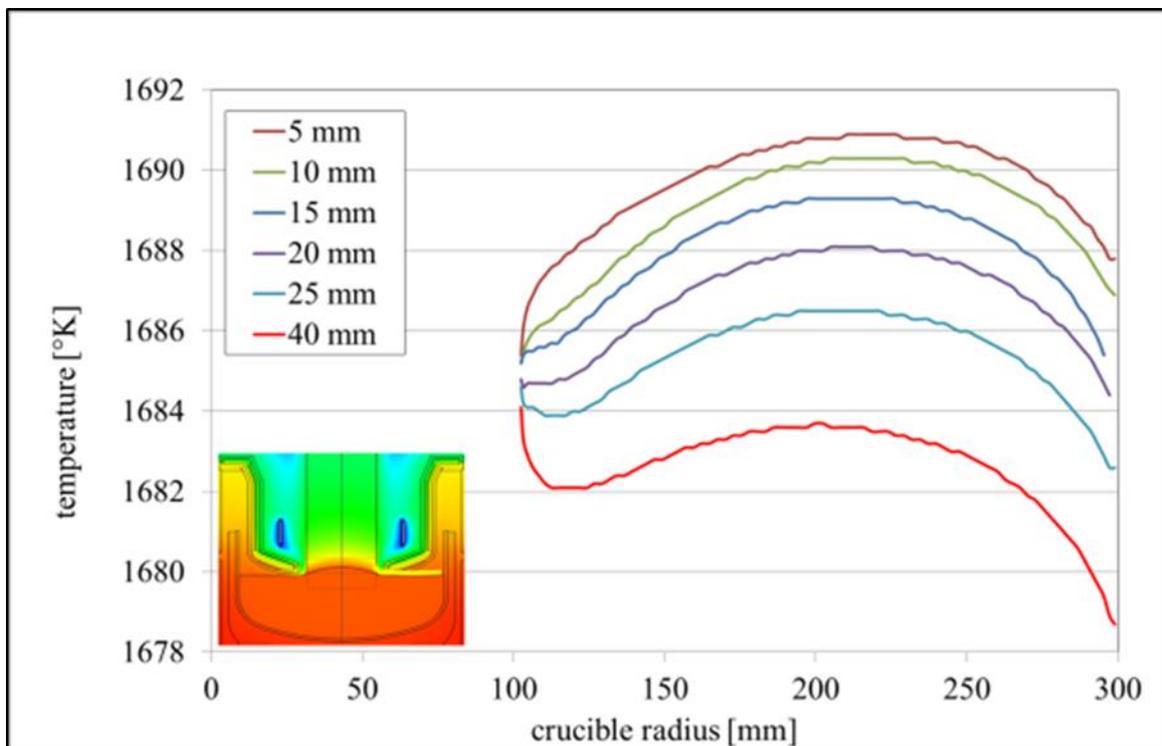


Abb.30: Radiale Temperaturverteilung auf der Schmelzoberfläche (gelbe Markierung) für verschiedene Ringspalthöhen in der Hotzone-Konfiguration V5 bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1.9 mm/min

Wie die Simulationsrechnungen zeigen, nimmt der radiale Temperaturgradient auf der freien Schmelzoberfläche mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit ab. Dies ist in Abb.29 für unterschiedliche Wachstumsraten in der Züchtungsanordnung V5 dargestellt. Ein Grund

hierfür liegt in der vermehrt frei werdenden Kristallisationswärme. Die Tab.6 gibt einen Überblick über die latente Wärme als Funktion der Erstarrungsgeschwindigkeit.

Ziehgeschwindigkeit [mm/min]	0.9	1.3	1.6	1.8
Kristallisationswärmeleistung [kW]	2.1	3	3.7	4.1

Tab.6: Abgegebene Kristallisationswärme für unterschiedliche Ziehgeschwindigkeiten

### Simulationsrechnungen zur intrinsischen Punktdefektverteilung

Die axialen Temperaturgradienten bestimmen im Zusammenhang mit der aufgeprägten Ziehgeschwindigkeit die Verteilung der intrinsischen Punktdefekte im wachsenden Kristall (Kap.2.1.4).

Die Abb.31 zeigt die berechneten axialen Temperaturgradienten über dem Kristallradius für die unterschiedlichen Züchtungsanordnungen.

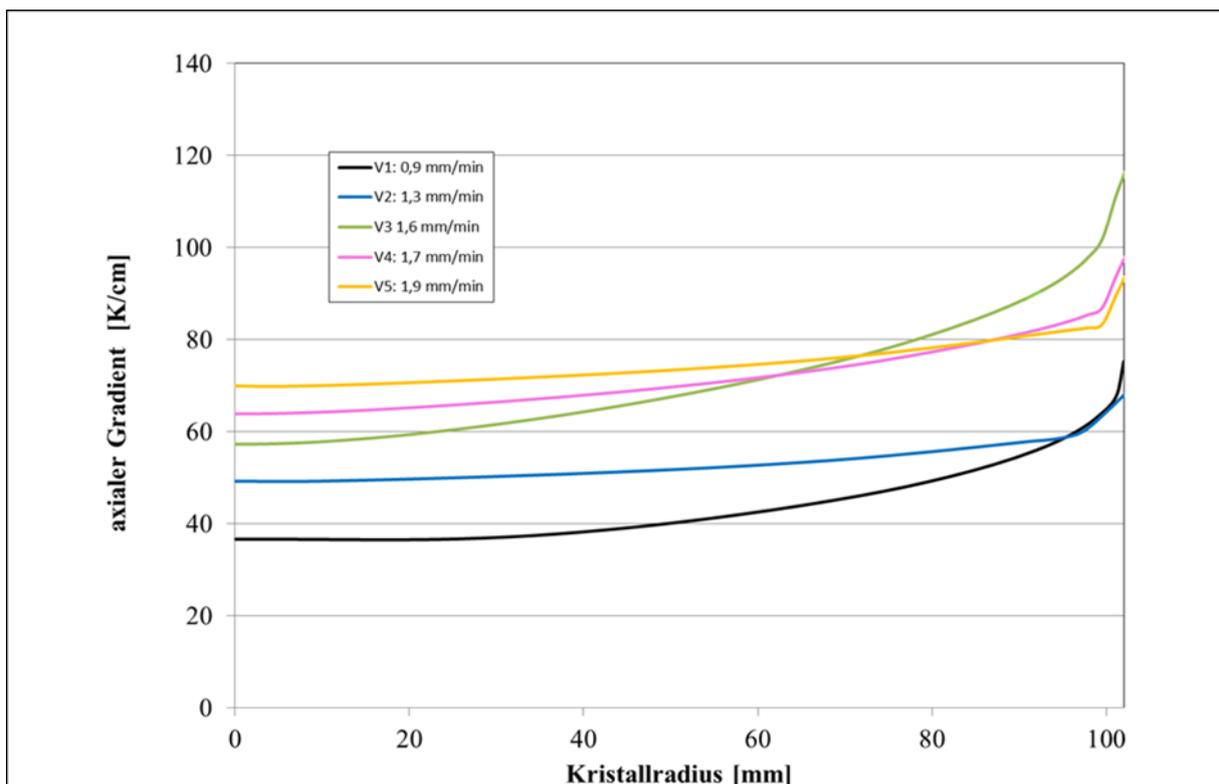


Abb.31: Axialer Temperaturgradient an der Phasengrenze über dem Kristallradius für die unterschiedlichen Kristallisationsraten bzw. Züchtungsanordnungen

Das Verhältnis von Ziehgeschwindigkeit zu Temperaturgradient  $v/G$  - bekannt als Voronkov-Parameter - gibt Auskunft über die Verteilung dieser Eigendefekte im Kristall [16], [17]. Unterhalb des kritischen Wertes  $C_{krit} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{K}^{-1} \text{ min}^{-1}$  wird die Defektverteilung hauptsächlich durch Eigenzwischengitteratome bestimmt, oberhalb des kritischen Wertes durch Leerstellen. Für alle bisher getesteten Züchtungsanordnungen sollten also Wachstumsbedingungen vorliegen, die einen Leerstellenüberschuss im Kristall erwarten lassen. Bei hohen Ziehgeschwindigkeiten dominieren also die Leerstellen korrelierten Defekte

(microvoids), bei niedrigen Ziehgeschwindigkeiten Versetzungsringe. Diese Tatsache ist für die Anwendung der Kristalle als Substratmaterial für die Photovoltaik unter dem Produktivitätsdruck positiv zu bewerten.

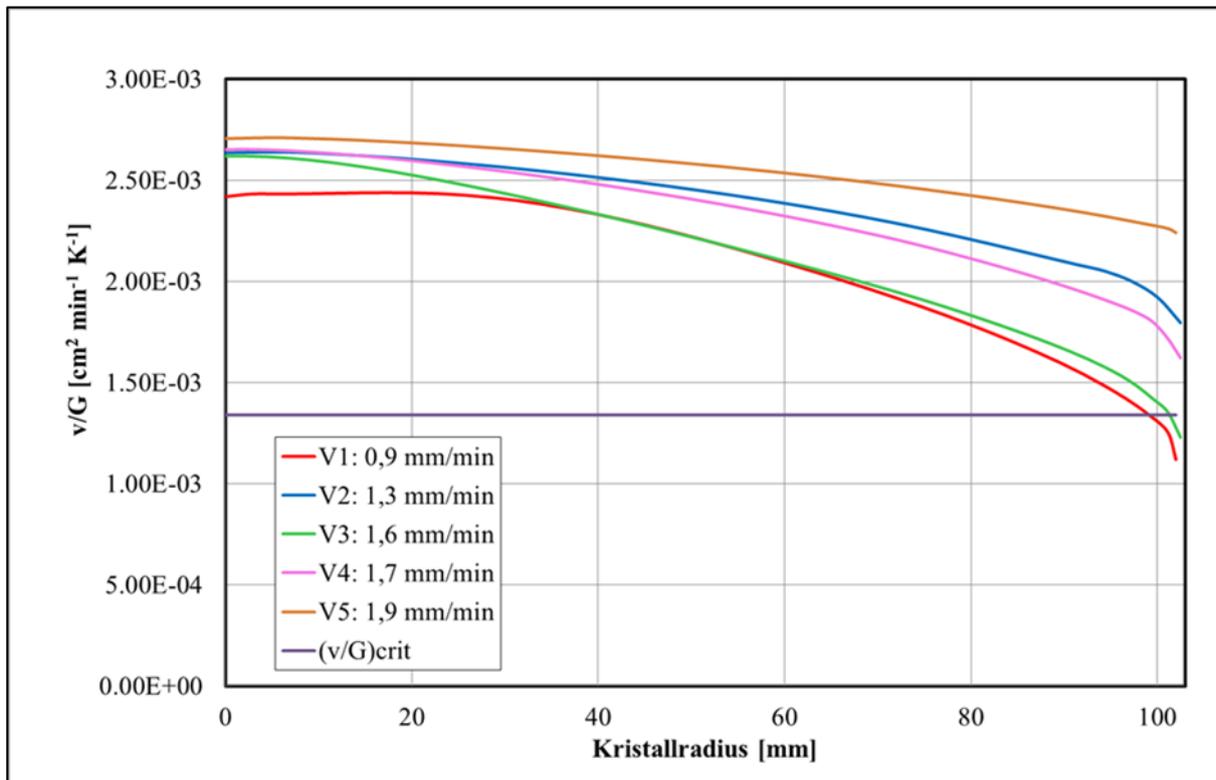


Abb.32: Berechnete v/G-Profile über dem Kristallradius für die unterschiedlichen Züchtungsanordnungen.

### Simulationsrechnungen zu den Spannungsverteilungen im wachsenden Kristall

Für die durchgeführten Kristallzüchtungen mit einer mittleren Ziehgeschwindigkeit von 1.8 – 1.9 mm/min ergeben sich für die hier eingesetzte Heizeinrichtung mit aktiver Kristallkühlung Spannungswerte von ca. 65 MPa. Solange der Kristall versetzungsfrei wächst, ist zu erwarten, dass der auf Raumtemperatur abgekühlte Kristall ebenso spannungsfrei ist und mechanisch bearbeitet werden kann. Sollten während des Kristallwachstums jedoch Initialversetzungen vorhanden sein oder sich gebildet haben, relaxiert der wachsende Kristall die thermischen Spannungen durch plastische Verformung (Versetzungsbildung und Versetzungsmultiplikation), die dann bei Raumtemperatur als mechanische Restspannungen mit umgekehrten Vorzeichen vorliegen.

Im Kristall tritt aufgrund der thermischen Beanspruchung ein realer mehrachsiger Spannungszustand auf, der durch einen einzigen Spannungswert, der von-Mises-Spannung ( $\sigma_{VM}$ ), repräsentiert werden kann. Die von-Mises-Spannung ist eine Vergleichsspannung, d.h. eine fiktive einachsige Spannung, die dieselbe Materialbeanspruchung wie der reale Spannungszustand darstellt. In der Literatur werden der CRSS bzw. eine positive Abweichung davon ( $\sigma_{ex} = \sigma_{VM} - \sigma_{CRSS}$ ) für die Versetzungsentstehung diskutiert [26], [27].

Aus den 2D-Simulationsrechnungen zur Temperaturverteilung in den wachsenden Kristallen lassen sich auch die thermischen Spannungen berechnen, wie sie im wachsenden Kristall auftreten.

Die Abb.33 zeigt die in den Züchtungsanordnungen V1, V2 und V5 berechneten von-Mises-Spannungen. Die berechneten maximal auftretenden Spannungen sind in V1 30 MPa, in V2 46 MPa und in V5 52 MPa. Die Absolutwerte sollten nicht überbewertet werden, die Vergleiche sollten in Betracht gezogen werden. Die erhöhten Werte mit zunehmender Kristallisationsrate scheinen keinen Einfluss auf die Kristallqualität zu haben (Kap.2.3.5).

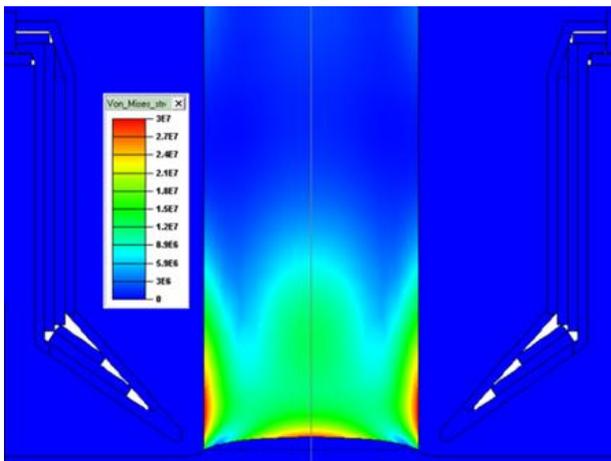


Abb.33a: Verteilung der von-Mises-Spannungen in der Züchtungsanordnung V1

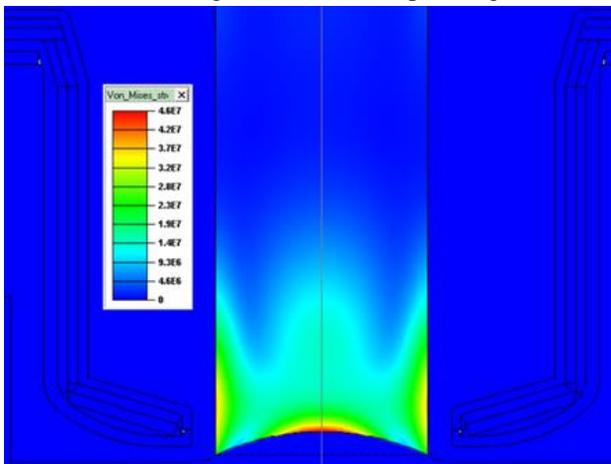


Abb.33b: Verteilung der von-Mises-Spannungen in der Züchtungsanordnung V2

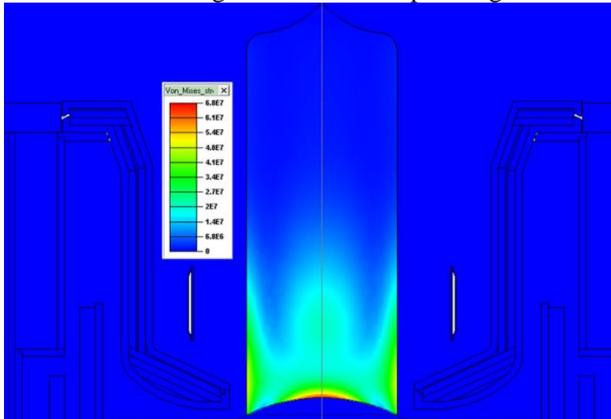


Abb.33c: Verteilung der von-Mises-Spannungen in der Züchtungsanordnung V5

In den aufgeführten Kristallzüchtungsanordnungen wurden Kristalle hergestellt und experimentell mittels Spannungsoptik untersucht. Die Ergebnisse werden in Kap.2.3.5 diskutiert.

## 2.2 Kristallzüchtungsexperimente in den unterschiedlichen Züchtungsanordnungen

In den unterschiedlichen Kristallzüchtungsanordnungen wurden zahlreiche Kristallzüchtungsexperimente durchgeführt. Bei allen relevanten Kristallzüchtungen, die zur Material- und Prozessevaluierung herangezogen wurden, wurden soweit möglich die Züchtungsbedingungen bezüglich der Ausgangsmaterialien identisch gehalten. Das heißt, dass sowohl das polykristalline Einsatzmaterial, die Tiegel und der Dotierstoff zumindest vom gleichen Hersteller mit identischen Spezifikationen und wenn möglich auch aus der gleichen Charge stammten. Es wurden bei diesen Kristallen immer 100 kg in einem 24-Zoll Tiegel eingesetzt. Der Dotierstoff war ausschließlich mit Phosphor vordotiertes Silizium Si:P.

Da sich aufgrund der unterschiedlichen Züchtungsanordnungen die Ziehparameter stark veränderten, mussten sehr viele Kristallzüchtungsexperimente durchgeführt werden, um für die jeweilige Züchtungsanordnung stabile Wachstumsparameter zu finden. Kritische Prozessphasen waren vor allem die Schulter und der Endkonus.

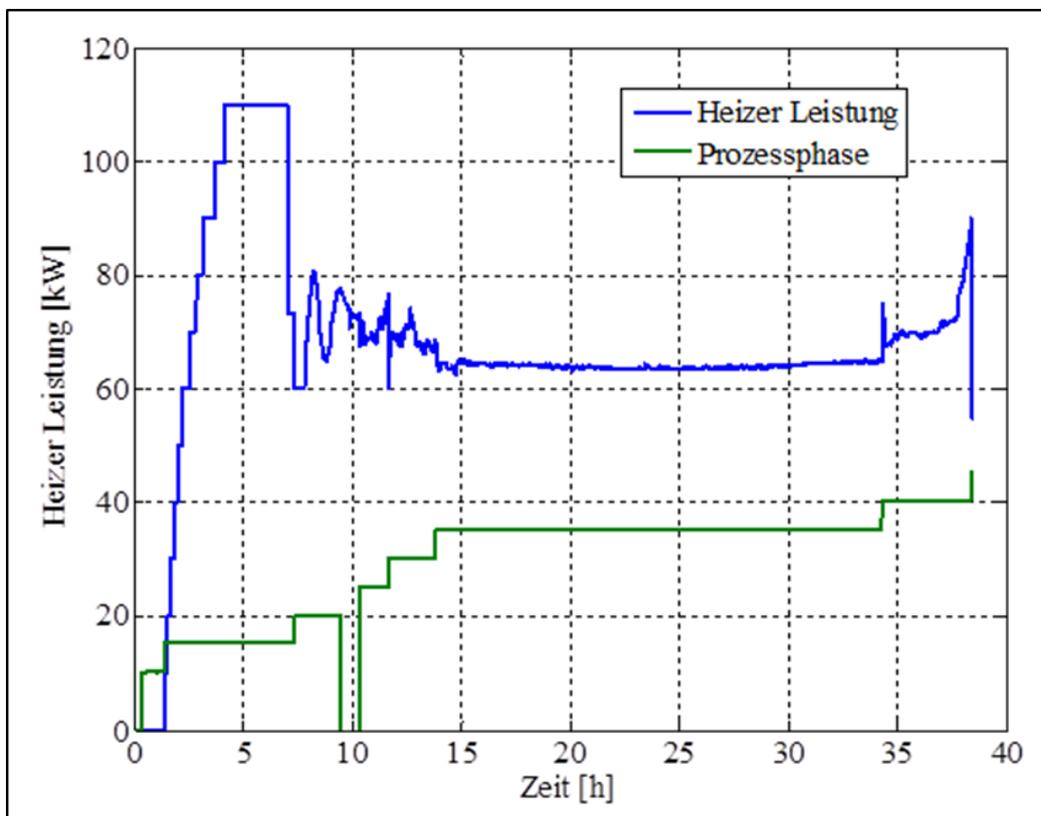


Abb.34: Heizerleistung und Prozessphasen für eine Standard Kristallzüchtung in Konfiguration V1.

Die einzelnen Prozessphasen einer Standard-Züchtung sind in der Abb.34 dargestellt. Das Beispiel zeigt die Leistung des Hauptheizers über der Prozesszeit für einen Standard-Prozess ohne aktive Kristallkühlung in der Standard Heizeinrichtung und einer Ziehgeschwindigkeit von 0.9 mm/min. Mit in der Abbildung sind die einzelnen Prozessphasen nach Tab.7 aufgeführt. Die Abkühlphase von ca. 5 Stunden fehlt in dieser Darstellung.

Ordinate	Prozessphase
10	Abpumpen
15	Einschmelzen
20	Ankeimen
25	Hals
30	Schulter
35	Stab
40	Konus
45	Abkühlen

Tab.7: Zuordnung der Prozessphasen in der Abb.34

### 2.3 Kristallcharakterisierungen

In der Tab.8 sind die Kristalle, die in den unterschiedlichen Züchtungsanordnungen gezogen und anschließend charakterisiert worden waren, zusammengestellt. Abb.35 zeigt die Prozessphase im Stab mit aktiver Kristallkühlung

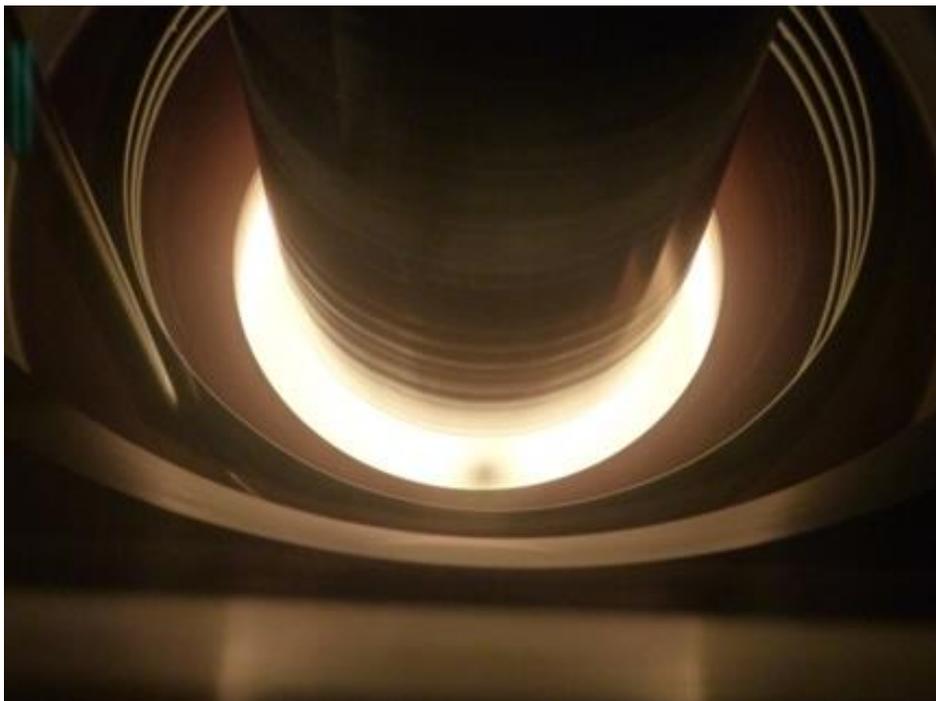


Abb.35: Blick durch das Beobachtungsfenster in den Prozessraum

Konfiguration der Hotzone	mittlere Ziehgeschwindigkeit	Bezeichnung
standard	0.9 mm/min	V1
standard + optimiertes inneres Hitzeschild	1.3 mm/min	V2
standard + optimiertes inneres Hitzeschild +AKK im Spulendesign	1.7 mm/min	V4
optimierte obere Isolation + optimiertes inneres Hitzeschild +AKK im Spulendesign + aktive Bodenheizung	1.8 mm/min	V5

Tab.8: Kristallzüchtungskonfigurationen

Für die Materialcharakterisierungen wurden nach dem in Abb.36 aufgeführten Schnittplan Scheiben herausgesägt. Es handelt sich dabei um 5 Scheiben, die senkrecht zur Ziehachse in gleichen Abständen herausgetrennt wurden. Im mittleren Bereich wurden bei manchen Kristallen Längsschnitte herauspräpariert, um die Phasengrenzform mittels LPS zu untersuchen.

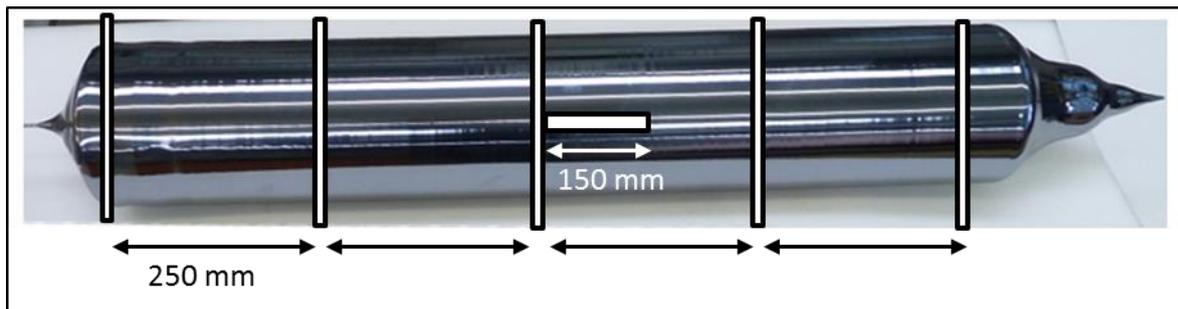


Abb.36: Schnittplan für die Kristallcharakterisierung

Folgende Materialparameter wurden untersucht und diskutiert:

- Verunreinigungskonzentrationen
- Spezifischer Widerstand
- Minoritätsträgerlebensdauer
- Phasengrenzform
- Verteilung der Restspannungen

### 2.3.1 Verunreinigungskonzentrationen

Die sägerauen Scheiben wurden am Fraunhofer THM in Freiberg bezüglich des interstitiellen Sauerstoff ( $O_I$ ) und des substituierten Kohlenstoff ( $C_S$ ) untersucht. Die Proben wurden mit einer Glanzätze ( $HF-HNO_3$ ) vorbereitet. Es wurden FTIR- Messungen<sup>2</sup> jeweils

<sup>2</sup>FTIR: Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie, Konvertierungsfaktor für  $O_I$ :  $3.14 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ , Konvertierungsfaktor für  $C_S$ :  $1.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$

7mm vom Rand, auf dem halben Radius und im Zentrum durchgeführt (Abb.37). Die Messergebnisse sind in den Abb.38 und Abb.39 zusammengefasst (Sample 1-5 vom Kristallanfang beginnend).

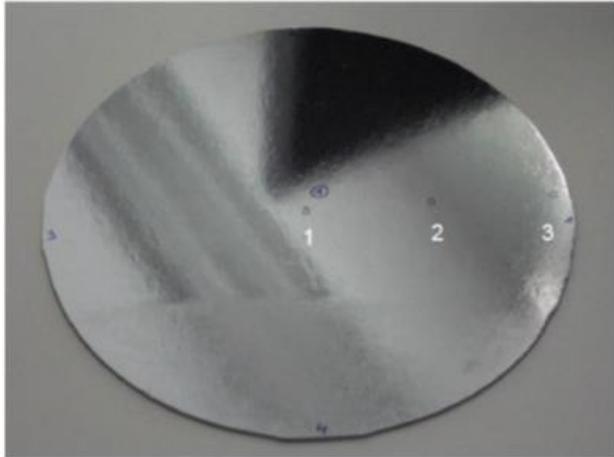


Abb.37: Messpunkte auf einer geätzten Si-Scheibe

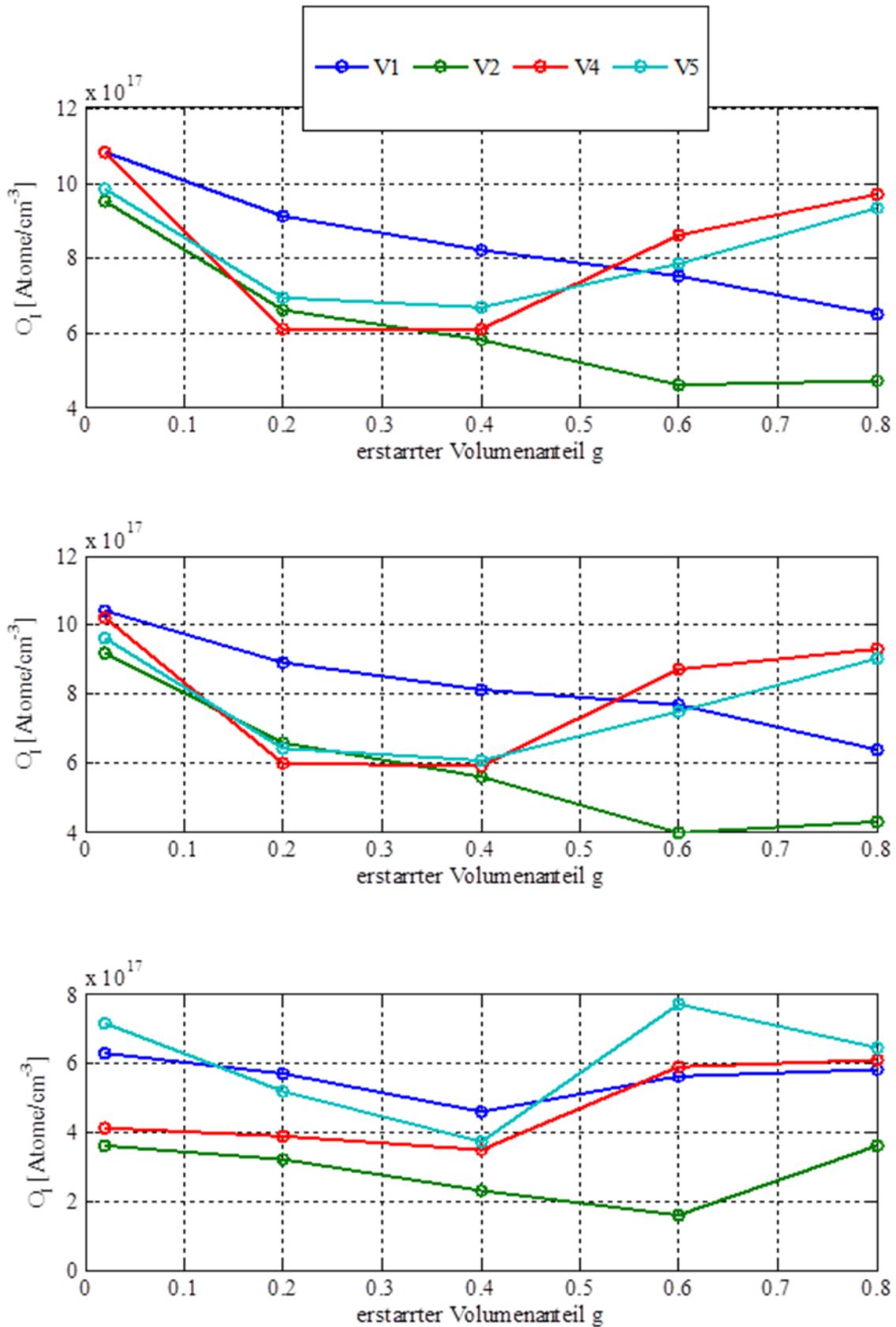


Abb.38: Sauerstoffkonzentrationen in Kristallscheiben, die in den Konfigurationen V1, V2, V4 und V5 gezüchtet wurden, oben: Messpunkt 1, Mitte: Messpunkt 2, unten: Messpunkt 3.

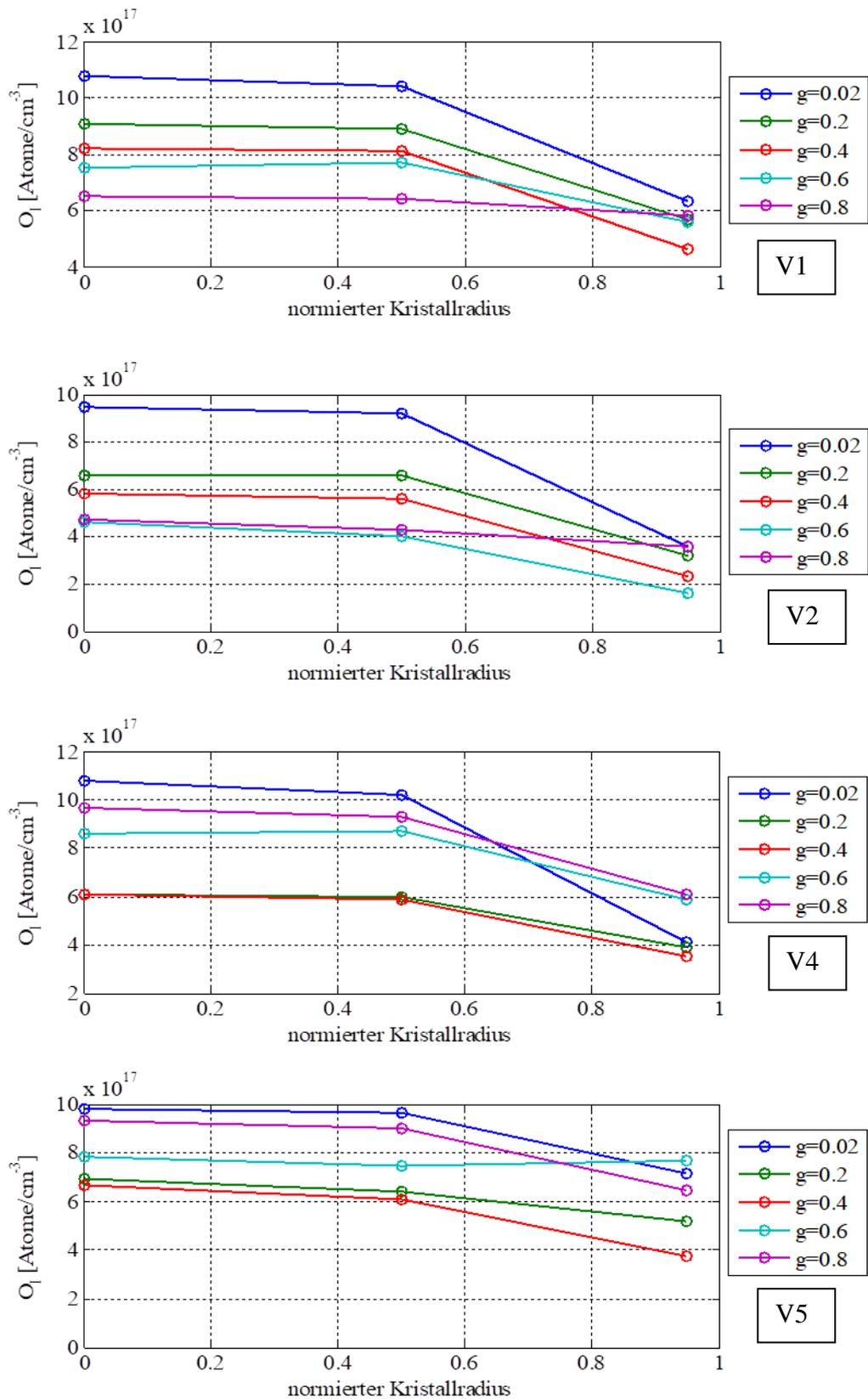


Abb.39: Sauerstoffkonzentrationen über dem normierten Kristallradius in den Kristallen, die in den Konfigurationen V1, V2, V4 und V5 gezüchtet wurden.

Der Vollständigkeit halber sind in den Tab.9 - Tab.12 die mit FTIR gemessenen Kohlenstoffkonzentrationen in den Kristallen angegeben, die in den Züchtungsanordnungen V1, V2, V4 und V5 gezogen worden waren.

V1 [C <sub>S</sub> ]	g=0.02	g=0.2	g=0.4	g=0.6	g=0.8
Zentrum	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	1.2x10 <sup>16</sup>
halber Radius	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	1x10 <sup>16</sup>
Rand	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	2.9x10 <sup>16</sup>

Tab.9: substitutioneller Kohlenstoff C<sub>S</sub> [Atome/cm<sup>3</sup>] als Funktion des erstarrten Volumenanteils g für die Kristallzüchtungsanordnung V1.

V2 [C <sub>S</sub> ]	g=0.02	g=0.2	g=0.4	g=0.6	g=0.8
Zentrum	<10 <sup>16</sup>				
halber Radius	<10 <sup>16</sup>				
Rand	<10 <sup>16</sup>				

Tab.10: substitutioneller Kohlenstoff C<sub>S</sub> [Atome/cm<sup>3</sup>] als Funktion des erstarrten Volumenanteils g für die Kristallzüchtungsanordnung V2.

V4 [C <sub>S</sub> ]	g=0.02	g=0.2	g=0.4	g=0.6	g=0.8
Zentrum	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>
halber Radius	2x10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	6x10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>
Rand	2x10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>

Tab.11: substitutioneller Kohlenstoff C<sub>S</sub> [Atome/cm<sup>3</sup>] als Funktion des erstarrten Volumenanteils g für die Kristallzüchtungsanordnung V4.

V5 [C <sub>S</sub> ]	g=0.02	g=0.2	g=0.4	g=0.6	g=0.8
Zentrum	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	1.8x10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>
halber Radius	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>
Rand	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>	2.1x10 <sup>16</sup>	<10 <sup>16</sup>

Tab.12: Substitutioneller Kohlenstoff C<sub>S</sub> [Atome/cm<sup>3</sup>] als Funktion des erstarrten Volumenanteils g für die Kristallzüchtungsanordnung V5.

### 2.3.2 Spezifischer Widerstand

Der spezifische Widerstand am unbehandelten Kristallmantel wurde nach dem Wirbelstromprinzip bestimmt. Die Messwerte und der theoretische Widerstandsverlauf<sup>3</sup> sind

$$^3 \rho(g) = \rho(g = 0) * (1 - g)^{1-k_{eff}}$$

in Abb.40 dargestellt. Bei den untersuchten Züchtungsbedingungen kann eine gute Übereinstimmung der Messwerte mit dem theoretischen Verlauf festgestellt werden. Der relative Messfehler liegt bei 10%.

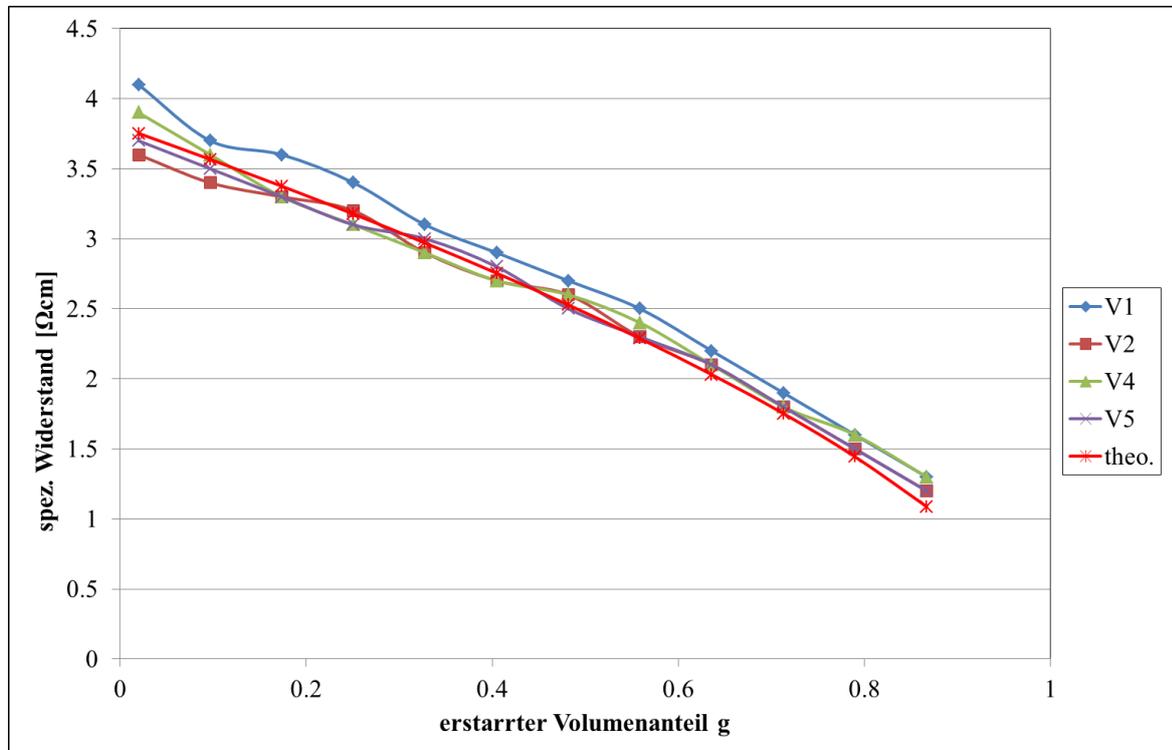


Abb.40: Spezifischer Widerstand über dem erstarrten Volumenanteil g in den Kristallen, die in den Konfigurationen V1, V2, V4 und V5 gezüchtet wurden.

Die Messungen des spezifischen Widerstands an den Kristallscheiben wurden nach der 4-Spitzen-Methode am Fraunhofer THM in Freiberg durchgeführt. Die Messwerte an den Scheiben der Kristalle, die in den Züchtungsanordnungen V1, V2 und V5 hergestellt wurden, sind in den Abb.41 – Abb.43 dargestellt, der relative Messfehler beträgt 10%.

In den Abbildungen sind jeweils die theoretischen axialen Widerstandsverläufe mit aufgetragen. Es ist offensichtlich, dass bis zu einem erstarrten Volumenanteil von ca. 40% die Widerstandswerte im Kristallvolumen von den gemessenen Werten an der Kristalloberfläche abweichen.

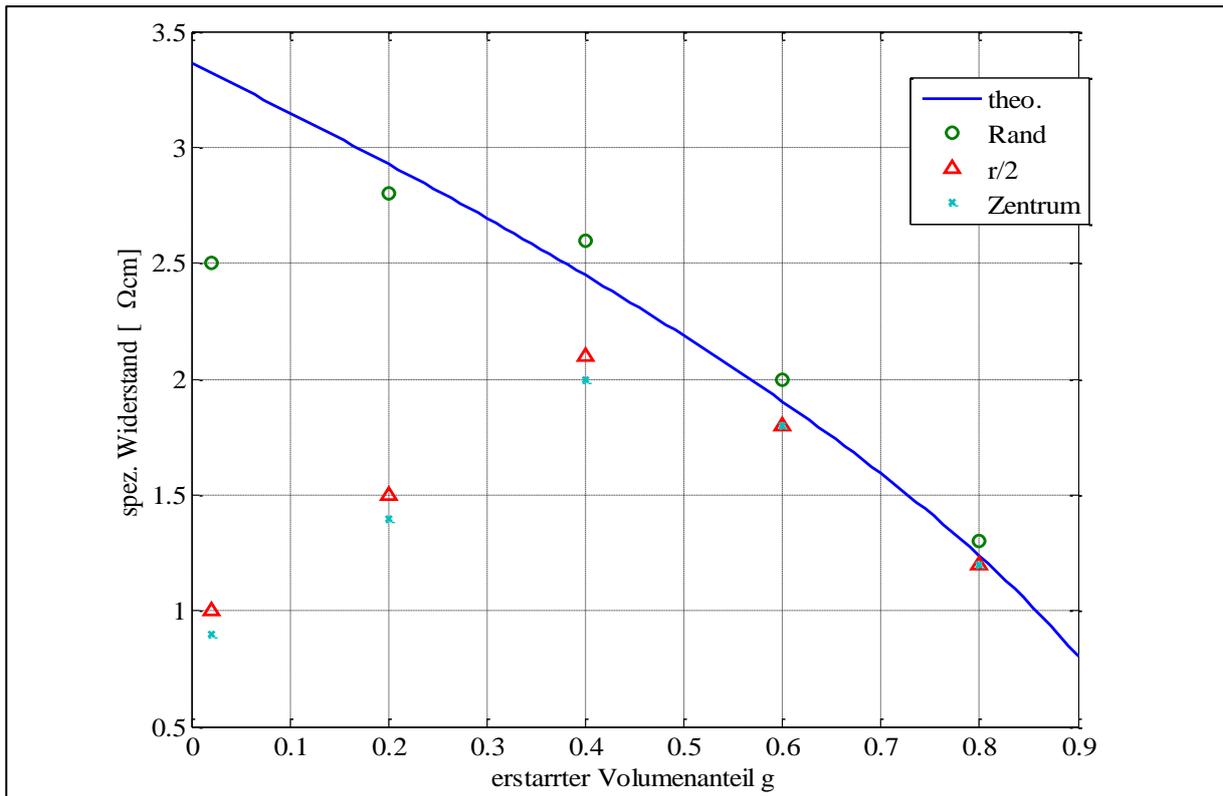


Abb.41: spezifischer Widerstand über dem erstarrten Volumenanteil g (Kristalllänge) eines Kristalls gezüchtet in Versuchsanordnung V1

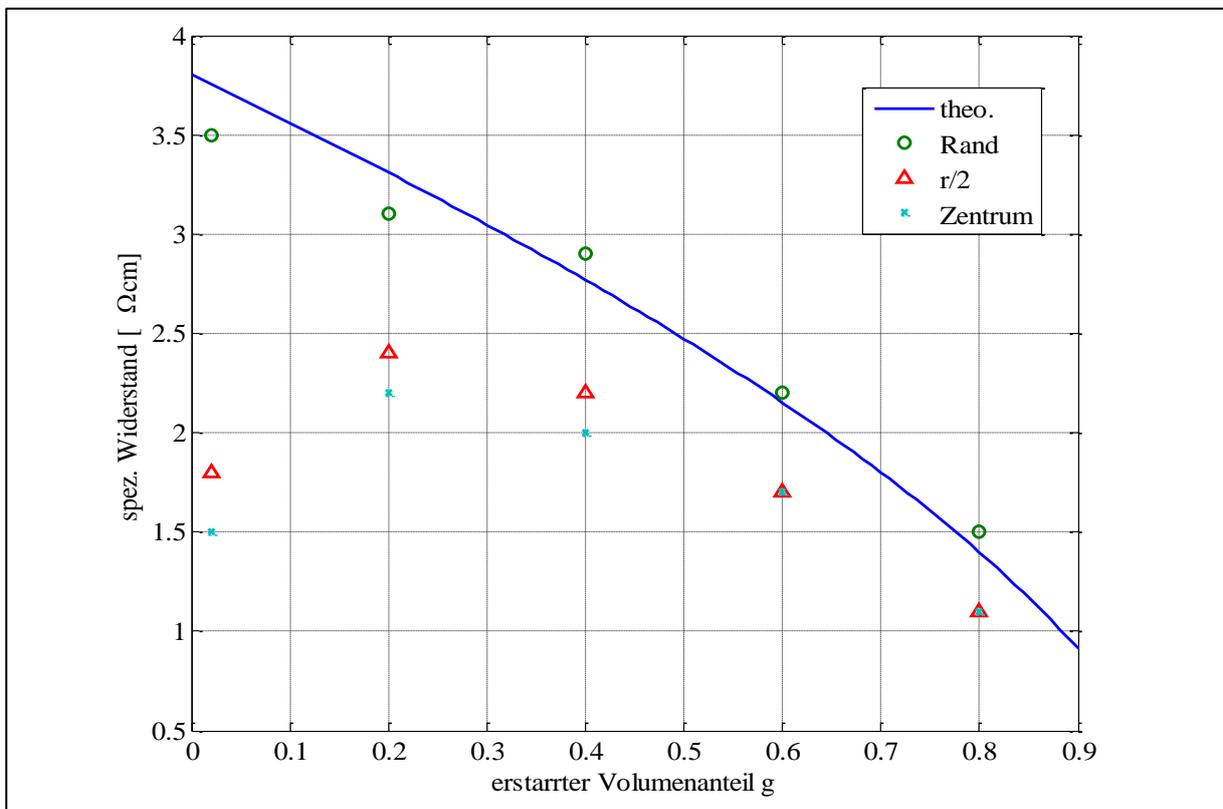


Abb.42: spezifischer Widerstand über dem erstarrten Volumenanteil g (Kristalllänge) eines Kristalls gezüchtet in Versuchsanordnung V2

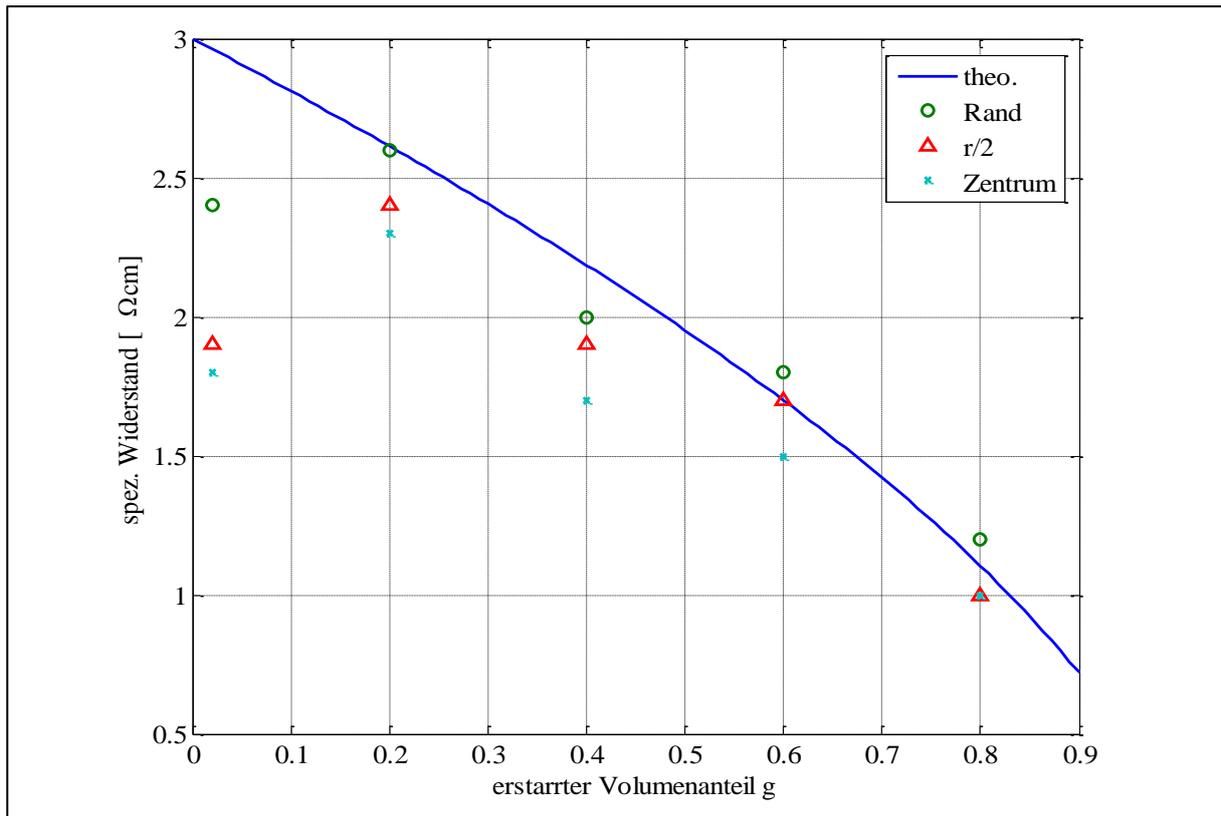


Abb.43: spezifischer Widerstand über dem erstarrten Volumenanteil g (Kristalllänge) eines Kristalls gezüchtet in Versuchsanordnung V5

### 2.3.3 Minoritätsladungsträgerlebensdauer<sup>4</sup>

Die Lebensdauermessungen der Minoritätsladungsträger im Volumenmaterial wurden an den herausgesägten Kristallscheiben auf der sägerauen Oberfläche mit einem Sinton BCT-400/BLS-I (Photoleitfähigkeitsmessung) gemessen. Eine Oberflächenpassivierung wurde nicht vorgenommen. Es wurde die transiente Messmethode angewendet. Die Lebensdauern wurden bei einer Minoritätsladungsträgerdichte von  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt, was für n-typ Material üblich ist. Die Messergebnisse für die Kristalle, die in den Züchtungsanordnungen V1, V2, und V5 hergestellt worden waren, sind in den Abb.44 - Abb.52 dargestellt. Die Abb.44 zeigt die radiale Verteilung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer in den Kristallscheiben für den Kristall, der in der Züchtungsanordnung V1 hergestellt worden war. Die Abb.45 zeigt dieselben Messwerte in einer Auftragung über dem erstarrten Volumenanteil g. Die Abb.46 zeigt die Minoritätsladungsträgerlebensdauern, wie sie auf dem Kristallmantel ermittelt wurden.

<sup>4</sup> Zur Messmethodik von Ladungsträgerlebensdauern siehe K. Lauer [28]

Dieselben Darstellungen folgen für die Züchtungsexperimente in den Züchtungsanordnungen V2 und V5.

Züchtungsanordnung V1:

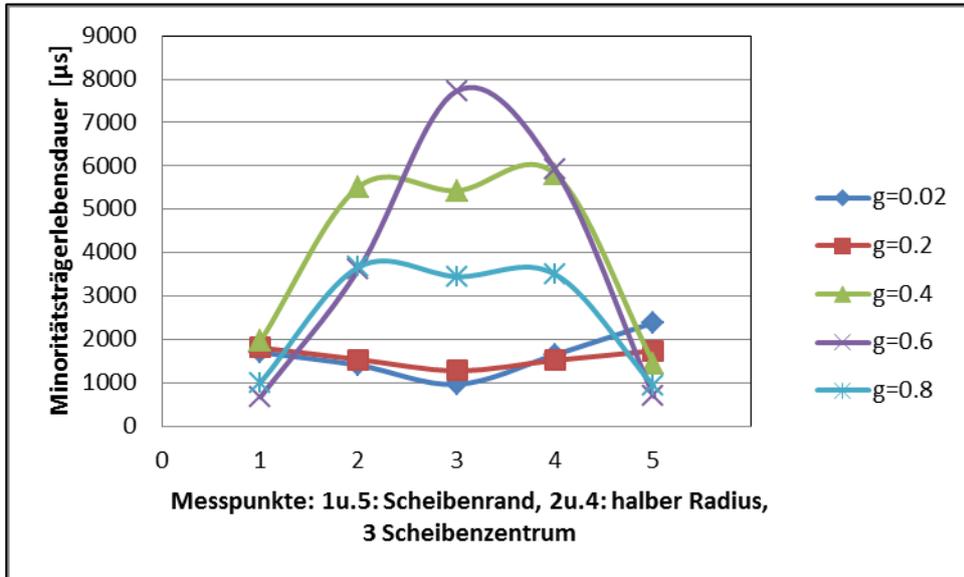


Abb.44: Radiale Verteilung der Minoritätsträgerlebensdauer gemessen an sägerauen Oberflächen

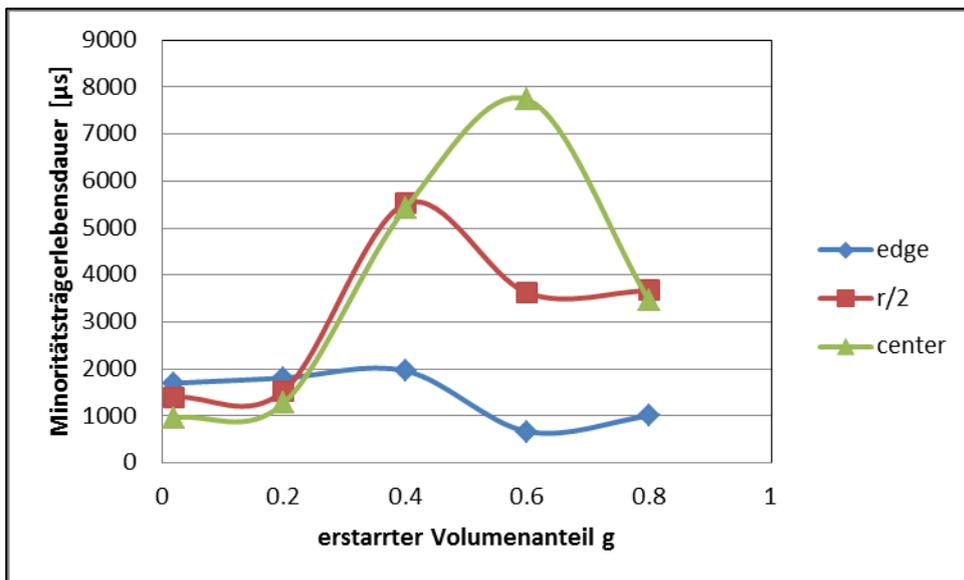


Abb.45: Minoritätsträgerlebensdauer über dem erstarrten Volumenanteil (Kristalllänge)

Die Minoritätsträgerlebensdauern im Volumen (r/2 und center) zeigen am Kristallanfang relativ zum Gesamtvolumen geringe Werte. Die Lebensdauern in der Nähe des Kristallmantels bleiben bis zum Kristallende auf niedrigem Niveau. Die Volumenwerte erreichen ungefähr in der Kristallmitte ihre maximalen Werte. Im Vergleich zu kommerziellen Anbietern sind die ermittelten Werte positiv zu bewerten. Der Vollständigkeit halber seien noch die am unbehandelten Kristallmantel gemessenen Lebensdauern in axialer Richtung in Abb.46 aufgeführt. Die gemessenen Werte weichen deutlich von den Messwerten im

Volumen ab und sollten somit nicht als Qualitätskriterium für das Kristallvolumen herangezogen werden.

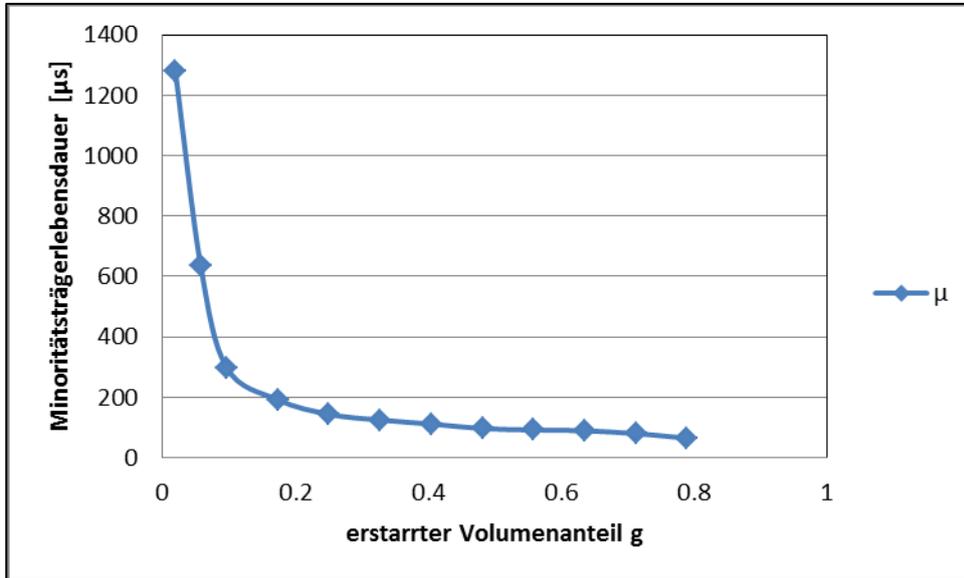


Abb.46: Minoritätsträgerlebensdauer über dem erstarrten Volumenanteil gemessen an der unversehrten Kristalloberfläche

Züchtungsanordnung V2:

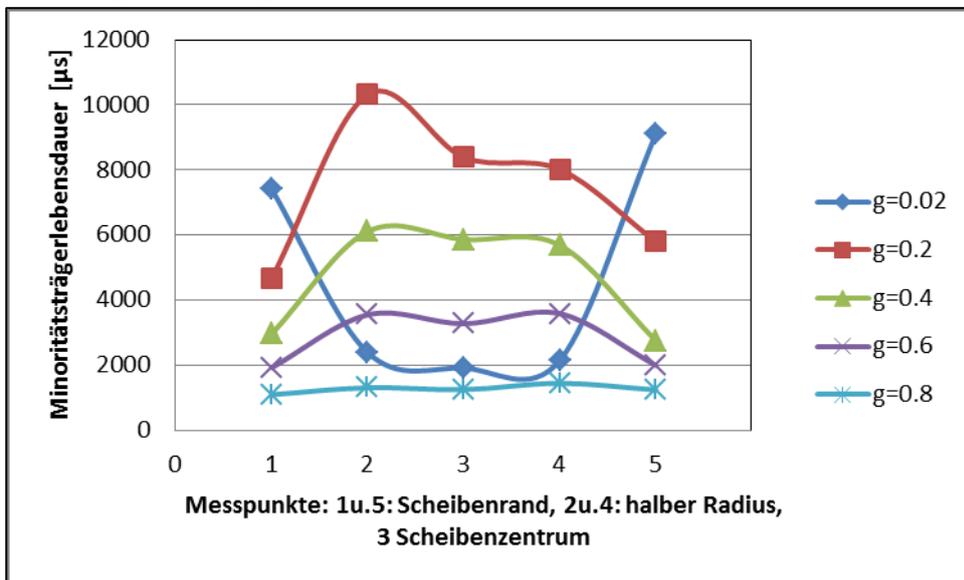


Abb.47: Radiale Verteilung der Minoritätsträgerlebensdauer gemessen an sägerauhen Oberflächen

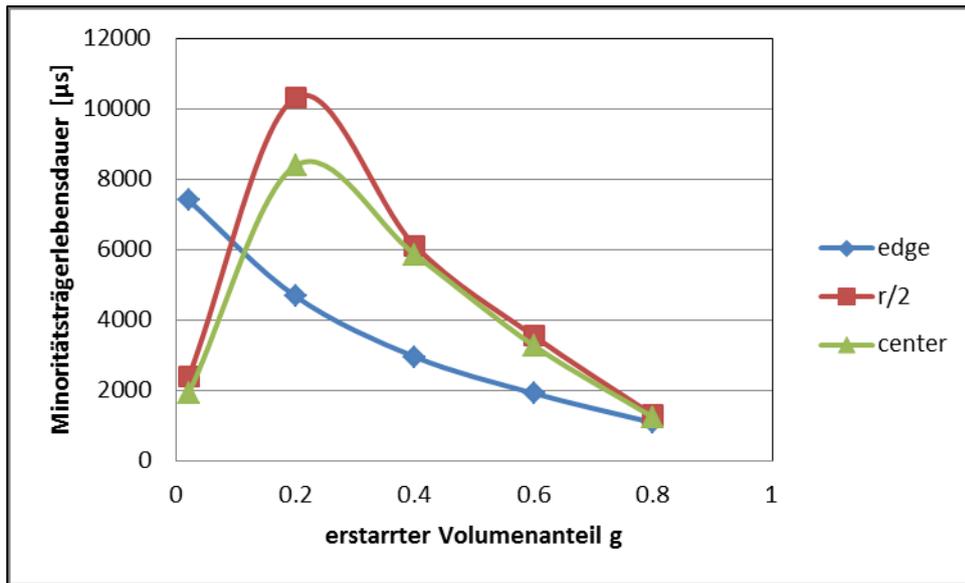


Abb.48: Minoritätsträgerlebensdauern über dem erstarrten Volumenanteil (Kristalllänge)

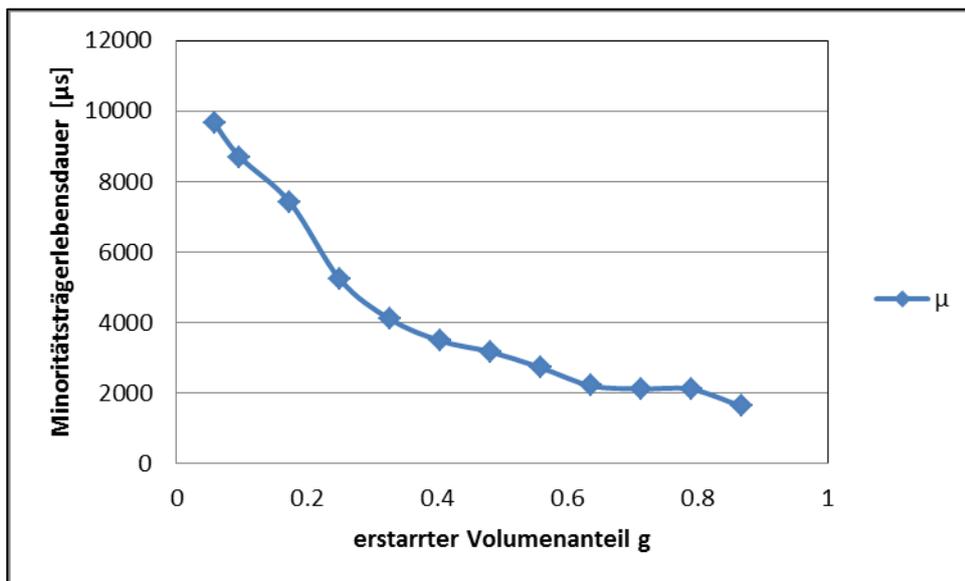


Abb.49: Minoritätsträgerlebensdauer über dem erstarrten Volumenanteil g gemessen an der unversehrten Kristalloberfläche

Die Lebensdauern im Anfangsbereich des Kristalls zeigen im Vergleich zum Referenzkristall (V1) sehr hohe Werte und fallen zum Ende des Kristalls wieder ab. Eine Korrelation zu den gemessenen Sauerstoffkonzentrationen kann nicht festgestellt werden. Die auf der Kristalloberfläche gemessenen Werte liegen deutlich über denen des Referenzkristalls und zeigen Werte, die mit dem Kristallvolumen korrelieren.

Züchtungsanordnung V5:

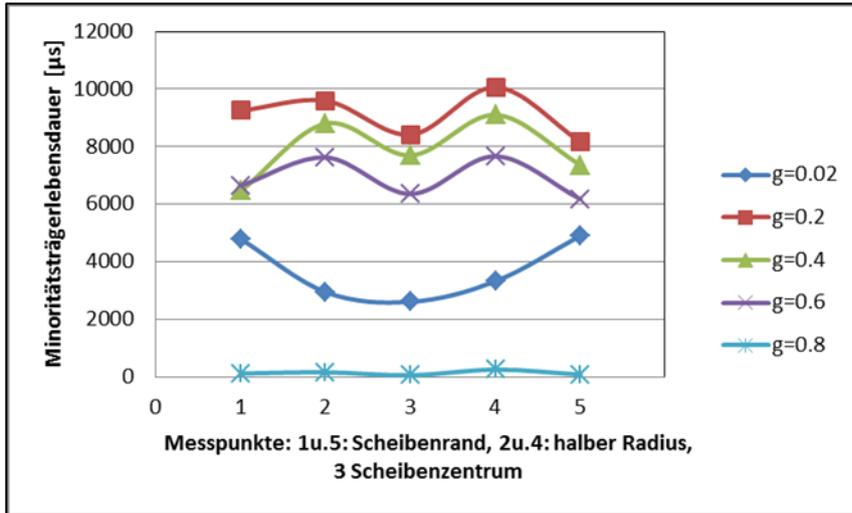


Abb.50: Radiale Verteilung der Minoritätsträgerlebensdauer gemessen an sägerauhen Oberflächen

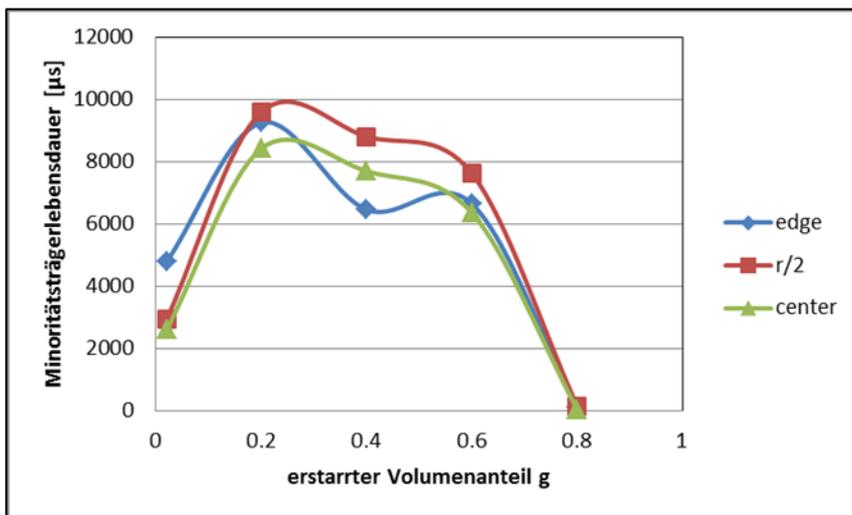


Abb.51: Minoritätsträgerlebensdauer über dem erstarrten Volumenanteil g (Kristalllänge)

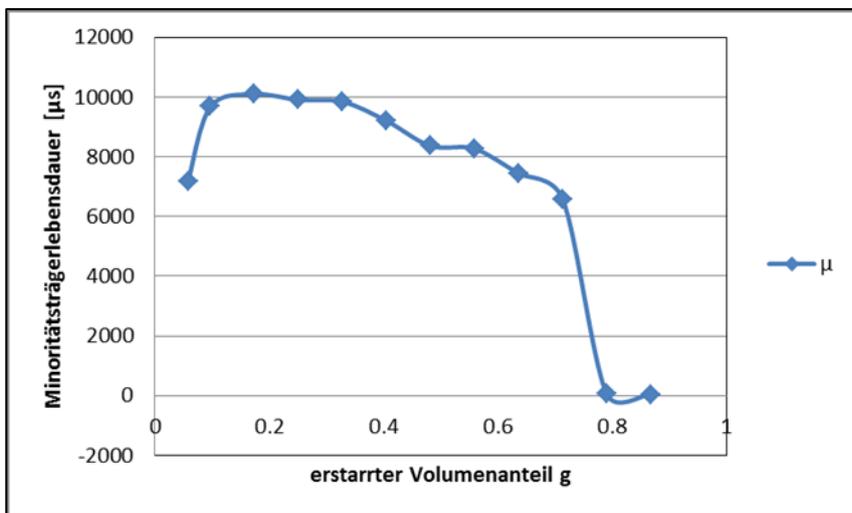


Abb.52: Minoritätsträgerlebensdauer über dem erstarrten Volumenanteil g gemessen an der unversehrten Kristalloberfläche

Die Lebensdauern zeigen im Kristallvolumen ( $g=0.2 - g=0.6$ ) sehr hohe Werte, die annähernd homogen über der Kristallscheibe verteilt sind. Am Stabanfang sind die Werte geringer und können eventuell mit der Sauerstoffkonzentration in diesem Bereich korreliert werden. Am Kristallende gehen die Messwerte gegen Null, was auf die Existenz von Gleitlinien zurückgeführt werden kann.

### 2.3.4 Phasengrenzform

Die Durchbiegung der Phasengrenze an den Kristallen, die in den Züchtungsanordnungen V1, V2 und V5 hergestellt worden waren, wurde mittels LPS-Technik<sup>5</sup> beim Projektpartner am Fraunhofer-Center für Silizium – Photovoltaik CSP sichtbar gemacht. Die Phasengrenzformen wurden an Längsschnitten (Abb.36: Schnittplan), die aus der Kristallmitte (Stablänge=500 mm) herauspräpariert wurden, ermittelt.

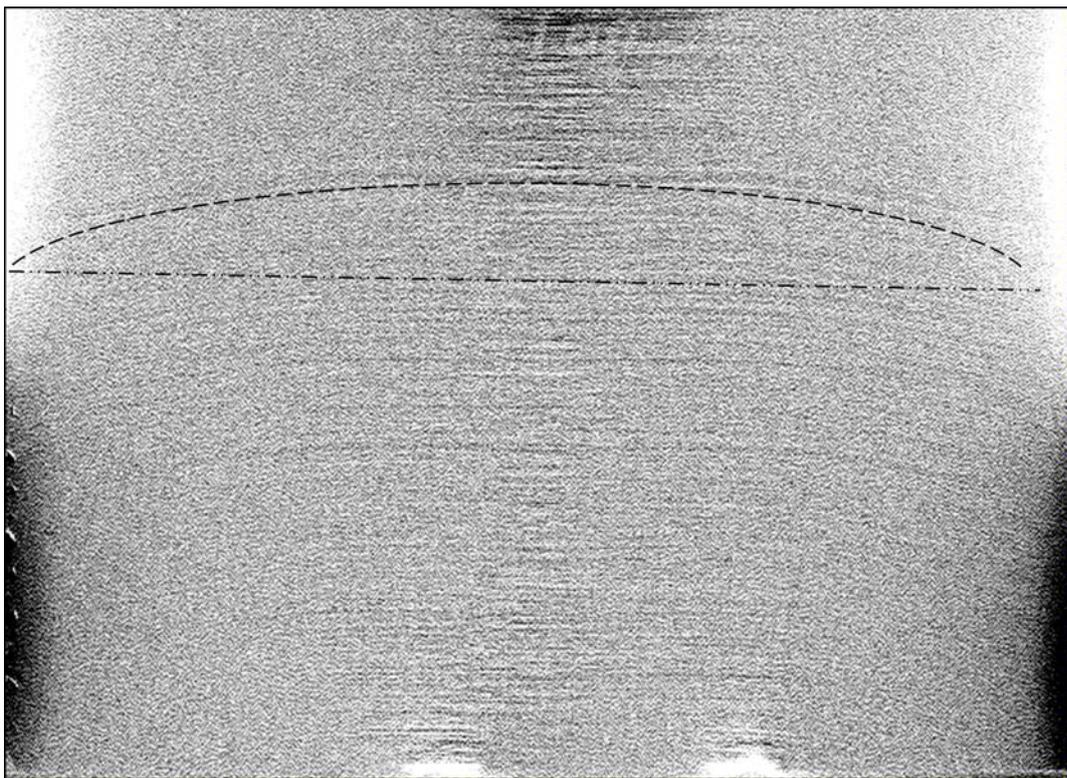


Abb.53: LPS- Aufnahme des Längsschnittes des Referenzkristalls (V1) aufgenommen vom Projektpartner CSP Fraunhofer in Halle. Die Durchbiegung der Phasengrenze kann mit ca. 13 mm abgeschätzt werden. Dies entspricht dem theoretischen Wert von 13 mm bei einer Ziehgeschwindigkeit von 0.9 mm/min.

<sup>5</sup> Die LPS-Technik (Lateral Photovoltage Scanning) ermöglicht es, mikroskopische Widerstandsvariationen, die aufgrund von Dotierstoffkonzentrationsunterschieden zustande kommen, zu detektieren. Diese Konzentrationsunterschiede repräsentieren die Form der Phasengrenze.

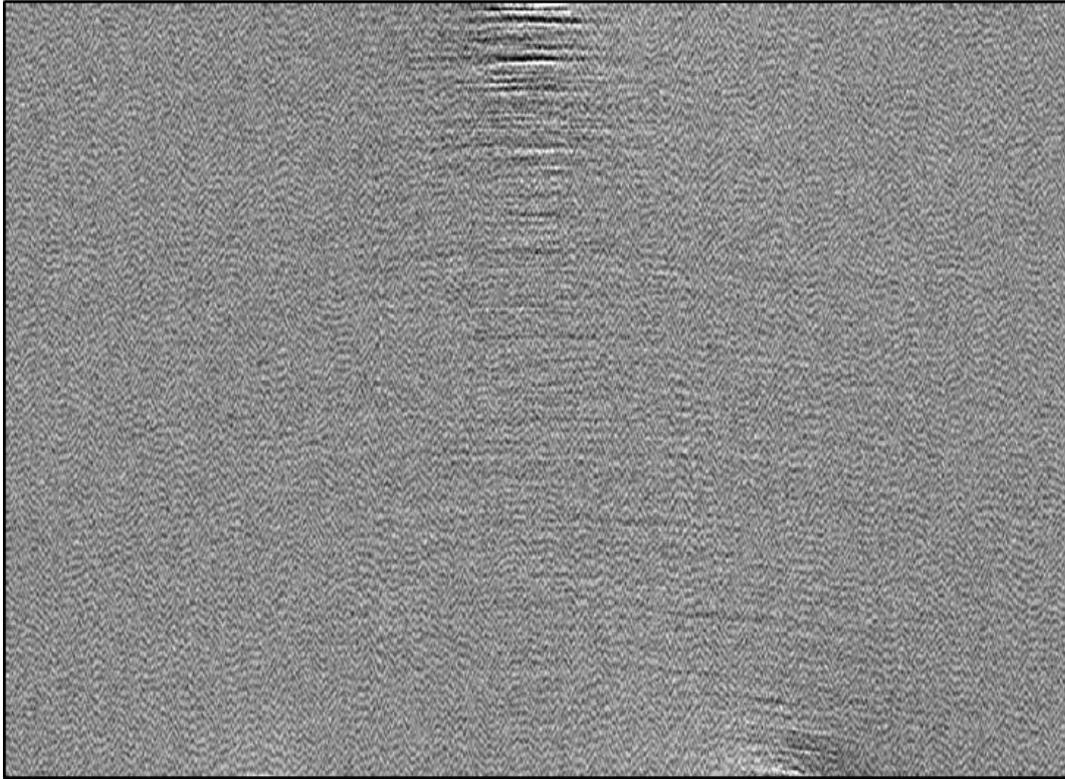


Abb.54: LPS- Aufnahme des Längsschnittes des Kristalls V2 aufgenommen vom Projektpartner CSP Fraunhofer in Halle. Die Durchbiegung der Phasengrenze kann mit ca. 21 mm abgeschätzt werden. Dies entspricht in etwa dem theoretischen Wert von 23 mm bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1.3 mm/min.

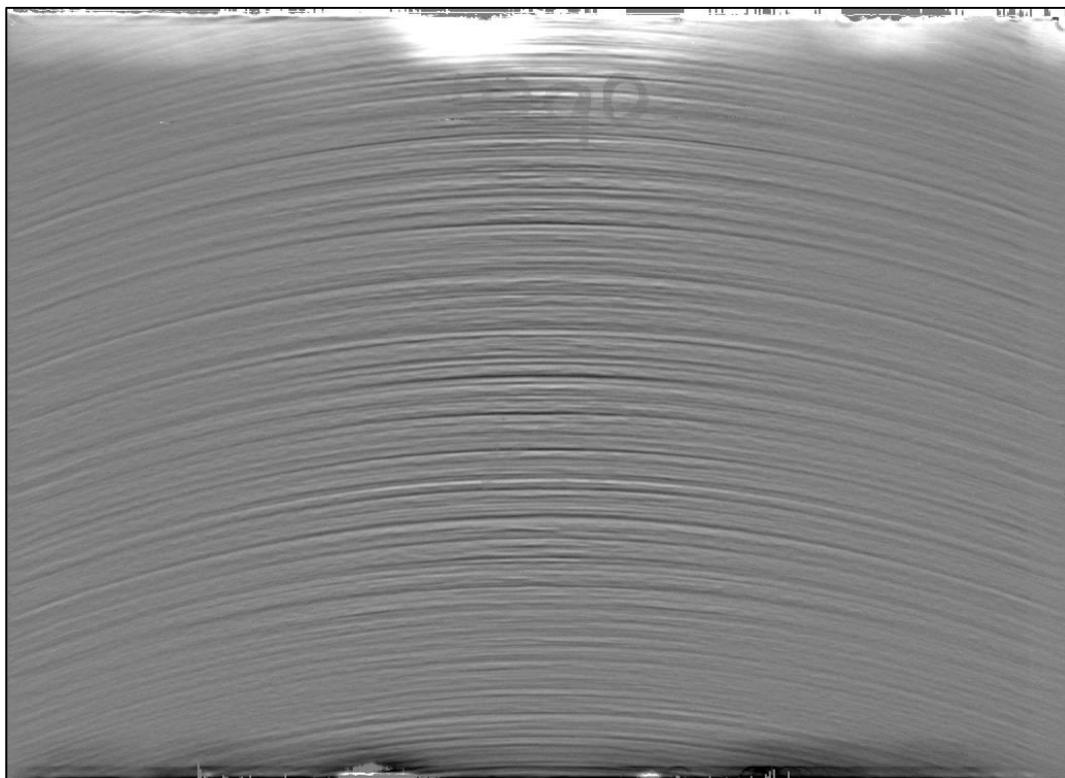


Abb.55: LPS- Aufnahme des Längsschnittes des Kristalls V5 aufgenommen vom Projektpartner CSP Fraunhofer in Halle. Die Durchbiegung der Phasengrenze entspricht in etwa dem theoretischen Wert für 1.8 mm/min (Tab.13).

Versuchsan- ordnung	mittlere Ziehrate [mm/min]	Durchbiegung berechnet [mm]	Durchbiegung experimentell [mm]
V1	0.9	12.7	13
V2	1.3	23	21
V5	>1.8	21	18-20

Tab.13: Gegenüberstellung der berechneten und experimentell ermittelten Phasengrenzformen

An einigen Kristallen wurden noch weitere Charakterisierungsarbeiten vorgenommen. So wurden an zwei weiteren Kristallen, die mit einer Ziehgeschwindigkeit > 1.8 mm/min in der Konfiguration V5 in diesem Berichtszeitraum gezüchtet wurden, die Phasengrenzen über einen größeren Bereich des Stabes sichtbar gemacht<sup>6</sup>. Es wurde an mehreren axialen Längsschnitten bis zu einer Länge von 700 mm des Stabes die Phasengrenzformen ermittelt. Bei beiden Kristallen hat sich quasi dieselbe Phasengrenzform eingestellt, was auch zu erwarten war. Die Ergebnisse eines Kristalls sind in den Abb.56 - Abb.61 von Stabbeginn bis zu einer Stablänge von 750 mm dargestellt. Nach dem Übergang von der Schulter zum Stab entwickelt sich die Phasengrenze von einer leicht welligen konvexen Form zu einer konkaven Durchbiegung mit einer maximalen Durchbiegung von ca. 20 – 22 mm im Stabzentrum, was die Simulationsrechnungen definitiv bestätigt (siehe Stabilitätsdiagramme).

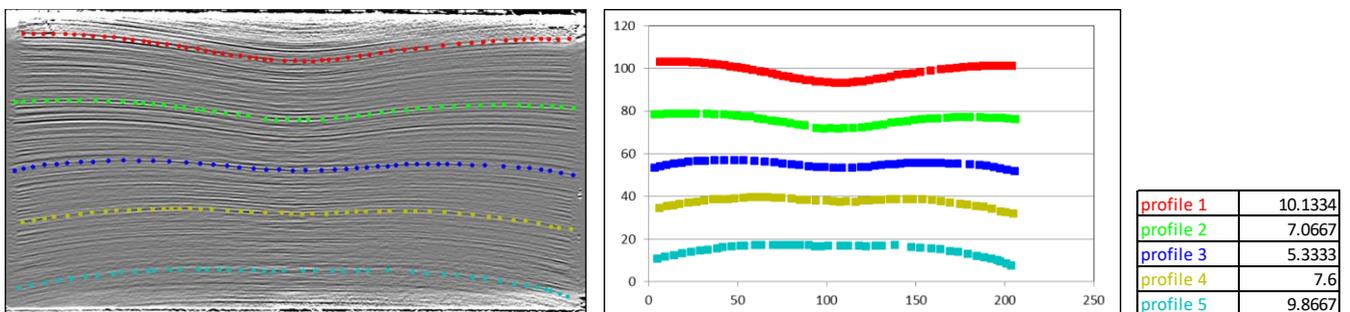


Abb.56: LPS-Topogramm und daraus ermittelte Durchbiegung der Phasengrenze eines Kristalls, gezüchtet in V5

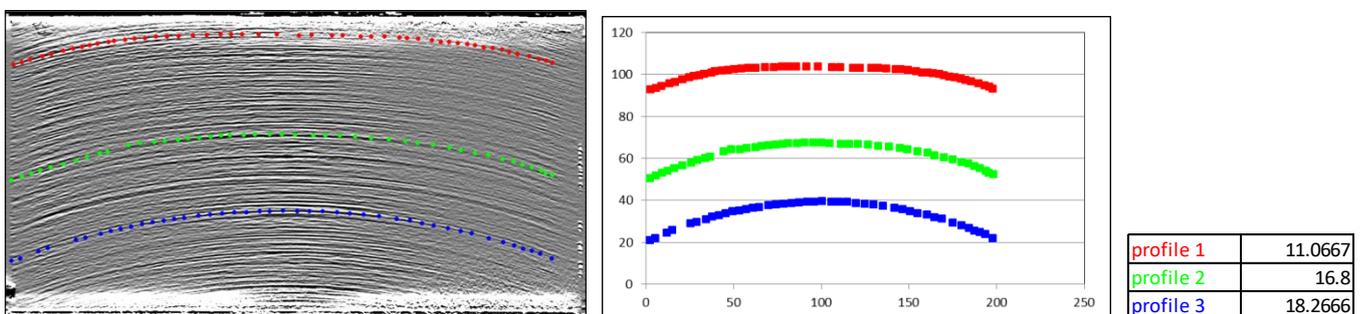


Abb.57: LPS-Topogramm und daraus ermittelte Durchbiegung der Phasengrenze eines Kristalls, gezüchtet in V5

<sup>6</sup> Die LPS\_Messungen wurden vom Fraunhofer THM in Freiberg durchgeführt.

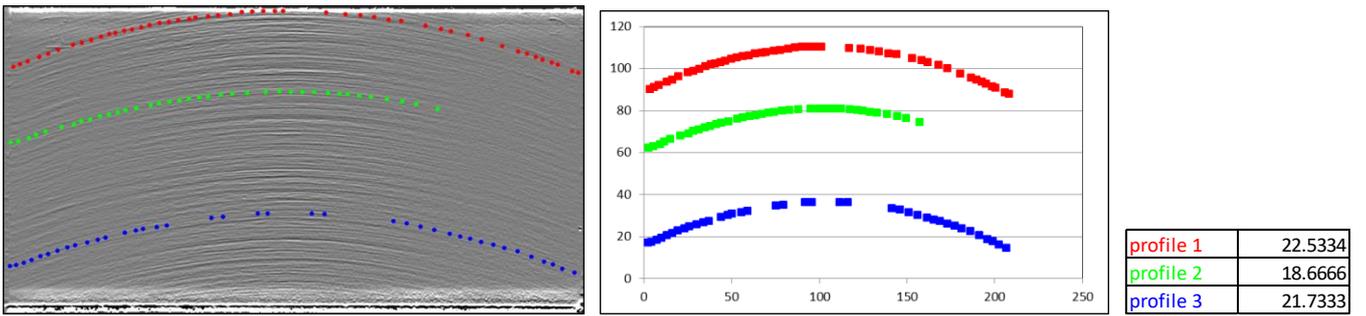


Abb.58: LPS-Topogramm und daraus ermittelte Durchbiegung der Phasengrenze eins Kristalls, gezüchtet in V5

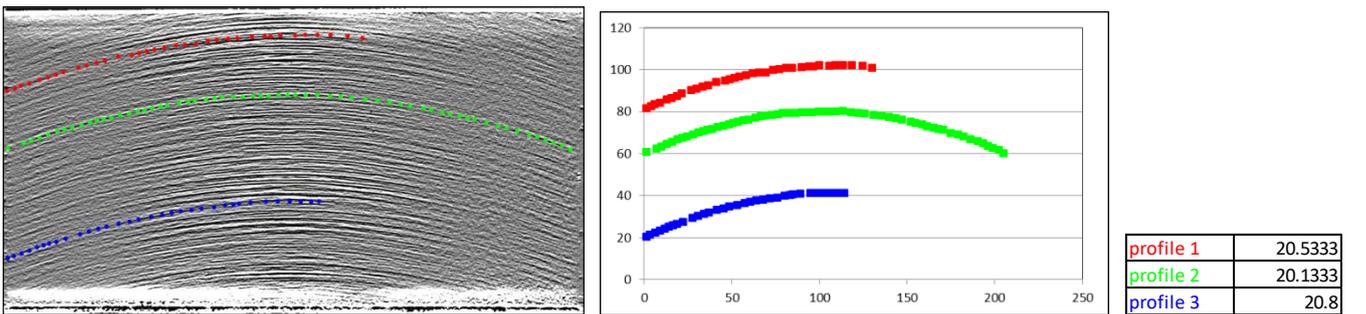


Abb.59: LPS-Topogramm und daraus ermittelte Durchbiegung der Phasengrenze eins Kristalls, gezüchtet in V5

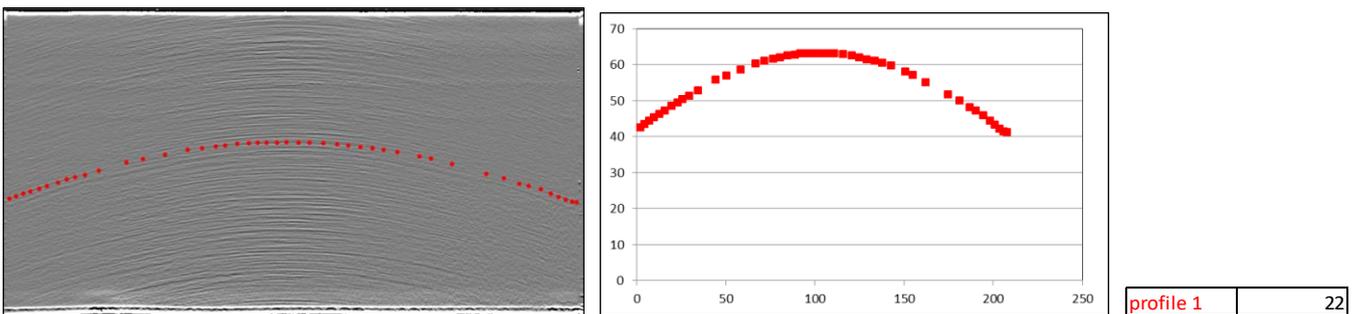


Abb.60: LPS-Topogramm und daraus ermittelte Durchbiegung der Phasengrenze eins Kristalls, gezüchtet in V5

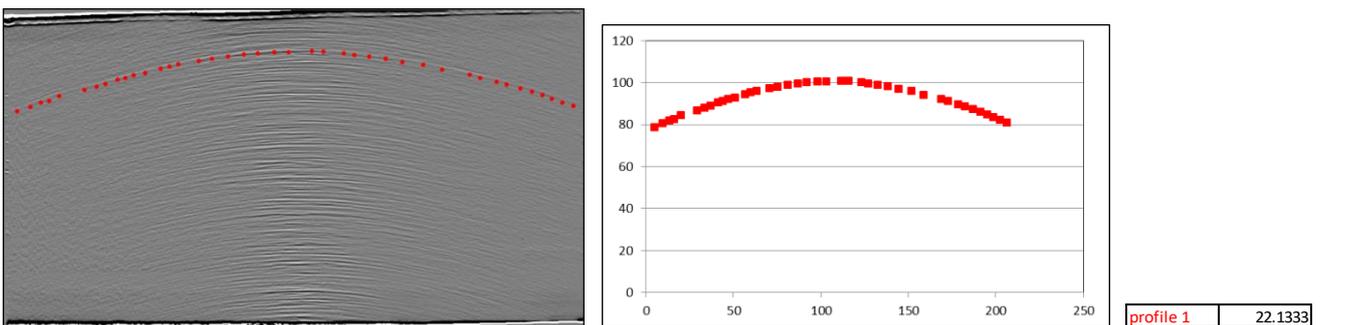


Abb.61: LPS-Topogramm und daraus ermittelte Durchbiegung der Phasengrenze eins Kristalls, gezüchtet in V5

### 2.3.5 Verteilung der Restspannungen in den Kristallen

Im Berichtszeitraum wurden von drei Kristallen, die in den Züchtungsanordnungen V1, V2 und V5 gezüchtet worden waren, die Scheiben aus der Kristallmitte mittels SIRD<sup>7</sup> spannungsoptisch untersucht. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, dass Silizium im unverspannten Zustand optisch isotrop ist. Aufgrund von vorhandenen Spannungen im Material wird Silizium doppelbrechend. Diese Erscheinung kann ausgenutzt werden, um Rest- oder Eigenspannungen im Material sichtbar zu machen oder sogar zu quantifizieren. Hierzu sei auf die Literatur [29] verwiesen.

Die untersuchten Scheiben (Abb.62 –Abb.64) sind spannungsoptisch eher unauffällig. Am Rand liegt ein Spannungsring vor, der auf die Anwesenheit von Kristalldefekten hindeutet. Diese Kristalldefekte können Versetzungsringe, Sauerstoffpräzipitate oder intrinsische Defekte sein, die aber durchaus nicht ungewöhnlich sind. Die weißen Linien in den Abbildungen sind die Isostaten und zeigen die Richtung der größeren Hauptspannung. Die Scheiben sind zum Rand hin tensil entlang des Umfangs verspannt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine erhöhte Ziehgeschwindigkeit bzw. die Züchtungskonfigurationen V1, V2 und V5 keinen negativen Einfluss auf die Kristallqualität bezüglich der Restspannungsverteilung haben.

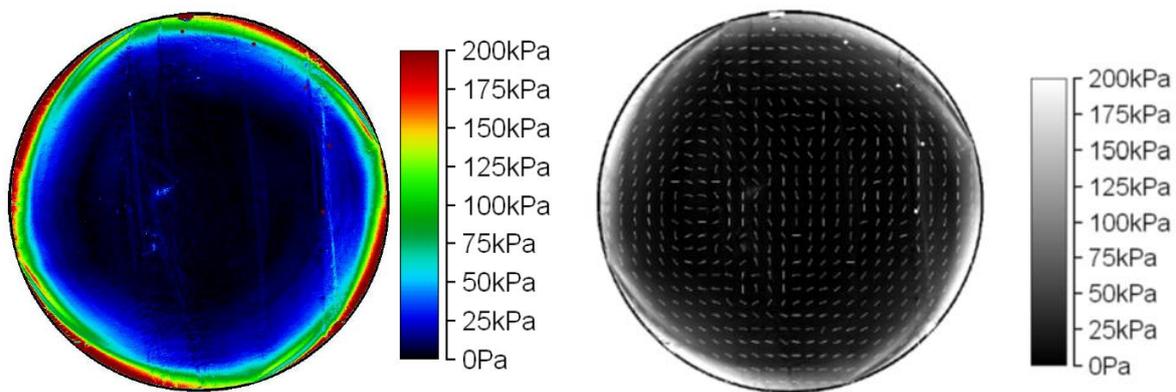


Abb.62: Maximum der Scherspannung (links) und Isostaten (rechts) in einer Kristallscheibe, die in der Konfiguration V1 gezüchtet wurde.

<sup>7</sup> Die SIRD-Messungen [7]-wurden von Dr. Herms von der PVA Metrology & Plasma GmbH in Jena durchgeführt.

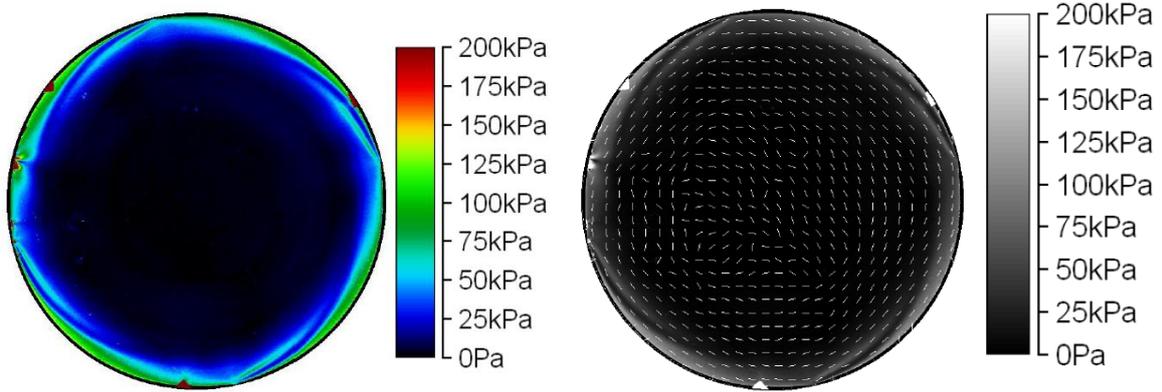


Abb.63: Maximum der Scherspannung (links) und Isostaten (rechts) in einer Kristallscheibe, die in der Konfiguration V2 gezüchtet wurde.

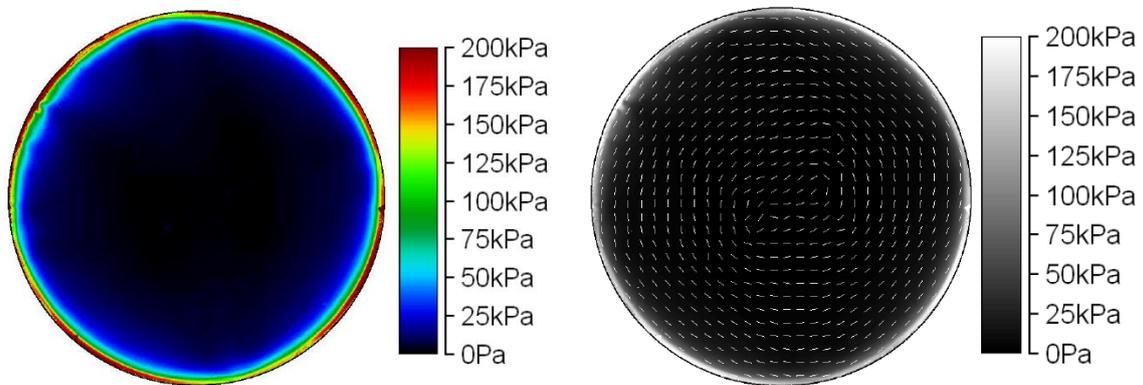


Abb.64: Maximum der Scherspannung (links) und Isostaten (rechts) in einer Kristallscheibe, die in der Konfiguration V5 gezüchtet wurde.

## 2.4 Diskussion der Messergebnisse

### Spezifischer Widerstand und Verteilung von Fremdstoffen (Dotierungselemente, Verunreinigungen)

Die axiale Verteilung des spezifischen Widerstands zeigte bei den untersuchten Kristallen, die in den verschiedenen Züchtungsanordnungen hergestellt worden waren, im Rahmen der Messgenauigkeit und der Inhomogenität des eingesetzten Dotierstoffes keine merklichen Unterschiede. Daher kann angenommen werden, dass die Ziehgeschwindigkeit im untersuchten Bereich keinen merklichen Einfluss auf den Dotierstoffeinbau hat. Aus diesem Grund soll die Widerstandsverteilung am Beispiel des Kristalls aus der Züchtungsanordnung V1 stellvertretend für die anderen Züchtungsanordnungen diskutiert werden.

Die Einwaage des Dotierstoffes entspricht einer Ausgangskonzentration des Phosphors in der Schmelze  $C_0(P)$  von  $3.5 \times 10^{15}$  Atome/cm<sup>3</sup>. Danach würde man eine axiale Widerstandsverteilung im Kristall erwarten wie sie dem Segregationsverlauf nach Scheil und den Messwerten auf dem Kristallmantel entspricht. Der berechnete axiale Widerstandsverlauf (theor.) und die Messwerte sind in Abb.65 oben dargestellt. Aus den Widerstandswerten kann die Verteilung der freien Ladungsträger bestimmt werden. Die Verteilung der freien Elektronenkonzentration über der Kristalllänge ist in Abb.65 unten dargestellt.

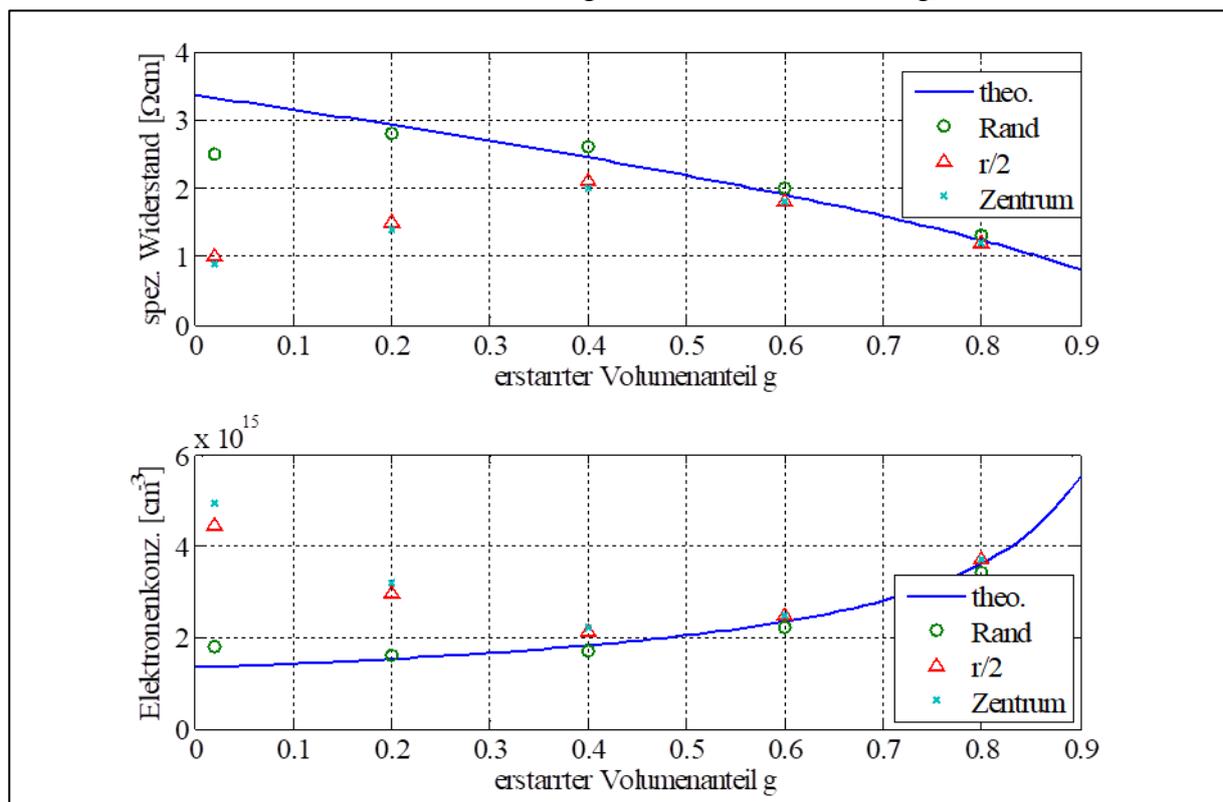


Abb.65: spezifischer Widerstand und Elektronenkonzentration über dem erstarrten Volumenanteil g

Es ist eine deutliche Abweichung der Messwerte im Kristallvolumen im Anfangsbereich des Kristallstabes vom theoretischen Verlauf zu erkennen. Ab einem erstarrten Volumenanteil von ca. 50% liegt eine gute Übereinstimmung der Messwerte mit dem theoretischen Verlauf vor. Die Abweichung soll anhand der Sauerstoffverteilung im Kristall diskutiert werden.

In der Abb.66 sind die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen über die Stablänge im Kristall (kann mit dem erstarrten Volumenanteil gleich gesetzt werden) dargestellt. Die axialen Verteilungen können nicht durch das Scheil-Gesetz mit einem effektiven Segregationskoeffizienten beschrieben werden, da keine erschöpfliche Sauerstoffquelle im herkömmlichen Sinn, z.B. die eingewogene Menge Phosphor, vorliegt, sondern der Quarztiegel als unerschöpfliche Quelle anzusehen ist. Mit sinkendem Schmelzpegel im Tiegel während der Kristallzuchtung nimmt somit auch das Sauerstoffangebot aus dem Tiegel ab.

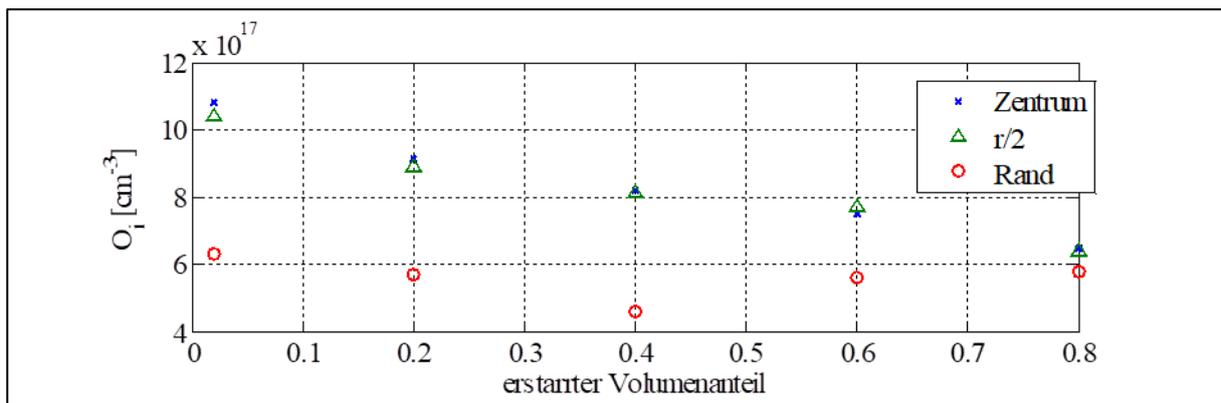


Abb.66: Konzentration des interstitiellen Sauerstoffs über dem erstarrten Volumenanteil

Bei der Sauerstoffverteilung ist die radiale Verteilung auffällig. Während die Messwerte in der Mitte und auf dem halben Radius des Kristalls annähernd gleich sind, fallen die Konzentrationen am Rand stark ab. Die Hauptursache für die radiale Verteilung – das gilt auch für die konservativen Dotierstoffe – ist die Verteilung der Dotierstoffe oder Verunreinigungen in der Schmelze an der Grenzfläche zum Kristall. In dem Grenzschichtmodell von Burton, Prim und Slichter [30] bedeutet dies eine inhomogene Ausbildung der Diffusionsgrenzschicht für die Fremdatome, was einen inhomogenen Einbau der Fremdatome zur Folge hat. Die gegenläufigen Rotationen von Kristall und Tiegel, die eine Homogenisierung der Temperaturverteilung in der Schmelze bewirken, führen zu Konvektionserscheinungen, die zu einer Anreicherung der Fremdstoffe im Kristallzentrum und zu einer Verarmung am Kristallrand führen. Darüber hinaus führt eine durchgebogene Phasengrenze ebenfalls zu einem radial unterschiedlichen Einbau auf Grund der axialen Segregation. Die Durchbiegung der Phasengrenze wurde durch LPS-Messungen aufgezeigt. Beide Effekte - die konkave Phasengrenze und das radial inhomogene Dotierstoffangebot an der Erstarrungsfront - werden in einem qualitativen Modell von Lee et al. [31] beschrieben. In dem Modell wird die Durchbiegung der Phasengrenze im Kristallzentrum berücksichtigt. Das inhomogene Dotierstoffangebot an der Phasengrenze wird durch unterschiedliche Konzentrationen im Kristallzentrum und an der Kristallkante, sowie durch ortsabhängige

effektive Verteilungskoeffizienten (Zentrum, Rand) beschrieben. Die Ergebnisse der Modellrechnungen mit den Annahmen des Referenzkristalls<sup>8</sup> sind in Abb.67 dargestellt.

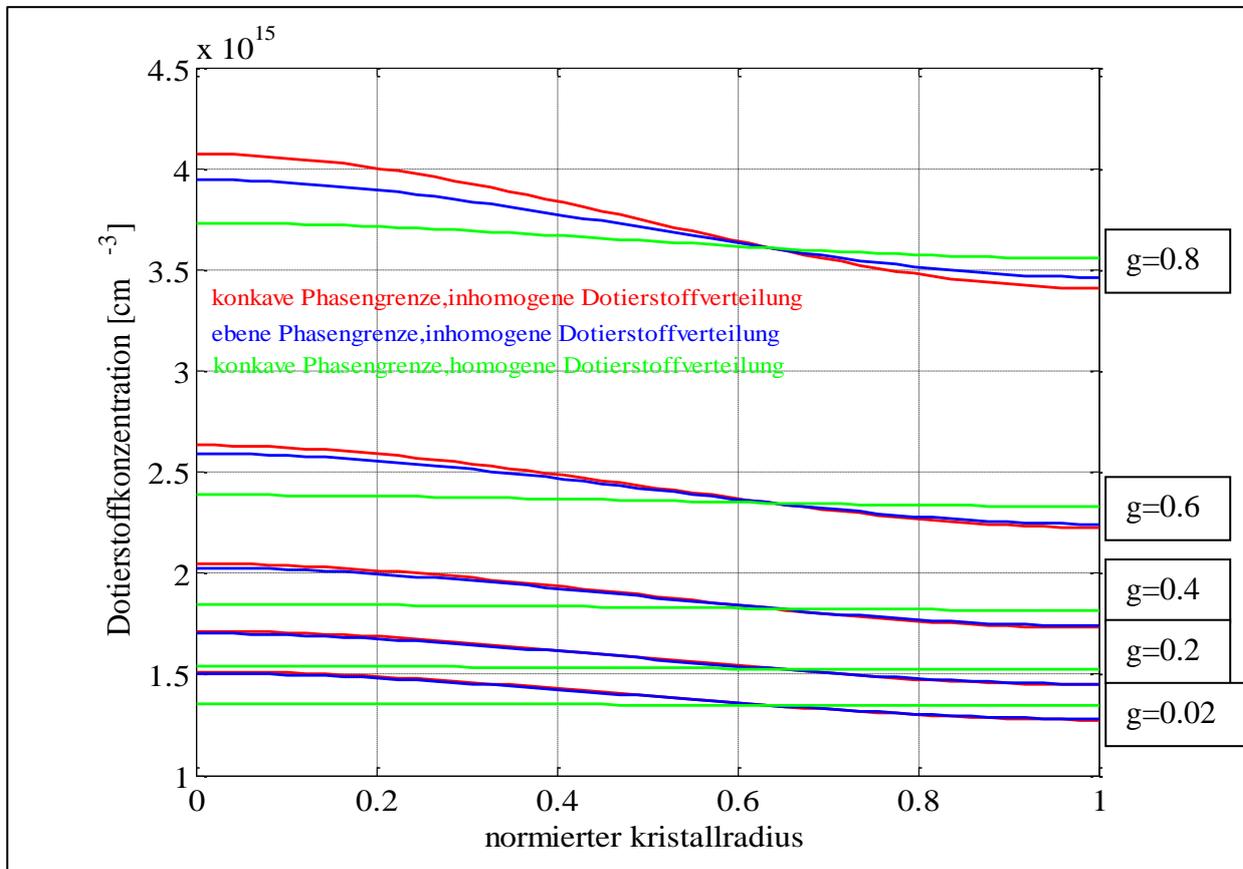


Abb.67: Radiale Dotierstoffverteilung für verschieden erstarrte Volumenanteile  $g$ . Die Volumenanteile entsprechen denen im Schnittplan (Abb.36)

Aus den Modellrechnungen geht hervor, dass allein eine durchgebogene Phasengrenze, die auf die Kristalllänge bezogen eine Durchbiegung im Zentrum von ca. 2% nur einen sehr geringen Einfluss auf die radiale Dotierstoffverteilung hat (grüne Kurven in Abb.67). Der Einfluss wird erst am Kristallende aufgrund der axialen Verteilungsfunktion ersichtlich. Dagegen hat die inhomogene Ausbildung des Dotierstoffangebotes an der Phasengrenze (Diffusionsgrenzschicht nach BPS [30]) deutliche Auswirkungen, auch schon zu Beginn des Stabes und vor allem im Randbereich (blaue Kurven in Abb.67). Beide Effekte summieren sich (rote Kurven in Abb.67).

Anhand dieses Effektes soll die Widerstandsverteilung im Referenzkristall diskutiert werden. Die radiale Sauerstoffverteilung zeigt Abb.66. Es ist offensichtlich, dass während der Kristallzucht ein Angebot des Sauerstoffs an der Phasengrenze geherrscht hat, wie es qualitativ in dem Modell von Lee beschrieben werden kann, d.h. eine Verarmung des

<sup>8</sup>  $C_0=3.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $k_c=0.38$  Ausgangskonzentration und mittlerer effektiver Verteilungskoeffizient des Phosphors; Modellannahmen: die Dotierstoffkonzentration im Zentrum an der Phasengrenze liegt 10% über der gemittelten, die ortsabhängigen Verteilungskoeffizienten wurden mit  $k_{cz}=0.39$  und  $k_{cr}=0.37$  angenommen. Die Durchbiegung der Phasengrenze wurde mit 20 mm berücksichtigt.

Sauerstoffangebots im Randbereich der Phasengrenze während des Kristallwachstums. Die axiale Verteilung ist invers zu der des Phosphors aufgrund des abnehmenden Angebotes.

Sauerstoff in Silizium besitzt die Eigenschaft, dass er, wenn er in hohen Konzentrationen in den Kristall eingebaut wird, teilweise Donatorcharakter haben kann. Diese, in der Literatur [32] auch als thermische Donatoren bezeichnet, können durch geeignete Temperaturbehandlungen unschädlich gemacht werden, beeinflussen aber im as-grown Material die Ladungsträgerkonzentrationen. Im n-typ Silizium verstärken sie die Leitfähigkeit und verringern somit den spezifischen Widerstand, im p-typ Material kompensieren sie die Ladungsträger und erhöhen somit den spezifischen Widerstand.

Im Randbereich des gesamten Kristalls liegt eine geringere Konzentration von Sauerstoff als im Kristallzentrum vor (Abb.66), was durch das Modell von Lee qualitativ beschrieben werden kann. In der Nähe des Kristallrandes ist der Einfluss der Auftriebskonvektion vorherrschend, während nahe dem Kristallzentrum der Einfluss der erzwungenen Konvektion dominiert. Am Anfang des Kristalls im zentralen Bereich (Messpunkte  $r/2$  und Center) scheint die Sauerstoffkonzentration auszureichen, um thermische Donatoren zu bilden. Die axiale Konzentration der zusätzlichen Donatoren scheint exponentiell abzunehmen und ab einem erstarrten Volumenanteil von ca. 0,5 nicht mehr signifikant zur Leitfähigkeit beizutragen. Diese Situation sei anhand der Abb.68 erläutert. Die Ladungsträgerkonzentrationen setzen sich zusammen aus den ins Leitungsband abgegebenen Elektronen der Phosphoratome und der thermischen Donatoren des Sauerstoffs. Damit ergibt sich eine Gesamtkonzentration von freien Elektronen wie sie in Abb.68 als rote Kurve gezeigt ist. Es sei darauf hingewiesen, dass der dargestellte Konzentrationsverlauf der thermischen Donatoren eine reine Annahme ist. Anhand dieser Annahme kann der experimentell ermittelte Verlauf des spezifischen Widerstands im Kristallvolumen diskutiert werden. Am Kristallrand liegen deutlich niedrigere Sauerstoffkonzentrationen vor, sodass keine thermischen Donatoren während des Kristallwachstums gebildet wurden. Die Messungen des spezifischen Widerstands auf dem Kristallmantel entsprechen somit dem erwarteten Segregationsverlauf.

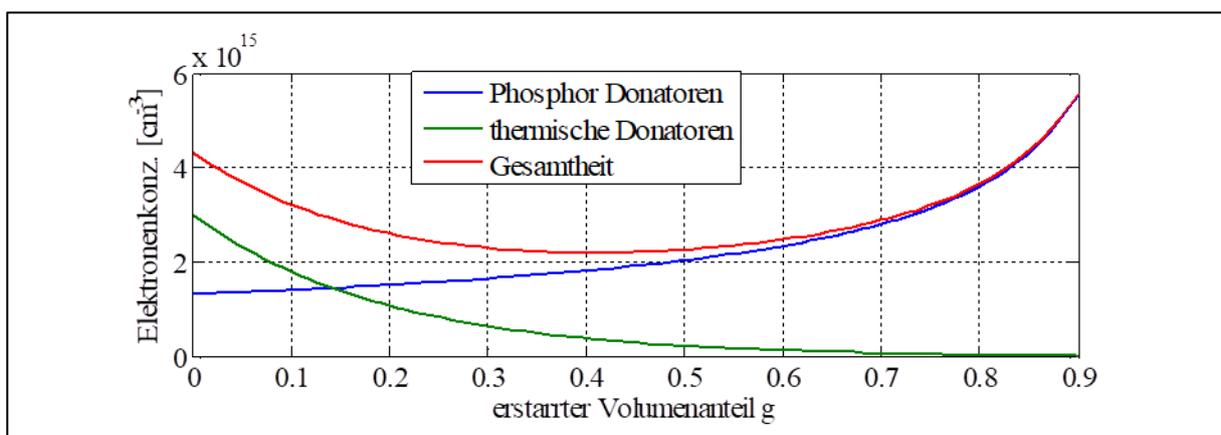


Abb.68: axiale Verteilung der freien Ladungsträger über dem erstarrten Volumenanteil. Die blaue Kurve entspricht der Segregation nach Scheil, die grüne Kurve entspricht einer angenommenen Verteilung der thermischen Donatoren. Die rote Kurve entspricht der Summation der freien Elektronen.

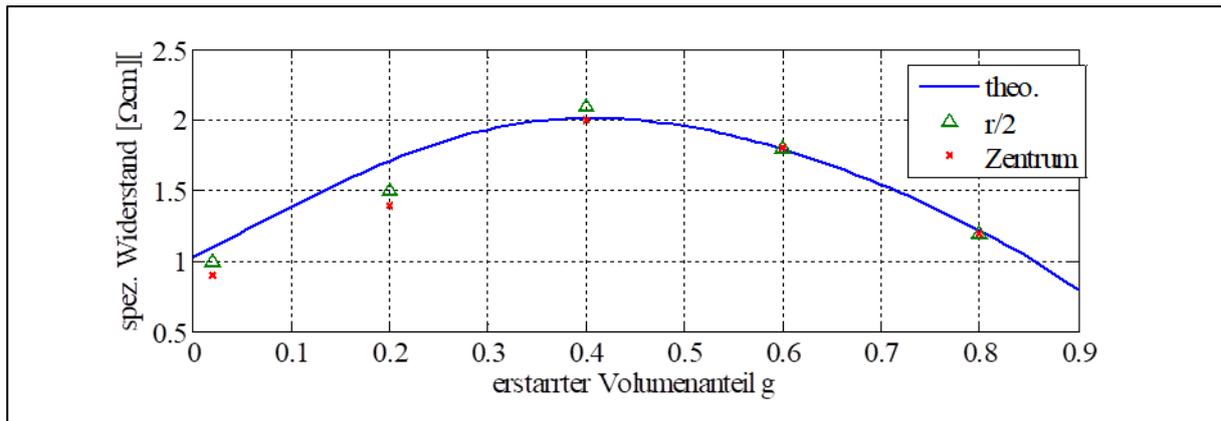


Abb.69: Verlauf des spezifischen Widerstands über dem erstarrten Volumenanteil. Die blaue Kurve entspricht der im Text und Abb.67 gemachten Annahmen.

Ein weiterer Hinweis auf die Existenz von thermischen Donatoren im Anfangsbereich des Kristalls sind die relativ niedrigen Minoritätsträgerlebensdauern am Kristallanfang. Die thermischen Donatoren sind positiv geladene Defekte im Silizium, die mehrere Energieniveaus in der Bandlücke bilden. In n-typ Silizium vergrößern sie die Majoritätsträgerkonzentration zum einen und verringern die Beweglichkeit der freien Ladungsträger (Streuung an ionisierten Störstellen). Darüber hinaus können die tieferen Niveaus des thermischen Donators nach der SRH-<sup>9</sup>Theorie die Minoritätsträgerlebensdauern reduzieren [33].

Um die gemachten Annahmen über die Ausbildung der thermischen Donatoren zu verifizieren, wurden zwei Scheiben (Sample 1 und Sample 2) einer speziellen Temperaturbehandlung (Thermodonator-Kill) unterzogen<sup>10</sup>, mit welcher die thermischen Donatoren neutralisiert werden können. Die Messungen des spezifischen Widerstands vor und nach der Temperbehandlung sind in Tab.14 aufgeführt.

	Sample 1 [Ωcm]	Sample 3 [Ωcm]	Sample 1 [Ωcm]	Sample 3 [Ωcm]
edge links	3.5	2.5		
edge rechts	3.4	2.5	2.5	2.6
edge oben	3.4	2.5		
edge unten	3.4	2.5		
r/2 links	3.5	2.4		
r/2 rechts	3.4	2.4	1	2.1
r/2 oben	3.5	2.4		
r/2 unten	3.5	2.4		
center	3.2	2.3	0.9	2

Tab.14: spezifischer Widerstand gemessen nach der „Thermodonator-Kill“ Temperung (links) und vor der „Thermodonator-Kill“ Temperung (rechts)

Die spezifischen Widerstandsverteilungen auf den beiden Scheiben nach der Temperaturbehandlung sind recht homogen und entsprechen in ihrer Größe dem erwarteten

<sup>9</sup> Shockley-Read-Hall-Rekombination (7)

<sup>10</sup> An dieser Stelle sei Dr. Müller von der Siltronic gedankt, der die Scheiben einer weiteren Charakterisierung (spez. Widerstand,  $O_i$ , Minoritätsträgerlebensdauer) unterzogen hat.

Verlauf nach ihrer axialen Position im Kristall. Als Fazit kann also festgehalten werden, dass die inhomogene Verteilung des spezifischen Widerstandes am as-grown Material durch die Bildung thermischer Donatoren bewirkt wird.

### Minoritätsträgerlebensdauer

Bei der Diskussion der Minoritätsträgerlebensdauern muss zwischen den Kristallzuchtungen mit (V5) und ohne (V1, V2) aktiver Kristallkühlung unterschieden werden. Die Verteilung der Minoritätsträgerlebensdauern erscheint bei allen Kristallen im Vergleich zur Widerstandsverteilung sehr inhomogen.

Gerade im Randbereich ist ein drastischer Abfall festzustellen. Die Scheiben, die der Temperung (Thermodonator-Kill) unterzogen wurden, wurden auch durch ein Lebensdauermapping charakterisiert. Die Messwerte können nicht mit den in Kap.2.3.3 angestellten Messungen verglichen werden, da die Scheiben mit einer anderen Methode ( $\mu$ PCD)<sup>11</sup> analysiert wurden. Die Ergebnisse sind in der Abb.70 dargestellt.

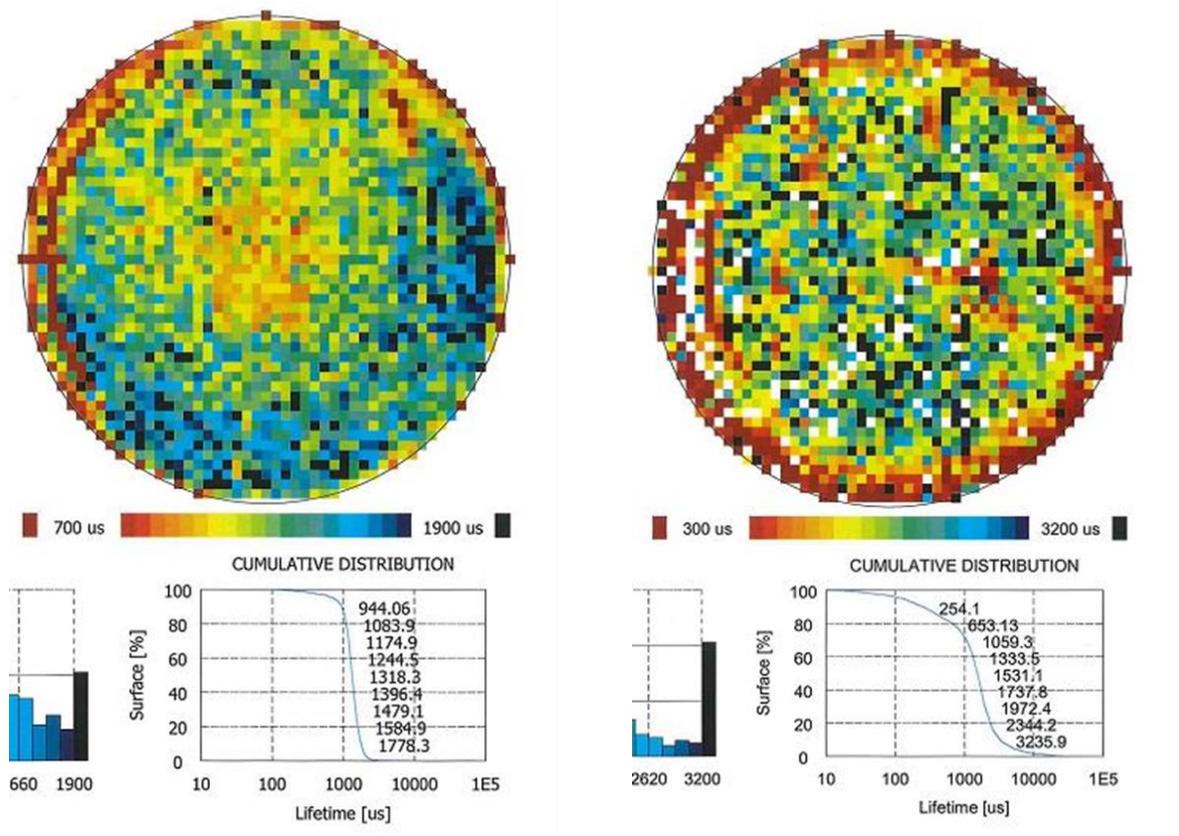


Abb.70: Verteilung der Minoritätsträgerlebensdauern an den Scheiben 1(links) und 3 (rechts)

Bei beiden Proben ist auch hier ein deutlicher Abfall zum Rand hin zu erkennen, der qualitativ mit den Messungen am Kristallmantel übereinstimmt. Die Verteilung des Dotierstoffes

<sup>11</sup> Microwave-detected photoconductance decay

(entspricht dem spezifischen Widerstand) ist in radialer Richtung bei beiden Proben homogen, die Verteilung des interstitiellen Sauerstoffes (gemessen nach der Temperung) zeigt ebenfalls eine Abnahme zum Rand. Die Abnahme des Sauerstoffs sollte aber zur Lebensdauer antikorreliert sein.

	Sample 1 $\times 10^{17}$ [cm <sup>-3</sup> ]	Sample 3 $\times 10^{17}$ [cm <sup>-3</sup> ]
Center	9.21	7.24
Half radius	9.04	7.21
Edge	7.01	5.58

Tab.15: interstitieller Sauerstoff O<sub>i</sub> gemessen an den Kristallscheiben (Sample 1 und Sample 3) nach der Temperaturbehandlung.

Zwei spekulative Ansätze seien erwähnt:

Eine Anreicherung von Verunreinigungen im Randbereich, die aus dem Prozessraum über die Gasphase in den Kristall eingebaut werden. Eine solche Verteilung wird nicht durch die Segregation sondern durch Diffusion bestimmt.

Eine Abschätzung für die Eindringtiefe einer rekombinationsaktiven Störstelle am Beispiel des Eisens kann grob abgeschätzt werden. Dazu wird das axiale Temperaturprofil der Kristalloberfläche aus den Simulationsrechnungen herangezogen. Unter der Annahme einer ebenen Phasengrenze (kein radialer Temperaturgradient) kann eine Eindringtiefe der Verunreinigung nach dem Wurzel-T-Gesetz abgeschätzt werden. Ein Profil kann nicht angegeben werden, da eine Oberflächenbelegung des Kristalls mit den Verunreinigungen nicht bekannt ist.

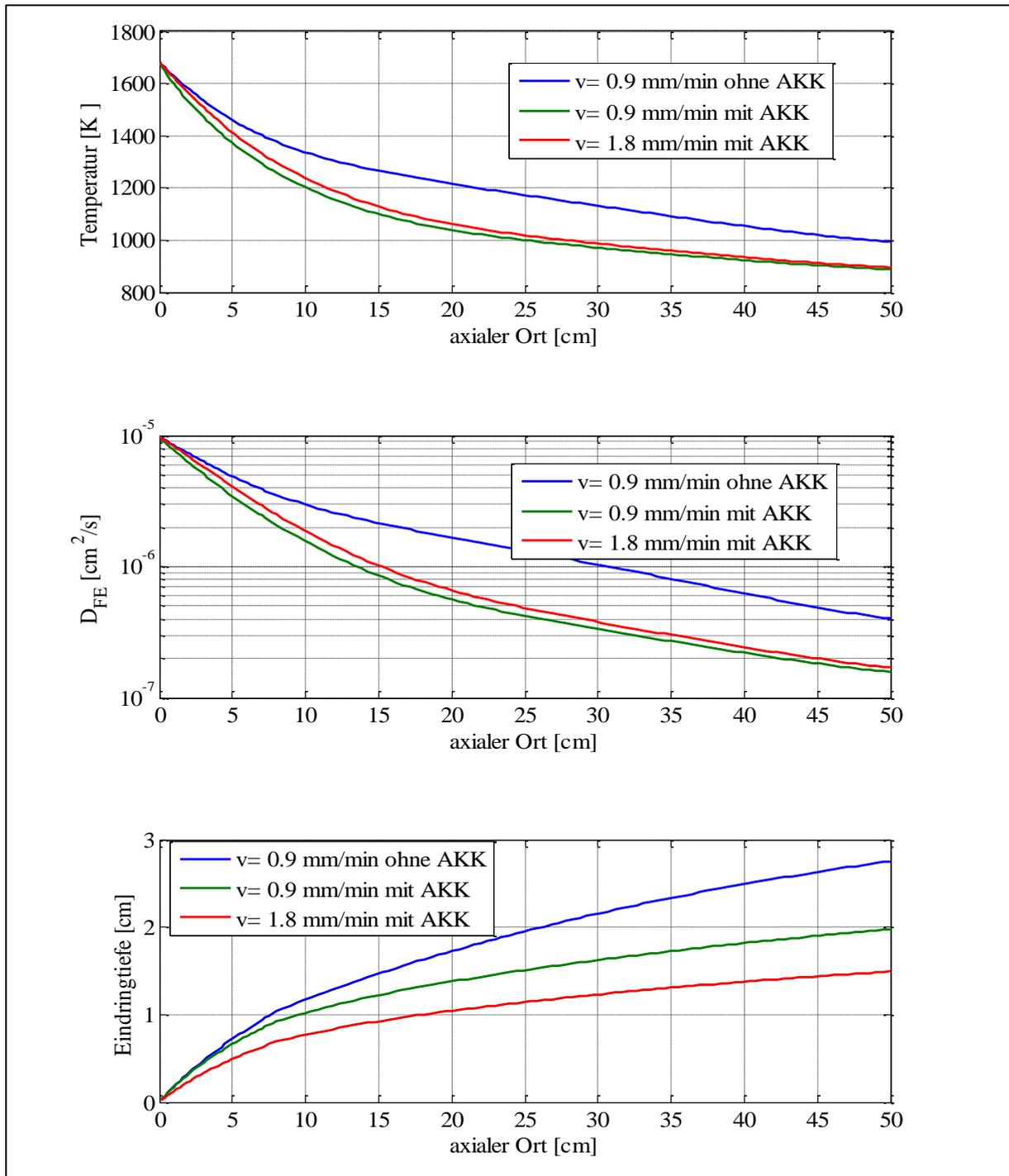


Abb.71: Temperatur (oben), Temperatur abhängiger Diffusionskoeffizient des Fe (Mitte), abgeschätzte Eindringtiefe des Fe (unten) über dem axialen Ort.

In der Abb.71 oben sind die berechneten Temperaturprofile am Kristallmantel für die Kristallzüchtungsanordnungen V1 (0.9 mm/min mit und ohne AKK) und V5 (1.8 mm/min mit AKK) angegeben. Die abgeschätzten Eindringtiefen sind in der Abb.71 unten abgebildet. Bei dem Modell wurde eine ebene Phasengrenze angenommen, d.h., dass auch in radialer Richtung die Manteltemperatur gilt. Die Hauptunterschiede in den Eindringtiefen resultieren aus der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D_{Fe}$  (Abb.71 Mitte) und der schnelleren Abkühlung des Kristalls.

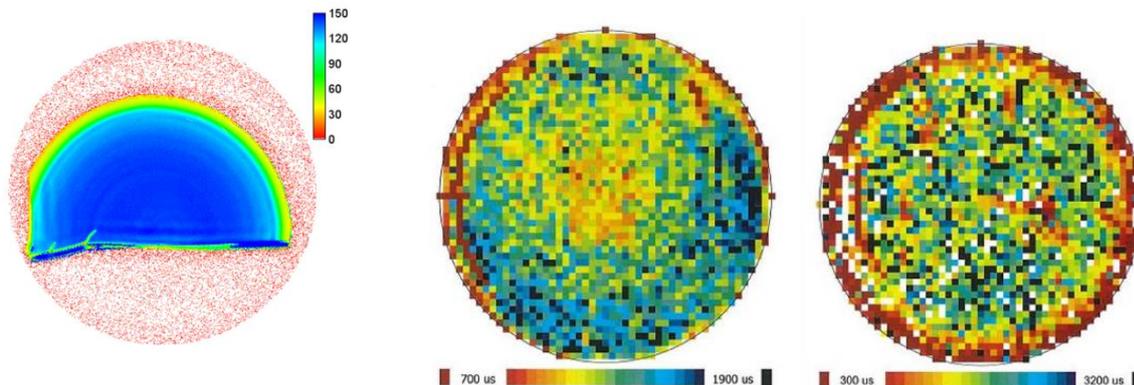


Abb.72: Minoritätsladungsträger-Lebensdauern an Kristallscheiben, die in Konfiguration V1 ohne AKK gezüchtet wurden.

Die Abb.72 zeigt die Verteilung der Minoritätsladungsträger-Lebensdauern in drei Scheiben, die ohne den Einsatz einer aktiven Kristallkühlung gezüchtet wurden. Man erkennt am Scheibenrand deutlich eine degradierte Zone mit verminderten Werten. Diese Zone entspricht in ihrer Ausdehnung in etwa der abgeschätzten Eindringtiefe aus Abb.71.

Aus der angestellten Abschätzung kann eine Verringerung der Eindringtiefe der Verunreinigungen aus der Gasphase bei vorhandener aktiver Kristallkühlung während der Züchtung erwartet werden. Die Abb.73a zeigt einen Längsschnitt (205 mm x 150 mm) aus einem Kristall, der in Konfiguration V5 mit AKK gezüchtet wurde. Die Verteilung der Lebensdauern ist annähernd homogen und zeigt praktisch keinen degradierten Randbereich mehr. Diese Tatsache mag die oben gemachte Annahme bestätigen, dass eine aktive Kristallkühlung sich positiv auf die Kristallqualität auswirkt. In der Abb. 73b ist das LPS Topogramm derselben Kristallprobe dargestellt.

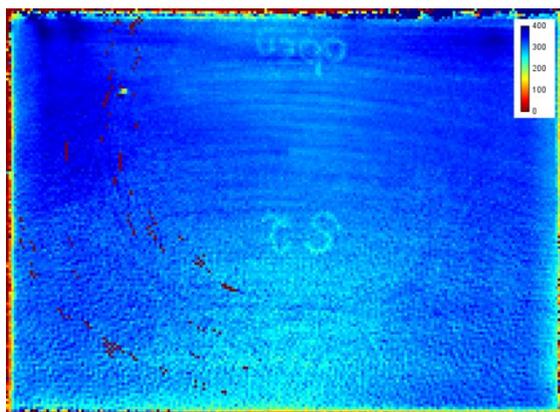


Abb. 73a: Topogramm der Lebensdauern

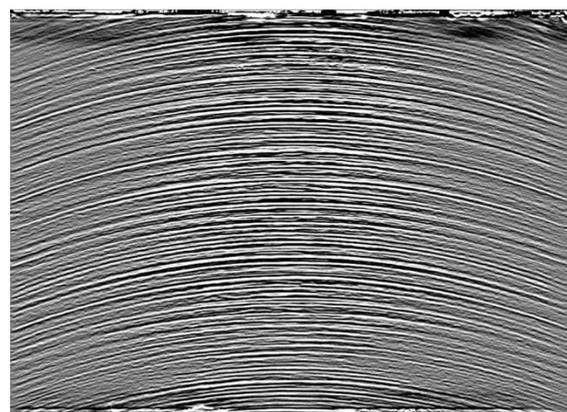


Abb. 73b: LPS-Topografie

Ein anderer Ansatz wäre die Ausbildung von Sauerstoffpräzipitaten im Randbereich, die durch FTIR-Messungen nicht erfasst werden und als Rekombinationszentren wirken [34]. Die Präzipitatbildung wird durch Kohlenstoff begünstigt. Eine Eindiffusion von Kohlenstoff im Randbereich des Kristalls während der Züchtung erscheint unwahrscheinlich, da Kohlenstoff

einen sehr kleinen Diffusionskoeffizienten<sup>12</sup> hat. Eine Charakterisierung im Hinblick auf Sauerstoffpräzipitate wurde nicht durchgeführt.

---

<sup>12</sup>  $D=1.9 \exp(-3.2\text{eV}/(k_B T))\text{cm}^2/\text{s}$

## **3 Multipulling**

### **3.1 Zusammenfassung**

Die Möglichkeit, mehrere Kristalle sequentiell aus einem Tiegel zu ziehen, wird als Multipulling bezeichnet. Multipulling hat ein starkes Kostenreduzierungspotential. Neben der reinen Ersparnis der Tiegelkosten werden auch die thermisch stark beanspruchten Teile der Hotzone durch verringerte Temperaturzyklen geschont. Eine Reduzierung der Temperaturzyklen bedeutet auch eine Reduzierung der Energiekosten. Ein weiterer wesentlicher Vorteil des Multipulling liegt in einem erhöhten Durchsatz und damit in einer Produktivitätssteigerung. Der Effekt wird anhand der Abb.74 erläutert. Es ist die abgegebene Heizerleistung eines Standard-Cz-Prozesses (1 Kristall pro Tiegel) und eines MPCz-Prozesses (Multipulling Cz) bis zum Start des 2. Kristalls aus einem Tiegel dargestellt. Den skizzierten Kurven liegen reale Kristallzüchtungsexperimente zugrunde. Die blaue Kurve zeigt einen kompletten Standard-Cz-Prozess vom Einschalten der Ziehanlage bis zur Abkühlphase und der erneuten Aufheizphase des nächsten Standard-Cz-Prozesses bis zum ersten Kontakt des Keimes mit der Schmelze (Dipping). Die rote Kurve zeigt die abgegebene Heizerleistung für den MPCz-Prozess ebenso bis zum Dipping des 2. Kristalls. Der Versatz der Kurven kommt durch einen 60 minütigen Nachchargierprozess zustande. Nach dem Aufschmelzen wird das durch den Schmelzvorgang frei gewordene Volumen im Tiegel mit der Nachchargiereinheit nachgefüllt, um eine optimale Ausnutzung des Tiegelvolumens zu erzielen. Durch diesen Nachchargierschritt lässt sich der Materialdurchsatz steigern, was sich in einer längeren Stabphase des Ziehprozesses und damit in einer größeren Stablänge niederschlägt. Der Vergleich der beiden Prozessvarianten ist in Tab.16 dargestellt. Eine Optimierung des MPCz-Prozesses bezüglich der Produktivität, des Energieverbrauchs und insbesondere der Stabilität und Automatisierung war ein wesentlicher Arbeitspunkt dieses Förderprojektes.

Ein Vergleich des Durchsatzes eines Standard- Cz-Prozesses mit einem MPCz-Prozess und einer einfachen Kostenanalyse zeigt das wirtschaftliche Potenzial des Multipulling. 50 Produktionswochen pro Jahr mit einer Produktion von 150 Kristallen pro Ziehanlage sollten eine Jahresproduktion von 100% ergeben. Unter der Annahme, dass 3 Kristalle aus einem Tiegel gezüchtet werden können und der Möglichkeit den Füllstand des Tiegels um etwa 20 bis 30% pro Prozess zu optimieren, würde zu einer gleichen Erhöhung des Durchsatzes (20 bis 30 Kristalle / Jahr) führen. Die längere Dauer der Stabphase aufgrund des Auffüllens des Tiegels wird durch Verringerung der Ausfallzeiten und durch mehr Stabproduktion kompensiert (Abb.74). Mit dem Multipulling sollte eine Steigerung der Produktivität um 25% (25 Kristalle / Jahr) und eine Einsparung von 67% der Tiegelkosten möglich sein. Eine mobile Nachchargiervorrichtung (MRS) von der PVA Crystal Growing Systems GmbH ist für einen Einsatz von 5-7 Ziehanlagen geeignet.

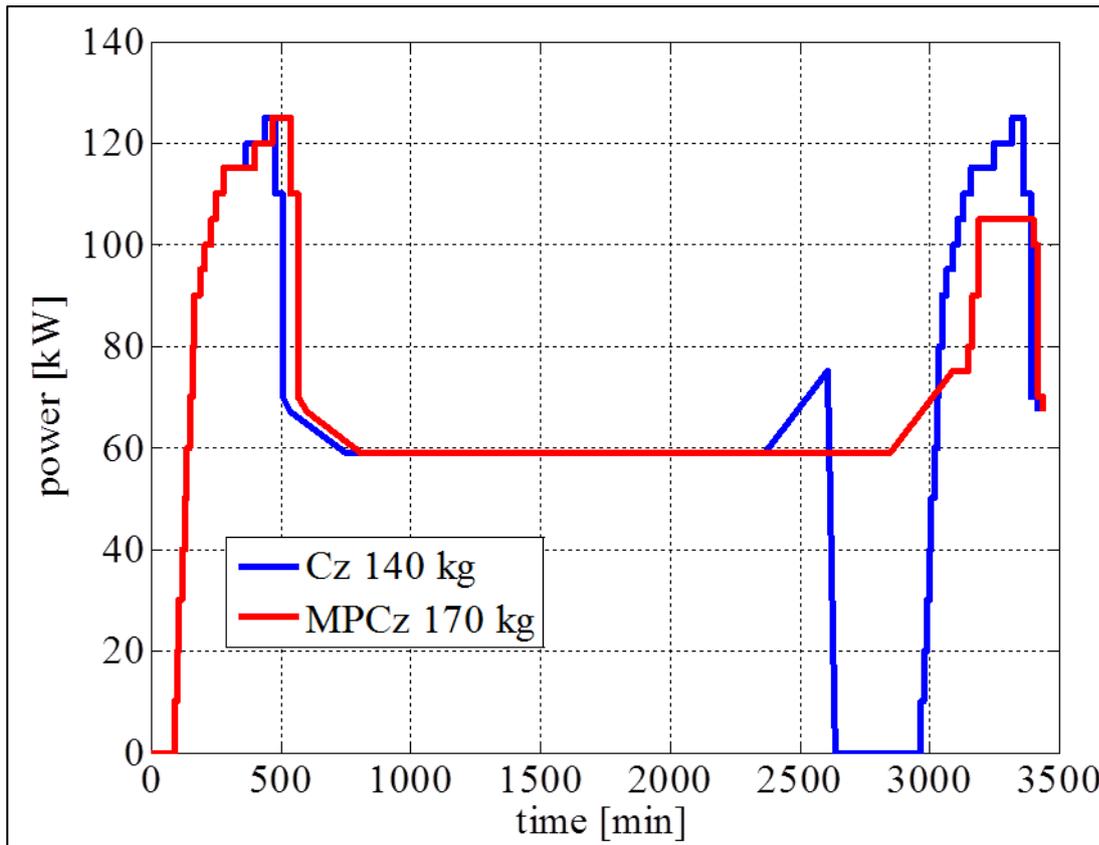


Abb.74: Leistungsabgabe des Heizers über der Prozesszeit für einen Standard Cz- (blaue Kurve) und einen MPCz-Prozess (rote Kurve).

Prozessphase	Zeit [h] Cz	Zeit [h] MPCz
Abpumpen (inkl. Lecktest)	1.5	1.5
Aufschmelzen bis zum Andippen	7.5	8.5
Temperaturstabilisierung, Hals, Schulter	3.5	3.5
Stab	27	33
Endkonus	4	4
Prozesszeit bis zum nächsten Andippen	13.5	6

Tab.16: Zeitvergleich Standard Cz-Prozess und MPCz-Prozess.

### 3.2 Nachchargiervorrichtung

Die Abb.75 zeigt die unterschiedlichen Varianten des Nachförderns, im Folgenden auch als Feeden bezeichnet:

1. Nachfördern durch ein fest installiertes Rohr an einem Kesselstutzen
2. Nachfördern durch ein verfahrbares Rohr durch einen Kesselstutzen
3. Nachfördern durch ein verfahrbares Rohr durch das Schleusenventil
4. Nachfördern über den Seildrehkopf / Schleuse mit Nachchargiereinrichtung

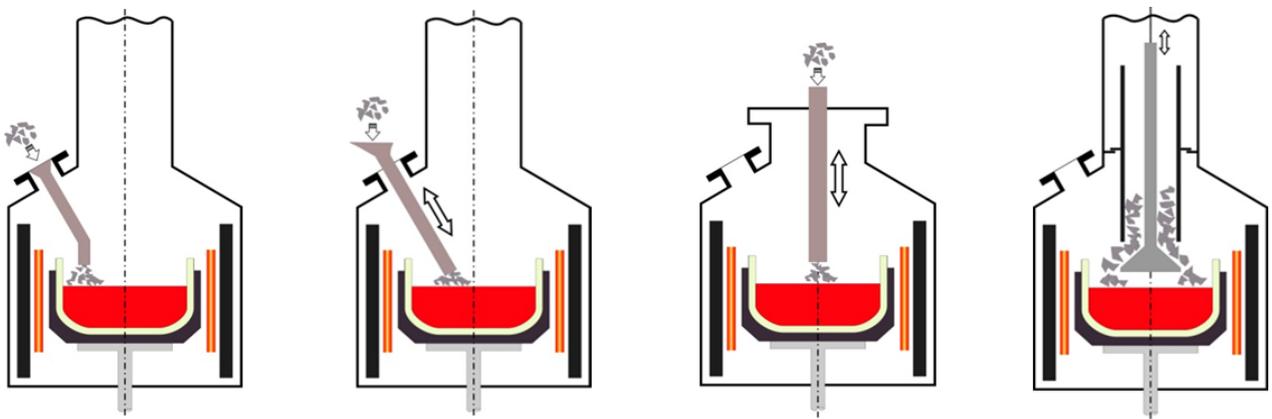


Abb.75 Varianten des Nachförderns (Feedens)

Der Hauptvorteil der Varianten 1 und 2 liegt in der Zeitersparnis. Der Feedprozess kann unabhängig von Kristall und Schleuse durchgeführt werden. Das bedeutet, dass schon während der Abkühlphase, ohne die Schleuse zu verfahren, der Feedprozess begonnen werden kann. Bei der Variante 3 muss die Schleuse mit Kristall verfahren werden, um die Nachchargiereinheit aufzusetzen. Bei der Variante 4 muss vor dem Feedprozess der abgekühlte Kristall erst entnommen werden. Der große Vorteil der 4. Variante ist die kostengünstige und einfache Durchführung. Als Fördermaterial können bei dieser Variante Seitenabschnitte von prozessierten Kristallen oder Bruchmaterial verwendet werden. Die Fördereinrichtungen hierfür sind in Abb.76 – Abb.78 dargestellt.

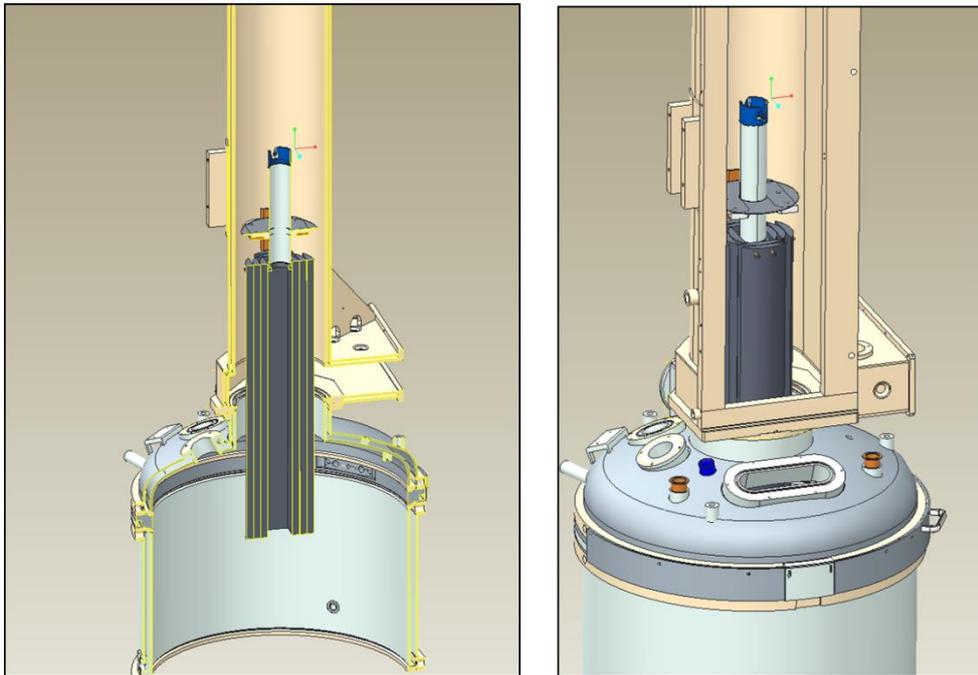


Abb.76: Slabfeeder, bestehend aus einem Molybdänhalter, an welchem die Seitenabschnitte aufgehängt werden (Slab ist gleichbedeutend mit Seitenabschnitt)

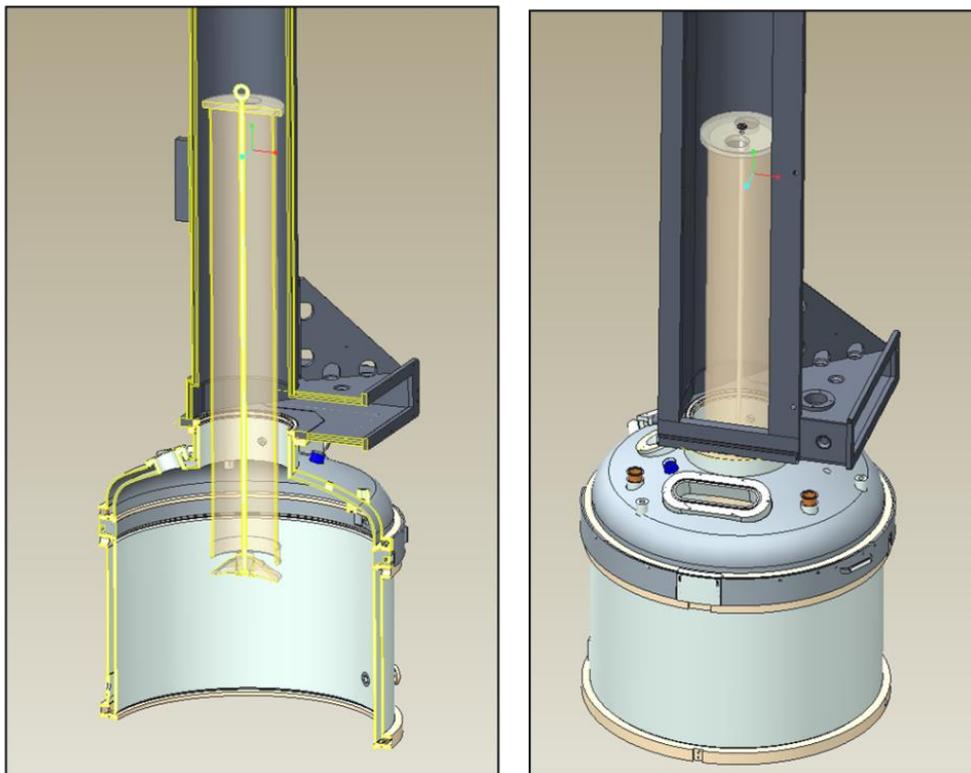


Abb.77: Zentralfeeder, bestehend aus einem Quarzrohr, welches mit stückigem Material befüllt wird.

Die Variante 2 ist in der Abb.78 dargestellt. Der Vorratsbehälter bei dieser Variante wird mit Granulat bis 6 mm Durchmesser oder Feinstbruch bis zu 10 mm Kantenlänge befüllt. Die Varianten 1 und 3 werden von der PVA Crystal Growing Systems GmbH zurzeit nicht angeboten.

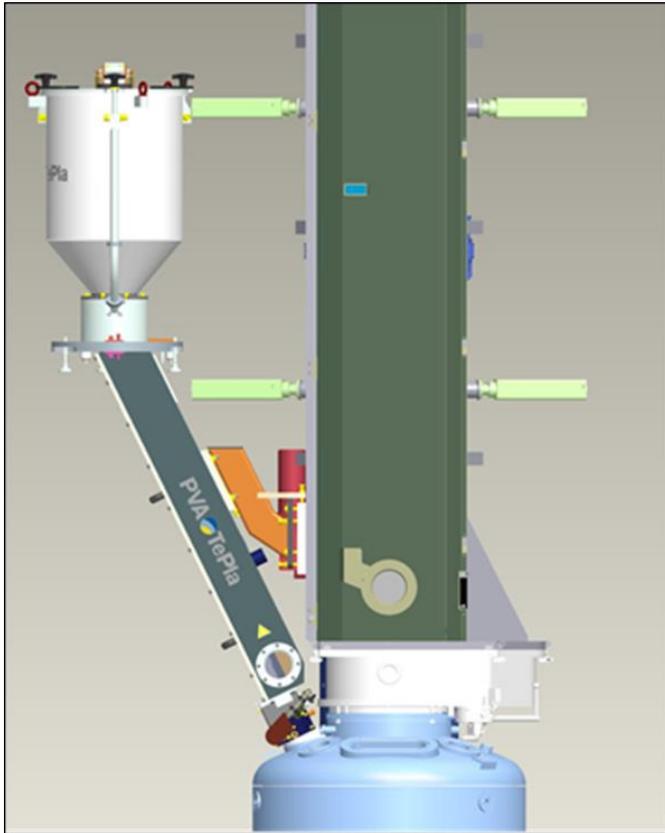


Abb.78: Stationärer Feeder mit aufgesetztem Vorratsbehälter.

### 3.3 Mobile Nachchargiereinrichtung (MRS: Mobile Recharge System)

Bei der PVA CGS GmbH wurde eine mobile Nachchargiervorrichtung (mobiler Feeder) entwickelt, die die Möglichkeit bietet, im Gegensatz zu fest installierten Nachchargiereinrichtungen, mehrere Maschinen zeitversetzt bedienen zu können. Durch diese Möglichkeit können die Investitionskosten für den Anwender gering gehalten werden. Das Prinzip des „mobilen Feeders“ ist schematisch in Abb.79 dargestellt.

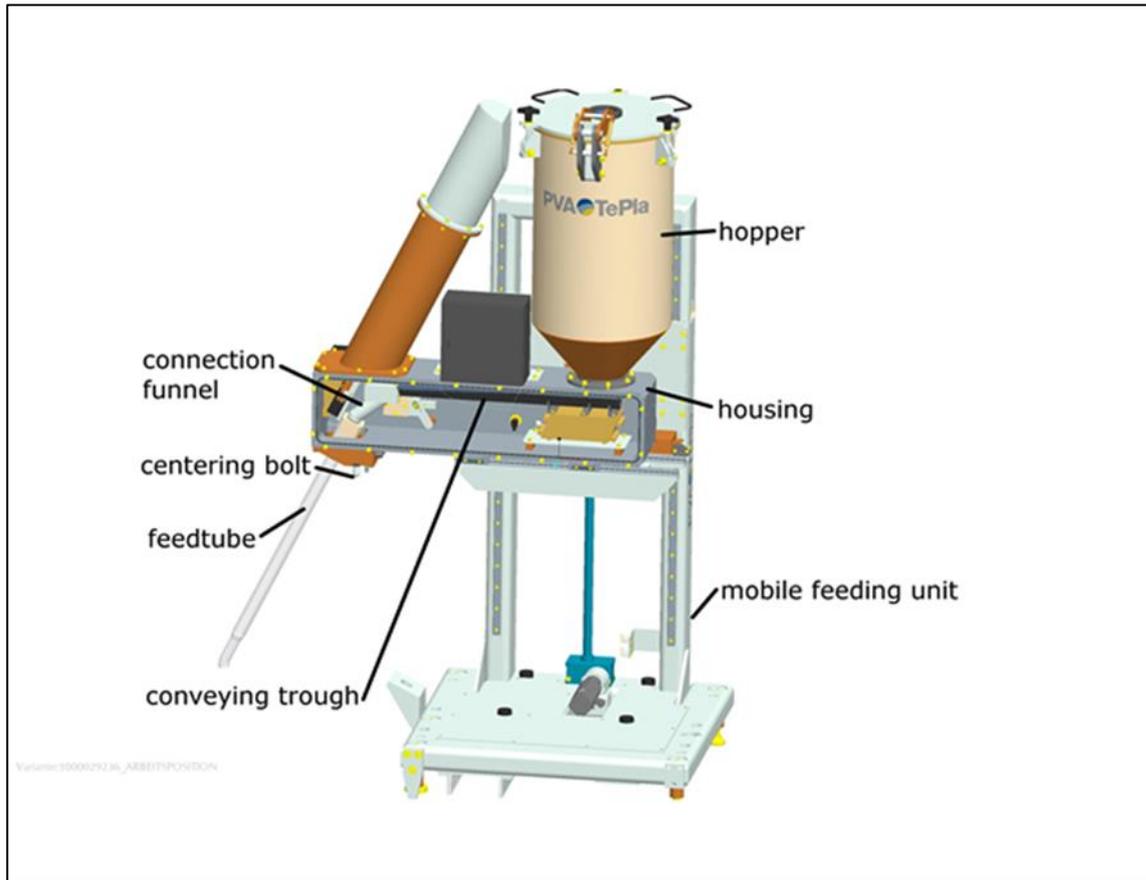


Abb.79: Schematische Darstellung der mobilen Nachchargiereinrichtung (mobiler Feeder) mit ausgefahrenem Quarzrohr.

Der mobile Feeder besteht aus einem Bunker (hopper), welcher das Rohmaterial als Schüttgut beinhaltet und einem Vibrationsfördersystem, welches den Bunkerinhalt abzieht und gleichzeitig über eine Förderrinne (conveying trough) und ein bewegliches Quarzrohr (feedtube) zum Schmelztiegel fördert. Das Quarzrohr ist beweglich und befindet sich, wenn es nicht im Prozess aktiv ist, in einem Rohrgehäuse. Die Abb.80 zeigt den mobilen Feeder im Prozess. Die wesentlichen Details des Fördersystems sind in Abb.81 dargestellt. Das stückige Silizium kann bis zu einer Kantenlänge von 35 – 40 mm eingesetzt werden und befindet sich im Hopper, der als Kernflusssilo funktioniert. Der durch einen Elektromagneten angetriebene Vibrationsförderer arbeitet bei einer festen Frequenz von 100 Hz. Die Einstellung der Fördergeschwindigkeit und damit des Massestroms wird über die Schwingamplitude des Förderers, also letztendlich über die Erregerkraft des Elektromagneten gesteuert. Der Vorteil des Vibrationsförderers liegt in diesem Anwendungsfall darin, dass keine bewegten Teile mit dem Silizium in Kontakt kommen und damit keine Verunreinigungen des Materials provoziert

werden. Zusätzlich ist die Förderrinne mit Siliziumplatten ausgekleidet. Der Zuführprozess findet unter Vakuum statt.



Abb.80: Mobiler Feeder an Kristallziehanlage angedockt (links) und mit in den Prozessraum eingefahrenen Quarzrohr (rechts oben: schematisch, rechts unten: während des Nachförderns).

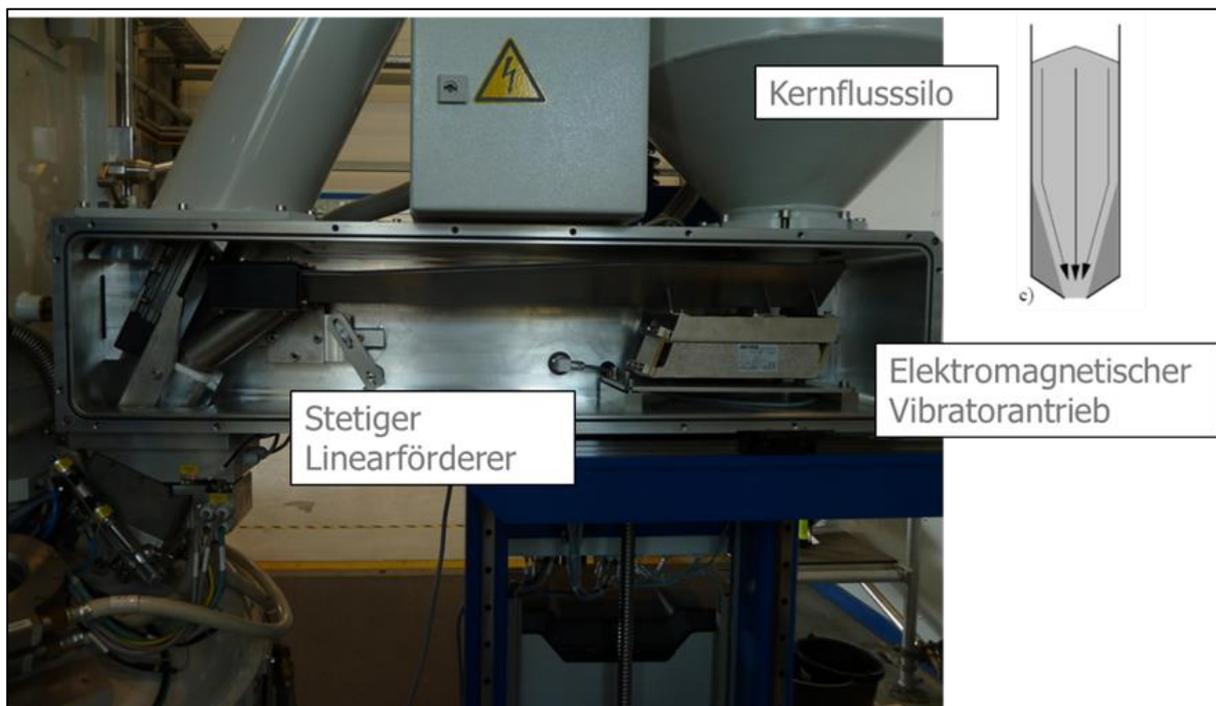


Abb.81: Fördersystem zur Ansicht geöffnet

### 3.4 Entwicklung einer modifizierten Nachchargiervorrichtung

Der vorhandene Prototyp der mobilen Nachchargiervorrichtung (MRS: Mobile Recharge System) wurde mit dem notwendigen Adapterventil (Dockingventil) an der Kristallziehanlage SC24 in Betrieb genommen. Für einen reproduzierbaren Nachchargievorgang und vor allem auch unter dem Gesichtspunkt der Automatisierbarkeit wurden umfangreiche Trockenversuche mit dem vorhandenen Prototypen der Nachchargiervorrichtung durchgeführt. Es wurden z. B. die Stabilität der Feedrate während eines Feedprozesses bei konstantem Sollwert, die Reproduzierbarkeit der Feedrate bei mehreren Feedversuchen mit konstantem Sollwert und die Feedraten als Funktion des Sollwerts zu unterschiedlichen Zeitpunkten untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abb.83 – Abb.85 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Vibrationsförderer fluktuierende Förderraten aufweist. Diese Fluktuationen liegen jedoch nicht an der mangelhaften Technik des Gerätes, sondern sind im technischen Funktionsprinzip begründet.

Vibrationsförderer dieser Bauart sind als Zweimassen-Schwingsysteme aufgebaut (Abb.82) und werden nahe der Resonanzstelle betrieben. In diesem Betriebspunkt werden mittels der relativ geringen Erregerkräfte des Elektromagneten vergleichsweise große Schwingungsamplituden erzielt.

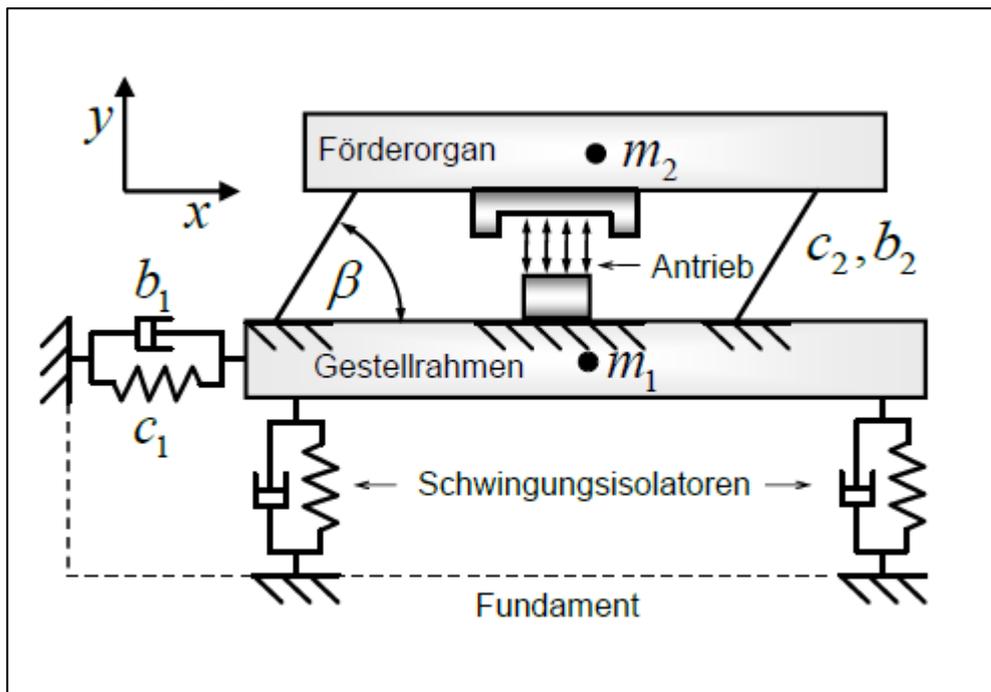


Abb.82: Modell eines Vibrationsförderers

Durch Beladung des Vibrationsförderers ändert sich die Masse im Schwingsystem und damit auch die Eigenfrequenz. Da die Erregerfrequenz des Magneten gleich bleibt, verschiebt sich aber der Arbeitspunkt. Daher kann es in Resonanznähe zu starken Schwankungen der Schwingungsamplitude und damit letztendlich auch zu starken Schwankungen der Fördergeschwindigkeit kommen.

Die Förderrate oder der Massenstrom sind also zum einen abhängig von der Beladung des Förderers, zum anderen lastet der Druck des Fördermaterials aus dem Bunker (Hopper) auf

der Rinne. Dieser Druck ist von der Füllhöhe im Vorratsbehälter abhängig. Die Korngrößenverteilung des Siliziums ist nicht konstant, die Schüttgutedichte ist nicht reproduzierbar.

Ein weiterer Grund für variierende Förderraten ist, dass selbst baugleiche Förderer unterschiedliche Schwingungsamplituden bei gleichen Erregerströmen an den Magneten aufweisen. Die Schwingungsisolatoren unterliegen einer gewissen Materialermüdung.

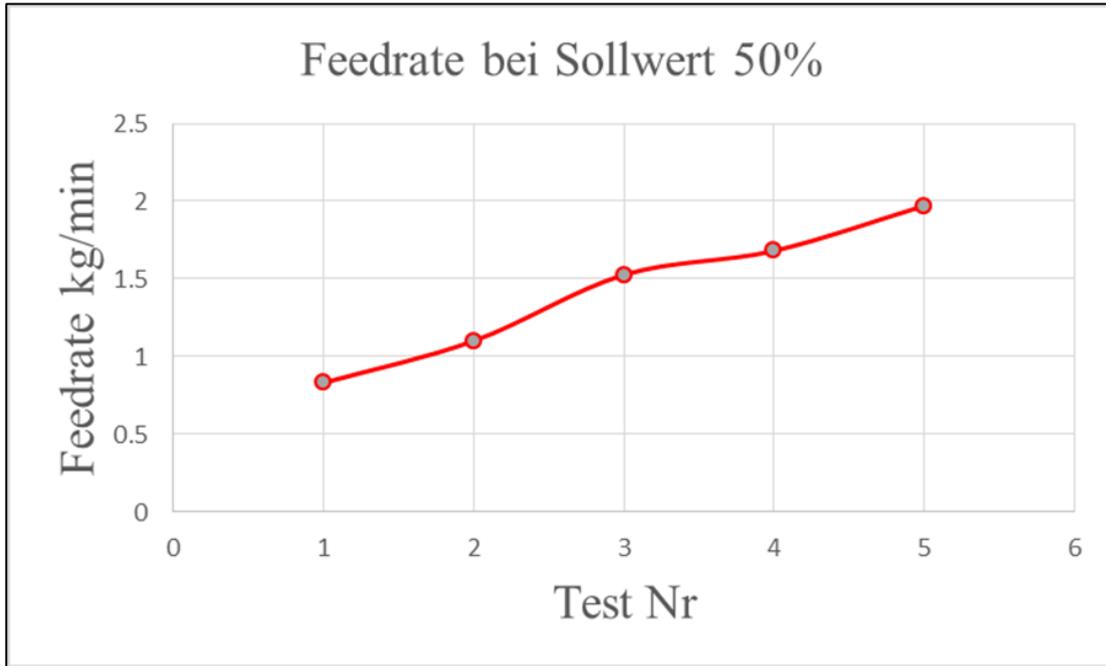


Abb.83: Aufeinander folgende Feedversuche mit jeweils 35 kg Hopperbefüllung und konstantem Sollwert (50%) am Vibrationsförderer.

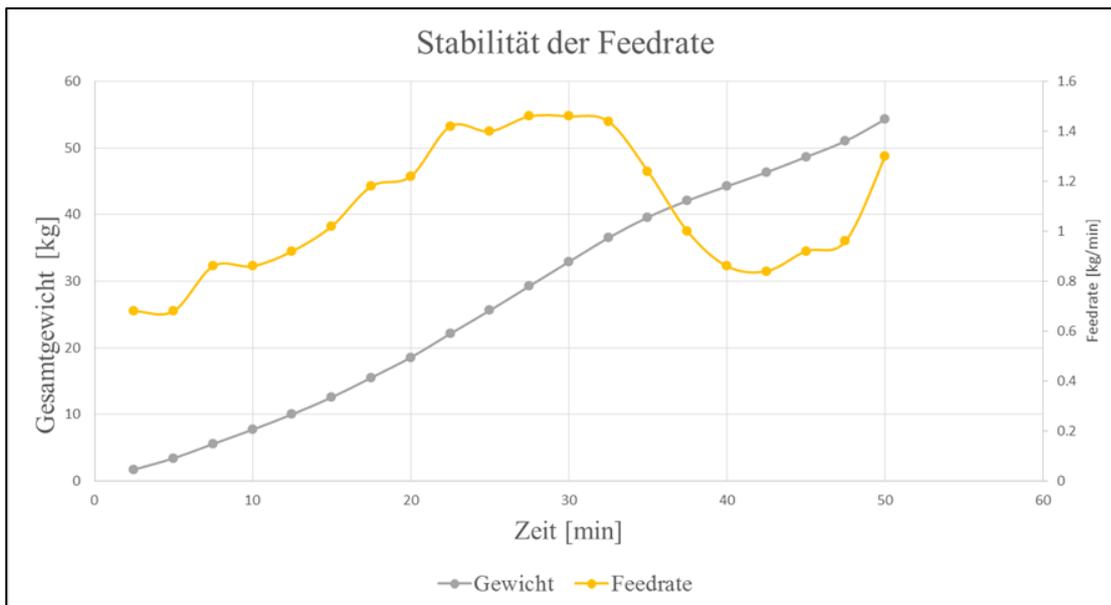


Abb.84: Feedversuch mit 60 kg Hopperbeladung und in äquidistanten Zeitschritten bestimmte Feedrate bei einem konstanten Sollwert (60%) am Vibrationsförderer

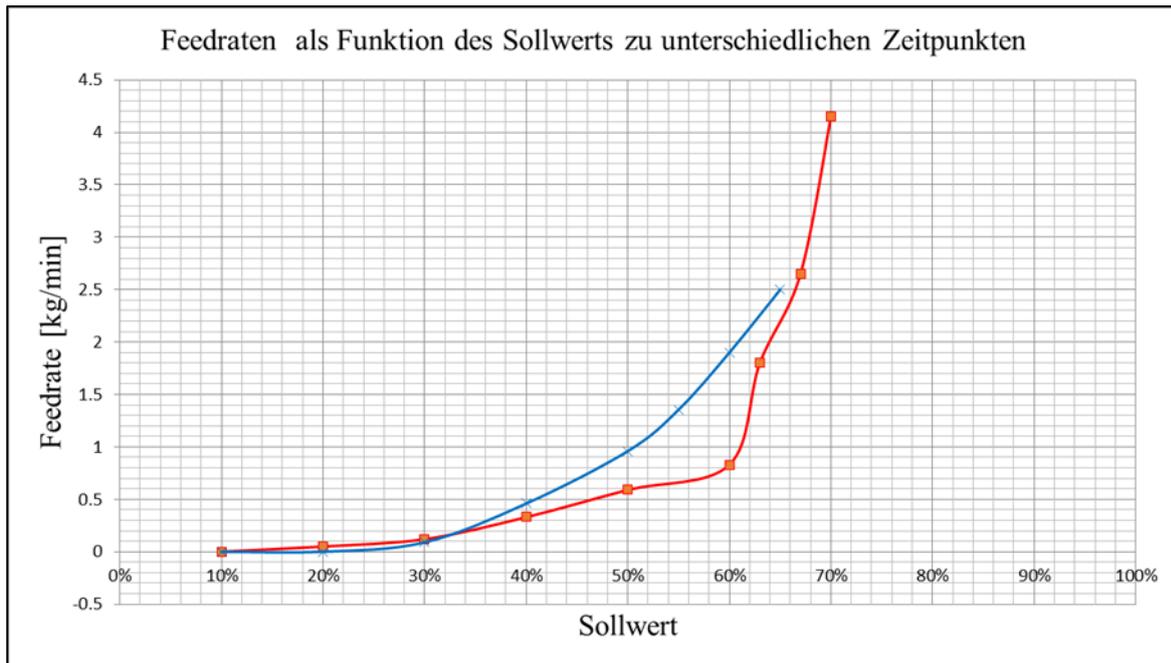


Abb.85: Feedraten als Funktion des Sollwertes am Vibrationsförderer gemessen zu unterschiedlichen Zeitpunkten (blaue Kurve, rote Kurve).

### 3.4.1 Messtechnische Voruntersuchungen am Vibrationsförderer<sup>13</sup>

Um die unterschiedlichen Einflussgrößen und die Betriebspunktparameter exakt zu erfassen, wurden die Beschleunigungen an zwei Punkten über der Antriebseinheit gemessen. Der rechte Sensor zeichnete die Beschleunigung in allen drei Raumrichtungen auf, der linke lediglich in dominanter Förderrichtung (Abb.86).

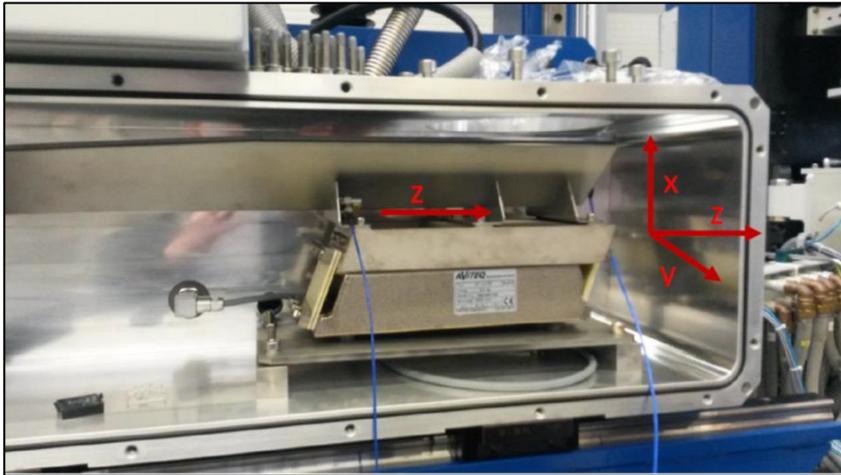


Abb.86: Voruntersuchung: Vermessung des Betriebspunktes am Vibrationsförderer, Koordinaten der Messpunkte

Für den Förderprozess ist die Zuordnung von  $z(t)$  und  $x(t)$  interessant.  $Y(t)$  kennzeichnet eventuelle Querschwingungen, welche den Förderprozess stören könnten. Die Kanäle trix, triy, triz entsprechen dem Triax-Sensor aus Abb.86, der Kanal 1 entsprechend dem linken Sensor.

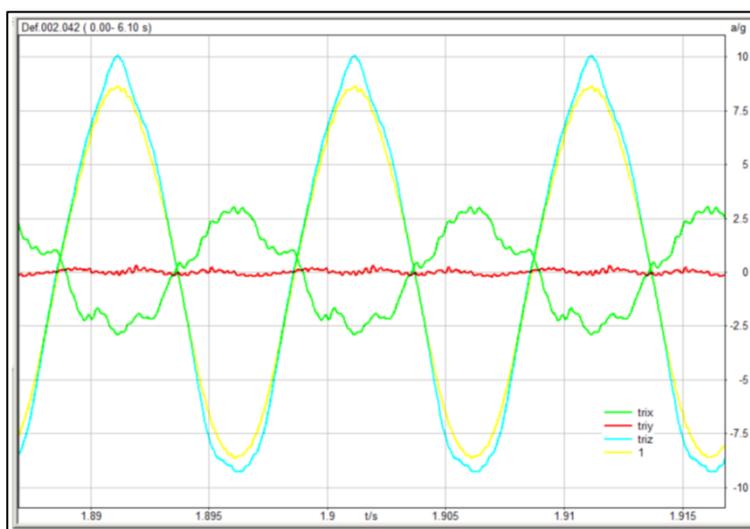


Abb.87: Messsignale des Förderers bei 100% Leistung

<sup>13</sup> Die messtechnische Voruntersuchung wurde von Dr. Risch, SU Technische Schwingungen, Chemnitz durchgeführt

## Zusammenfassung der Messergebnisse

Der eingesetzte Vibrationsförderer arbeitet in einem technisch günstigen Betriebspunkt. Die vertikalen und horizontalen Beschleunigungsamplituden sind sinnvoll und prozessorientiert abgestimmt. Das Fördersystem weist auch im größten Leistungsbereich (100%) eine nahezu sinusförmige Bewegung auf, die weitestgehend frei von Störschwingungen ist. Es werden horizontale Beschleunigungsamplituden von ca. 10 g erreicht. Die vertikale Beschleunigungskomponente nimmt einen Wert von ca. 2.6 g an. Bis ca. 3 g ist der Betrieb sinnvoll, da bei höheren Werten das Gutverhalten chaotisch wird. Der Förderer arbeitet nach dem Wurfprinzip.

## Stabilisierung der Förderrate

Die Fördergeschwindigkeit und damit die Förderrate sind unter anderem abhängig von der Schwingungsamplitude. Dieser Zusammenhang zeigt sich indirekt dadurch, dass bei Erhöhung der Erregerleistung des Elektromagnets eine zunehmende Förderrate beobachtet wird. Da auch bei baugleichen Geräten die Erregerleistung nicht direkt mit der Schwingungsamplitude übereinstimmt, kann die Amplitude selbst gemessen und überwacht werden. Ordnet man einer bestimmten Amplitude eine Förderrate zu, so lassen sich Abweichungen erkennen und gegebenenfalls in gewissen Grenzen korrigieren.

Es wurde ein Regelkreis (Abb.88) aufgebaut, in dem der Sollwert der Schwingungsamplitude mit dem gemessenen Istwert verglichen wird. Die Abweichung dient direkt als Steuergröße.

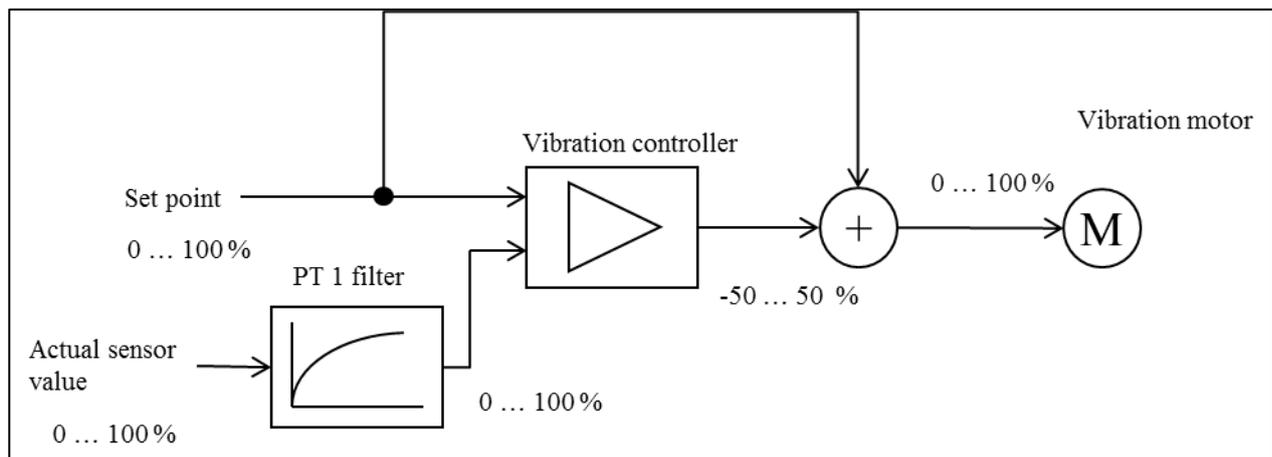


Abb.88: Schematische Darstellung des Regelkreises „Feeder Vibration Control“

Hierzu wurde ein Beschleunigungssensor an dem Förderorgan (V-Rinne) angebracht (Abb.89), der die Peak to Peak-Amplitude misst. Durch diesen Regelkreis wird die reproduzierbare Einstellung der Amplitude am Elektromagneten gewährleistet, die ohne Überwachung nicht möglich ist. Dadurch sollte auch in gewissen Grenzen eine fluktuierende Förderrate beherrschbar sein.



Abb.89: Beschleunigungssensor (Pfeil) in Schwingungsrichtung montiert.

Die Abb.90 zeigt beispielhaft ein Testergebnis mit und ohne wirksamen Regelkreis. Die blaue Linie zeigt den Sollwert der Rüttelamplitude (hier als Förderfrequenz bezeichnet), die schwarze Kurve den Istwert. Den aktiven Regelkreis erkennt man am Offset-Wert, der die Abweichung vom eingestellten Sollwert zeigt. Mit den ermittelten PID-Werten wurde eine optimale Regelung erreicht.

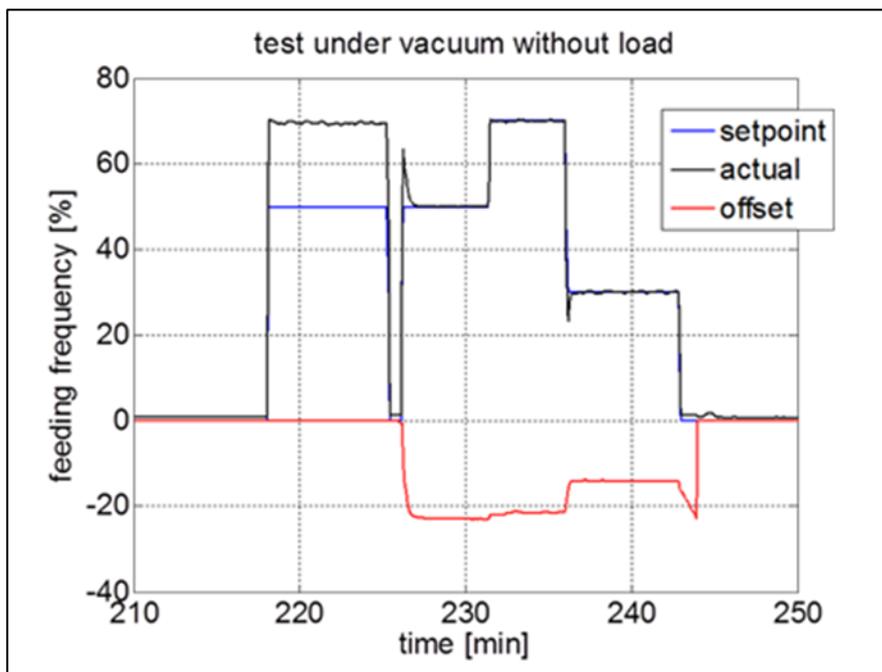


Abb.90: Sollwert, Istwert und Abweichung der Vibrationsamplitude in Prozent über der Zeit, unregelt (offset=0) und geregelt ohne Last bei einem Prozessdruck von 20 mbar

Folgende Probleme bleiben dennoch bestehen:

- Die Zuordnung muss experimentell bestimmt werden und gilt nur für die jeweilige Kornmischung und den jeweiligen Versuchsstand (Feeder).
- Die Schütthöhe bzw. der Volumenstrom auf dem Förderorgan bleibt unberücksichtigt. Das Abzugsvolumen ist eine Funktion der Korngröße und der Fließeigenschaft des Siliziums.
- Die Neigung des Förderorgans (Hallenboden oder Montage) bleibt unberücksichtigt.
- Vertikale Schwingungen des Förderorgans (Kippen, Taumeln, Alterung der Schwingungsdämpfer) bleiben unberücksichtigt.

Um einen definierten Massestrom zu erzeugen, muss der Massenfluss möglichst am Ende des Förderorgans gemessen und geregelt werden, um unnötige Totzeiten auszuschließen. Hierzu wurde eine Wägezelle an den Übergang von der Förderrinne zum Förderrohr angebracht (Abb.91).

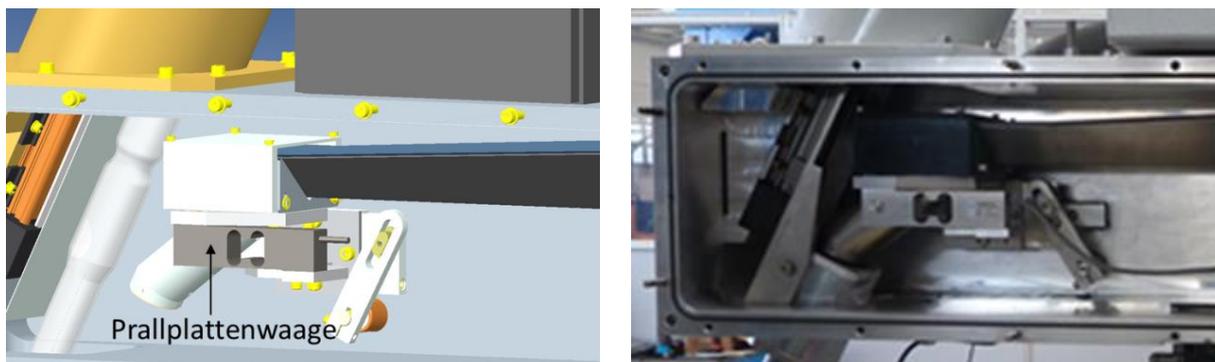


Abb.91: Schematische Darstellung (links) und Bild (rechts) der Wägeeinrichtung am Übergang Förderrinne zum Förderrohr

Der Vibrationssensor zur Regelung der Schwingungsamplitude wird weiterhin betrieben, um eventuelle Störungen an der Fördereinrichtung oder Alterungseffekte zu detektieren bzw. anstehende Servicemaßnahmen zu melden. Ein Beispiel hierfür sind die Gummidämpfer, auf denen der Vibrationsförderer befestigt ist (Schwingungsisolatoren). Diese Gummidämpfer verändern im Laufe der Zeit ihre elastischen Eigenschaften und müssen durch neue ersetzt werden. Die Änderung der Materialeigenschaften machen sich in der Vibrationsamplitude bemerkbar und können so detektiert werden.

### **Inbetriebnahme der Wägeeinrichtung:**

Nach den ersten Tests der Wägezelle im kalten Zustand wurde festgestellt, dass ein ungefiltertes Signal der Wägezelle für eine Weiterverarbeitung ungeeignet ist. Es wurden deshalb in den Regelkreis diverse Softwarefilter integriert und getestet. Abb.92 zeigt den Einfluss eines PT1 –Filters auf das Wägesignal. In der oberen Abbildung ist die eingestellte Vibrationsamplitude von 40% dargestellt. In der unteren Abbildung ist das zugehörige

Wägesignal in willkürlichen Einheiten ungefiltert und mit einem PT1 Tiefpassfilter dargestellt.

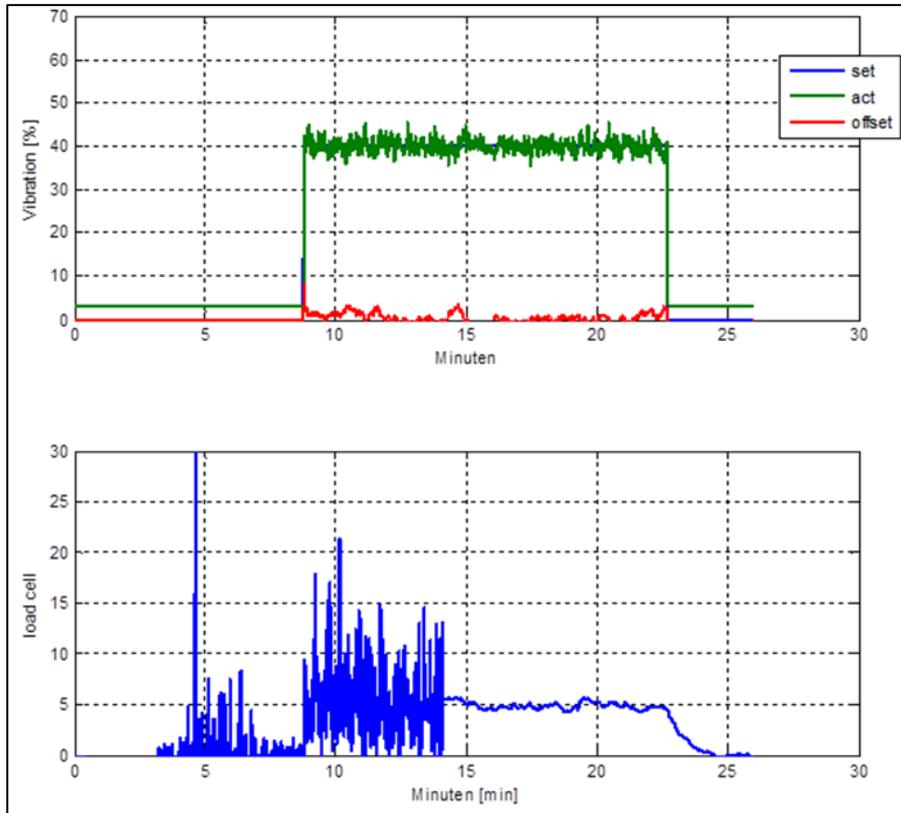


Abb.92: eingestellte Vibrationsamplitude [40%] (oben) und dazugehöriges Wägezellsignal [a.u.] bis ca. 14 Minuten ungefiltert, danach mit PT1 (Filterkonstante 40). Die Grafik zeigt Messwerte.

Es wurde aus einer Vielzahl von Feedversuchen mit unterschiedlichen Materialgrößen<sup>14</sup> (außerhalb der Anlage) die Funktion der Materialflussrate des Wägezellsignals bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb.93 dargestellt. Ein geschlossener Regelkreis für den Massenfluss wurde entwickelt, konnte aber in der Projektlaufzeit nicht mehr getestet werden.

<sup>14</sup> Size 1: <15 mm, Size 2: <40 mm

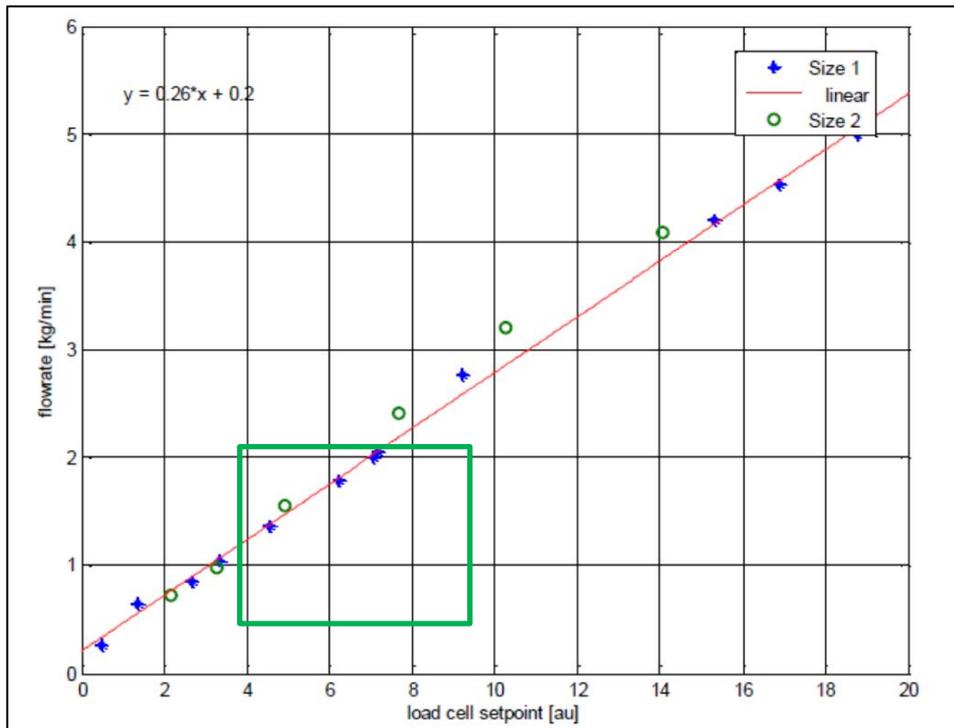


Abb.93: Massenflussrate als Funktion des Wägezellsignals; Der lineare Zusammenhang gilt für die Materialgrößen S1 und S2. Der grün markierte Bereich stellt den Arbeitsbereich dar.

## Förderrohr

Unter dem Gesichtspunkt der Lebensdauer der eingesetzten Feedrohre und der Prozessstabilität wurden unterschiedliche Materialien und Rohrformen getestet. Als beste Variante hat sich Quarzglas mit variierendem Durchmesser bewährt. Diese Variante besitzt eine Lebensdauer von einigen 1000 kg Fördermenge. Abb.94 zeigt das Förderrohr beim Einfahren in den Prozessraum.

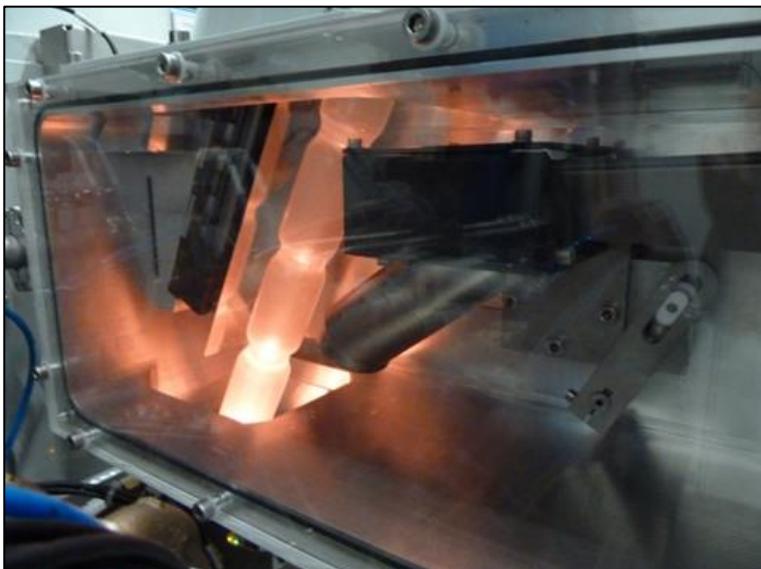


Abb.94: Förderrohr beim Einfahren in den Prozessraum

### 3.4.2 Entwicklung einer Dotierstoffnachführung

Wie Kap.2.1.5 dargelegt wurde kann mit vordotiertem oder undotiertem Material nachgefördert werden. Eine weitere Option ist es, den Dotierstoff während des Nachförderns zuzuführen. Diese Option ist vor allem beim kontinuierlichen Nachfördern von Vorteil.

#### Bemerkungen zur Fördergeschwindigkeit

Um eine gewisse Menge von Silizium zu schmelzen, ist ein bestimmter Wärmefluss  $\dot{Q}$  notwendig:

$$\dot{Q} = \dot{m}c(T_m - T_R) + \dot{m} h_{if} \quad \text{mit:}$$

- $\dot{Q}$ : Wärmefluss [W]
- $\dot{m}$ : Silizium Massenflussrate
- c: mittlere Wärmekapazität von Si, 917 J/kg K
- $T_m$ : Schmelztemperatur
- $T_R$ : Raumtemperatur
- $h_{if}$ : Erstarrungswärme, 1810 J/g

Um 80 g kaltes Silizium in einer Minute aufzuschmelzen, werden ca. 4 kW benötigt ohne Berücksichtigung jeglicher Energieverluste. 80 g/min entsprechen der Kristallisation eines 8-Zoll Kristalls bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1 mm/min. Hieraus ergeben sich die Massenflussraten für die unterschiedlichen Dotierstoffe (Tab.17).

Dotierstoff	Leitungstyp	Massenfluss
Bor elementar	p	0.006 mg/min
Si:B vordotiert	p	0.03 g/min
Gallium elementar	p	0.02 mg/min
Si:Ga vordotiert	p	0.2 g/min
Phosphor elementar	n	-
Si:P vordotiert	n	0.03 g/min

Tab.17: Massenfluss von Dotierstoffen in elementarer und vordotierter Form für Silizium mit entsprechendem spezifischen Widerstand. Phosphor kann elementar nicht eingesetzt werden.

Bei höheren Ziehgeschwindigkeiten müssen die Werte entsprechend angepasst werden. Aus den geringen Massenflussraten ergeben sich ganz spezielle Anforderungen an die zu entwickelnde Dotierstoffnachführung in Zusammenhang mit der Nachchargiervorrichtung. Als Nachchargiervorrichtung soll das Prinzip des mobilen Feeders herangezogen werden. Ein geschlossener Regelkreis für die Massenflussrate ist dabei die Voraussetzung für eine präzise Dosiervorrichtung. Die Anforderung an die Dotierstoffnachführung bestand nun darin, ein geeignetes Förderprinzip zu entwickeln, um der Siliziumförderrate möglichst gleichmäßig einen Dotierstoff mit einer sehr kleinen Förderrate hinzuzufügen. Für eine kontinuierliche Dotierstoffzuführung kann eigentlich nur vordotiertes Material zur Verwendung kommen. Bei diesem Material kann durch den spezifischen Widerstand ein bestimmter Massenfluss definiert werden. So hat z.B. kommerziell erhältliches Dotiermaterial Abmessungen von

$3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$  mit einem Gewicht von ca. 0.02 g. Es sollen also – abhängig vom spezifischen Widerstand des Dotiermaterials - ca 2-5 Teilchen pro Minute gefördert werden. Das Dotiermaterial liegt als Schüttgut vor mit einem Volumen von ca. 20 – 50  $\text{cm}^3$  pro 100 kg Silizium.

Folgende Ansätze wurden in die Überlegungen einbezogen:

Schneckenförderer, Walzendosiergerät und Vibrationswendelförderer. Alle drei Förderprinzipien finden in der Pharmazie Anwendung, wo es auf geringe Fördermengen ankommt. Die Schnecke, das Walzendosiergerät und ähnliche Ansätze zum Schieben oder Stoßen einer bestimmten Materialmenge haben allerdings den Nachteil, dass die dotierten Siliziumteilchen sich verkanten können und es somit zu Abscherungen und Verstopfungen kommen kann, das System keine Funktionssicherheit besitzt und darüber hinaus stark verschleißt. Außerdem ist die Schnittstelle zwischen dem Vorratstrichter und der Schnecke bzw. der Walze kritisch für Verstopfungen, was wieder die Funktionalität negativ beeinflusst. Der Vibrationswendelförderer hat diese Nachteile nicht und wurde daher als erster Lösungsansatz gewählt. Diese Wahl wurde auch vom Steinbeis-Forschungszentrum für Vibrationsförderer vorgeschlagen.

Ein Vibrationswendelförderer hat oft die Form eines Topfes, in welchem durch definierte Vibrationsschwingungen Kleinteile und Schüttgut sortiert und weiter gefördert werden. Durch den Vibrator können definierte Fördergeschwindigkeiten eingestellt werden. Der Förderer vibriert um seinen Mittelpunkt und transportiert so das Material zu seinem Auslauf. Als potenzieller Wendelförderer wurde der TFH 160 der Firma AVITEQ Vibrationstechnik GmbH gewählt. Technische Daten zu diesem Förderer finden sich auf der Homepage.

Die Vorrichtung setzt sich aus dem Vibrationswendelförderer (VWF), einem Quarzrohr, einer Halterung für dieses und einer Abdeckung mit Schauglas zusammen. Das dotierte Silizium wird im VWF vereinzelt und zu dem Quarzrohr transportiert, durch das Rohr wird es dann auf die V-Schiene geleitet, in der der Massenfluss des Siliziums stattfindet. Von dort wird beides gemeinsam der Schmelze zugeführt. Zum Nachfüllen des dotierten Siliziums muss entweder die gesamte Abdeckung oder das Schauglas entfernt werden. Das nutzbare Füllvolumen des VWF ist liegt bei  $400 \text{ cm}^3$ , was im ersten Schritt durchaus genügen sollte.

In den Abb.95 - Abb.97 sind CAD-Schnittmodelle der Dosiervorrichtung dargestellt.

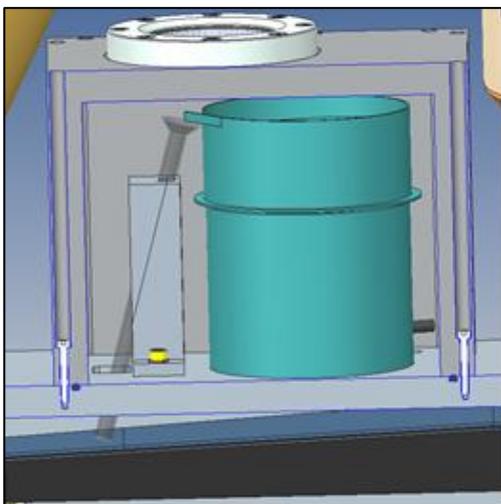


Abb.95: CAD-Schnitt der Dosiervorrichtung

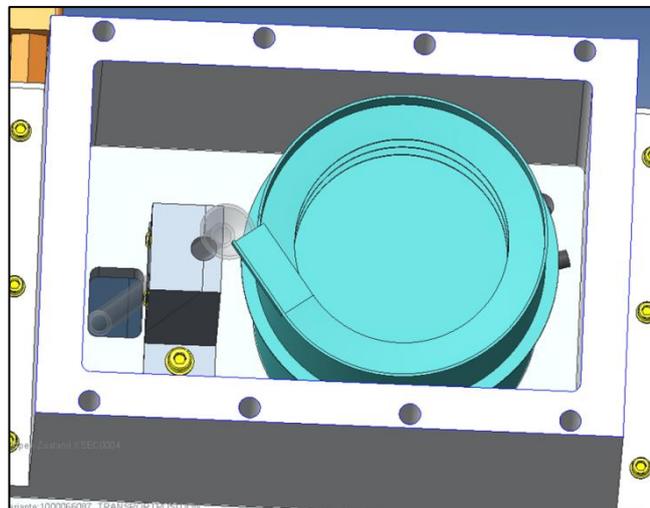


Abb.96: CAD-Schnitt der Dosiervorrichtung

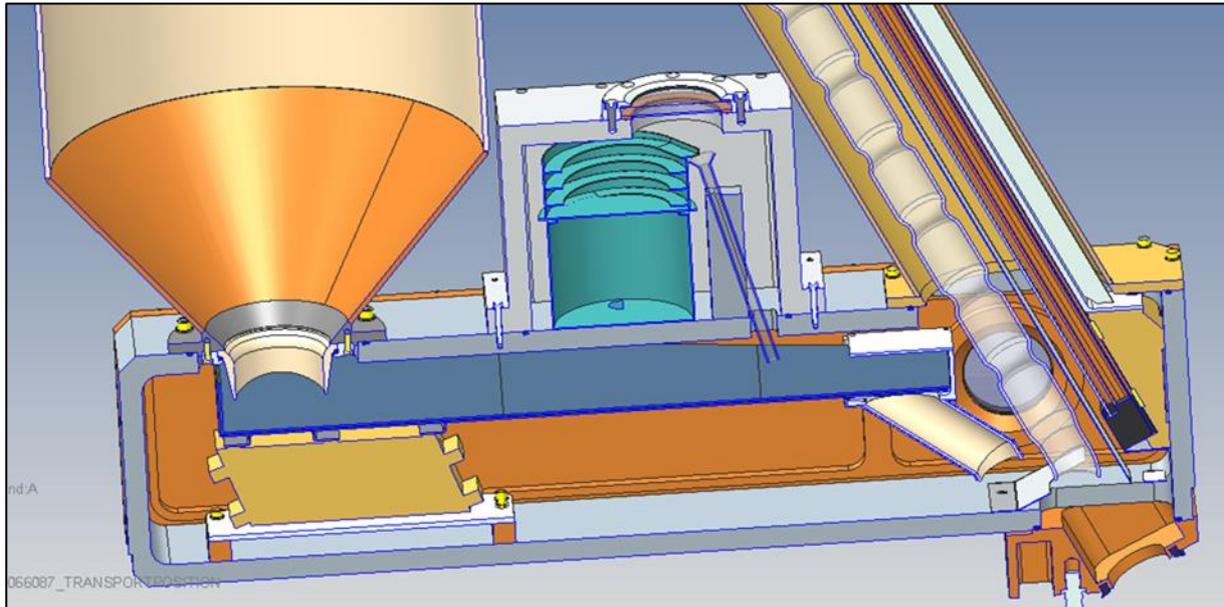


Abb.97: CAD-Schnitt der Dosiervorrichtung

Die Entwicklung wurde während der Projektlaufzeit nicht mehr realisiert, da das CCZ-Verfahren noch nicht voll ausgereift war.

### 3.5 Prozessentwicklung Multipulling

Beim Einsatz einer Nachchargiervorrichtung können prinzipiell zwei Prozessphasen unterschieden werden.

- Nachfördern nach dem ersten Aufschmelzen (Addcharge). In dieser Phase wird durch den Volumengewinn im Tiegel nach dem Aufschmelzen der Initialbeladung der Tiegel weiter mit Material befüllt, bis nach dem Aufschmelzen die maximale Füllhöhe erreicht ist.
- Wiederbefüllung des heißen Tiegels nach einem Züchtungsprozess (Recharge). Bei dieser Prozessphase wird in eine geeignete Menge von Restschmelze der heiße Tiegel mit der Nachfördereinrichtung wieder für einen nachfolgenden Prozess befüllt. Dieser Vorgang kann im Rahmen der Lebensdauer des Tiegels beliebig oft wiederholt werden.

Das Ablaufschema des Gesamtprozesses „Multipulling“ ist in Abb.98 dargestellt. Abb.99 zeigt den Prozess des Wiederbefüllens („Recharge“) im Detail.

Die Prozessphase des Nachfüllens („Addcharge“ oder „Initial Feeding“) ist der Prozessphase des Schmelzens der Initialbefüllung (melting) angegliedert. Nach der Prozessphase Endkonus (Endcone) kann optional die Prozessphase („Recharge“ oder „Feeding sequence“) gestartet werden. Während der Kristall zum Abkühlen in die Schleusenkammer gefahren wird, kann

mit dem andockten Feeder der Wiederbefüllungsprozess gestartet werden. Der Feeder kann während jeder Prozessphase vorbereitet und andockt werden.

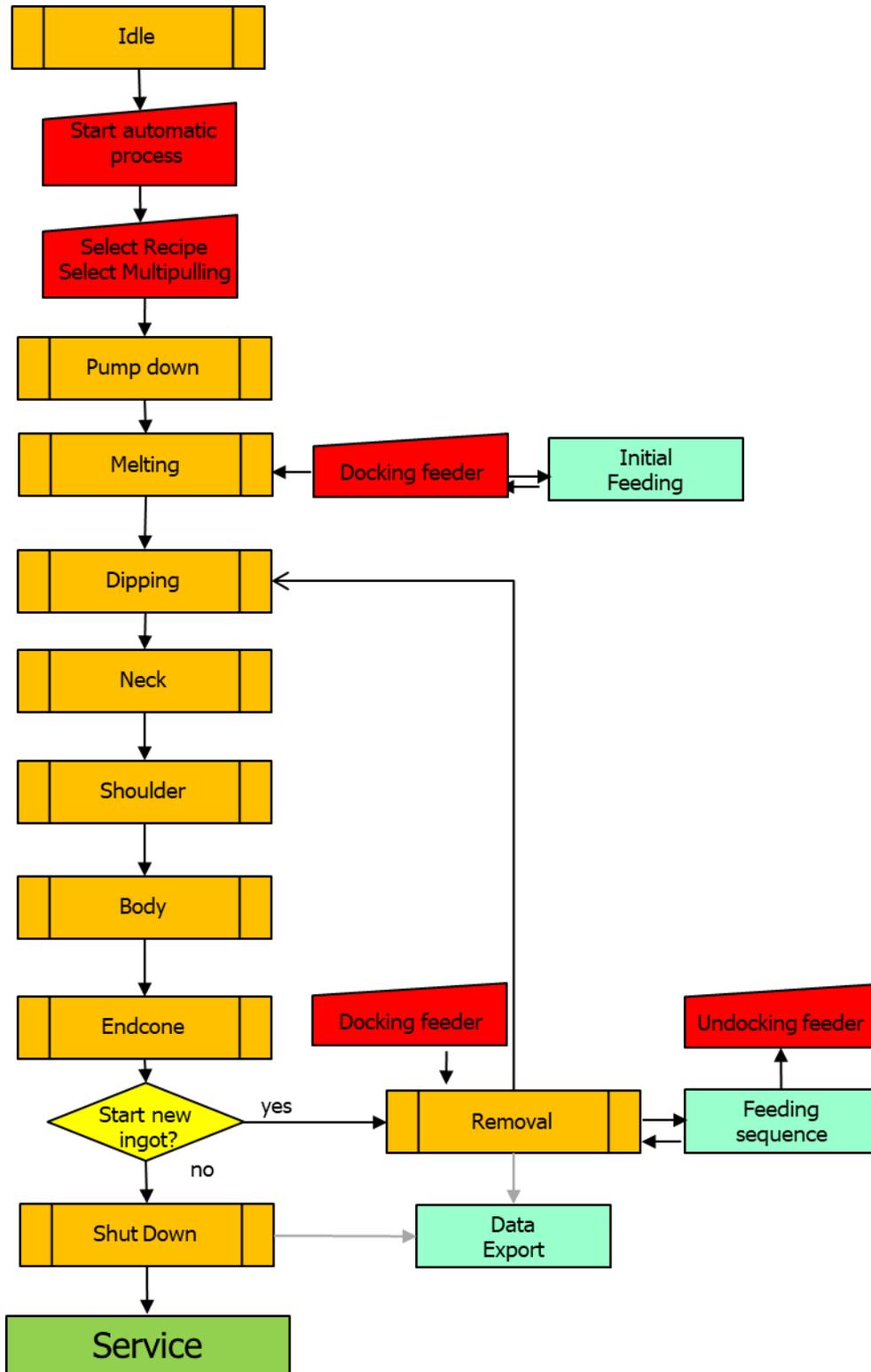


Abb.98: Ablaufschema Gesamtprozess Multipulling inkl. „Addcharge“ und „Recharge“

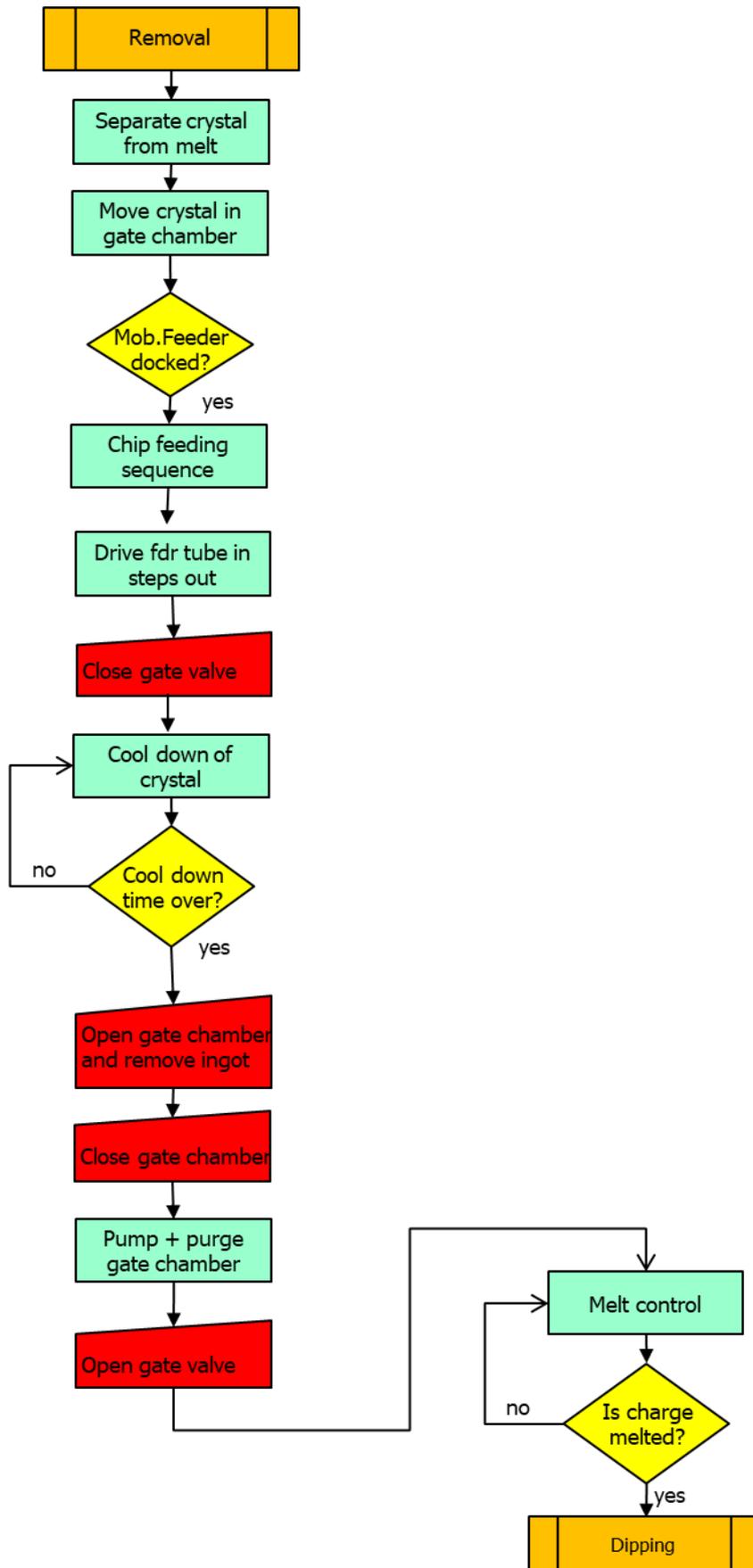


Abb.99: Ablaufschema „Recharge“

### 3.6 Feldtest

Der mobile Feeder wurde bei einem Industriepartner längere Zeit unter realen Einsatzbedingungen getestet. Einige dieser Tests wurden vor Ort von der PVA Crystal Growing Systems GmbH begleitet bzw. durchgeführt. Die Kosten für diesen Feldversuch wurden dem Projekt nicht belastet.

Bei diesem Feldtest wurden über 100 Förderexperimente durchgeführt. Von diesen Förderexperimenten waren etwa 50% Addcharge- und 50% Recharge-Förderexperimente. Bei den Addcharge-Experimenten wurden die Tiegel nach der ersten Beladung nachgefüllt, um eine optimale Ausnutzung des Tiegelvolumens zu erreichen. Bei den Recharge-Experimenten handelte es sich um die Folgebelaungen nach dem ersten oder zweiten Kristall aus einem Tiegel. Insgesamt wurden bei diesen Tests ca. 11000 kg Silizium gefördert. Weitere Details der Tests bezüglich der Prozessgestaltung sind vertraulich. Insgesamt wurde dem Feeder eine sehr gute Industrietauglichkeit bestätigt. In Zusammenarbeit mit dem Industriepartner konnte der gesamte Multipulling-Prozess größtenteils automatisiert werden.



Abb.100: Mobiler Feeder auf dem Transportwagen



Abb.101: Mobiler Feeder im angedockten Zustand

Die Abb.100 und Abb.101 zeigen den mobilen Feeder auf dem elektrisch angetriebenen Transportwagen und im angedockten Zustand an einer Kristallziehanlage beim Kunden. Es wurden auch im Rahmen des Feldversuches Analysen zur Lebensdauer der Quarzrohre gemacht. Die Förderrohre haben eine Lebensdauer von ca. 5000 - 8000 kg. Auch bei den Förderrohren soll durch ein optimiertes Design die Standzeit noch erhöht werden.

#### 4 Kombination des Multipullings mit der aktiven Kristallkühlung

Bei den ersten Experimenten zur Kombination des semikontinuierlichen Ziehprozesses (Multipulling) mit der aktiven Kristallkühlung hatte sich herausgestellt, dass sich auf der Kühlspirale Siliziumteilchen aus dem Feedprozess ablagern können. Die Ablagerungen resultieren daraus, dass auf die Schmelzoberfläche fallende Siliziumteilchen abprallen und auf der Kühlspirale dann verharren können. Diese Teilchen können dann im weiteren Kristallzüchtungsprozess von der Kühlspirale in die Schmelze fallen. Auf der Schmelzoberfläche schwimmend und durch die Marangonikonvektion angetrieben können diese Teilchen die Kristallisationsfront erreichen und bewirken dann unweigerlich einen Strukturverlust.

Um diesen Vorgang zu vermeiden, wurden für die Kühlspirale verschiedene Schutzhüllen konstruiert und durch Heizversuche getestet. Bewährt hat sich eine Schutzhülle aus Grafit (Abb.102).

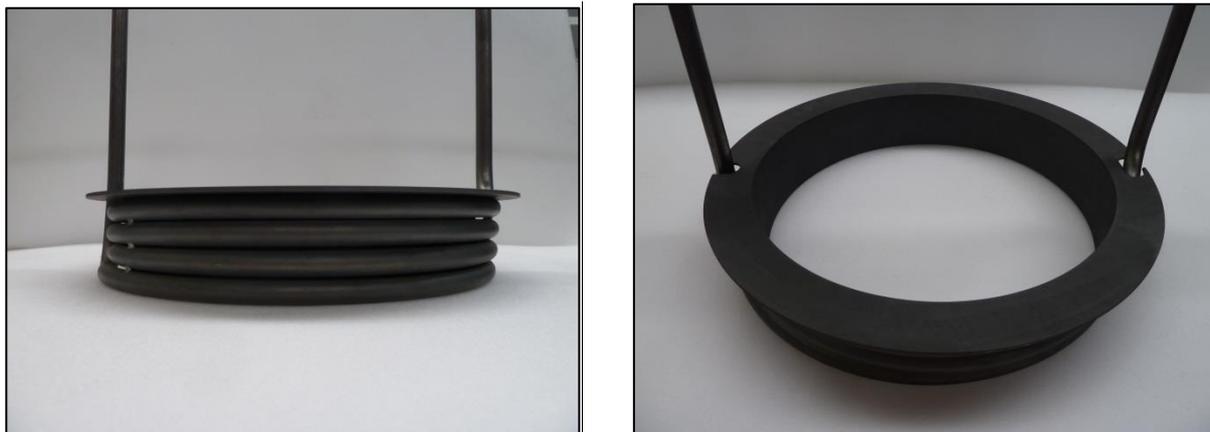


Abb.102: Kühlspirale Plasma-nitriert mit Grafit-Schutzhülle

Im Berichtszeitraum wurden die Nachchargierexperimente mit der aktiven Kristallkühlung zusammengeführt. Damit sollte der maximale Effekt der Kosteneinsparung einerseits und der Produktivitätssteigerung andererseits erzielt werden. Um die Kühlspule durch den Nachchargierprozess staub- und partikelfrei zu halten, wurde die Spule mit einer Grafit-Schutzhülle eingehüllt. Die Grafit-Schutzhülle zeigte keinen merklichen Einfluss auf die Kühlleistung der aktiven Kristallkühlung.

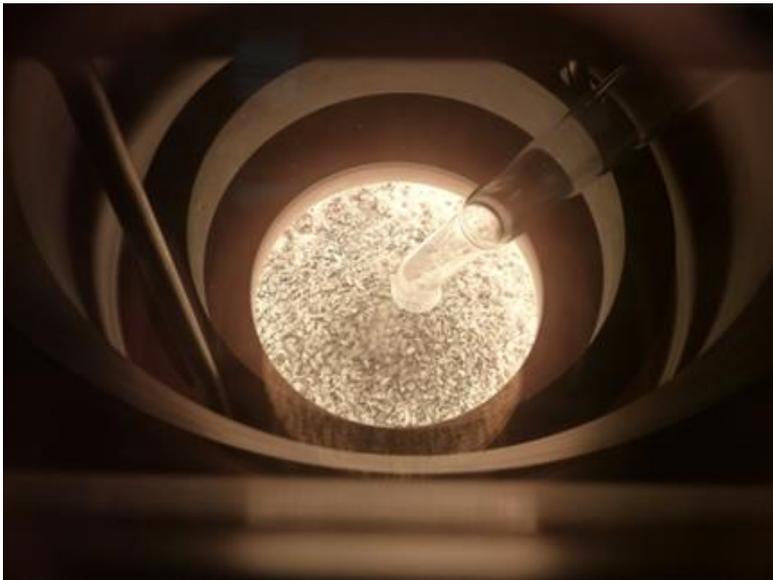


Abb.103: Blick durch das Beobachtungsfenster in den Prozessraum während des Förderprozesses.

Die Kombination von Multipulling mit aktiver Kristallkühlung wird anhand Abb.104 erläutert. In dem aufgeführten Beispiel wurden drei Kristalle sequentiell aus einem Tiegel gezogen. Die Darstellung entspricht der aus Abb.34. Die Heizerleistung und die zugehörigen Prozessphasen sind über der Prozesszeit aufgetragen.

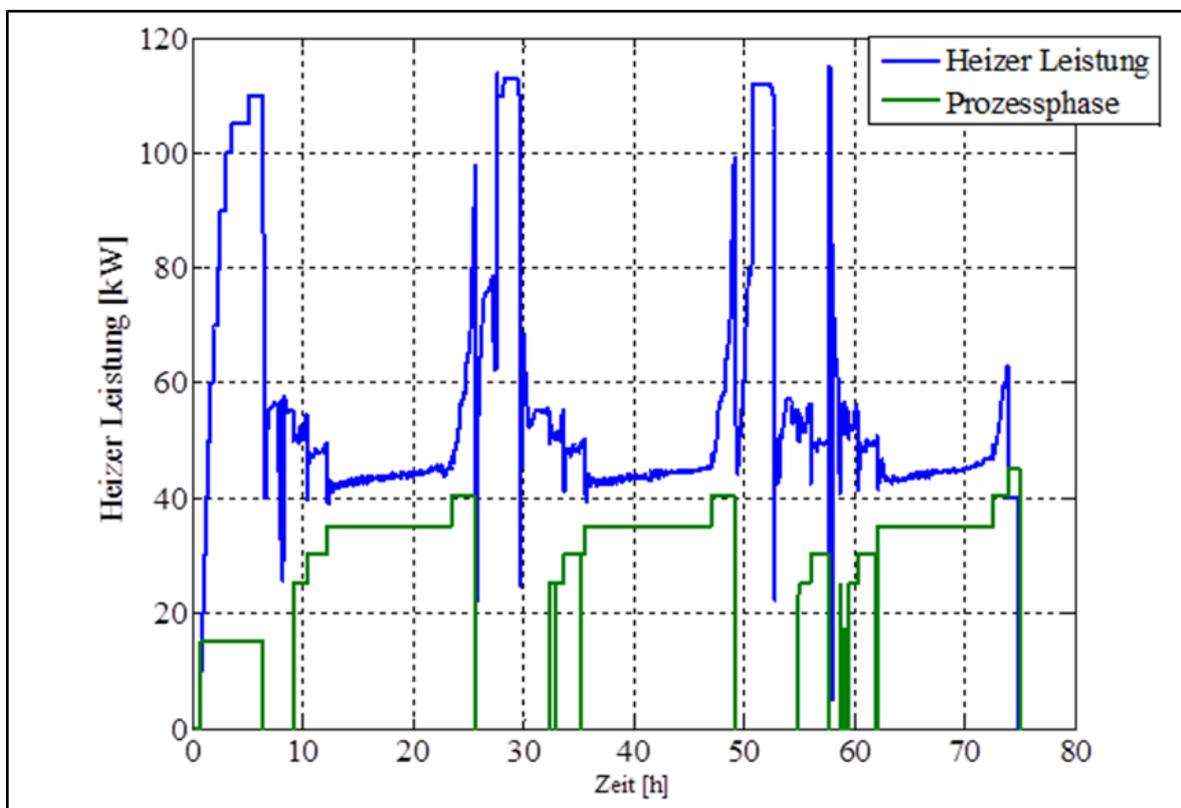


Abb.104: Heizerleistung und Prozessphasen für eine Multipulling Kristallzuchtung in Konfiguration V5.

In der Abb.104 ist der Züchtungsverlauf für eine Multipulling-Züchtung dargestellt. Die Leistung des Hauptheizers liegt deutlich unterhalb der des Referenzprozesses aus Abb. 34, da bei der Multipulling-Züchtung der Bodenheizer konstant mit 15 kW beaufschlagt war. Die Einwaagen der Standard-Prozesse und der Multipulling-Prozesse sind in der Abb.105 aufgeführt. Es wird deutlich, dass neben der Kostenersparnis durch die reduzierte Anzahl der eingesetzten Tiegel auch Material durch eine geringere Anzahl von Restschmelzen (pot scrap) eingespart wird.

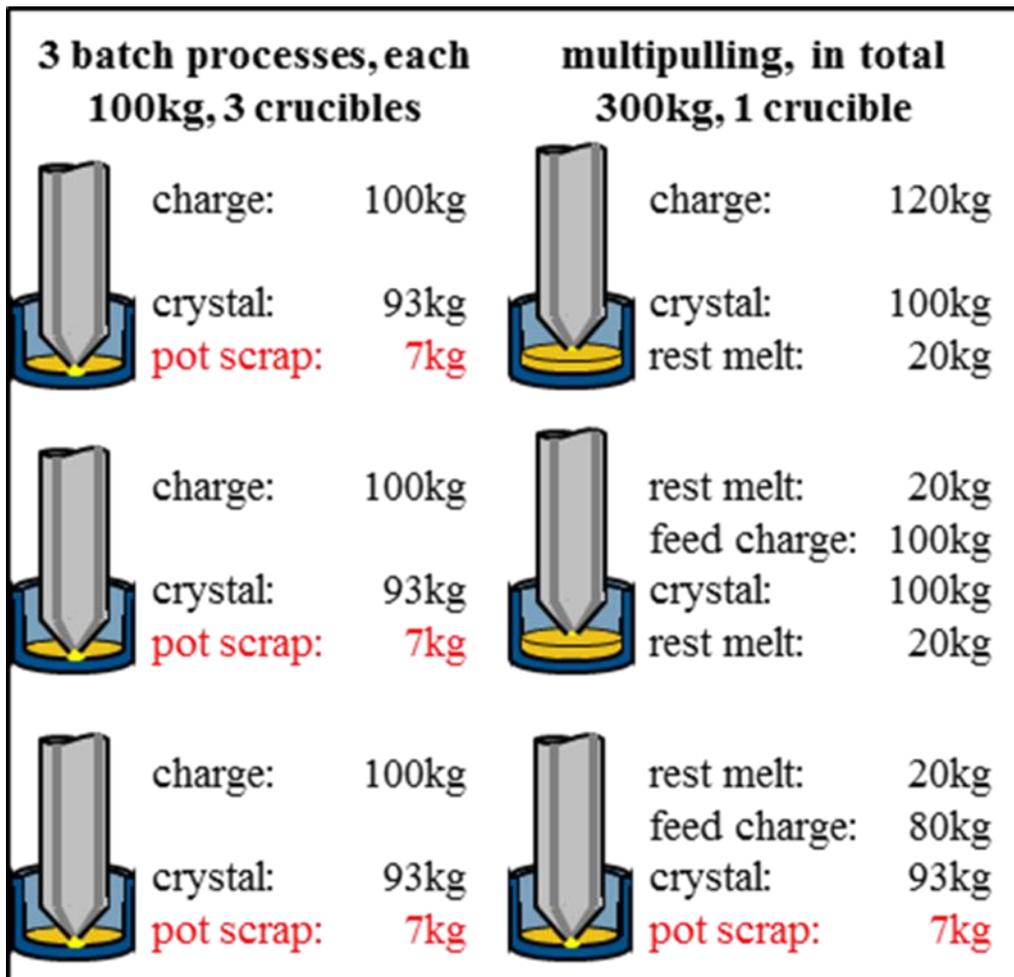


Abb105. Materialverbrauch von 3 Standard-Prozessen im Vergleich zum Multipulling-Prozess

Die Steigerung in der Produktivität beim Multipulling kombiniert mit einer aktiven Kristallkühlung wird anhand Tab.19 in Kap.5 verdeutlicht. In der Tabelle sind die Prozesszeiten eines Standard Batchprozesses mit und ohne aktive Kristallkühlung und eines Multipulling-Prozesses mit aktiver Kristallkühlung (V5) aufgeführt.

## 5 Energiebilanz

### 5.1 Aktive Kristallkühlung ohne Multipulling

In der Tab.18<sup>15</sup> sind neben den wichtigsten Züchtungsparametern die von der Kristallziehanlage aufgenommene Schein- und Wirkleistung (inklusive Pumpstand und andere Peripherie) und die vom Heizer abgegebene Wirkleistung aufgeführt. Der Pumpstand verbraucht eine Scheinleistung von ca. 8.6 kVA bei einer Wirkleistung von 5 kW. Die Zeiten im Stab weichen von der mittleren Ziehgeschwindigkeit (Sollwert) ab, da der Übergangsbereich bis zum Erreichen der Sollgeschwindigkeit mit eingerechnet wurde. In den Züchtungsanordnungen V2, V3 und V4 wurde kein reproduzierbarer Endkonus gezogen. Daher entfallen die Werte in der Zeitbilanz.

Konfiguration	Ar.fluss [l/min]	Ar.druck [mbar]	Rot K [U/min]	Rot T [U/min]
V1	30	20	-10	10
V2	30	20	-10	10
V3	30	20	-10	10
V4	30	20	-10	10>7
V5	30	20	-10	6

Tab.18a: Züchtungsparameter bei den unterschiedlichen Kristallzüchtungsanordnungen

Konfiguration	v mit. [mm/min]	Zeit Stab [h]	Δ Zeit Stab [%]	Zeit Endkonus [h]	Δ Zeit Endkonus [%]
V1	0.9	20.5	0	4.1	0
V2	1.3	14.6	29	-	-
V3	1.6	12.05	41	-	-
V4	1.66	11.5	44	-	-
V5	1.8	10.3	49.8	2.3	43.9

Tab.18b: Züchtungsparameter und Zeitbilanz bei den unterschiedlichen Kristallzüchtungsanordnungen

Konfiguration	mit. HH [kW]	mit. BH [kW]	mit. P [kVA]	cos φ
V1	64.1	0	76.5	0.94
V2	61.1	0	73.3	0.94
V3	64.5	0	76.9	0.94
V4	64.9	0	77.5	0.94
V5	45.3	15	72.95	0.92

Tab.18c: Energiebilanz bei den unterschiedlichen Kristallzüchtungsanordnungen

<sup>15</sup> Ar.fluss: Argon Durchfluss, Ar.druck: Prozessdruck Argon, Rot K: Rotationsrate Kristall, Rot T: Rotationsrate Tiegel, v mit.: mittlere Ziehgeschwindigkeit, Zeit Stab: Prozesszeit Stab, mit. HH: mittlere Wirkleistung Hauptheizer, mit. BH: mittlere Wirkleistung Bodenheizer, mit. P: mittlere Scheinleistung inkl. Peripherie, cos φ: Leistungsfaktor

Konfiguration	Energie Stab [kW]	Argon Stab [m <sup>3</sup> ]	Wasser Stab [m <sup>3</sup> ]
V1	1474.2	36.9	265.7
V2	1006.0	26.28	189.2
V3	867.4	21.6	162
V4	837.3	20.7	167.9
V5	621.09	18.54	150.38

Tab.18d: Verbräuche bei den unterschiedlichen Kristallzüchtungsanordnungen

Konfiguration	Δ Energie [%]	Δ Argon Stab [%]	Δ Wasser Stab [%]
V1	0	0	0
V2	32	29	29
V3	41	43	39
V4	43	44	37
V5	53	50	43

Tab.18e: Einsparpotenziale bei den unterschiedlichen Kristallzüchtungsanordnungen

Die Verbräuche werden auf die Stabphase bezogen, da diese Züchtungsphase definierte Randbedingungen (Länge, Durchmesser) besitzt. Im Gegensatz zum Stab weisen die anderen Kristallzüchtungsabschnitte oft unterschiedliche Randbedingungen auf.

Bis jetzt wurden für jede Standard-Kristallzüchtung ein Tiegel und 100 kg Silizium eingesetzt. Die Einwaage wurde gewählt, um die laufenden Kristallisationskosten im Rahmen zu halten.

## 5.2 Aktive Kristallkühlung kombiniert mit Multipulling

Prozesszeiten [min]	V1 (v=0.9 mm/min)	V5 (v=1.8 mm/min)	Multipulling 3 Kristalle V5 (v=1.8 mm/min)		
Abpumpen inkl Lecktest	120	120	120		
Aufschmelzen	360	360	360		
Ankeimen inkl Homogenisierung	150	150	150		
Hals	80	80	80	80	80
Schulter	110	110	110	110	110
Stab	1229	620	620	620	620
Endkonus Batch/Multipulling	245	135	530	530	135
Abkühlen	300	300			300
Leerkauf	120	120			120
Beladen	60	60			60
<b>Gesamte Prozesszeit</b>	<b>2774</b>	<b>2055</b>			<b>4735</b>
<b>mittlere Prozesszeit / Kristall</b>	<b>2774 (46h)</b>	<b>2055 (34h)</b>			<b>1580 (26h)</b>

Tab.19: Prozesszeiten von Standard-Prozessen in den Konfigurationen V1 und V5 und Multipulling-Prozess in V5.

Der Produktivitätsgewinn durch die erhöhte Ziehgeschwindigkeit liegt in der Stabphase und wird daher mit zunehmender Beladung größer. Aber auch im Endkonus kann wertvolle Prozesszeit eingespart werden. Kombiniert mit dem Multipulling ist der Produktivitätsgewinn maximal, da die quasi unproduktiven Zeiten des Abkühlens und Abpumpens entfallen. Größtmögliche Produktivität kann also durch das Multipulling kombiniert mit aktiver Kristallkühlung aus möglichst großen Beladungsmengen erwartet werden. Hierin ist auch der Grund für die Weiterentwicklung der 24-Zoll Heizeinrichtung zur 26-Zoll Heizeinrichtung im Rahmen dieses Projektes zu sehen.

## **6 26-Zoll Heizeinrichtung**

Eine weitere Möglichkeit, die Produktivität zu steigern und Produktionskosten zu sparen, ist der Einsatz größerer Schmelzmengen. Bei 24-Zoll-Tiegeln können Siliziummengen von ca. 180 kg chargiert werden, bei 26-Zoll-Tiegeln können 300 kg, bei hohen Tiegeln bis zu 350 kg beladen werden. Bei allen Varianten ist allerdings eine Nachchargierung mit einer Nachchargiervorrichtung nach dem Aufschmelzen der Initialbeladung notwendig. Allerdings stellt sich bei solch großen Schmelzmengen die Frage nach stabilen Züchtungsbedingungen. In großen Schmelzvolumina stellt sich eine turbulente Strömungskonfiguration ein, die eventuell einen produktionstauglichen Züchtungsprozess schwer bzw. sogar unmöglich erscheinen lässt. Ein Ausweg aus diesem Dilemma ist der Einsatz eines Magnetfeldes während der Kristallzüchtung. Die magnetische Induktion dämpft die Konvektion in der Schmelze und bewirkt darüber hinaus einen verminderten Sauerstoffeintrag in den Kristall. Im Rahmen dieses Arbeitspunktes wurde nun eine 26-Zoll-Heizeinrichtung konstruiert und mittlerweile auch in Betrieb genommen. Bei der Entwicklung dieser Heizeinrichtung wurden die bisher erarbeiteten Simulationsergebnisse verwendet und auf die größeren Geometrien erweitert. Ziel im verbleibenden Projektzeitraum und darüber hinaus ist es nun, sukzessive die Schmelzeinwaagen zu erhöhen, um so die maximal mögliche Beladung ohne den Einsatz eines Magnetfeldes in Erfahrung zu bringen. Ein Magnet in der notwendigen Größenordnung (räumlich und von der Feldstärke her) bedeutet einen enormen finanziellen Aufwand bei der Investition und auch in den Betriebskosten. Daher soll möglichst auf einen Magnetfeldeinsatz verzichtet werden.

## 6.1 Vorbemerkungen zum Einfluss der Schmelzmenge auf den Züchtungsprozess

In Czochralski-Anordnungen ist Konvektion der dominierende Mechanismus für den Wärme- und Stofftransport in der Schmelze. Als Ursachen für die Konvektionserscheinungen können drei Mechanismen genannt werden. Die Auftriebs- und Kapillarkonvektion (Marangonikonvektion), die durch die Temperaturabhängigkeit der Dichte und der Oberflächenspannung im Schwerfeld der Erde hervorgerufen werden und die erzwungene Konvektion, die durch die Rotation von Kristall und Tiegel zustande kommt. Beim Czochralski-Verfahren ist das Zusammenwirken von Auftrieb und Tiegelrotation von besonderer Bedeutung, da durch die Wahl der Rotationsbedingungen die Strömungskonfiguration in der Schmelze in gewissen Grenzen beeinflusst werden kann, die im Zusammenspiel mit der aufgeprägten Ziehgeschwindigkeit einen wesentlichen Einfluss auf die Form der Phasengrenze hat.

Für die Charakterisierung der Strömungszustände können neben den umfangreichen numerischen Simulationsrechnungen dimensionslose Ähnlichkeitskennzahlen verwendet werden [35]. Diese Kennzahlen berücksichtigen physikalische Konstanten, Stoffparameter sowie technologische und prozessbedingte Randbedingungen.

Bei der Beurteilung von Czochralski-Anordnungen, die sich nur in ihren Prozessbedingungen unterscheiden bietet sich der Vergleich der Rossby- und Taylor-Zahlen an.

Die Rossby-Zahl (Ro) gibt das Verhältnis der Auftriebskräfte zu den Rotationskräften an, die Taylor-Zahl (Ta) zeigt das Verhältnis von Rotationskräften zu Reibungskräften.

$$Ro = \frac{g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot h}{\omega^2 \cdot r^2} \quad Ta = \frac{4 \cdot \omega^2 \cdot r^5}{\nu^2 \cdot h} \quad \text{mit}$$

g,  $\beta$ ,  $\nu$ : physikalische Konstanten (g: Erdbeschleunigung,  $\beta$ : Ausdehnungskoeffizient,  $\nu$ : kinematische Viskosität)

r, h,  $\omega$ ,  $\Delta T$ : Prozessgrößen (r: Tiegelradius, h: Höhe der Schmelze,  $\omega$ : Tiegelrotation,  $\Delta T$ : charakteristische Temperaturdifferenz)

In der Abb.106 ist die Rossby-Zahl Ro über der Taylor-Zahl Ta für unterschiedliche Schmelzmassen in den entsprechenden Tiegelgeometrien für zwei übliche Tiegelrotationsraten bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1.1 mm/min ohne aktive Kristallkühlung aufgetragen. Die charakteristische Temperaturdifferenz, die die Auftriebskonvektion antreibt, wurde aus den Simulationsrechnungen übernommen. Mit zunehmender Tiegelrotation und abnehmender Schmelzbadhöhe (gleiche Schmelzmasse bei zunehmendem Tiegelradius) nehmen die erzwungenen Konvektionserscheinungen zu, was zu stabileren Prozessbedingungen führen sollte. Die Abb.107 zeigt das gleiche Diagramm für die Prozessbedingungen in der 26-Zoll Heizeinrichtung. Das Diagramm zeigt den Einfluss der unterschiedlichen Schmelzbadhöhen im 26-Zoll Tiegel für zwei unterschiedliche Ziehgeschwindigkeiten bei zwei Tiegelrotationen. Der Einfluss der aktiven Kristallkühlung

verschiebt im Vergleich zu Abb.106 ( $v=1,1$  mm/min) die Kennzahlen zu leicht erhöhten Rossby-Zahlen, was eine leichte Erhöhung der thermischen Auftriebskräfte bedeutet.

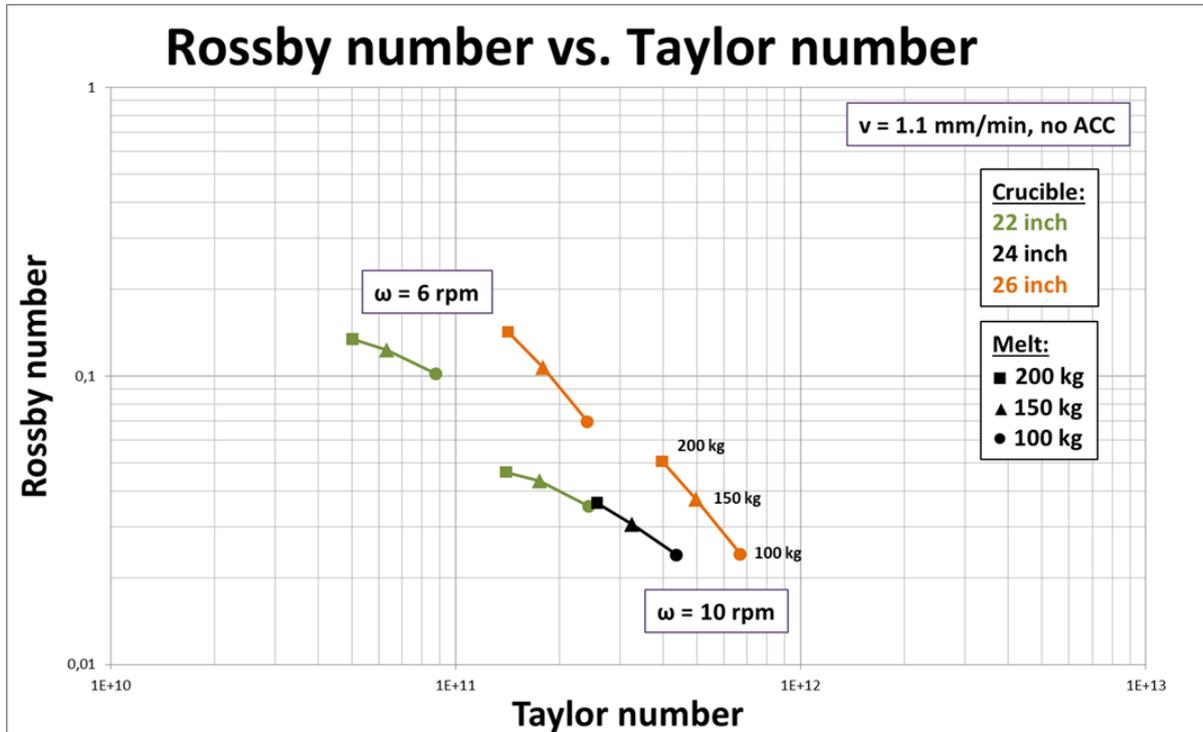


Abb.106: Rossby-Zahl über Taylor-Zahl für unterschiedliche Tiegelgeometrien bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1.1 mm/min für die Tiegelrotationsraten von 6 U/min und 10 U/min.

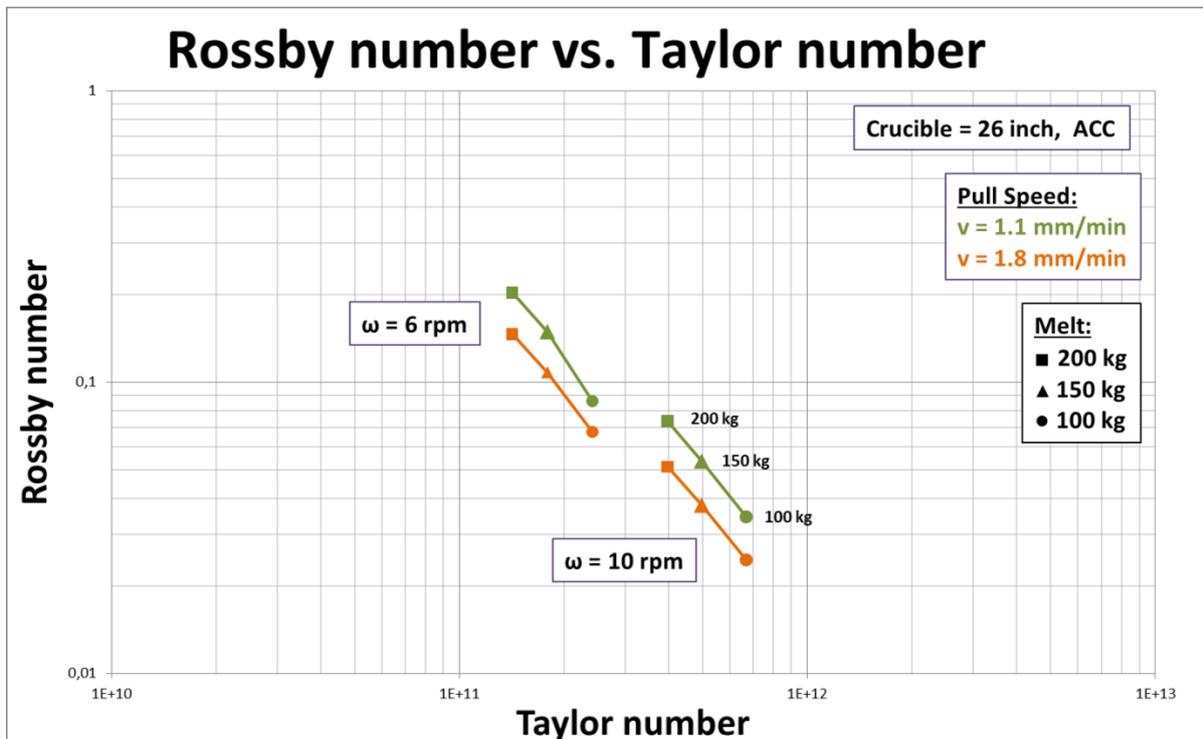


Abb.107: Rossby-Zahl über Taylor-Zahl für die 26-Zoll Heizeinrichtung bei Ziehgeschwindigkeiten von 1.1 mm/min und 1.8 mm/min für die Tiegelrotationsraten von 6 U/min und 10 U/min.

Insgesamt kann beim Übergang zu größeren Schmelzeinwaagen mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit mit einer Abnahme der Stabilität der Züchtungsbedingungen gerechnet werden.

## 6.2 Hotzone Design

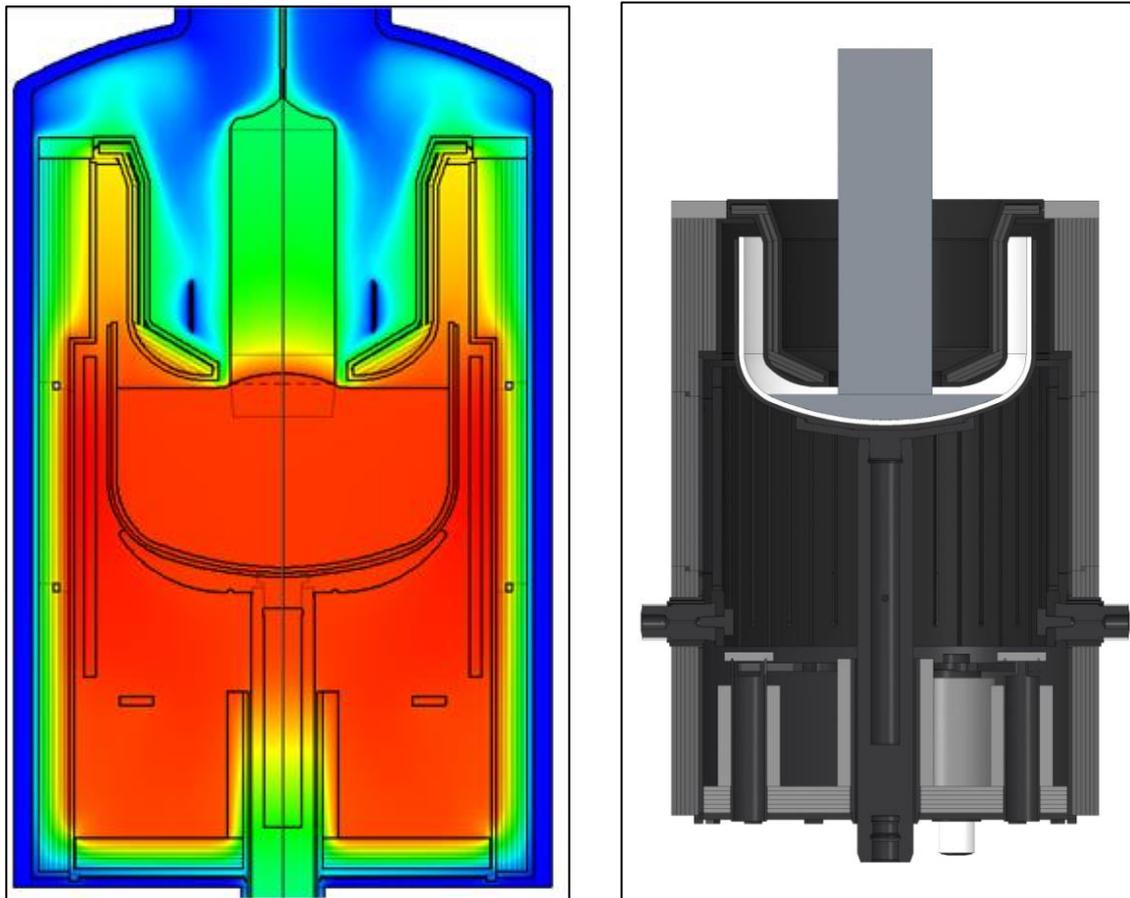


Abb.108: Modell der 26-Zoll-Heizeinrichtung basierend auf den Ergebnissen der 24-Zoll-Heizeinrichtung

Abb.108 zeigt das Modell der neu entwickelten 26-Zoll-Heizeinrichtung. Die Heizeinrichtung ist an die Konfiguration V5 angelehnt. Der Hauptheizer wurde der Tiegeldimension angepasst, ebenso wie der Stütztiegel und das innere Hitzeschild. Im oberen Bereich der Heizeinrichtung wurde die Weichfilzisolierung durch eine Hartfilzisolierung ersetzt, um den Partikeleintrag zu minimieren. Der Stütztiegel wurde aus Platz- und Gewichtsgründen aus CFC<sup>16</sup> gefertigt.

<sup>16</sup> CFC (Carbonfaserreinforced Carbon) ist ein Faserverbundwerkstoff, der aus einer Kohlenstoff- oder Graphitmatrix und aus Kohlenstofffasern besteht.

### 6.3 Simulationsrechnungen zum neuen Design der 26-Zoll Heizeinrichtung

#### Stabilitätsdiagramm

Die numerischen Simulationsrechnungen aus Kap.2 wurden auf die 26-Zoll Heizeinrichtung erweitert. Es wurde ein Stabilitätsdiagramm für Einwaagen von 170 kg für die 24- und 26-Zoll Varianten und 295 kg nur für die 26-Zoll Variante erstellt. In dem Diagramm (Abb.109) ist wieder die Durchbiegung der Phasengrenze im Kristallzentrum bei einer Kristalllänge von 500 mm dargestellt. Die Heizeinrichtung entspricht im Fall der 24-Zoll Hotzone der Kristallzüchtungsanordnung V5. Die Heizeinrichtung der 26-Zoll Hotzone entspricht der Anordnung V5 mit angepassten geometrischen Dimensionen. Die Hochskalierung der Hotzone zeigt keinen Einfluss auf die Durchbiegung der Phasengrenze bei der berechneten Kristalllänge von 500mm. Denn bis zu dieser Kristalllänge sollte die Wärmeabfuhr durch den Kristall die bestimmende Einflussgröße für die Phasengrenzform sein. Darüber hinaus (> 500 mm) sollte die Wärmeübertragung aus der Schmelze der dominierende Einfluss auf die Durchbiegung der Kristallisationsfront darstellen.

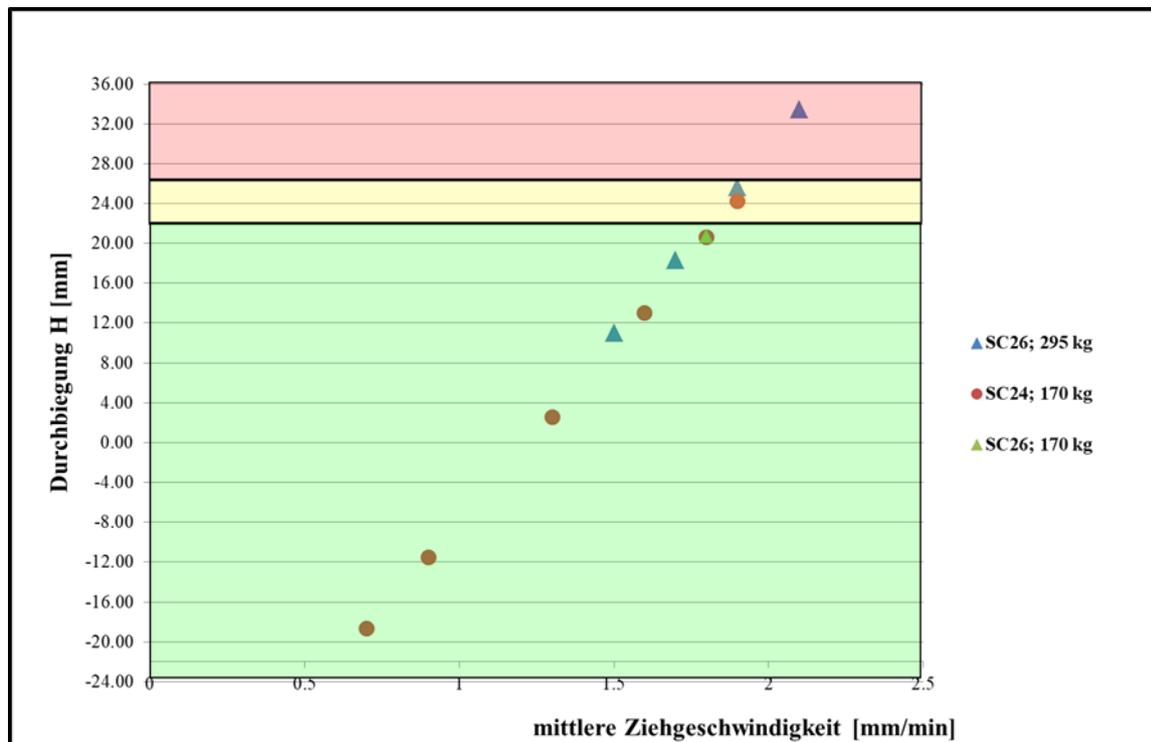


Abb.109: Stabilitätsdiagramm für Schmelzmassen von 170 kg und 295 kg in den 24-Zoll- und 26-Zoll-Konfigurationen.

## Radiale Verteilung des „Voronkov-Parameters“ für die untersuchten Kristallzuchtungsanordnungen

In Abb.110 ist der Voronkov-Parameter  $v/G$  über dem Kristallradius bei einer Stablänge von 500 mm aufgetragen. Dieser Parameter gibt Auskunft über die Verteilung der Eigendefekte im Kristall (Kap.2.1.4).

Unterhalb des kritischen Wertes  $C_{krit} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ K}^{-1} \text{ min}^{-1}$  wird die Defektverteilung hauptsächlich durch Eigenzwischengitteratome bestimmt, oberhalb des kritischen Wertes durch Leerstellen. Die Randbedingungen für die Simulationsrechnungen entsprechen denen aus Abb.109.

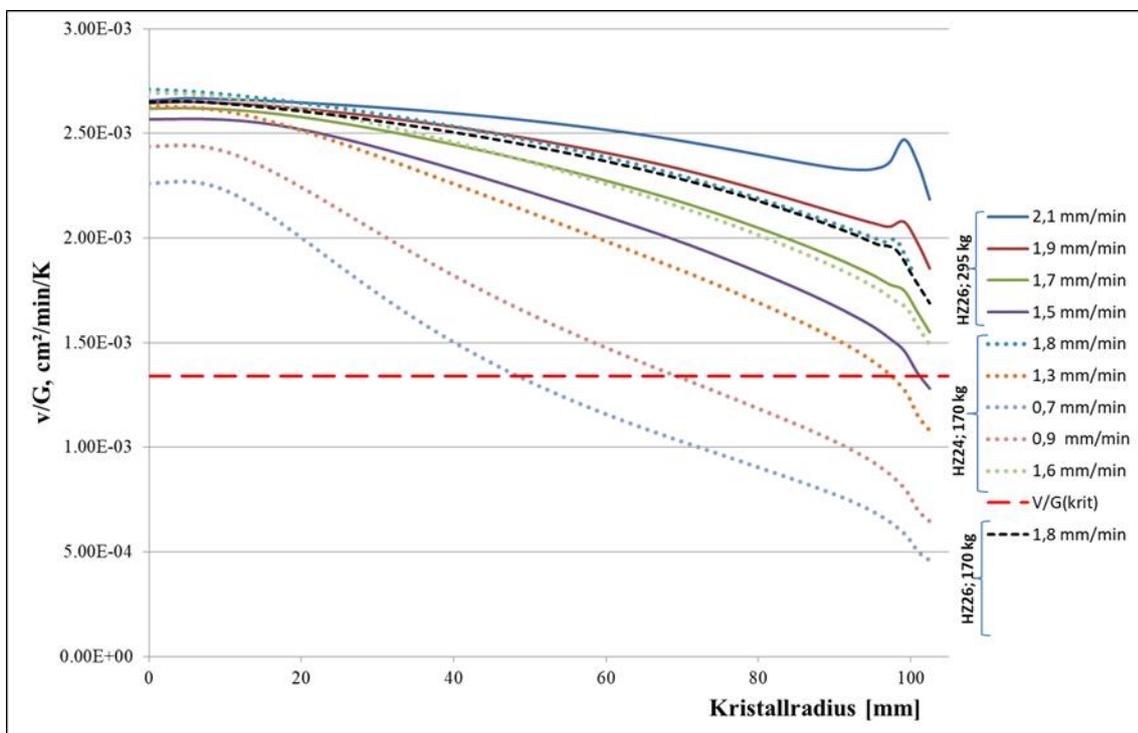


Abb.110: Berechnete  $v/G$ -Profile über dem Kristallradius für die unterschiedlichen Dimensionen der Hotzone

## 6.4 Kristallzüchtungsexperimente in der 26-Zoll Heizeinrichtung

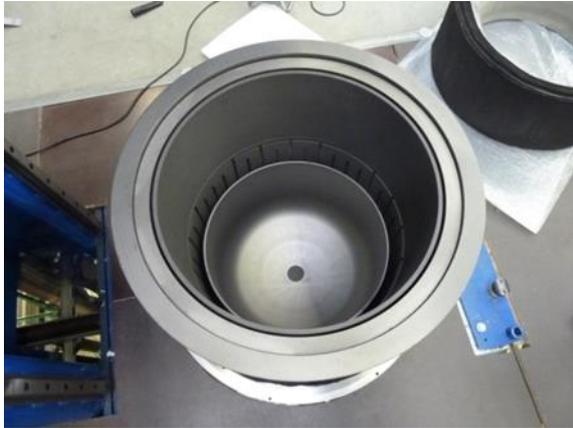


Abb.111: Blick in die 26-Zoll Heizeinrichtung mit CFC Stütztiegel



Abb.112: 26-Zoll Heizeinrichtung mit AKK

Aufgrund von Lieferverzögerungen des Grafitlieferanten (Sonderanfertigung des Stütztiegels aus CFC) konnte die 26-Zoll Heizeinrichtung erst im letzten Quartal des Berichtszeitraums eingebaut (Abb.111 und Abb.112) und getestet werden. Es wurden diverse Testzüchtungen mit Beladungen von 180 kg und 190 kg durchgeführt. Hauptaugenmerk bei diesen Experimenten lag auf der Stabilität der Prozessbedingungen. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die gezüchteten Kristalle bezüglich der Durchmesserverteilung und den Fluktuationen in der Ziehgeschwindigkeit untersucht und mit Kristallzüchtungsexperimenten in 22-Zoll- und 24-Zoll Heizeinrichtungen verglichen.

Die Ergebnisse sind in den Abb.113 und Abb.114 dargestellt.



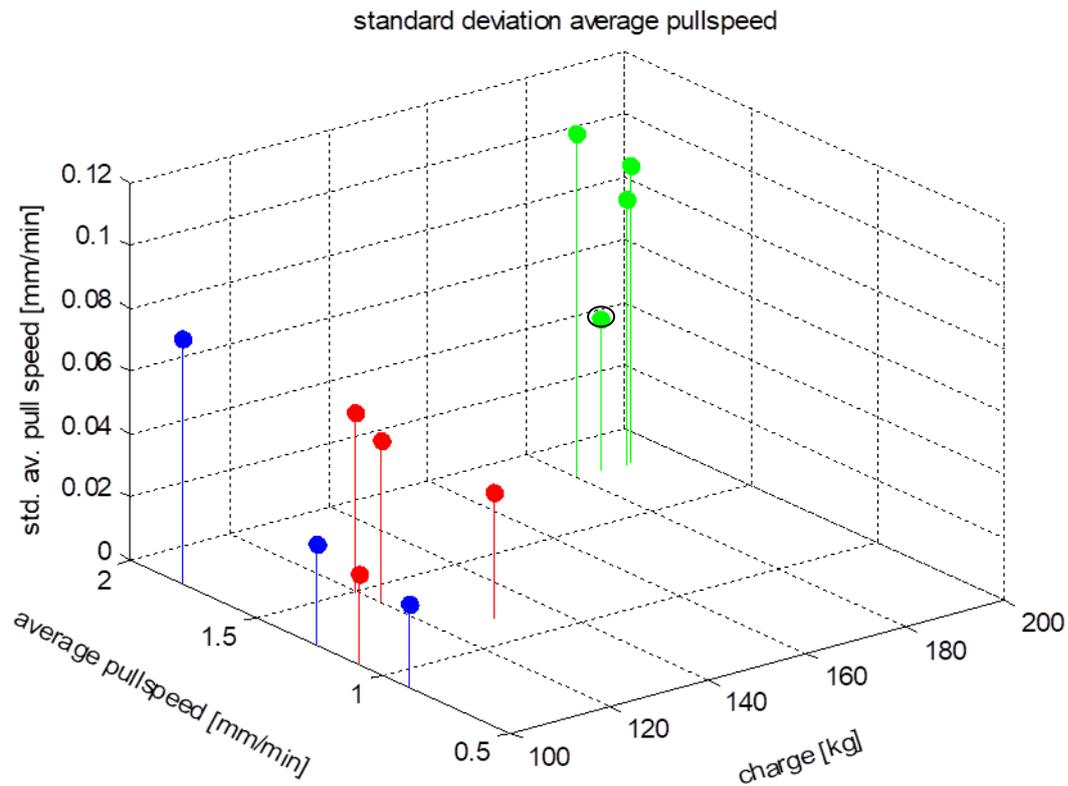


Abb.114: Standardabweichung in der mittleren Ziehgeschwindigkeit über der Stablänge in vertikaler Richtung dargestellt über der Beladungsmenge und mittleren Ziehgeschwindigkeit für Kristallzüchtungsexperimente in einer 22-Zoll Heizeinrichtung (blaue Symbole), 24-Zoll Heizeinrichtung (rote Symbole) und einer 26-Zoll Heizeinrichtung (grüne Symbole)



Abb. 115: Kristall mit einem Gewicht von 180 kg, gezogen in der 26-Zoll Heizeinrichtung

## **7 Fazit**

### **7.1 Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse**

Ziel dieses Vorhabens für die PVA Crystal Growing Systems GmbH als Anlagenhersteller von Kristallisationsanlagen war es, in der Herstellungskette von PV-Modulen auf der Basis von monokristallinem Silizium die Herstellungskosten des Ausgangsmaterials im Bereich der Monokristallfertigung zu senken. Hierzu sollten zwei Ansätze verfolgt und kombiniert werden. Zum einen sollte der Materialdurchsatz durch Erhöhung der Kristallisationsrate drastisch erhöht werden. Zum anderen sollten durch das Mehrfachziehen mehrerer Kristalle aus einem Tiegel die Kosten für Verbrauchsmaterial gesenkt werden.

Beide Ansätze wurden erfolgreich umgesetzt. Durch den Einsatz einer Vorrichtung zur Kühlung des Silizium-Monokristalls während der Herstellung konnten die Prozesszeiten deutlich gesenkt werden. Durch den Einsatz einer mobilen Nachchargiervorrichtung konnten mehrere Kristalle aus einem Tiegel hergestellt werden. Hierdurch konnten Tiegelkosten direkt eingespart werden. Längerfristig kann durch den Einsatz des Mehrfachziehens die Standzeit der Heizeinrichtung durch Reduzierung der Temperaturzyklen erhöht werden.

Im Rahmen dieses Projektes wurden beide Ansätze erfolgreich demonstriert. Es wurde gezeigt, dass sich eine maximale Reduzierung der Kristallisationskosten durch die Kombination beider Maßnahmen erzielen lässt.

### **7.2 Verwertbarkeit der Ergebnisse im Verwertungsplan**

Während der Projektlaufzeit wurden zehn der mobilen Nachfördereinrichtungen MRS 200 (Mobile Recharge System für 200 kg Einsatz) im Markt abgesetzt. Es liegen bei der PVA CGS GmbH Nachfragen vor über die Kompatibilität des MRS-Systems auf Konkurrenzanlagen. Die Nachfragen wurden durch die Veröffentlichungen der erzielten Ergebnisse auf der regelmäßig stattfindenden Solarkonferenz und Solarmesse EUPVSEC generiert sowie durch das Infonetzwerk des Vertriebs der PVA CGS GmbH.

Bei allen Anfragen nach Kristallisationsanlagen wird nun auch die aktive Kristallkühlung mit angeboten und zwar nicht nur im PV-Sektor. Durch Möglichkeit mit einer aktiven Kristallkühlung die Form der Phasengrenze Kristall-Schmelze aktiv zu beeinflussen, ist die Kristallkühlung auch in anderen Anwendungsbereich äußerst interessant.

### **7.3 Fortführung der Entwicklungsarbeiten**

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse sollen die Entwicklungsarbeiten in zwei Folgeprojekten weitergeführt werden. In den ebenfalls vom BMWi geförderten Vorhaben **Wafer 4.0** (FKZ:0324281B) und **CZ 3003** (FKZ:0324357B) sollen beide Verfahren weiterentwickelt werden. Die aktive Kristallkühlung soll bei alternativen Regelkreisen unterstützend eingesetzt werden. Die Nachchargiervorrichtung bzw. der Nachchargierprozess soll weiter in einen automatisierten Prozessablauf eingebunden werden.

## 8 Literatur

- [1] International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV), Fifth edition, March 2014
- [2] International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV), ninth edition, September 2018
- [3] F. Mosel, A.V. Denisov, B. Klipp, B. Spill, R. Sharma, R. Kunert, P. Dold, Proceedings 32<sup>rd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, München, Germany, (2016), 1064
- [4] CGSim package, STR Group, Inc., St. Petersburg.
- [5] F. Mosel, A.V. Denisov, B. Klipp, R. Kunert, P. Dold, Proceedings 33<sup>rd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, Netherlands, (2017) 495
- [6] F. Mosel, A.V. Denisov, B. Klipp, N. Sennova, M. Herms, R. Kunert, P. Dold, Proceedings 35<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Brussels, Belgium, (2018) 476
- [7] A. Van Der Hart and W. Uelhoff, *J. Crystal Growth* **51** (1981) 251
- [8] E. Billig, Proceedings of the Royal Society of London Series A **229** (1955) 346
- [9] S.N. Rea, *J. Crystal Growth* **54** (1981) 267
- [10] S.N. Rea, Final Report, ERDA/JPL 954475 (April 1977)
- [11] A. Mühlbauer, *Abhandlungen der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft* **52** (2002) 105
- [12] J. Völkl, Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Univ. Erlangen-Nürnberg, 1988
- [13] A. S. Jordan, R. Caruso, A. R. Von Neida, *Bell. Syst. Tech. Journ.* **59** (1980) 593
- [14] B. Birkmann, Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Univ. Erlangen-Nürnberg, 2003
- [15] W. von Ammon, E. Dornberger, P.O. Hansson, *Journal of Crystal Growth* **198/199** (1999) 390
- [16] R. Falster, V.V. Voronkov, F. Quast, *Phys. Status Solidi (b)* **222**(1) (2000) 219-244
- [17] W. von Ammon, E. Dornberger, P.O. Hansson, *Journal of Crystal Growth* **198/199** (1999) 390
- [18] John P. DeLuca, Frank S. Delk, Bayard K. Johnson, William L. Luther, Neil D. Middendorf, Dick S. Williams, Nels Patrick Ostrom, James N. Highfill, United States Patent US 2012/0056135 A1 (2012)
- [19] E. Scheil, *Z. Metallkunde* **34** (1942) 70
- [20] R. H. Hopkins et al., *Journal of Crystal Growth* **42** (1977) 493
- [21] Yonghui Zhang, Qiao Li, Rui Zhou, Han Xu, Scott Turchetti, Sean Keohane, Proceedings 33<sup>rd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, Netherlands, (2017) 318
- [22] A. Seidl, B. Birkmann, F. Mosel, M. Müller, I. Westram, Proceedings 24<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany, (2009) 1203
- [23] Mikio Morioka, Atsushi Shimizu, United States Patent 4,973,454 (1990)
- [24] J. Friedrich, L. Stockmeier, G. Müller, *Acta Physica Polonica* **124** (2013) 219
- [25] H. J. Schulze, A. Lüdge, H. Riemann, *Electrochem. Soc.* **143**, 4105 (1998)
- [26] N. Miyazaki, H. Uchida, S. Hagihara, T. Munakata, T. Fukuda, *Journal of Crystal Growth* **125** (1992) 102
- [27] A. S. Jordan, R. Caruso, A. R. Von Neida, *Bell. Syst. Tech. Journ.* **59** (1980) 593

- [28] Kevin Lauer, Dissertationsschrift, Universitätsverlag Ilmenau (2010)
- [29] M. Herms, M. Wagner, Phys. Status Solidi C **12**, No.8, 1085-1089 (2015)
- [30] J. A. Burton, R. C. Prim, W. P. Slichter, J.Chem Phy. **21** (1953) 1987
- [31] Hong H. Lee, Journal of Crystal Growth 83 (1987) 610
- [32] W. Zulehner, D. Huber, J. Grabmeier (Ed.), Crystals 8, Silicon, Chemical Etching, Springer, Berlin (1982)
- [33] Kevin Lauer, Dissertationsschrift, Universitätsverlag Ilmenau (2010)
- [34] J.D. Murphy et al., Solar Energy Materials & Solar Cells 120 (2014) 402
- [35] Ulrike Wunderwald, Dissertationsschrift, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2006
- [36] J. Winkler, M. Neubert, J. Rudolph, Journal of Crystal Growth **312** (2010) 1005

## **9 Veröffentlichungen**

F. Mosel, A.V. Denisov, B. Klipp, B. Spill, R. Sharma, R. Kunert, P. Dold,  
Cost Effective Growth of Silicon Mono Ingots by the Application of a Mobile Recharge  
System in Cz-puller; Proceedings 32rd European Photovoltaic Solar Energy Conference,  
München, Germany, (2016), 1064-1068

F. Mosel, A.V. Denisov, B. Klipp, R. Kunert, P. Dold  
Cost Effective Growth of Silicon Mono Ingots by the Application of Increased Pull Speed in  
Cz-Puller Proceedings 33rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam,  
Netherlands, (2017) 495-500

F. Mosel, A.V. Denisov, B. Klipp, N. Sennova, M. Herms, R. Kunert, P. Dold  
Cost Effective Growth of Silicon Mono Ingots by the Application of the Multipulling  
Technique Combined with Active Crystal Cooling Proceedings 35th European Photovoltaic  
Solar Energy Conference, Brussels, Belgium, (2018) 476-482

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Verbundvorhaben: Innovative Siliziumkristallisation – Weiterentwicklung der Silizium Monokristallfertigung (Inno-Si) (0325883A ) Teilvorhaben: Multipulling und aktive Kristallkühlung für Cz-Anlagen	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]  Dr. Mosel, Frank	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2018
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  PVA Crystal Growing Systems GmbH Im Westpark 10 – 12 35435 Wettenberg	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 0325883A
	11. Seitenzahl 114
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi)  53107 Bonn	13. Literaturangaben 36
	14. Tabellen 19
	15. Abbildungen 115
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung <p>Ziel dieses Vorhabens für die PVA Crystal Growing Systems GmbH als Anlagenhersteller von Kristallisationsanlagen war es, in der Herstellungskette von PV-Modulen auf der Basis von monokristallinem Silizium die Herstellungskosten des Ausgangsmaterials im Bereich der Monokristallfertigung zu senken. Hierzu sollten zwei Ansätze verfolgt und kombiniert werden. Zum einen sollte der Materialdurchsatz durch Erhöhung der Kristallisationsrate drastisch erhöht werden. Zum anderen sollten durch das Mehrfachziehen mehrerer Kristalle aus einem Tiegel die Kosten für Verbrauchsmaterial gesenkt werden.</p> <p>Beide Ansätze wurden erfolgreich umgesetzt. Durch den Einsatz einer Vorrichtung zur Kühlung des Silizium-Monokristalls während der Herstellung konnten die Prozesszeiten deutlich gesenkt werden. Durch den Einsatz einer mobilen Nachchargiervorrichtung konnten mehrere Kristalle aus einem Tiegel hergestellt werden. Hierdurch konnten Tiegelkosten direkt eingespart werden. Längerfristig kann durch den Einsatz des Mehrfachziehens die Standzeit der Heizeinrichtung durch Reduzierung der Temperaturzyklen erhöht werden.</p> <p>Im Rahmen dieses Projektes wurden beide Ansätze erfolgreich demonstriert. Es wurde gezeigt, dass sich eine maximale Reduzierung der Kristallisationskosten durch die Kombination beider Maßnahmen erzielen lässt.</p>	
19. Schlagwörter Czochralski, Silizium, Photovoltaik, Multipulling, aktive Kristallkühlung	
20. Verlag	21. Preis

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title Joint project: Innovative Silicon Crystallization - Further Development of Silicon Monocrystalline Production (Inno-Si)  Sub-project: Multipulling and Active Crystal Cooling for Czochralski-Pullers	
4. author(s) (family name, first name(s))  Dr. Mosel, Frank	5. end of project 31.12.2018
	6. publication date
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address)  PVA Crystal Growing Systems GmbH Im Westpark 10 – 12 35435 Wettenberg	9. originator's report no.
	10. reference no. 0325883A
	11. no. of pages 114
12. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi)  53107 Bonn	13. no. of references 36
	14. no. of tables 19
	15. no. of figures 115
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract <p>The objective of the present project for the PVA Crystal Growing Systems GmbH as a manufacturer of crystallization machines was to lower the production costs of the starting material in the production of monocrystalline silicon in the production chain of PV modules. Two approaches should be pursued and combined. On the one hand, the material throughput should be increased drastically by increasing the crystallization rate by the application of an active crystal cooling device. On the other hand, the cost of consumables should be reduced by repeatedly pulling several crystals from a single crucible.</p> <p>Both approaches have been successfully implemented. By using a device for cooling the silicon monocrystal during production, the process times could be reduced significantly. By using a mobile recharging device, several crystals could be produced from a single crucible. As a result, crucible costs could be saved directly. In the longer term, the application of the multipulling technique can increase the lifetime of the hotzone by reducing the temperature cycles.</p> <p>As part of this project, both approaches were successfully demonstrated. It has been shown that a maximum reduction in crystallization costs can be achieved by combining the multipulling technique and the active crystal cooling during the crystallization process.</p>	
19. keywords Czochralski, Silicon, Photovoltaik, Multipulling, Active Crystal Cooling	
20. publisher	21. price