

BMWi Verbundprojekt OfenSiK

„Tests von Maßnahmen zur Weiterentwicklung von Öfen zur Kristallisation von Silizium zum Einsatz in der Photovoltaik“

Förderkennzeichen: 0324089A



access

powered by technology

Author: Dr. Th. Bähr
Dr. M. Ghosh
M. Hamacher

Datum: Juni 2021

BMW i Verbundprojekt OfenSiK

„Tests von Maßnahmen zur Weiterentwicklung von Öfen zur Kristallisation von Silizium zum Einsatz in der Photovoltaik“

„Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 0324089A gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.“

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Teilprojekt:

Projekt-Abschlussbericht

Förderkennzeichen: 0324089A
Laufzeit des Vorhabens: 01.08.2016 bis 31.07.2019
Kostenneutral verlängert: 01.08.2019 bis 30.09.2019
Verlängert und aufgestockt: 01.10.2019 bis 30.09.2020
Kostenneutral verlängert: 01.10.2020 bis 31.12.2020

Verbundpartner: Access e.V., D-52072 Aachen

Projektleiter:	Dr. Thomas Bähr	Telefon: 0241 80980-13
Berichterstatter:	Dr. Thomas Bähr	Telefon: 0241 80980-13
	Dr. M. Ghosh	Telefon: 0241 943249-41
	M.Sc. M. Hamacher	Telefon: 0241 943249-45

Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters

Teil I - Projekthintergrund

1 Aufgabenstellung

Innerhalb der auf tiegelerstartem, multikristallinem Silizium basierenden Photovoltaik-Prozesskette besteht ein Kostensenkungspotential beim Kristallisationsprozess. Dies bezieht sich u. a. auf die Einstellung eines günstigen Kristall- und Orientierungsgefüges, aber auch auf die Reinheit des entstehenden Kristalls durch das Gegenspiel zwischen Segregation und Rückdiffusion von Fremdstoffen in der Blockkappe. Das Projekt setzt bei der Konstruktion des Kristallisationsofens und bei der Gestaltung des Kristallisationsprozesses an und adressiert zwei Aufgabebereiche, die dem Gesamtziel dienen sollen:

1. Maßnahmen zur Beeinflussung des Kristallgefüges beim Ankeimvorgang (fortan: Teilprojekt 1), und
2. Maßnahmen, die eine Rückkontamination des Blockvolumens durch in die Blockkappe segregierte Fremdatome vermeiden sollen (fortan: Teilprojekt 2).

Ziel der Maßnahmen beim Ankeimen (TP1) ist die Schaffung eines spannungs- und versetzungsarmen Multi-Kristallisationsgefüges mit einer senkrecht zur Waferebene weitgehend einheitlichen Kornorientierung. Hierzu waren die folgenden wissenschaftlich-technischen Projektarbeiten geplant:

- Die Mechanismen von heterogener Keimbildung unter den Bedingungen von Blockerstarrung in Kokillen sollen erkannt und verstanden werden. Dies soll durch DSC Messung der Keimbildungs- und Wachstumsunterkühlung unter definierten thermischen Bedingungen erfolgen. Beide Größen sind notwendige Eingangsdaten für die quantitative Simulation der Kornstruktur- und Kristallorientierungsentwicklung.
- Die Eingriffsmöglichkeiten mittels Strukturen im Tiegelboden, seiner Beschichtung oder durch Vorgabe von Kristallisationskeimen auf die Entstehung und das Wachstum von Kristalliten gewünschter Orientierungen und hohem Wirkungsgradpotential sollen erkannt und auf G1-Blockmaßstab umgesetzt werden.

Ziel der Maßnahmen in der Blockkappe (TP2) ist die Vergrößerung des nicht mit (zuvor segregierten) Fremdatomen kontaminierten Blockvolumens, um die Ausbeute an photovoltaisch nutzbarem Material zu erhöhen. Das Potential und die technische Realisierbarkeit von insgesamt 3 miteinander konkurrierenden Alternativen (umgesetzt in Ofeneinbauten und Prozessvarianten) zur Verringerung der Blockkappenkontamination sollen evaluiert und deren Wirksamkeit auf der Ebene von G1 mc-Si Kristallen demonstriert werden:

- Absaugen der Restschmelze durch einen porösen Körper,
- Absaugen der Restschmelze durch Rohre,
- Abgießen der Restschmelze aus dem Kristallisationstiegel

Idealerweise ergeben sich aus den Projektergebnissen Maßnahmen, die als Zusatzkomponenten oder Prozessvarianten in industriellen Kristallisationsöfen direkt umgesetzt werden können.

2 Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Das Projekt bezog sich zum Antragszeitpunkt auf das 6. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung gemäß Förderbekanntmachung des BMWi in Fassung vom 8. Dezember 2014 zum Themenfeld „Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung“. Es zielt darauf, die Kosten innerhalb der Si-Wafertechnologie durch optimierte Produktion, insbesondere höhere Materialqualität und gesteigerte Ausbeute, zu mindern. Damit soll das Energiekonzept 2050 der Bundesrepublik Deutschland für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung unterstützt werden. Zugleich sollte das Vorhaben die Chance eröffnen, die Wettbewerbsfähigkeit der beteiligten deutschen Unternehmen auf diesem Gebiet zu stärken und ihnen technologische Vorteile gegenüber der Konkurrenz auf dem Weltmarkt, insbesondere aus Fernost, zu ermöglichen. Im speziellen wurden durch die Arbeiten des Gesamtprojekts und des hier beschriebenen Teilprojekts die folgenden Ziele aus Sicht der Fördergeber adressiert:

- Steigerung der Materialqualität für tiegelerstartes kristallines Silizium,
- Steigerung der Prozessausbeute,
- Kostensenkung durch effizientere Produktionsverfahren

3 Planung und Ablauf des Projekts

Das hier beschriebene Teilprojekt war in 2 Unterprojekten in die Gesamtkonzeption des Rahmenprojekts eingebunden. Für Access ergaben sich damit ursprünglich die folgenden Arbeitspunkte im Gesamtprojektplan:

3.1 Teilprojekt 1: Beeinflussung des Kristallgefüges in der Ankeimphase

Ziel der Untersuchungen im Teilprojekt 1 war, die Mechanismen der Keimbildung im Blockboden zu erkennen und zu verstehen, um sie in den entsprechenden Versuchen in ihrer Wirkung und Umsetzbarkeit bzgl. der Projektziele abzutesten. Als einzelne Arbeitspunkte waren geplant:

- AP 1.1 Messung der Keimbildungsunterkühlung
- AP 1.2 Thermische Simulation der Ankeimphase
- AP 1.3 Präparation/Strukturierung des Kokillenbodens
- AP 1.4 Kristallisationsexperimente zum heterogenen Ankeimen
- AP 1.5 Kristallisationsexperimente zum Ankeimen auf multi-kristallinen Si-Seeds
- AP 1.6 Referenzkristallisationsexperimente

Die Reihenfolge der einzelnen Arbeitspunkte entsprach dabei nicht automatisch deren Auflistung. Die AP1.4 bis zurück zu 1.1 bauen logischerweise auf ihren jeweiligen Vorgängern auf, so dass sie nacheinander durchgeführt wurden. Die Kristallisationsexperimente von AP 1.5 und 1.6 wurden je nach Möglichkeit zwischen andere AP eingeschoben.

3.2 Teilprojekt 2: Verringerung der Kontamination in der Blockkappe

Ziel der Untersuchungen im Teilprojekt 2 war, initiiert durch die vorliegenden Patentschriften [1,2,3,4] des Projektpartners SolarWorld Innovations GmbH und anderer auf dem Gebiet tätiger Unternehmen insgesamt 3 Ansätze (Absaugen in porösen Körper, Absaugen durch Tauchrohre, Abgießen) zur Entfernung der Restschmelze von der Blockoberfläche zu testen und zu bewerten. Die Arbeiten gliederten sich nach folgenden Punkten:

- AP 2.1 Entfernung kontaminierter Restschmelze durch Schwamm-Material, gegliedert in die Unterpunkte
 - AP 2.1.1 Konstruktion und Fertigung der Schwamm-Saugvorrichtung
 - AP 2.1.2 Einbau der Schwamm-Saugvorrichtung
 - AP 2.1.3 Durchführung der Tests

- AP 2.2 Entfernung kontaminierter Restschmelze durch Absaugen mittels eingetauchten Rohren, gegliedert in die Unterpunkte:
 - AP 2.2.1 Konstruktion und Fertigung der Rohrabsaugung
 - AP 2.2.2 Einbau der Rohr-Saugvorrichtung
 - AP 2.2.3 Durchführung der Tests

- AP 2.3 Entfernung kontaminierter Restschmelze durch Kippen des Tiegels, gegliedert in die Unterpunkte:
 - AP 2.3.1 Konstruktion und Fertigung der Tiegelkipmechanismus
 - AP 2.3.2 Einbau des Tiegelkipmechanismus
 - AP 2.3.3 Durchführung der Tests

- AP 2.4 Referenzkristallisationen ohne die in AP 2.1 bis 2.3 genannten Maßnahmen

AP 2.1 bis 2.3 bildeten im Projektablauf die Hauptarbeitspunkte, sie wurden auch aus technischen Gründen (jeweils Anlagenumbau nötig) nacheinander durchgeführt. Die Referenzkristallisationen (AP 2.4) sowie die Kristallisationsexperimente von Teilprojekt 1 (AP1.4 bis 1.6) wurden je nach Gelegenheit fortlaufend im Projekt durchgeführt.

3.3 Anbindung an weitere Arbeiten des Projektpartners FHG-IISB/THM

Wesentlicher Bestandteil des Gesamtprojekts ist eine Bewertung der zu testenden Maßnahmen anhand von Qualitätsmerkmalen, die an den entstandenen mc-Silizium Blöcken zu messen sind. Diese Aufgabe übernahm der Projektpartner FHG-IISB/THM anhand von Charakterisierungsmerkmalen wie Korngrößen, Korngrenzen (TP 1),

Ladungsträgerlebensdauer und Kontaminationslevel (TP2). Ergebnisse aus den Charakterisierungen flossen im Projektverlauf immer zur Gestaltung von weiteren Versuchen und Maßnahmen mit ein.

4 Stand von Wissenschaft und Technik zu Projektstart

4.1 Teilprojekt 1: Ankeimen im Bodenbereich

Nachdem in den letzten 15 Jahren vor Projektbeginn multikristallines Silizium aus Blockerstarrung jeweils den Hauptanteil (bezogen auf des Grundmaterial) der neu installierten PV-Leistung umfasste, bildeten sich seit dem Jahr 2010 neue Entwicklungen heraus: durch Vorlegen von monokristallinen Keimscheiben wird ein Silizium-block kristallisiert, der zumindest im Zentrum einkristallin ist. Dieses Quasi-Mono-Silizium ließ sich im Zellprozess zu Solarzellen mit gegenüber multi-kristallinem Silizium höheren Wirkungsgraden verarbeiten [5, 6]. Problematisch bei diesem Ansatz blieb jedoch das zur Blockkappe hin vermehrte Auftreten von Versetzungsclustern, die den Wirkungsgrad der späteren Solarzellen deutlich beschränken. Zusätzlich besteht das wirtschaftliche Risiko der Kosten der vorzulegenden Keimscheiben, welche wegen der Akkumulation von Versetzungen und Verunreinigungen nicht beliebig oft wieder verwendet werden können.

Parallel dazu gab es die Entdeckung, dass statt monokristalliner Scheiben als Kristallisationskeim die Vorgabe von feinkörnigem Silizium als Seed ein zwar feinkristallines mc-Si wachsen lässt, welches aber wiederum nahezu frei von Versetzungsclustern ist und darum gegenüber dem klassischen multikristallin erstarrten Silizium ein höheres Wirkungsgradpotential aufweist. Diesem sogenannten High Performance Multi (HPM-)Silizium wurden große Chancen auf dem Markt eingeräumt.

Zentrale Idee des Teilprojekts war es, unter weitgehender Nutzung bestehender mc-Si Ofen- und Tiegel-Technologie die Keimbildung zu Beginn der Kristallisation so zu beeinflussen, dass das erstarrende Blockvolumen von Körnern weitgehend einer Orientierung dominiert wird. Von einer taiwanesischen Forschungsgruppe waren hierzu experimentelle Ergebnisse veröffentlicht und diskutiert worden [7], die unter Nutzung eines sogenannten „notched crucible“ entstanden waren. Durch eine kegelförmige Vertiefung im Tiegelboden wurde bei diesen Versuchen thermisch eine Keim-Start-Bedingung geschaffen. Körner der Orientierung $\{112\}$ senk-recht zur Wachstumsrichtung scheinen zu dominieren. Die Probenmasse bei diesen Versuchen betrug allerdings weniger als 1 kg bei zylindrischer Probengeometrie. Auch Simulationsstudien zur Spannungs- und Versetzungsentwicklung unter definierten Ankeimbedingungen („Seed Casting Technique“) wurden publiziert [8]. Ebenso wurden Ergebnisse von Versuchen veröffentlicht, die mc-Kornstruktur in größeren Kristallisationsgefäßen bis hin zum industriellen Standard zu beeinflussen: Li et al. [9] nutzen einen Gaskühler unter der Kokille, um durch anfänglichen starken Wärmefluss dendritisches Wachstum der Orientierungen $\{211\}$ zu forcieren, Zhu et al. [10] und unabhängig hiervon Ho et al. [11] wiederum testeten in industriellen G5 Anlagen das sog. "seed assisted growth", bei dem ähnlich wie beim Quasi-mono-Verfahren durch Vorlage von granularen, nicht aufzuschmelzenden Si-Körnern eine feinkörnige Struktur mit wenigen Versetzungsclustern erzeugt wurde, welche im späteren Zell-Wirkungsgrad Vorteile zeigte.

Auch beim Projektpartner FhG-IISB/THM waren im Rahmen einer Promotionsarbeit in einer G1-Anlage in Abhängigkeit von der Wärmeextraktion (Abkühlrate) der Si-Schmelze mehrere G1-Blöcke kristallisiert und eine Abhängigkeit des entstehenden Gefüges von den thermischen Bedingungen erkannt [12] worden. Höhere Abkühlraten erzeugen hierbei offenbar gröberkörnige Gefüge, weil ausgehend von einzelnen Keimen ein laterales dendritisches Wachstum auftritt. Ein Einfluss der Abkühlrate allein auf die Häufigkeit bestimmter Kornorientierungen war jedoch nicht erkennbar.

Weiterhin war bei Access in einem von der Solar World Innovations GmbH an Access e.V. beauftragten Projekt vor einigen Jahren mit Hilfe von Gefügesimulationsmodellen der Zusammenhang zwischen Keimbildung und Korngröße beim Wachstum von multikristallinem Silizium untersucht worden. Aus dem Projekt war eine Patentanmeldung hervorgegangen [13]. Für die quantitative Simulation dieser Fragestellung und eine daraus abzuleitende Prozessverbesserung bzw. deren Anwendung auf das in diesem Projekt angestrebte Vorgehen wurden Materialeigenschaften wie z.B. die zur Bildung eines Si-Keimes an der Phasengrenze oder der Tiegelwand notwendige Unterkühlung benötigt. Hierzu waren bislang nur wenige Untersuchungen veröffentlicht worden [14-16]. Appapillai und Sachs vom MIT [15, 16] untersuchten mittels einer DSC/DTA Anlage die Keimbildungsunterkühlung einer Silizium-

probe, welche von SiO₂ bzw. Si₃N₄ vollständig umhüllt war und kamen auf Werte von 20 bis über 100 K Unterkühlung für heterogene Keimbildung. Diese Werte erschienen im Vergleich zu den bislang gewonnenen Erkenntnissen aus der mc-Si Kristallisation deutlich höher als sie für typische Tiegel erwartet wurden.

4.2 Teilprojekt 2: Kontamination mit Fremdatomen im Kappenbereich

Ziel jedes Kristallisationsverfahrens für PV-Silizium ist auch eine Reinigung des Kristalls von Fremdatomen wie Metallen durch Segregation. Dies gelingt typischerweise auch gut. Für im Tiegel erstarrtes mc- oder quasimono Silizium sind typischerweise die Blockrandschichten Boden, Seiten und Kappe mit erhöhten Metallanteilen kontaminiert. Die verschiedenen Charakterisierungsverfahren zeigen ein Schalenbild, welches üblicherweise bei erhöhtem Kontaminationsniveau rot eingefärbt ist (sog. „red zone“). Der erhöhte Fremdstoffgehalt in Blockboden und -seiten wird durch Eindiffusionsvorgänge aus Tiegel und Beschichtung erklärt, in der Blockkappe werden alle in der Schmelzphase enthaltenen Fremdatome durch Segregation angereichert. Die Breite dieser Kappenzone beträgt bei allen tiegelgebundenen mc-Si Verfahren typischerweise einige Zentimeter, sie wird mutmaßlich bestimmt durch Rückdiffusionsprozesse während der kontrollierten Abkühlung des Si-Blocks nach Abschluss der Kristallisation. Die zum Zeitpunkt des Projektstarts bekannten und angewandten Vermeidungsstrategien bezogen sich vorrangig auf die Wahl besonders reinen Rohstoffs und reiner Materialien für Kokille und deren Beschichtung, weiterhin darauf, dass die Beschichtung zusätzlich als eine Diffusionssperre für Metallatome aus dem Kokillenmaterial wirkt [17, 18].

Als zusätzliche Maßnahmen waren vom beobachtenden Projektpartner Solar World Innovations GmbH und von konkurrierenden Unternehmen diverse Ideen zur Trennung von Kristall und Restschmelze in Patentanträgen veröffentlicht [1 - 4] worden. Die darin geäußerten Ideen bilden den Grundstock der im vorliegenden Projekt auf ihre technische Realisierbarkeit und Effizienz zu untersuchenden Maßnahmen: Absaugung der Restschmelze mit einer schwammartigen Substanz, Absaugen über eingetauchte Rohre und Abkippen der Restschmelze über den Tiegelrand. All diese Ideen waren zu Projektbeginn noch nicht evaluiert worden.

4.3 Versuchskristallisationsanlage bei Access eV

Access hatte in den Jahren 2010-2013 unter Förderung des BMWi/BMU (SilKriT, FKZ 035209) ein experimentelles Projekt zur multikristallinen Erstarrung von Solarsilizium durchgeführt, bei dem auch eine G1-Kristallisationsanlage (umgebaute Industrie-Kristallisationsanlage) aufgebaut und betrieben wurde. Das in ihr genutzte Blockformat G1 (beinhaltend nach Entfernung der Randbereiche des Blocks genau eine in Standard-wafer von 156*156 mm² zerteilbare Säule) hält mit 15-20 kg Silizium pro Versuch die Materialkosten klein, alle Bewertungs- und Charakterisierungsmaßnahmen können jedoch auf der Standard-Wafergröße erfolgen. Da diese G1-Anlage von ihrem technischen Aufbau her den Standard-Industrieanlagen der Größen G4, G5 und G6 sehr ähnlich ist, können in ihr gewonnene Erkenntnisse relativ einfach auf Industrieskalen umgesetzt werden. Diese Kristallisationsanlage war zentraler Bestandteil des vorliegenden Projekts; in ihr wurden alle Kristallisationsexperimente durchgeführt und alle Komponenten zur Entfernung der Restschmelze realisiert und ge-testet.

5 Zusammenarbeit im Projektverbund

Das Gesamtprojekt war als Projektverbund von 2 Partnerinstituten und dem beobachtenden industriellen Partner Solar World GmbH, inhaltlich aufgeteilt in 3 Themengruppen (Teilprojekte), geplant worden. Für die geplanten Umbauarbeiten (Teilprojekt 2) an der SCU-G1 Kristallisationsanlage bei Access wurde die ALD-VT GmbH als Auftragnehmer eng in die Projektarbeiten eingebunden. Die Aufteilung der Projektarbeiten und die gegenseitigen Abhängigkeiten waren im Projektrahmenantrag beschrieben und in einem Kooperationsvertrag festgelegt worden.

Nach Projektplan tauschten sich alle Partner und der Auftragnehmer ALD-VT GmbH über den Fortschritt der Arbeiten in halbjährlichem Rhythmus auf Gesamtprojekttreffen aus (zuletzt per Videokonferenz wegen der Corona Pandemie), zusätzlich tauschten Access und FhG-IISB/THM in regelmäßigem Datenverkehr Proben und Ergebnisse aus und diskutierten auf mehreren bilateralen bzw. virtuellen Arbeitstreffen darüber.

Mit Ausscheiden der Solar World Innovations GmbH aus dem Projektverbund, bedingt durch die Insolvenz des Mutterkonzerns Solar World AG im Jahre 2018, wurde das Projekt von den verbliebenen Partnern weitergeführt. Änderungen in Inhalt und Aufgabenverteilung ergaben sich dadurch nicht.

Teil II – Projektergebnisse

1 Inhaltliche Darstellung der Ergebnisse

Die einzelnen Projektergebnisse und ihr Fortschritt wurden in den halbjährlichen Zwischenberichten im Detail dokumentiert. Hier erfolgt, gegliedert in die ursprünglichen Arbeitspunkte des Projektantrags eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse.

1.1 Beeinflussung des Kristallgefüges in der Ankeimphase (Teilprojekt 1)

1.1.1 Messung der Keimbildungsunterkühlung (AP 1.1)

Wie in der Antragsphase geplant, wurde die Keimbildungsunterkühlung von Silizium auf relevanten Materialien von der Firma Netzsch GmbH mittels DSC Experimenten ermittelt. Hierbei wurden, den Verhältnissen bei der mc-Si Kristallisation entsprechend, jedoch abweichend zum DSC-Standardverfahren (Probe in nackten Al₂O₃ Tiegeln) Tiegel aus amorphem SiO₂ eingesetzt, welche in weiteren Durchgängen mit der für Kristallisationskokillen üblichen SiON Beschichtung versehen worden waren. Im unbeschichteten SiO₂-Tiegel wurden Keimbildungsunterkühlungen von >100 K gemessen (Abb. 1).

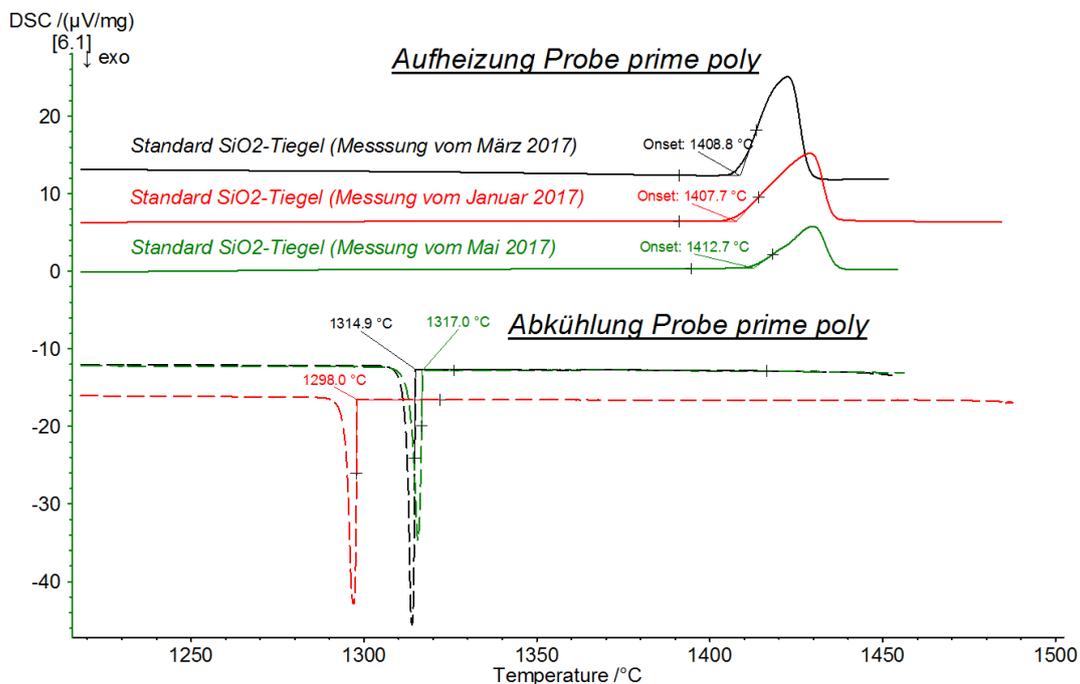


Abb. 1: Temperaturverlauf von drei DSC Messungen von Silizium in unbeschichteten Tiegeln. Keimbildungsunterkühlungen von > 100 K werden beobachtet.

In beschichteten Tiegeln konnten insgesamt 3 Aufheiz- und Abkühlprozesse aufgezeichnet werden, allerdings jeweils nur bei einer Aufheiz- und Abkühlrate. Damit bleibt bei der Auswertung die absolute Temperatur der Phasenumwandlung mit einem Fehler behaftet, die Temperaturdifferenz „Schmelzen“ und „Erstarren“ (entspricht der Keimbildungsunterkühlung) kann jedoch mit höherer, hinreichender Genauigkeit bestimmt werden (Abb. 2). Sie beträgt etwa 10 K. Parallel dazu wurde in aktueller Literatur die Keimbildungsunterkühlung an der Grenzfläche von Silizium zu diversen SiON-Materialien auf < 20K eingegrenzt [19], was also den erzielten Ergebnissen weitgehend entspricht.

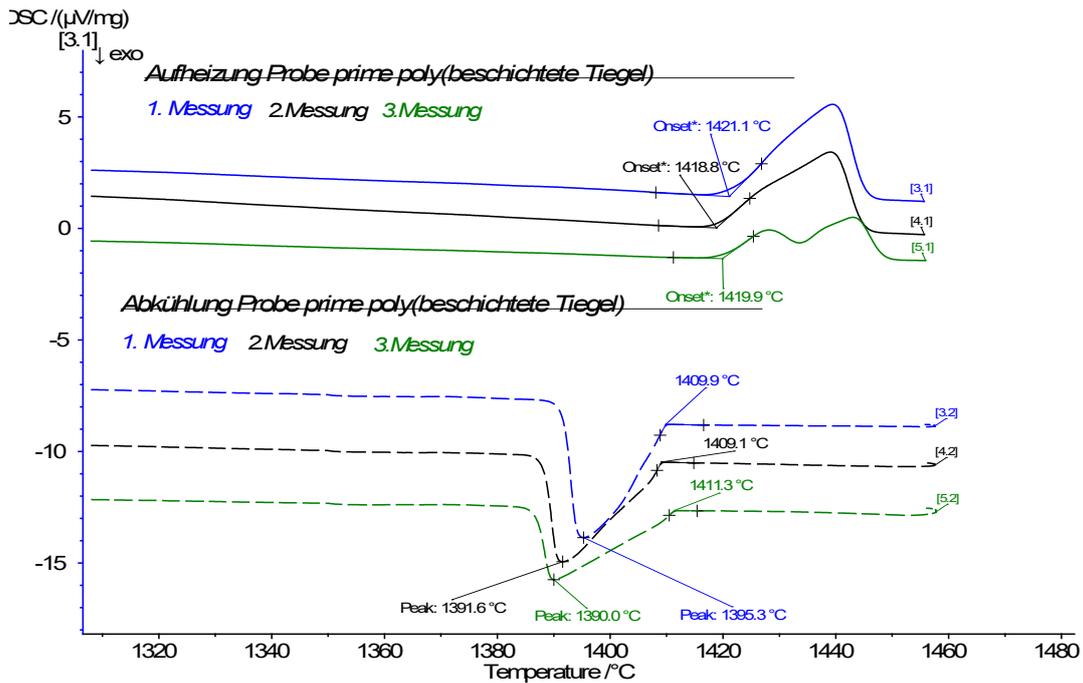


Abb. 2: Temperaturverlauf der drei DSC Messungen von Silizium in beschichteten Tiegeln. Aus der Differenz zwischen den Onset-Temperaturen ergibt sich eine Keimbildungsunterkühlung von ca. 10 K.

1.1.2 Modellierung der thermischen Verhältnisse im Kokillenboden (AP 1.2)

Schon seit einem Vorgängerprojekt existiert bei Access ein primär für Prozessbegleitung und -entwicklung entstandenes thermisches Simulationsmodell der Kristallisationsanlage, erstellt unter Nutzung des Softwarepakets STAR-CCM+[20]. Es wurde um die Geometrie der Kokille mit einer kegelförmigen Vertiefung in deren Boden ergänzt und die ersten Stunden des Kristallisationsprozesses simuliert. Es zeigt sich, dass bei Ablauf des Standard-Kristallisationsprozesses in der Vertiefung die Temperatur der Schmelze um ca. 4 K niedriger liegt als am Ort des benachbarten, flachen Kokillenbodens (Abb. 3).

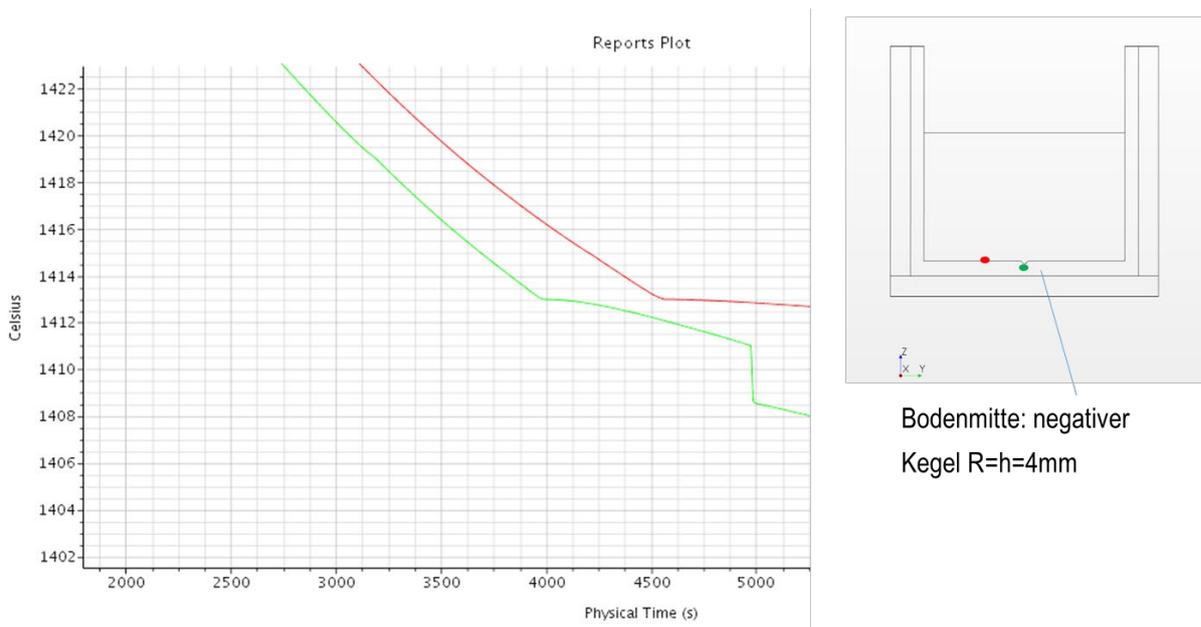


Abb. 3: Temperaturentwicklung der Si-Schmelze während des Standard-Kristallisationsprozesses, einmal am Ort der Vertiefung (grün), einmal am benachbarten, unveränderten Kokillenboden (rot).

1.1.3 Auswahl und Präparation von Kristallisationskokillen zur Beeinflussung des Ankeimens (AP 1.3)

Das Ankeimen von Silizium im Bodenbereich wurde nach verschiedenen Parametern gegeneinander getestet, wie in Tabelle 1 aufgeführt. Neben dem gezielten Setzen von thermischen und geometrischen Reizen durch Vertiefungen (einzeln oder in Gruppen) wurden im Projektverlauf auch mehrere speziell entwickelte „Ankeim“beschichtungen zum Vergleich getestet. Ebenso wurde als Referenz das Ankeimen auf multikristallinen Silizium Seeds (HPM-Verfahren) herangezogen. Die gezielten Vertiefungen im Kokillenboden wurden im Projekt manuell erzeugt, indem mit einem diamantbesetzten Bohrer kegelförmige Sacklöcher gebohrt wurden (Abb. 4 und Abb. 5). Die so vorbereiteten Kokillen wurden, wie auch weitere Kokillen mit unbehandeltem Boden vom Projektpartner Fraunhofer-IISB/THM mit Siliziumnitrid beschichtet. Schließlich wurde auch in 2 Fällen eine kommerziell erhältliche Beschichtung des Kokillenherstellers Vesuvius getestet.

Kokillenboden	Schmelzprozess	Kristallisationsprozess	Bewertungsfrage, s. 1.1.4
Glatt	Von oben, bis 20 mm Rest	HPM	Ref.
Glatt	Von oben, vollständig	Standard-multi	Ref.
Eine Vertiefung	Von oben, vollständig	Standard-multi	1
Mehrere (9) Vertiefungen	Von oben, vollständig	Standard-multi	1
Viele Vertiefungen (Viertelsektor)	Von oben, vollständig	Standard-multi	1, 2
Glatt, Ankeimbeschichtung F	Von oben, vollständig	Standard-multi	2
Glatt, Ankeimbeschichtung Cz	Von oben, vollständig	Standard-multi	2

Tabelle 1: Liste der Bedingungen zu den Ankeimversuchen

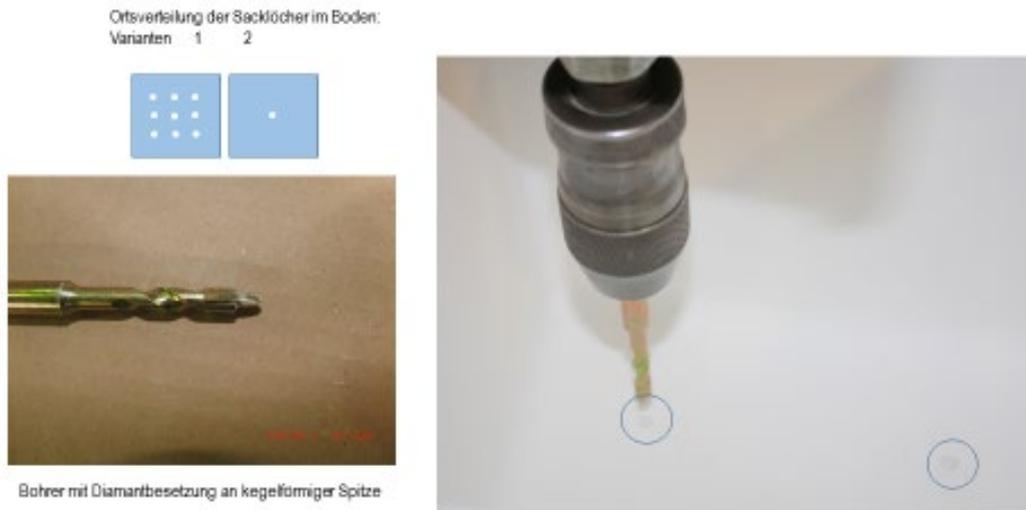


Abb. 4: Bohren von Sacklöchern in den Kokillenboden

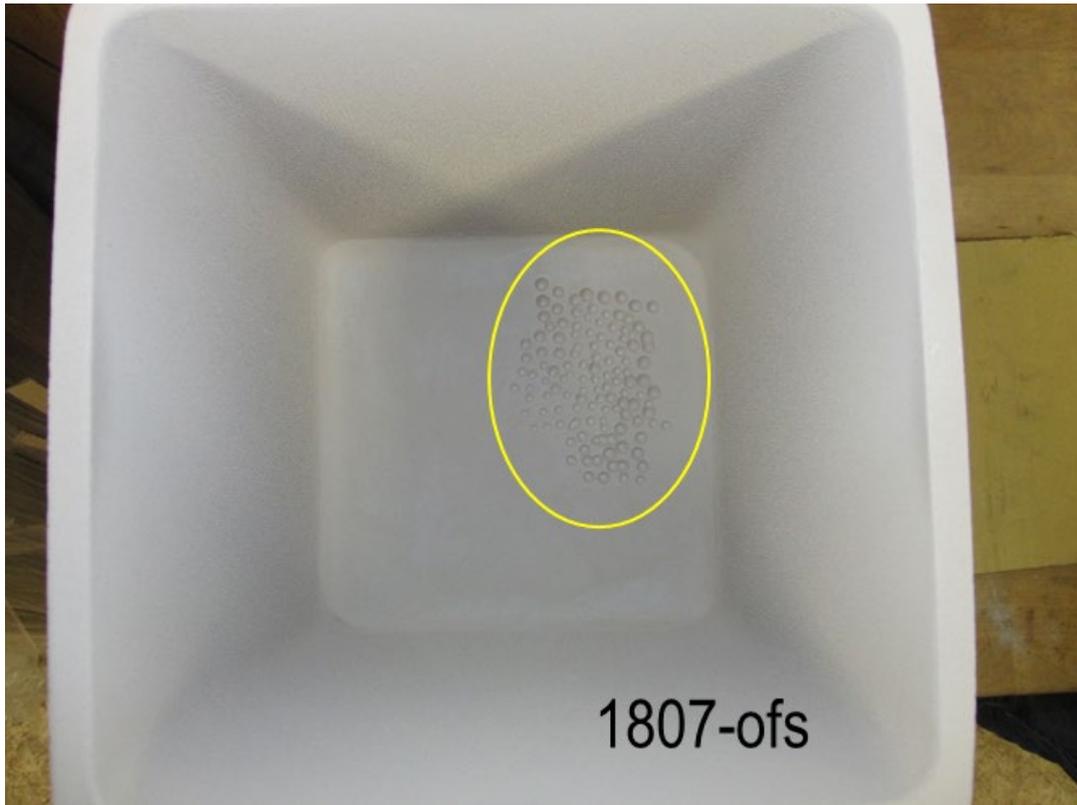


Abb. 5: Präparation eines Kokillenbodens mit mehr als 50 notches in einem Viertelsektor.

1.1.4 Bewertung der durchgeführten Kristallisationsversuche (AP 1.4 – 1.6)

Die Kristallisationsversuche zum Ankeimen wurden im Verlauf des gesamten Projekts parallel und abwechselnd zu den Versuchen zur Abtrennung der Restschmelze (Teilprojekt 2) durchgeführt. Mit fortlaufendem Erkenntnisgewinn konnten 2 entscheidende Fragestellungen herausgearbeitet werden:

1. Entsteht durch eine der Maßnahmen eine Vorzugsorientierung, evtl. sogar in Form eines größeren volumenbeherrschenden Kristallits, der andere überwächst?
2. Entsteht durch eine der Maßnahmen eine Kornstruktur, welche ähnlich zum HPM Verfahren bzgl. der weiteren Verarbeitung des Materials zu Solarzellen einen Vorteil bietet?

Die Antwort zu Frage 1 muss verneint werden: Einzelne, lokale Vertiefungen beeinflussen allenfalls über eine begrenzte Höhe im Kristallvolumen das Auftreten eines größeren Kristallits. Dies wird aus der folgenden Betrachtung offenbar:

Abb. 6 zeigt zunächst die Entwicklung von Korngrößen und Kornorientierungsverteilung in einem Si-Block, welcher nach klassischem mc-Verfahren auf glattem Kokillenboden erzeugt wurde. Die beobachteten Korngrößen- und Kornorientierungsverteilungen sind typisch auch für industriell gefertigte mc-Si Blöcke. Die mittlere Korngröße nimmt mit der Höhe im Kristall etwas zu, und 111-nahe Orientierungen nehmen an Flächenanteil zu. Das Gefüge in 80 mm Höhe lässt nur an einzelnen Orten einen Bezug zum Gefüge in 20 mm Höhe erahnen. Überwachsen und Neukeimbildung dominieren während des Höhenwachstums.

Abb. 7 und Abb. 8 zeigen die Auswertung der Kristallorientierungen in den Blöcken mit einem oder 9 einzelnen Vertiefungen. Das Orientierungsbild in 80 mm Höhe lässt keinen Bezug zum Kristallbild in 20 mm Höhe erahnen. Mit dieser Auswertung kann zwar eine Keimbildung genau am Ort der notches nicht sicher nachgewiesen werden, jedoch ist klar, dass sich ein dort entstandenes Gefüge sicher nicht mit der Höhe fortsetzt. Dieser Befund ist im Übrigen nicht davon abhängig, ob die Vertiefung eher flach (< 4mm) oder eher tiefer (8mm) in den Kokillenboden reicht.

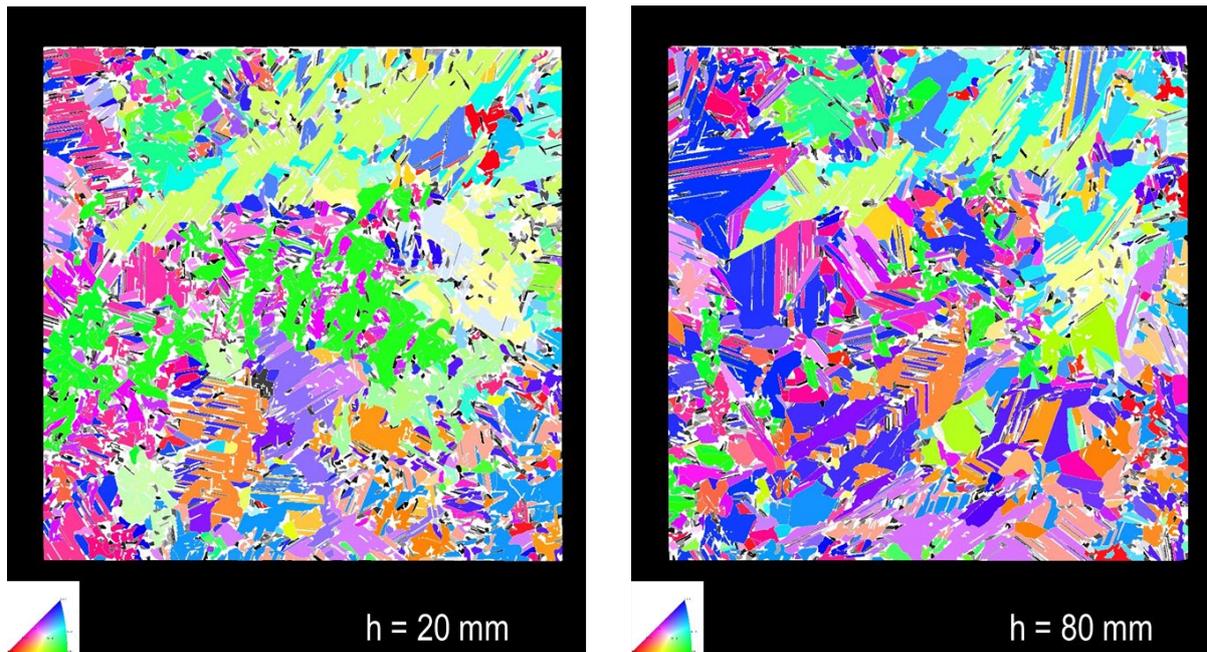


Abb. 6: Korngefügeentwicklung bei glattem Kokillenboden (untersuchte Fläche 156*156 mm²).

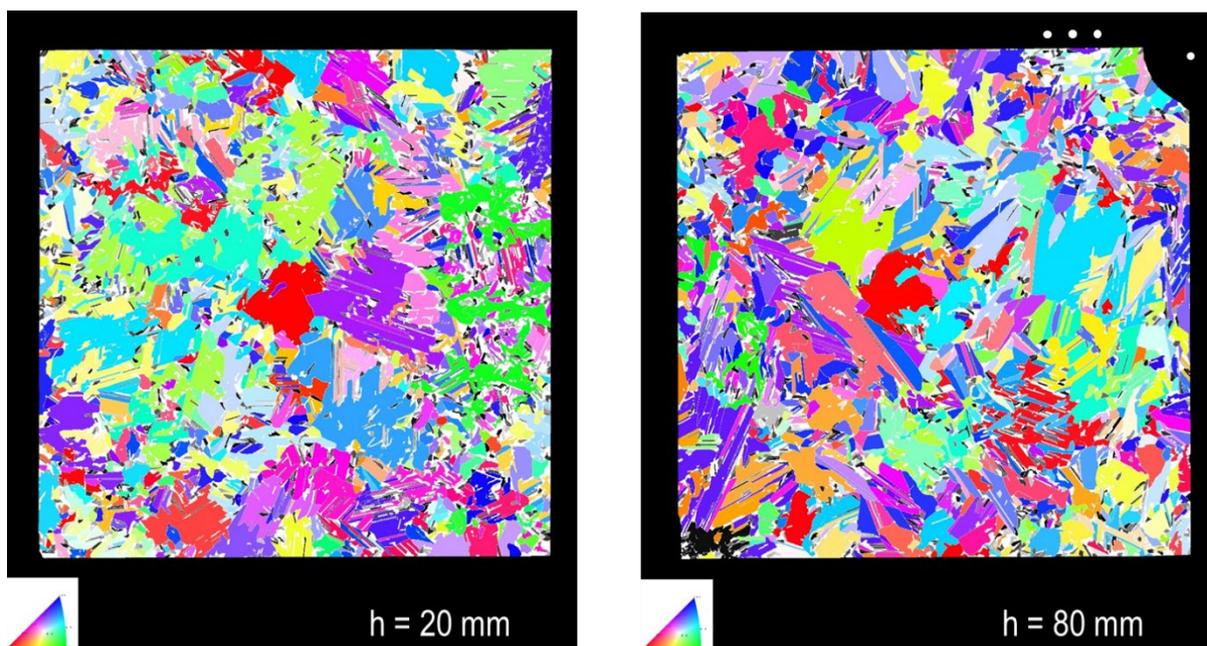


Abb. 7: Korngefügeentwicklung bei einer zentralen Vertiefung im Kokillenboden

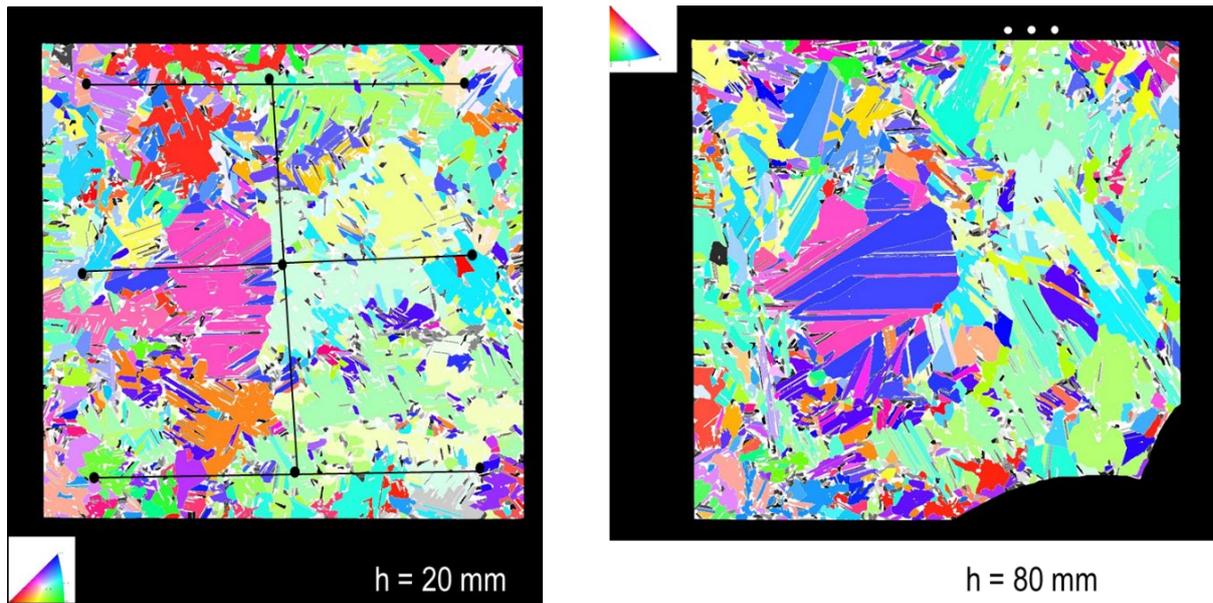


Abb. 8: Korngefügeentwicklung bei 9 in quadratischem Muster angeordneten Vertiefungen im Kokillenboden.

Die weiteren Untersuchungen zum Ankeimverhalten und zu dessen Beeinflussung konzentrierten sich im Projektverlauf darauf, ein dem HPM Verfahren in seinen Vorteilen ähnliches, feinkörniges Gefüge zu erzeugen, ohne auf die Vorlage von im Blockboden vorgelegtem, feinkörnigem und nicht aufzuschmelzendem Si Material angewiesen zu sein. Abb. 9 zeigt das Ergebnis der Gefügeanalyse bei einem Beispielblock mit lokal vielen Vertiefungen im Bodenbereich. Die Analyse ergab im Bereich der multi-notches deutlich feinkörnigeres Gefüge, welches auch in z. B. 20 mm Höhe noch erkennbar ist. Korngrößen- und Kornorientierungsverteilung sind dort dem HPM-Si ähnlicher als als dem normalen mc-Si.

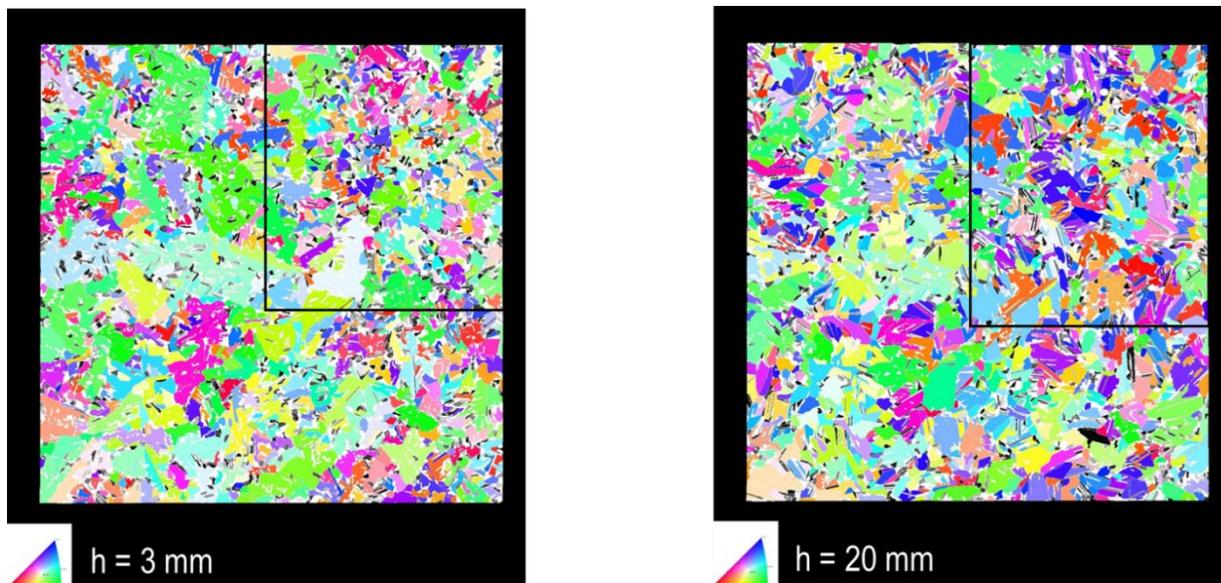


Abb. 9: Korngefügeentwicklung in einem Sektor mit vielen notches im Zentimeter-Abstand voneinander. Bodennah ist das Gefüge HPM-ähnlich feinkörnig und bleibt das analog zum HPM Fall auch hin zu größeren Höhen

Dieser Effekt eines feinkörnigeren Gefüges kann auch durch spezielle Ankeimbeschichtungen erzeugt werden. Diesbezüglich wurden 2 kommerziell vom Hersteller Vesuvius zur Verfügung gestellte Kokillen getestet. Abb. 10 zeigt zusammenfassend im Vergleich die ausgewertete Korngrößenentwicklung in allen kristallisierten Testblöcken. Es zeigt sich, dass sowohl ein feinstrukturierter Kokillenboden als auch spezielle Ankeimbeschichtungen

feinkörnige Gefüge erzeugen können, der Effekt des HPM Verfahrens (Keimsetzung durch Vorlage von size 0 oder size1 Polysilizium im Boden) jedoch unübertroffen bleibt.

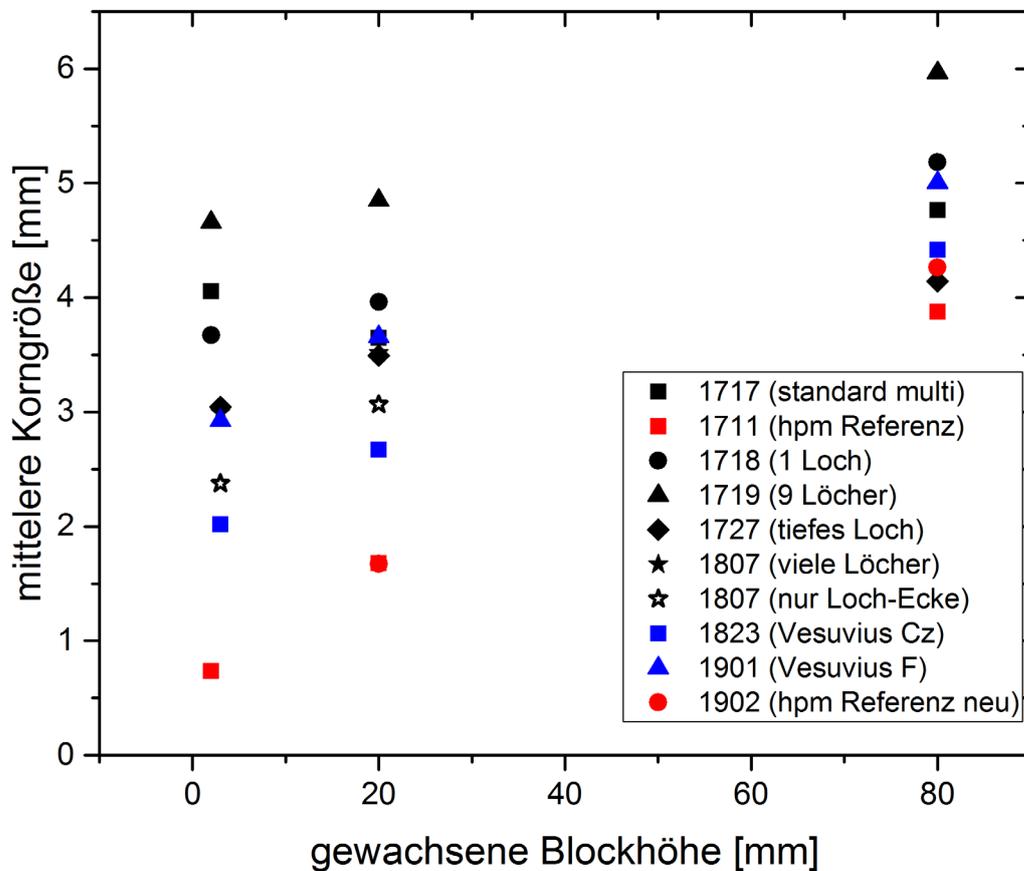


Abb. 10: Mittlere Korngröße in verschiedenen Höhenpositionen der Blöcke aus allen Ankeimversuchen

1.2 Verringerung der Kontamination in der Blockkappe (Teilprojekt 2)

Grundsätzliches Ziel und Inhalt des Teilprojekts 2 war, die Realisierbarkeit verschiedener technischer Vorschläge zur Abtrennung der Restschmelze vom im Tiegel wachsenden mc-Si Kristall experimentell zu überprüfen und zugleich deren Wirksamkeit in Bezug auf eine Erhöhung der Ausbeute an photovoltaisch nutzbarem Si-Volumen zu bewerten. Von den dem Projekt zugrunde liegenden Patentschriften des Projektpartners Solar World Innovations GmbH wurden als am ehesten erfolgversprechend das Aufsaugen der Restschmelze durch Kapillarkräfte in einen porösen Körper, das Absaugen durch Gasunterdruck in einen Auffangbehälter sowie das Abgießen aus dem Kristallisationstiegel bewertet. Alle Ideen wurden sukzessive im Projektverlauf getestet.

1.2.1 Absaugen der Restschmelze durch Schwammmaterial (AP 2.1)

Die Realisierung der Absaugmethode über Kapillarkräfte in einen porösen Körper erscheint technisch einfach, muss jedoch einige Voraussetzungen erfüllen. So muss das in die Schmelze eintauchende Material einen Schmelzpunkt oberhalb dem von Silizium haben (und sich auch nicht in der Siliziumschmelze auflösen) und idealerweise keine oder nur tolerierbare Fremdatome in die Schmelze abgeben. Nebenbei sollten die Saugkörper ohne größeren Fertigungsaufwand und zu vertretbaren Kosten herstellbar sein. Die Wahl fiel aus den genannten Gründen auf Graphitfilz, welcher in Siliziumkristallisationsanlagen als Wärmedämmmaterial verbreitet eingesetzt wird.

1.2.1.1 Technische Realisierung

Die Vorrichtung zur Aufnahme der Restschmelze durch einen eingetauchten porösen Körper wurde in der SCU-G1 Kristallisationsanlage wie folgt realisiert: Ein quaderförmiger Körper aus Grafitfilz hängt an einer Schubstange (aus CFC Graphit), welche über eine Keramikkupplung und eine stählerne Schubstange durch die Vakuumdurchführung der früheren DipRod Öffnung im Kammerdeckel vakuumdicht nach außen geführt ist. Der Absaugkörper lagert im Ruhezustand in der zentralen Aussparung des Deckenheizers. Er wird zur Nutzung gegen Ende des Kristallisationsprozesses bis zum Aufsetzen auf die Kristalloberfläche nach unten gefahren und nach einer gewissen Wartezeit wieder vom Kristall getrennt und nach oben bewegt. Einzelheiten der Konstruktion und der Realisierung sind aus den Abb. 11 und Abb. 12 ersichtlich.

■ Schwammvariante

Manuelle Bewegungseinrichtung
mit Endbegrenzung

Filz (in oberer Position) zwischen
Gasrohr und Deckenheizer

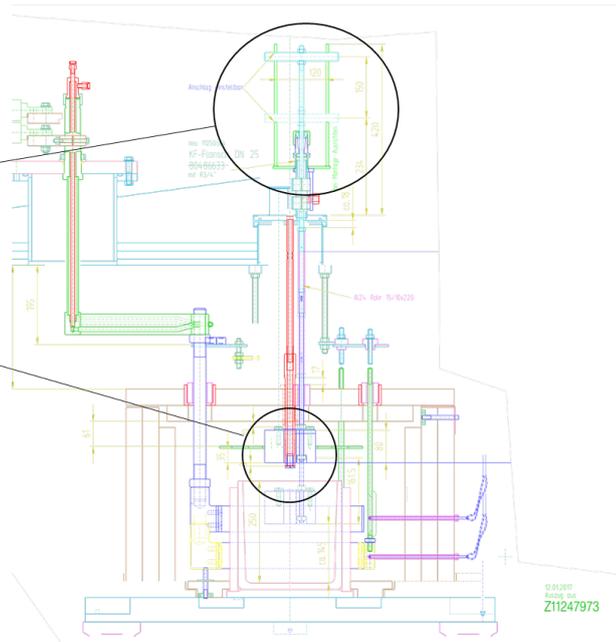


Abb. 11: Konstruktionszeichnung der Schmelzenabsaugung per Grafit Schwamm in der SCU400-G1



Abb. 12: Links: Bedieneinheit (Schubstange) und Vakuumdurchführung der Aufhängung des Grafitfilzes für die Schmelzenabsaugung auf dem Kammerdeckel.

Rechts: Lage des Absaugkörpers aus Grafitfilz in der zentralen Aussparung des Deckenheizers. An Unterseite des Absaugkörpers sichtbar: Zentrale Begasungsdüse, Verschraubung an CFC-Schubstange und Sichtrohrende

1.2.1.2 Durchgeführte Versuche zur Schwammabsaugung

Das wichtigste Kriterium während der Versuchsdurchführung mit Einsatz der Schwammabsaugung ist, wie hoch die Restschmelze beim Absenken und Eintauchen des Schwamms noch auf dem bis dahin gewachsenen Block steht. Dies kann prinzipiell unter Einsatz der DipRod Einrichtung abgeschätzt werden. Da die DipRod Vorrichtung und der Absaugschwamm über die gleiche äußere Schubstange bedient werden, kann der richtige Absaugzeitpunkt aber nur indirekt über DipRod Messungen des Erstarrungsfortschritts in einem Vorversuch gleichen Rezepts ermittelt werden. Der Absaugerfolg konnte nach dem Wiederhochziehen des Schwamms durch ein Sichtrohr für einen kleinen Ausschnitt der Blockoberseite oft sofort festgestellt werden (Restschmelze sichtbar oder nicht). Zusätzlich ist es für die meisten mit Anwendung der Schwamm-Absaugung hergestellten Blöcke gelungen, die Phasengrenze zum Zeitpunkt des Schwamm-Eintauchens mittels IR-Durchleuchtung ihrer Mittelbretter nachträglich zu rekonstruieren. In den folgenden Tabellen 2 und 3 sind Versuchparameter und Analyseergebnisse der technisch gelungenen Schwammabsaugversuche (außer Sonderversuche, s. u.) und von parallelen Referenzversuchen zusammengefasst.

Versuch Nr.	Intention	Entfernte Schmelze		Höhe Block	Höhe Top Red Zone (MDP-Messung)
1707-ofs		0,01 kg	0,1%	14,4 cm	16 -18 mm
1708-ofs		1,1 kg	6,7%	13,5 cm	15 -19 mm
1710-ofs		0,4 kg	2,4%	14,2 cm	15 – 19 mm
1712-ofs		0,8 kg	4,8%	13,9 cm	16 mm
1713-ofs		0,4 kg	2,4%	14,3 cm	18 mm
1715-ofs		0,35 kg	2,1%	14,2 cm	16 – 18 mm
1716-ofs		0,77 kg	4,7%	14,0 cm	17 -19 mm
1723-ofs		0,85 kg	5,2%	14,0 cm	15 -21 mm
1801-ofs		0,46 kg	2,8%	14,1 cm	19 -20 mm
1805-ofs	Erhöhter Gasfluss	1,96 kg	6,7%	12,9 cm	16 -18 mm

Tabelle 2: Liste der Schwammabsaugversuche, bei denen ein signifikanter Anteil an Restschmelze entfernt wurde (Silizium-Einwaage ~16,5kg).

Versuch Nr.	Intention	Höhe Block	Höhe Top Red Zone (MDP)
1705-ofs	Referenz	14,6 cm	17 - 19 mm
1706-ofs	Referenz, Schwamm unbenutzt in Anlage	14,5 cm	18 mm
1722-ofs	Referenz zur Prozessoptimierung	14,8 cm	17 – 18 mm

Tabelle 3: Liste der Referenzversuche zur Schwammabsaugung (Silizium-Einwaage ~16,5kg)

Die durchgeführten Schwammabsaugversuche ergaben bezüglich der technischen Handhabung, dass bei keinem Versuch letztlich sichergestellt werden konnte, dass die auf dem gewachsenen Kristall verbliebene Restschmelze vollständig abgesaugt wird. Ebenso wenig konnte zum Zeitpunkt des Absaugens klar erkannt werden, welche Si-Menge der eingetauchte Schwamm aufnehmen würde. Die Aufnahmefähigkeit des eingetauchten Körpers betrug zwischen 0,3 bis hin zu 1,1kg Si (in Sonderfällen auch mehr, s.u.), was einer abgesaugten Schmelzenhöhe von bis zu 1cm entspricht. Bei den Absaugversuchen konnte eine zwar örtlich sichtbare, aber in ihrem Gesamtmaß nur geringfügige Verringerung der Höhe der Red Zone erkannt werden. Ob dies an der meist unvollständigen Entfernung der Restschmelze oder an anderen Faktoren liegt, konnte anhand der durchgeführten Versuche nicht sicher getrennt werden.

Der trotz allem erhebliche Anteil an Fehlversuchen zeigt, dass die Schwammabsaugemethode in ihrer Anwendung nicht zuverlässig und stabil betrieben werden kann.

1.2.1.3 Sonderversuche

Um weitere Erkenntnisse zur Absaugung und zur Beeinflussung der Höhe der Red Zone zu gewinnen, wurden unter Nutzung des installierten Schwamm-Equipments einige Sonderversuche durchgeführt, die, soweit für die Projektthematik relevant, in der Tabelle 4 zusammengefasst und im Folgenden diskutiert werden.

Versuch Nr.	Intention bzw. beobachtetes Phänomen	Ergebnis bzw. Folgerung
1714-ofs	Absaugschwamm bleibt auf der Blockoberfläche hängen	Am Aufsetzort verdrängt der Schwamm die Schmelze, kann sie aber an anderen Orten nicht vollständig aufnehmen, unterschiedlich dicke Redzone
1725-ofs	Ganzflächiger Weichfilz zur Absaugung, auf Oberfläche belassen	An Orten unter dem angewachsenen Schwamm ist Redzone dünner
1804-ofs	Ganzflächiger Weichfilz zur Absaugung, wieder abgehoben	Phasengrenze kann ganz freigelegt werden, Redzone unverändert
1817-ofs	Verringerte Blockmasse (6,5kg) ganzflächiger Weichfilz, wieder abgehoben	11% Schmelze entfernt, Oberfläche freigelegt, Redzone unverändert

Tabelle 4: Liste der Sonderversuche unter Einsatz der Schwammabsaugung.

Block 1714 mit auf der Oberfläche angewachsenem Absaugschwamm

Bei diesem Block blieb entgegen der ursprünglichen Intention der Graphitschwamm nach dem Eintauchen auf der Blockoberfläche hängen, konnte nicht mehr abgelöst werden und wuchs letztlich dort auch fest. Nach Ausbau aus der Anlage wurde durch einem Schnitt parallel zur Blockoberseite der überwiegende Teil des Schwamms abgesägt, etwa 8 bis 9 mm verblieben auf der Oberfläche (Abb. 13). Im abgesägten Schwammstück waren ca. 1,25 kg Silizium gebunden.

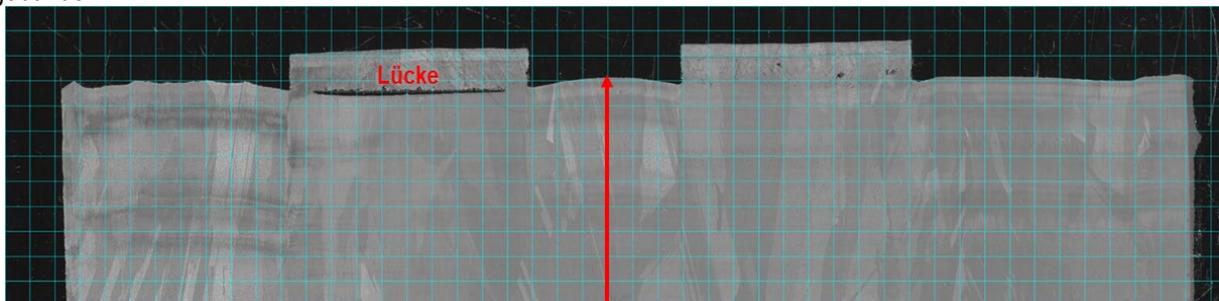


Abb. 13: Mittelbrett des Block 1714 mit Resten des festgewachsenen Absaugschwamms oben. Dessen Unterseite ist nicht überall an der Blockoberseite angewachsen.

Die Untersuchungen des Mittelbretts bei FhG-IISB/THM zeigen, dass der Schwamm nicht mit seiner gesamten Unterseite am Siliziumblock festgewachsen ist, sondern teilweise ein kleiner Spalt dazwischen vorhanden ist (Abb.13). In der IR-Durchleuchtung des Mittelbretts (Abb. 14) deutet ein schwach ausgeprägter Streifen aus Ausscheidungen die Phasengrenze zum Zeitpunkt des Schwamm-Eintauchens an: Im Bereich neben dem eingewachsenen Schwamm verläuft dieser Streifen auf der Höhe der Schwammunterseite (etwa 2 mm unterhalb der finalen Blockoberfläche) und macht so plausibel, dass der Schwamm dort, wo er festwuchs, zuvor durch Verdrängung der Schmelze die Fest-Flüssig-Phasengrenze freigelegt hatte.

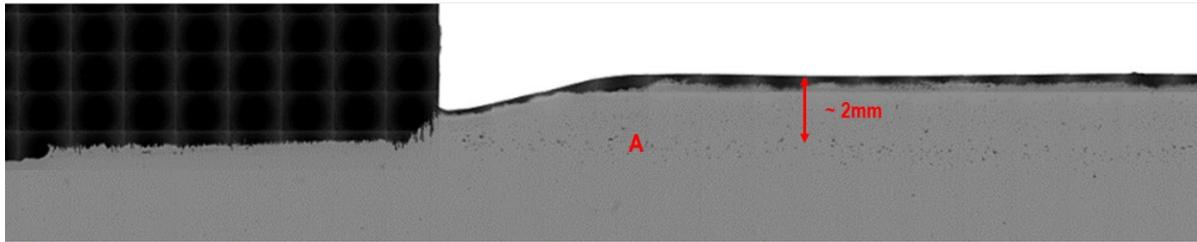


Abb. 14: IR-Durchleuchtung im Kappenbereich des Mittelbretts von Block 1714.

Am Blockrand befindet sich der Ausscheidungs-Streifen etwa 4 mm unterhalb der finalen Blockoberfläche, d. h. hier ist auf der Fest-Flüssig-Phasengrenze nach dem Eintauchen des Schwamms noch weitere Schmelze erstarrt. In der zentralen Aussparung des Schwamms für das Spülgasrohr sind vom Niveau des Ausscheidungsstreifens an der Schwammunterseite im weiteren Prozessverlauf noch etwa 2 bis 3 mm Silizium aus der Restschmelze erstarrt, und zwar trotz der Konkurrenz des Absaugens von Schmelze durch den allseitig angrenzenden Schwamm am Rand der Aussparung.

Diese Unterschiede in der Kontaktsituation zwischen Blockoberfläche und Schwammunterseite ab Beginn des Eintauchens des Schwamms haben offenbar auch einen messbaren Einfluss auf die Ausdehnung der Redzone in der MDP-Messung (Abb. 15): Am stärksten ausgedehnt ist sie dort, wo gar keine Abdeckung durch den Schwamm stattgefunden hat und nach dem Eintauchen weiter Restschmelze erstarrt ist. Dann folgt der vom Schwamm freigelegte Bereich mit einer kleinen Lücke zwischen Silizium und Schwammunterseite. Am dünnsten ist sie dort, wo der Block und der Schwamm seit seinem Eintauchen direkt miteinander in Kontakt stehen. Diese Unterschiede im Ladungsträgerlebensdauer-Verlauf können ein Hinweis auf eine Kontamination der Blockoberfläche über die Gasatmosphäre nach der Erstarrung sein, welche durch den Schwamm unterschiedlich abgeschirmt wird: Der angewachsene Schwammbereich schirmt am stärksten ab, dann folgt der Bereich mit der Lücke und im Bereich der erstarrten Restschmelze gibt es keine Abschirmung vor der Ofenatmosphäre.

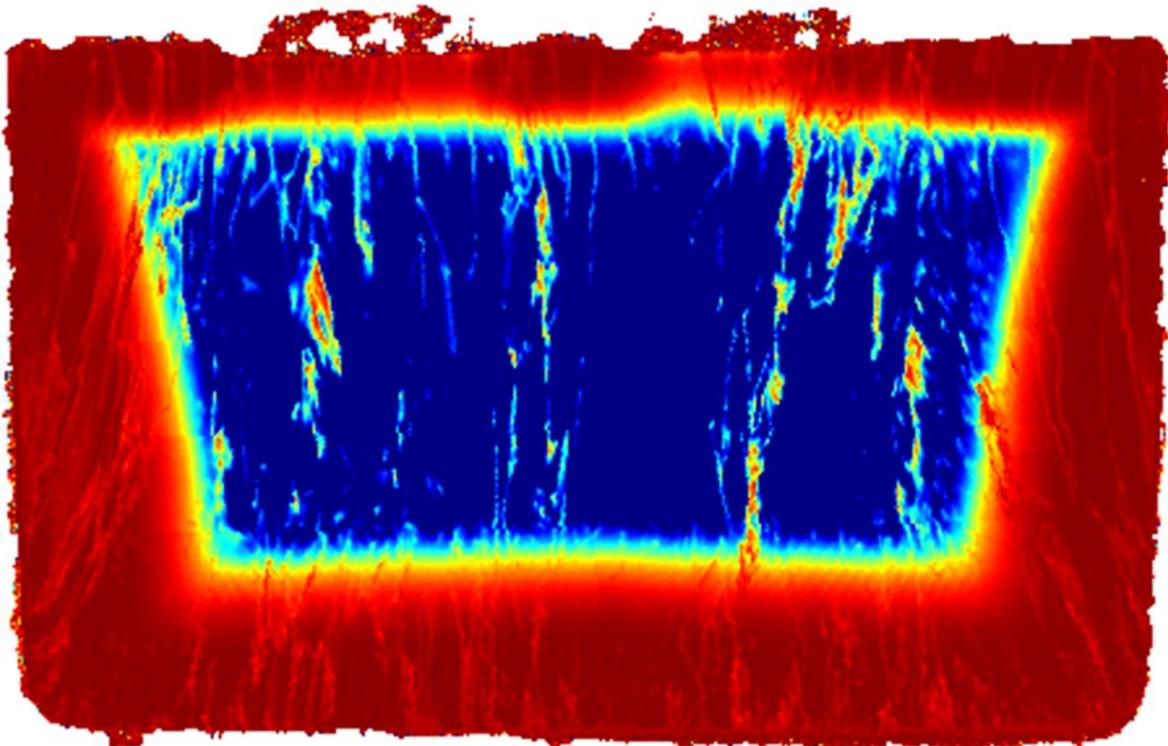


Abb. 15: Ladungsträgerlebensdauer mittels MDP gemessen an einem Mittelbrett des Block 1714. (Bild von FhG-IISB/ THM)

Block 1725 mit ganzflächigem Kombi-Schwamm aus Graphit-Hart- und Weichfilz, angewachsen

Bei Block 1725 wurde ein sogenannter Kombi-Schwamm eingesetzt (Abb. 16). Die laterale Ausdehnung des üblichen Saugkörpers wurde durch das Anschrauben von 2 Weichfilzmatten an einen anlagenbedingt höhenreduzierten Hartfilz-Schwamm auf nahezu die Größe des Blockquerschnitts (~ 22cm*22cm) erweitert, um die gesamte Fest-Flüssig-Phasengrenze abdecken zu können.

Da diese Geometrie des Absaugkörpers im Gegensatz zum kleineren Hartfilz-Schwamm den Deckenheizer in Richtung der Kokille abschirmt, verändert sich das Temperaturfeld am Ort des Silizium-Blocks in der Kristallisationsanlage, was wiederum geringfügige Änderungen am Prozessrezept nötig machte.



Abb. 16: Kombi-Schwamm bestehend aus höhenreduziertem Hartfilz-Schwamm (oberhalb) und zwei je ~1,4cm dicken Weichfilzschichten (unterhalb).



Abb. 17: Block 1725 mit angewachsenem Kombi-Schwamm

Im Versuch selbst wurde der Schwamm in die Schmelze eingetaucht und dort belassen, so dass er am Block festwuchs. Nach dem Blockausbau war deutlich zu erkennen, dass sich sowohl der Weich- als auch der Hartfilz des Kombi-Schwamms stark mit Silizium vollgesogen hatten (Abb. 17). Aufgrund der Blockhöhe zwischen 10,5cm und 12cm im Vergleich zur üblichen Blockhöhe von über 14cm für einen 16,5kg Block lässt sich abschätzen, dass über 2,5kg (eventuell sogar bis zu 3kg) Silizium in den Kombi-Schwamm eingesogen wurde. Soviel Schmelze wurde in keinem anderen Schwammabsaugexperiment absorbiert.

Die Verteilung der Ladungsträgerlebensdauer, gewonnen aus einer MDP-Messung von FhG-IISB/THM, zeigt Abb. 18. Die obere Redzone wird durch den unteren Teil des Hartfilzes, den Weichfilz und die Kappen-Redzone des Blocks gebildet. Die Kappen-Redzone des Blocks selbst ist nur etwas über 1 cm dick und ist damit wesentlich dünner als bei Standardblöcken (~2 cm) und auch allen anderen Versuchsblöcken mit Schwammabsaugung. An der Stelle, an der der Weichfilz durch eine Grafit-Schraube am Hartfilz befestigt ist, ist die Kappen-Redzone hingegen etwa 1,6 cm dick. Aufgrund dieser Beobachtungen kann die Hypothese aufgestellt werden, dass der Weichfilz (im Unterschied z. B. zur Schraube) als ‚Senke‘ für die Verunreinigungen aus der Schmelze wirkt und so die geringere Ausdehnung der Kappen-Redzone bedingt.

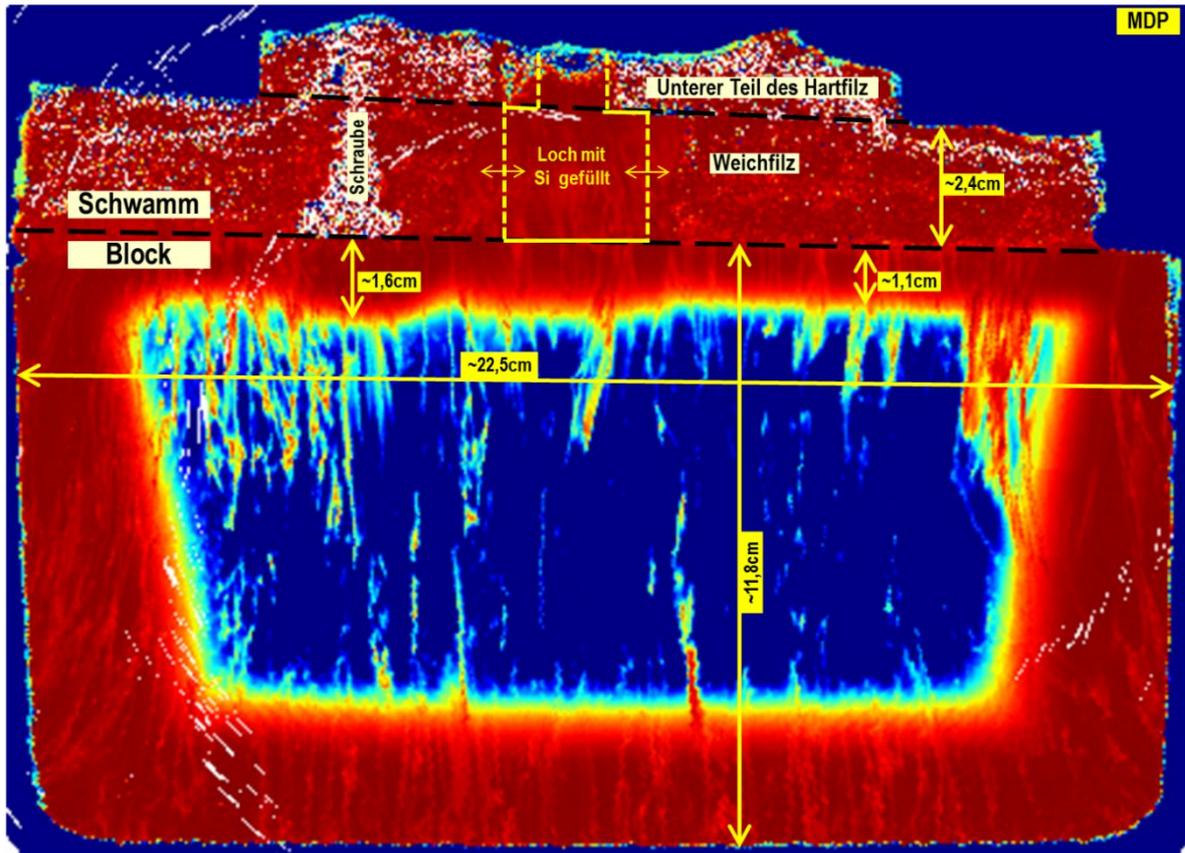


Abb. 18: Ladungsträgerlebensdauer mittels MDP gemessen an einem Mittelbrett des Blocks 1725.

Block 1804 mit ganzflächigem Kombi-Schwamm aus Graphit-Hart- und Weichfilz, wieder abgehoben

Bei diesem Block wurde der Kombi-Schwamm wie üblich für einige Minuten in die Silizium-Schmelze eingetaucht und anschließend wieder entfernt. Er hat dabei 1,9 kg Si aufgenommen. Bei der IR-Durchleuchtung des Mittelbretts ist eine Ansammlung von Ausscheidungen genau unterhalb der Blockoberfläche zu sehen, die wahrscheinlich zum Zeitpunkt des Eintauchens des Schwamms entstanden ist (Abb. 19). Dieses deutet darauf hin, dass die Fest-Flüssig-Phasengrenze beim Eintauchen des Kombi-Schwamms (nahezu) vollständig freigelegt wurde. Der Verlauf der Ladungsträgerlebensdauer, gemessen mittels MDP (Abb. 20) unterscheidet sich aber nicht wesentlich von der von Referenzblöcken und zeigt insbesondere auch keine signifikante Verringerung der Kappen-Redzone.

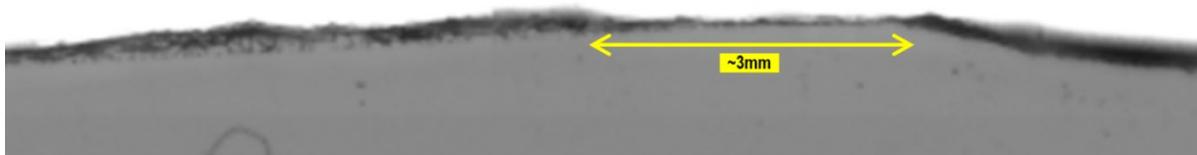


Abb. 19: IR-Durchleuchtung im zentralen Kappenbereich des Mittelbretts von Block 1804

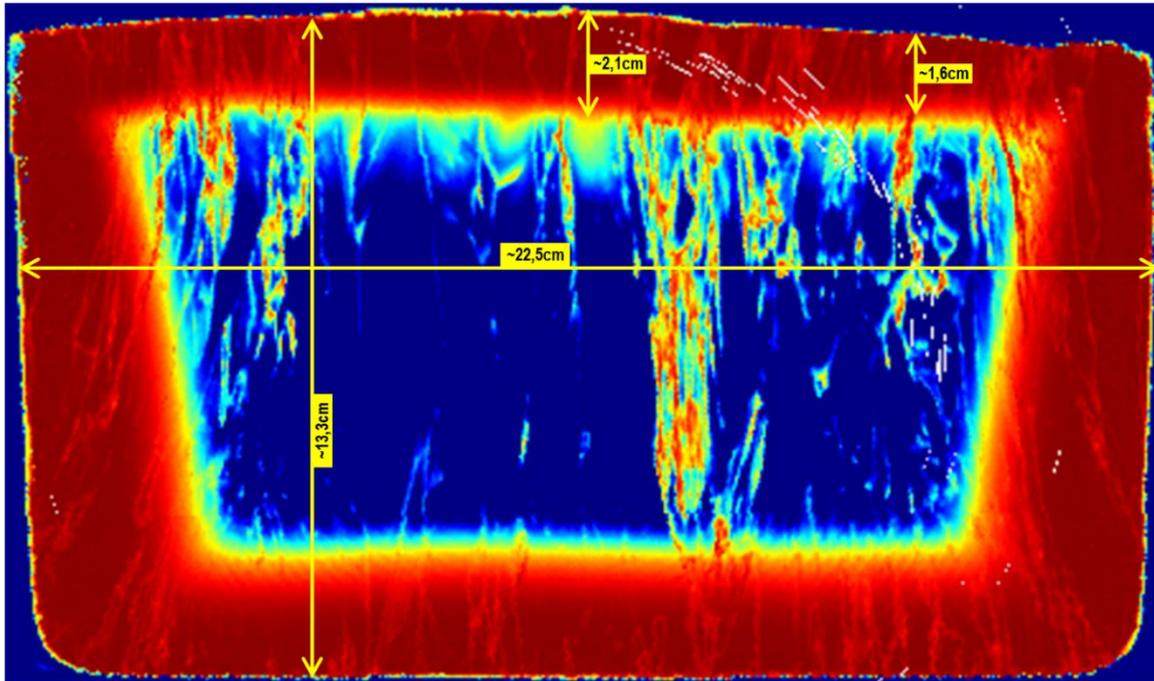


Abb. 20: Ladungsträgerlebensdauer mittels MDP gemessen an einem Mittelbrett des Block 1804.

Schwammabsaugversuche mit verringertem Blockvolumen (6,5 statt 16,5 kg)

Bei den üblichen etwa 16,5kg schweren Blöcken hat sich gezeigt, dass sich die Fest-Flüssig-Phasengrenze nach zunächst planarem Verlauf zum Ende der Kristallisation konvex durchbiegt. Da dieser Umstand das vollständige Entfernen der Restschmelze mit einem ebenen Schwamm, insbesondere am Blockrand, erschwert und im Projektverlauf auch durch Rezeptänderungen nicht behoben werden konnte, wurden testweise Versuche mit geringerer Silizium-Einwaage durchgeführt, bei denen der Phasengrenzverlauf die gesamte Blockhöhe über eben bleibt. In einem Referenzversuch konnte gezeigt werden, dass bei 6,5 kg Einwaage die Phasengrenze über die gesamte Blockhöhe eben bleibt (Abb. 21).

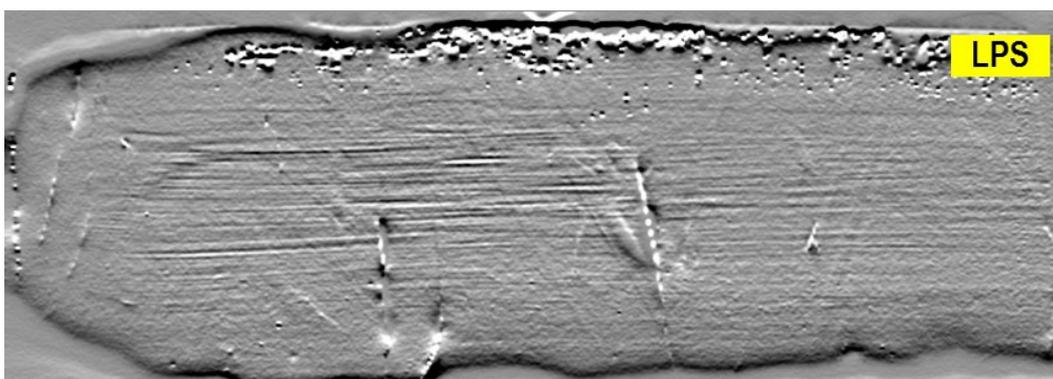


Abb. 21: LPS-Messung der Phasengrenze von Referenz-Block 1802 mit 6,5kg Silizium-Einwaage

Das verringerte Blockgewicht bot zugleich die Chance, mit einem Absaugkörper üblicher Geometrie einen weitaus größeren Anteil der Blockmasse absaugen zu können.

Bei Block 1817 wurde unter Anwendung eines ganzflächigen Kombi-Schwamms etwa 725g Restschmelze (~11% der 6,5kg Silizium-Einwaage) entfernt, wobei der zentrale Oberflächenbereich des Si-Blocks weitgehend von Restschmelze befreit wurde (Abb. 22). Im Vergleich zu einem Referenzblock zeigt sich, dass die Kappen-Redzone um etwa 4mm abgenommen hat.



Abb. 22: Oberseite von Block 1817 (6,5kg Silizium-Einwaage), bei dem im zentralen Teil die zum Eintauchzeitpunkt bestehende Fest-Flüssig-Phasengrenze vollständig freigelegt wurde.

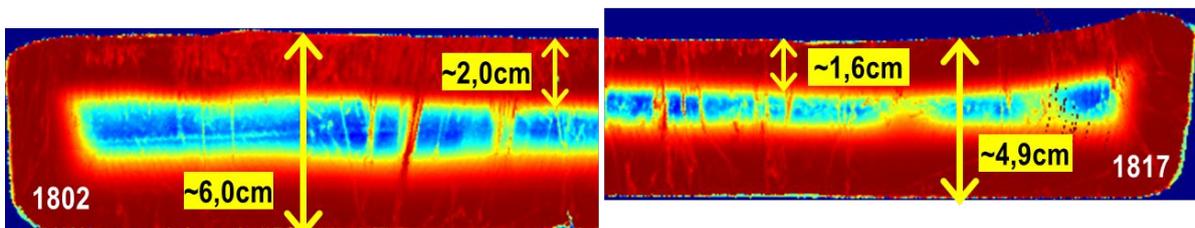


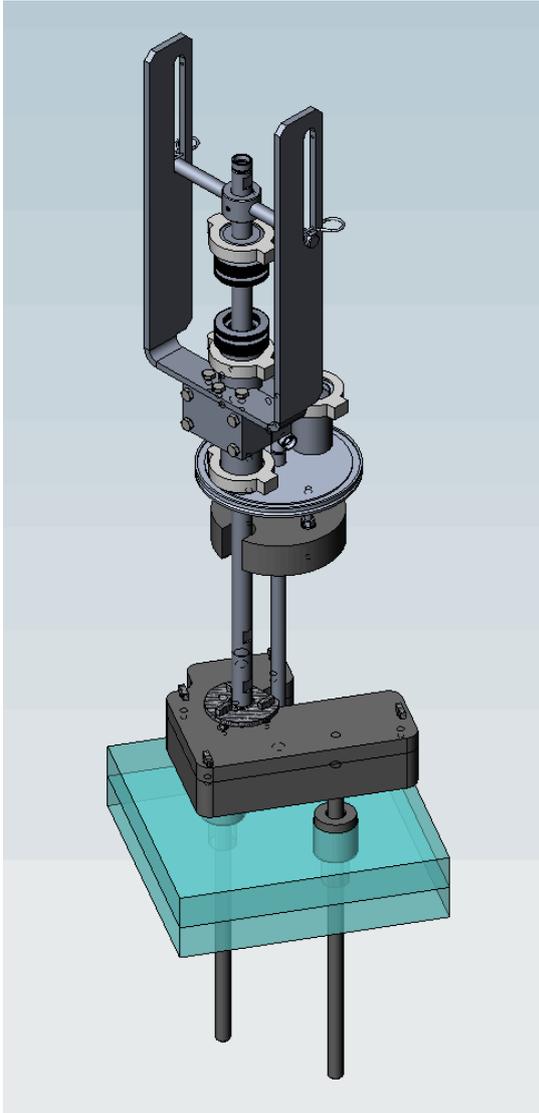
Abb. 23: Ladungsträgerlebensdauer von Block 1817 mit Absaugen von Restschmelze (rechts) im Vergleich zur Referenz-Block 1802 (links) Silizium-Einwaage jeweils 6,5kg.

1.2.2 Absaugen der Restschmelze durch Vakuumrohre (AP 2.2)

Ähnlich wie bei der Schwammmethode kommen bei der Rohrvariante am Ende des Kristallisationsprozesses die eintauchenden Absaugrohre mit der Siliziumschmelze oberhalb des Kristalls in Kontakt. Somit sind die gleichen Kompatibilitätsanforderungen zu erfüllen, und wie bei der Schwammvariante fiel die Materialwahl für die einzutauchenden Rohre auf Graphit.

1.2.2.1 Technische Realisierung

Die Vorrichtung zum Absaugen der Restschmelze über Vakuum durch zwei von oben eintauchende Rohre wurde in der SCU-G1 Kristallisationsanlage wie folgt realisiert (Abb. 24 bis Abb. 26): Der Auffangbehälter befindet sich oberhalb der Isolation der Hot Box, aufgehängt an einem Gasrohr, welches über eine spezielle Hubdurchführung durch einen Flansch auf dem Anlagendeckel hinausgeführt ist. Außerhalb der Anlage befindet sich, über ein Rohrsystem mit dem Auffangbehälter verbunden, ein Vakuumbehälter, welcher beim Anlagenstart mit der Kammer evakuiert und danach verschlossen wird. Zum Absaugen der Schmelze wird die Anordnung Rohrsystem-Auffangbehälter-Absaugrohre über eine Hubstange abgesenkt, so dass die beiden Graphitrohre in die Restschmelze eintauchen. Anschließend wird das Ventil zum Vakuurvorratsbehälter geöffnet. Der relative Gas-Überdruck in der Kammer drückt die Restschmelze durch Überlaufrohre nach oben in den Auffangbehälter.



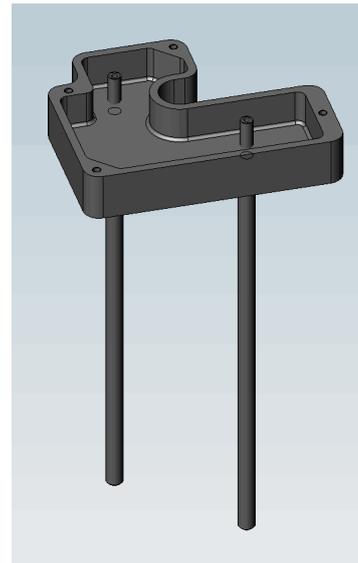


Abb. 24: Komponenten der Vorrichtung zur Rohrabsaugung. Oben links: Gesamtskizze mit Hubhebel, Vakuumdurchführungsflansch, Halterohr, Vakuumbehälter, HotBox und den beiden Absaugrohren. Oben rechts: Hubeinheit auf dem Kammerdeckel. Unten links: Vakuumvorratsbehälter, rechts: geöffnete Auffangwanne mit Absaugrohren.

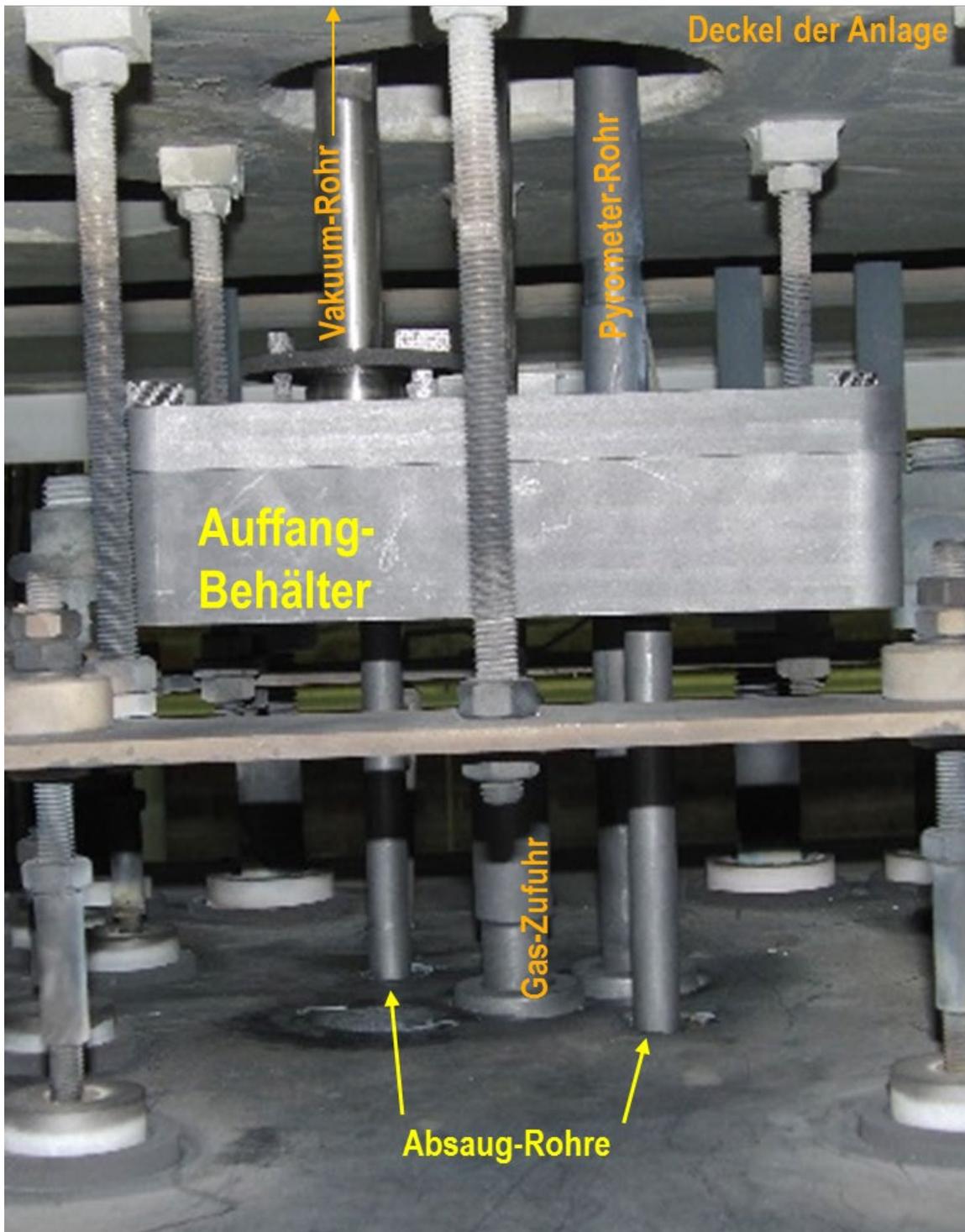


Abb. 25: Komponenten der Rohrabsaugevorrichtung in der Anlage oberhalb der Hot Box. Das Vaakumrohr dient zugleich der Aufhängung und Höhenbedienung.

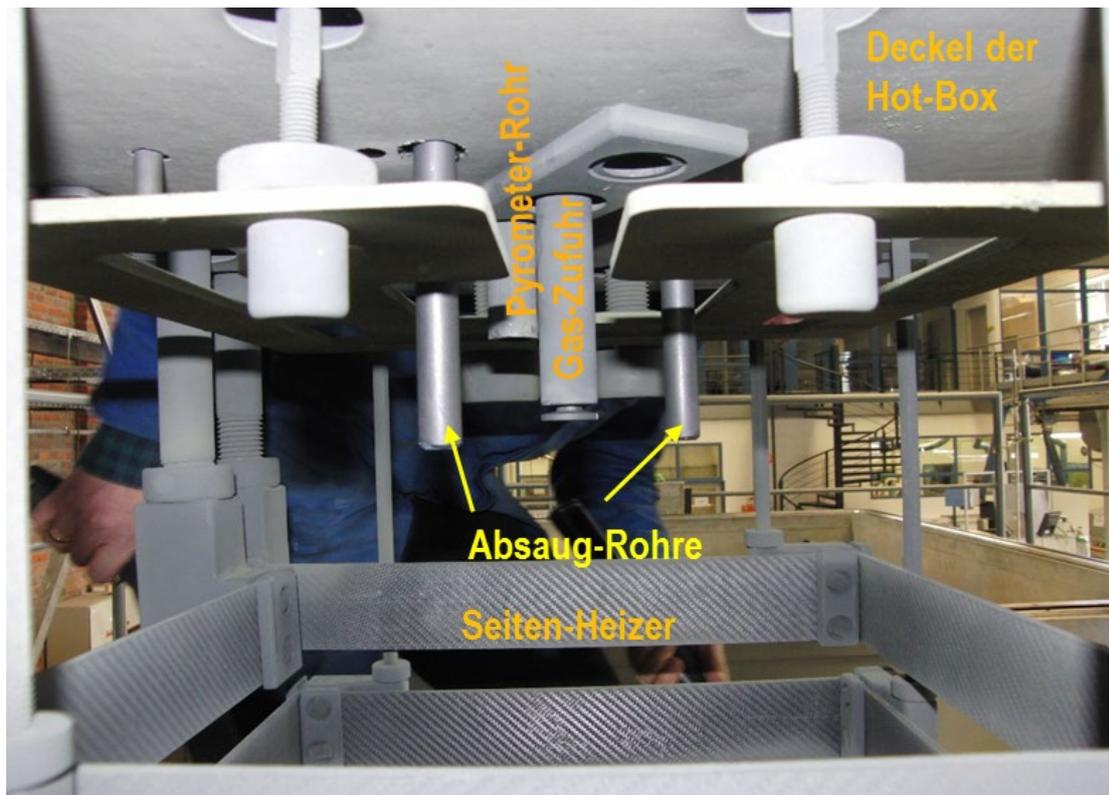


Abb. 26: Lage der Absaugrohre in der Hot Box relativ zu Heizern, Gaszuführung und Pyrometer.

Bei den ersten durchgeführten Rohr-Absaugversuchen zeichnete sich ab, dass die Absaugrohre, bedingt durch die eher niedrige Temperatur der Komponenten außerhalb der HotBox, häufig durch eingefrorenes Silizium verstopften. Nur geringe Mengen Silizium konnten eingesaugt werden. Als Abhilfe wurden folgende Korrekturen angewandt: Absaugrohre mit größerem lichte Innendurchmesser (Abb. 27) sowie eine Wärmeisolation des Auffangbehälters oberhalb des HotBox Deckels gegenüber der kälteren Kammerumgebung (Abb. 28). Mit diesen Maßnahmen trat keine Verstopfung der Absaugrohre mehr auf.

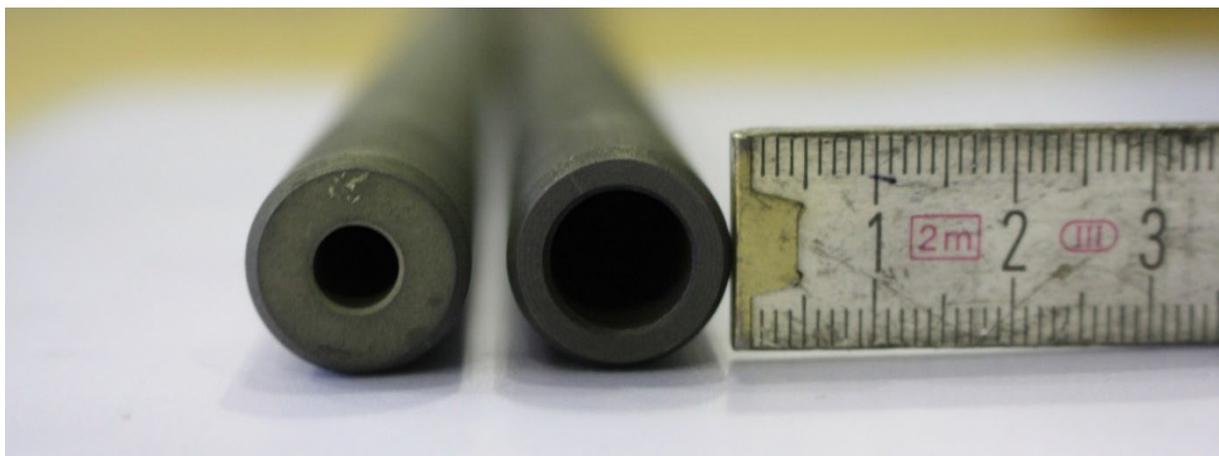


Abb. 27: Altes (links) und neues Design des Absaugrohrs mit größerem Innendurchmesser (rechts).



Abb. 28: Thermische Isolierung des Absaugbehälters. Oben: Eingebauter Absaugbehälter und thermische Isolation auf seiner Oberseite. Unten: Thermische Abschirmung des (kalten) Kammerdeckels und seitliche Isolation des Raums (in diesem Bild ohne Absaugbehälter).

1.2.2.2 Durchgeführte Versuche zur Rohrabsaugung

Mit der Rohrabsauganlage wurden neben einigen (in diesem Bericht nicht erwähnten) Fehl- und 3 Referenzversuchen insgesamt 7 erfolgreiche Versuchskristallisationen unter teilweise unterschiedlichen Versuchsparametern durchgeführt. Eine Liste all dieser Kristallisationen zeigt die Tabelle 5.

Versuch Nr.	Versuchsparameter	Entfernte Schmelze		Blockhöhe	Ergebnis bzw. Höhe Top Red Zone (OF freigelegt, MDP Lebensdauer-Messung)	
1810-ofs	Vorversuche zur Eingrenzung des Absaugzeitpunkts	-		14,4 cm	20mm	
1811-ofs		-		14,3 cm	20mm	
1812-ofs		-		14,4 cm	19-20mm	
1826-ofs		1,6kg	9,7%	13,0 cm	18-20mm	
1905-ofs		1,75kg	10,6%	12,7 cm	18mm	
1906-ofs		1,3kg	7,9%	13,3 cm	16mm	
1909-ofs		1,65kg	10%	13,0 cm	17-19mm	
1911-ofs		2,5kg	15%	12,3 cm	19-20mm	
1913-ofs		2,2kg	13,3%	12,6 cm	Gasleck	19-20mm

Tabelle 5: Liste der Kristallisationsversuche zur Thematik „Absaugen“ durch Rohre (Silizium-Einwaage ~16,5kg)

Erstes Kriterium zur Bewertung der durchgeführten Versuche war, ob und wie weit die nach dem Versuch vorhandene Blockoberfläche zum Absaugzeitpunkt freigelegte, gewachsene Kristallfläche ist oder durch verbliebene Restschmelze später gebildet wurde. Dies ließ sich anhand von einfachen Merkmalen gut identifizieren. Ein Beispiel zeigt Abb. 29. Die Struktur der Blockoberfläche lässt Bereiche (links oben, abgegrenzt durch rote Linie) erkennen, in denen die Oberfläche eher glatt und von einzelnen, spitzen, aus der Oberfläche austretenden Ausscheidungen geprägt ist, und solche Bereiche, in denen man eher vermuten kann, dass dort nicht abgesaugte Schmelze oberflächlich nacherstartet ist.

War bei einzelnen Blöcken die Oberfläche nur lokal freigelegt worden, konnte die eigentliche Auswertung, nämlich die Dicke der Red Zone, trotzdem durch geschickte Probenpräparation in solche Regionen gelegt werden, bei denen dann mindestens teilweise die Blockoberfläche von Restschmelze befreit worden war.

Vergleichend mit den Schwamm-Absaugversuchen lässt sich konstatieren, dass mit der technisch realisierten Rohrabsaugvorrichtung größere Schmelzenmengen abgesaugt werden können, die sichere Freilegung der Kristalloberfläche mit größerer Wahrscheinlichkeit eintritt und der Absaugerfolg bei laufender Anlage einfacher konstatiert werden kann. Trotzdem konnte auch bei dieser Methode der Pegelstand der abzusaugenden Restschmelze nur indirekt in Vorversuchen bestimmt werden, da die Bedieneinrichtung des Absaugbehälters die gleiche Durchführung wie der Dip Rod nutzt. Weiterhin ergaben auch die Versuchreihen zur Rohrabsaugung, dass die RedZone durch Entfernen der Restschmelze zwar leicht verringert, aber nie zum Verschwinden gebracht werden konnte.

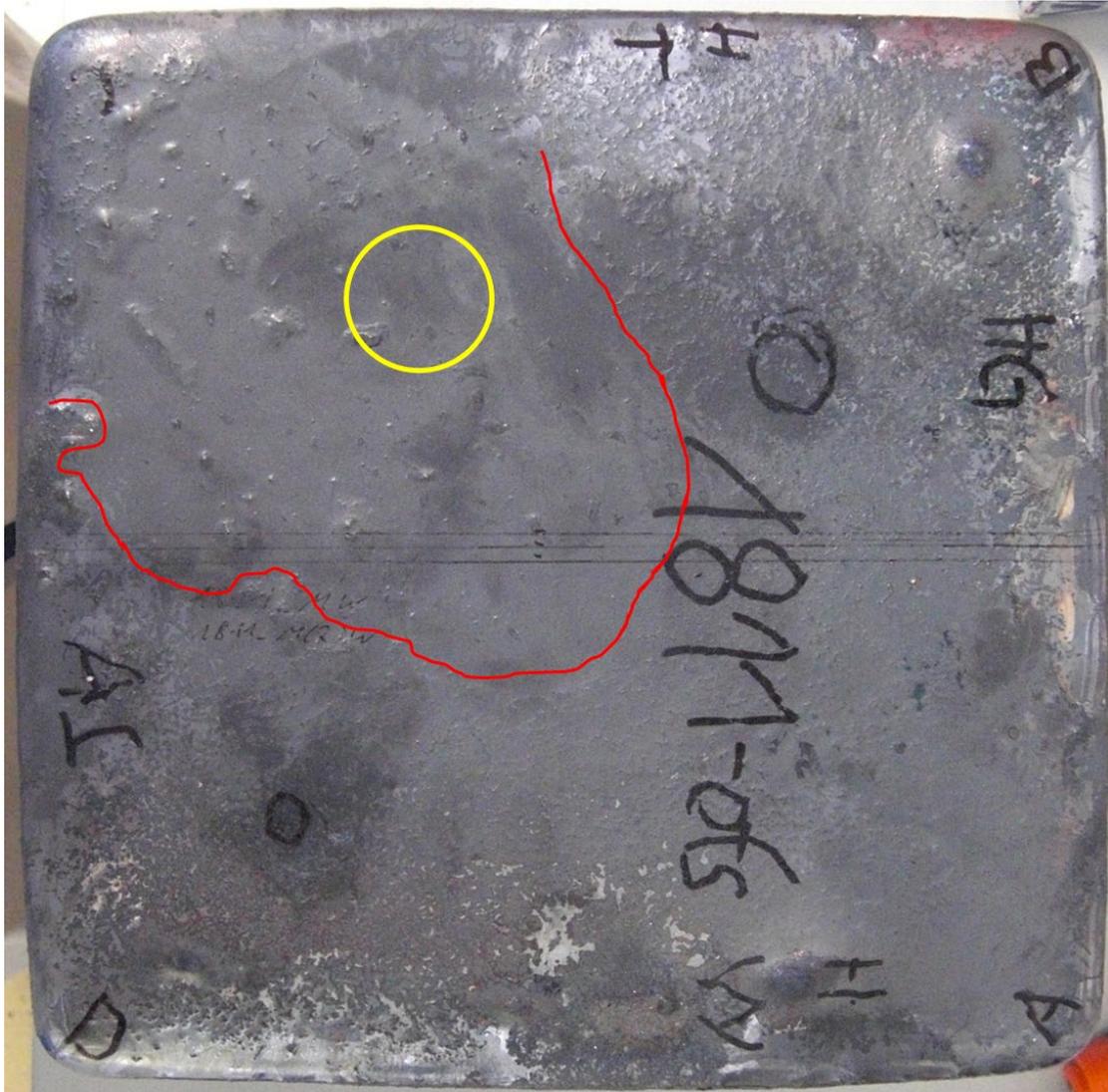


Abb. 29: Oberseite des Blocks 1811-ofs. Darauf sind die Position der beiden Absaugrohre (schwarze Kreise) und des Schauglas-Sichtfelds (gelber Kreis) markiert. Im rot umrandeten Bereich herrscht die gleiche Oberflächenbeschaffenheit wie im Bereich des Schauglas-Sichtfelds, in dem die Freilegung der Fest-Flüssig-Phasengrenze während der Rohr-Absaugung direkt beobachtet wurde.

1.2.2.3 Einfluss der Prozessführung (Gasdruck, Abkühlzeit) auf die Red Zone

Parallel zu den Versuchen, die Höhe der Red Zone durch möglichst effiziente Absaugung der Restschmelze zu verringern, entstand die Vermutung, dass weitere Quellen von Verunreinigungen wie z.B. eine Eindiffusion aus der Gasphase das Entstehen und die Höhe der Red Zone mit verursachen. Um das Phänomen einzugrenzen, wurden Referenz- und Absaugversuche auch unter veränderter Ofenatmosphäre und verkürzter Abkühlzeit durchgeführt (Tabelle 6). Im Ergebnis zeigte sich, dass die Zeitdauer während der fertig kristallisierte Block auf Temperaturen bis auf 1100°C abkühlte, einen größeren Einfluss auf die Dicke der Red Zone nimmt als die Entfernung von 10% der Schmelze. Eine Erklärung für dieses Phänomen wurde in einer späteren Projektphase erarbeitet und ist in Kapitel 1.2.3.5 erläutert.

Versuch Nr.	Versuchsparameter	Entfernte Schmelze		Blockhöhe	Höhe Top Red Zone (MDP Lebensdauer)
1918-ofs	Ar 900mbar, 1h kürzer	1,68kg	10,2%	13,0 cm	16 – 17 mm
1919-ofs	Ar 900mbar	1,75kg	10,6%	12,8 cm	18 – 20 mm
1920-ofs	Ar 600mbar, 1h kürzer	2,29kg	13,9%	12,5 cm	15 – 17 mm

Tabelle 6: Liste der zusätzlichen Kristallisationsversuche mit Rohrabsaugung unter weitere Variation der Versuchsbedingungen.

1.2.3 Abgießen der Restschmelze durch Kippen des Kristallisationstiegels (AP 2.3)

Anders als bei den vorgenannten Methoden ist beim Abgießen der auf dem Kristall stehenden Restschmelze durch Kippen davon auszugehen, dass die gewachsene Siliziumoberfläche sicher frei gelegt werden kann, sofern der Kippwinkel nur groß genug ist. Ebenso sollte eine zusätzliche Kontamination der Schmelze geringer ausfallen, da zu keinem Zeitpunkt des Prozesses irgendwelche Körper in die Schmelze eintauchen. Die technische Herausforderung besteht eher darin, sowohl den gewachsenen Kristall in seiner Kokille sicher ohne Herausrutschen oder Fallen zu bewegen als auch zugleich die abfließende Restschmelze sicher aufzufangen.

1.2.3.1 Vorversuche mit G0-Tiegeln

Im Verlauf des ursprünglichen Projekts war lange unklar geblieben, wie die Prüfung des Abkipfverfahrens zur Entfernung der Restschmelze oberhalb des Kristalls durchgeführt werden kann. Es zeichnete sich ab, dass hierzu größere Anlagenumbauten nötig werden würden. Daher wurde zunächst ein Verfahren erdacht, mit dem im bisherigen Anlagenbauzustand (Schwamm- oder Rohrvariante) die Auswirkungen des Abkippens demonstriert werden können. Das Prinzip zeigt Abb. 30: Innerhalb einer üblichen G1 Kokille steht auf einem Podest ein kleinerer Schmelztiegel (sog. G0 Größe, Fassungsvermögen ca. 10% der G1 Kokille) exzentrisch auf einem Podest. Er kann durch eine von außen bediente Schubstange (gleiche Durchführung wie Dip-Stab oder Hubeinrichtung für Schwammvariante) vom Podest herunter gekippt werden, wobei er entweder durch einen weiteren Keil in 45° Stellung verharrt oder ganz umkippt. Im ersteren Fall würde ein Teil, im letzteren die gesamte Oberseite des Kristalls freigelegt. Beispiele für Versuchspräparationen und gekippte Tiegel sind in Abb. 31 zu sehen.

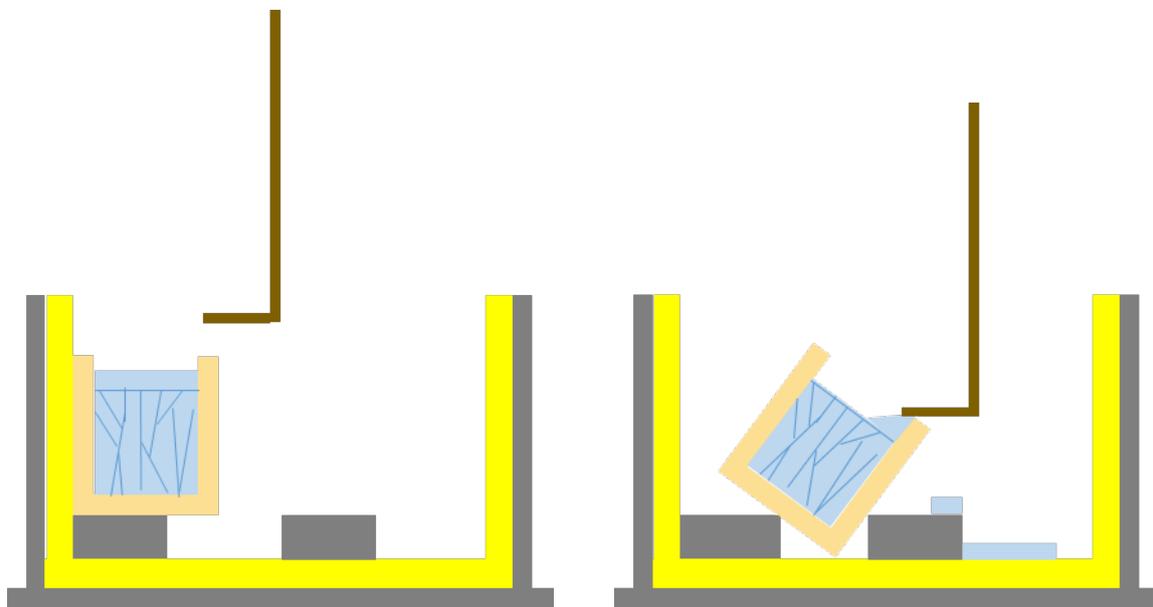


Abb. 30: Musterversuch zur Kippvariante (Skizze)



Abb. 31: Verschiedene Typen der Si-Beschickung für Kippexperimente (Links oben: Prime Poly Stücke, Rechts oben: Fz-Vollzylinder), Unten: Endlage der gekippten Tiegel, links in 45° stehen geblieben, recht vollständig umgekippt)

Neben einigen Vorbereitungs- und Fehlversuchen wurden die in folgender Tabelle 7 zusammengefassten Versuche als gelungen bewertet.

Versuch Nr.	Kipperfolg	Oberfläche	Entfernte Schmelze	Höhe Top Red Zone (MDP Lebensdauer)
1815-ofs	Referenz	bedeckt	keine	18 mm
1816-ofs	45°, stehen geblieben	40% frei	2%	15 mm im freigelegten Bereich
1819-ofs	umgefallen	frei	20%	13 mm
1824-ofs	Referenz	bedeckt	keine	18 mm
1830-ofs	45°, zurück gekippt	bedeckt	4%	~25 mm (Versetzungen?)
1903-ofs	umgefallen	frei	50%	13 mm

Tabelle 7: Liste der Kristallisationsversuche zur Thematik „Abkippen“ in G0 Kokillen.

Demnach konnten 4 echte Auskipppversuche mit auswertbaren Ergebnissen durchgeführt werden. In 3 Fällen konnte dabei die Kristalloberfläche eindeutig von der Restschmelze befreit werden, in einem wenigstens teilweise. In einem weiteren Fall (1830) kippte die Kokille wieder in die Ausgangstellung zurück, weil die Manipulatorstange gebrochen war.

In Abb. 32 ist das Ergebnis bzgl. der Ladungsträgerlebensdauer für all diese Versuche im Vergleich zu einer Referenzkristallisation dargestellt. Im Falle bzw. am Ort eines erfolgreichen Abkippens zeigt sich die Redzone in ihrer Höhe gegenüber der Referenz zwar erkennbar verringert, sie verschwindet aber nicht vollständig. Diese Ergebnisse waren zum Einen Motivation, die Kippvariante auch für G1 Kokillen zu realisieren, ließen aber auf der anderen Seite erahnen, dass neben Segregation und Rückdiffusion weitere Effekte, wie Eindiffusion aus der Gasphase, die Ausbreitung der Redzone beeinflussen können.

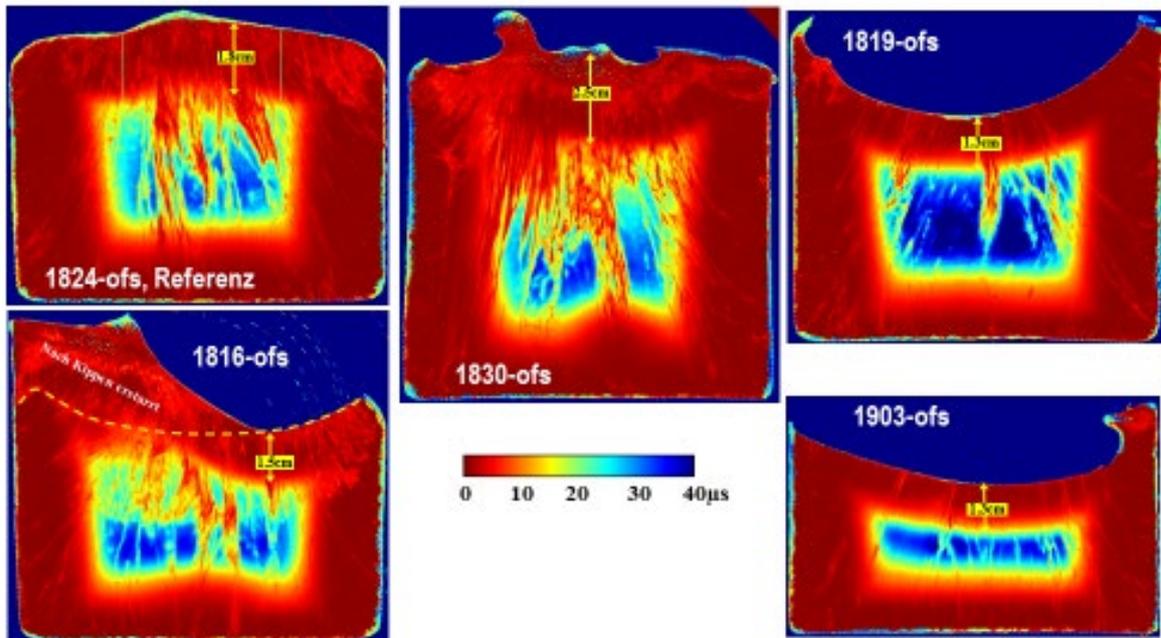


Abb. 32: Ladungsträgerlebensdauer mittels MDP gemessen an Mittelbrettern der auswertbaren ‚Abkipp‘-Vorversuche

1.2.3.2 Technische Realisierung des Abgießens für G1 Tiegel

Durch eine Verlängerung der Laufzeit und Aufstockung des Projektbudgets wurde der Anlagenumbau zur Realisierung der Abkippvariante im G1 Maßstab ermöglicht. Die Herausforderung hier besteht in zwei Punkten: der sicheren Führung von Kristall und Tiegel (dieser steht in der Originalausführung der Kristallisationskammer lose auf der Grundplatte) während des Kippens und dem Auffangen der abfließenden Schmelze ohne Risiko von Schäden an permanenten Anlagenteilen.

Die Lösung der genannten Herausforderungen bestand darin, Tiegel und Grundplatte miteinander zu fixieren und diese an einer Kippachse aufzuhängen. Die Kippbewegung von Kristall, Tiegel und Stützplatten machte weiterhin eine Vergrößerung der HotZone und der Seitenheizer nötig, wie in Abb. 33 gezeigt. Kristall und Tiegel hängen, um die Drehachse gelagert mit den Kokillenstützplatten in Lagergabeln auf der Supportplatte, die Drehwelle ist über Schubstangen, Drehgelenke und eine Vakuumdurchführung zu einem Handhebel außerhalb der Kammer geführt (Abb. 34).

Für das Auffangen der abfließenden Restschmelze boten sich eine Auffangwanne auf der Kühlplatte im unteren Teil der Anlage, eine Auffangwanne auf dem Boden der HotZone (Abb. 35) oder eine mitgeführte seitliche Tasche an den Kokillenstützplatten an (Abb. 36). Die Entscheidung fiel auf letztere Variante, da hier der Aufwand der Versuchsnachsorge (Entfernen der Auffangwanne) und zugleich das Risiko eines Danebengießens oder Herumspritzens von abgegossener Schmelze als am geringsten eingestuft wurde.

Noch in der Antragsphase der Projektaufstockung war die ursprünglich geäußerte Idee, die Kristallisationskammer als Ganzes zu neigen, verworfen worden. Neben dem großtechnischen Aufwand zur Bewegung der Gesamtmasse hätten die weiteren Anforderungen ähnliche Umbauten wie beim Neigen und Kippen des Einzeltiegels nötig gemacht.

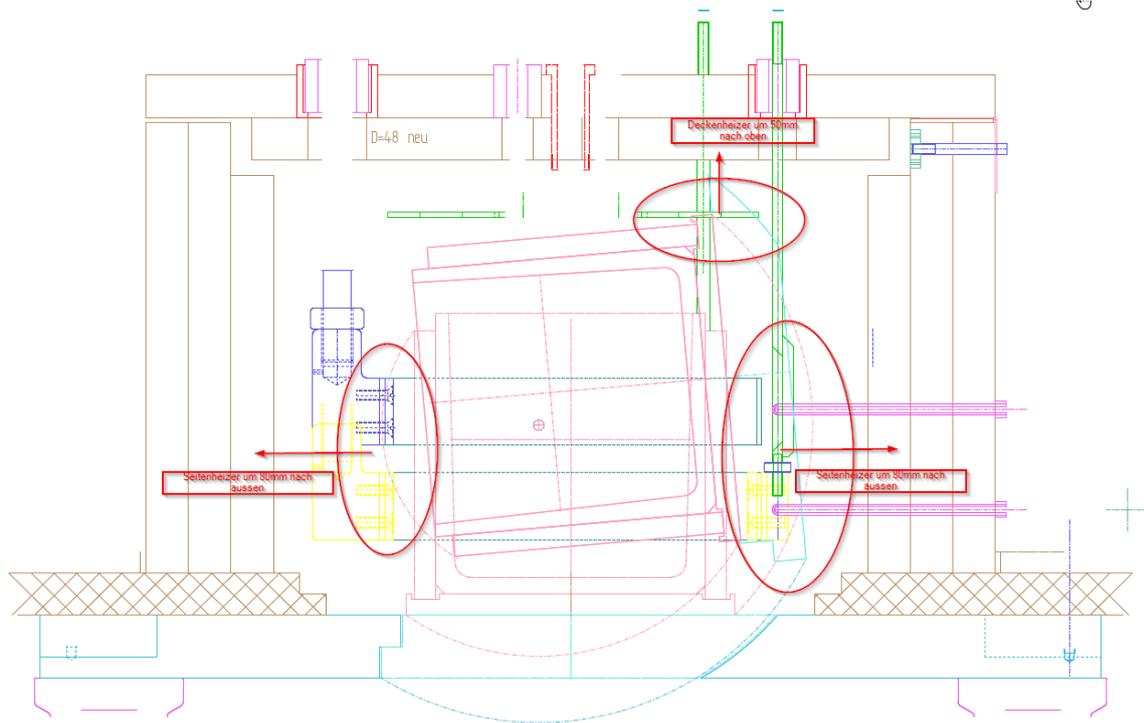


Abb. 33: Begründung der nötigen Vergrößerung der HotZone beim Kippen des Tiegels.



Abb. 34: realisierte Kippvorrichtung in der SCU-G1 Kristallisationsanlage zum Abgießen der Restschmelze

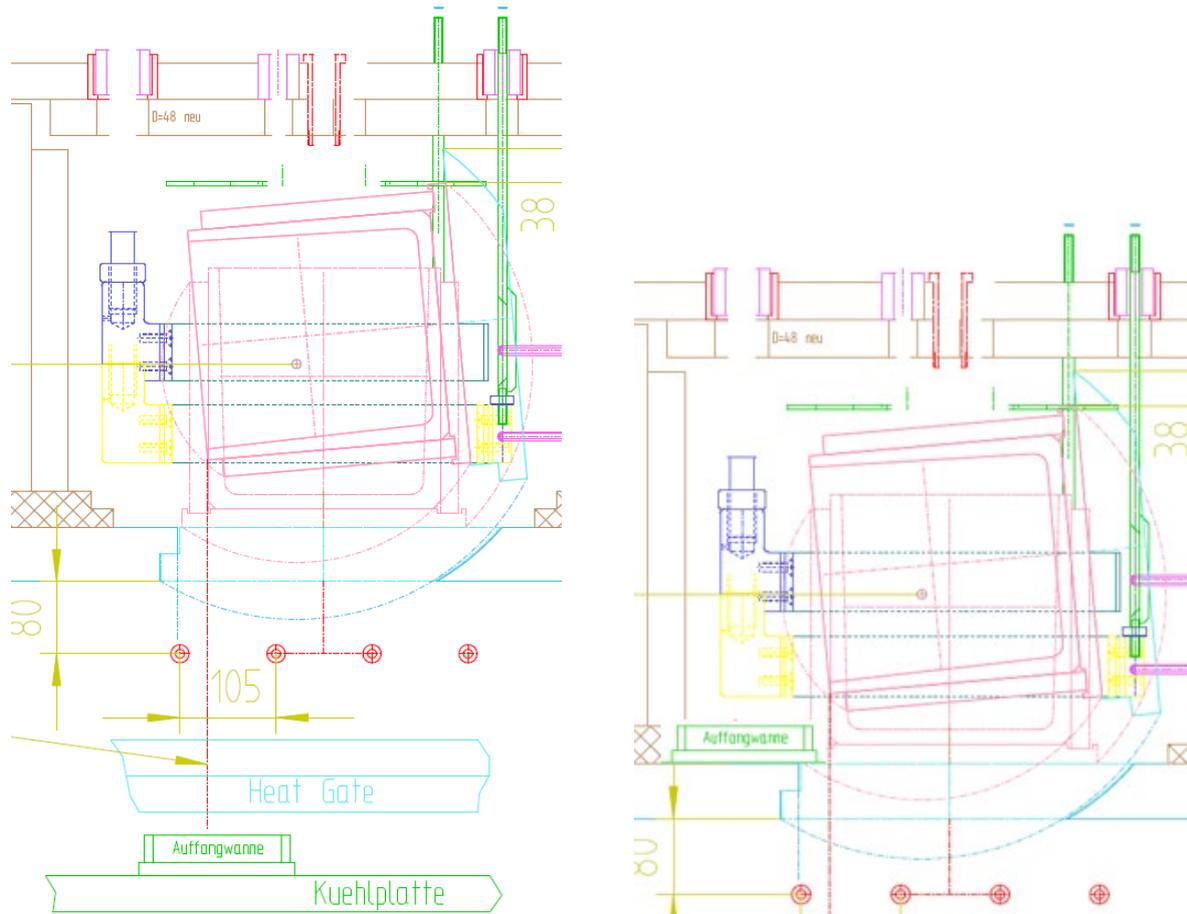


Abb. 35: Mögliche Positionen einer stationären Auffangwanne für abgeossene Restschmelze: auf der Kühlplatte unterhalb der HotZone (links) und auf der Supportplatte innerhalb der HotZone (rechts). Diese Ausführungen wurden nicht realisiert

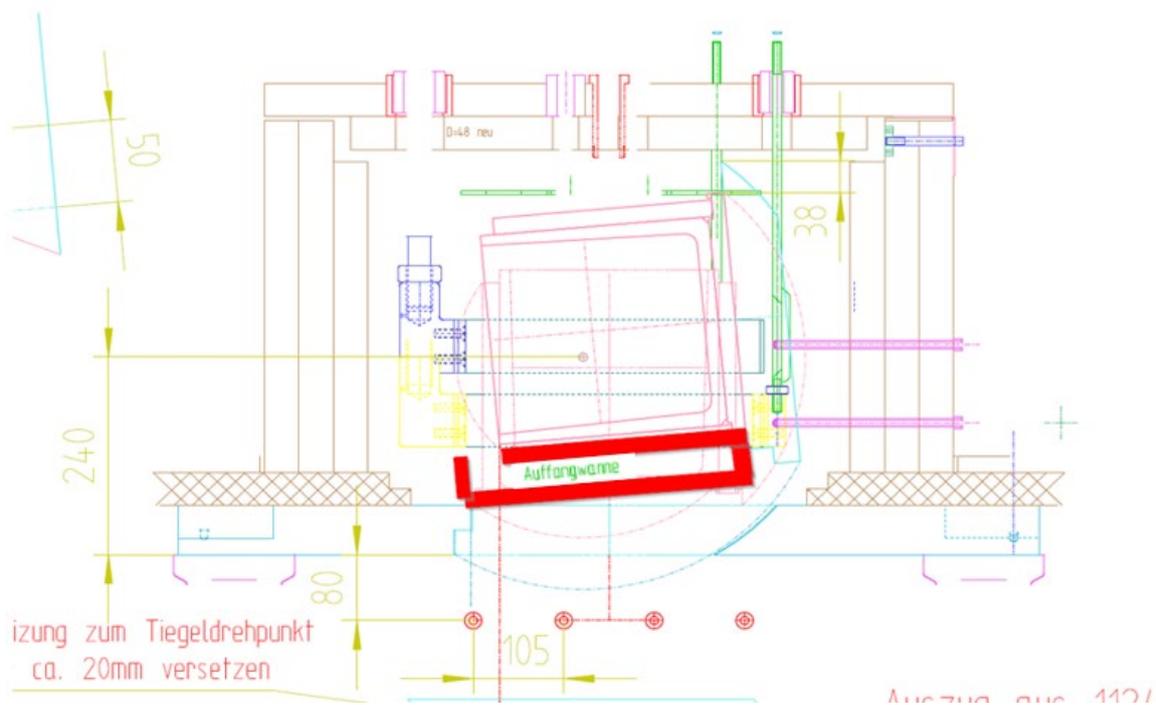


Abb. 36: Mitklippende Auffangwanne für Restschmelze seitlich mit den Kokillenstützplatten verschraubt (realisiert)

1.2.3.3 Simulation des Abkippvorgangs

Die Entscheidung für eine mitgekippte Auffangwanne seitlich des Kristallisationstiegels beinhaltet zugleich das Risiko, durch eine zu schnelle Kippung die Öffnung der Auffangwanne zu verfehlen. Daher wurde das Kippen des Tiegels und das Ausfließen der Restschmelze in einem eigenen Simulationsmodell, aufgebaut mit Hilfe der Software MAGMASOFT [21] vertieft betrachtet. Ziel ist es dabei, durch einen Kippvorgang die Oberfläche des gewachsenen Kristalls möglichst schnell freizulegen, zugleich aber eben auch, zu verhindern, dass austretende Schmelze erhebliche Schäden in der Hot Zone und im Bodenbereich des Ofens verursacht. Die Dicke der abzugießenden Schmelze oberhalb des bereits erstarrten Si-Ingots beträgt typischerweise 10 bis 12mm. Weiterhin wurden, um einer möglichen starken Beschädigung des Ofens bei verfrühtem Ausfließen entgegenzuwirken, zusätzlich Restschmelzenhöhen von 15 und 20mm berücksichtigt.

Abb. 37 zeigt den rotierenden Aufbau aus Kristall, Schmelze, Tiegel und seitlicher Auffangwanne in der Ausgangslage (0°) vor der jeweiligen Kippung.

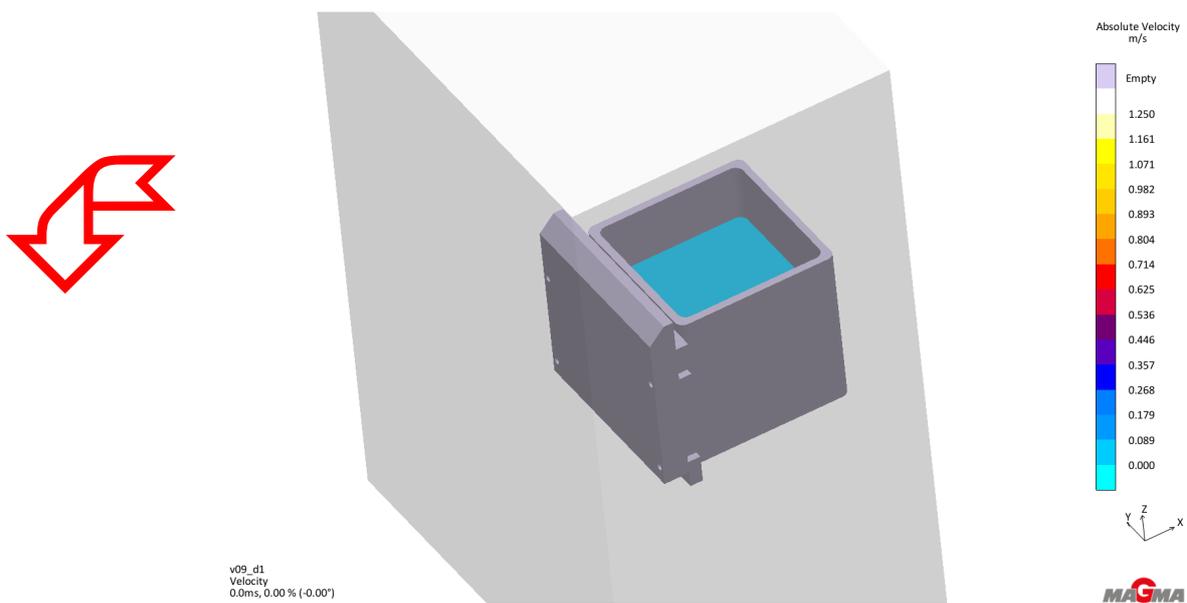


Abb. 37: Tiegel und Auffangwanne mit Rotationsrichtung in MAGMASOFT ($t=0$, 0° Kippneigung)

Zunächst wurde die Rotation von 0° bis 90° für konstante Kippgeschwindigkeiten mit verschiedenen Rotationsdauern von 1 bis 8s untersucht. Beispiele für die jeweiligen Füllvorgänge der Auffangwanne sind in Abb. 38 dargestellt. Eine Rotation von 0 auf 90° innerhalb von 1s (Abb. 38 links) würde zu einem Schmelzenfluss über die Auffangwanne hinaus führen, also einem unkontrollierten Austritt der Schmelze innerhalb des Ofens. Eine mittlere Kippdauer von 4s (Abb. 38 mitte) liefert die besten Ergebnisse in Bezug auf die freizulegende Blockoberfläche und einer kontrollierten Schmelzebewegung vom Rand des Tiegels in die Graphitauffangwanne. Abb. 39 zeigt hierbei jedoch ein Zurückschwappen der Schmelze innerhalb der Graphitwanne. Eine noch mehr verlangsamte Rotationsdauer von 8s (Abb. 38 rechts) bringt eine kontrollierte Schmelzebewegung, negativ wäre hierbei jedoch, dass die Oberfläche des Si-Ingots nur vergleichsweise langsam freigelegt wird.

Eine weitere Verbesserung wird durch eine Abkehr von der Rotation mit gleichförmiger Geschwindigkeit erreicht: Der Schmelzepegel erreicht die Tiegelkante typischerweise bei einem Kippwinkel von 60° . Bei der Wahl dieser 60° als Kippwinkel, an dem die Rotationsgeschwindigkeit verringert wird, kann die Si-Blockoberfläche schnell freigelegt werden, zugleich kann die Schmelze bei langsamem Kippen danach über die Tiegelkante ruhiger in die Auffangwanne fließen. Dies verringert ebenso die Gefahr, dass Schmelze in der 90° Position aus der Auffangwanne zurückschwappet. Als letztlich am besten geeignete Kippkurve ergab sich eine Rotation bis zum Kippwinkel von 60° innerhalb von 1,5s, sowie in weiteren 2,5s von 60° auf 90° . Die Kippkurve ist in Abb. 40 dargestellt, die zugehörigen Schmelzeströme in Abb. 41 und das deutlich unterdrückte Zurückschwappen der Schmelze in der Auffangwanne in Abb. 42.

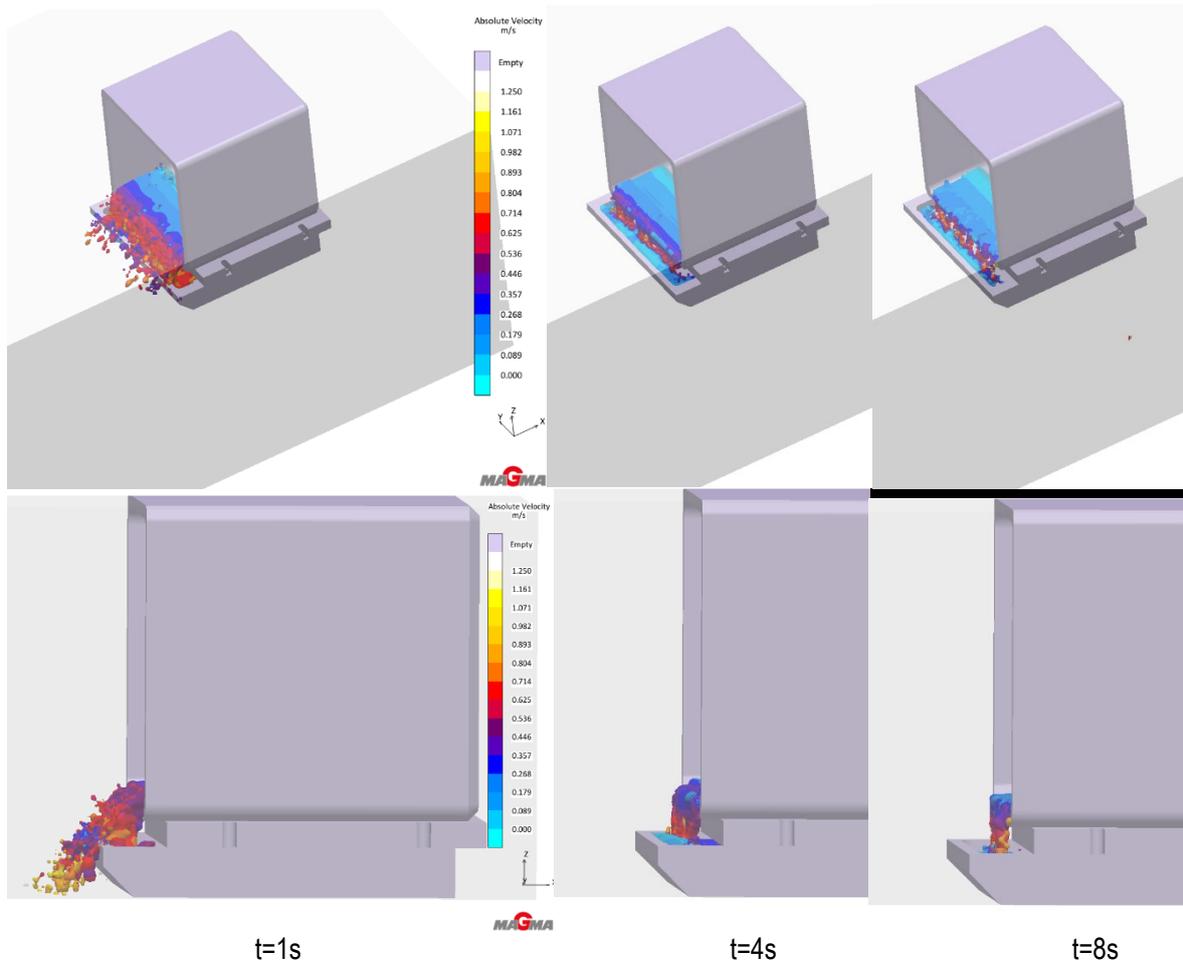


Abb. 38: Fließweg der abkippenden Schmelze bei verschiedenen konstanten Rotationsgeschwindigkeiten bis 90°, von links nach rechts: Abnahme der Kippgeschwindigkeit, obere Reihe: Gesamtbild, untere Reihe: Tiegelkante im Detail

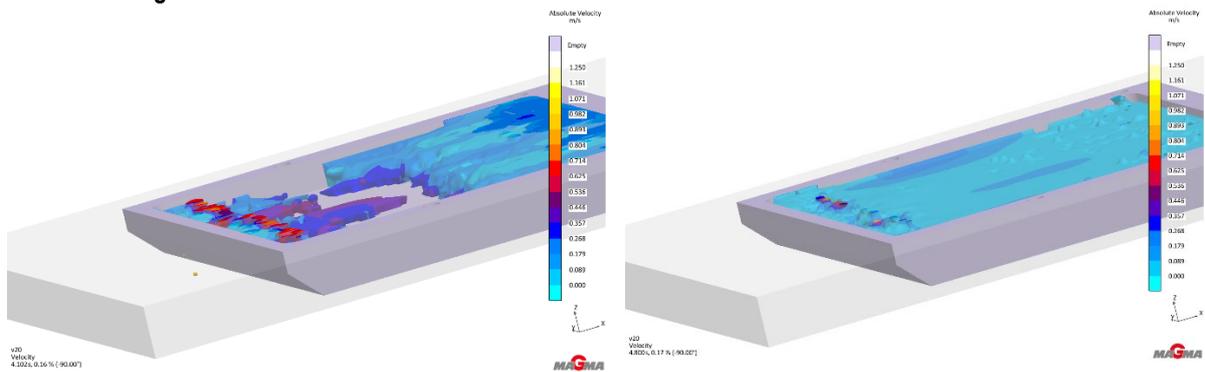


Abb. 39: Mittlere Kippgeschwindigkeit, Schmelzeverteilung in der Auffangwanne nach 4s (links) und nach 4,8s (rechts)

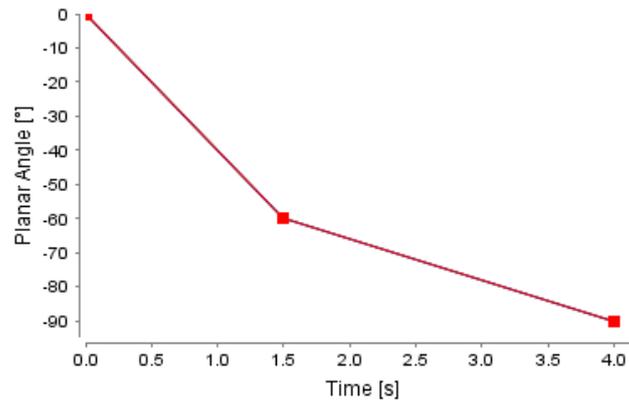


Abb. 40: Kippkurve – innerhalb von 1,5s erfolgt die Kippung auf 60° und in weiteren 2,5s von 60° auf 90°)

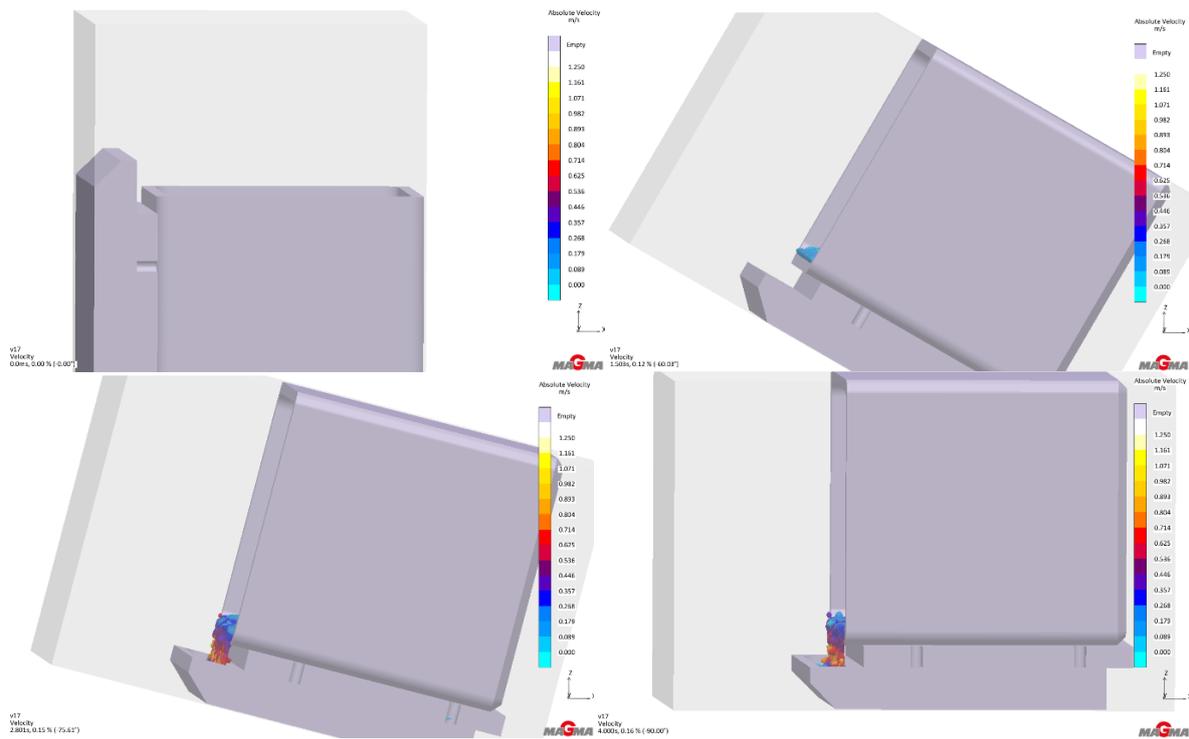


Abb. 41: Abgießen nach Kippkurve aus Abb. 40, Schmelzbewegung bei Kippwinkel 60° nach 1,5s (oben rechts) und vollständiger 90°-Rotation nach 4s (unten rechts)

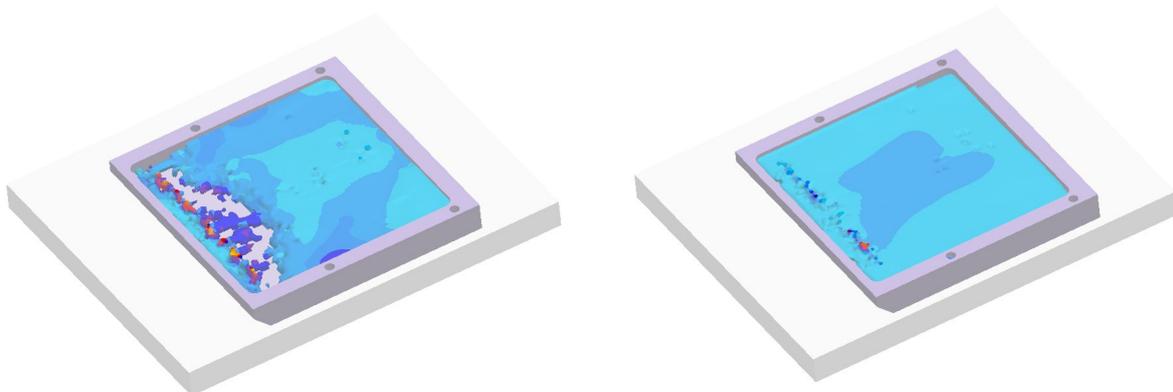


Abb. 42: Schmelzverteilung in der Auffangwanne nach 4s (links) und nach 4,8s (rechts).

1.2.3.4 Durchgeführte Versuche zum Abgießen der Restschmelze

Nach Umbau und Wiederinbetriebnahme der Kristallisationsanlage wurden insgesamt 14 erfolgreiche Versuchskristallisationen durchgeführt. Deren Intentionen und wesentliche Versuchsparameter sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Versuch Nr.	Intention	Entfernte Schmelze		Höhe Block	Höhe Top Red Zone (MDP-Messung)
2003-ofs	Kipp Test	0,6kg	4%	14,0 cm	16 -17 mm
2004-ofs	Abgießen	1,8kg	11%	12,8 cm	17 -19 mm
2005-ofs	Abgießen	2,1kg	13%	12,1 cm	16 -17 mm
2006-ofs	Referenz	keine		14,4 cm	18 -19 mm
2007-ofs	Abgießen	2,25kg	14%	12,0 cm	16 mm
2008-ofs	45° gekippt, Restschmelze als Keil auf OF	Keil ca. 15%		12,0 cm (außerhalb des Keils)	20 -22 mm
2009-ofs	Abgießen	2,5kg	15%	12,0 cm	16 -17 mm
2010-ofs	Abgießen	1,4kg	8,5%	12,7 cm	18 -20 mm
2011-ofs	Abgießen	2,0kg	12%	12,5 cm	16 -18 mm
2012-ofs	Referenz	keine		14,4 cm	18 -19 mm
2013-ofs	Abgießen	2,0kg	12%	12,5 cm	18 mm
2014-ofs	Abgießen, Heizerführung	2,0kg	12%	12,5 cm	17 – 18 mm
2015-ofs	Abgießen, längere Abk.Zeit	2,05kg	12,5%	12,5 cm	19 - 20 mm
2016-ofs	Abgießen, kürzere Abk.Zeit	2,25kg	14%	12,5 cm	15 – 17 mm

Tabelle 8: Liste der Kristallisationsversuche in G1 Kokillen (Silizium-Einwaage ~16,5kg), bei denen Restschmelze durch Abgießen entfernt wurde.

Das Vorgehen bei den Kippversuchen war prinzipiell immer ähnlich zueinander. Mit dem automatisierten Dip Rod wurde während der Kristallisation regelmäßig das fortschreitende Wachstum der Fest-Flüssig-Phasengrenze des Blocks detektiert. Sobald eine einem Restschmelzenanteil von 10-15% entsprechende Blockhöhe erreicht war, wurde die Kipp-Prozedur eingeleitet. Dabei wurde der Tiegel mit dem Hebel in Anlehnung an die obigen Simulationsergebnisse zunächst zügig bis auf 45°, dann behutsam bis auf 90° (bei späteren Blöcken bis ~95°) gekippt und einige Zeit (bis zu etwa einer halben Minute) in dieser Position belassen, um möglichst die gesamte Restschmelze in den Auffangbehälter abfließen zu lassen. Anschließend wurde der Tiegel langsam wieder in die waagerechte Lage zurückgedreht. Durch das im Kammerdeckel verankerte Schaurauchrohr wurde vor dem Kippen überprüft, ob im Sichtfeld noch Restschmelze auf der bis zu diesem Zeitpunkt gewachsenen Fest-Flüssig-Phasengrenze vorhanden ist oder dort schon eine von Schmelze freie Blockoberfläche vorliegt. Nach dem Zurückkippen des Blocks wird darauf geachtet, ob die Blockoberfläche im Sichtfeld schmelzefrei bleibt oder durch zurückfließende Schmelze wieder überdeckt wird.

Eine Einteilung der gesamten Blockoberfläche in Gebiete, in denen

- die Restschmelze durch dem Kipp-Vorgang dauerhaft von der Fest-Flüssig-Phasengrenze befreit wurde (als Voraussetzung für eine Reduktion der dortigen Kappen-Redzone)
- Restschmelze nach dem Kipp-Vorgang noch vorhanden ist bzw. wiederkehrt
- schon vor dem Kipp-Vorgang keine Schmelze mehr vorhanden ist

gelang in den meisten Fällen durch die Untersuchung der Blockoberseite nach dem Ausbau des abgekühlten Blocks. Typische dabei auftretende Oberflächenmerkmale werden beispielhaft in Abb. 43 des Blocks 2010-ofs gezeigt. Dieser Block wurde – anders als bei den meisten G1-Kippversuchen – erst gekippt, als die Blockoberfläche in Bereich des Sichtfelds nicht mehr mit Schmelze bedeckt war. Ausgenutzt wird dabei eine Fest-Flüssig-Phasengrenze, die zum Ende der Blockerstarung nicht mehr horizontal, sondern leicht gekrümmt verläuft und so ein lokal unterschiedlich hoher Pegel an Restschmelze besteht.



Abb. 43: Oberseite des Blocks 2010-ofs: Abgekippt wurden ~1,4kg Restschmelze über den rechten Blockrand. Die rote Linie markiert die Position des Mittelbretts an dem die Ladungsträgerlebensdauer-Topografie (Abb. 45) gemessen wurde

Der schon vor dem Kippen von Schmelze freie Bereich, der ausschnittsweise durch das Schaugrohr beobachtet wurde, ist in Abb. 43 bei der Blockbeschriftung 2010-ofs als ein gegenüber den umliegenden Bereichen einige Millimeter höher liegendes Plateau mit leicht angerauter Oberfläche sichtbar. Rechts und oberhalb davon liegt ein Bereich mit einer sehr rauen Oberflächenstruktur. Hier sind durch den Kippvorgang, bei dem Restschmelze über den rechten Blockrand abgeflossen ist, Ausscheidungen (z. B. SiN-Nadeln) freigelegt worden. Sie bilden sich überwiegend zum Ende der Kristallisation an der Phasengrenze und wachsen in die Schmelze hinein. Durch das Fortschreiten der Phasengrenze werden sie fest im Block verankert, so dass sie von der beim Kippvorgang abfließenden Restschmelze nicht mitgenommen werden und die raue Blockoberfläche verursachen. Noch weiter rechts schließt sich ein Bereich mit glatter Oberflächenstruktur an, bei dem die Schmelze durch den Kipp-Vorgang ebenfalls vollständig entfernt worden ist. Hier hatten sich offenbar bis zum Kipp-Zeitpunkt noch keine Ausscheidungen gebildet. An der rechten Blockecke ist schließlich noch ein erhöhter Bereich vorhanden. Er ist aus Restschmelze entstanden, die nicht ausgeflossen war und beim Zurückkippen des Blocks in die horizontale Lage dorthin zurückgeflossen und anschließend erstarrt ist.

Beim ersten Test (Block 2003-ofs) der Kipp-Vorrichtung nach ihrer Installation musste der Kipp-Vorgang schon früh im Verlauf der Kristallisation ausgeführt werden, da sie wesentlich schneller als erwartet verlief. Bei den folgenden

Blöcken wurde das Kristallisationsrezept dann so angepasst, dass sie mit einer geringeren Kristallisationsgeschwindigkeit aufgewachsen sind. Obwohl bei allen Versuchen ein vollständiges Abkippen der Restschmelze angestrebt wurde, weisen die Blöcke 2004-ofs, 2005-ofs, 2007-ofs und 2009-ofs noch größere Oberflächenbereiche auf, die offensichtlich nicht frei von Restschmelze geblieben sind oder gar nicht erst freigelegt wurden. Mit nach und nach vorgenommenen kleinen technischen Einstellungsänderungen an der Kippdurchführung, die insbesondere eine Kippung über einen Winkel über 90° (bis geschätzt ca. 95°) hinaus ermöglichen, sind bei späteren Blöcken (ab 2011-ofs) die von Restschmelze bedeckten Oberflächenbereiche stark zurückgedrängt, oft sogar ganz vermieden worden.

Mit dieser Optimierung stellt die Kipp-Methode im Vergleich zur Schwamm- und Rohr-Methode ein wesentlich zuverlässigeres Verfahren zur weitgehend vollständigen und dauerhaften Freilegung der Fest-Flüssig-Phasengrenze von Restschmelze dar und erleichterte so entscheidend die Untersuchungen zur grundlegenden Fragestellung des Teilprojekts 2, ob mit einer derartigen Freilegung eine Verringerung der Kappen-Redzone erreicht werden kann, um die Ausbeute an zur Solarzellenprozessierung geeigneter, multikristalliner Wafer zu erhöhen.

Für die Auseinandersetzung mit dieser Fragestellung wird als erstes Kriterium die vom Projektpartner FhG-IISB/THM mittels MDP bestimmte Ausdehnung der Kappen-Redzone an aus den Blöcken gesägten, vertikalen Mittelbrettern herangezogen. Verglichen wird dabei:

- die Ausdehnung der Kappen-Redzone in dem von Restschmelze dauerhaft befreiten Bereich mit der Ausdehnung der Kappen-Redzone zweier quasi auf die gleiche Weise hergestellter Referenz-Blöcke (2006-ofs, 2012-ofs), bei denen keine Schmelze entfernt wurde.
- die Ausdehnung der Kappen-Redzone von Oberflächenbereichen des Blocks, bei denen die Fest-Flüssig-Phasengrenze dauerhaft freigelegt wurde, mit der Ausdehnung der Kappen-Redzone von Oberflächenbereichen des gleichen Blocks, bei denen die Restschmelze nicht vollständig entfernt worden war.

Alle Blöcke aus Tabelle 7, bei denen der Kipp-Vorgang zum Entfernen von Restschmelze in den Auffangbehälter eingesetzt wurde, sind für die Vergleiche nach a) und soweit sinnvoll nach b) verwendet worden: Ein Beispiel für den Fall a) ist in Abb. 44 und für b) in Abb. 45 zu sehen.

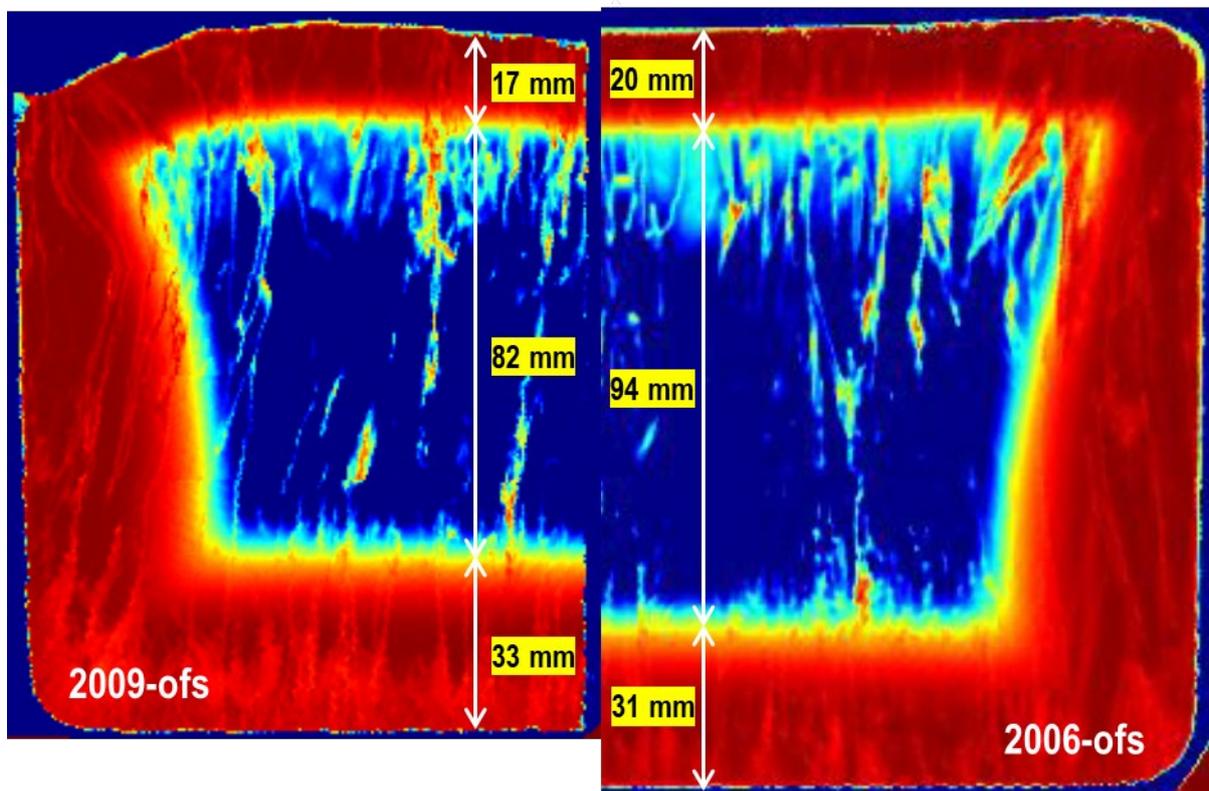


Abb. 44: Vergleich der Kappen-Redzone von Block 2009 mit der von Referenzblock 2006 ohne Kippung

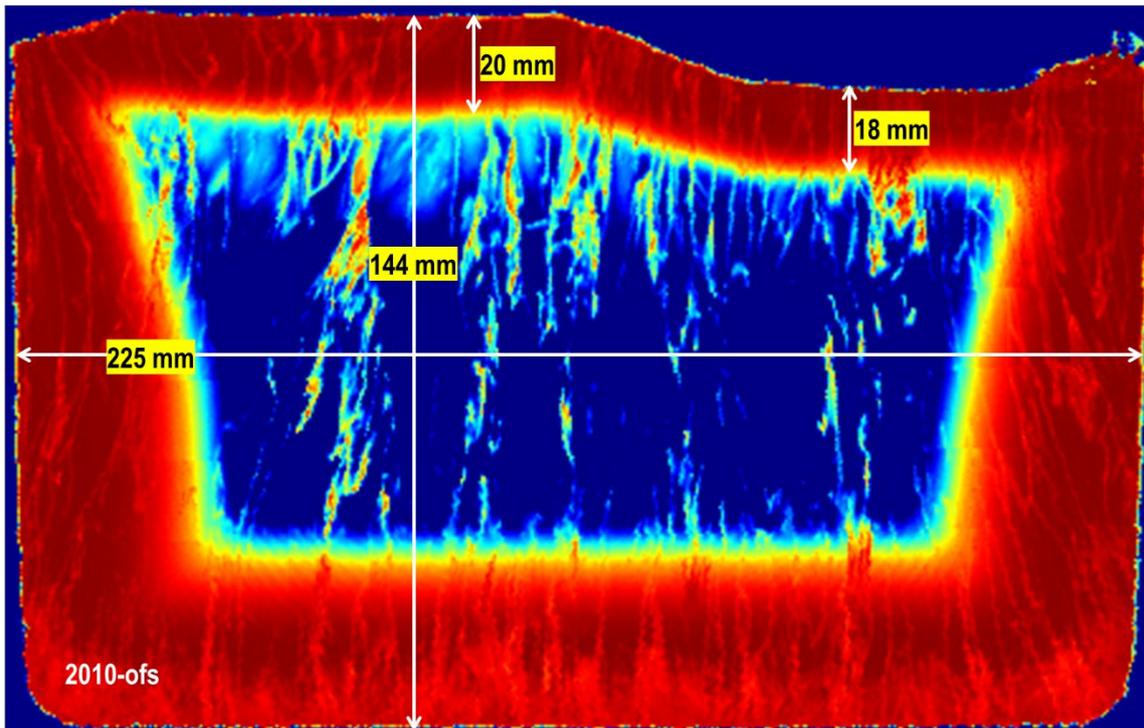


Abb. 45: Dicke der Redzone von Block 2010-ofs, Schnitt an der in Abb. 43 gekennzeichneten Position

Das übereinstimmende Resultat der Vergleiche der Ausdehnung der Kappen-Redzone ist:

Selbst durch die vollständige und dauerhafte Entfernung einer hinreichenden Menge an Restschmelze von der (gesamten) Fest-Flüssig-Phasengrenze ist kaum eine signifikante Reduktion der Kappen-Redzone über das Maß der üblichen (statistischen) Dickenschwankung der Kappen-Redzone von 1 bis 2mm hinaus zu beobachten. Schon gar nicht konnte bei irgendeinem Block durch den Kipp-Prozess ein Bereich ohne Kappen-Redzone erzeugt werden.

1.2.3.5 Auswertung der Fe_i Konzentrationsverläufe in den Blockkappen

Um das unerwartete Ausbleiben einer signifikanten Reduktion der Kappen-Redzone trotz des vollständigen und dauerhaften Entfernens einer hinreichenden Menge an Restschmelze genauer zu verstehen, wurden vom Projektpartner FhG-IISB/THM quantitative Überlegungen angestoßen [22]. Ausgangspunkt sind wiederum die mittels MDP-Messung an den Mittelbrettern der Blöcke gemessenen Lebensdauer-Topografien. Aus diesen wurden von der Blockoberfläche senkrecht ins Blockinnere verlaufende Ladungsträgerlebensdauer-Profile $\tau(x)$ extrahiert und mit einem empirischen Fitmodell analysiert, welches sich aus drei Ladungsträgerlebensdauer-Termen zusammensetzt:

- Ein Term, der den kappennahen Bereich geringer Ladungsträgerlebensdauer beschreibt (siehe nachfolgenden Absatz).
- Ein konstanter Term, der die Beschränkung der Lebensdauer der Ladungsträger durch ihre Rekombination an den Oberflächen des Mittelbretts berücksichtigt.
- Ein Term, der die segregationsbedingte Lebensdauer-Reduktion vom Blockinneren zur Blockkappe abbildet.

Für Eisen (in Form von FeB-Paaren) als Hauptverursacher der Kappen-Redzone wird angenommen, dass dieses sich aufgrund der Segregation während der Kristallisation an der Blockkappe anreichert und nach der Erstarrung mittels Diffusion senkrecht zur Blockoberfläche ins Blockinnere diffundiert. Letzteres wird durch folgende Konzentrationsabnahme $C(x)$ für Fe bzw. FeB senkrecht zur bei $x=0$ liegenden Blockoberfläche in Richtung Blockinneres beschrieben: $C(x) = C(0) \cdot \text{Exp}(-x^2/L^2_{\text{eff}})$ mit der Volumenkonzentration von Eisen an der Blockoberseite $C(0) = c_0 / (L_{\text{eff}} \cdot \pi^{0,5})$. Dabei ist L_{eff} die effektive Diffusionslänge für und c_0 die Flächenkonzentration von Eisen. Bei dem in den MDP-Messungen verwendeten Injektionsbereich ($\sim 1015/\text{cm}^3$) gilt nach SRH-Theorie: $\tau(x) \cdot C_{\text{FeB}}(x) = 3 \cdot 10^{13} \mu\text{s}/\text{cm}^3$ [22]. Damit ergibt sich aus $C(x)$ durch Umstellung nach $\tau(x)$ der ersten Term des Fit-Modells mit c_0 und L_{eff} als Fitparameter.

Für ein typisches Ladungsträgerlebensdauer-Profil $\tau(x)$ zeigt Abb. 46 beispielhaft - insbesondere im Kappenbereich mit geringer Lebensdauer ($< 20 \mu\text{s}$) - die Güte des Fits. Die Zuverlässigkeit der L_{eff} -Bestimmung wurde unabhängig über den Vergleich mit der effektiven Fe-Diffusionslänge L_{int} , welche mit dem minütlich per Pyrometer gemessenen Abkühlverlauf $T(t)$ an der Blockoberfläche und den (teilweise extrapolierten) Werten des Diffusionskoeffizienten $D(T)$ von Eisen in Silizium in [23] über die Beziehung $L_{\text{int}} = 2(\sum \Delta t)^{0,5}$ berechnet wurde, geprüft: Für den Kappenbereich von 6 Blöcken ergibt sich eine nahezu 1:1-Korrelation (Korrelationskoeffizient $R^2 = 0,98$, Steigung = 1,11, Achsenabschnitt = 0,02cm) zwischen L_{int} und L_{eff} .

Für die Blöcke aus Tabelle 7 sind die aus den Fitberechnungen bestimmten Werte für die Fitgrößen c_0 und L_{eff} in Abb. 47 zusammengestellt. Dabei ist evident, dass die Blöcke, bei denen die Fest-Flüssig-Phasengrenze durch den Kipp-Vorgang dauerhaft freigelegt wurde (rot eingekreist), im Vergleich zu den beiden Referenzblöcken ohne Kippung (schwarze Symbole) zwar ähnliche Werte für die Fe-Diffusionslänge $L_{\text{eff}} \approx 0,37\text{cm}$, aber eine um ungefähr einen Faktor 2 bis 3 niedrigere Flächenkonzentrationen c_0 für Eisen aufweisen. Diese Reduktion der Fe-Flächenkonzentration c_0 wird auf die Entfernung von Eisen durch den Kipp-Vorgang zurückgeführt.

Abb. 46 Messung und Fit eines Ladungsträgerlebensdauer-Profiles senkrecht zur Blockoberseite

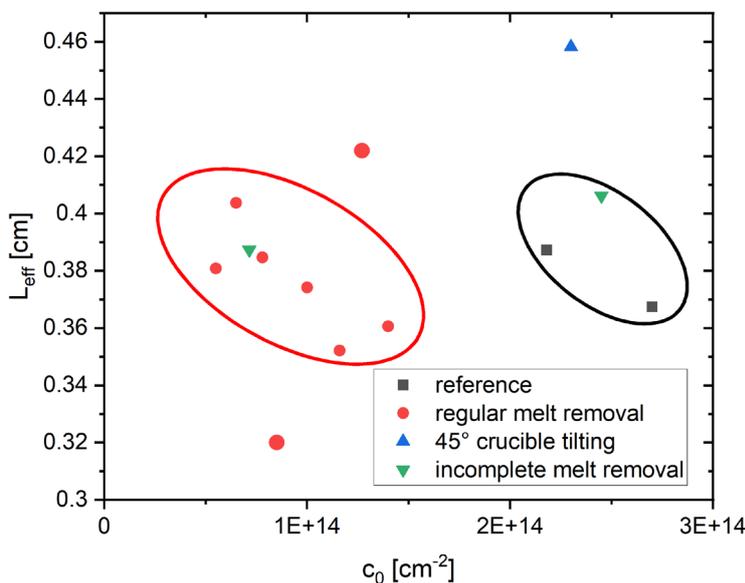
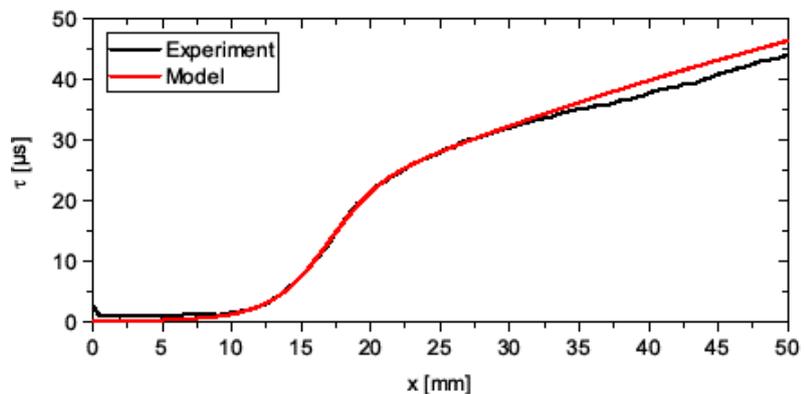


Abb. 47 Gefittete Werte von L_{eff} und c_0 für Eisen an der Kappe von G1-Blöcken aus Tabelle 7 mit und ohne Kipp-Vorgang zur Entfernung von Restschmelze

In Abb. 47 sind für Block 2010-ofs zwei Datenpunkte (grüne Dreiecke) mit ähnlichem L_{eff} -Wert vorhanden. Dieses berücksichtigt eine einige Seiten zuvor ausführlicher beschriebene Besonderheit: Im Bereich, wo der Block schon vor der Kippung auskristallisiert war, liegt der c_0 -Wert in dem höheren Bereich für die Referenz-Blöcke ohne Kippung. Im Unterschied liegt der c_0 -Wert dort, wo die Fest-Flüssig-Phasengrenze durch die Kippung von Restschmelze dauerhaft freigelegt wurde, im niedrigen Bereich der Blöcke, bei denen die Restschmelze dauerhaft von der Phasengrenze abgekippt wurde (rot eingekreist). Damit bestätigt dieser Block die mit der dauerhaften Freilegung der Phasengrenze von Restschmelze per Kippen einhergehende Reduktion der Fe-Flächenkonzentration c_0 .

Um den Einfluss des Abkühlverlaufs $T(t)$ auf die Fitgrößen c_0 und L_{eff} zu untersuchen, wurde ein Block (2015-ofs) mit einer nach dem Kippvorgang um eine Stunde verlängerten Abkühlung $T(t)$ und ein Block (2016-ofs) mit einer nach dem Kippvorgang um eine Stunde verkürzten Abkühlung im Vergleich zu den anderen Blöcken hergestellt. Ihre Fitwerte sind in Abb. 47 durch zwei große rote Punkte gekennzeichnet. Erwartungsgemäß ergibt sich für den langsamer / schneller abgekühlten Block ein erhöhter / verringerter Wert für die Fe-Diffusionslänge L_{eff} , je nachdem ob mehr oder weniger Zeit für die Fe-Diffusion aus der Kappe Richtung Blockinneres bei hohen Temperaturen zur Verfügung stand. Hingegen ist die Fe-Flächenkonzentration c_0 (überraschenderweise) nahezu unabhängig vom Unterschied bei der Abkühlung.

Die wesentlichen Erkenntnisse aus den bis hierher beschriebenen quantitativen Fitanalysen der Ladungsträgerlebensdauer-Profile (erstellt aus den Ladungsträgerlebensdauer-Topografien an den Mittelbrettern) der Blöcke mit Kippvorgang und entsprechender Profile der Referenzblöcke lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Das Fitmodell liefert zuverlässige Werte für die beiden Fitparameter: Fe-Flächenkonzentration c_0 und Fe-Diffusionslänge L_{eff}
- L_{eff} ist stark vom Temperaturverlauf $T(t)$ der Abkühlung abhängig, c_0 ist eng mit der Fe-Volumenkonzentration an der Blockoberfläche verknüpft.
- Eine Verlängerung der Abkühlzeit des Blocks erhöht die Fe-Diffusionslänge L_{eff} .
- Mit der dauerhaften Freilegung der Phasengrenze von Restschmelze durch Kippen wird eine Reduktion der Fe-Flächenkonzentration c_0 um einen Faktor 2 bis 3 bewirkt. D. h. der Kipp-Vorgang bewirkt eine Verringerung an Eisen in der Blockkappe.
- Allerdings bleibt die Fe-Diffusionslänge L_{eff} (und auch die Ausdehnung der Kappen-Redzone) für vergleichbar hergestellte Blöcke mit und ohne Kipp-Vorgang ähnlich.
- Es gibt Hinweise darauf, dass das Ausbleiben einer L_{eff} -Reduktion - trotz dauerhafter Restschmelzen-Entfernung von der Fest-Flüssig-Phasengrenze - mit einer von außen (vermutlich über die Gasatmosphäre) in die feste Blockoberfläche eindringenden Verunreinigung von Eisen zusammenhängt.

1.2.3.6. Durch Ofenatmosphäre verursachte Redzone

Eine direkte Prüfung eines prozessbedingten Verunreinigungseintrags, z. B. über die Gasatmosphäre, wurde in folgendem, zusätzlich durchgeführten Experiment angestrebt: Untersuchungsgegenstand war dabei, ob bzw. wie stark eine hohe Ladungsträgerlebensdauer eines Siliziumstücks durch Verunreinigungseintrag herabgesetzt wird, wenn es ausschließlich die an die Kristallisation anschließenden Prozessphasen der üblichen Blockherstellung in der G1-Kristallisationsanlage durchläuft. Dazu wurde aus einem im Projektverlauf entstandenen Siliziumblock (1823-ofs) ein Quader aus dem Bereich direkt oberhalb der Boden-Redzone herauspräpariert und der Verlauf seiner Ladungsträgerlebensdauer gemessen (Abb. 48): Der untere Bereich mit reduzierter Ladungsträgerlebensdauer ist der Ausläufer der Boden-Redzone des Blocks 1823-ofs.

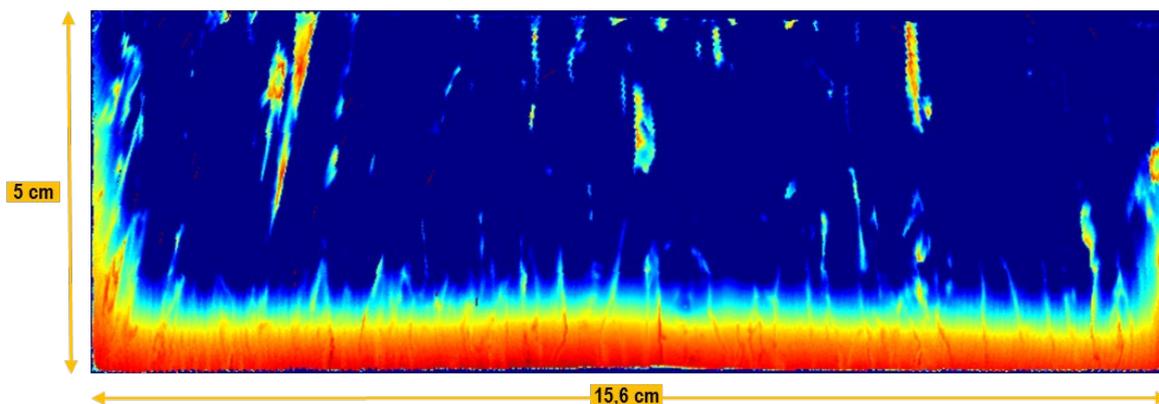


Abb. 48: MDP-Messung der Ladungsträgerlebensdauer des mc-Si Quaders aus Block 1823 vor dem Experiment

Zusätzlich wurde ein monokristalliner Siliziumquader aus einem Cz-Kristall präpariert, welcher überhaupt keine Redzone aufweist. Beide beim Projektpartner FhG-IISB/THM präparierten und dort mit CP6-Ätze und anschließend dem HF-Dip gereinigten Quader wurden in einer G1-Kokille in stückiges prime-poly Silizium eingebettet (Abb. 49),

wobei ihre Oberseiten etwa 14cm oberhalb des Kokillenbodens - der typischen Position der G1-Blockoberseite – positioniert wurden, Ein Teil der beiden Quader wurden mit je einem Silizium-Mono-Stück abgedeckt, um dort lokal die Ofenatmosphäre abzuschirmen. In der Kristallisationsanlage wurden die beiden Quader dann nach einem schnellen Aufheizen auf eine Temperatur von 1380°C (knapp unterhalb der Silizium-Schmelztemperatur) einem Prozess unterzogen, welcher in Temperatur-, Druck- und Begasungsverlauf der an die Kristallisation anschließenden Prozessphasen der typischen Blockherstellung weitgehend entspricht.

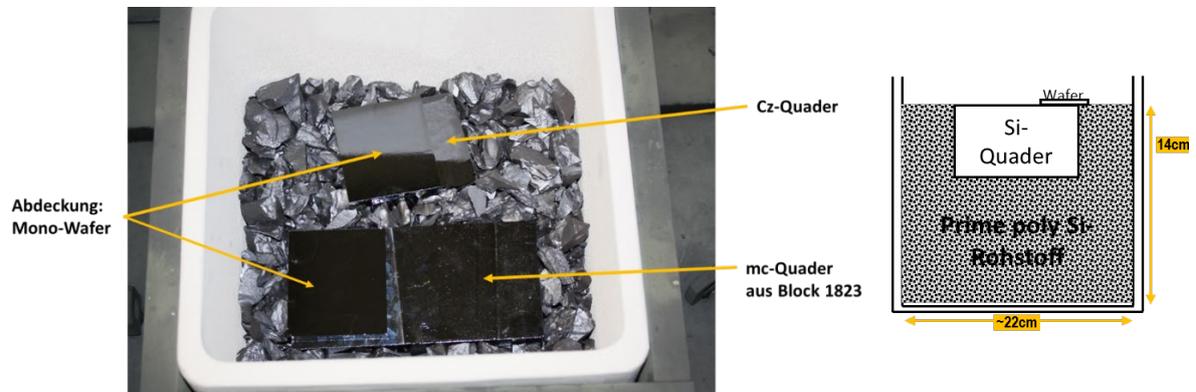


Abb. 49: Positionierung der beiden Quader-Proben (oben Cz, unten aus mc Block 1823) in prime poly-Si-Stücken in einer G1-Kokille

Die resultierende Verteilung der Ladungsträgerlebensdauer (gemessen an 2mm dicken Vertikalscheiben aus dem Zentrum der beiden Silizium-Quader) ist in Abb. 50 für den mc-Quader und in Abb. 51 für den Cz-mono-Quader dargestellt. An allen Seiten sind Redzones entstanden, deren Ausdehnung dort, wo die Quader während des Prozesses von prime poly-Si-Stücken umgeben waren, geringer ausfällt als an der Quaderoberseite. Und dort, wo die Cz-Mono-Stücke auf den Quadern gelegen haben, ist die Redzone dünner als dort, wo die Quaderoberseiten während der Temperaturbehandlung unbedeckt waren. Dieser Dickenunterschied entspricht dabei in etwa der Dicke der zum Abdecken benutzten Cz-Mono-Stücke von ~4mm. Die aufgelegten Scheiben schirmen die Ofenatmosphäre zwar ab, es findet aber eine Festkörperdiffusion durch sie hindurch und über die Grenzfläche hinweg in die Quader statt.

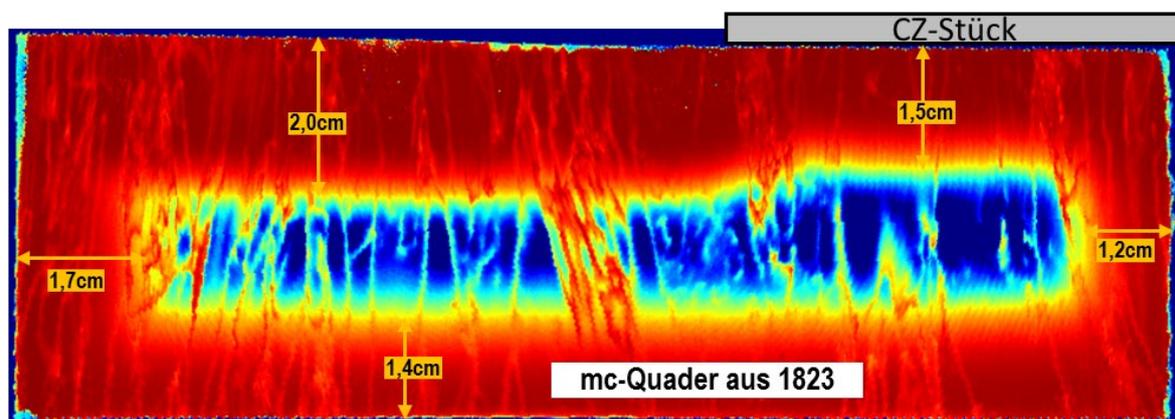


Abb. 50: MDP Messung der Ladungsträgerlebensdauer für den mc-Si Quader aus Block 1823 nach dem Prozess. Die an der Oberseite neu entstandene Redzones ist dort am dicksten, wo die Oberfläche der Ofenatmosphäre frei zugänglich war.

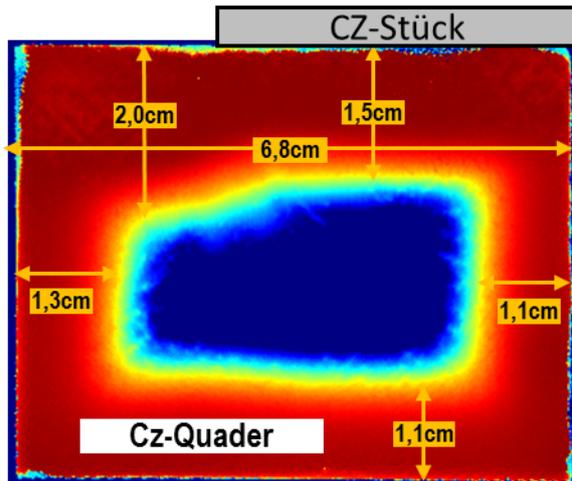


Abb. 51: MDP Messung der Ladungsträgerlebensdauer für den mono-Si Quader nach dem Prozess. Die neu entstandene Redzone ist dort am dicksten, wo die Oberfläche der Ofenatmosphäre frei zugänglich war.

Obwohl das in Kapitel 1.2.3.5 beschriebene Fitmodell der Ladungsträgerlebensdauer-Profile nicht für die Beschreibung einer kontinuierlich in die Probenoberfläche eindringenden Verunreinigung aufgestellt wurde, erzielt seine Anwendung dennoch mit folgenden Fitwerten gute Übereinstimmungen zu den gemessenen Lebensdauerprofilen:

- $L_{eff}=0,43\text{cm}$, $c_0=3,6 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$ an der mc Quader-Oberseite (Bereich ohne Cz-Mono-Stück)
- $L_{eff}=0,45\text{cm}$, $c_0=6,6 \cdot 10^{12}/\text{cm}^2$ an der mc Quader-Unterseite

Die Fe-Diffusionslänge L_{eff} ist für Ober- und Unterseite des mc Quaders ähnlich, weil über die Quaderhöhe von 5,1cm vermutlich nur ein geringer Unterschied in Temperaturhistorie $T(t)$ entsteht. Die wesentlich geringere Flächenkonzentration c_0 an der Quaderunterseite wird auf die abschirmende Wirkung des poly-Siliziums vor Verunreinigungen aus der Ofen-Atmosphäre zurückgeführt.

Dieses Experiment zeigt deutlich, dass allein durch den nach der Kristallisation ablaufenden Prozess bei der üblichen Blockherstellung in der G1-Kristallisationsanlage eine Redzone an der Außenseite der Proben entsteht, die eine ähnliche Ausdehnung wie die übliche Kappen-Redzone besitzt. Diese Beobachtung kann eine plausible Begründung für das Ausbleiben einer signifikanten Reduktion der Kappen-Redzone durch die vollständige und dauerhafte Entfernung einer hinreichenden Menge an Restschmelze von der Fest-Flüssig-Phasengrenze durch Kippen liefern: Die durch Segregation angehäuften Verunreinigungen werden durch das Abkippen der Restschmelze zwar weitgehend entfernt, bei den anschließenden Abkühlprozessen dringen über die Ofenatmosphäre aber wieder Verunreinigungen (insbesondere Eisen) in die Blockkappe ein und diffundieren ins Blockinnere, so dass sich eine ‚neue‘ Kappen-Redzone ausbildet.

2 Bewertung der erzielten Erkenntnisse in Bezug auf die ursprünglichen Projektziele

Im Projektantrag waren als wissenschaftlich-technische Ziele der beiden Teilprojekte die folgenden Punkte genannt worden:

1. Möglichkeiten der Beeinflussung des Kristallgefüges in der Ankeimphase zu adressieren, mit dem Ziel, größere Kristallite einer Vorzugsorientierung zu erzeugen und allgemein höhere PV Wirkungsgrade zu ermöglichen.
2. Verringerung der Red Zone in der Blockkappe und gleichzeitige Vergrößerung des photovoltaisch nutzbaren Volumenbereichs im mc-Si Block durch Entfernen der Restschmelze vom kristallisierenden Block mittels eines technisch realisierbaren Verfahrens.

Im Folgenden wird das Erreichen/Nichterreichen der genannten Projektziele im Einzelnen diskutiert.

2.1 Erzeugen eines Kristallgefüges mit Potential höheren PV Wirkungsgrads

Wie schon im Kapitel 1.1.4 dargestellt, konnte die ursprüngliche Idee, durch Setzen von einzelnen, lokalen Ankeimreizen einen größeren Kristallit mit dominierender Kristallorientierung entstehen zu lassen, nicht verifiziert werden. Die Projektergebnisse legen vielmehr den Schluss nahe, dass dieser Ansatz nicht zu einem positiven Ergebnis, insbesondere nicht zu einem technisch nutzbaren Verfahren führt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass alternativ zum Vorlegen von feinkörnigem mc Si im Blockboden Blöcke mit ähnlichem Kristallitgefüge wie bei HPM erzeugt werden können, und zwar, indem man entweder den Kokillenboden fein strukturiert oder auch spezielle Beschichtungen wählt, die die Keimbildung begünstigen. Prozessvereinfachend würden diese Verfahren gegenüber der Keimsetzung durch feinkörniges mc Si dadurch wirken, dass das gesamte Si-Volumen aufgeschmolzen werden kann und sich somit die Prozess(Aufschmelz)kontrolle gegenüber dem HPM Verfahren erübrigt.

2.2 Verringerung/Vermeidung der Top Red Zone in der Blockkappe durch Entfernen der Restschmelze

Die angestrebte Entfernung einer einige Zentimeter hohen Schicht aus Restschmelze auf dem wachsenden Kristall konnte bei mc-Si Kristallen der Größe G1 mit allen 3 getesteten Maßnahmen realisiert werden. Dabei erwiesen sich die Absaugung über eingetauchte Rohre als effizienter und einfacher zu handhaben als die Absaugung über einen eingetauchten porösen Körper, das Abgießen durch Neigen des Tiegels und Auffangen der Restschmelze in einem externen Behälter wiederum war effizienter als die getesteten Absaugmethoden. Mit letzterer Methode kann die Kristalloberfläche sicher von der Restschmelze befreit werden. Überlegungen, in welchem Maße die Schmelzenentfernungsmethoden auch auf größere, industrielle Blockformate wie G5 oder G6 übertragen werden können, wurden im Projektverlauf nur angerissen. Bei der Abgiessmethode (welche eigentlich die effizienteste ist) dürfte die Herausforderung darin bestehen, den gesamten Kristall von mehr als 500 kg Masse um eine Drehachse zu bewegen. Absaugmethoden sollten hier leichter realisierbar sein, da sie nur einen Teil der Schmelze und nicht den gewachsenen Kristall bewegen müssen.

Die Dicke der Red Zone konnte durch die Entfernung der Restschmelze in geringem Maß verringert, jedoch in keinem Fall zum Verschwinden gebracht werden. Genauere Untersuchungen des Kristallmaterials (siehe auch Bericht der FhG-IISB/THM in deren Teilprojekt) zeigen, dass das Level der Verunreinigungen in der Blockkappe durch die getesteten Maßnahmen (insbesondere beim Abgießen) um einen Faktor 2-3 gesenkt werden kann, sich dies jedoch nicht in dem Maß auf die Ladungsträgerlebensdauer auswirkt. Deshalb konnte das ursprüngliche Ziel, durch Entfernen der Restschmelze die Ausbeute an nutzbarem Material zu vergrößern, nicht erreicht werden konnte.

3 Notwendigkeit und Angemessenheit der durchgeführten Arbeiten

Alle im Projektverlauf durchgeführten Komponentenentwicklungen, Anlagenumbauten und Kristallisationsversuchen dienten den primären den im Projektantrag dargelegten Projektzielen, deren versuchter Realisierung bzw. im Falle eines sich abzeichnenden möglichen Scheiterns, der Erklärung und Eingrenzung der Ursachen des Nichtgelingens. Die Gesamtprojektziele standen im Einklang mit den politischen Zielen des Fördergebers und mit den wirtschaftlichen Zielen des (beobachtenden) Projektpartners Solar World Innovations GmbH. Auch nach dessen

Ausscheiden aus dem Projekt (welches durch projektexterne Gründe ausgelöst wurde) bestand eine Verwertungsperspektive für erfolgreiche Projektergebnisse, so dass deren weitere Tests und Realisierungsversuche mit den politischen Zielen des Förderprogramms im Einklang standen. Insofern können die Arbeiten im Projekt als notwendig und angemessen gewertet werden.

4 Nutz- und Verwertbarkeit der Projektergebnisse

Die im Rahmen des Projekts gesammelten Erkenntnisse lassen keine direkte Verwertbarkeit im PV Produktionsprozess erkennen, zumindest kann daraus kein wirtschaftlicher Vorteil für den Antragsteller abgeleitet werden. Bezüglich des Ankeimprozesses wurde in Einklang mit früheren Erkenntnissen anderer Gruppen gezeigt, dass Strukturen im Kokillenboden und spezielle Beschichtungen das Kristallgefüge des entstehenden mc-Si beeinflussen können. Die daraus abzuleitenden Kristallisationsverfahren können damit in Produktionsprozessen in Konkurrenz zum HPM Verfahren treten. Die Beantragung von Schutzrechten durch die Projektpartner ist jedoch nicht möglich, da die untersuchten Effekte bereits zu Projektbeginn bekannt waren oder vermutet wurden. Gleichermaßen bestanden für die getesteten Methoden zur Abtrennung der Restschmelze vom Kristall bereits zu Projektbeginn Schutzrechte, u.a. für den ursprünglichen Projektpartner Solar World Innovations GmbH. Im Rahmen des Projekts wurden technische Möglichkeiten erarbeitet, diese Ideen umzusetzen. Allerdings zeigte sich im Projektverlauf auch, dass die Wirkung des Entfernens der Restschmelze nicht groß genug ist, da weitere Effekte die Ladungsträgerlebensdauer negativ beeinflussen. Hier beschränkt sich das Projektergebnis darauf, die ursprüngliche Projektidee fundiert zu falsifizieren.

5 Fortschritte anderer Gruppen zur Thematik des Projekts

Zur Thematik des Ankeimens von mc-Si auf typischen Kokillenmaterialien und deren Beschichtungen wurden im Projektverlauf insgesamt 3 Arbeiten anderer Gruppen näher betrachtet: Die bereits erwähnten Untersuchungen von Ekstrøm et al. [19] konnten bzgl. der Keimbildungsunterkühlung bestätigt werden; weiterhin wurden die darin geäußerte Vermutung, das Korngefüge können durch die Korngrößenverteilung in der Beschichtung beeinflusst werden, zum Anlass genommen, Kokillenbeschichtung ebenfalls zum Thema der Ankeimexperimente zu machen. Hierbei konnte dann auf die ebenfalls während des Projekts veröffentlichten Arbeiten des Kokillenherstellers Vesuvius [24] und des Projektpartners FhG-IISB/THM [25] eingegangen werden.

In der gesamten Projektlaufzeit wurden keine Untersuchungen anderer Gruppen zur Thematik des Entfernens von Restschmelze während der Kristallisation von mc-Silizium bekannt.

6 Veröffentlichungen

Die aktuelle Stand der Projektergebnisse wurde auf den jährlich stattfindenden europäischen Photovoltaik-Tagungen fortlaufend veröffentlicht. Im Jahr 2018 wurde über die Realisierung der Schwamm-Absaug-Variante sowie der Stand zur Rohrabsaugung und der Vorversuche zum Abgießen der Restschmelze berichtet [26]. Ein Jahr später wurde die technische Realisierung der Rohrabsaugung vorgestellt [27]. Es ist geplant, die technische Realisierung der Abgießeinrichtung auf der nächsten europäischen Photovoltaiktagung (Sept. 2021) zu veröffentlichen [28]. Das Modell zur Auswertung der Ladungsträgerlebensdauer in Hinblick auf die Diffusion von Fei-Atomen zur Bewertung der Effizienz von Maßnahmen zur Entfernung der Restschmelze wurde unter Federführung der Projektpartner vom Fraunhofer IISB/THM in 2 Beiträgen zum Journal of Crystal Growth veröffentlicht [22,29].

7 Literatur

- [1] BP Solar, US Patentanmeldung US 2010/0140558 A1
- [2] Calisolar AG, weltweite Patentanmeldung WO 2009 015356 A1
- [3] Solar World AG, deutsche Patentanmeldung DE 10 2009 039070 A1
- [4] Solar World AG, US Patentanmeldung US 2014/0178286 A1

- [5] N.Stoddard et al., Solid State Phenomena 131, 1-8 (2008)
- [6] X.Gu et al. Solar Energy Materials and Solar Cells 101, 95-101 (2012)
- [7] T.F.Li, K.M.Yeh, W.C.Hsu, C.W.Lan, J. Crystal Growth 318, 219-223 (2010)
- [8] B.Gao et al., Cryst.Growth Design 12, 6144-6150 (2012)
- [9] T.F.Li et al. J. Crystal Growth 340, 202-208 (2012)
- [10] D.Zhu et al. J. Crystal Growth 386, 52-56 (2014)
- [11] K.A.Ho et al. Proc. of IEEE, 2986-2987 (2014)
- [12] I.Kupka et al., "Influencing the Initial Crystallisation Behavior during Directional Solidification of Multicrystalline Silicon", Vortrag auf 7. Int. Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, Oktober 2013, Fukuoka, Japan
- [13] Solar World AG, deutsche Patentanmeldung DE 10 2010 000687 A1
- [14] I.Brynjulfson, L.Arnberg, J. Crystal Growth 331(1), 64-67 (2011)
- [15] A.Appapillai, C.Sachs, E.M.Sachs, J. Appl. Phys. 109, 084916 (2011)
- [16] A.Appapillai, E.Sachs, J.Crystal Growth 312, 1297 -1300 (2010)
- [17] J.Laurent et al., 27.EU-PVSEC 2012 Frankfurt/Main, 2AV4.31
- [18] J.Laurent et al., 31.EU-PVSEC 2015 Hamburg, 2AV1.32
- [19] K.E.Ekstrøm et al., Acta Materialia 109, 267-274 (2016)
- [20] siehe Produktbeschreibung von STAR-CCM+ unter <https://www.plm.automation.siemens.com/global/de/products/simcenter/STAR-CCM.html>
- [21] siehe Produktbeschreibung von MAGMASOFT unter <https://www.magmasoft.de/de/loesungen/magmasoft/>
- [22] Chr.Kranert et al, J.Cryst.Growth 559 (2021), 126026
- [23] T. Isobe et al. Japanese Journal of Applied Physics 28 (Part 1, No 7) 1282-1283 (1989)
- [24] J.Laurent et al., 33.EU-PVSEC Amsterdam 2017, 2BO.1.1
- [25] S.Schwanke et al., J. Cryst. Growth Vol. 522, 151-159 (2019)
- [26] Th.Bähr et al, 35.EU-PVSEC Sept.2018 Bruxelles, 2AV1.11
- [27] Th.Bähr et al, 36.EU-PVSEC Sept.2019 Marseille, 2CV2.16
- [28] Th.Bähr et al, submitted to 38.EU-PVSEC Sept.2021 Lisboa
- [29] Chr.Kranert et al, submitted to J.Cryst.Growth (2021)

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel BMW i Verbundprojekt OfenSiK: Tests von Maßnahmen zur Weiterentwicklung von Öfen zur Kristallisation von Silizium zum Einsatz in der Photovoltaik	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Thomas Bähr Dr. Michael Ghosh M.Sc. Martin Hamacher	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2021
	6. Veröffentlichungsdatum 18.06.2021
	7. Form der Publikation Projekt-Abschlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Access e.V. Intzestr. 5 52072 Aachen	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 0324089 A
	11. Seitenzahl 48
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. Literaturangaben 29
	14. Tabellen 8
	15. Abbildungen 51
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) PTJ-EEN, Jülich, 18.06.2021	
18. Kurzfassung In einem Verbundprojekt von Access e.V. und Fraunhofer-IISB (sowie Solar World Innovations GmbH als beobachtendem Partner) wurden verschiedene Maßnahmen im Bereich der multikristallinen Siliziumherstellung in Tiegeln getestet und bewertet. Ziel war ein höherer potentieller Wirkungsgrad der PV Zellen bzw. eine höhere Volumenausbeute an Wafern mit hoher PV Qualität. In Teilprojekt 1 wurden verschiedene Maßnahmen beim Ankeimen der Silizium-Schmelze auf dem Tiegelboden zur Einstellung eines Gefüges mit möglichst großen Kristalliten einheitlicher Orientierung getestet. Im Ergebnis zeigt sich, dass lokale Strukturen im Tiegelboden - wie definierte Vertiefungen - ein solches Gefüge nicht erzeugen können. Die Materialqualität des mc-Si lässt sich aber auch durch das unstrukturierte, örtlich verteilte Setzen von Ankeimbedingungen beeinflussen: Der etablierten Technologie des HPM-Si (Ankeimen auf nicht aufgeschmolzenem, feinkörnigem Si-Material) kommen, wie im Projekt gezeigt, auch ein Tiegelboden mit multiplen Vertiefungen und eine spezielle Ankeimbeschichtung nahe. Im Teilprojekt 2 wurden drei Techniken zur Entfernung der durch Segregation mit Fremdstoffen angereicherten Restschmelze getestet, um bei tiegelgebundener Kristallisation von mc-Si die Zone niedriger Ladungsträgerlebensdauer (Redzone) im Kappenbereich des Blocks zu verringern: Absaugen durch eingetauchtes poröses Material, Absaugen durch eingetauchte Rohre, Abgießen durch Kippen des Tiegels. Die technische Realisation der Maßnahmen gelang in allen Fällen an Blöcken der Größe G1, wobei das Abgießen sich als das zuverlässigste bzgl. des Kriteriums vollständiger Entfernung der Restschmelze erwies. Abweichend zur projektmotivierenden Idee konnte jedoch die Zone niedriger Lebensdauer in keinem Fall zum Verschwinden gebracht werden. Dies lag vermutlich an einer Eindiffusion von weiteren Verunreinigungen aus der Ofenatmosphäre nach der Erstarrung wie durch Temperversuche untermauert werden konnte.	
19. Schlagwörter Multikristallines Silizium, Segregation, Redzone, Eindiffusion, Photovoltaik	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) report
3. title BMW Joint Project OfenSIK: Test of Measures for Improvement of Crystallization Furnaces for Silicon for Photovoltaic Applications	
4. author(s) (family name, first name(s)) Dr. Thomas Bähr Dr. Michael Ghosh MSc Martin Hamacher	5. end of project 31.12.2020
	6. publication date 18.06.2021
	7. form of publication Project report
8. performing organization(s) (name, address) Access eV Intzestrasse 5 52072 Aachen	9. originator's report no.
	10. reference no. 0324089 A
	11. no. of pages 48
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. no. of references 29
	14. no. of tables 8
	15. no. of figures 51
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) PTJ-EEN, Jülich, 18.06.2021	
18. abstract In a joint project of Access e.V. and Fraunhofer-IISB (as well as Solar World Innovations GmbH as observing partner), various measures in the area of multicrystalline silicon production in crucibles were tested and evaluated. The aim was to achieve a higher potential efficiency of the PV cells or a higher volume yield of wafers with high PV quality. In subproject 1, various measures were tested during the nucleation of the silicon melt on the crucible bottom to set up a microstructure with the large crystallites of uniform orientation. The result shows that local structures in the crucible base - such as defined notches - cannot produce such a microstructure. However, the material quality of the mc-Si can also be influenced by unstructured, locally distributed setting of nucleation conditions: As shown in the project, a crucible bottom with multiple notches and a special nucleation coating also come close to the established technology of HPM-Si (nucleation on non-fused, fine-grained Si material). In subproject 2, three techniques were tested to remove the residual melt enriched with impurities by segregation in order to reduce the zone of low charge carrier lifetime (red zone) in the top of the ingot during crucible-bound crystallisation of mc-Si: Suction by immersed porous material, suction through immersed tubes, pouring by tilting the crucible. The technical realisation of the measures succeeded in all cases on size G1 ingots, whereby pouring proved to be the most reliable with regard to the criterion of complete removal of the residual melt. However, contrary to the project-motivating idea, the zone of low lifetime could not be made to disappear in any case. This was probably due to the diffusion of further impurities from the furnace atmosphere after solidification, as could be corroborated by annealing tests.	
19. keywords Crystalline silicon, segregation, Red Zone, In-diffusion, Photovoltaics	
20. publisher	21. price