
DR. LAURE
PLASMA TECHNOLOGIE GMBH

Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH
Schwanenstraße 12
70329 Stuttgart

Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Abschlussbericht

**Gefördert durch die Bundesstiftung Umwelt
Förderkennzeichen Az. 23845 – 24/2**

Dr.- Ing. Stefan Laure, Dr.- Ing. Thomas Stöckle, Vivienne Groner

Stuttgart, den 12.08. 2011

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Anforderungen an Solar-Grade Silizium	3
3. Technischer Ansatz und Anlagentechnik	13
4. Kosten und wirtschaftliche Einordnung des Plasmaverfahrens	33
5. Ergebnisse	37
6. Fazit und Ausblick	68

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

1. Einleitung

Experten gehen davon aus, dass bis zum Jahr 2030 30 Prozent der Energie aus der Solartechnik stammen und es werden jährliche Wachstumsraten von 30 Prozent erwartet. Die weltweite Produktionskapazität wird 2020 einen Wert von 65 GWp erreichen. Bei einem heutigen Verbrauch von ca. 10g/Wp ist selbst bei optimistischer Schätzung davon auszugehen, dass auch in 10 Jahren pro Wp noch 5 g Si/Wp benötigt werden. Bei einer weltweiten Produktionskapazität von 65 GWp ist daher mit einem Verbrauch von 325000 Tonnen solarfähigem Silizium zu rechnen.

Parallel hierzu rückt im Zuge der Entwicklung in der Energiepolitik hin zu einem verstärkten Einsatz von regenerativen Energiequellen zwangsläufig auch die Frage nach dem Energieaufwand und der Schadstoffproduktion in den Vordergrund, die bei der Massenproduktion von Systemen zur Nutzung dieser regenerativen Energien entstehen.

Obwohl die Energiebilanz bei der Photovoltaik insgesamt positiv ausfällt, muss doch berücksichtigt werden, dass zur Herstellung des Ausgangsstoffes für Solarzellen, Silizium, eine beträchtliche Menge an Energie aufgewendet werden muss. Dieser Energieaufwand, der je nach der geforderten Reinheit des Siliziums unter Umständen mehr als 1000 kWh/kg_{Silizium} betragen kann, macht eine Suche nach Verfahren, die deutlich weniger Energie verbrauchen, sehr attraktiv.

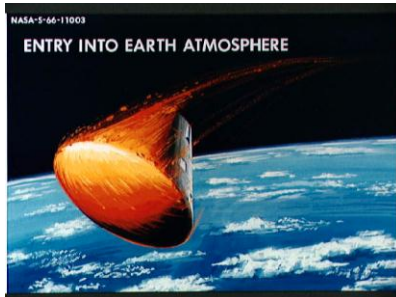
Dies gilt nicht nur für Silizium das zu Solarsilizium weiterverarbeitet wird, sondern für die gesamte Siliziumerzeugung (Jahr 2002: 4.1 Mio. t; 2008 über 6 Mio. t), da Silizium in der Natur nicht gediegen, sondern nur als Siliziumdioxid vorkommt. Die Entwicklung eines Verfahrens, das bei ähnlichem oder geringerem Energieaufwand ohne die Emission von Treibhausgasen oder anderen schädlichen Stoffen auskommt, stellt daher ein lohnendes Ziel dar.

Der interessanteste Ansatz ein metallisches Oxid zu reduzieren besteht zweifellos in der direkten Reduktion des Oxids mit Wasserstoff ($\text{Metalloxid} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Metall} + \text{H}_2\text{O}$), da hierbei als „Abfallprodukt“ nur Wasser entsteht. Die Bindungsenergie des H₂-Moleküls ist jedoch relativ hoch, so dass das Aufbrechen der H-H Bindung in der Regel recht hohe Temperaturen erfordert.

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**



**Bild 1: Raumfahrzeug beim
Wiedereintrittsflug**

Eine Möglichkeit diese hohen Temperaturen zu erzeugen und das Siliziumdioxid mit Wasserstoff zu reduzieren besteht in der Verwendung eines Plasmaverfahrens. Um diesen Ansatz jedoch verfolgen zu können, muss ein plasmagestütztes Verfahren vorhanden sein, welches nicht nur in der Lage ist, eine Plasmaströmung mit ausreichend großem Energieinhalt bzw. auf entsprechend hohem Temperaturniveau zu erzeugen, sondern auch wirtschaftlich interessante Mengen des zu verarbeitenden Materials, in diesem Fall SiO_2 ,

umzusetzen. Ziel des Projektes ist es, aus Quarz-Sand direkt für die Photovoltaik verwendbares Silizium herzustellen. Dabei soll nur die Gewinnung beziehungsweise Reinigung von Silizium betrachtet werden. Die direkte Herstellung von Dünnschichtzellen ist nicht Gegenstand des Projekts. Dieses Thema wird von der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH im Rahmen von anderen Projekten verfolgt.

Das vorliegende Projekt wurde begonnen, bevor sich auf dem Silizium Markt ein grundlegender Wandel vollzog. Begünstigt durch den weltweiten massiven Ausbau der Silizium Produktionskapazitäten und die weltweite Wirtschaftskrise sind die Preise für Silizium im Vergleich zum Jahresbeginn 2008 extrem gesunken. Die Siliziumknappheit ist einem Überangebot gewichen. Kostete Solarsilizium vor zwei Jahren noch 500 Dollar pro Kilogramm, sind es heute noch knapp 50 [Handelsblatt 18.06.2010]. Aufgrund der enormen Anstrengungen der Siliziumhersteller hinsichtlich des Ausbaus ihrer Produktionskapazitäten ist kurzfristig nicht mit einem Anstieg des Preises von Solargrade Silizium auf das Preisniveau von vor zwei Jahren zu rechnen. Das Gegenteil ist zu erwarten, da sich der Markt derzeit in einer Überangebotssituation befindet, muss mit einem weiteren Rückgang der Preise gerechnet werden. Teil dieses Berichts muss also sein, das in diesem Projekt untersuchte Verfahren auch wirtschaftlich neu zu bewerten. Neben dem Ziel der Reduktion der Schadstoffproduktion im Rahmen der Produktion von SG-Silizium muss natürlich auch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gegeben sein.

Die Produktionskosten dürfen den Preis, der sich am Markt etabliert hat, nicht übersteigen

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

2. Anforderungen an Solar-Grade Silizium

An dieser Stelle soll zunächst beschrieben werden, welchen Anforderungen das Plasmaverfahren genügen muss. Die Anforderungen an die Reinheit von Solargrade(SG)-Silizium sind zwar hoch, im Vergleich zum in der Halbleiterindustrie benötigten Electronicgrade (EG)-Silizium aber eher moderat. Es darf allerdings nicht außer Acht gelassen werden, dass die Reinheit des verwendeten Siliziums die Qualität, sprich den Wirkungsgrad der Solarzelle, beeinflusst. Je reiner das für die Produktion von Solarzellen verwendete SG–Silizium zu Verfügung steht, desto höher wird der Wirkungsgrad der mit diesem Stoff produzierten Zelle sein. Die Reinheit des SG-Siliziums wiederum steht aber in direktem Zusammenhang mit dem Energieverbrauch für seine Herstellung. Es muss also ein Optimum gefunden werden, für das der Energieertrag der produzierten Zelle in einer vernünftigen Relation zum Energieeinsatz während der Produktion steht. Deshalb werden hier zunächst die einzelnen Produktionsschritte, die heute zur Erzeugung von Solargrade-Silizium durchlaufen werden müssen, beschrieben und auch energetisch betrachtet.

Für die Produktion von Solarzellen muss zunächst Rohsilizium (MG-Silizium) erzeugt werden. Die Herstellung geschieht üblicherweise in Lichtbogenöfen. In diesen Anlagen werden Quarzstücke in der Größe zwischen 10 und 100 mm zusammen mit Steinkohle/Koks und/oder Holzkohle in einem mit Graphitelektroden beheizten Lichtbogenofen auf ca. 1800-2000 °C aufgeheizt. Der Quarz wird in der Kohlenstoffatmosphäre gemäß der Reaktionsgleichung



umgewandelt.

Dieser Prozess ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

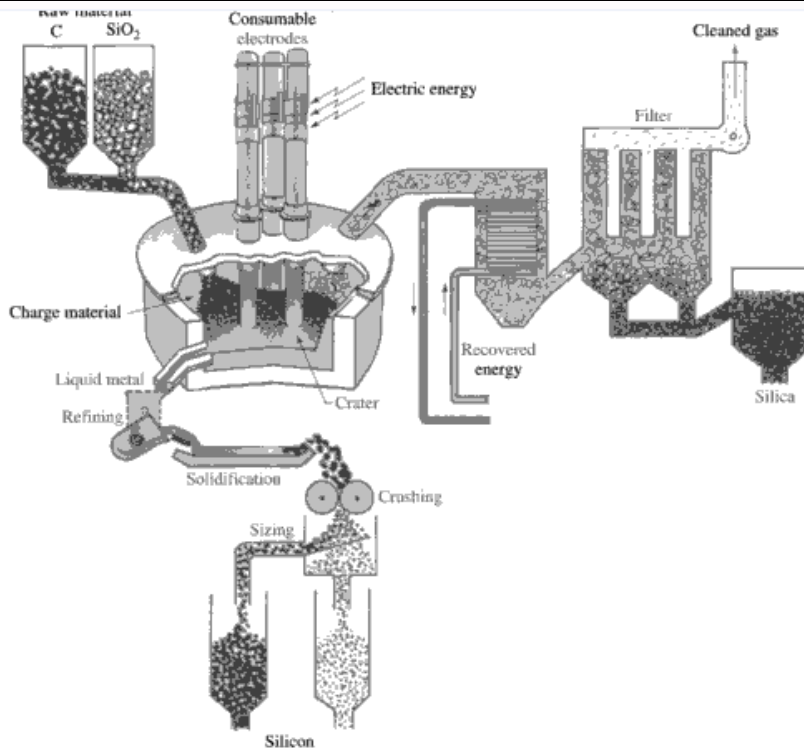


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Produktionsstätte für metallurgisches (MG-)Silizium

Das Ergebnis ist Rohsilizium oder metallurgisches Silizium mit einer Reinheit von ca. 98.5%.

Die im MG-Silizium enthaltenen Verunreinigungen sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Tabelle 2.1. Typische Zusammensetzung von Rohsilizium/metallurgischem Silizium

Element	O	Fe	Al	Ca	C	Mg	Ti	Mn	V	B	P
Low (ppm)	100	300	300	20	50	5	100	10	1	5	5
High (ppm)	5000	25 000	5000	2000	1500	200	1000	300	300	70	100
Element	Cu	Cr	Ni	Zr	Mo						
Low (ppm)	5	5	10	5	1						
High (ppm)	100	150	100	300	10						

Für die Herstellung von Silizium direkt aus Sand ist auch die Zusammensetzung von metallurgischem Silizium von Interesse. So kann untersucht werden, ob auf der Plasmaroute bestimmte Verunreinigungen ausgeschlossen werden können und eine aufwändige Nachreinigung ganz oder teilweise vermieden werden kann. Außerdem bietet sich die Möglichkeit im Rahmen der Entwicklung des Plasmaverfahrens zu untersuchen, ob und unter welchen Voraussetzungen Rohsilizium als Ausgangsstoff eingesetzt werden kann.

Das Energieaufkommen für die Herstellung von MG-Silizium beläuft sich gemäß der folgenden Tabelle auf:

Tabelle 2.2: Energieaufkommen bei der Produktion von metallurgischem Silizium

Konventionelle Si-Herstellung			
	Energieaufwand in [MJ/m ²]	Energieaufwand in [MJ/kg]	Energieaufwand in [kWh/kg]
metallurgisches Silizium	450.00	187.50	52.08
Gesamt-Energie	450.00	187.50	52.08

Der Tabelle kann entnommen werden, dass pro kg produziertem MG-Silizium ca. 52 kWh Primärenergie eingesetzt werden müssen. Das heißt aber auch, dass bei der Produktion von einem Kilogramm MG-Silizium ca. 15 kg CO₂ entstehen und frei werden. Dieses resultiert einerseits aus der Stromerzeugung für den Lichtbogenofen, zusätzlich werden bei der Reduktion von SiO₂ zu Si noch weitere 1,57 kg CO₂ frei.

Geht man weiter auf der konventionellen Route vor, so muss das Rohsilizium oder MG-Silizium für eine Verwendung in der Photovoltaik weiter zum Solargrade (SG)-Silizium gereinigt werden. Dazu wird es im Siemens-Verfahren zunächst mit

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

gasförmigem Chlorwasserstoff bei 300–350 °C in einem Wirbelschichtreaktor zu Trichlorsilan (Silicochloroform) umgesetzt.

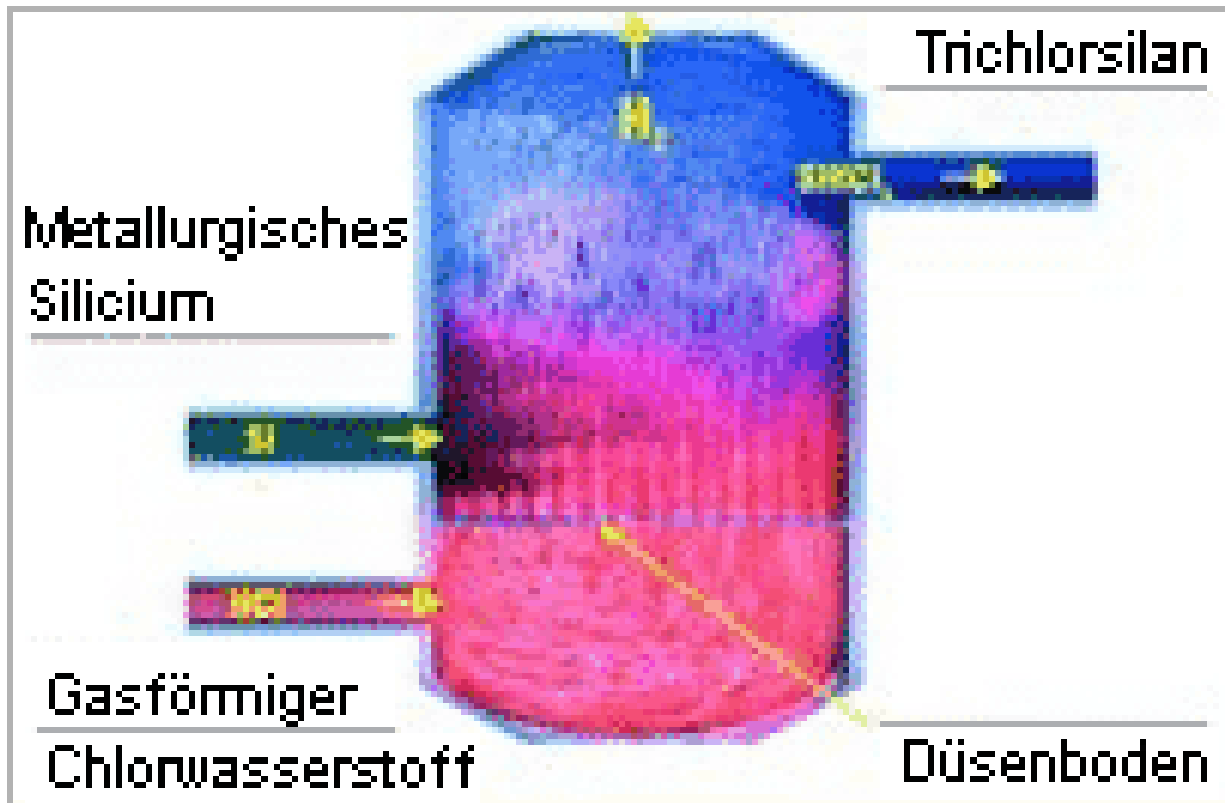


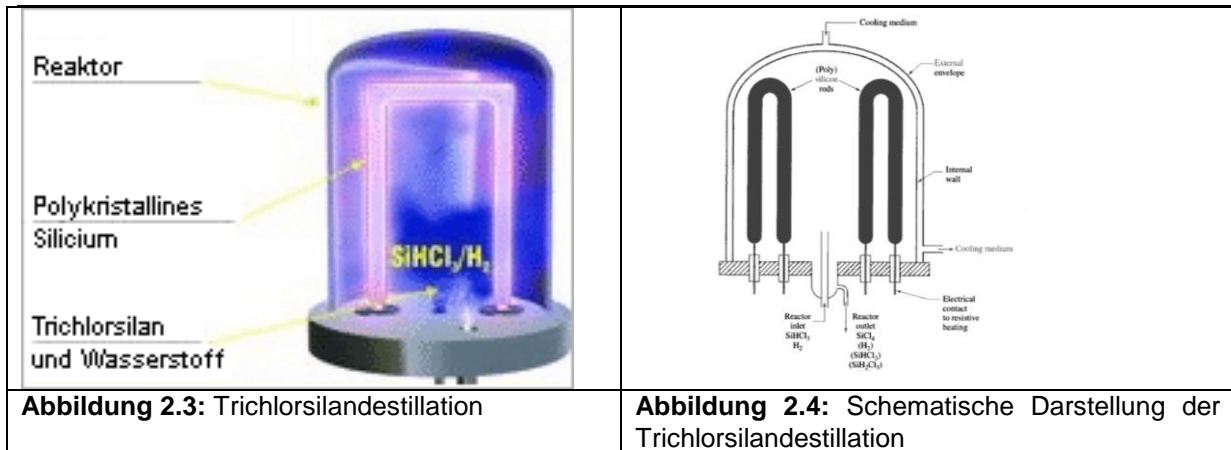
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Trichlorsilanerzeugung

In aufwendigen Destillationsschritten wird das Trichlorsilan in Anwesenheit von Wasserstoff in einer Umkehrung der obigen Reaktion an beheizten Reinstsiliziumstäben bei 1000–1200 °C wieder thermisch zersetzt. Das elementare Silizium wächst dabei auf die Stäbe auf. Der dabei freiwerdende Chlorwasserstoff wird in den Kreislauf zurückgeführt. Als Nebenprodukt fällt Siliziumtetrachlorid an, das entweder zu Trichlorsilan umgesetzt und in den Prozess zurückgeführt oder in der Sauerstoffflamme zu pyrogener Kieselsäure verbrannt wird.

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**



Das Siemens-Verfahren ist aufgrund der mehrfachen Destillation der energieintensivste Schritt bei der Herstellung von Solarmodulen.

Die Siliziumseelen werden dem Siemensreaktor chargenweise entnommen, stückig gebrochen und in induktiv beheizten Spezialtiegeln geschmolzen. Zur Herstellung von polykristallinem Silizium wird die Schmelze gerichtet erstarrt, für monokristallines Silizium im Czochralski-Verfahren als Einkristall aus der Schmelze gezogen (hochwertiges Float Zone Material wird nur in geringem Maße und für spezielle Anwendungen eingesetzt). Die Kristallisationsverfahren dienen zum einen der Schaffung gezielt ausgerichteter, möglichst großer Kornstrukturen, aber auch einer weiteren Reinigung durch Segregation.

Beim Siemens-Prozess können Salzsäure und Wasserstoff nur teilweise im Kreislauf geführt werden, pro kg produziertes EG-Silizium fallen ca. 2 kg dieser Stoffe zur Entsorgung an. Zusätzlich werden bei der Produktion von 1 kg EG-Silizium als dominierendes Nebenprodukt 22 kg Silantetrachlorid produziert, die im Siemens-Prozess nicht genutzt werden können. Daher muss das Silantetrachlorid zur weiteren Produktion von Sekundärstoffen wie Kieselsäure oder Tetraäthylsilikat verwendet werden.

Dem Vorteil einer extrem hohen Reinheit stehen signifikante ökonomische und umweltrelevante Nachteile dieses Prozesses gegenüber:

- vielstufiger Prozess mit hohem apparativem Aufwand
- sehr hoher Primärenergieaufwand
- hoher Gesamtinvestitionsaufwand
- hoher sicherheitstechnischer Aufwand aufgrund explosionsrelevanter Konzentrationen von Chlorgas und Wasserstoff
- hohe Betriebskosten und Ersatzinvestitionen durch aggressive Chlorgase
- diskontinuierlicher Chargenprozess
- Vielstufigkeit und dadurch hoher Kreislaufanteil von Hilfs- und Betriebsstoffen

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

- Einsatz problematischer Hilfsstoffe im Hinblick auf Umwelt- und Arbeitssicherheit
- nur im Verbund weiterer Produktionslinien der Chlorchemie zu betreiben
- geringe Ausbeute, da lediglich 20% Zielprodukt gewonnen werden (aus 5 kg MG-Si + 20 kg HCl entsteht 1 kg EG - Silizium)

Die Summe dieser Verfahrensnachteile führt zu einem beträchtlichen Beitrag der Stückkosten pro Wafer. Da dem modularen Siemens-Reaktor technische Grenzen gesetzt sind, ist eine spezifische Kostenreduktion durch Upscaling oder Ausbau der Gesamtkapazitäten nicht gegeben. Im Gegensatz zu beachtlichen Fortschritten in der Rationalisierung und Kostenreduktion aller folgenden Prozessschritte, behindert dieser Rohstoffkostenanteil das Ziel einer subventionsfreien Wettbewerbsfähigkeit der Energiegewinnung durch Solarmodule erheblich.

Um einen Überblick zu erhalten, wie sich das Plasmaverfahren vor diesem Hintergrund im Vergleich zu dem konventionellen Verfahren für die Si-Herstellung verhält, werden die beiden Verfahren in der folgenden Energiebilanz gegenübergestellt. Betrachtet wird nur die Herstellung von polykristallinem Silizium, da die Erzeugung von mono-kristallinem Silizium mehr Energie verbraucht. Der Energieverbrauch der Verfahrensschritte des konventionellen Verfahrens [2]:

1. Erzeugung metallurgisches Silizium,
2. Siliziumreinigung Siemens-Prozess,
3. Kristallisation #1,
4. Kristallisation #2 und
5. Wafer-Sägen

wird dem Hochleistungsplasmaverfahren gegenübergestellt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich die Energieangaben auf ein Kilogramm produziertes Silizium beziehen. Die hier zitierte Literatur geht von einem Einsatz von 2.0-2.4 kgSi/m² Modulfläche aus. Im Gegensatz dazu wird das Plasmaverfahren voraussichtlich mit einer deutlich geringeren Masse an Silizium pro m² Modulfläche auskommen. Die Dicke der erzeugten Siliziumschicht kann an die Anforderungen der nachfolgenden Prozessschritte angepasst werden. Damit wird das mit Hilfe des Plasmaverfahrens hergestellte Silizium in der folgenden Betrachtung aber zu schlecht dargestellt.

Zunächst wird das konventionelle Siliziumherstellungsverfahren betrachtet.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Tabelle 2.3: Primär-Energieverbrauch für Si-Produktion nach dem gebräuchlichsten konventionellen Herstellungsverfahren Quelle: [2, verwendet werden jeweils die in der Literaturstelle aufgelisteten Verfahrensvarianten mit geringstem Energieverbrauch]

Konventionelle Si-Herstellung			
	Energieaufwand in [MJ/m ²]	Energieaufwand in [MJ/kg]	Energieaufwand in [kWh/kg]
metallurgisches Silizium	450.00	187.50	52.08
Siliziumreinigung	1800.00	750.00	208.33
Kristallisation #1	5350.00	2229.17	619.21
Kristallisation #2	750.00	312.50	86.81
Sägen	250.00	104.17	28.94
Gesamt-Energie	8600.00	3583.33	995.37

Legt man zu Grunde, dass nach [2] ca. 0.250 kg CO₂/kWh Primärenergie anfallen, so muss bei der Produktion von einem Kilogramm hochreinem Silizium die Freisetzung von fast 250 kg CO₂ in Kauf genommen werden.

In Tabelle 2.3 ist zusätzlich ein sehr energieaufwändiger Verfahrensschritt aufgelistet, der eigentlich nur für die Produktion von Electronicgrade Silizium in vollem Umfang von Nöten ist. Aus diesem Grund wird in einer ergänzenden Betrachtung der Schritt Kristallisation #1 nicht mitbetrachtet. Für Vergleichszwecke wird davon ausgegangen, dass der weniger energieaufwändige Verfahrensschritt für die Herstellung von Solargrade-Silizium ausreicht.

Tabelle 2.4: Primär-Energieverbrauch für Si-Produktion nach dem gebräuchlichsten konventionellen Herstellungsverfahren. Quelle: [2, verwendet werden jeweils die in der Literaturstelle aufgelisteten Verfahrensvarianten mit geringstem Energieverbrauch]

Konventionelle Si-Herstellung			
	Energieaufwand in [MJ/m ²]	Energieaufwand in [MJ/kg]	Energieaufwand in [kWh/kg]
metallurgisches Silizium	450,00	187,50	52,08
Siliziumreinigung	1800,00	750,00	208,33
Kristallisation #1	0,00	0,00	0,00
Kristallisation #2	750,00	312,50	86,81
Sägen	250,00	104,17	28,94
Gesamtenergie	3250,00	1354,17	376,16

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Legt man zu Grunde, dass nach [2] ca. 0.250 kg CO₂/kWh Primärenergie anfallen, so muss bei der Produktion von einem Kilogramm hochreinem Silizium nach der vereinfachten Verfahrensvariante die Freisetzung von fast 95 kg CO₂ in Kauf genommen werden.

Tabelle 2.5: Primär-Energieverbrauch für Si-Produktion mit dem Hochleistungs-plasmaverfahren, wie es im Rahmen von Vorversuchen vor der Antragstellung eingesetzt wurde. Mit dieser Konfiguration konnte bei der direkten Silizium-Herstellung aus Sand eine Silizium-Reinheit von 80% erreicht werden

Silizium-Herstellung mit Plasmaverfahren			
	Energieaufwand in [MJ/m ²]	Energieaufwand in [MJ/kg]	Energieaufwand in [kWh/kg]
Plasmabrenner 1. Stufe el.			95,24
Plasmabrenner 2. Stufe el.			0,00
Vakuumerzeugung			79,37
H ₂ -Erzeugung			57,14
Kristallisation #2 ~ Nachreinigung	0,00	0,00	0,00
Gesamtenergie			231,75

Legt man wiederum zu Grunde, dass nach [2] ca. 0.250 kg CO₂/kWh Primärenergie anfallen, so verringert sich bei der Produktion von einem Kilogramm Silizium mit dem Plasmaverfahren die Freisetzung von 95 kg CO₂/kgSi auf unter 60 CO₂/kgSi.

Dabei muss beachtet werden, dass die erzeugte Silizium-Schicht als Fremdstoff/Verunreinigung fast ausschließlich Sauerstoff enthält. Für die Funktion von Solarzellen kritische Stoffe wie Kohlenstoffe, Bor, Phosphor konnten nicht nachgewiesen werden.

Die im ersten Schritt erreichte Reinheit ist natürlich für die Herstellung von Solarzellen noch nicht ausreichend. Aus diesem Grund müssen in die energetische Betrachtung noch zwei weitere Verfahrensschritte aufgenommen werden. Dies ist zum einen eine weitere Plasmastufe, die das in der ersten Stufe erzeugte Silizium/SiO_x weiter reduziert. Außerdem wird hier davon ausgegangen, dass das erzeugte Silizium nachgereinigt werden muss. Für diese Nachreinigung wird angenommen, dass dieser Prozess energetisch dem Kristallisationsprozess gleichkommt.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Tabelle 2.6: Primär-Energieverbrauch für „solar-grade Si“- Produktion mit dem Hochleistungsplasmaverfahren, wie es im Rahmen des DBU-Projekts entwickelt werden soll.

	Energieaufwand in[MJ/m ²]	Energieaufwand in[MJ/kg]	Energieaufwand in[kWh/kg]
Plasmabrenner 1. Stufe el.			95,24
Plasmabrenner 2. Stufe el.			39,68
Vakuumerzeugung			79,37
H ₂ -Erzeugung			57,14
Kristallisation #2 Nachreinigung	750,00	312,50	86,81
Gesamtenergie			358,23

Dabei verursacht der Verbrauch an Primärenergie eine CO₂-Emission von ca. 90 kgCO₂/kgSi.

Damit verbraucht die plasmagestützte Siliziumproduktion weniger Primärenergie als die hier aufgeführte, günstigste Variante der konventionellen Silizium-Produktion. Die 2 Plasmastufen in Kombination mit einer Nachbehandlung, die eventuell verbliebene Oxidreste beseitigt, sollte in der Lage sein, Silizium mit einer für die Verwendung in der Solarindustrie ausreichenden Reinheit bereit zu stellen.

Neben dem Energieeinsatz und den Eigenschaften des erzeugten Siliziums, sprechen auch die Abfallstoffe, die während der Produktion anfallen, für den Einsatz eines Plasmaverfahrens zur Erzeugung von Silizium.

In Tabelle 2.7 sind exemplarisch die wichtigsten Stoffe und deren Aufkommen in Kilogramm des jeweiligen Stoffes pro Kilogramm erzeugtem Silizium dargestellt.

Tabelle 2.7: Stoffe, die bei der Siliziumproduktion freigesetzt werden.

Stoff	Konventionelles Verfahren	Plasmaverfahren	Bemerkung
CO ₂ [kg/kgSi]	95	90	Aus Primärenergie 0.25 kg CO ₂ /kWh (inkl. H ₂ -Erzeugung)
CO ₂ [kg/kgSi]	1.57	0	Si-Reduktion
H ₂ O [kg/kgSi]	0	1.5	Aus SiO ₂ -Reduktion
O ₂ [kg/kgSi]	0	0,5-1	Aus H ₂ -Erzeugung

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

HCl [kg/kgSi]	2	0	Nicht in Kreislauf rückführbar: Siemens-Prozess
SiCl ₄ [kg/kgSi]	22	0	Siemens-Prozess
H ₂ [kg/kgSi]	2	0,05	Plasmagas, nicht rückführbarer Abfallstoff beim Siemensprozess
Metall [kg/kgSi]	4	Einige Gramm	Sand-Qualität Abfallstoff beim Siemensprozess

Aus den Tabellen 2.3-2.7 kann folgendes geschlossen werden:

1. Das Hochleistungsplasmaverfahren liegt trotz pessimistischer Annahmen energetisch günstiger als die konventionelle Silizium-Produktion, die nur in ihrer energetisch günstigsten Variante [2] zum Vergleich herangezogen wurde.
2. Aufgrund der Tatsache, dass die Reduktion unter extrem hohen Temperaturen in einer Wasserstoffplasma-Atmosphäre abläuft, besteht die große Chance, wie im Antrag beschrieben, den Anteil an schädlichen Fremdstoffen wie zum Beispiel Kohlenstoff, Bor, Phosphor u.a. bereits im „Plasma“ zu beseitigen. Diese Stoffe stellen bei der Herstellung von Solarzellen große Probleme dar, beeinflussen die Qualität der Solarzellen massiv und sind mit konventionellen Verfahren nur schwer zu entfernen.
3. Damit besteht, nach näherer Untersuchung auch das Potential, das Verfahren in die konventionelle Herstellungsrouten zu integrieren, um dort für die Beseitigung der kritischen Reststoffe zu sorgen.
4. Das Verfahren produziert, abgesehen von dem der benötigten Primärenergie zugeordneten CO₂- Äquivalent (0.250 kg CO₂/kWh), keine Schadstoffe.
5. Das Verfahren kann problemlos in eine Prozesskette, zum Beispiel in eine Produktionslinie für die Herstellung von Solarzellen, integriert werden und Silizium in der für den Prozess benötigten Menge produzieren. Dabei wäre, wie erwähnt, die Verwendung von Stoffen, die für die Umwelt problematisch sind, gänzlich ausgeschlossen.
6. Die im Vorfeld gewonnenen Daten versprechen, dass das Verfahren das Potential hat, Solargrade-Silizium im Vergleich zum heutigen Stand der Technik günstiger zu produzieren und auch bereits kleine Mengen in der Größenordnung von einigen zehn Kilogramm pro Tag wirtschaftlich zu Kosten herzustellen, die deutlich unter den derzeitigen Produktionskosten liegen.

[2] Alsema E.A.; Energy Requirements and CO₂ Mitigation Potential of PV Systems; Dept. of Science, Technology and Society, Utrecht University, The Netherlands; Presented at the BNL/NREL Workshop “PV and the Environment 1998”, Keystone, CO. USA, 23-24 July 1998

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

3. Technischer Ansatz und Anlagentechnik

Das Projekt „Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium“ beschäftigt sich mit der Aufgabe, aus Sand solarfähiges Silizium herzustellen. Dabei soll besonderes Augenmerk auf die Tatsache gelegt werden, dass im Rahmen des Herstellungsverfahrens

1. möglichst keine umweltschädlichen Stoffe zum Einsatz kommen.
2. eine Einlagerung von kritischen Rest-Stoffen wie zum Beispiel Kohlenstoff, Bor, Phosphor, aber auch Eisen, Aluminium oder anderen Metallen vermieden wird.

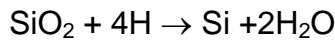
Der Ansatz, der hier zur Herstellung von solarfähigem Silizium verfolgt werden soll, ist die direkte Reduktion des Oxids mit Wasserstoff ($\text{Metalloxid} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Metall} + \text{H}_2\text{O}$), da hierbei als „Abfallprodukt“ nur Wasser entsteht. Die Bindungsenergie des H_2 -Moleküls ist jedoch relativ hoch, sodass das Aufbrechen der H-H Bindung in der Regel recht hohe Temperaturen erfordert. Eine Möglichkeit, diese hohen Temperaturen zu erzeugen und das Siliziumdioxid mit Wasserstoff zu reduzieren, besteht in der Verwendung eines Plasmaverfahrens. Um diesen Ansatz jedoch verfolgen zu können, muss ein plasmagestütztes Verfahren vorhanden sein, welches nicht nur in der Lage ist, eine Plasmaströmung mit ausreichend großem Energieinhalt bzw. auf entsprechend hohem Temperaturniveau zu erzeugen, sondern auch wirtschaftlich interessante Mengen des zu verarbeitenden Materials, in diesem Fall SiO_2 , umzusetzen. Das Verfahren sollte neben der Erzeugung von heißem Wasserstoff in der Lage sein, Siliziumdioxid in seine Bestandteile zu spalten, sodass ein Plasmagemisch aus Silizium-Sauerstoff-Wasserstoff vorliegt, aus dem Silizium abgeschieden werden kann.

Bereits im Vorfeld wurden erste Rechnungen zum Ablauf der verschiedenen Reduktionsreaktionen von SiO_2 , ZrO_2 und Fe_2O_3 mit Wasserstoff sowie von SiO_2 mit Kohlenstoff durchgeführt, um eine Vorstellung der thermodynamischen Zusammenhänge zu bekommen. Diese Rechnungen betreffen die Lage des chemischen Gleichgewichts der verschiedenen Reaktionen als Funktion der Temperatur. Der hierbei ermittelte Verlauf der Gleichgewichtskonstanten K_p gibt an, welche Temperatur mindestens erforderlich ist, damit eine Reaktion im thermodynamischen Sinne ablaufen kann, d. h. dass eine signifikante Menge an Reaktionsprodukten entsteht. Dies ist gleichbedeutend mit einer Gleichgewichtskonstanten $K_p = 1$, bzw. $\log K_p = 0$ (aus darstellungstechnischen Gründen wird häufig der Wert $\log K_p$ verwendet). In Abbildung 3.1 sind die Ergebnisse dieser Gleichgewichtsbetrachtungen zusammengefasst. Man erkennt, dass z.B. eine Reduktion von Eisenoxid mit molekularem Wasserstoff sehr leicht möglich ist, da $\log K_p$ bereits bei einer Temperatur von weniger als 1000 K einen

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

positiven Wert annimmt. Die Reduktion von Siliziumdioxid mit Kohlenstoff, das bislang übliche Verfahren zur Gewinnung von Silizium, benötigt dagegen Temperaturen von rund 2000 K. Die Reduktion von Siliziumdioxid oder Zirkoniumdioxid mit molekularem Wasserstoff ist, wie das Diagramm zeigt, nicht möglich, da selbst bei Temperaturen von 3000 K der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktionen kleiner als Null bleibt.

Wie bereits erwähnt wird jedoch in einem Plasmagenerator der Wasserstoff beim Durchgang durch den Lichtbogen so stark aufgeheizt, dass er in seine Atome zerfällt. Für die Betrachtung dieser Reaktion ist daher von der Gleichung



auszugehen. Auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung wurde das Reaktionsprodukt Wasser (H₂O) verwendet, wenngleich davon auszugehen ist, dass das Wassermolekül oberhalb von 2000 K ebenfalls in dissoziierter Form, d.h. als Wasserstoff und Sauerstoff, vorliegt. Dies erscheint jedoch gerechtfertigt, da das SiO₂-Pulver „kalt“ in den Plasmastrahl eingebracht wird und sich im Verlauf der Reaktion eine Mischungstemperatur einstellen wird, die deutlich unter der Temperatur des Wasserstoffplasmas liegen dürfte. Wie die Gleichgewichtsrechnung für die obige Reduktionsreaktion zeigt, die ebenfalls in Abbildung 3.1 eingetragen ist, läuft die Reaktion bereits bei sehr niedrigen Temperaturen nahezu vollständig in der gewünschten Weise ab.

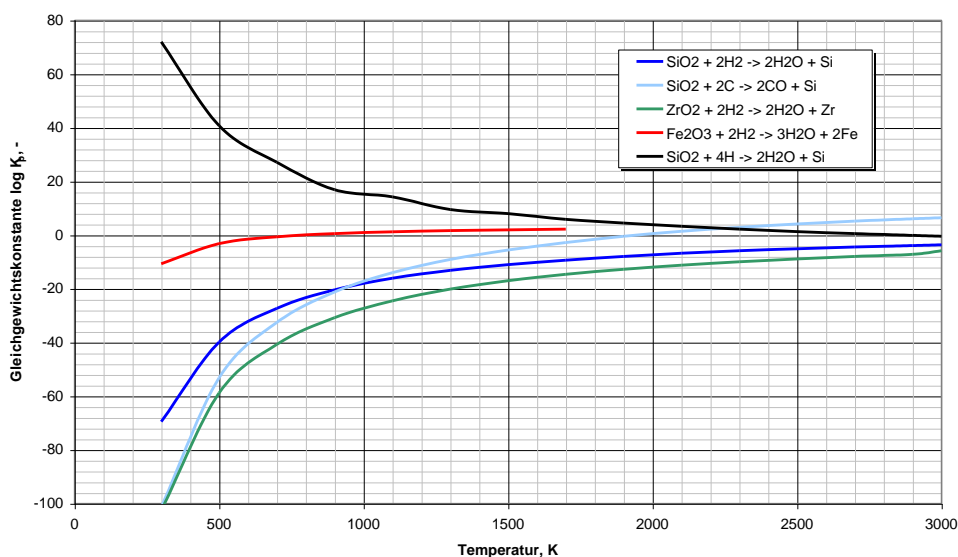


Abbildung 3.1: Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Es ist vielmehr so, dass mit zunehmender Temperatur die unerwünschte Rückreaktion von Si mit Wasser zu SiO₂ und H an Bedeutung gewinnt. Sollte die

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Mischungstemperatur oberhalb der Dissoziationstemperatur des Wasser liegen ist allerdings davon auszugehen, dass die Rückreaktion weniger stark zum Tragen kommt. Für die Bildung von SiO_2 müssten dann drei Atome miteinander reagieren. Dies ist sehr unwahrscheinlich wenn es gelingt, die Reaktionszone entsprechend zu gestalten.

Vor diesem Hintergrund wurden die ersten Proben beschichtet und zunächst mit dem XPS-System der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH untersucht. Die Ergebnisse dieser Voruntersuchungen waren Grundlage für die Genehmigung des Projekts. Sie sind zu Beginn von Kapitel 5 dargestellt.

Die Anlagentechnik, die für die Umsetzung des oben beschriebenen Sachverhalts benutzt und weiter entwickelt wurde, besteht aus Plasmageneratoren unterschiedlicher Bauart. Sie wurden ursprünglich zur Plasmabeschichtung von Bauteilen oder zur Plasmabehandlung von Oberflächen entwickelt. Im Rahmen von unterschiedlichsten Anwendungen wurden dabei u.a. auch hochschmelzende metallische Werkstoffe und Keramikpulver verarbeitet und sehr gute Ergebnisse erzielt.

Wesentliches Merkmal des Laure-Verfahrens ist die Flexibilität hinsichtlich des Leistungsbereich der Generatoren, der beherrschbaren Massenströme sowie der zulässigen Gase und Druckniveaus:

1. Die im Plasma enthaltene Energie, d.h. der Leistungsbereich der Plasmageneratoren, erstreckt sich von 10 kW bis ca. 0,3 MW.
2. Der Massenstrom kann zwischen 0,1 g/s und 20 g/s gewählt werden.
3. Es können sämtliche Gase in den Plasmaprozess integriert werden.
4. Der Druck in der Brennkammer des Plasmagenerators kann zwischen 1 Pa und 200 kPa eingestellt werden. In der Vakuumkammer, in der das Plasma expandiert, kann der Druck zwischen 50 Pa und 100 kPa frei gewählt werden.
5. Es können beliebige Stoffe in den Plasmastrahl eingemischt werden.

Die Variabilität des Verfahrens wird anhand der Grafik in Abbildung 4 beschrieben. Es ist verwandt mit bekannten Beschichtungsverfahren wie den PVD-Verfahren, den CVD-Verfahren oder dem Plasmaspritzen. Je nach Wahl der Prozessparameter nähert sich das Laure-Verfahren den obigen Verfahren an:

1. Wird die Energie pro Masseneinheit im Plasma bei kleinen Drücken sehr hoch gehalten, so nähert man sich den PVD-Verfahren an. Als Beispiel sei hier die Beschichtung von Vakuumkollektoren angeführt. Die Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH entwickelt in Zusammenarbeit mit der Firma Paradigma Energie- und Umwelttechnik GmbH Absorber- und Anti-Reflexschichten für Vakuumkollektoren. Im Rahmen dieses Projekts konnte nachgewiesen werden, dass die hierzu entwickelten Prozesse exzellente Oberflächen erzeugen und dabei wirtschaftlich arbeiten. Gleichzeitig konnte

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

gezeigt werden, dass das Verfahren in der Lage ist, Schichtdicken von einigen Nanometern ebenso reproduzierbar zu erzeugen, wie Schichten mit Dicken von mehreren hundert Mikrometern.

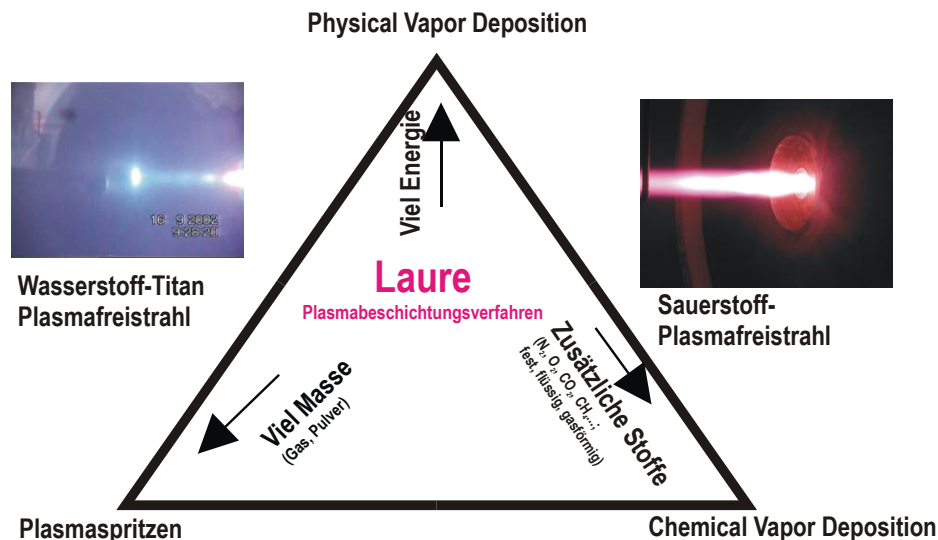


Abbildung 3.2: Das Plasmaverfahren der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH

2. Wird die durchgesetzte Masse bei konstant gehaltener Energie erhöht, so wird das Verfahren dem Plasmaspritzen ähnlicher. Charakteristisch hierfür sind Anwendungen mit großen Massenumsätzen. Hier konnte bereits gezeigt werden, dass es möglich ist, qualitativ hochwertige Schichten, wie sie üblicherweise mit PVD-Verfahren erzeugt werden, mit Beschichtungsgeschwindigkeiten abzuschneiden, die sonst nur mit Plasmaspritzverfahren erreicht werden.
3. Durch die gezielte Zumischung von zusätzlichen Stoffen kann der Beschichtungswerkstoff im Plasmabrenner oder auf seinem Weg vom Plasmabrenner zum Werkstück durch chemische Reaktionen umgewandelt werden. Die Zumischung kann in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand erfolgen. Diese Fähigkeit kann einerseits zur Erzeugung von Oxid- oder Karbidschichten genutzt werden, wobei hier der Zusatzstoff mit dem im Generator erzeugten Metaldampf reagiert. Genauso kann aber eine Reduktion von Oxidwerkstoffen erfolgen. Im diesem Fall wird der Plasmagenerator mit Wasserstoff als Arbeitgas betrieben. Die im Plasma verdampften Metalloxide treten dann mit dem heißen Wasserstoff in Wechselwirkung, der den Sauerstoff aufgrund seiner Reaktionsfreudigkeit an sich bindet.

Abbildung 3.3 zeigt eine Schnittdarstellung des von der Dr. Laure Plasmatechnologie entwickelten Lichtbogen-Plasmagenerators. Er besteht aus einer wassergekühlten Anode in Form eines Hohlzylinders, in die die stabförmige Kathode ragt. Zwischen

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

Anode und Kathode wird ein Lichtbogen gezündet, der das im Ringspalt zwischen Kathode und Anode strömende Gas aufheizt.

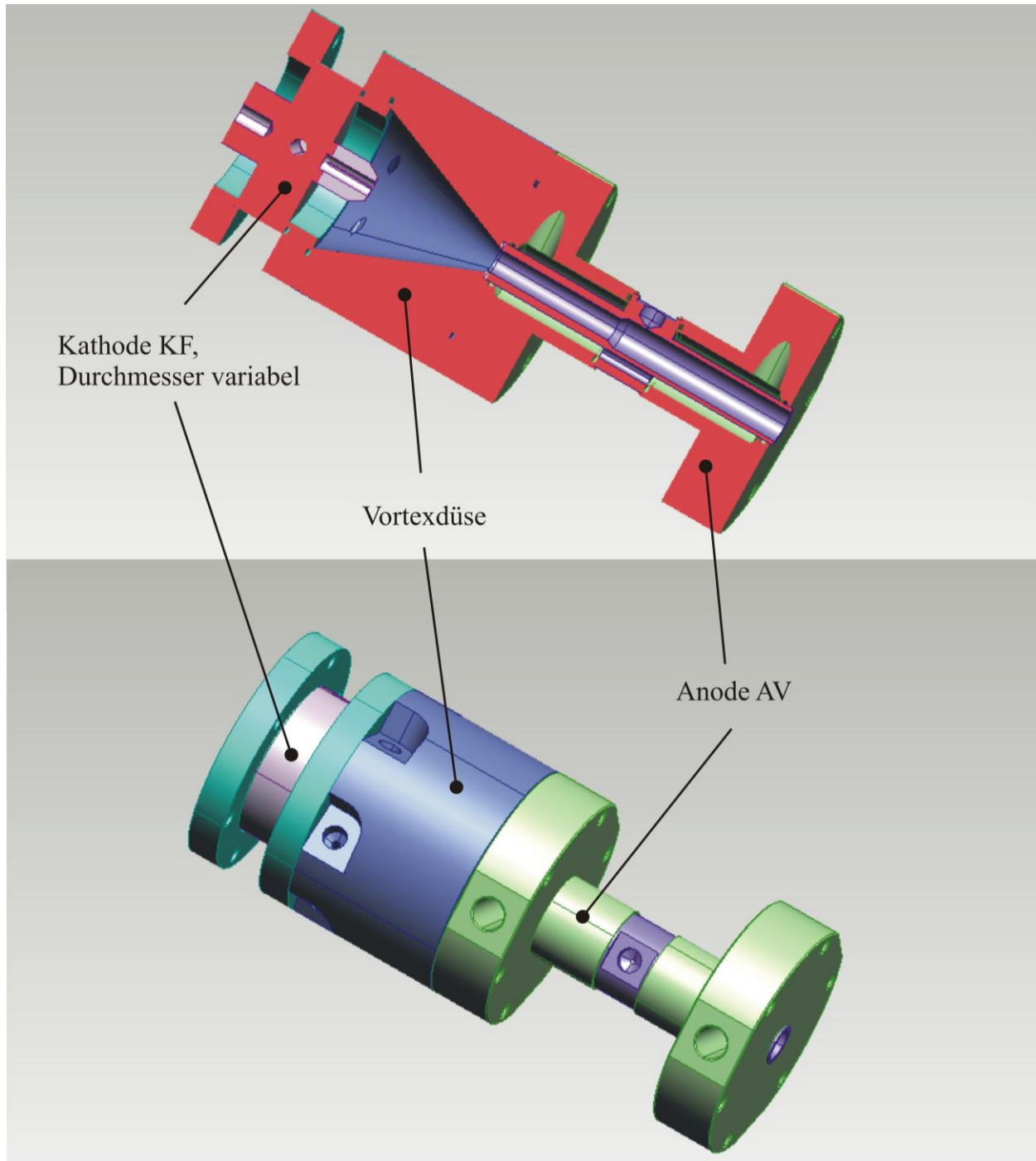


Abbildung 3.3: Plasmagenerator der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Im Bereich der Kathodenspitze kann das zu verarbeitende Pulver zugeführt werden. Eine spezielle Strömungsführung im Generator sorgt dafür, dass das Metallpulver oder jedes beliebige andere Material direkt in den heißen Kernstrahl der Bogenentladung eingeblasen werden kann, ohne mit der Kathode in Wechselwirkung zu treten. Im Kernstrahl des Lichtbogens herrschen Temperaturen, die im Extremfall 15000 K und mehr erreichen. Unter diesen Bedingungen wird jedes bekannte Material über seinen Siedepunkt hinaus erhitzt und gasförmig als Bestandteil des Plasmas mit der Strömung zum Werkstück transportiert. Aufgrund der, relativ zum Plasma, geringen Werkstücktemperatur kühlt sich der Beschichtungswerkstoff ab und lagert sich auf dem Werkstück als Schicht ab. Da bei der vorliegenden Aufgabe eine möglichst lange Verweilzeit der zu verarbeitenden Stoffe im heißen Kernstrahlbereich, angestrebt wird, wird der Strömung ein Wirbelaufgeprägt.

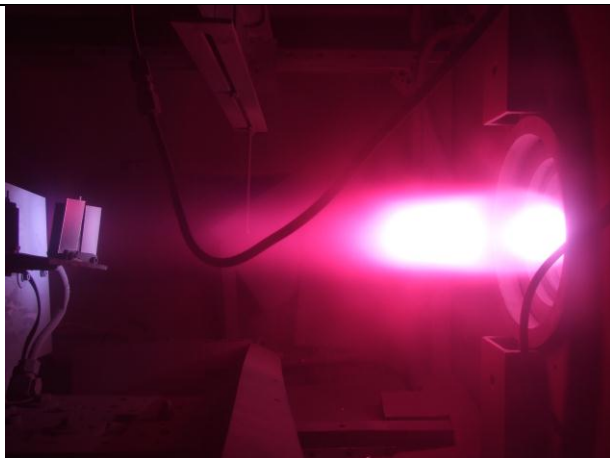


Abb. 3.4: Wasserstoff-Plasmafreistrah

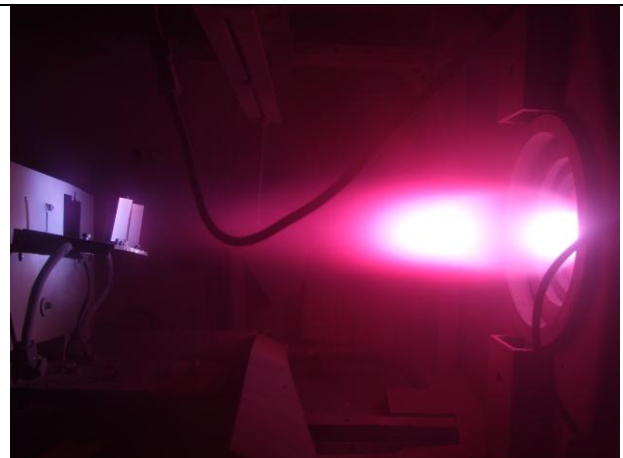


Abb. 3.5: Wasserstoff-Silizium-Plasmafreistrah

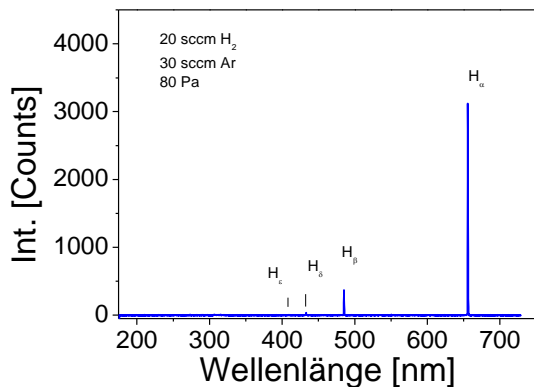


Abb. 3.6: Übersichtsspektrum Wasserstoff-Plasma

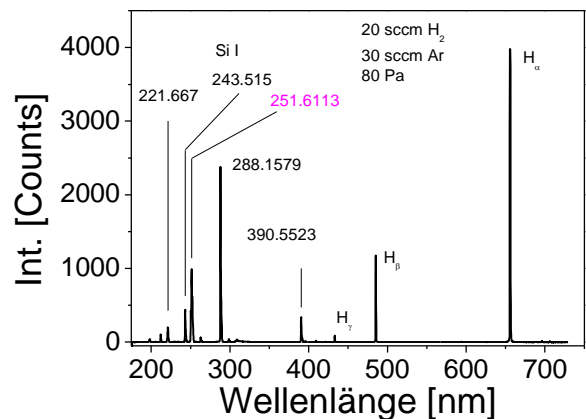


Abb. 3.7: Wasserstoff-Silizium-Plasma

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

Gemäß dem Projektplan bestand die Hauptaufgabe im ersten Jahr des Projekts darin, zunächst auf Basis der bei der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH vorhandenen Plasmabrennertechnologie die für die Herstellung von solarfähigem Silizium relevanten Mechanismen zu identifizieren und genauer zu untersuchen. Hierzu wurde zunächst ein einstufiger Plasmabrenner konstruiert und gebaut (für den weiteren Projektverlauf ist geplant, den Plasmabrenner auf zweistufige Technologie zu erweitern). In diesem Plasmabrenner sind folgende Funktionen integriert:

1. Erzeugung eines Wasserstoffplasmas mit möglichst großem Energieinhalt und möglichst hoher Temperatur
2. Vorrichtungen zum Einblasen von Pulver und evtl. einem Reaktionspartner in den Kernstrahl der Bogenentladung, wo Temperaturen größer als 15000 K herrschen

Mit der einstufigen Technologie sollen grundlegende Verfahrensparameter hinsichtlich der Eigenschaften des Plasmabrenners untersucht, Diagnostikmethoden entwickelt und vor allem ein erster experimenteller Schritt in Richtung gezielter Steuerung der chemischen Vorgänge im Plasmastrahl (unter spezieller Berücksichtigung der Reduktion von Sand) unternommen werden.

Mit diesen Werkzeugen sollte dann im zweiten Jahr vor allem die zweistufige Brennertechnologie in Richtung Siliziumproduktion optimiert werden,

Ein Instrument, welches bei der Entwicklung des Verfahrens eine große Rolle spielen wird, ist die optische Emissionsspektroskopie. Wie die Abbildungen oben zeigen, wurde diese Methode im Berichtszeitraum aufgebaut und getestet. Sie steht im weiteren Verlauf des Projekts als Entwicklungswerkzeug zur Verfügung.

Die optische Emissionsspektroskopie nützt die Tatsache, dass Plasmen je nach Zusammensetzung, Temperatur und Teildichte der im Plasma vorhandenen Spezies, Licht unterschiedlicher Wellenlänge und Intensität abstrahlen. Die Abbildungen 3.4 und 3.6 zeigen einen Wasserstoff-Plasmafreistrahl und das zugehörige Übersichtsspektrum des Wasserstoff-Plasmas. Die Abbildungen 3.5 und 3.7 zeigen einen Wasserstoff-Silizium-Plasmafreistrahl und das Übersichtsspektrum des Wasserstoff-Silizium-Plasmas. Die Unterschiede zwischen den beiden Plasmen sind offensichtlich. Im Rahmen der Entwicklung des Hochleistungsplasmaverfahrens soll parallel untersucht werden, ob sich diese Messmethode als Online-Prozesskontrolle für das Siliziumproduktionsverfahren einsetzen lässt.

Ganz besonders wichtig in diesem Zusammenhang wäre die Klärung der Frage, ob aus den Emissionsspektren bereits ein Rückschluss auf die Qualität des produzierten Siliziums getroffen werden kann. Hierfür musste zunächst nachgewiesen werden, dass das im Plasma umgesetzte Silizium, Strahlung emittiert. Das wichtigste

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Ergebnis in diesem Zusammenhang, ist die aber Tatsache, dass Silizium nachweislich als Dampf im Plasma vorliegt.

Die Abbildungen 3.8 und 3.9 zeigen den Vakuumtank, der bei der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH zunächst für dieses Projekt eingesetzt wurde. Um in der Entwicklung des Plasmaverfahrens möglichst schnell voranschreiten zu können, wurde der Tank mit zwei Anschlussmöglichkeiten für Plasmageneratoren ausgestattet. Einer der Plasmageneratoren kann in der Strahlachse montiert werden, sodass der Plasmafreistrahler waagrecht brennt (Abb. 3.4 und Abb. 3.6). Der Andere wurde senkrecht zur Tankachse angeordnet und brennt nach unten. Beide Plasmageneratoren sind separat mit einem Pulverförderer ausgestattet. Für den Brennerwechsel müssen nur Strom-, Gas- und Kühlwasseranschlüsse getauscht werden.

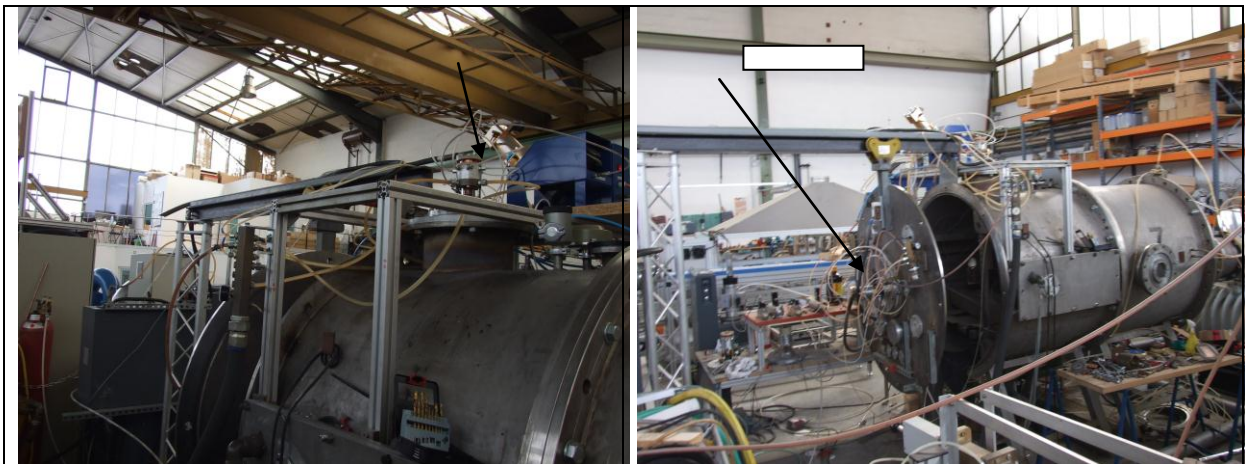


Abb. 3.8: Am Tankmantel eingebauter Plasmagenerator (Strömungsrichtung vertikal)

Abb. 3.9: Im Tankdeckel eingebauter Plasmagenerator (Strömungsrichtung waagrecht)

So ist es möglich, ohne aufwändige Umbauarbeiten in zwei Richtungen zu arbeiten:

1. Der waagrecht in der Tankachse arbeitende Generator wird zur Erzeugung von Schichten eingesetzt. Im Tankinnern ist hierfür ein CNC-Koordinatentisch installiert, der es ermöglicht, Probenhalter mit entsprechenden Substraten im Plasmafreistrahler zu positionieren. In der Tankachse ist auch das oben angesprochene Emissionsspektrometer eingebaut. Aus diesem Grund wird dieser Brennerzugang hauptsächlich zum Test von Weiterentwicklungen der Plasmageneratoren eingesetzt.
2. Der Einbau des Plasmagenerators oben an einem Flansch im Tankmantel sollte es erlauben, das heiße Silizium direkt in ein Gefäß einzuspritzen und

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

größere Siliziumstücke produziert werden. An diesem Einbaupunkt sollen die Brenner dann auch auf Standfestigkeit getestet werden.

Abbildung 3.10 zeigt das Aufnahmegefäß eingebaut im Vakuumtank. Ebenso wie der oben angesprochene Probenhalter kann es über den eingebauten CNC-Tisch im Plasmastrahl positioniert werden.

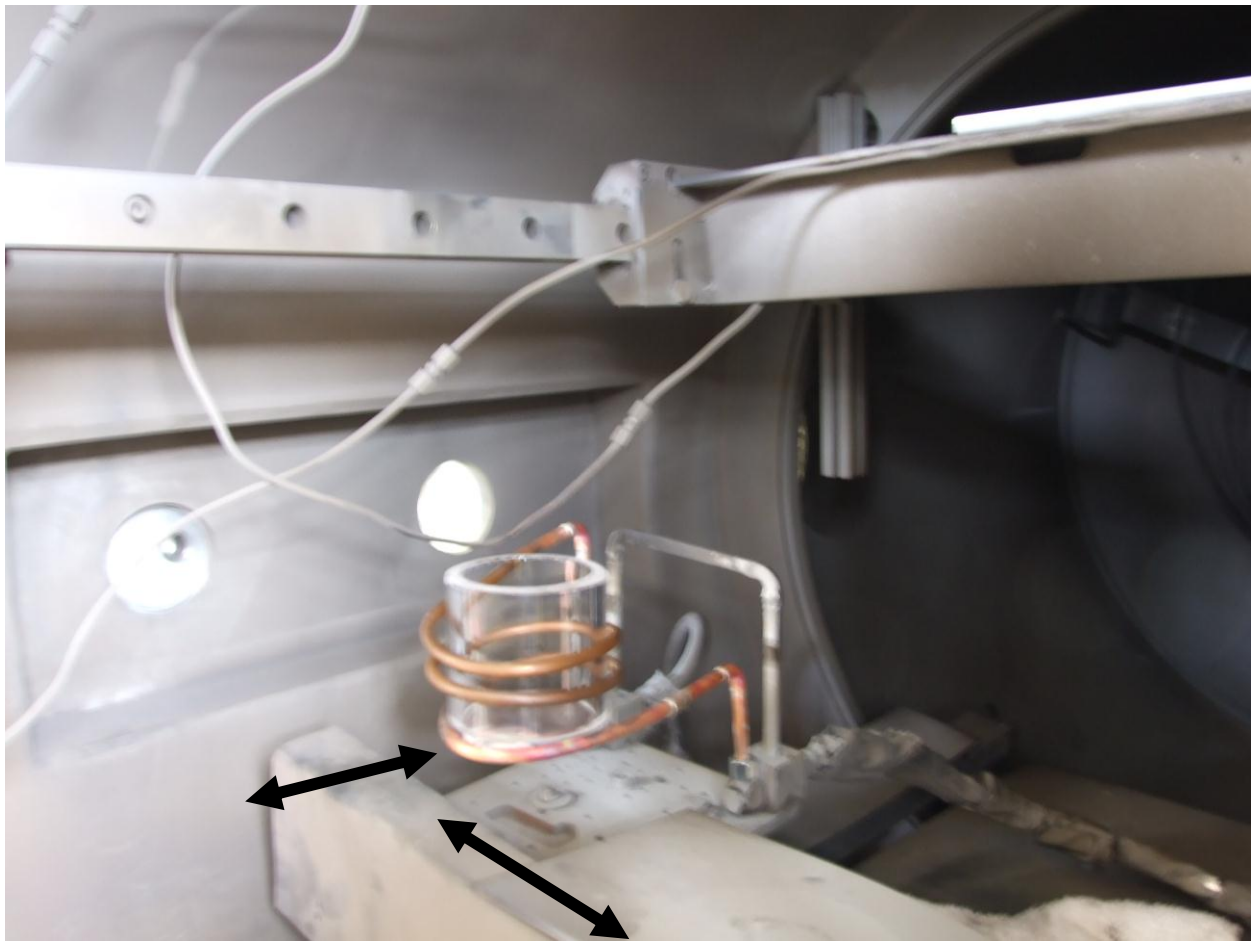


Abbildung 3.10 : Quarzrohr als Aufnahmegefäß für heißes Silizium

Neben dem Aufnahmegefäß wurde im 2. Quartal 2008 ein Probenhalter gebaut, der die Aufnahme von Materialproben zulässt, die im Plasmastrahl beschichtet werden können. Bei der Beschichtung von Proben trat zunächst das Problem auf, dass die Proben aufgrund des enormen Wärmeeintrags aus dem Plasma zerstört und unbrauchbar wurden. Deshalb wurde der Probenhalter wassergekühlt ausgeführt. So wird eine Überhitzung der Proben weitgehend vermieden. Damit ist es möglich, auch Wafer oder Glasplatten im Plasmastrahl zu positionieren und zu beschichten.

Die beschichteten Proben können dann für weitere Untersuchungen herangezogen werden. Die Abbildungen 3.11 und 3.12 zeigen den Probenhalter im Plasmastrahl. Er

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

kann sowohl bei waagerechter als auch bei senkrechter Anströmung eingesetzt werden.

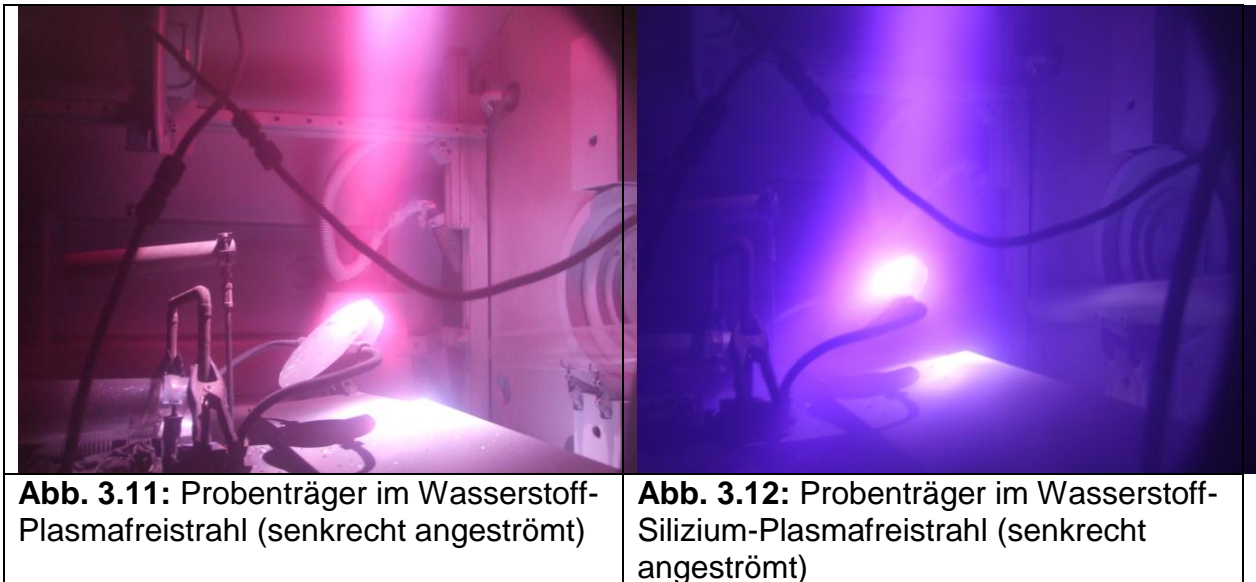


Abb. 3.11: Proben­träger im Wasserstoff-Plasmafreistrahl (senkrecht ange­strömt)

Abb. 3.12: Proben­träger im Wasserstoff-Silizium-Plasmafreistrahl (senkrecht ange­strömt)

Unglücklicherweise stellte sich im Rahmen der anschließenden Versuchsreihe heraus, dass sich das Einspritzen des aufgeschmolzenen Siliziumpulvers sehr schwierig gestaltet. Da die Saugrichtung der Vakuumpumpen senkrecht zur Strömungsrichtung des Plasmagenerators verläuft, werden die Plasmateilchen leicht abgelenkt und es ist sehr schwierig, das Pulverauffanggefäß zu treffen. Trotz intensiver Anstrengungen konnte kein befriedigendes Ergebnis hinsichtlich der Abscheideraten im Pulvergefäß erzielt werden.

Aus diesem Grund wurde der Schwerpunkt auf die folgenden Tätigkeiten

1. Untersuchung des Einflusses der Pulverzufuhr, wobei zunächst die Einblasrichtung der Pulverzufuhr im Vordergrund stand. Es sollte untersucht werden, ob durch eine Variation der Einblasrichtung (senkrecht zum Plasmastrahl oder mit axialer Komponente) günstiger für den Betrieb der Plasmageneratoren sei.
2. Beschichtung von Materialproben, die dann auf ihre Zusammensetzung hin untersucht wurden.
3. Erweiterung der Plasmaanlage hinsichtlich elektrischer Leistung.
4. Vorbereitung des Aufbaus Pilotanlage.

Damit die Produktion von Silizium aus Sand wirtschaftlich funktionieren kann, muss das Plasmaverfahren in der Lage sein, ausreichende Mengen von Sand umzusetzen. Gemäß dem Projektplan wurde zum Ende des ersten Projektjahres die Erweiterung

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

der Hochstromanlage der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH geplant und in Auftrag gegeben.

Mit der Erweiterung werden zwei Ziele verfolgt:

1. Die Erhöhung des Energieinhalts der Plasmaströmung, also eine Erhöhung der Leistung durch Einspeisen von größeren Strömen in den Plasmagenerator.
2. Erhöhung und Verteilung der eingespeisten Leistung mit dem Ziel, ein deutlich größeres nutzbares Plasmavolumen zu erzeugen → Mehrstufige Brennertechnologie

In den Abbildungen 7 und 8 sind die Hochstromanlage I und deren Erweiterung die Hochstromanlage II dargestellt.



Abb. 3.13: Hochstromanlage I Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH
Leistungsdaten $I = 500 \text{ A}$
 $U = 250 \text{ V}$



Abb. 3.14: Hochstromanlage II Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH
Leistungsdaten $I = 500 \text{ A}$ oder $I = 250 \text{ A}$
 $U = 250 \text{ V}$ $U = 500 \text{ V}$

Der Effekt den eine reine Erhöhung der Strömstärke auf die Plasmaströmung hat, wird in den beiden folgenden Abbildungen dargestellt. Abbildung 9 zeigt ein Emissionsspektrum des Plasmabrenners bei einer Strömstärke von 500 A. Unter diesen Bedingungen wurden die in Kapitel 5 untersuchten Materialproben hergestellt. Betrachtet wird ein „reines“ Silizium-Wasserstoff-Plasma.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

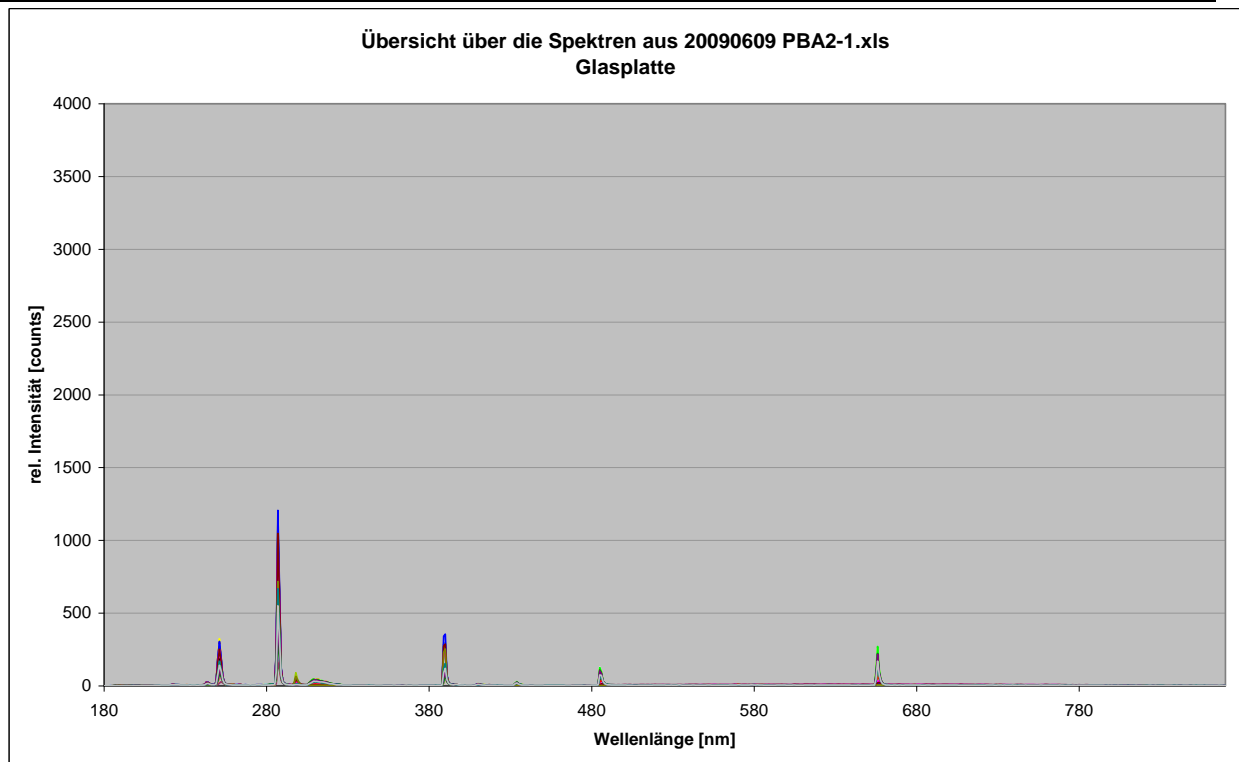


Abbildung. 3.15: Einstufiger Plasmagenerator bei einer Stromstärke von 500 A

Charakteristisch für dieses Plasma ist die Ausbildung der Wasserstoff-Emissionslinien (H_{α} 656 nm, H_{β} 486 nm, H_{γ} 436 nm, H_{δ} 410 nm) und der Silizium-Emissionslinien (Sil bei ca. 221 nm SI bei ca. 251 nm, SI und SII bei ca 288- 290 nm und SI bei 390 nm).

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

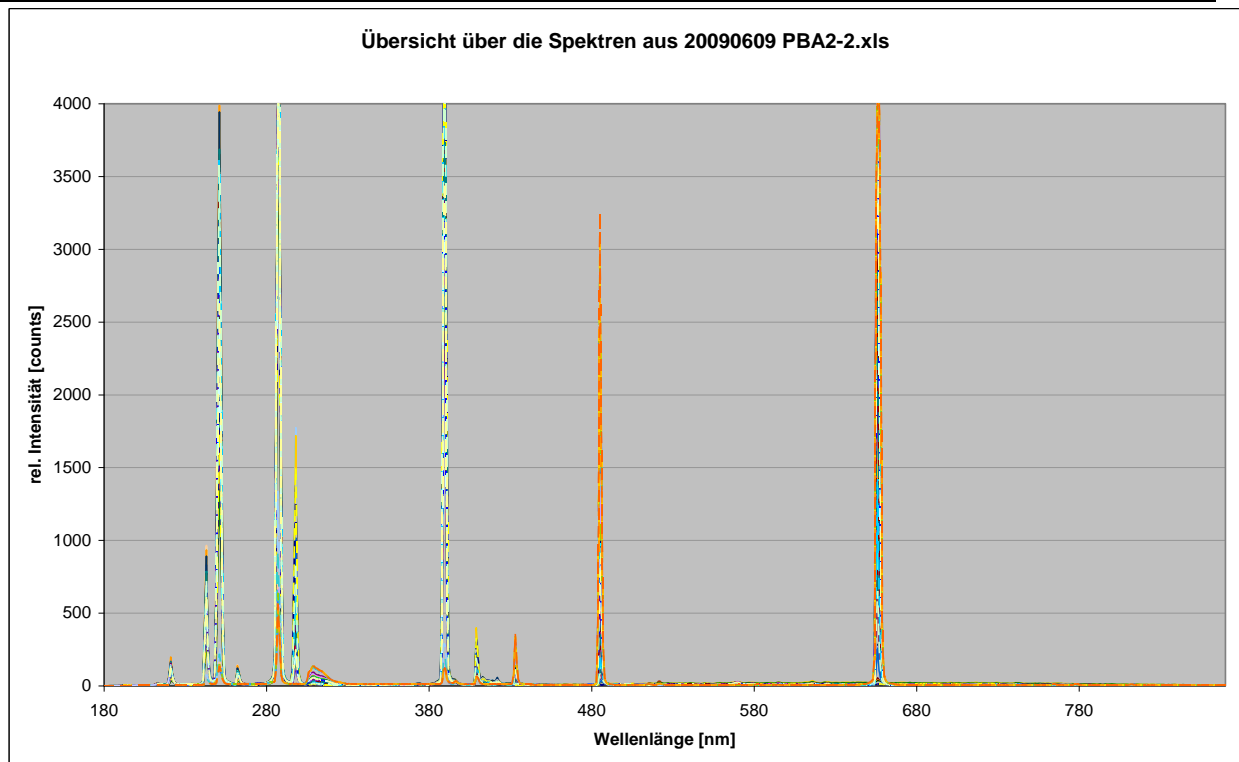


Abbildung 3.16. Einstufiger Plasmagenerator bei 750 A

Der Vergleich zwischen den beiden Emissionsspektren zeigt einen enormen Zuwachs der vom Plasma emittierten Strahlung. Im Hinblick auf die Umwandlung von Sand zu SiO_2 lässt dies erwarten, dass bei 750 A ein deutlich heißeres und damit reaktionsfreudigeres Plasma vorliegt.

Allerdings ist die Stromstärke für die derzeit verwendete Version des Plasmagenerators aus konstruktiven Gründen auf ca. 750 A begrenzt. Eine weitere Erhöhung der Stromstärke wird mit der Inbetriebnahme der mehrstufigen Brenner erfolgen.

Neben der Vergrößerung der Plasmaleistung durch Erhöhung des Bogenstroms besteht das Potential, die ins Plasma gekoppelte Leistung zusätzlich durch konstruktive Maßnahmen weiter zu erhöhen, indem die Plasmabrenner mehrstufig ausgeführt und ihre Elektroden gemäß den folgenden Bildern verschaltet werden.

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

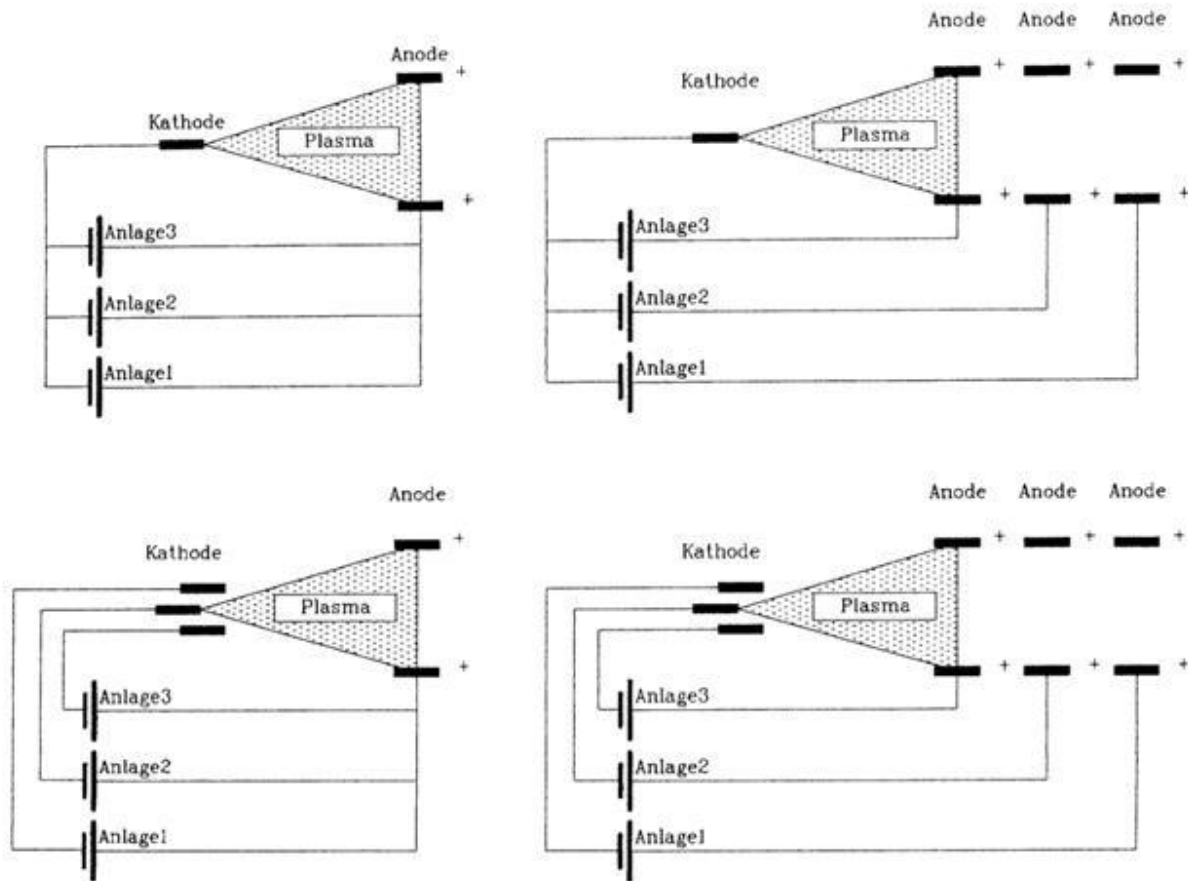


Abbildung 3.17: Mögliche Schaltkombinationen Hochstromanlage

Parallel zur Inbetriebnahme der Erweiterung der Hochstromanlage wurde die Hardware der mehrstufigen Brenner im Berichtszeitraum fertiggestellt und ersten Funktionstests unterzogen. Im Rahmen dieser Tests konnte eine wichtige Eigenschaft der Hochstromanlage (oder des Verbunds der Hochstromanlagen) nachgewiesen werden, nämlich die Fähigkeit, mehrere Elektroden oder Elektrodenpaare unabhängig voneinander mit elektrischer Energie zu versorgen. Damit stehen wie geplant mehrstufige Plasmabrenner, mit größerem Plasmavolumen und optimierter Temperaturverteilung zur Verfügung. In Abbildung 3.18 die Änderung des Emissionsspektrums für den Fall dargestellt, dass bei sonst gleich Anlageneinstellungen 50% des Stroms durch eine zweite Anode eingespeist werden. Auch in diesem Fall ist die verbesserte Leistungseinkopplung deutlich an der verstärkten Strahlung des Plasmas zu erkennen.

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

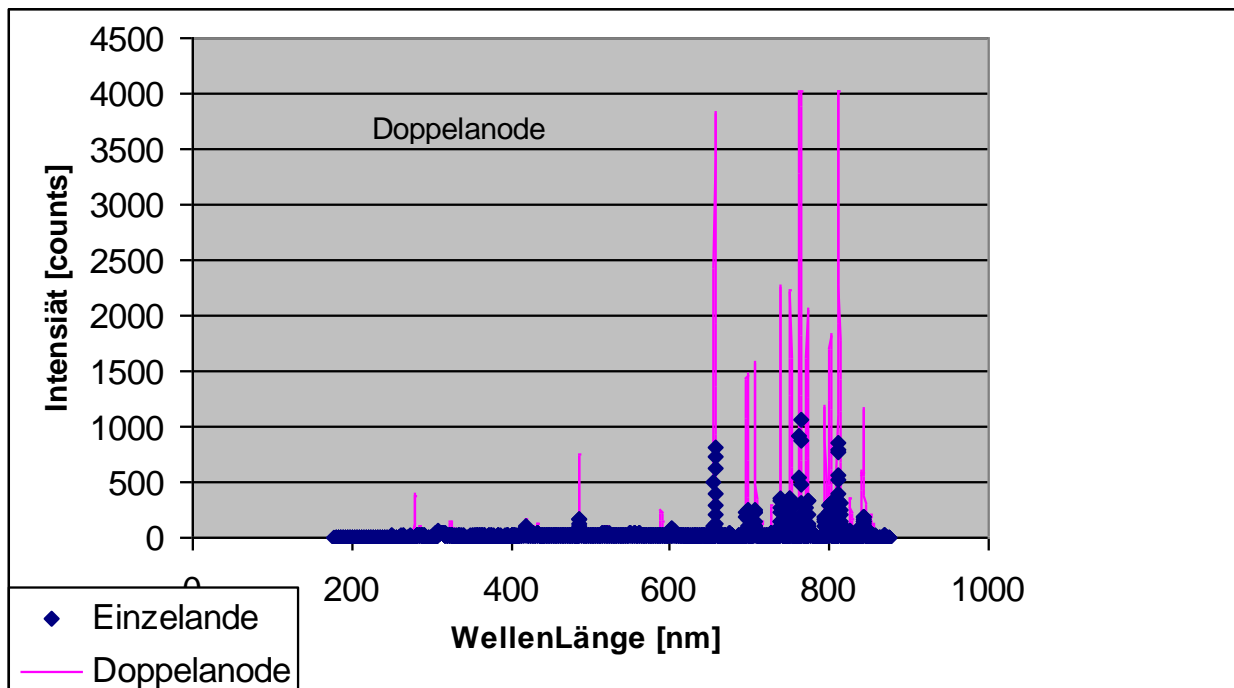


Abbildung 3.19: Vergleich Doppel- und Einzelanode bei sonst gleichen Anlagen-einstellungen in einem Argon-Plasma

Unglücklicherweise haben sich sowohl Lieferung als auch Inbetriebnahme der Hochstromanlage, die beide Ende 2008 abgeschlossen sein sollten, weit bis ins Jahr 2009 hingezogen, so dass die geplanten Probeproduktionsversuche, in deren Rahmen größere Mengen Silizium aus Sand erzeugt werden sollten, noch nicht stattfinden konnten. Diese müssen in Richtung Projektende verschoben werden.

Im Rahmen der Entwicklung des Silizium-Herstellungsverfahrens muss auch untersucht werden, wie sich die Pulversorgung auf die Qualität des zu erzeugenden Siliziums auswirkt. Dabei müssen zwei Dinge betrachtet werden:

1. Die konstruktive Ausführung der Pulverzufuhr am Plasmabrenner. Hierzu wurden bereits unterschiedliche Plasmabrenner und unterschiedliche Einblasrichtungen getestet. Es ergab sich, dass sich die Einblasrichtung nicht auf das Ergebnis auswirkt. Zumindest kann mit den derzeit vorhandenen Diagnostikmethoden kein Unterschied zwischen den Einblasrichtungen detektiert werden. Dies gilt im gleichen Maße für die Plasmadiagnostik mittels Emissionsspektroskopie und für die Probendiagnostik.
2. Die Größe der Pulverpartikel wirkt sich sehr stark auf das Verhalten des Plasmabrenners und das Ergebnis aus. Derzeit sind zwar verschiedene Arten von Sand in unterschiedlicher Körnung verfügbar, nicht aber eine Sandart in unterschiedlicher Körnung. Aus diesem Grund wurde von der Sandart mit der

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

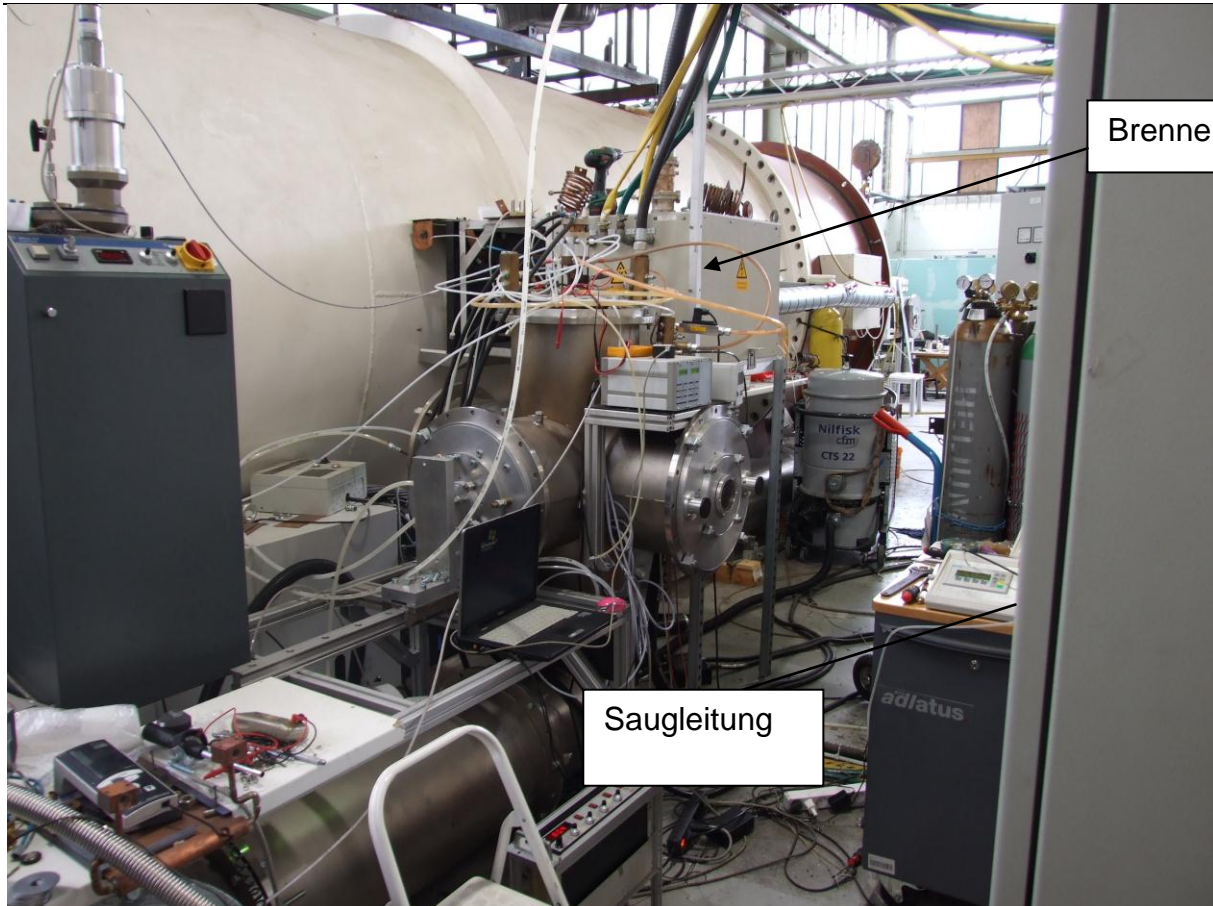


Abbildung 3. 21: Vakuum-Containment und Saugleitung

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium



Abbildung.3.22: Vakuum-Containment, Saugleitung und Pumpsatz

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

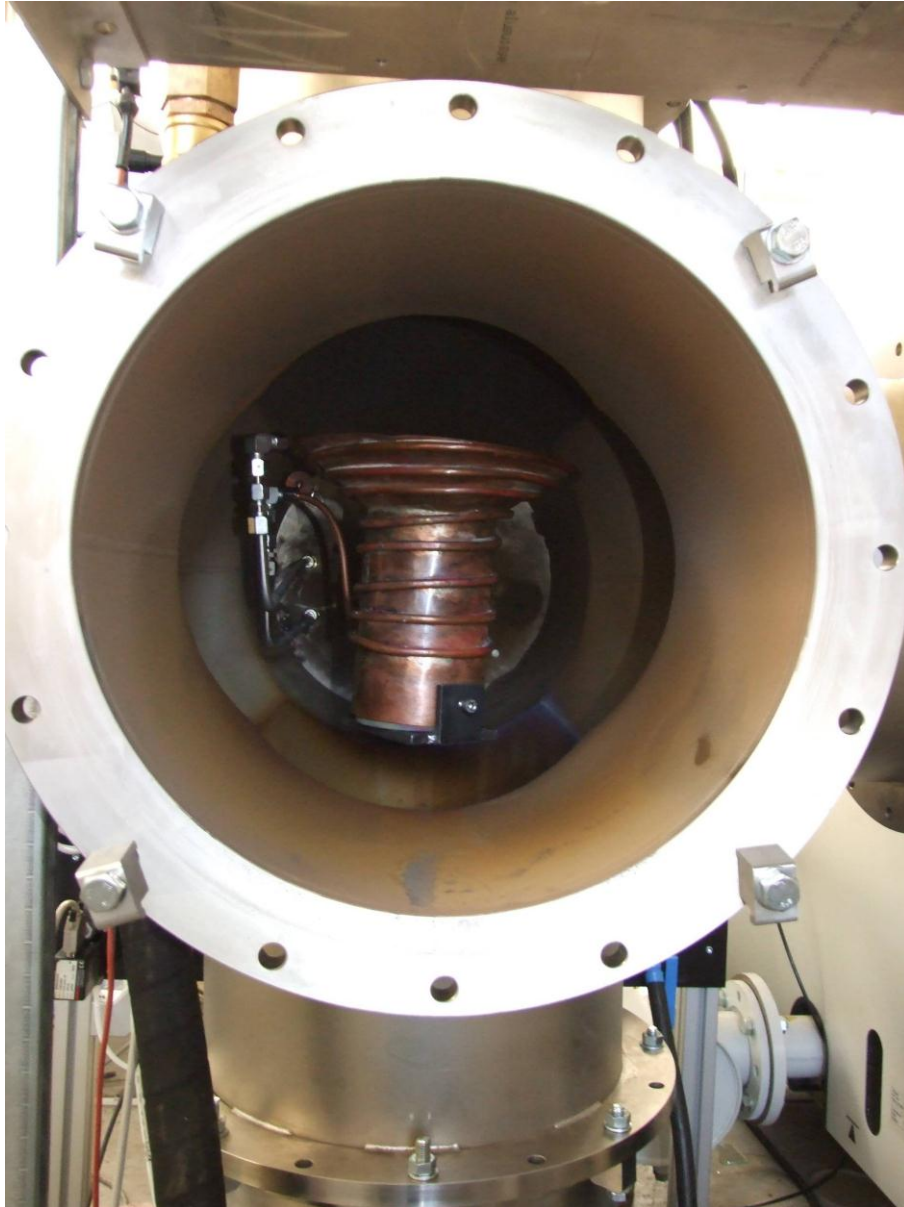


Abbildung 3. 23: Vakuum-Containment und Pulverauffangbehälter

In den Abbildungen 3.20-3.23 ist das Anlagenmodul dargestellt, mit dem die in Kapitel 5 beschriebenen Proben untersucht wurden. Zuvor wird in Kapitel 4 noch auf die Betriebsparameter eingegangen, mit denen die Anlagen betrieben wurden und daraus eine überschlägige erste Abschätzung, der zu erwartenden Siliziumkosten, abgeleitet.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

4. Kosten und wirtschaftliche Einordnung des Plasmaverfahrens

Für die wirtschaftliche Betrachtung wurden die Betriebsparameter der Proben, die im Rahmen des Projekts hergestellt wurden, herangezogen.

Für den Betrieb der Plasmaanlage müssen folgende Ressourcen bereitgestellt werden:

1. Das Vakuumsystem, das für den benötigten Unterdruck in der Anlage sorgt
2. Die peripheren Versorgungssysteme wie Kühlwasser, Messgeräte, Pulverförderung.....
3. Die Hochstromanlage zur Plasmaerzeugung
4. Die Plasmagase (Wasserstoff und Argon)

Personalkosten fallen nur anteilmäßig an, da die Anlage, mit einem SPS-System (Speicherprogrammierbare Steuerung) ausgestattet ist und deshalb vollautomatisch läuft.

Die Kosten für die Investitionen werden über 5 Jahre im Einschichtbetrieb abgeschrieben und zu den Verbrauchskosten hinzu gerechnet.

Für die Berechnung der Verbrauchskosten werden die folgenden Werte zu Grunde gelegt:

1. Die Plasmaleistung beträgt 65 kW
2. Die Volumenströme an Plasmagas (Ar und H₂) betragen jeweils 50 slm

Aus diesen Betriebsdaten der Plasmaanlage lassen sich die folgenden, in der Tabelle 4.1 dargestellten, Kosten für die Produktion ableiten.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Tabelle 4.1: Kosten für die Abscheidung von Silizium aus dem Plasmastrahl mit Sand als Ausgangsstoff in der Laboranlage.

Bezeichnung	Verbrauch		Einheit []	Preis pro Einheit [€]	Kosten pro Stunde [€/h]
	Verbrauch	pro [h]			
Energieverbrauch Vakuumsystem [kW]	25	25	kWh	0,1	2,5
Energieverbrauch Peripherie [kW]	15	15	kWh	0,1	1,5
					0
Energieverbrauch Plasmaerzeugung [kW]	65	65	kWh	0,1	6,5
					0
					0
Massenfluß Argon [l/min]	50	3000	i/h	0,0025	7,5
					0
Massenfluß Wasserstoff [l/min]	50	3000	l/h	0,0032	9,6
Gesamtverbrauchskosten pro h					27,6
Massenstrompulver [g/min]	40	2,4	kg/h	Verbrauchskosten pro kgSi	11,50 €
Personalkosten anteilig	15	15	[€/h]		
Investkosten (Abschreibung 5 Jahre)	350000	24,31 €	[€/h]	Gesamtkosten pro kgSi	27,88 €

Aus Tabelle 4.1 kann entnommen werden, das bereits unter Laborbedingungen relativ günstiges Silizium hergestellt werden. In Tabelle 4.1 ist nicht berücksichtigt, dass bereits Plasmabrenner zu Verfügung stehen, die eine mehrfache Menge an Pulver verarbeiten können. Diese konnten allerdings im Projektzeitraum nicht getestet werden, da die Schichtdiagnostik erst relativ spät zur Verfügung stand.

Des Weiteren wurden, die Plasmabrenner und die Hochstromanlage im Berichtszeitraum an die späteren Aufgaben angepasst. Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass sich der Arbeitsbereich der vorhandenen Plasmabrenner bis in den Bereich über 150 kW erweitern lässt.

In der Tabelle 4.2 sind die zu erwartenden Kosten für die Produktion von Silizium dargestellt, wenn die die vorhandene Anlage optimal genutzt wird. Für diese Betriebspunkte konnten allerdings noch keine Proben hergestellt und untersucht werden.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Tabelle 4.2: Kosten für die Abscheidung von Silizium aus dem Plasmastrahl mit Sand als Ausgangsstoff in der optimierten Anlage.

Bezeichnung	Verbrauch	Verbrauch pro [h]	Einheit []	Preis pro Einheit [€]	Kosten pro Stunde [€/h]
Energieverbrauch Vakuumsystem [kW]	25	25	kWh	0,1	2,5
Energieverbrauch Peripherie [kW]	15	15	kWh	0,1	1,5
					0
Energieverbrauch Plasmaerzeugung [kW]	125	125	kWh	0,1	12,5
					0
					0
Massenfluß Argon [l/min]	40	2400	i/h	0,0025	6
					0
Massenfluß Wasserstoff [l/min]	100	6000	l/h	0,0032	19,2
Gesamtverbrauchskosten pro h					41,7
Massenstrompulver [g/min]	200	12	kg/h	Verbrauchskosten pro kgSi	3,48 €
Personalkosten anteilig	15	15	[€/h]		
Investkosten (Abschreibung 5 Jahre)	350000	24,31 €	[€/h]	Gesamtkosten pro kgSi	6,75 €

Der Preis für das mit Hilfe der Hochleistungsplasmaanlage hergestellte Silizium liegt deutlich unter den derzeitigen Marktpreisen. Es ist den Tabellen auch zu entnehmen, selbst kleine Mengen Silizium zu sehr günstigen Preisen produziert werden können. Vor allem liegen die Investitionskosten in einer überschaubaren Größenordnung. Damit kann dieser Anlagentyp auch dafür eingesetzt werden, um Silizium in begrenzten Mengen, z.B. in kleineren Firmen oder Labors für Spezialanwendungen zu erzeugen.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Tabelle 4.3: Kosten für die Abscheidung von Silizium aus dem Plasmastrahl mit Sand als Ausgangsstoff in einer Produktionsanlage.

Bezeichnung	Verbrauch	Verbrauch pro [h]	Einheit []	Preis pro Einheit [€]	Kosten pro Stunde [€/h]
Energieverbrauch Vakuumsystem [kW]	50	50	kWh	0,1	5
Energieverbrauch Peripherie [kW]	20	20	kWh	0,1	2
					0
Energieverbrauch Plasmaerzeugung [kW]	250	250	kWh	0,1	25
					0
					0
Massenfluß Argon [l/min]	40	2400	i/h	0,0025	6
					0
Massenfluß Wasserstoff [l/min]	200	12000	l/h	0,0032	38,4
Gesamtverbrauchskosten pro h					76,4
Massenstrompulver [g/min]	500	30	kg/h	Verbrauchskosten pro kgSi	2,55 €
Personalkosten anteilig	15	15	[€/h]		
Investkosten (Abschreibung 5 Jahre)	450000	31,25 €	[€/h]	Gesamtkosten pro kgSi	4,09 €

In Tabelle 4.3 sind die Herstellkosten für eine Produktionsanlage, wie sie aus heutiger Sicht aussehen würde, dargestellt. Bei einer Kapazität von ca. 240 kg_{Si}/Schicht wäre mit einem Preis von ca. € 4 zu rechnen. Eine weitere Kapazitätserhöhung scheint momentan nur durch Vervielfältigung der Anlage zu bewerkstelligen.

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

5. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Diagnostikmethoden beschrieben, mit denen die im Plasmastrahl beschichteten Proben untersucht werden. Es zeigte sich im Projektverlauf relativ schnell, dass der Aufwand, welcher betrieben werden muss, um das erzeugte Silizium zu charakterisieren, mit zunehmender Reinheit des Siliziums größer wird. Die Weiterentwicklung der Probendiagnostik bekam im Vergleich zur Projektplanung einen immer größeren Stellenwert. Der Ausbau der Probendiagnostik und die Ergebnisse werden in diesem Kapitel beschrieben.

Mit einem Plasmagenerator der in Kapitel 3 beschriebenen Bauart wurden bereits vor Beginn des Projekts die ersten Versuche zur Reduktion von Metalloxiden durchgeführt. Zunächst wurde das Verhalten von drei Metalloxiden - Eisenoxid, Zirkoniumdioxid und Siliziumdioxid - im Wasserstoffplasma untersucht. Wie in Tabelle 5.1 dargestellt ist gelang es, alle drei Oxide zu reduzieren, wobei mit Eisenoxid, wohl

aufgrund seiner vergleichsweise geringen Verdampfungsenthalpie, das beste Ergebnis erzielt wurde. Aber auch von dem im Plasma umgesetzten

Tabelle 5. 1: Anteil des reduzierten Metalls für verschiedene Oxide

Ausgangsstoff	Verdampfungsenthalpie, J/mol	Anteil an red. Metall, %
ZrO ₂	857	20-25
SiO ₂	1074	75-80
Fe ₂ O ₃	318	>90

Zirkoniumdioxid und Siliziumdioxid konnten nennenswerte Anteile in reines Metall umgewandelt werden.

Die in Tabelle 5.1 dargestellten Ergebnisse wurden mit Hilfe des Photoelektronenspektrometers der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH gewonnen.

Bei der Photoelektronenspektrometrie werden Proben im Ultrahochvakuum mit Röntgenstrahlen beschossen. Die Atome der Probe emittieren daraufhin Elektronen, deren Energien für das jeweilige chemische Element charakteristisch sind. Durch Messung der Elektronenenergien mittels eines Energieanalysators lassen sich so Aussagen über die in der Probe vorhandenen chemischen Elemente machen.

Da sich der Bindungszustand der Atome ebenfalls auf die Elektronenenergie auswirkt, ist auch eine Aussage darüber möglich, in welcher chemischen Verbindung die Atome vorliegen.

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Da die Elektronen nur sehr geringe Strecken innerhalb der Probe zurücklegen können, werden fast nur Elektronen von Atomen erfasst, die direkt an der Oberfläche liegen. Ein Tiefenprofil ist durch Entfernen der Oberflächenatome durch Beschuss mit hochenergetischen Ionen („Sputtern“) möglich. Die dazu notwendige Ionenquelle ist ebenfalls vorhanden, in Bild 1 jedoch nicht sichtbar.

Mit diesem Gerät ist es möglich, die verschiedenen Elemente und Verbindungen in einer Probe quantitativ zu bestimmen. Insbesondere die Unterscheidung zwischen elementar und oxidiert vorliegenden Metallen gelingt hiermit sehr gut. Die Nachweisgrenze beträgt je nach chemischem Element zwischen 0,1% und 0,5% und schien somit zumindest für die im ersten Schritt angestrebte Reduzierung des SiO₂ von ca. 98% ausreichend.

Im weiteren Verlauf des Projekts wurde der Plasmagenerator Schritt für Schritt optimiert., wobei der Entwicklungsschwerpunkt auf der Erhöhung der spezifischen Enthalpie im Plasmafreistrah, der Einblasvorrichtung für das zu bearbeitende Pulver und einer geeigneten Auffang- oder Extraktionsvorrichtung für das im Plasma umgesetzte Pulver lag (siehe Kap 3).

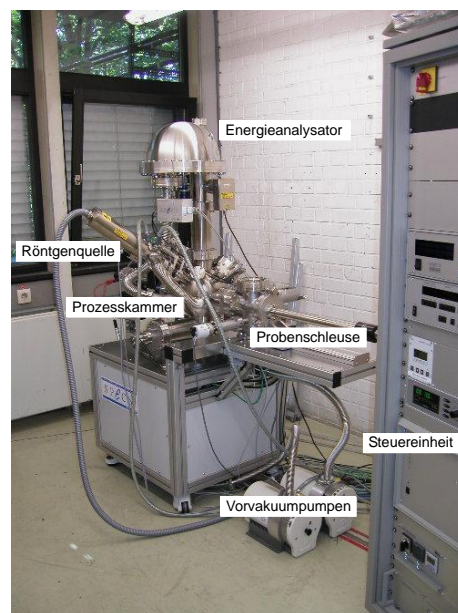


Abbildung 5.1: Photoelektronenspektrometer

Auf der Basis der erarbeiteten Ergebnisse wurde mit der Abscheidung von Silizium begonnen. Dabei stand zunächst im Vordergrund sicher zu stellen, dass aus dem Plasmabrenner keine Fremdstoffe in das produzierte Silizium eingetragen werden. Nachdem dies anhand von Probenuntersuchungen nachgewiesen war, wurde mit der Siliziumabscheidung aus Sand begonnen. Zur Kontrolle sollte als zusätzliche Überwachungs- und Diagnostikeinrichtung während der Plasmaversuche wenn möglich ein emissionsspektroskopisches Messverfahren zur Überwachung des Plasmas eingesetzt werden. Neben dem Aufbau einer Prozesskontrolle sollen zweierlei Dinge im weiteren Verlauf untersucht werden:

1. Können mit Hilfe dieses Messverfahrens weitergehende Aussagen über den Zustand des Plasmas und damit über die chemische Umsetzung von Sand zu Silizium getroffen werden?
2. Kann aus den Emissionsspektren durch Analyse der auftretenden Linien bereits eine Aussage über die Qualität des erzeugten Siliziums oder besser über das Auftreten kritischer Stoffe im Plasma getroffen werden?

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Abbildung 5.2 zeigt den Vergleich zwischen reinem Wasserstoffplasma und einem Wasserstoffplasmagemisch, dem Glasperlen zugeführt wurden.

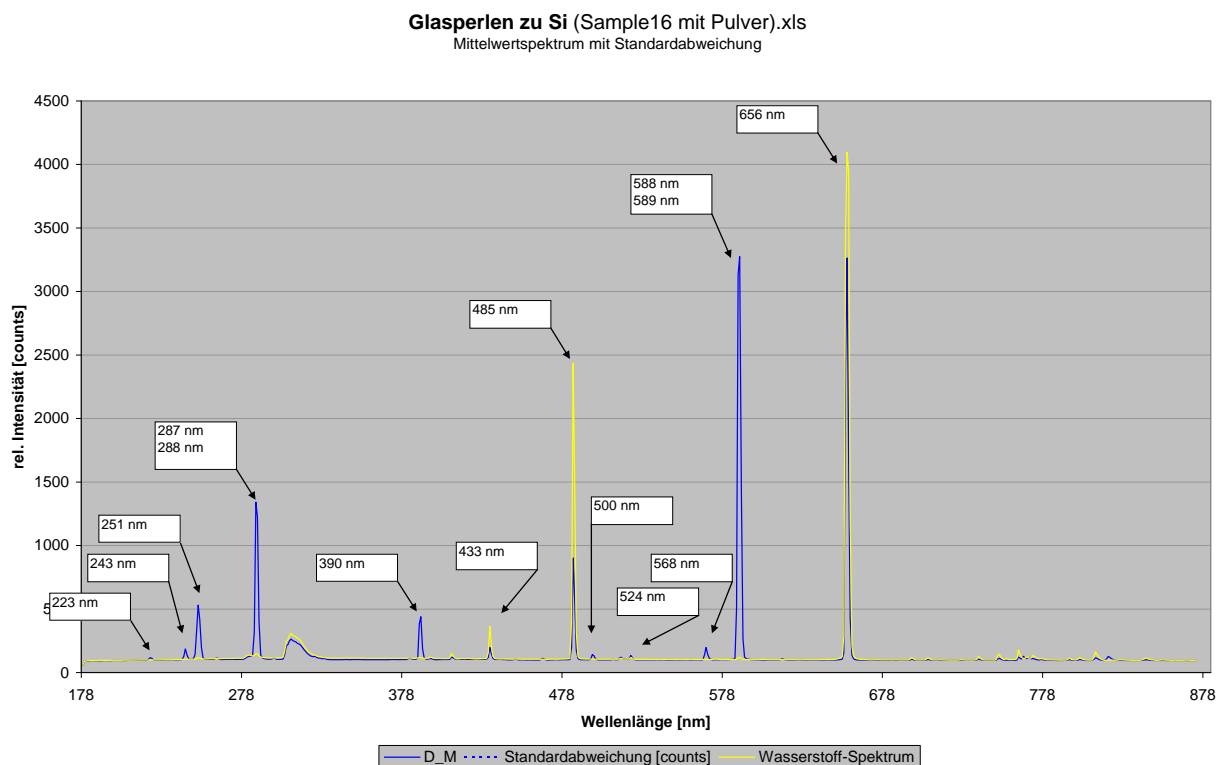
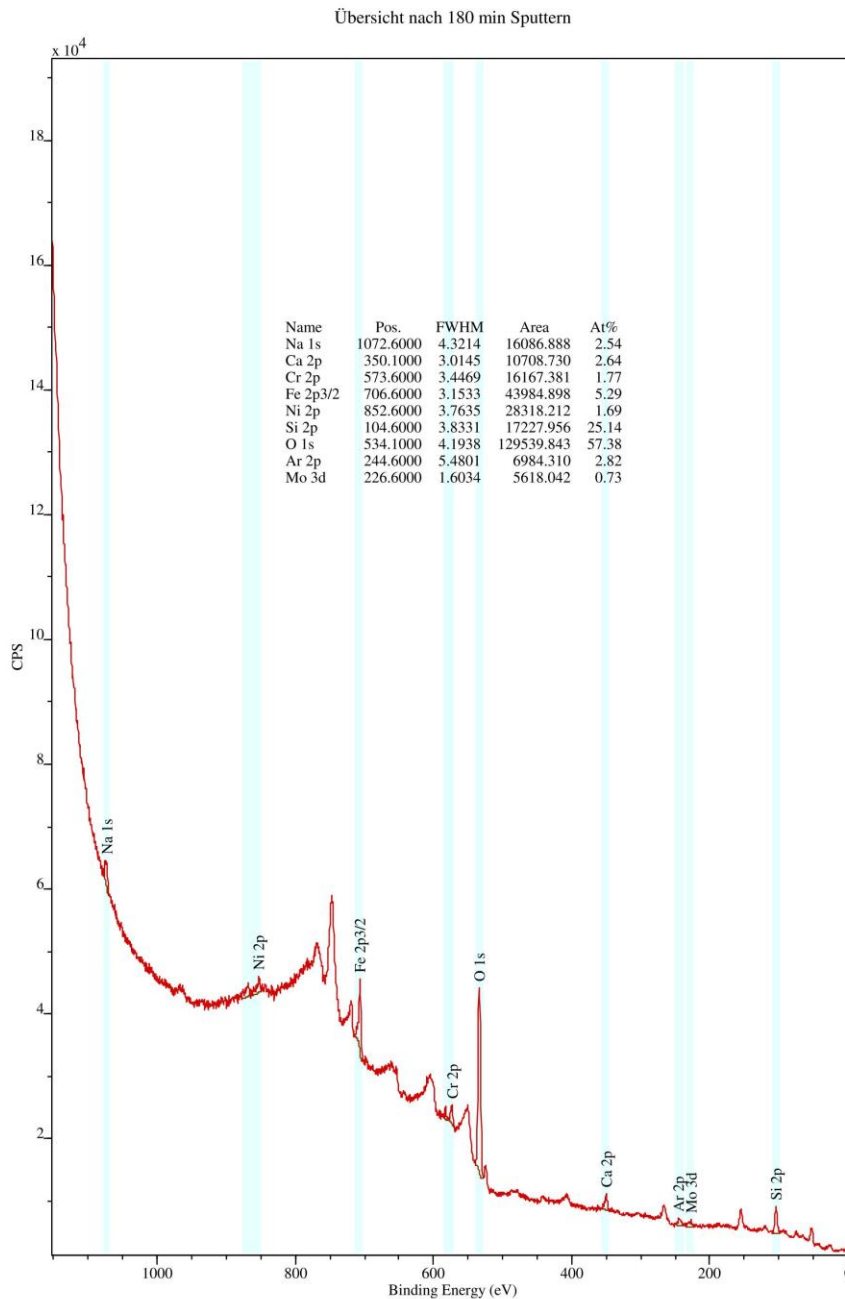


Abbildung 5.2: Übersichtspektren Wasserstoffplasma im Vergleich zu einem Wasserstoff-Glasperlen-Plasma

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, hat die Beimischung von Sand oder in diesem Fall die Beimischung von Glasperlen erhebliche Auswirkungen auf das Emissionsspektrum. Zunächst wird die vom Wasserstoff emittierte Strahlung deutlich reduziert. Weiterhin tritt eine Vielzahl neuer Linien auf, die offenbar von den im Plasma verdampften Glasperlen stammen. In Abbildung 5.3 ist das Ergebnis der XPS-Messung der Oberfläche darstellt, die mit Hilfe dieses Plasmas beschichtet wurde.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Z:\work\Versuchsdaten\ESCA-Daten\Si aus SiO2\PBA3-053-Si aus Strahlsand.vms
 Date printed: 10/01/10 09:21:39



CasaXPS (This string can be edited in CasaXPS.DEF/PrintFootNote.txt)

Abbildung 5.3: XPS-Spektrum der aus Wasserstoff-Glasperlen-Plasma abgeschiedenen Schicht.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

In Abbildung 5.4 werden die Oberflächenzusammensetzung eines Si-Wafers und einer aus dem Plasma abgeschiedenen Siliziumschicht mit Sand als Ausgangsstoff verglichen. Den beiden Kurven im Schaubild ist zu entnehmen, dass sich die beiden Oberflächen jeweils aus den gleichen Stoffen zusammensetzen. Außer den „Peaks“ Argon, Sauerstoff und Silizium sind mit der mit einem XPS-System möglichen Empfindlichkeit keine weiteren Stoffe, die in der Oberfläche eingelagert sein könnten, erkennbar. [Anmerkung: Auf beiden Oberfläche ist Ar angelagert. Dieses stammt aus dem Sputterprozess, der zum Abtragen der zu untersuchenden Schichten eingesetzt wird. „Sputtern“ = Abtragen durch Beschuss mit Argon-Ionen]

Si-Wafer, 10.12.2007 / Silizium aus Sand, 31.08.2008
Spektrum nach 90min bzw. 240min Sputterzeit

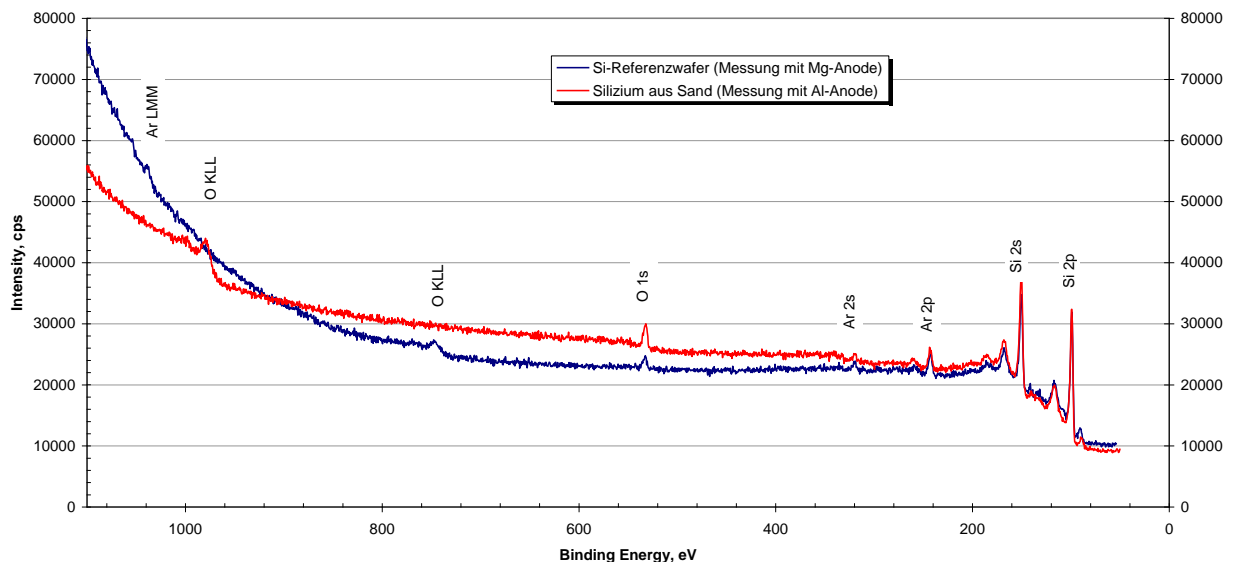


Abbildung 5.4: Vergleich der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche zwischen einem Silizium-Wafer und einer Siliziumschicht aus Sand.

Ebenso interessant wie die Tatsache, dass keine Fremdstoffe in der Oberfläche nachweisbar sind, ist das Aussehen der Detailansicht der Siliziumpeaks, die in Abbildung 5.5 dargestellt sind. Diese sind nahezu deckungsgleich. Dies bedeutet, dass der jeweilige Oxidgehalt beim Wafer und der aus Sand abgeschiedenen Silizium-Schicht gleich sind.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Si-Wafer, 10.12.2007 / Silizium aus Sand, 31.08.2008
 Spektrum nach 90min bzw. 240min Sputterzeit

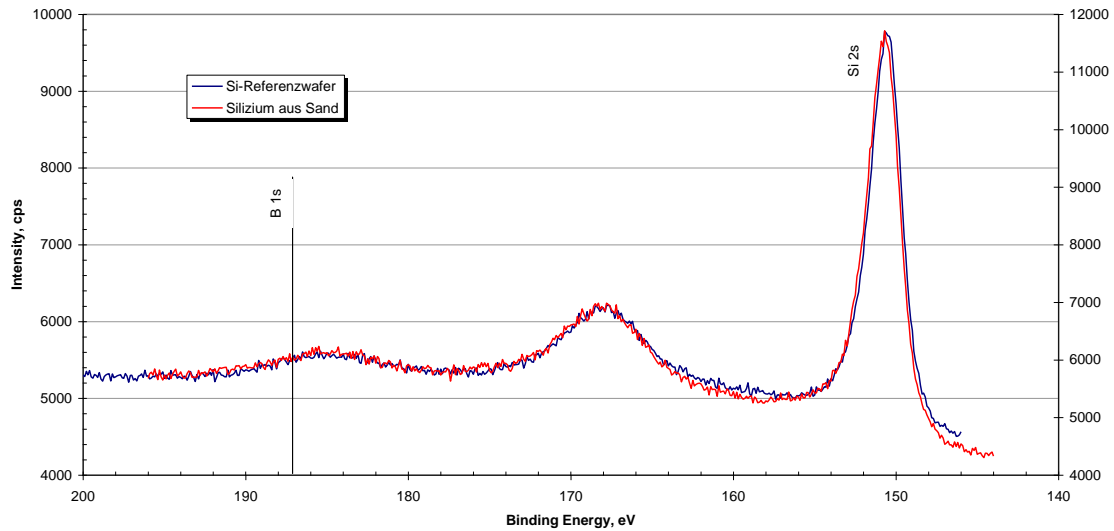


Abbildung 5.5: Vergleich der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche zwischen einem Silizium-Wafer und einer Siliziumschicht aus Sand. Hier: Detailansicht des „Silizium-Peaks“

Der Verlauf des Silizium-Anteils über die Schichtdicke (Abbildung 5.6) lässt weiterhin den Schluss zu, dass sich der Silizium-Anteil in der Schicht weiter erhöhen wird, je tiefer in die Schicht eingedrungen (gesputtert) wird.

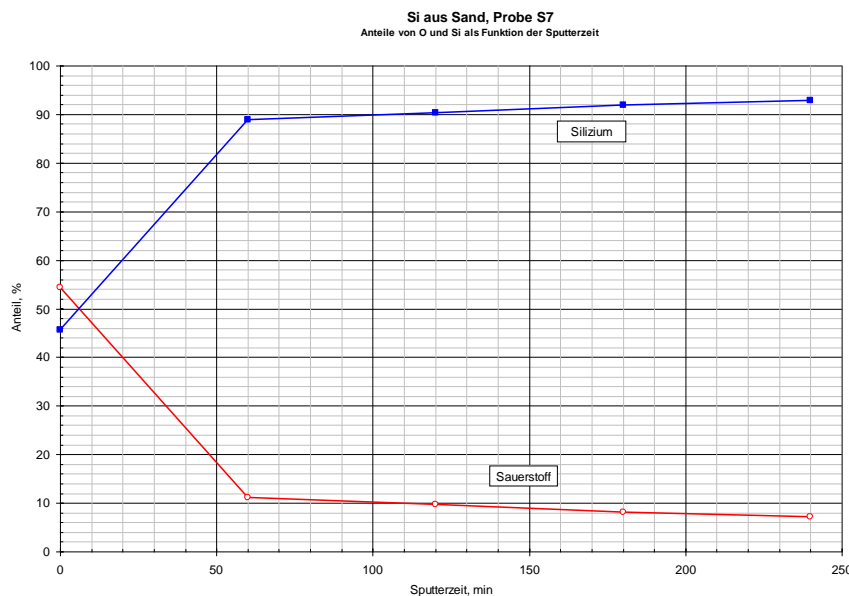


Abbildung 5.6: Verläufe von Sauerstoffanteil und Siliziumanteil entlang der Schichtdicke einer Siliziumschicht aus Sand.

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

Die Vergleichsmessung mit dem Wafer wurde durchgeführt, um zu zeigen, dass alle Oberflächen, die unter normalen Bedingungen der Luft ausgesetzt werden, Oxidschichten bilden. Das Vorhandensein dieser Oxidschicht hat nichts mit der Reinheit des Materials zu tun. Im Fall des Wafers musste einige Stunden gesputtert werden, um die Oxidschicht zu beseitigen. Da vorausgesetzt werden kann, dass es sich beim Wafer lediglich um adsorbierten Sauerstoff handelt und die mit dem Plasmaverfahren abgeschiedene Siliziumschicht an der Oberfläche eine deutlich höhere Rauigkeit aufweist, ist anzunehmen, dass der Siliziumanteil in der Plasmaschicht nahe 100% sein dürfte, wenn lange genug (bis die Rauigkeit beseitigt ist) gesputtert würde. Da alle beschichteten Proben diese Rauigkeit aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass alle Proben ein ähnliches Verhalten an den Tag legen.

Im Rahmen dieser Versuchsreihe stellte sich heraus, dass das XPS-System der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH hinsichtlich der Empfindlichkeit bereits nach weniger als der Hälfte der Projektlaufzeit an seinen Grenzen angelangt war. Die Nachweisgrenzen waren für verschiedene Stoffe unterschritten. Insbesondere galt dies für Bor, Phosphor und Kohlenstoff. Diese Elemente sind bezüglich des späteren Einsatzes des erzeugten Siliziums in der PV-Industrie besonders kritisch. Um gewährleisten zu können, dass das mit dem Hochleistungsplasmaverfahren produzierte Silizium bezüglich seiner Qualität den Anforderungen an SG-Silizium entspricht und damit den Erfolg des Projekts zu sichern, wurde mit Beginn des dritten Quartals 2008 mit der Vorbereitung und Planung eines Ausbaus der Probendiagnostik begonnen.

Ziel der Erweiterung ist es vor allem, die für eine spätere Produktion von Solargrade-Silizium kritischen Stoffe mit ausreichender Genauigkeit detektieren zu können.

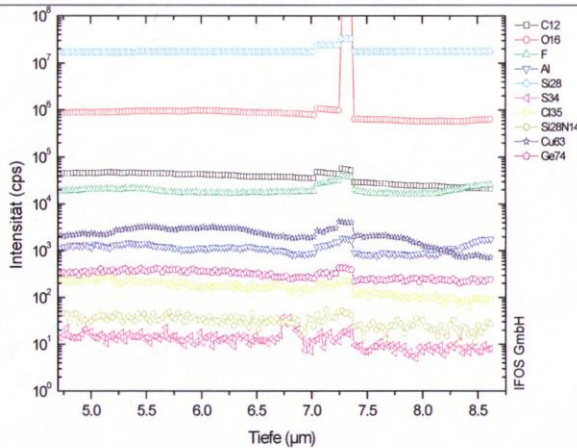
Basierend auf umfangreiche Recherchen wurden die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) oder alternativ die Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) als mögliche Werkzeuge identifiziert. Um die Verwendbarkeit dieser Werkzeuge für den Nachweis von Verunreinigungen im mittels Plasmatechnologie produzierten Silizium zu überprüfen, wurden zunächst Testmessungen durchgeführt. Die Messungen erfolgten am Institut IFOS der Universität Kaiserslautern. An diesem Institut werden beide Arten der Probendiagnostik betrieben. Die Materialproben, die in den oben dargestellten Bildern 2-4 zunächst bei der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH mittels XPS untersucht wurden, sollten zum Vergleich mit Hilfe von SIMS und SNMS untersucht werden. Ziel dieser Untersuchung war es, ein Messsystem zu identifizieren, welches in der Lage ist, das produzierte Silizium ausreichend genau zu charakterisieren.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Analysebericht

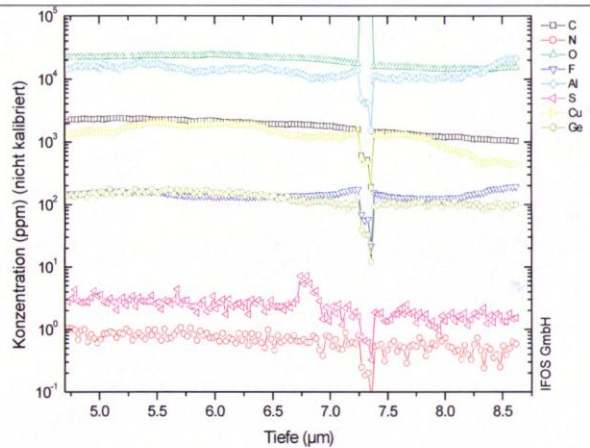


Abb. 9: Intensitäts – Sputtertiefenprofil ausgewählter negativer Sekundärionen



Die „Stufen“ in den Signalverläufen im Tiefenintervall 7 – 7,5 µm rühren daher, dass die Abtragrate variiert wurde. Die ¹⁶O⁻ - Intensität übersteuert dabei den Zähler.

Abb. 10: Daraus berechnetes Konzentrations – Sputtertiefenprofil



Die Berechnung der Al – Konzentration aus den positiven Sekundärionen (Abb. 12) ist zuverlässiger. Die N – Konzentration sollte als Obergrenze angesehen werden, da das Signal nahe am Rauschen liegt. Dasselbe gilt für S.

Analysebericht



Abb. 11: Intensitäts – Sputtertiefenprofil ausgewählter positiver Sekundärionen

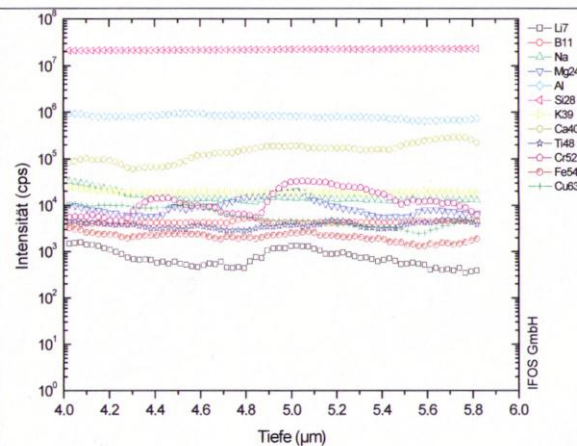


Abb. 12: Daraus berechnetes Konzentrations – Sputtertiefenprofil

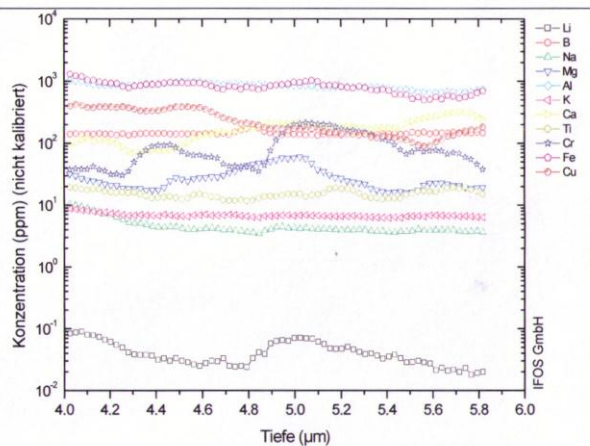


Abbildung 5.7: SIMS-Messung, Auszug aus dem Analysebericht des IFOS

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

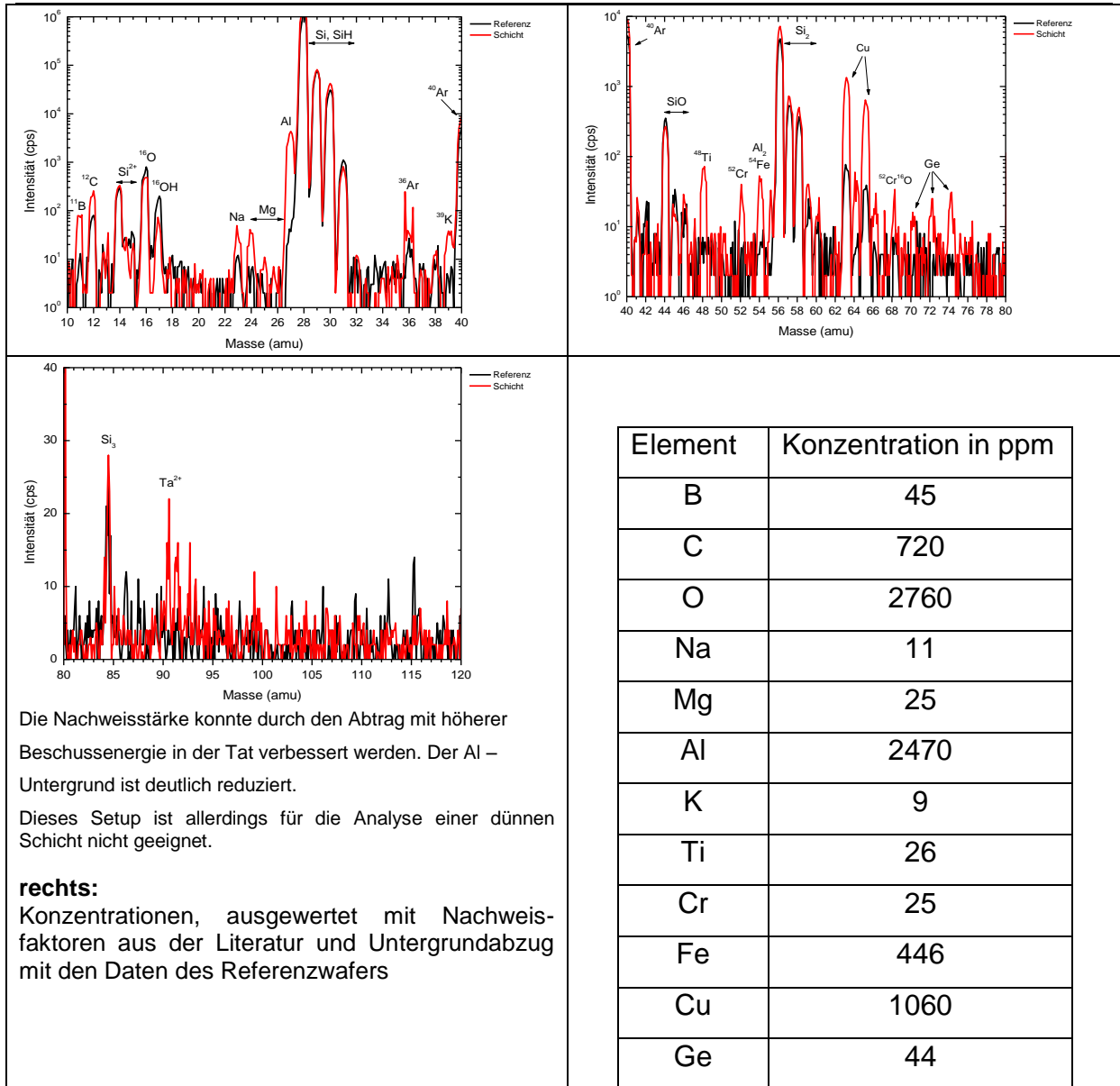


Abbildung 5.8: SNMS-Ergebnisse, Auszug aus Analysebericht IFOS

Im Rahmen dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, dass beide Methoden das vorhandene XPS-System sinnvoll erweitern könnten. Mit beiden Methoden lassen sich, wie in den Abbildungen 5.7 und 5.8 dargestellt ist, die für die Siliziumherstellung aus Sand relevanten Stoffe in den Probenoberflächen detektieren. Allerdings zeigte sich auch, dass das SIMS die besser geeignete Methode für die vorliegende Fragestellung ist. Vor allem hinsichtlich der Empfindlichkeit ist SIMS überlegen. Die dargestellten SNMS-Ergebnisse konnten nur mit erhöhtem Aufwand gewonnen werden.

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

Für die Erweiterung des Messsystems mussten gleichzeitig wirtschaftliche Randbedingungen erfüllt werden, da die Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH als KMU nur über begrenzte finanzielle Ressourcen verfügt. Die Beschaffung eines „Stand-alone“-SIMS-System wäre von der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH aus wirtschaftlichen Gründen nicht umsetzbar gewesen.

Daher wurde unmittelbar nachdem die Ergebnisse der externen Testmessungen verfügbar waren nach einer Möglichkeit gesucht, wie ein SIMS-System in die bei der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH vorhandene Probendiagnostik integriert werden kann. Zusammen mit den Firmen Specs (Lieferant XPS) und Pfeiffer (Lieferant Massenspektrometer) wurde eine Lösung erarbeitet, die ein kombiniertes XPS-SIMS-System verfügbar machen würde. Dabei sollte das vorhandene XPS-System als Basissystem erhalten bleiben und um einen SIMS Messzugang erweitert werden.

Allerdings wurde eine solche Kombination zuvor noch nicht in der Praxis umgesetzt und es blieb ein Restrisiko dahingehend, ob ein im vorhandenen XPS-System integriertes SIMS-System die gleiche Leistungsfähigkeit aufweist, wie ein „Stand-alone“-SIMS-System.

Nichtsdestotrotz war die Verfügbarkeit einer geeigneten Probendiagnostik für die weitere Entwicklung des Plasmaverfahrens und den Ablauf des Projekts von enormer Bedeutung. Aus diesem Grund hat die Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH die Erweiterung, zunächst unter dem Vorbehalt, dass eine entsprechende Funktionalität vorhanden sein sollte, bestellt.

Um den Nachweis zu führen, dass das SIMS in Kombination mit dem XPS-System funktioniert, wurde vereinbart, dass vor einer Integration in das „Laure-XPS-System“ Testmessungen beim Hersteller des XPS-Systems in Berlin stattfinden. Die Hersteller beider Systeme sollten im Rahmen dieser Messungen untersuchen, ob das projektierte Kombi-System die geforderten Leistungskriterien erfüllt.

Als Tauglichkeitskriterium wurde der Nachweis von Bor identifiziert, da Bor zum einen eine sehr große Bedeutung für die Qualität des erzeugten Siliziums beziehungsweise seine spätere Verwendbarkeit als Solarsilizium hat. Zum anderen stellt der Nachweis von Bor auch für ein SIMS-System eine gewisse Herausforderung dar. Um den Nachweis zu führen, dass die geplante XPS-SIMS-Kombination die Anforderungen hinsichtlich der Bor-Nachweisgrenzen erfüllt, wurden bordotierte Siliziumwafer mit unterschiedlichen Bor-Konzentrationen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass Bor bis zu einer Grenze von 10×10^{15} Teilchen pro cm^3 nachgewiesen werden kann. Damit war das Tauglichkeitskriterium erfüllt und das SIMS-System wurde beschafft.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Allerdings wurde im Rahmen der Testmessungen auch deutlich, dass die SIMS-Ergebnisse sehr viel schwieriger zu interpretieren sind, als XPS-Ergebnisse. Während im Fall einer XPS-Messung relativ einfach auf die quantitative Verteilung der Elemente und Verbindungen der untersuchten Oberfläche geschlossen werden kann, ist die Quantifizierung der Ergebnisse des SIMS-Systems nicht mehr ohne weiteres durchführbar.

Die Bilder 5.9-5.10 zeigen das erweiterte Messsystem.

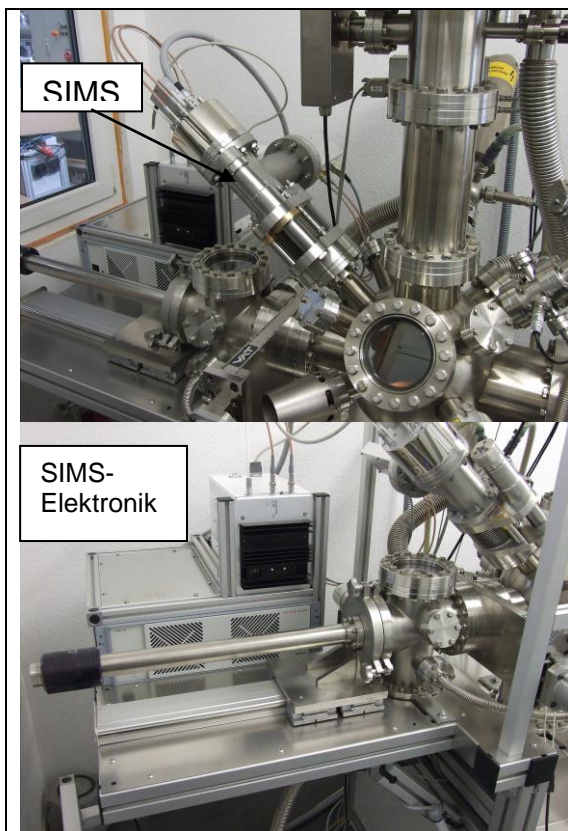


Abbildung 5.9: XPS-SIMS-Aufbau

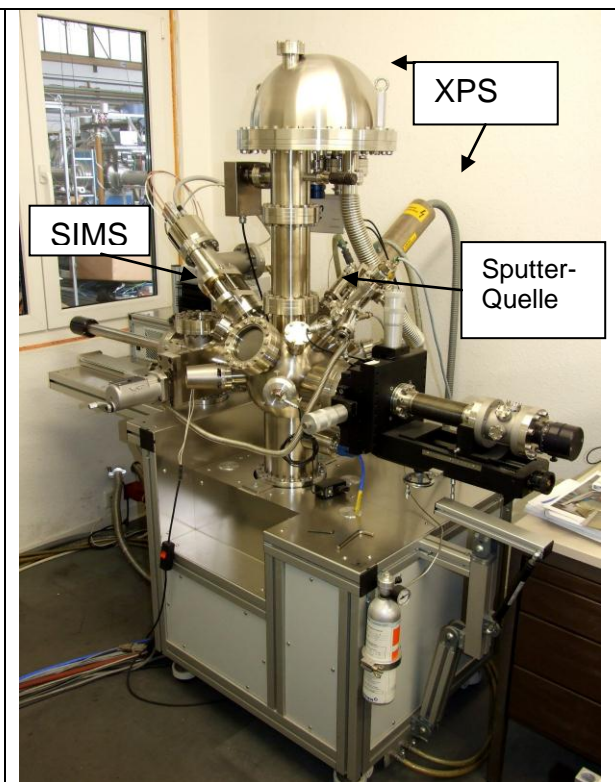


Abbildung 5.10: XPS-SIMS-Aufbau

Mit dem neuen System wurde zunächst versucht, die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, die im Plasma zu SG-Silizium umgesetzt werden sollen, zu bestimmen. Als Ausgangsmaterial wurde von der Firma Sigma-Aldrich geliefertes Siliziumpulver Art.-Nr. 215619 ausgewählt. Das Pulver wurde mit einem Analysezertifikat geliefert. Die Messergebnisse sollen hier zunächst mit der vom Hersteller gelieferten Zusammensetzung (siehe Tabelle 5.2) verglichen werden.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Element	Atommasse	Anteil in ppm im Pulver	Element	Atommasse	Anteil in ppm im Pulver
Eisen - Fe	55,847	2850	Natrium - Na	22,99	30,7
Silber - Ag	107,87	1470	Chrom - Cr	51,99	12,4
Aluminium - Al	26,982	1140	Zirkonium - Zr	91,22	11,2
Kupfer - Cu	63,546	297	Nickel - Ni	58,71	9,2
Calcium - Ca	40,08	216	Zinn - Sn	65,36	5,4
Titan - Ti	47,9	176	Magnesium - Mg	24,306	5,3
Kalium - K	39	82,5	Strontium - Sr	87,62	3,1
Mangan - Mn	45,936	80,2			

Tabelle 5.2: Zusammensetzung Siliziumpulver von Sigma Aldrich

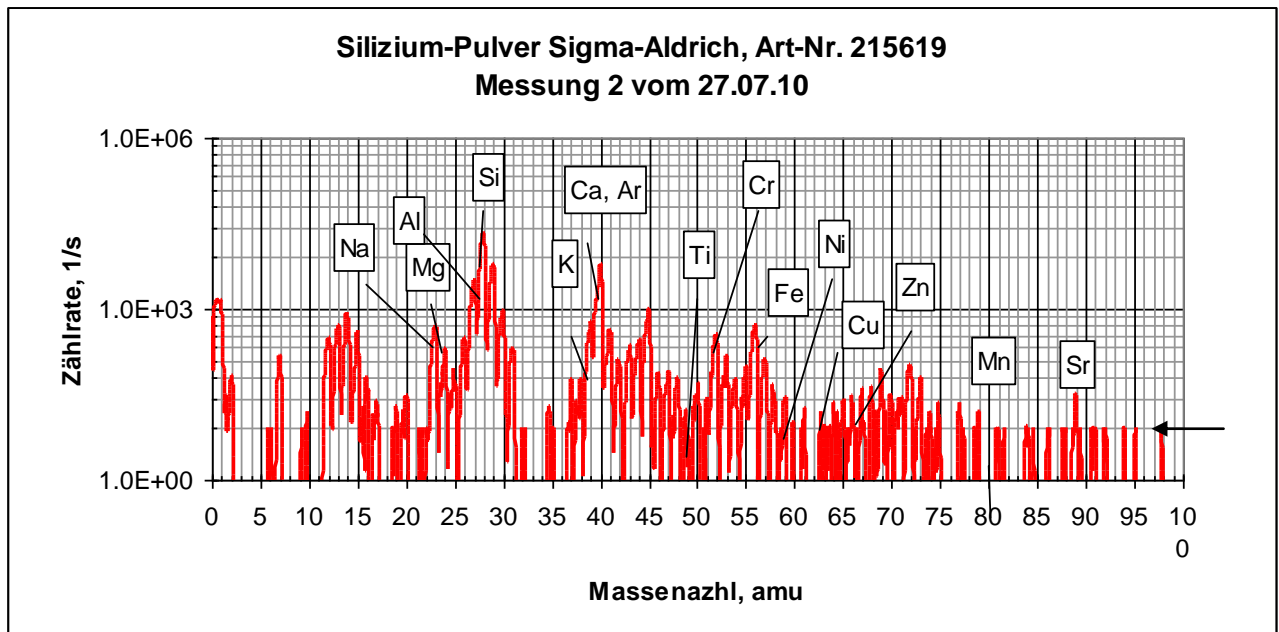


Abbildung 5.11: Massenspektrum des Si-Pulvers von Sigma Aldrich

Die Abbildung 5.11 zeigt das Massenspektrum des Pulvers. Entsprechend dem Analysezertifikat sind die Verunreinigungen des untersuchten Pulvers im Diagramm eingetragen. Zusätzlich zu den erwarteten Massenpeaks taucht eine Vielzahl weiterer Peaks im Massenspektrum auf, wobei davon ausgegangen werden kann, dass alle Signale unterhalb der Markierung(←) in Abbildung 5.11 durch Detektorrauschen verursacht werden. Da die Zählraten von isolierenden Proben insgesamt gering sind, ist die Abgrenzung der Peaks tatsächlich anwesender Elemente vom Detektorrauschen nicht absolut eindeutig, was neben anderen Phänomenen die Beurteilung und Interpretation der SIMS-Ergebnisse sehr schwer macht. Speziell die Quantifizierung der Massenspektren ist nicht ohne weiteres möglich. Im Regelfall erfordert dies den Aufbau einer Datenbasis, in der die Ergebnisse unterschiedlicher Referenzproben abgelegt sind. Dabei muss

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

berücksichtigt werden, dass nicht nur die Empfindlichkeit hinsichtlich einzelner Elemente um Größenordnungen variieren kann. Vielmehr spielt auch eine Rolle, ob neben dem untersuchten Element auch noch andere Elemente in der Probe vorhanden sind (Matrix-Effekt). Der Aufbau einer solchen Datenbasis läuft parallel zu den Versuchen, allerdings erfordert die Komplettierung mehrjährige Erfahrung im Umgang mit einem SIMS-System.

Da die SIMS Ergebnisse aber möglichst zeitnah für das Projekt nutzbar sein sollten, musste eine Strategie entwickelt werden, die es möglich macht, das im Plasmastrahl erzeugte Silizium zu beurteilen.

Abbildung 5.12 zeigt das SIMS-Spektrum einer mit dem oben beschriebenen Pulver beschichteten Probe.

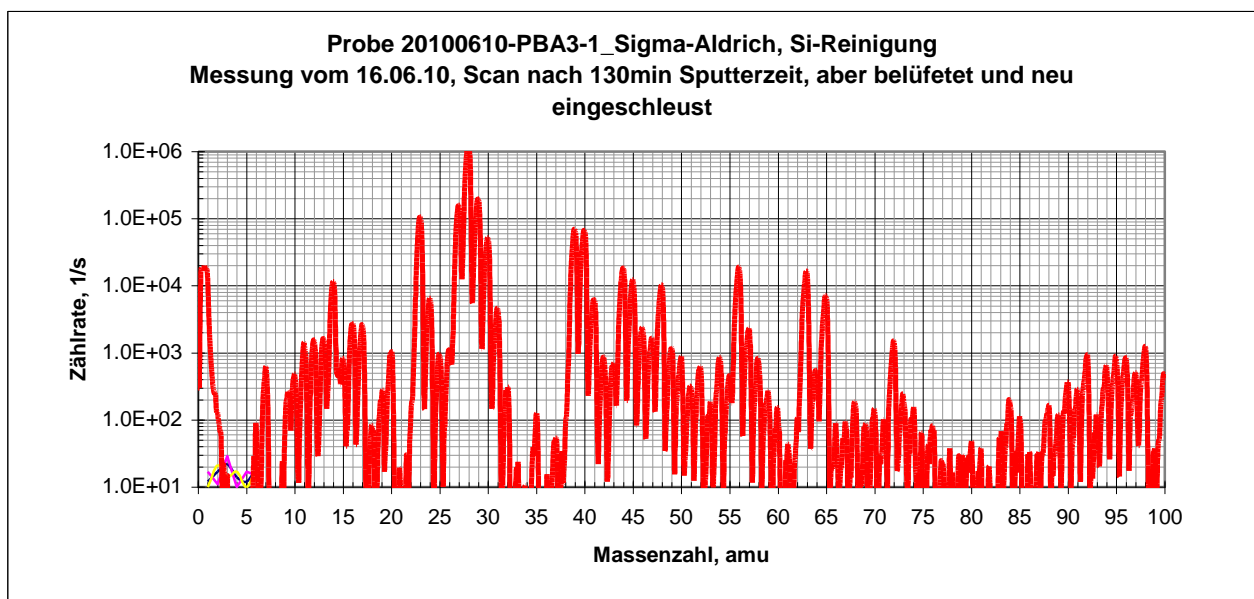


Abbildung 5.12: SIMS-Spektrum der Probe 20100610-PBA3

Das Spektrum unterscheidet sich deutlich vom Pulver-Spektrum. Um eine Aussage über den Unterschied der Zusammensetzungen der beschichteten Probe und dem Originalpulver machen zu können, wurden die beiden Spektren auf die Peakhöhe bei Massezahl 30 normiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.13 dargestellt.

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

Vergleich von Si-Pulver und beschichteter Probe 20100610-PBA3-1

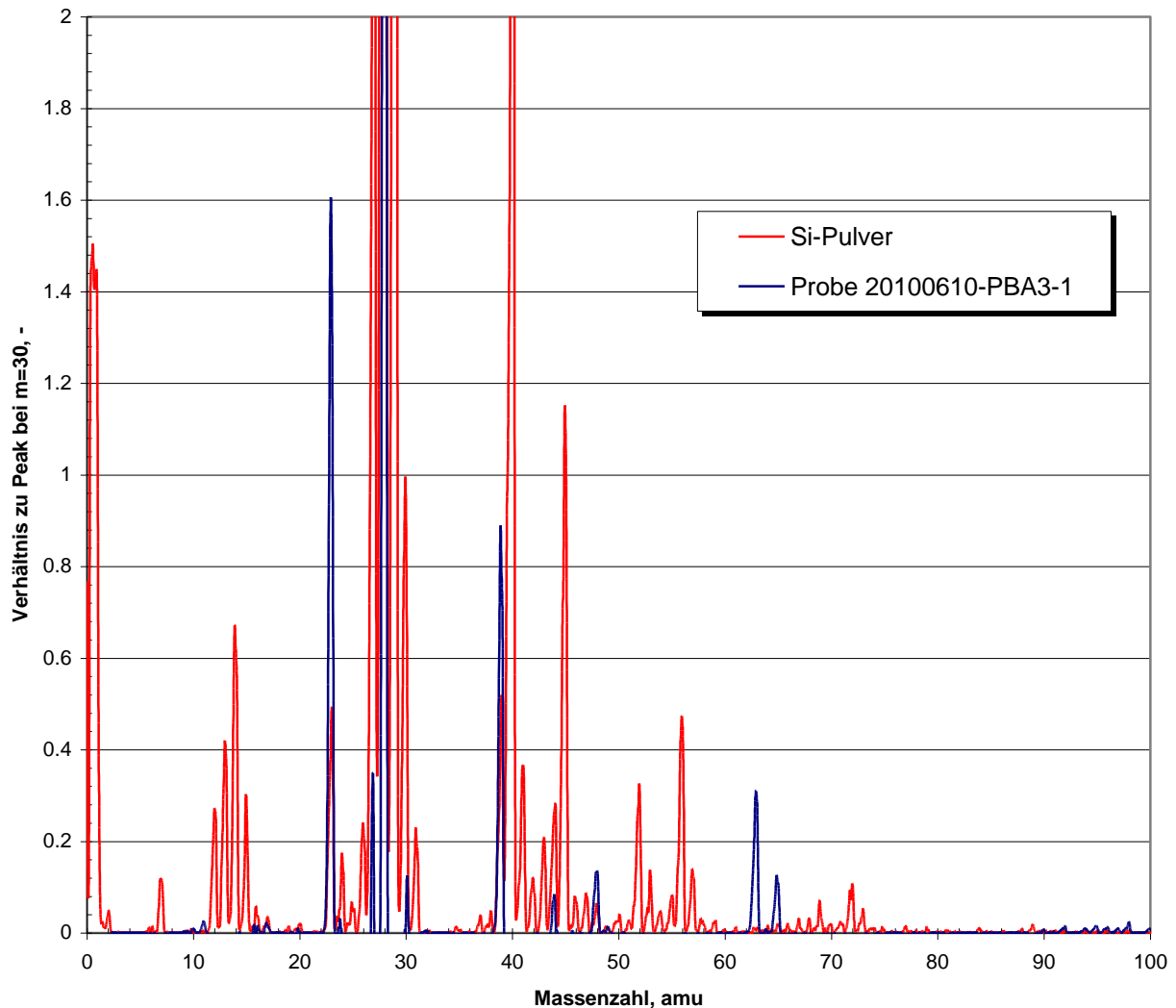


Abbildung 5.13: SIMS-Spektren der Probe 20100610-PBA3 und des Pulvers Sigma-Aldrich 215619

Der Darstellung ist zu entnehmen, dass fast alle Signale, die von der beschichteten Probe stammen, deutlich geringer ausfallen. Um einen noch besseren Überblick zu erhalten, wie sich das Verhältnis von Ausgangswerkstoff zu beschichteter Probe darstellt, ist die Differenz der Signale in Abbildung 5.14. dargestellt.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Vergleich von Si-Pulver und beschichteter Probe 20100610-PBA3-1
Differenz der normierten Peakhöhen

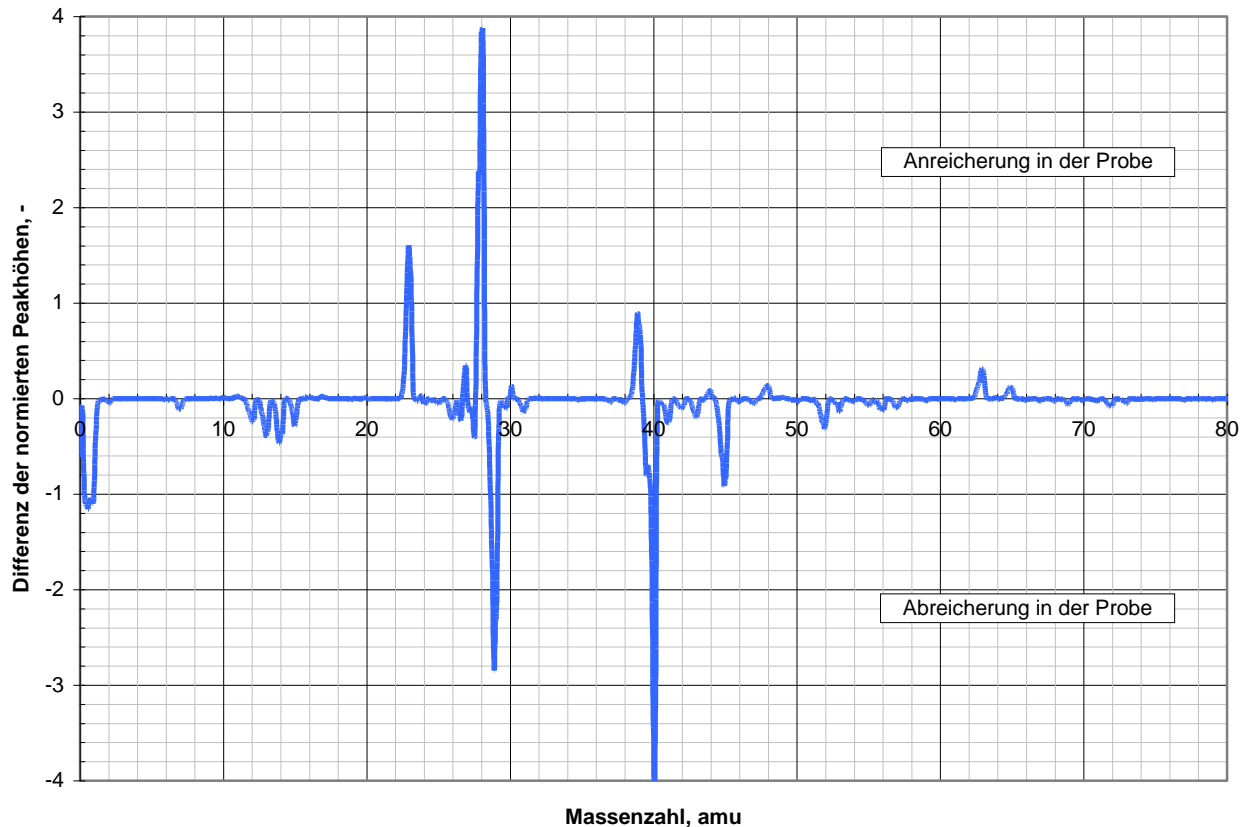


Abbildung 5.14: Differenz der SIMS-Signale der Probe 20100610-PBA3 und des Pulvers Sigma-Aldrich 215619

Aus Abbildung 5.14 wird deutlich, dass mit Ausnahme von 4 Elementen ein Abbau der im Pulver eingelagerten Fremdstoffe stattfand. Eine Anreicherung fand für die Elemente Natrium ($m=23$), Aluminium ($m=27$), Kalium ($m=39$) und Kupfer ($m=63;65$) statt.

Die Verstärkung des Natriumsignals auf den beschichteten Proben kann durch das Handling der Proben vor und nach dem Beschichtungsvorgang erklärt werden. Das Signal wird in der Regel durch die Berührung mit den Fingern verursacht. Werden die Proben mit dem XPS-System untersucht, verschwindet diese Signale in der Regel nach dem ersten Sputtern. Das SIMS-System hingegen ist sehr viel empfindlicher und das Signal ist auch nach dem Sputtern noch detektierbar.

Da die Plasmabrenner zum Teil aus Kupfer bestehen, ist dieses Element mit besonderer Sorgfalt zu beobachten. Das Anreichern von Kupfer kann immer ein erstes Anzeichen für Schäden am Plasmabrenner sein.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Für die Anreicherung von Kalium und Aluminium kann derzeit noch keine schlüssige Erklärung gegeben werden.

Um die Reproduzierbarkeit der Abscheidung zu untersuchen, wurden die Versuche in gewissen Zeitabständen wiederholt und die Ergebnisse untereinander verglichen. Abbildung 5.15 zeigt die Differenz der normierten SIMS-Signale für Probe 20100615-PBA3 und dem Siliziumpulver.

Vergleich von Sigma-Aldrich Si-Pulver und beschichteter Probe 20100615-PBA3-1
Differenz der normierten Peakhöhen

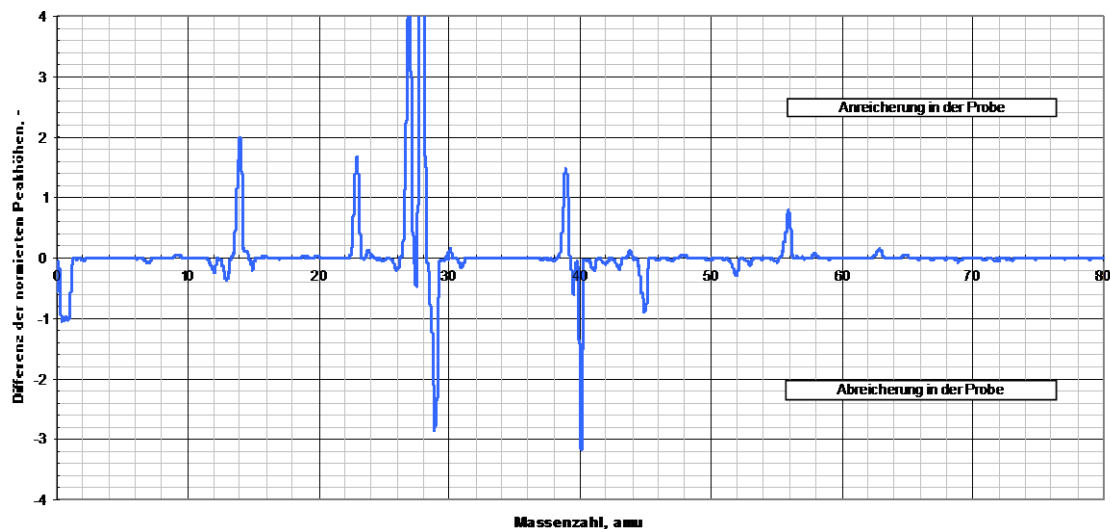


Abbildung 5.15: Differenz der normierten SIMS-Signale für Probe 20100615-PBA3 und dem Siliziumpulver Sigma-Aldrich 215619.

Auch hier werden mit den vorgenannten Ausnahmen alle Elemente in der Schicht abgereichert. Zusätzlich zu den 4 Elementen, die im zuvor dargestellten Versuch angereichert wurden, tritt nun auch noch Eisen und Stickstoff auf. Dafür fällt der Cu-Peak nahezu vollständig weg.

Die in Abbildung 5.16 dargestellte Probe 20100912 zeigt das gleiche Verhalten.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

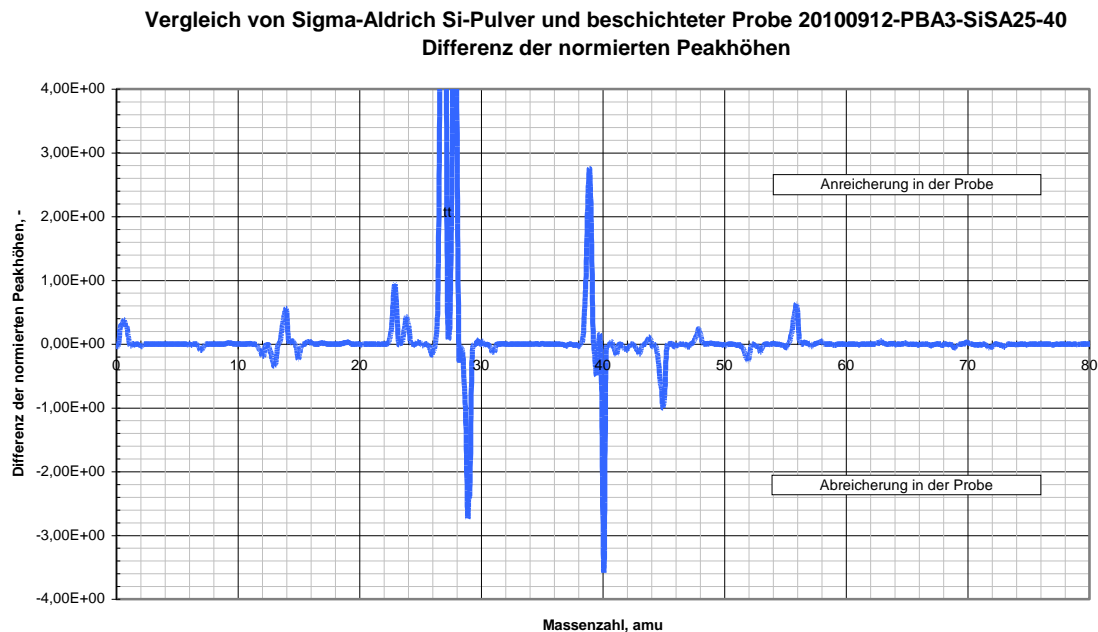


Abbildung 5.16: Differenz der normierten SIMS-Signale für Probe 20100912-PBA3 und dem Siliziumpulver Sigma-Aldrich 215619.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Plasmaverfahren in der Lage ist, metallurgisches MG-Silizium von Verunreinigungen zu befreien.

Weiterhin muss im Rahmen der weiteren Entwicklung des Plasmaprozesses darauf geachtet werden, dass der Plasmabrenner so ausgeführt wird, dass kein Abtrag von Kupfer in der Düsenkontur stattfindet. Dass dies möglich ist, konnte im Rahmen dieser Versuchsreihe gezeigt werden. In wie weit die Anreicherung von Eisen und Aluminium verhindert werden kann, muss die weitere Untersuchung zeigen. Erste Hinweise deuten aber darauf hin, dass eine weitere Energieerhöhung im Plasma für dieses Problem einen Lösungsansatz darstellen könnte.

Die Untersuchung des Verhaltens von metallurgischem Silizium sollte nur einen Zwischenschritt hin zur Verwendung von Sand als Grundstoff darstellen. In Abbildung 5.17 und 5.18 ist jeweils die Zusammensetzung von Sand, der als Grundstoff für die Glasherstellung verwendet wird, dargestellt. Dieser Sand besteht zu 99.5 % aus SiO_2 und in Anteilen zwischen 0.01 und 0.2 % aus Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O und Na_2O .

Die Abbildung 5.17 zeigt die mit dem SIMS-System gemessene Zusammensetzung. Dabei muss erwähnt werden, dass die Vermessung von nicht elektrisch leitenden Proben mit dem SIMS-System prinzipiell problematisch ist. Um die Zusammensetzung der Probe mit Hilfe des Massenspektrometers bestimmen zu können, müssen geladene Teilchen im Hochvakuum aus dem Oberflächenverbund

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

herausgelöst werden. Dies geschieht mit Hilfe von Argon-Ionen, die mit einer Ionenquelle erzeugt und auf die Oberfläche geschossen werden. Die entgegengesetzte Restladung bleibt zurück. Wenn die Probe nicht leitend ist, kann sie sich die fehlende Ladung nicht aus der Umgebung zurückholen oder abgeben. Dies äußert sich in einem Abfall der Intensität des Messsignals, weil nur noch die energiereichsten Ionen aus der Probe entkommen können. Dies macht eine Interpretation der gemessenen Daten oft schwierig, wenn nicht sogar unmöglich. Um diese Schwierigkeit wenigstens teilweise zu umgehen, wurde bei der Untersuchung der Sandproben im ersten Schritt folgendes Vorgehen gewählt. Damit eine leitfähige Unterlage vorhanden war, wurde der Sand auf eine Bleitablette mit einem Durchmesser von ca. 15 mm und einer Stärke von 3 mm gestreut. Der Sand wurde dann mit einer Presse vorsichtig in die Bleitablette eingedrückt. Dadurch und durch Aufsummierung und Mittelung einer Vielzahl von Einzelmessungen konnte ein verlässliches Ergebnis erzielt werden, wie das SIMS-Spektrum in Abbildung 5.17 zeigt.

Nach Ende des Projektzeitraumes wurde in das kombinierte XPS-/SIMS-System zusätzlich eine Elektronenquelle integriert. Durch Erzeugen einer Elektronenwolke über der nicht leitenden Probe wird die Probenoberfläche während der SIMS-Messung neutralisiert, sodass Teilchen wieder besser herausgeschlagen werden können, was die Signalintensität erhöht und die Auswertung erleichtert.

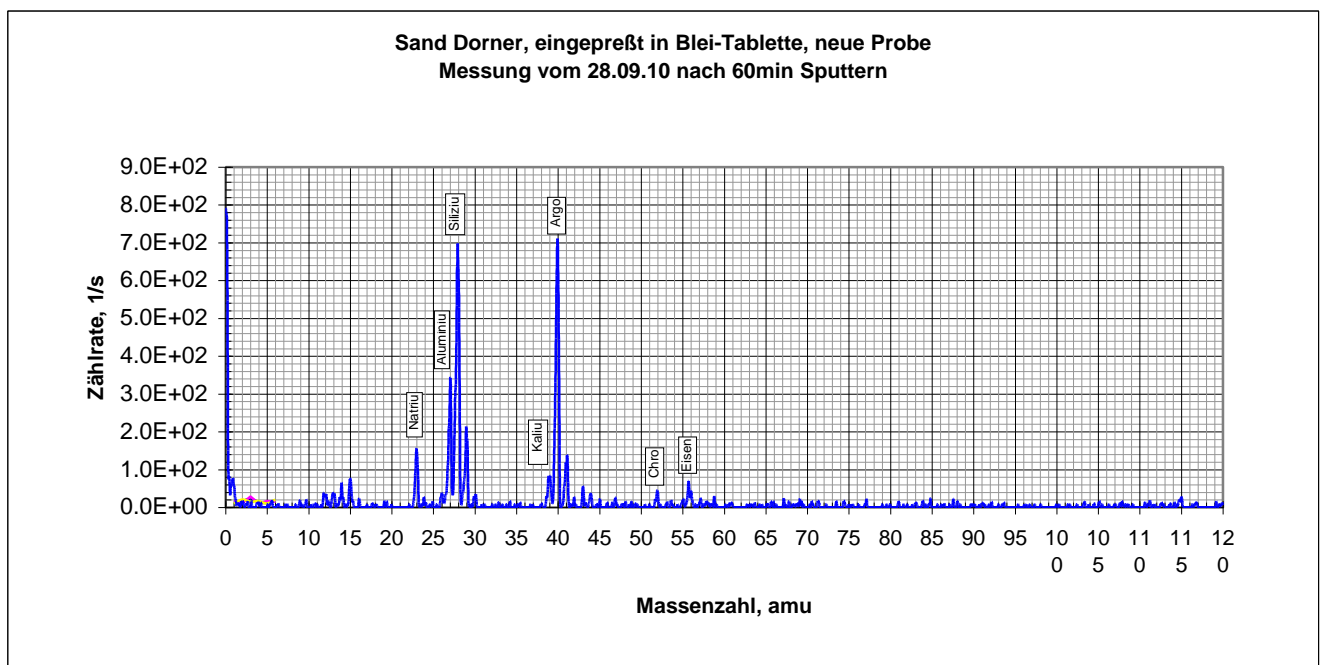


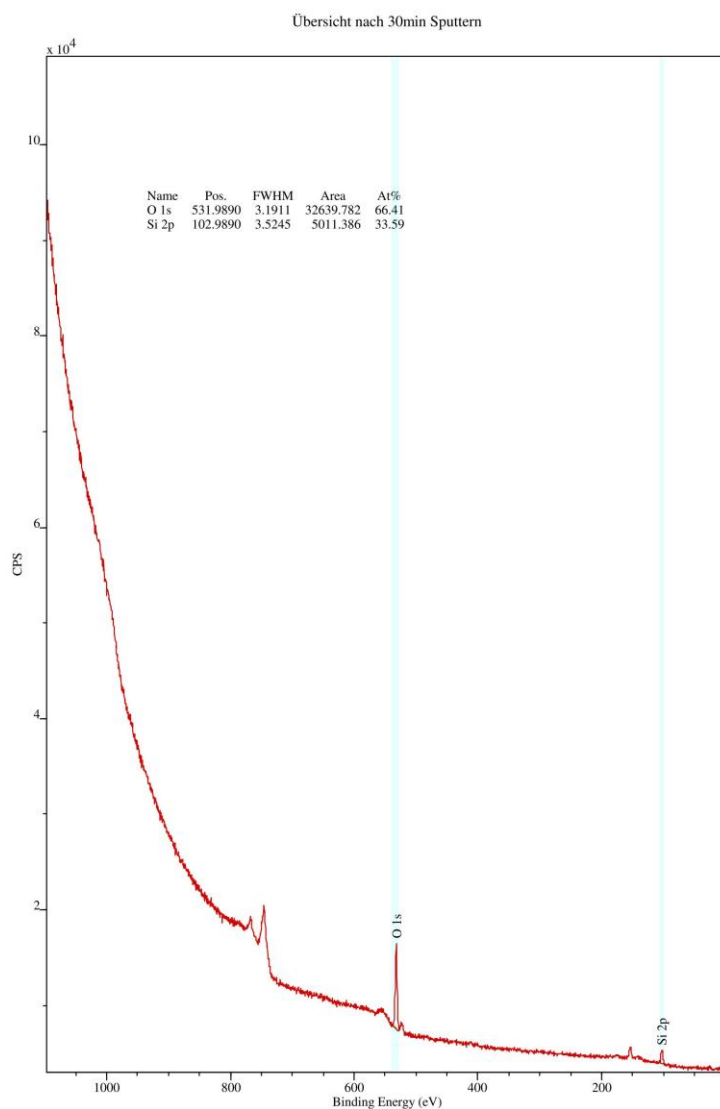
Abbildung 5.17: SIMS-Spektrum Sand der Firma Dorfner

Neben dem Siliziumdioxid, welches wie erwähnt in einer Reinheit von ca. 99.5% vorliegt, werden auch die oben angegebenen Elemente (aus Fe 56, Al 27, Ti 44, Ca 40, Mg 24, K 39 und Na 23) nachgewiesen. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

in Bild 5.18 dargestellten XPS-Spektrum der Sandprobe, so wird der Unterschied in der Empfindlichkeit beider Systeme deutlich. Alle Elemente, deren Anteil unter 0.5% liegt, können mit dem XPS-System gar nicht oder nur mit sehr großem Aufwand nachgewiesen werden.

Z:\work\Versuchsdaten\ESCA-Daten\Solarzellen\Proben 2010\Sandproben\sand dorfner.vms
Date printed: 10/01/10 09:28:47



CasaXPS (This string can be edited in CasaXPS.DEF/PrintFootNote.txt)

Abbildung 5.18: XPS-Spektrum vom Sand der Firma Dorfner

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Nachdem nun der Ausgangsstoff vermessen und damit die Ausgangszusammensetzung vor der Plasmabehandlung bekannt war, wurden Proben mit dem Dorfner-Sand beschichtet.

Vergleich von Dorfner-Sand und beschichteter Probe 20100911-PBA3-1

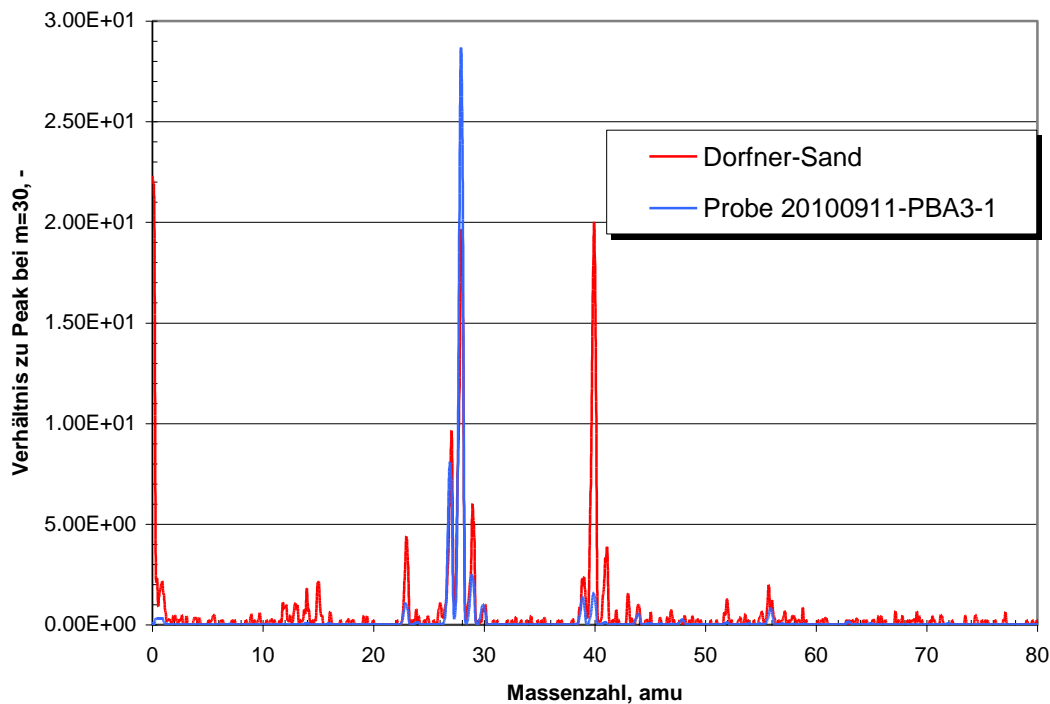


Abbildung 5.19: Auf Masse 30 normierte SIMS-Signale für Probe 20100911-PBA3 und den Sand der Firma Dorfner

Zunächst sind wieder die beiden Messkurven auf Masse 30 normiert worden und im Schaubild 5.19 aufgetragen. Wieder sind die Unterschiede zwischen beiden Messkurven relativ einfach zu erkennen. Zur besseren Darstellung ist die Differenz aus den jeweiligen Messwerten in Abbildung 5.20 dargestellt. Im Gegensatz zu den in den Abbildungen 5.14-5.16 dargestellten Masseverteilungen werden, mit Ausnahme des Aluminiums, die Mess-Signale aller Elemente reduziert. Da Aluminium weder im verwendeten Sand in größeren Mengen vorkommt noch im verwendeten Plasmabrenner bzw. in der Plasmakammer verbaut ist, stellt sich die Frage, ob das Mess-Signal für die Masse 27 tatsächlich von der Probe herrührt oder eventuell durch eine Besonderheit der Messapparatur verursacht wird. Dies abschließend zu klären war vor der Fertigstellung dieses Berichts nicht mehr möglich.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

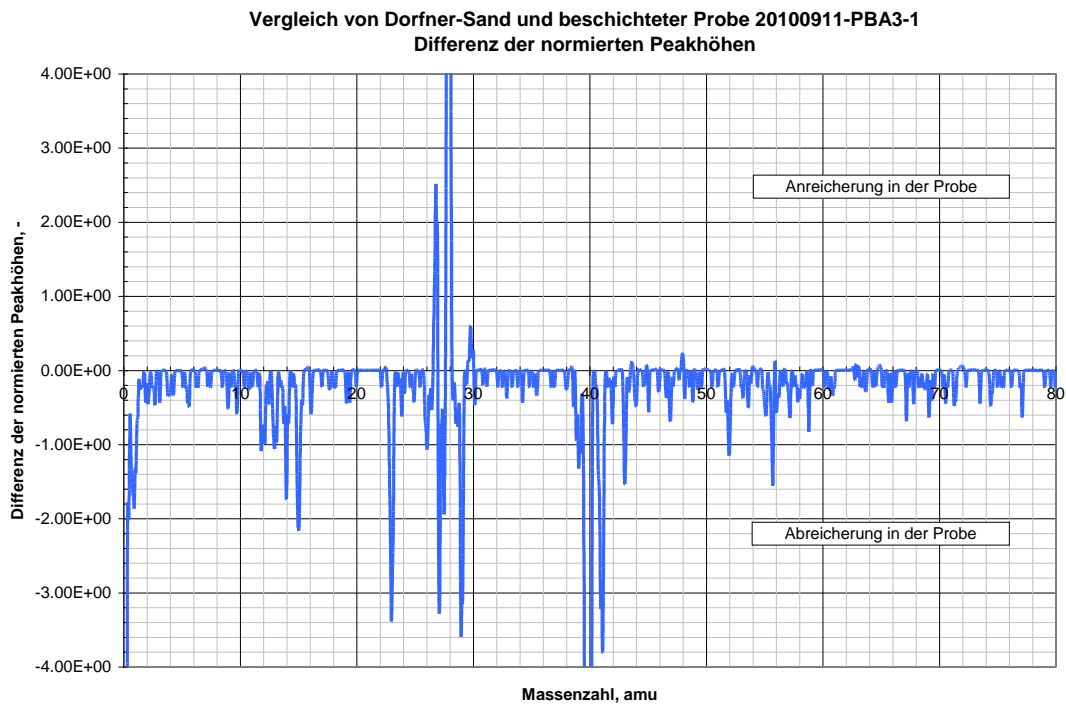


Abbildung 5.20: Differenz der normierten SIMS-Signale für Probe 20100911-PBA3 und dem Sand-Dorfner

Bereits vor der Verfügbarkeit des SIMS-Systems wurde, wie in Kapitel 3 beschrieben, die Leistungsfähigkeit der Plasmageneratoren Schritt für Schritt vergrößert.

Zur Ergänzung sind in den Abbildungen 5.21- 5.23 noch Ergebnisse der Vermessung von Schichten, die mit Hilfe einer zweistufigen Plasmabrennerversion erzeugt wurden, dargestellt. Auch hier wurde als Ausgangsstoff wieder der Sand der Firma Dorfner verwendet. Für die Differenzbildung wurden wieder die in Abbildung 5.17 vorgestellten Ergebnisse herangezogen. Neben der SIMS-Messung wurden auch an dieser Probe XPS-Messungen durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildungen 5.23 dargestellt.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

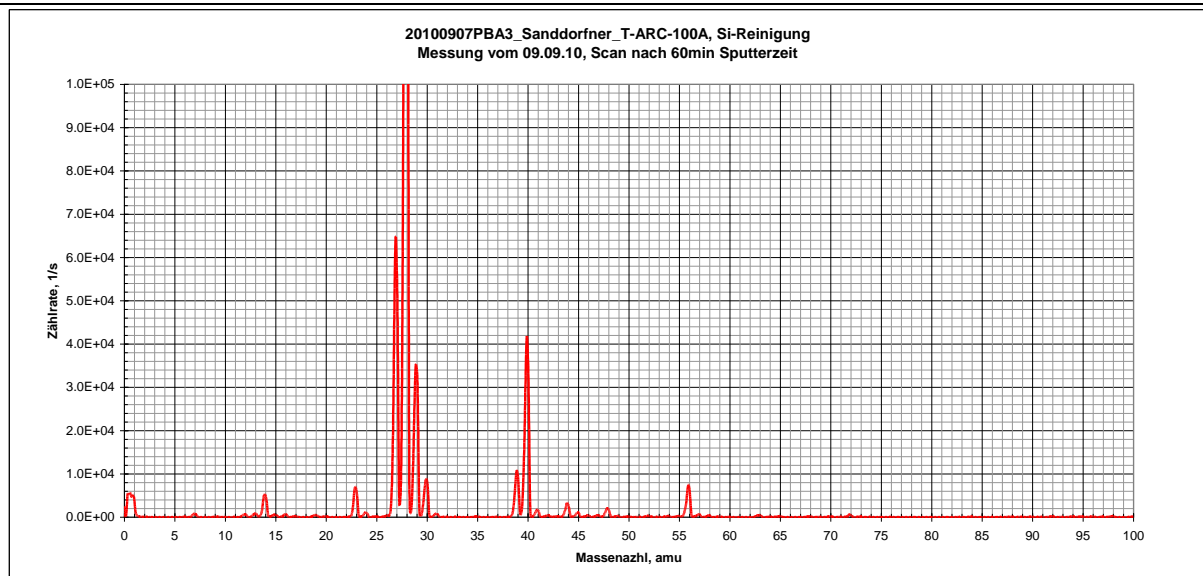


Abbildung 5.21: SIMS-Signale für Probe 20100907-PBA3

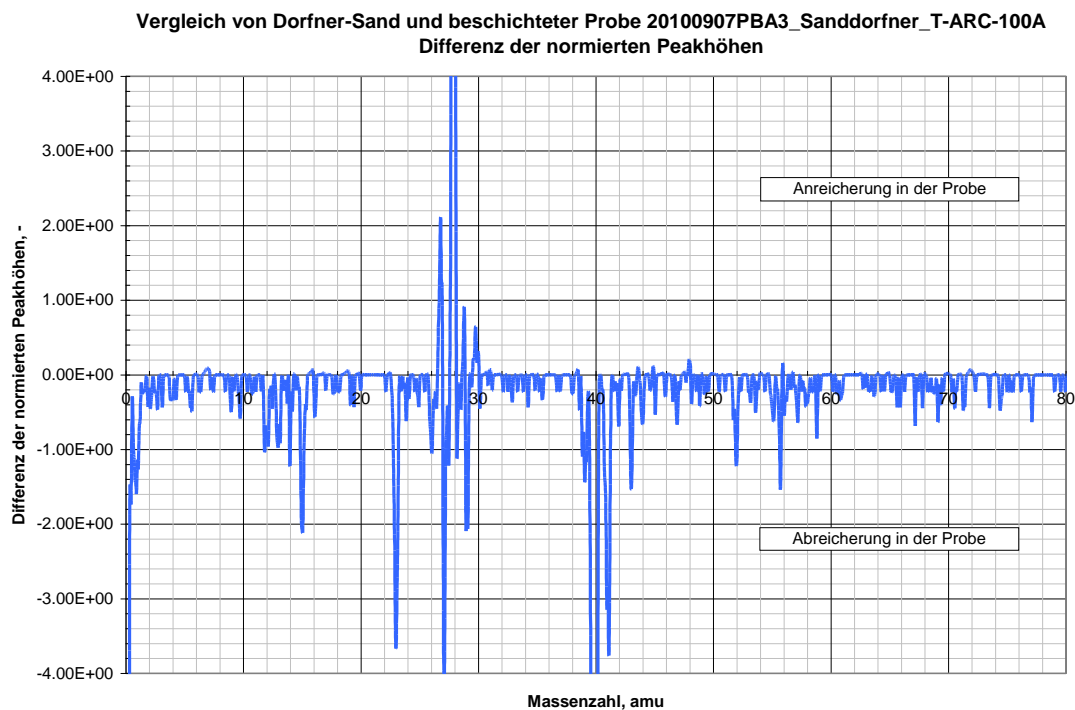
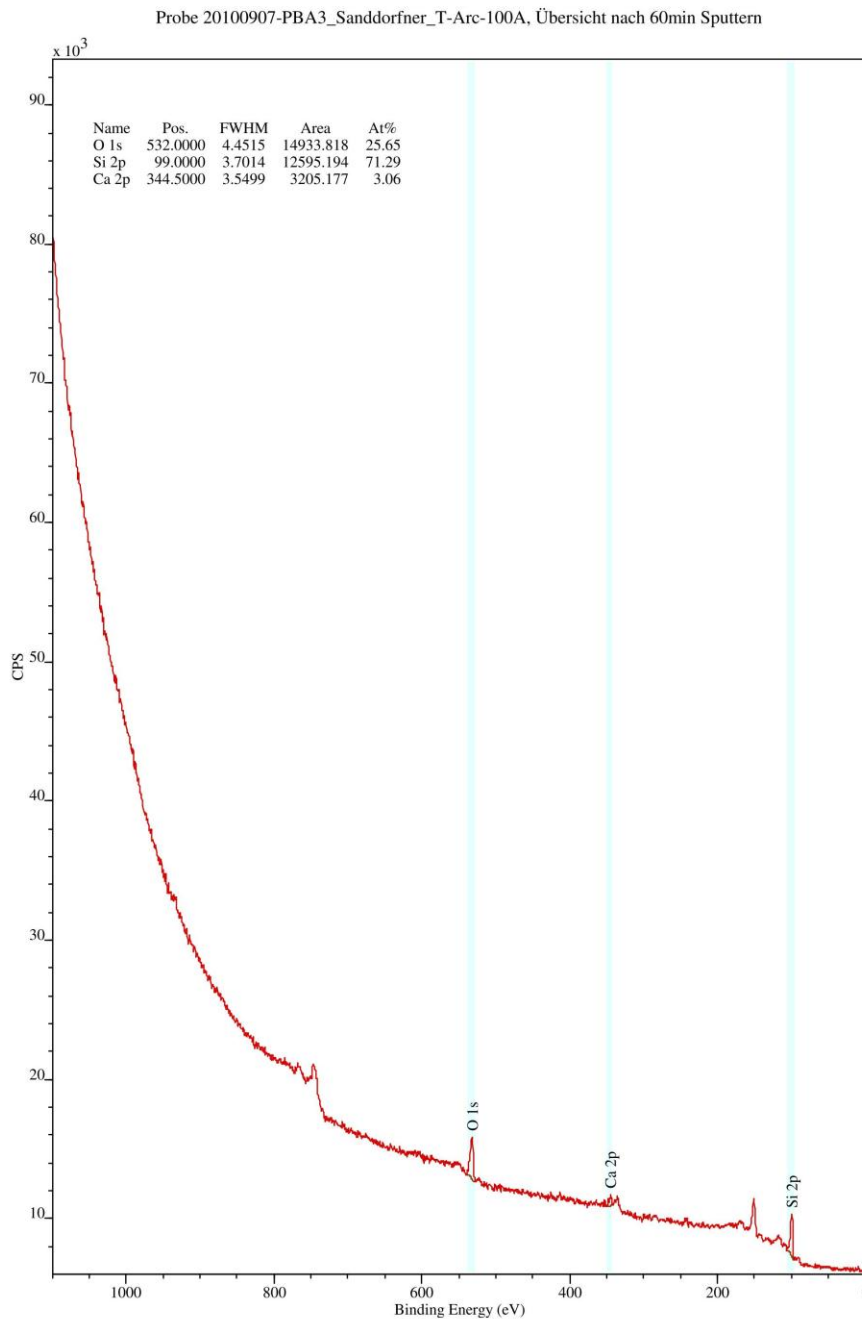


Abbildung 5.22: Differenz der normierten SIMS-Signale für Probe 20100907-PBA3 und den Sand-Dorfner

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Z:\work\Versuchsdaten\ESCA-Daten\Solarzellen\Proben 2010\Si aus Sand\20100907pba3_sanddorfer_t-arc-100a.vms
 Date printed: 10/01/10 14:08:34



CasaXPS (This string can be edited in CasaXPS.DEF/PrintFootNote.txt)

Abbildung 5.23: XPS-Spektrum Probe 20100907-PBA3

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

Erstaunlicherweise wird in der XPS-Messung der Probe 20100709-PBA3 mit 3% ein sehr hoher Calciumanteil gemessen, der nicht durch den im Ausgangsstoff vorhandenen, vergleichsweise geringen Calciumoxidanteil von ca. 0.01 % erklärt werden kann. Auch sind in der Plasmaanlage keine Teile verbaut, die das Vorhandensein von Calcium auf der Probenoberfläche erklären würden. Auch hier müssen weitere Untersuchungen Aufschluss über die Herkunft geben.

Werden Proben einzeln beschichtet, muss die Plasmaanlage bei jeder Inbetriebnahme evakuiert und nach der Plasmaabscheidung wieder belüftet werden. Dabei ergibt sich das Problem, dass bei jeder abgeschiedenen Schicht mehr oder weniger hohe Sauerstoffanteile an der Oberfläche gemessen werden. Auch bei der Reinigung von Sand beziehungsweise bei der Herstellung von Silizium direkt aus Sand tritt dies Phänomen auf. Die Ursachen können sehr unterschiedlich sein:

1. Der Sand wird im Wasserstoffplasma zu wenig reduziert. Grund hierfür könnte sein, dass die Plasmaanlage mit zu wenig Leistung betrieben wurde und das Plasma deshalb nicht heiß genug und damit nicht reaktiv genug war.
2. Sauerstoff beziehungsweise Wasserdampf, der sich während der Wartungs- und Beladezeiten in der Plasmaanlage anlagert hatte, tritt während oder unmittelbar nach der Beschichtung mit den eventuell noch heißen Oberflächen in Wechselwirkung und bildet Oxidschichten.
3. Werden die beschichteten Proben aus der Plasmaanlage genommen, lagert sich sofort Sauerstoff an deren Oberfläche an. Je nach Rauigkeit der Proben breitet sich der Sauerstoffanteil bis in mehrere μm Tiefe in die erzeugte Schicht aus und eine Abnahme des Sauerstoffgehalts kann erst nach mehren Stunden Sputtern festgestellt werden(siehe Abbildung 5.6).

Problem 1 kann durch Erhöhung der Plasmaleistung gelöst werden. Hierzu ist (gemäß Kapitel 3 Brennerentwicklung) genügend Potential vorhanden.

Problem 2 löst sich quasi von selbst, wenn die Plasmaanlage im Dauerbetrieb gefahren wird. Dann sind Wasser und Sauerstoff nach einer gewissen Anfahrzeit aus der Anlage verschwunden.

Problem 3 kann durch Absputtern oder Abätzen der Oxidschichten vor der Weiterverarbeitung des Siliziums gelöst werden. Dieses Vorgehen ist Stand der Technik.

Leider kann aus heutiger Sicht noch keine verlässliche Aussage über die quantitative Zusammensetzung des erzeugten Siliziums getroffen werden, die über die XPS-Ergebnisse hinausgeht. Bevor das SIMS-System für diese Aufgabe genutzt werden kann, muss von der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH eine Vielzahl von weiteren Referenzmessungen durchgeführt werden. Teilweise sind solche Daten in der

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

Literatur vorhanden, allerdings ist fraglich, ob diese ohne Weiteres auf das hier diskutierte System übertragen werden können. Vielmehr ist davon auszugehen, dass diese Datenbank speziell für das vorhandene System durch eine Vielzahl von Referenzmessungen erarbeitet werden muss. Am Aufbau dieser Datenbank wird seit Verfügbarkeit des SIMS-Systems mit Hochdruck gearbeitet.

Um einen letzten Eindruck vom aktuellen Stand des abgeschiedenem Siliziums zu geben, werden in Abbildung 5.24 die Massenspektren eines hochreinen Wafers, der für die Qualifikationsmessungen benutzt wurde, mit der aus Sand abgeschiedenen Schicht aus den Bildern 5.21-5.23 verglichen.

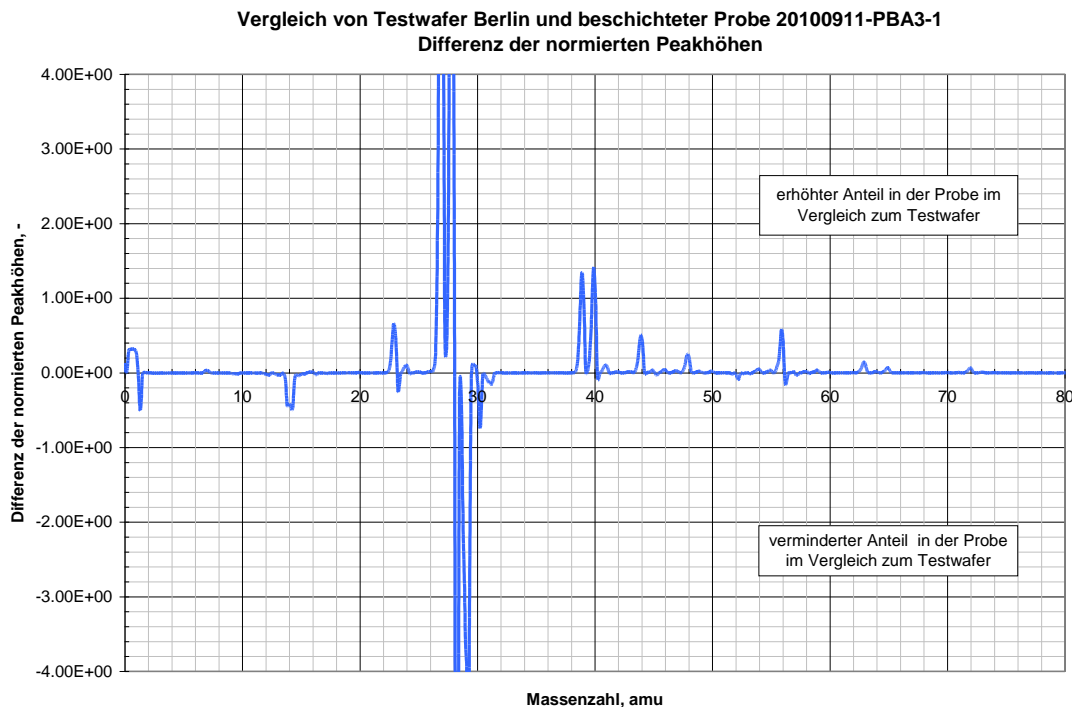


Abbildung 5.24: Differenz der normierten SIMS-Signale für Probe 20100911-PBA3 aus Dorfner-Sand und einem hochreinen Testwafer der für die Qualifikation des SIMS-Systems vermessen wurde.

Ob mit dem jetzigen Entwicklungsstand des Plasmaverfahrens die Anforderung, die an Solargrade Silizium gestellt werden erreicht sind, muss im Moment noch offen bleiben, da eine Quantifizierung der SIMS-Ergebnisse derzeit noch nicht möglich ist. Sehr wohl kann aber gesagt werden, dass in einem Verfahrensschritt direkt aus Sand Silizium erzeugt werden kann, dessen Reinheit höher ist, als die von Rohsilizium. Darauf weisen die geringen Anteile (max. 200 ppm) an Fremdstoffen im Ausgangswerkstoff und deren Abnahme während der Plasmabehandlung hin.

Um den aktuellen Stand der eigenen Messungen und Auswertungen trotzdem zumindest grob einordnen zu können, wurden einige Proben an RTG (<http://www.rtg->

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

berlin.de/RTG/german/SIMS.html) und Fraunhofer CSP zur Untersuchung übergeben.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Firma RTG Mikroanalyse GmbH diskutiert. Für diese Untersuchung wurden eigens Materialproben angefertigt. Diese bestanden aus Si-Wafer-Bruchstücken, die entsprechend der Wünsche der Firma RTG auf eine Größe von 1 cm x 2 cm zugeschnitten wurden. Da die Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH normalerweise deutlich größere Proben beschichtet, musste für diese Probengröße ein eigener Probenhalter hergestellt werden. Außerdem kann die Plasmaanlage aufgrund der Tatsache, dass die Waferstücke sehr temperaturschockempfindlich sind nur mit 75% der Nominalleistung gefahren werden. Diese Proben wurden mit Silizium beschichtet, wobei wieder Sand der Firma Dorfner den Ausgangsstoff darstellte. Dieser Sand besteht zu 99.0 % aus SiO_2 und in Anteilen zwischen 0.01 und 0.2 % aus Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O und Na_2O . Allerdings war der Al_2O_3 -Anteil hier mit 0,5 % etwas größer als bei den oben beschriebenen Untersuchungen.

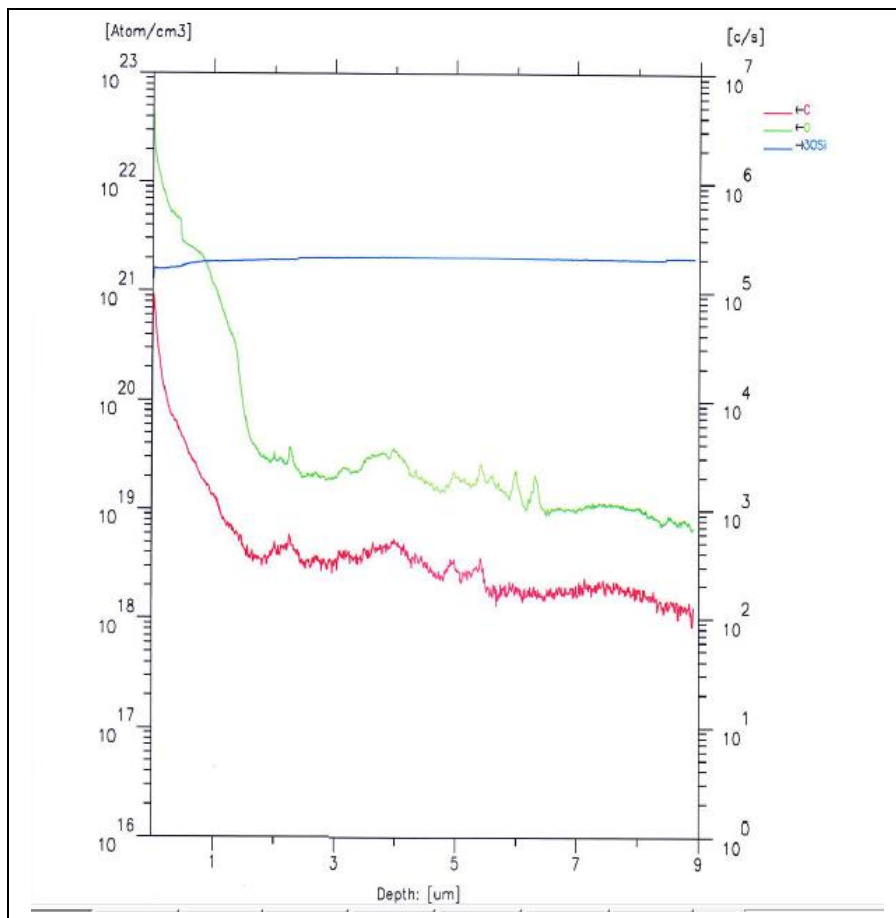


Abbildung 5.25: Konzentrations-Tiefenprofile von Sauerstoff, Kohlenstoff und dem Silizium-Isotop ^{30}Si

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

Abbildung 5.25 zeigt die Konzentrations-Tiefenprofile von Sauerstoff, Kohlenstoff und ^{30}Si . Zur Quantifizierung wurden C/Si- und O/Si- Implantationsstandards herangezogen. Man erkennt, dass an der Probenoberfläche Sauerstoff und Kohlenstoff vorherrschen. Mit zunehmender Tiefe wird das abgeschiedene Silizium reiner. Ab einer Tiefe von ca. 1-2 μm fällt die Konzentration von Sauerstoff und Kohlenstoff nur noch leicht.

Die hohe Konzentration der Ausgangsbestandteile an der Oberfläche der Probe erklärt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit durch den derzeitigen Ablauf des Beschichtungsvorgangs. Die Proben werden stationär im Zentrum des Plasmastrahls in die Plasmakammer eingebaut. Nach der Zündung des Plasmas wird der Sand über ein Trägergas in den Plasmastrahl eingeblasen. Im Plasmastrahl wird der Sand zu Silizium umgewandelt und dann auf der Materialprobe abgeschieden. Am Ende des Beschichtungsvorgangs wird die Sandzufuhr abgestellt, die Plasmaleistung heruntergefahren und das Plasma abgeschaltet. Während dieser Zeit muss der Trägergasstrom aufrechterhalten werden. Da der Trägergasstrom den Pulverförderer durchströmt, muss damit gerechnet werden, dass sich zum Ende des Beschichtungsvorgangs nur teilweise oder gar nicht umgesetzter Sand an der Probenoberfläche ablagert. Dieses Problem ist mit der nächsten Ausbaustufe der Plasmaanlage, in der die Proben automatisch bei voller Leistung in den Plasmastrahl eingebracht werden, nicht mehr relevant. Außerdem darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die Anlage für jeden neuen Versuch für die Bestückung und Entnahme der Proben geöffnet werden muss. Dies hat zur Folge, dass in der Anlage immer ein gewisses Maß an Verunreinigungen (vor allem Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid) vorhanden ist. Diese werden zwar im Plasmabetrieb nach und nach abgebaut, spielen aber während des ersten Versuchs nach dem Evakuieren der Anlage eine große Rolle. Auch dieser Effekt wird, wenn die nächste Ausbaustufe der Plasmaanlage zur Verfügung steht, keine Rolle mehr spielen.

Trotz dieser negativen Effekte und obwohl die Versuche mit reduzierter Plasmaleistung durchgeführt wurden, liegen die Anteile von Sauerstoff mit 100 ppm und Kohlenstoff ~ 20ppm schon im Bereich der für SG- Silizium akzeptablen Werte.

Für die Tiefenprofile B/Si und Al/Si, die in Abbildung 5.26 dargestellt sind, ergibt sich ein ähnliches Bild. Auch hier fallen die Konzentrationskurven zunächst stark ab. Zudem muss in Betracht gezogen werden, dass sowohl der Abschaltvorgang als auch die Anfangskontamination der Anlage eine Rolle spielen.

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

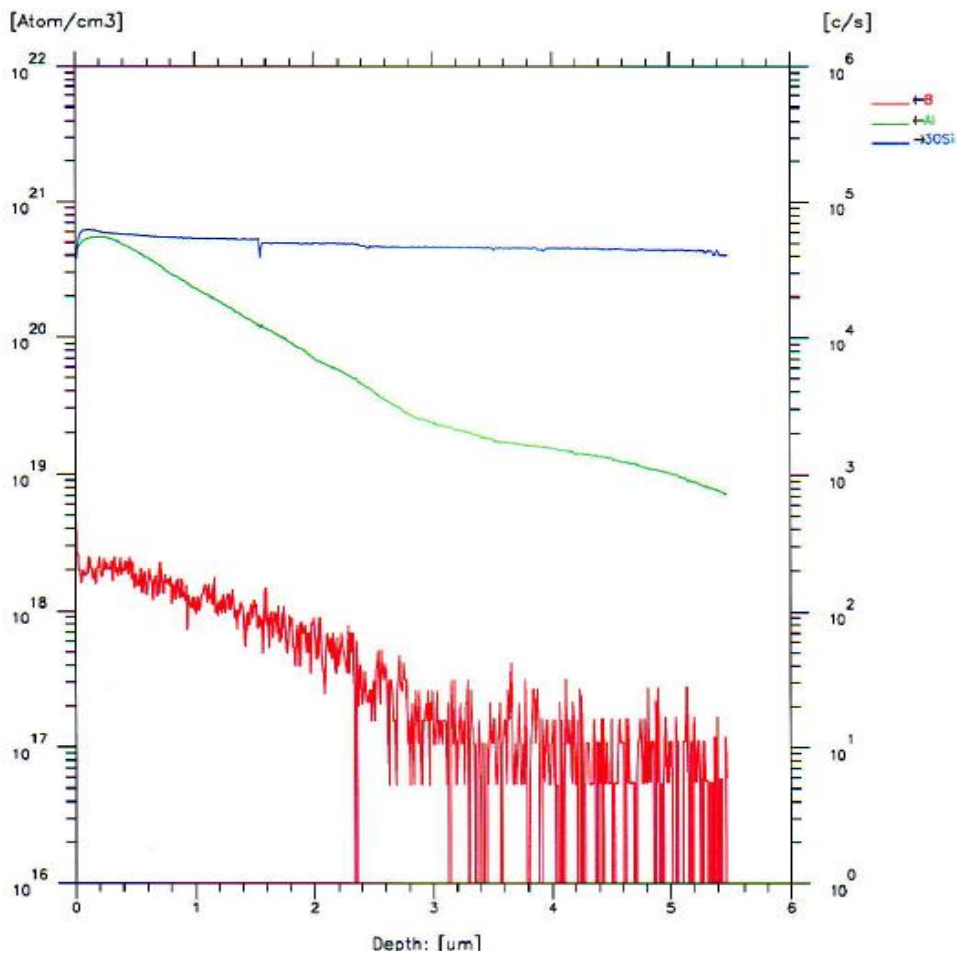


Abbildung 5.26: Konzentrations-Tiefenprofile von Sauerstoff, Kohlenstoff und ^{30}Si

Es zeigt sich, dass auch Bor und Aluminium im Plasma aus dem Ausgangsstoff entfernt werden. Im Fall von Aluminium fällt der Anteil durch die Plasmabehandlung von ca. 0,5% 5000 ppm auf unter 100 ppm. Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich Aluminium aufgrund seiner Physikalischen Eigenschaften (relativ niedrige Schmelztemperatur) während des Abschaltvorgangs in der Anlage großflächig verteilt und ablagert und später unter Plasmaeinwirkung nach und nach abgebaut werden muss. Dies muss später bei der Prozessführung berücksichtigt werden. Trotzdem kann gesagt werden, dass auch dieses Element sehr gut aus dem Sand entfernt wird.

Bor hingegen verhält sich analog zu Sauerstoff und Kohlenstoff. Hier lässt sich ebenfalls wieder der Abschalteffekt (Anlagern von nicht umgesetztem Sand an der Probenoberfläche) beobachten. Der Boranteil fällt durch die Plasmabehandlung von ca. 20 ppm in den Bereich von einem 1 ppm, teilweise sogar darunter. Aus dem Schaubild ist zu entnehmen, dass die Zählraten stark zu schwanken beginnen, was

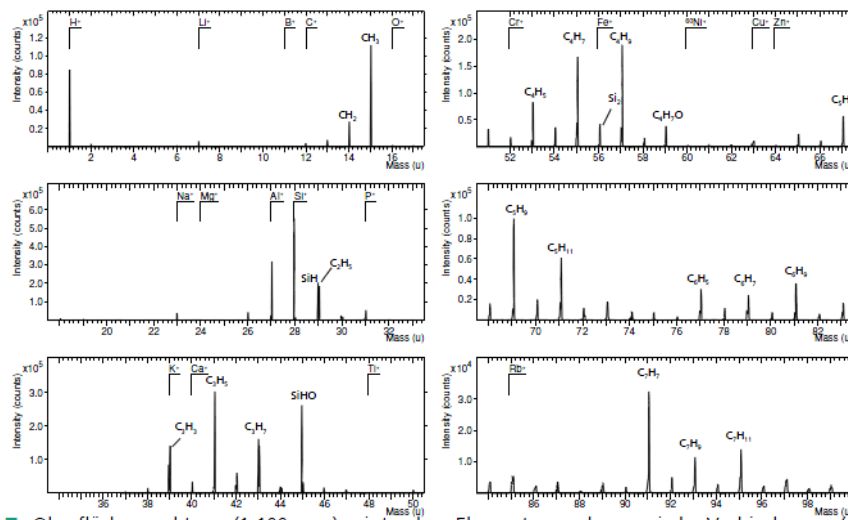
Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

einen Hinweis auf das Erreichen der Nachweisgrenze des verwendeten Messgeräts darstellt. Inwieweit die erreichte Borkonzentration für SG- Silizium akzeptabel ist, muss geprüft werden. Verbesserungspotential liegt hier vor allem darin, dass die Anlage für diese Versuche nicht bei voller Leistung gefahren wurde und dass die Anlage in der nächsten Ausbaustufe leistungsmäßig noch verstärkt wird.

Neben der Firma RTG wurde wie erwähnt auch das Fraunhofer CSP in die Untersuchung mit eingebunden. Mittels ToF-SIMS Analyse sollten dort die Zusammensetzung und Reinheit des abgeschiedenen Siliziums untersucht werden. Von Interesse waren insbesondere die Elemente Si, B, O, C, P, Cu, Fe und Al im oberflächennahen Bereich der Siliziumschicht und deren Verlauf bis in eine Tiefe von 1-2 µm. Eine quantitative Bestimmung der Anteile des erzeugten Siliziums war aufgrund fehlender Kalibrationsstandards nicht möglich. Trotzdem sollen die Ergebnisse auszugsweise hier dargestellt werden.

Bild 5.27 zeigt eine Übersichtsmessung des CSP, Bild 5.28 die entsprechenden Messergebnisse der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH. Im Verlauf des Tiefenprofils in Bild 5.29 ist der Abschalteneffekt deutlich zu erkennen.

Positives ToF-SIMS Oberflächenspektrum Übersicht



■ Oberflächenspektrum (1-100 amu) zeigt neben Elementen auch organische Verbindungen (z.B. durch Kontakt mit Verpackungsmaterial)

Abbildung 5.27: Oberflächenspektrum gemessen vom Fraunhofer CSP

Projekt:

Az. 23845 – 24/2
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

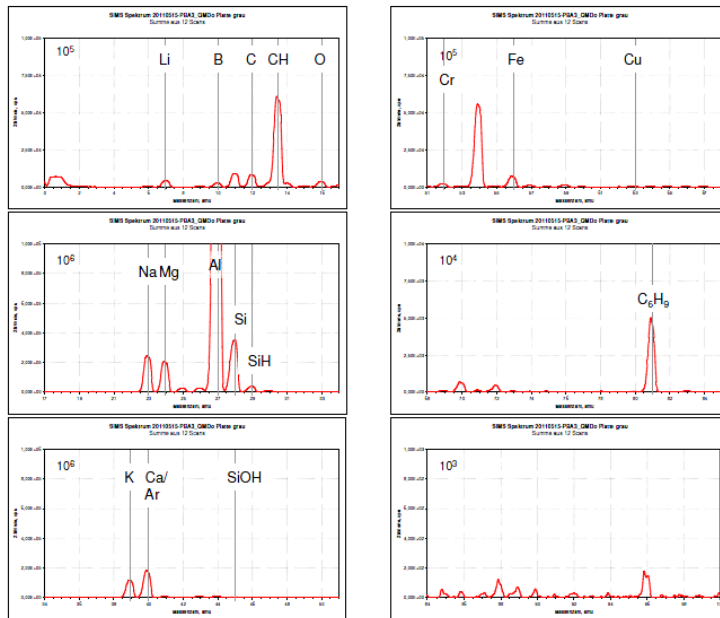


Abbildung 5.28: Oberflächenspektrum gemessen von der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH

Positives ToF-SIMS Tiefenprofil

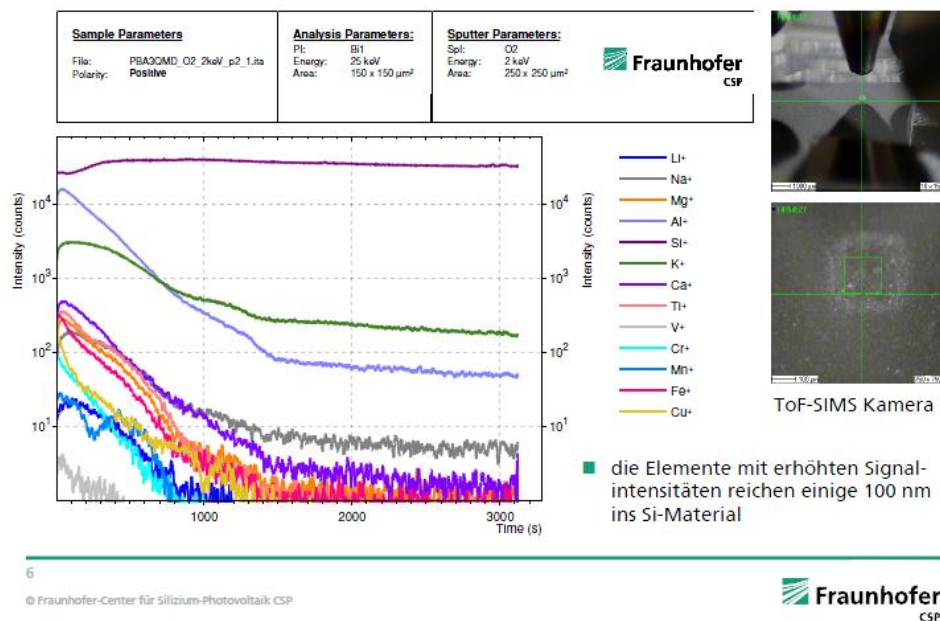


Abbildung 5.29: Tiefenprofil gemessen vom Fraunhofer CSP

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

Der Vergleich der externen Messungen mit den eigenen zeigt im Wesentlichen gute Übereinstimmungen. Einerseits ergeben sich Unterschiede eventuell aus der Tatsache, dass das CSP ein ToF-SIMS-System benutzt, die Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH mit einem Quadrupol als Massenanalysator arbeitet. Der Hauptunterschied besteht wahrscheinlich darin, dass bei den externen Messungen Sauerstoff als Sputtergas verwendet wurde, was das Messergebnis nicht nur quantitativ sondern auch qualitativ beeinflusst. Die Peaks sind nicht nur insgesamt höher, sondern auch die Verhältnisse der Peakhöhen ändern sich. So wird z.B. der Si-Peak in Anwesenheit von Sauerstoff um ein Vielfaches höher, andere Elemente zeigen unveränderte Intensitäten. Außerdem kann mit Sauerstoff in vernünftigen Zeiten (ca. 1000 s) eine Sputtertiefe von ca. 1 µm erreicht werden. Eine Bestimmung der Sputtertiefe bei der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH ist zurzeit mangels eines geeigneten Messgerätes nicht möglich. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die Sputterraten wesentlich niedriger liegen und daher eingangs dieses Kapitels dargestellte Ergebnisse in den durch den Abschalteneffekt verunreinigten Schichtbereichen nahe der Oberfläche der Proben aufgezeichnet wurden. Dies würde bedeuten, dass diese Messergebnisse generell ein zu schlechtes Bild vom erzeugten Silizium zeichnen.

Für zukünftige Messungen besteht außerdem die Möglichkeit, das XPS-SIMS-System der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH auch mit Sauerstoff als Sputtergas zu betreiben.

Die Ergebnisse der Analysen der Firma RTG zeigen, dass es mit den Optimierungen, die an der Plasmaanlage derzeit durchgeführt werden (Probenezufuhr ohne Öffnen der Anlage; weitere Erhöhung der Plasmaleistung) möglich ist, die Schwelle zur Solargrade – Silizium Qualität zu überschreiten.

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

6. Fazit und Ausblick

Für die Herstellung von Solargrade-Silizium wurde im Rahmen dieses Projekts eine Pilotanlage aufgebaut. Die Anlage ist so konzipiert, dass Silizium sowohl in kleinen Blöcken (Ingots) als auch als Schicht auf Platten oder Bänder abgeschieden werden kann. Dabei wurde in der ersten Erprobungsphase festgestellt, dass die Erzeugung von Ingots deutlich schwieriger durchzuführen ist, als die Beschichtung von Bändern.

Es konnte im Rahmen dieses Projekts gezeigt werden, dass es möglich ist, Silizium direkt unter Verwendung von Sand als Ausgangsstoff herzustellen. Allerdings kann der endgültige Beweis, dass es sich beim abgeschiedenen Material um Solargrade-Silizium handelt, noch nicht angetreten werden.

Zu Beginn des Projekts wurde davon ausgegangen, dass die Photoelektronenspektroskopie (XPS) das im Hochleistungsplasma erzeugte Silizium über den Projektzeitraum hinweg ausreichend genau charakterisieren könnte.

In der ersten Projekthälfte konnten jedoch relativ schnell sehr vielversprechende Ergebnisse erzielt werden, sodass das die Nachweisgrenzen des XPS-Systems unterschritten wurden und neue Möglichkeiten der Probenuntersuchungen in das Projekt integriert werden mussten.

Bei der Erweiterung des Diagnosesystems fiel die Wahl auf ein Sekundärionenmassenspektrometer (SIMS). Diese Geräte besitzen eine ausreichende Empfindlichkeit, um Silizium zu charakterisieren, welches in der Photovoltaik zu Solarzellen weiterverarbeitet werden soll. Neben der ausreichend großen Empfindlichkeit sollte das System eine weitere Randbedingung erfüllen. Es musste in das bereits vorhandene XPS-System integrierbar sein und trotzdem eine ausreichende Empfindlichkeit besitzen. Mit der Beschaffung des Systems wurde in der zweiten Projekthälfte begonnen. Aufgrund der schwierigen Randbedingungen mussten der endgültigen Beschaffung Testmessungen vorangestellt werden. Mit Hilfe dieser Testmessungen konnte gezeigt werden, dass Borspuren im Material bis $10e-15$ Teilchen pro cm^3 nachgewiesen konnten.

Damit steht mit Abschluss des Projektes ein Werkzeug zur Verfügung, das Messungen an Oberflächen sowohl mit SIMS als auch mit dem XPS-System erlaubt.

Der XPS-Teil der Anlage liefert dabei relativ einfach Informationen über die quantitative Zusammensetzung des Materials an der Oberfläche, wobei die Empfindlichkeit bei normalem Aufwand bei ca. 0,5% liegt. Da die Anlage mit einer Sputterquelle ausgestattet ist, die in der Lage ist, durch Ionenbeschuss die oberste Schicht auf einer Probe zu entfernen, können auch Tiefenprofile, das heißt die

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

Zusammensetzung über der Schichtdicke, vermessen werden. Die Teilchen (Sekundärionen), die beim Sputtern aus der Oberfläche herausgelöst werden, gelangen teilweise über eine Blende in das Massenspektrometer und können dort analysiert werden. Die Empfindlichkeit des SIMS-Systems ist sehr viel größer als die des XPS-Systems. Allerdings ist die Quantifizierung der Messergebnisse sehr schwierig. Hierfür ist, wie in Kapitel 5 beschrieben, eine Vielzahl von Referenzproben nötig, die eine definierte Zusammensetzung aufweisen. Es ist nicht möglich, Proben aus einem bestimmten Material A zu untersuchen und dann eine Probe aus einem anderen Material B zu vermessen, in der Material A in Spuren eingelagert ist. In so einem Fall kommen sogenannte Matrixeffekte zum Tragen, die eine korrekte Messung verhindern. Daher können die Materialien, die in Spuren in den Siliziumproben eingelagert sind, im Augenblick noch nicht quantifiziert werden.

Aus diesem Grund musste im Rahmen dieses Projekts darauf zurückgegriffen werden, dass die gemessenen Spektren von beschichteten Proben den Spektren, die an den Ausgangsmaterialien gemessen wurden, gegenüber gestellt werden.

So konnte gezeigt werden, dass sowohl bei MG-Silizumpulver als auch bei Sand als Ausgangsstoff eine deutliche Reinigungswirkung erzielt wird. Mit dem XPS-System waren in beiden Fällen außer Silizium und Sauerstoff, der sich im Regelfall nach der Beschichtung angelagert, keine weiteren Stoffe zu detektieren. Mit dem SIMS-System konnte zusätzlich nachgewiesen werden, dass bestimmte Elemente in den Proben abgereichert wurden.

Ob allerdings die Reinheit von SG-Silizium erreicht wurde, muss an dieser Stelle noch offen bleiben.

Die Hauptaufgabe dieses Projekts, nämlich der Aufbau eines Hochleistungsplasmaverfahrens zur Erzeugung von Solargrade-Silizium, konnte im Projektzeitraum umgesetzt werden. Es wurde eine Plasmaanlage aufgebaut, die einer Produktionsanlage sehr nahe kommt. Plasmabrenner und Vakuumlage wurden in einer Vielzahl von Versuchen eingefahren und speziell im Hinblick auf die Produktion von Silizium weiterentwickelt. Die Anlage ist so ausgelegt, dass sie ein Probengefäß, in das Silizium quasi eingespritzt wird, aufnehmen kann. Auf diese Weise könnten kleinere Ingots aus Silizium erzeugt werden. Leider stellte sich im Projektverlauf heraus, dass diese Methode sehr ineffizient ist, was die Silizium-Ausbeute angeht. Aufgrund der hohen Anströmgeschwindigkeit im Zusammenwirken mit der Geometrie des Auffanggefäßes baut sich vor dem Gefäß ein Staupunkt auf und das Plasma (inklusive des Siliziumdampfes) strömt nicht in das Gefäß, sondern um das Gefäß herum.

Neben dem Probengefäß können auch Vorrichtungen zur Aufnahme von Platten oder Bandmaterialien in die Anlage eingebaut werden. Hier verhält sich das Verfahren deutlich besser was die Abscheideraten angeht, wenn die Proben deutlich größer sind als die Querschnittsfläche des Plasmastrahls.

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

Aufgrund der Tatsache, dass die nötige Probendiagnostik erst zum Ende des Projektes zur Verfügung stand, konnte das Leistungspotential der Anlage nicht vollständig in die Herstellung von Materialproben einfließen.

So bleibt noch eine ganze Anzahl Punkten offen:

1. Die Anlage wurde im Rahmen der hier vorgestellten Versuche nur bei einem, nämlich dem minimal möglichen, Druck gefahren. Dies waren ungefähr 0,25 mbar. Inwieweit sich eine Erhöhung des Druckes auf die Siliziumabscheidung und Qualität des Siliziums auswirkt, muss offen bleiben. (Auch bei einem Betrieb bei höheren Drücken würde die Anlage zunächst auf einen viel kleineren Druck, kleiner als $10e^{-3}$ mbar, evakuiert → Reinheit)
2. Das Potential der Anlage hinsichtlich der Temperaturen im Plasmafreistrahler, respektive der Leistung im Plasmafreistrahler, ist bei weitem noch nicht vollständig ausgeschöpft. Die Anlage wurde für die hier vorgestellten Versuche bei 65 kW einstufig und bei 90kW zweistufig betrieben. Insgesamt stehen aber mehr als 250 kW an elektrischer Leistung für die Plasmaerzeugung zur Verfügung.
3. Anlage wurde nach Projektende mit einem Schleusensystem ausgestattet, welches es ermöglicht, Proben in die Anlage einzuschleusen, ohne diese vorher vollständig mit Luft zu fluten. Auch die Auswirkung dieser Vorrichtung auf die Reinheit des erzeugten Siliziums konnte noch nicht untersucht werden.
4. Das Potential der im Projektverlauf aufgebauten Diagnostikmethoden wurde bei weitem noch nicht vollständig ausgeschöpft. Neben der ausführlich diskutierten Problematik der XPS-SIMS-Messungen stehen bei der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH zukünftig weitere Diagnostikmethoden zur Untersuchung der Materialproben zur Verfügung. Als Beispiele sollen an dieser Stelle ein Rasterkraftmikroskop und ein Raman-Spektrometer angeführt werden, die in der Lage sind, die Beschaffenheit der Oberfläche (Rauhigkeit) beziehungsweise die Gitterstruktur des erzeugten Siliziums zu charakterisieren.

Sollte sich im Rahmen der weiteren Untersuchungen herausstellen, dass der in Kapitel 5 diskutierte Sauerstoffgehalt im Silizium durch unzureichende Reduktion des Siliziumdioxids verursacht wird und diese nicht durch die Erhöhung der Plasmaleistung beseitigt werden kann, existieren je nach Anwendungsfall beziehungsweise nach Anforderungen der potentiellen Betreiber einer Produktionsanlage noch weitere Möglichkeiten, das umgesetzte Silizium vom möglicherweise noch nicht umgesetzten Gemisch zu trennen. Einen Ansatz bietet hier die Tatsache, dass die Plasmatemperatur zwangsläufig immer zur Wand der Brennkammer hin abfällt. Bei der Expansion des Strahles wird somit im Kernstrahl

Projekt: **Az. 23845 – 24/2**
Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium

der Anteil an Silizium am größten sein. Dieser Kernstrahl lässt sich über eine geeignete Prozessführung abtrennen und kann als Ausgangsmaterial für die Umsetzung in einer nachgeschalteten, zweiten Brennerstufe dienen. Das Material des Randstrahls wird zusammen mit noch unbehandeltem Siliziumdioxid wieder der ersten Stufe zugeführt.

Abbildung 6.1 zeigt ein mögliches Anlagenprinzip. Kernstück sind die beiden Plasmageneratoren, die in jeweils getrennten Vakuumkammern sitzen.

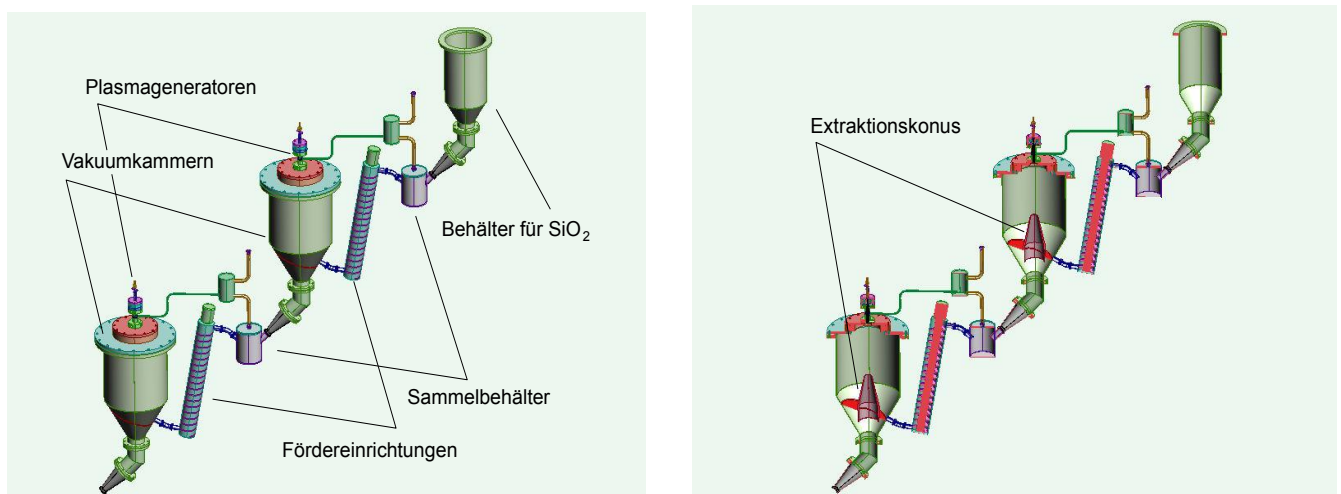


Abbildung 6.1: Modell einer zweistufigen Demonstrationsanlage zur SiO_2 -Reduktion, Außenansicht und Schnittdarstellung (rechts)

Das Ausgangsmaterial wird aus dem Behälter rechts oben zugeführt und gelangt in einen Sammelbehälter, aus dem heraus das Pulver mittels einer geeigneten Pulverfördereinrichtung in die Brennkammer des Plasmagenerators eingebracht wird. Das Pulver wird dort umgesetzt und expandiert in die Vakuumkammer. Mit Hilfe eines gekühlten Extraktionskonus (Abb. 6.1 rechts) wird der äußere Strahlbereich abgetrennt. Dieser Teil des Pulvers wird über eine Fördereinrichtung zurück in den Sammelbehälter transportiert. Der im Kernstrahl umgesetzte Anteil gelangt zum Sammelbehälter der zweiten, identischen Brennerstufe, in der ein weiterer Reduktionsprozess abläuft.

Ingesamt können folgende Aussage getroffen werden:

1. Mit der Hochleistungsplasmatechnologie kann Silizium gereinigt werden.
2. Die zu erwartenden Kosten für die Herstellung liegen, trotz des Preisverfalls der letzten beiden Jahre, deutlich unter den derzeitigen Marktpreisen.
3. Die Beschaffungskosten für solche Anlagen sind moderat.

Projekt:

Az. 23845 – 24/2

**Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion
von Solargrade Silizium**

-
4. Auf den Einsatz giftiger oder umweltschädlicher Hilfsstoffe kann vollständig verzichtet werden.
 5. Das Verfahren reinigt Silizium ohne Erzeugung von Abfallsstoffen. Es fallen nur die dem Primärenergieverbrauch zugeordneten Emissionen von CO₂ für die benötigte elektrische Energie an. Diese wird für den Betrieb des Plasmagenerators, der Vakuumpumpen und der anderen Systeme wie Wasserstoffherzeugung oder Kühlwasserpumpen benötigt.
 6. Eine spätere Produktionsanlage kann, abgestimmt auf die Bedürfnisse des Anwenders, entweder zur Erzeugung von Ingots oder aber auch für die Herstellung von Platten oder Bändern herangezogen werden.
 7. Der Beweis, dass Solargrade-Qualität erreicht wurde, konnte noch nicht angetreten werden. Die in Kapitel 5 beschriebenen Messungen an Proben geben aber Hinweise darauf, dass dieses Ziel möglicherweise bereits erreicht ist.
 8. Im Rahmen des Projekts wurden aber alle Werkzeuge, die zur Produktion von SG-Silizium und zum endgültigen Nachweis der Qualität benötigt werden, aufgebaut und in Betrieb genommen. Allerdings erfordert speziell der Nachweis der Reinheit noch ein erhebliches Maß an Detailarbeiten.

Aus diesen Gründen sollte die Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH das Projekt auf jeden Fall weiterführen.