

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	31228	Referat	24/2	Fördersumme	440.114 €
----	--------------	---------	-------------	-------------	------------------

Antragstitel	Hochreine, kristalline Silizium-Absorber		
Stichworte	Produkte/Materialien/Werkstoffe, Verfahren, Verfahrenstechnik/Prozesse, Photovoltaik		
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
3 Jahre, 6 Monate	01.07.2014	31.12.2017	2
Zwischenberichte	30.01.15	02.07.15	27.01.16
Bewilligungsempfänger	Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH Schwanenstrasse 12 70329 Stuttgart		Tel. 0711-420 61 55 Fax 0711- 420 48 29
			Projektleitung Dr.-Ing. Stefan Laure
			Bearbeiter Dr. Laure, Dr. Stöckle, H.Gulde
Kooperationspartner	Fraunhofer ISE Heidenhofstrasse 2 D-79110 Freiburg		

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Ziel des Projekts ist die Entwicklung einer neuen, kostengünstigen Methode zur Herstellung von hochreinen, kristallinen Silizium-Absorbern für die Photovoltaik.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Für die Herstellung von solarfähigem Silizium wird ein Hochenthalpie-Plasmaverfahren eingesetzt. Dabei wird mit Hilfe eines Plasmagenerators ein wasserstoffhaltiger Plasmastrahl erzeugt. Als Rohstoff für die Siliziumherstellung wird Sand verwendet. Dieser wird dem Plasmastrahl beigemischt. Im Plasmastrahl wird der Sand so stark aufgeheizt, dass er dissoziiert und der freiwerdende Sauerstoff mit dem Wasserstoff reagiert. Das verbleibende reine Silizium wird auf einem Substrat abgeschieden. Im Focus steht die Erzeugung von kristallinen Silizium-Schichten mit einer Dicke von ca. 20µm. Die Herstellung des Siliziums erfolgt unter Umgehung des konventionellen Herstellungsprozesses (Lichtbogenofen, Siemensverfahren). Die so erzeugten Si-Schichten werden anschließend im Zonenschmelzverfahren rekristallisiert, um eine gute Morphologie und damit eine geringe Defektdichte zu erreichen. Durch die Kombination der Reinigungswirkung des Plasmas mit der Segregation von Fremdstoffen beim Zonenschmelzen, sollen aus sehr kostengünstigen Quarzsanden, Sägestäuben oder Recycling-Silizium kristalline Silizium Absorberschichten hoher Reinheit erreicht werden.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Herstellung von hochreinem Silizium wird ein Hochleistungsplasmaverfahren eingesetzt. Dabei werden die Ausgangsstoffe (Sand, Siliziumabfälle) in einen sehr heißen, mit hoher Geschwindigkeit strömenden Plasmastrahl eingemischt. Die elektrische Leistung, mit der das Verfahren betrieben wird, bestimmt die Qualität des hergestellten Siliziums entscheidend. Je höher die Leistung gewählt wird desto besser die Qualität des erzeugten Siliziums. Dies gilt sowohl für die Reinheit also auch für die Struktur des erzeugten Siliziums. Neben dem Leistungsniveau selbst muss auch darauf geachtet werden, dass die Verweilzeit der zu verarbeitenden Stoffe im Plasma lang genug ist. Außerdem muss dafür gesorgt werden, dass die Temperatur bis möglichst nahe an das Werkstück auf hohem Niveau gehalten wird. Dies ist vor allem für die Morphologie des abgeschiedenen Siliziums wichtig. Die Erstarrung des Siliziums sollte nicht auf dem Weg zum Werkstück erfolgen, sondern direkt auf der Oberfläche. Dort sollte sich zunächst ein flüssiges Siliziumbad bilden und dann erstarren. Kühlt das Silizium im Plasmastrahl zu stark ab, bildet sich zwar auch eine Schicht. Diese besteht dann teilweise aus Silizium, welches schon in einem gewissen Abstand von der Probe oder unmittelbar nach dem Auftreffen an der Probenoberfläche erstarrt ist und zeigt entsprechend viele Fehlstellen in der Schicht. Es ist also nötig, dass das Silizium an der Oberfläche des Werkstücks in flüssiger Form vorliegt. Damit scheiden Proben aus Glas und aus Silizium für den Einsatz im Zusammenhang mit diesem Verfahren aus. Eine Erstarrung nach dem oben beschriebenen Schema ist für diese Werkstoffe nicht möglich. Vor allem Siliziumsubstrate sind für die Abscheidung von Silizium ungeeignet, selbst wenn sie mit Pufferschichten ausgestattet sind, die das Substrat entlasten sollen. Für die weitere Industrialisierung des Verfahrens mussten Werkstücke/Substrate aus anderen Materialien identifiziert und getestet werden. Dies müssen Hochtemperaturwerkstoffe, mit einem Schmelzpunkt oberhalb 1800°C und einer entsprechenden Thermoschockbeständigkeit sein. Gegebenenfalls muss an der Oberfläche der Werkstücke, die für die Extraktion des Siliziums aus dem Plasmastrahl eingesetzt werden, eine geeignete Pufferschicht aufgebracht werden. Auf der Plasmaseite bringt der Betrieb des Verfahrens bei hohen Plasmaleistungen ebenfalls Vorteile. Die Einkopplung der Energie in den Plasmastrahl erfolgt im Zentrum des Plasmastrahls. In unmittelbarer Nähe wird der Ausgangsstoff zur Erzeugung des Siliziums zugeführt. Wird das Verfahren nun mit reduzierter Leistung betrieben, so erfolgt die Umsetzung der Ausgangsstoffe zu reinem Silizium nicht schon im Brenner selbst, sondern im Plasmastreistrahl auf dem Weg zum Substrat, mit den oben beschriebenen Folgen für den Aufbau der Schicht auf dem Substrat. Für den Plasmabrenner muss beim Betrieb mit reduzierter Leistung die Menge der zugeführten Ausgangsstoffe soweit reduziert werden, dass die in den Plasmastrom eingebrachte Leistung hoch genug ist, um die eingebrachten Ausgangsstoffe noch im Plasmabrenner möglichst vollständig in Dampfform zu versetzen. Ist dies nicht der Fall, so gelangt flüssiges, nur teilweise umgesetztes Silizium an die Innenwand des Plasmabrenners und baut dort eine Schicht auf, die den Betrieb des Plasmabrenners äußerst negativ beeinflusst. Damit muss für die Beschichtung von Silizium und Glassubstraten eine längere Beschichtungszeit in Kauf genommen werden, was wiederum die Substrate aus Silizium übermäßig belastet. Insgesamt ist der Übergang zu Hochtemperatursubstraten die Lösung für auftretende Probleme bei der Umsetzung des Verfahrens in eine industrielle Siliziumproduktion. Dieser Übergang bietet die Möglichkeit, die Ergebnisse der Weiterentwicklung der Anlagentechnik und der Brennertechnologie in vollem Umfang für die Erzeugung von hochreinem Silizium zu nutzen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Für die Verbreitung der Projektergebnisse sind diverse Maßnahmen geplant.

1. Die Ergebnisse werden im Rahmen der Messe „Surface Germany“ in unseren Messeauftritt integriert. Hierzu werden die entsprechenden Medien (Flyer, Poster) aktualisiert und neu aufbereitet.
2. Die Ergebnisse des Projekts werden in den Internetauftritt der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH eingearbeitet.

Dabei wird, wie in der Vergangenheit, auf die Förderung durch die Bundesstiftung Umwelt hingewiesen.

Fazit

Im Rahmen des Projektes konnte das Verfahren weiter industrialisiert werden. Die Pilotanlage in der das Verfahren entwickelt wird, wurde im Projektverlauf soweit optimiert, dass das Verfahren in industrieller Umgebung eingesetzt werden kann. Für die weitere Industrialisierung stehen mehrere Optionen offen, die allesamt weiterverfolgt werden. Die Anwendungen reichen von der Lohnbeschichtung von Bauteilen mit Silizium bis hin zur Integration des Verfahrens in eine Produktionsanlage für Siliziumwafer. Prinzipiell muss die Frage nach den richtigen Substraten, die für die Abscheidung von Hochenthalpie-Silizium geeignet sind, weiterverfolgt werden.

Hochreine, kristalline Silizium-Absorber

Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Az. 31228

Schlussbericht

von

Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH

und

Fraunhofer ISE

Berichtszeitraum 01.07.2014 – 31.12.2017

Kurzfassung

Dieser Bericht befasst sich mit dem von der DBU (Deutsche Bundesstiftung Umwelt) geförderten Projekt zur Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur kostengünstigen, energieeffizienten und umweltschonenden Herstellung von Silizium als Basis für die Herstellung von Solarzellen.

Nachdem die prinzipielle Machbarkeit des eingesetzten Plasmaverfahrens bereits in einem ebenfalls von der DBU geförderten Projekt gezeigt werden konnte, liegt der Augenmerk dieses Projekts vor allem darauf, den Plasmaprozess weiter zu optimieren und durch einen anschließenden Rekristallisationsprozess zu ergänzen, um eine möglichst hohe Qualität des erzeugten Siliziums zu erreichen.

In der ersten Hälfte der Projektlaufzeit wurde der Plasmaprozess durch Weiterentwicklung der Plasmabrenner und die Optimierung der zugehörigen Anlagen deutlich verbessert. Weiterhin wurde gezeigt, dass sich die mit dem Plasmaprozess erzeugten Siliziumschichten mit Hilfe des ZMR-Verfahrens schmelzen und rekristallisieren lassen. Auch die Reinigungswirkung des ZMR-Verfahrens konnte bereits mit ersten Versuchen nachgewiesen werden. Im weiteren Projektverlauf und in der Projektverlängerung stand die Anwendung der entwickelten Technologie im Vordergrund. Das Plasma-Verfahren sollte zur Herstellung von Siliziumschichten auf unterschiedlichen Substraten eingesetzt werden, um zu zeigen, dass die Plasma-Route eine Alternative zur konventionellen Herstellung sein kann.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	2
Inhaltsverzeichnis	3
Abbildungsverzeichnis.....	5
Vorwort.....	9
1 Das Projekt.....	10
1.1 Projektbeschreibung	10
1.2 Projektziele	10
1.3 Projektpartner	11
1.3.1 Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH	11
1.3.2 Fraunhofer ISE	11
2 Stand vor Projektbeginn.....	13
2.1 Das Vorgängerprojekt	13
2.2 Die Zeit zwischen den DBU-Projekten	18
3 Eingesetzte Verfahren und Anlagen	19
3.1 Plasmaprozess.....	19
3.1.1 Der Plasmaprozess.....	19
3.1.2 Der Lichtbogen-Plasmagenerator	19
3.1.3 Die Versuchsanlage PBA 2	21
3.1.4 Die Photovoltaik-Beschichtungsanlage PVBA	21
3.2 Analysemethoden	23
3.2.1 Schichtdickenbestimmung durch Differenzwägung.....	23
3.2.2 ESCA/XPS	24
3.2.3 SIMS.....	24
3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie	25
3.2.5 Raman-Spektroskopie.....	25
3.3 Zone Melting Recrystallization (ZMR).....	26
3.4 Verwendete Substrate	28
3.4.1 Oxidierte Si-Wafer – Kürzel HP-OX	28
3.4.2 Quarz-Wafer – Kürzel HP-Q.....	29
3.4.3 Graphitplatten mit SiC-Verkapselung – Kürzel HP-C	29
3.4.4 Zirkonsilikat mit SiC-Verkapselung – Kürzel HP-Z.....	29
3.4.5 SiC-Substrate – Kürzel HP-SiSiC / HP-C-SiC.....	30

4	Projektresultate	31
4.1	Optimierung des Plasmabrenners	31
4.2	Umbau der PVBA (Photovoltaik-Beschichtungsanlage)	42
4.2.1	Die PVBA vor dem Umbau	43
4.2.2	Aufbau eines Pumpstandes für die Vor- und Nachkammer	43
4.2.3	Optimierung des Proben-transport-Mechanismus	44
4.2.4	Bau eines neuen Probenhalters	44
4.2.5	SPS-gestützte Steuerung und Automatisierung	45
4.2.6	Sauberes Probenhandling	46
4.3	Beschichtungen mit der PBA2 für ZMR-Versuche.....	47
4.3.1	Beschichtungen aus Silizium-Filterstaub	47
4.3.2	Beschichtungen aus Sand	48
4.4	Variation der Beschichtungsparameter.....	48
4.4.1	Elektrische Leistung des Lichtbogen-Plasmabrenners	48
4.4.2	Druck	48
4.5	Versuche in der Plasmaanlage PVBA	54
4.5.1	Beschichtung von Proben	54
4.5.2	Betrieb und Weiterentwicklung Beschichtungsanlage	75
4.5.3	Betrieb und Weiterentwicklung Plasmageneratoren	77
4.6	Charakterisierung der Plasma-beschichteten Substrate.....	80
4.6.1	Schichtdicke nach Plasmabeschichtung	80
4.6.2	Charakterisierung der Oberflächen.....	81
4.6.3	Untersuchung von Querbrüchen.....	83
4.6.4	Analyse von Partikeln.....	85
4.7	Rekristallisation der beschichteten Substrate	87
4.7.1	ZMR-Prozessentwicklung	87
4.7.2	Rekristallisierte HP-Ox Proben aus PBA2 und PVBA	89
4.7.3	Rekristallisation von HP-Q Proben	91
4.8	Versuche zur Aufreinigung dünner Siliziumschichten.....	95
4.9	Erzeugung von Bulk-Silizium	96
4.10	Bewertung der Technologie für Si-Dünnschichtsolarzellen.....	97
5	Ausblick und Verwertung.....	100
5.1	Beschichtungsentwicklung	100
5.2	Integration in eine Waferproduktionsanlage	100
5.3	Recycling von Silicium	102
6	Zusammenfassung	103

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Auf Masse 30 normierte SIMS-Signale für Probe 20100911-PBA3 und den Sand der Firma Dorfner.....	14
Abbildung 2 Differenz der SIMS-Signale für Probe 20100911-PBA3 - Sand Dorfner.....	14
Abbildung 3 Auf diesen Proben wurde eine Siliziumschicht aus Standard-Sand für die Glasherstellung abgeschieden. Bestandteile: 99.0 % SiO ₂ , 0,5% Al ₂ O ₃ und Spuren von Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , CaO, MgO, K ₂ O und Na ₂ O (zwischen 0,01 und 0,2%).....	15
Abbildung 4 Tiefenprofile für Bor (rot), Al (grün) und 30Si (blau).....	17
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Lichtbogen-Plasmabrenners	20
Abbildung 6: Schema der Funktionsweise PVBA.....	22
Abbildung 7: Photovoltaik-Beschichtungsanlage (PVBA) technische Umsetzung	23
Abbildung 8: Darstellung der am Fraunhofer ISE entwickelten Zonenschmelzanlage.....	27
Abbildung 9: Silicium-Wafer (links) und Quarz-Wafer (rechts) der Größe 50 mm x 50 mm, die aus poliergeschliffenen Säulen am Fraunhofer ISE hergestellt wurden	29
Abbildung 10: Plasmagenerator.....	34
Abbildung 11. Emissionsspektrum des Plasmafreistrahls aus dem Vorgängerprojekt ..	35
Abbildung 12: Schaltmöglichkeiten Hochstromanlage	36
Abbildung 13: Plasmagenerator mit einer zusätzlichen Anode.....	36
Abbildung 14: Wasserstoff-Argon-Plasma.....	37
Abbildung 15: Wasserstoff-Argon-Silizium-Plasma.....	38
Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf des Emissionsspektrums über den Beschichtungsvorgang	39
Abbildung 17: Plasmagenerator mit 2 zusätzlichen Anoden.....	40
Abbildung 18: Wasserstoff-Argon-Plasma mit 3-Anodenbrenner	41
Abbildung 19: Wasserstoff-Argon-Silizium-Plasma mit 3-Anodenbrenner	41
Abbildung 20 PVBA im umgebauten Zustand	43
Abbildung 21: Probenhalter für 50 x 50mm Proben.....	45
Abbildung 22: Bedienoberfläche „Handbetrieb“ und „Settings“ für Automatikbetrieb	46
Abbildung 23 Einhausung mit FFU	47
Abbildung 24: PBA2-Plasmaströmung mit Staukörper.....	49
Abbildung 25 Expandierender Plasmastrahl bei p = 0,7 mbar (Brenner rechts, Probenhalter links)	49
Abbildung 26: Wasserstoff-Argon-Silizium-Emissionsspektrum bei 0,7 mbar	50
Abbildung 27 Plasmastrahl bei p = 2,1 mbar.....	50
Abbildung 28: Wasserstoff-Argon-Silizium-Emissionsspektrum bei 2,1 mbar	51
Abbildung 29 Plasmastrahl bei p = 3,5 mbar.....	51

Abbildung 30: Wasserstoff-Argon-Silizium-Emissionsspektrum bei 3,5 mbar	52
Abbildung 31 Probenhalter nach erfolgreicher Beschichtung bei $p = 0,7$ mbar in der PBA2	53
Abbildung 32 Probenhalter mit defekten Proben nach Beschichtung bei $p = 3,5$ mbar	53
Abbildung 33: Sauerstoff- und Siliziumanteile bei 2.1mbar und 2.5mbar	54
Abbildung 34 Plasmaspektrum aufgenommen während der Beschichtung der Probe HP-Ox 5	56
Abbildung 35 Plasmaspektrum aufgenommen während der Beschichtung der Probe HP-Ox 14	56
Abbildung 36 Plasmaspektrum aufgenommen während der Beschichtung der Proben HP-Ox 78 und 82	57
Abbildung 37 Plasmaspektrum HP-Ox 124.....	58
Abbildung 38 Plasmaspektrum aufgenommen während der Beschichtung von Probe HP-Ox-128	
Abbildung 39 Plasmaspektrum aufgenommen während der Beschichtung der Probe HP-Ox 132 60	
Abbildung 40 Plasmaspektrum HP-Ox-137	61
Abbildung 41 Plasmaspektrum HP-Ox-168	62
Abbildung 42 Plasmaspektrum aufgenommen während der Beschichtung der Probe HP-Ox 171	63
Abbildung 43 HP-Ox-17.....	64
Abbildung 44 HP-Ox 17 Querschnitt der zerbrochenen Probe	65
Abbildung 45 zerbrochene Probe HP-Ox 17 bei 500-facher Vergrößerung	65
Abbildung 46 Querbruch HP-Ox-17.....	66
Abbildung 47 Verschiedene Querbrüche an der Probe HP-Ox-17 Immer SE-Bild und BSE-Bild im Vergleich	67
Abbildung 48 Blick in den Plasmagenerator bei zu kleiner Leistung	69
Abbildung 49 Silizium abgeschieden auf C-SiC Faserverbundplatte	71
Abbildung 50 Spektrum aufgenommen während der Beschichtung der C/SiC-Platte aus Abbildung 49	73
Abbildung 51 Blick in den Plasmagenerator nach Siliziumherstellung mit ausreichend Plasmaleistung	74
Abbildung 52 Weiterentwicklung der Plasmaanlage.....	75
Abbildung 53 Weiterentwicklung der Plasmaanlage für großflächige Substrate.....	76
Abbildung 54 Plasmagenerator	77
Abbildung 55 Schichtdickenverteilung der Probe HP-Ox-132 nach Plasmaabscheidung	80
Abbildung 56 Schichtdickenverteilung der Probe HP-Q-2 nach Plasmaabscheidung ...	80
Abbildung 57 Schichtdickenverteilung der Probe HP-Ox-168 mit einer mittleren Schichtdicke von $10,1 \mu\text{m}$	81
Abbildung 58 Mittlere Schichtdicken der letzten prozessierten Charge von HP-Ox-Proben	81

Abbildung 59 Rasterelektronen-Aufnahme der Oberfläche der abgeschiedenen Siliciumschicht auf Substrat HP-Ox-14. Der Pfeil zeigt die Strömungsrichtung des Plasmastrahls an.....	81
Abbildung 60 Auflichtmikroskop-Aufnahmen der Oberflächen abgeschiedener Schichten aus der alten (links) und neuen (rechts) Anlage mit mittlerer Vergrößerung (oben) und starker Vergrößerung (unten).....	82
Abbildung 61 Querbruch der Probe HP-Ox-82 durch eine dichte Siliziumschicht; das Substrat befindet sich rechts im Bild.....	83
Abbildung 62 Querbruch der Probe HP-Ox-82 in Richtung des Plasmastrahls.....	84
Abbildung 63 Querbruch der Probe HP-Ox-82 senkrecht zur Strahlrichtung.....	84
Abbildung 64 REM-Untersuchung einer abgeschiedenen Si-Schicht auf Probe HP-Ox-128 mit Markierung der identifizierten Partikel:.....	85
Abbildung 65 EDX-Spektrum der Analyse von Partikel 1.....	85
Abbildung 66 EDX-Spektrum der Analyse von Partikel 2.....	85
Abbildung 67 REM-/ EDX-Untersuchung eines Partikels auf der Probe HP-Ox-78.....	86
Abbildung 68: Schmelzzonen von Hochenthalpieplasma-Silizium, rekristallisiert mit unterschiedlichen Schmelzenergien (von links nach rechts steigend).....	87
Abbildung 69: Schmelzzone mit von CVD-abgeschiedenem Silicium auf gekapseltem Si-Substratwafer.....	88
Abbildung 70: links: Foto des Wafers HP-Ox 5 mit einer der ersten aus dem Hochenthalpieplasma abgeschiedenen Siliziumschichten; rechts: Mikroskop-Aufnahme der Oberfläche an einem zeitnah danach prozessierten Wafer.....	89
Abbildung 71: Mikroskopbilder rekristallisierter Siliziumschichten, abgeschieden aus dem Hochenthalpieplasma. links: gut kristallisierte Probe; rechts: weniger gut kristallisierte Probe mit Fremdstoffpartikeln (schwarze Flecken).....	90
Abbildung 72: links: Foto des Wafers HP-Ox 137 mit weiterentwickeltem Plasmazprozess aus PVBA-Anlage; rechts: Mikroskop-Aufnahme der Oberfläche von Wafer HP-Ox 171.....	90
Abbildung 73: Fotos der umgeschmolzenen Proben HP-Ox 124 (links) und HP-Ox 164 (rechts).....	91
Abbildung 74: Fotos der umgeschmolzenen Proben HP-Q 2 (links) und HP-Q 3 (rechts); die Prozess-Richtung des ZMR-Prozesses ist in den Fotos von oben nach unten.....	92
Abbildung 75: Mikroskopbilder von Positionen 1-3 auf dem Wafer HP-Q 3 nach Rekristallisation (Bilder links mit Vergrößerung 10x, Bilder rechts mit Vergrößerung 50x).....	93
Abbildung 76: Qualitative SIMS Tiefenprofile an Al-kontaminierten Siliziumschichten.....	95
Abbildung 77 Technisches Konstruktion und realisierte Vorrichtung zur Abscheidung von Silicium als Bulkmaterial aus dem Plasmastrahl.....	96
Abbildung 78 Silicium-Stäbe aus multikristallinem Silicium zum Einsatz als „Seelen“ im Plasmaverfahren.....	97
Abbildung 79 Kostenentwicklung für Silicium-Module von 2011 bis 2018 (Quelle: ITRPV Roadmap 9th edition 2018).....	98

Vorwort

Angesichts des Klimawandels und der Endlichkeit fossiler Brennstoffe gewinnt die Erzeugung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen immer mehr an Bedeutung. Insbesondere spielt hierbei die Sonne als nahezu unerschöpflicher Energielieferant eine wichtige Rolle.

Solarzellen aus kristallinem Silizium haben sich zur Erzeugung von Strom aus Sonnenlicht längst etabliert, da sie bei überschaubaren Kosten einen hohen Wirkungsgrad bieten. Für die Herstellung dieser Solarzellen, sowie insbesondere für die Herstellung der dazu nötigen, hochreinen und kristallinen Siliziumwafer ist allerdings ein sehr hoher Energieaufwand nötig, da hierzu Quarz in Lichtbogenöfen verhüttet und das daraus erzeugte (metallurgische) Silizium aufwändig gereinigt und kristallisiert werden muss. Für die Reinigung mit Hilfe des Siemens-Verfahrens sind weiterhin große Mengen giftiger und gefährlicher Chlorverbindungen im Einsatz. All das verschlechtert die gesamte Energie und Umweltbilanz von kristallinen Silizium-Solarzellen.

Bekannte Alternativen bieten dagegen entweder einen enttäuschenden Wirkungsgrad (z.B. amorphe Si-Dünnschicht-Solarzellen oder organische Solarzellen) oder sind mit einem nochmals deutlich höheren Herstellungs- und Materialaufwand verbunden (z.B. GaAs-Solarzellen).

Im Rahmen des von der DBU geförderten Projektes „Hochreine kristalline Silizium-Absorber“ wird nun eine Technologie entwickelt, die es ermöglicht, kristallines Silizium mit geringem Energieaufwand, sowie minimalem Einsatz und minimaler Emission giftiger und gefährlicher Chemikalien herzustellen. Als Ausgangsstoff wird feiner Quarzsand verwendet, welcher im Hochenthalpieplasma direkt zu Silizium reduziert und im selben Schritt aufgereinigt wird. Zur Charakterisierung von auf diesem Wege hergestelltem Silizium werden direkt dünne Schichten hergestellt und kristallisiert. Diese kristallinen Siliziumschichten eignen sich als Basis zur Herstellung von Solarzellen mit einem Wirkungsgrad in der Größenordnung von herkömmlichen kristallinen Silizium-Solarzellen.

1 Das Projekt

1.1 Projektbeschreibung

Im Rahmen dieses Projektes wurden Technologien zur Erzeugung kristalliner Siliziumschichten auf Fremdsubstraten als Basis für die Herstellung von Solarzellen entwickelt und erprobt. Damit sollte eine neue Möglichkeit zur umweltschonenden und kostengünstigen Herstellung von Solarzellen werden.

Mit Hilfe des Hochleistungsplasmaprozesses wurde Sand zu Silizium reduziert und von leichter flüchtigen Verunreinigungen befreit. Das reduzierte Silizium wurde direkt auf einem mechanisch stabilen Substrat abgeschieden. In einem zweiten Prozessschritt sollte die Schicht kristallisiert werden und per Segregation wurden schwer flüchtige Verunreinigungen aus dem Silizium entfernt, um daraus Solarzellen mit möglichst hohem Wirkungsgrad herstellen zu können.

Dieses Verfahren bietet im Vergleich zum herkömmlichen Herstellungsverfahren von kristallinen Siliziumwafern als Basis für wirkungsgradstarke Silizium-Solarzellen eine erhebliche Einsparung an Energie, Rohstoffen und einen massiven Rückgang an erzeugten Abfallstoffen.

1.2 Projektziele

Ziel des Projektes ist es eine alternative Herstellungsrouten für solarfähiges, kristallines Silizium zu entwickeln, nachdem in einem vorherigen Projekt (DBU-Projekt AZ 23845 24) bereits die prinzipielle Machbarkeit der Reduktion von Quarzsand zu Silizium im Plasma nachgewiesen wurde. Hierzu sollten aus den hergestellten Siliziumschichten, die auf unterschiedlichen Substratmaterialien abgeschieden wurden, Solarzellen prozessiert werden, welche das Wirkungsgradpotential des Materials demonstrieren können.

Um dies zu erreichen wurde die Plasmaströmung optimiert und eine verbesserte Plasmaabschichtungsanlage in Betrieb genommen werden, um Siliziumschichten herzustellen, welche anschließend auf Fremdsubstraten weiter verarbeitet werden können. Weiterhin soll demonstriert werden, dass die Segregation bei der Kristallisation die restlichen, schwer flüchtigen Elemente aus dem Silizium entfernen kann.

1.3 Projektpartner

1.3.1 Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH

Die Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH entwickelt, baut und vertreibt Verfahren und Anlagen zur plasmagestützten Beschichtung und Oberflächenbehandlung. Neben der Optimierung bereits bekannter Beschichtungen und Verfahren wird intensiv an der Entwicklung neuer Schichtsysteme gearbeitet. Neben dem ökonomischen Aspekt spielt bei der Umsetzung der Verfahren auch die Umweltverträglichkeit eine entscheidende Rolle.

Unter Anderem wurden bereits folgende Projekte realisiert:

- Oberflächenaktivierung von kompletten Kfz-Karosserien
- Abscheidung von Antireflexschichten auf der Innen- und Außenseite von Vakuumröhren für solarthermische Röhrenkollektoren zur Steigerung des Wirkungsgrades
- Abscheidung einer Korrosions-Schutzschicht auf Aluminium-Spiegelblechen für solarthermische Vakuum-Röhrenkollektoren

Viele weitere Plasmaprozesse befinden sich in der Entwicklung.

1.3.2 Fraunhofer ISE

Das Fraunhofer ISE in Freiburg ist mit über 1300 Mitarbeitern eines der größten Photovoltaik-Forschungsinstitute der Welt. Der Bereich „*Kristallines Silizium – Materialien und Dünnschichtsolarzellen*“ entwickelt neuartige Verfahren zur Herstellung von Wafern und Waferäquivalenten für die Silizium Photovoltaik. Der Fokus liegt hierbei auf kristallinem Silizium als Absorbermaterial.

Ein Spezialgebiet der kristallinen Siliziumsolarzellen sind die kristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen (KSD-Solarzellen). Sie vereinen die positiven Eigenschaften von Wafer- und Dünnschichtsolarzellen: hoher Wirkungsgrad ohne Degradation bei niedrigem Siliziumverbrauch.

Am Fraunhofer ISE werden Konzepte verfolgt, bei denen die Siliziumschichten der KSD-Solarzellen mit Epitaxie- oder Rekristallisationsverfahren hergestellt werden. Diese Schichten werden entweder direkt auf kostengünstigen, weil hochverunreinigten Substraten (z. B. Keramiken) hergestellt oder mittels Transfertechniken nach ihrer Herstellung, auf z.B. porosierten Wafern, auf entsprechende Fremdsubstrate übertragen. Die resultierenden Substrat-Schicht-Stapel werden Waferäquivalente genannt. Für unterschiedliche Waferäquivalente wurden am Fraunhofer ISE angepasste funktionale Schichten, z. B. aus Siliziumcarbid, entwickelt. Zusätzlich werden Zell- und Modulkon-

zepte, die auf diese Waferäquivalente angepasst sind, untersucht und weiterentwickelt, z. B. die integrierte Zellverschaltung im Modulmaßstab.

Alle diese Themen wurden auf ihre prinzipielle Funktionsweise getestet und weiterentwickelt in Richtung Hochdurchsatz und niedrige Herstellungskosten.

2 Stand vor Projektbeginn

2.1 Das Vorgängerprojekt

In den Jahren 2007 - 2010 wurde das Vorgängerprojekt „Hochleistungsplasmaverfahren für die wirtschaftliche Produktion von Solargrade Silizium“ (Förderkennzeichen Az. 23845 – 24/2) von der DBU gefördert.

Im Rahmen dieses Projekts konnte gezeigt werden, dass die Reduktion von Quarzsand zu Silizium im Wasserstoffplasma mit folgender Abscheidung des erzeugten Siliziums auf einem Fremdsupstrat prinzipiell möglich ist. Weiterhin konnte mit Hilfe von ESCA/XPS und SIMS-Messungen nachgewiesen werden, dass das im Plasmaprozess erzeugte Silizium eine höhere Reinheit aufweist, als der als Ausgangsstoff verwendete Sand.

Für die Messung der Reinheit wurde das bereits vorhandene Photoelektronenspektrometer (ESCA / XPS) um ein Quadrupol-Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS) ergänzt, da die Nachweisgrenze des XPS-Systems in der Größenordnung von 0,1% liegt, was für die zu untersuchenden Proben nicht ausreichend war. Mit dem SIMS-System können dagegen Verunreinigungen im PPM-Bereich nachgewiesen werden. Allerdings ist eine quantitative Auswertung der SIMS-Messungen sehr schwierig.

Da eine quantitative Analyse der Materialzusammensetzung anhand von SIMS-Messungen nur mit einer sehr aufwändigen Kalibrierung des SIMS mit vielen verschiedenen Referenzproben möglich ist, wurde im Vorgängerprojekt darauf verzichtet. Dafür wurden sowohl die Ausgangsmaterialien für die Beschichtung (Quarzsand), als auch die daraus erzeugten Schichten mit dem SIMS untersucht. Mit Hilfe der Differenz der beiden Messungen ist es zumindest qualitativ möglich, die Reduzierung des Fremdstoffgehalts durch das Plasmaverfahren nachzuweisen.

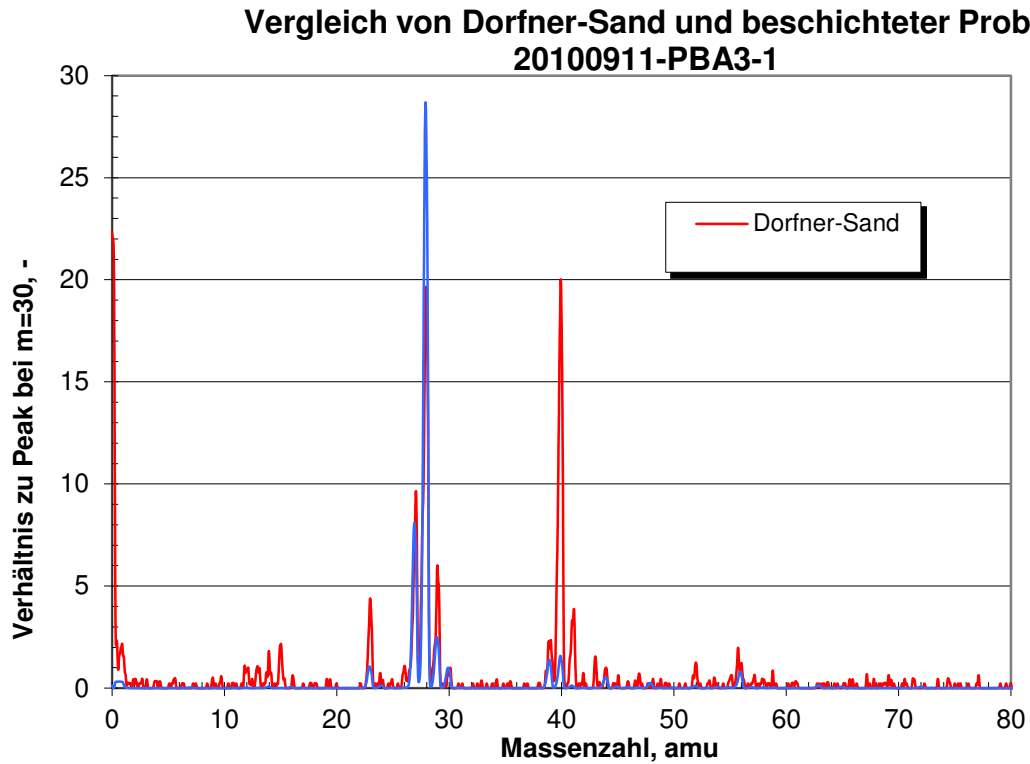


Abbildung 1 Auf Masse 30 normierte SIMS-Signale für Probe 20100911-PBA3 und den Sand der Firma Dorfner

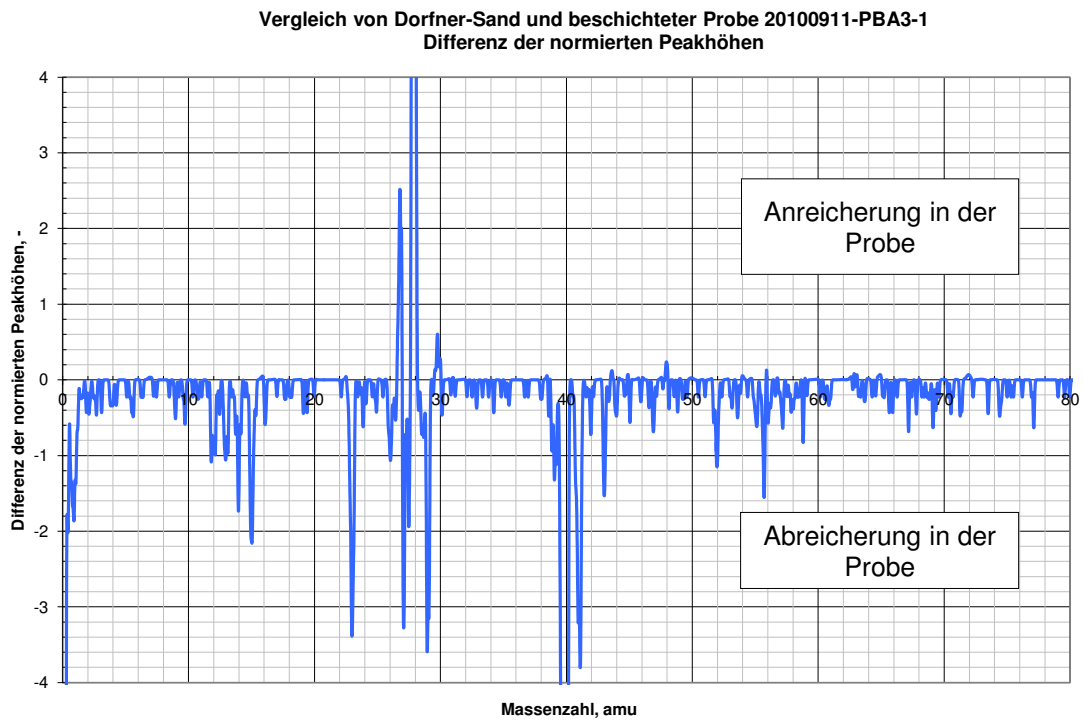


Abbildung 2 Differenz der SIMS-Signale für Probe 20100911-PBA3 - Sand Dorfner

Aus diesem Grund wurde diese Probe extern mit einem TOF – SIMS-System, von einer Firma, die über die nötige Erfahrung und vor allem über die, für eine quantitative Messung nötigen Standards verfügte, nachuntersucht.

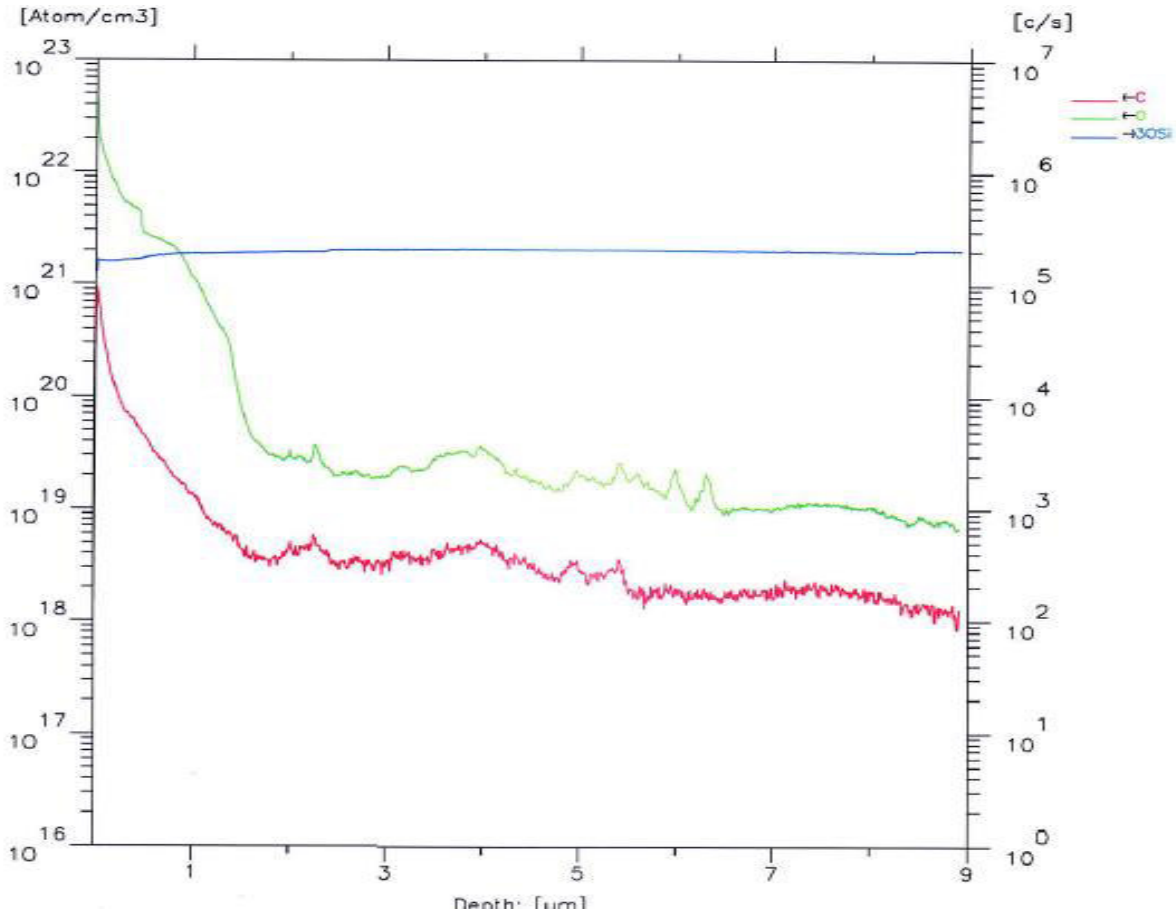


Abbildung 3 Auf diesen Proben wurde eine Siliziumschicht aus Standard-Sand für die Glasherstellung abgeschieden. Bestandteile des Quarzsands: 99,0 % SiO₂, 0,5% Al₂O₃ und Spuren von Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, K₂O und Na₂O (zwischen 0,01 und 0,2%)

Abbildung 3 zeigt die Konzentrations-Tiefenprofile von Sauerstoff, Kohlenstoff und ³⁰Si. Zur Quantifizierung wurden C/Si [rot] - und O/Si [grün] - 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 damaligen Ablauf des Beschichtungsvorgangs. Die Proben wurden, da die Anlage noch nicht über Schleusenkammern verfügte,

stationär im Zentrum des Plasmastrahls in die Plasmakammer eingebaut. Nach der Zündung des Plasmas wurde der Sand über einen Trägergasstrom in den Plasmastrahl eingeblasen. Im Plasmastrahl wurde der Sand zu Silizium umgewandelt und dann auf der Materialprobe abgeschieden. Am Ende des Beschichtungsvorgangs wurde die Sandzufuhr abgestellt, die Plasmaleistung reduziert und der Plasmagenerator 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 umgesetzter Sand, der während des Abschaltvorgangs vom Trägergasstrom mit in den Plasmabrenner gerissen wird, an der Probenoberfläche ablagert. Dieses Problem wurde mit der nächsten Ausbaustufe der Plasmaanlage, in der die Proben automatisch bei voller Leistung in den Plasmastrahl eingebracht werden können, nicht mehr relevant. Außerdem darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die Anlage, im alten Zustand, für jeden neuen Versuch für die Bestückung und Entnahme der Proben geöffnet werden musste. Dies hat zur Folge, dass in der Anlage immer ein gewisses Maß an Verunreinigungen (vor allem Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid aus der Umgebungsluft) 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 lagen die Anteile von Sauerstoff mit ca. 100 ppm und Kohlenstoff ~ 20 ppm

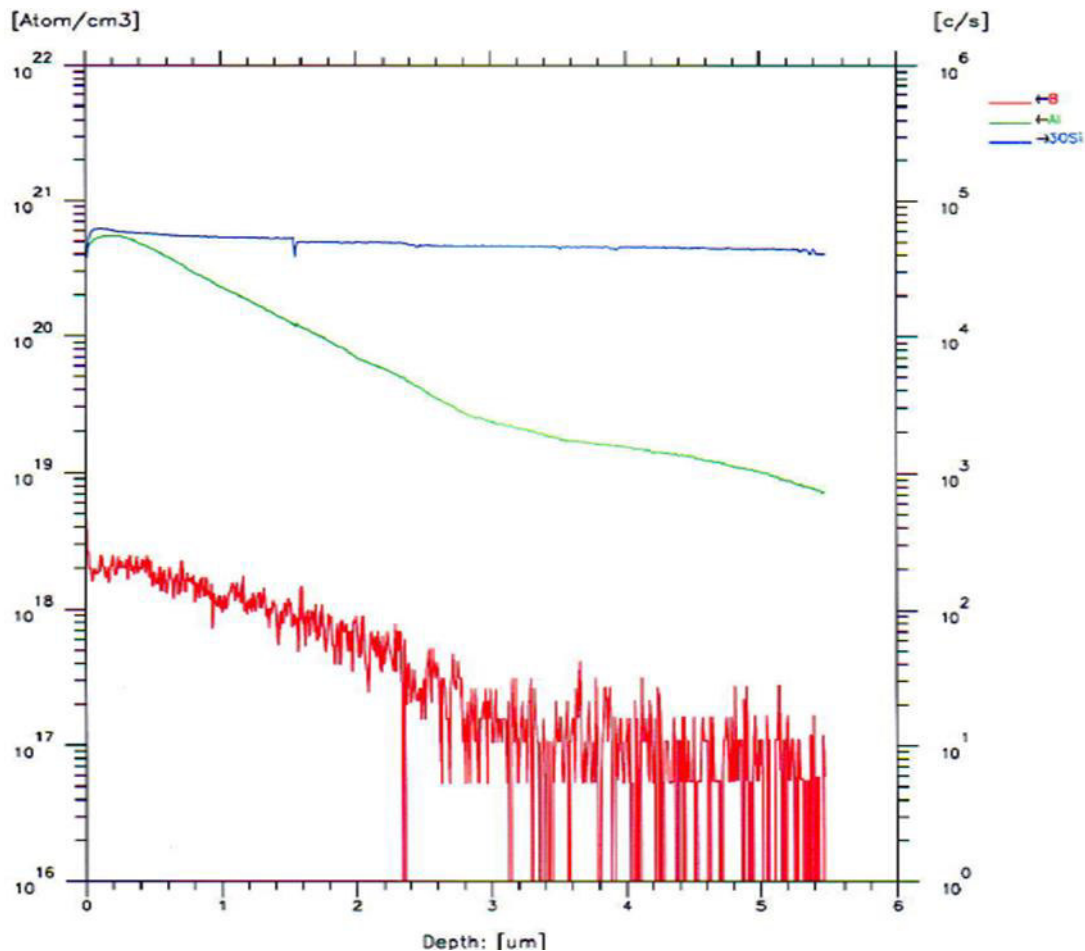


Abbildung 4 Tiefenprofile für Bor (rot), Al (grün) und ^{30}Si (blau)

Weitere, für die Solarzellen, die später hergestellt werden sollen sehr kritische Elemente sind die Dotierstoffe Bor und Phosphor sowie Metalle deren physikalische Eigenschaften dem Silizium ähnlich sind wie Aluminium, Eisen, Titan etc. Abbildung 4 zeigt die Tiefenprofile für Bor und Aluminium. Auch hier ist die Plasmawirkung klar erkennbar. Der Dotierstoff Phosphor konnte weder bei den Proben, die intern untersucht wurden noch bei den Proben die extern untersucht wurden, nachgewiesen werden.

Die erreichten Dotierstoff-Konzentrationen von unter 1×10^{17} At./cm³ (Bor) limitieren eine Solarzelle nicht. Kommerziell eingesetzte kristalline Siliziumwafer sind in der Regel auf eine Leitfähigkeit von 1 Ωcm dotiert, was einer Atomkonzentration von $1,5 \times 10^{16}$ Bor-At./cm³ entspricht und Diffusionslängen von mehreren hundert μm ermöglicht. Für den Einsatz als Si Dünnschicht solarzelle würden Bor Konzentrationen bis zu 6×10^{16} At./cm³ angestrebt da hier die Diffusionslängen für Minoritätsladungsträger wesentlich geringer sein müssen (Absorberdicke nur 30 μm). Ein weiteres Absenken der Bor Konzentration unter 1×10^{16} At./cm³ würde daher keinen Mehrwert generieren. Jedoch hängen Verfügbarkeit und Preis von Quarzsanden sehr stark von Verunreinigungskonzentrationen ab und Dotierstoffkonzentrationen $> 10^{18}$ cm⁻³ sind durchaus üb-

lich. Der in diesem Projekt zu entwickelnde zweistufige Prozess hat nun den großen Vorteil, dass er im Plasmaprozess die Dotierstoffe auf 10^{16} cm^{-3} und im Zonenschmelzprozess die Übergangsmetalle auf Konzentrationen darunter reduzieren kann. Beide Aufreinigungsschritte sind im Standardverfahren sehr aufwendig und kostenintensiv.

Für das Projekt 23845 – 24/2 wurde auch die Photovoltaik-Beschichtungsanlage (PVBA) als Versuchsanlage in ihrer ersten Ausbaustufe aufgebaut, um die Beschichtungsversuche ohne Kontamination durch Fremdstoffe durchführen zu können.

Trotz positiver Ergebnisse blieben nach Projektende noch viele Fragen offen, da weder die Möglichkeiten der Plasmaanlage bezüglich Brennerleistung, Druckvariation, usw. ausgeschöpft werden konnten, noch eine umfassende Analyse der Reinheit und Kristallqualität der abgeschiedenen Schichten möglich war.

2.2 Die Zeit zwischen den DBU-Projekten

Nach Projektabschluss wurde die PVBA um eine Vor- und Nachkammer erweitert. Durch diese Kammern kann man die Proben leichter ein- und Ausschleusen, während der Plasmastrahl kontinuierlich brennt. Weiterhin sind die Proben von der Prozesskammer abgetrennt, wenn das Plasma gezündet, oder heruntergefahren wird, so dass unerwünschte Vorgänge beim Ein- und Ausschalten (z.B. nachströmender Sand, der nicht vollständig reduziert wird) ausgeschlossen werden können.

Auch die Technologie der Lichtbogen-Plasmabrenner wurde kontinuierlich verbessert und für die Siliziumproduktion optimiert.

3 Eingesetzte Verfahren und Anlagen

3.1 Plasmaprozess

3.1.1 Der Plasmaprozess

Die grundlegende Idee des Plasmaverfahrens ist, Quarz (SiO_2) als in großen Mengen verfügbaren, günstigen Rohstoff für die Siliziumproduktion auf möglichst direktem Wege und ohne weitere Kontamination mit Fremdstoffen zu Silizium zu reduzieren.

Hierzu wird Quarzsand in einen energiereichen Wasserstoff-Plasmastrahl eingebracht, wo er verdampft und vom Wasserstoff zu Silizium reduziert wird. Als Abfall entsteht dabei nur ungefährlicher Wasserdampf.

Ein leistungsstarker Lichtbogen-Plasmabrenner erzeugt einen Plasmafreistrahler in einer evakuierten Kammer. Der durch die Reduktion entstehende Silizium-Dampf kondensiert auf einem geeigneten Substrat und bildet so eine dünne Siliziumschicht, während der Wasserdampf von den Vakuumpumpen abgesaugt wird. Im Gegensatz zum Standardverfahren wird kein Kohlenstoff zur Reduktion des Quarzes eingesetzt und damit eine potentielle Verunreinigungsquelle, die großen Einfluss auf die Qualität des erzeugten Siliziums hat, prinzipiell eliminiert.

Weiterhin reagieren auch einige der im Quarzsand vorhandenen Verunreinigungen im Plasmastrahl zu flüchtigen Verbindungen, die ebenfalls abgesaugt werden, so dass die erzeugte Siliziumschicht reiner ist, als der ursprünglich verwendete Quarzsand.

Aufgrund der hohen Reinheit des mit dem Plasmaprozess erzeugten Siliziums ist eine folgende Reinigung mit dem Siemens-Verfahren (Umsetzung des Siliziums mit Salzsäure zu Trichlorsilan, anschließende mehrstufige Destillation und Gasphasenabscheidung zu Silizium) nicht notwendig. Damit entfallen nicht nur ein erheblicher Energieaufwand, sondern auch der Einsatz und die Entsorgung von giftigen Chlorverbindungen.

3.1.2 Der Lichtbogen-Plasmagenerator

Ein Lichtbogen-Plasmagenerator ist ein Düsenkanal, in dem durchströmendes Gas mit Hilfe eines elektrischen Lichtbogens (oder mehrerer Lichtbögen) stark erhitzt und dadurch in den Plasmazustand überführt wird.

Für die technische Umsetzung der Siliziumherstellung wurden Plasmageneratoren, die ursprünglich als Antriebssysteme für Weltraumanwendungen beziehungsweise als Bo-

dentestanlagen für die Simulation des Wiedereintritts von Raumfahrzeugen konzipiert waren, auf ihre neue Anwendung angepasst. Als Antriebssystem funktioniert ein solcher Plasmagenerator folgendermaßen:

1. Das Arbeitsgas strömt aus der Brennkammer in der die Kathode angebracht ist, durch den Düsenhals in eine Expansionsdüse, die als Anode geschaltet wird.
2. Zwischen Kathode und Anode wird ein Lichtbogen gezündet, der dem Arbeitsgas Energie zuführt. Die Gastemperaturen in der Lichtbogensäule erreichen in solchen Geräten Werte von mehr als 10000 K.
3. Solche Antriebe erreichen bei entsprechender Energiezufuhr Austrittsgeschwindigkeiten von mehr als 10 km/s, was spezifischen Enthalpien von mehr als 50 MJ/kg entspricht.

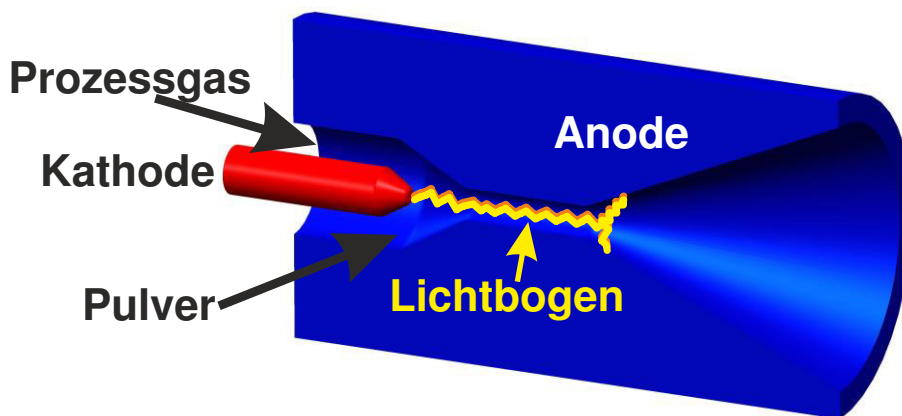


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Lichtbogen-Plasmabrenners

In den Plasmastrahl lassen sich gasförmige, flüssige und pulverförmige Stoffe als Precursoren für Beschichtungsprozesse einmischen. Somit lassen sich z.B. alle Metalle im Plasmastrahl verdampfen und aus der Dampfphase als homogene Schicht abscheiden. Damit findet der ursprünglich als Antriebssystem entwickelte Plasmagenerator eine neue Anwendung als Beschichtungssystem.

Auch CVD-Prozesse sind mit einem solchen Brenner möglich, indem das Plasma eine chemische Reaktion zwischen verschiedenen beigemischten Stoffen auslöst.

Ziel ist es, dem Grundmaterial für den CVD-Prozess (hier SiO_2 -Pulver) möglichst viel Energie zuzuführen, so dass er verflüssigt, verdampft und möglichst vollständig dissoziiert, teilweise sogar ionisiert wird. Deshalb wird das Grundmaterial im heißen Bereich des Lichtbogens zugeführt. Dort herrschen, wie oben beschrieben, abhängig von der im Generator umgesetzten Leistung, Temperaturen zwischen 5000 und 15000 K. Es entsteht ein heißes Plasmagemisch, das in der Düse in Richtung des zu beschichtenden

Werkstücks beschleunigt wird. Die Kombination aus großem Energieinhalt und sehr hoher Geschwindigkeit führt zu sehr großen Abscheideraten. Im Fall der Siliziumherstellung reduziert der Wasserstoff das Siliziumdioxid. Der Sauerstoff reagiert mit dem Wasserstoff zu Wasser. Gleichzeitig werden auch anderen im Sand oder Silizium enthaltenen Elemente und Verbindungen dem heißen Wasserstoff ausgesetzt und reagieren zu flüchtigen Elementen.

3.1.3 Die Versuchsanlage PBA 2

Die Plasmabeschichtungsanlage 2 (PBA 2) ist eine vielseitig einsetzbare Versuchsanlage, die mit verschiedenen Lichtbogen-Plasmabrennern ausgerüstet werden kann. Diese Anlage wird überwiegend zur Erprobung und Entwicklung von neuen Plasmaprozessen, sowie zur Weiterentwicklung der Plasmabrenner genutzt.

Die Anlage besteht aus einem Vakuumtank mit wassergekühltem Boden und einem Brennerflansch im Deckel, der die Montage verschiedener Plasmabrenner ermöglicht.

Weiterhin ermöglichen diverse Durchflussregler und Pulverförderer die Medienversorgung der Brenner. Mehrere Hochstromgeneratoren können auch mehrstufige Plasmabrenner mit Strom versorgen.

Mit einem vierstufigen Vakuum-Pumpstand (eine Schraubpumpe und 3 Roots-Pumpen, ausgestattet mit Frequenzumrichtern zur Regelung der Pumpleistung) wird der Tank evakuiert. Dabei wird der Vakuumtank zunächst auf einen Druck von ca. 10^{-3} mbar abgepumpt. Während des Plasmabetriebs kann der Druck in weiten Bereichen, durch Regelung der Pumpleistung, eingestellt werden. Dabei ergibt sich der Druck aus dem Zusammenspiel zwischen durchgesetzter Gasmenge und der Pumpleistung.

Im Inneren des Tanks befindet sich ein wassergekühlter Probenhalter, der auf einem XY-Tisch in den Plasmastrahl bewegt werden kann. In dieser Anlage erfolgt, in der Regel die Entwicklung der Plasmaprozesse. Die mit Hilfe dieser Anlage entwickelten Prozesse werden dann auf Pilot- oder Produktionsanlagen übertragen, in denen die Prozesse für die Serienproduktion weiterentwickelt und optimiert werden. Im vorliegenden Projekt ist dies die im folgenden Abschnitt beschriebene Photovoltaik-Beschichtungsanlage PVBA.

3.1.4 Die Photovoltaik-Beschichtungsanlage PVBA

Die Photovoltaik-Beschichtungsanlage (PVBA) wurde für die Beschichtung verschiedener flacher Substrate mit Silizium entwickelt und gebaut.

Durch die Beschränkung auf den Beschichtungswerkstoff Silizium ist eine Kontamination der Anlage und damit auch der abgeschiedenen Schichten mit Fremdstoffen aus anderen Versuchen ausgeschlossen.

Die Anlage besteht aus 3 Vakuumkammern: Vor- und Nachkammer, sowie Prozesskammer.

Die Vor- und Nachkammer dienen als Schleusen und sind durch Schieber von der Prozesskammer abgetrennt. Vor- und Nachkammer können unabhängig von der Prozesskammer evakuiert und belüftet werden, so dass ein schnelles Ein- und Ausschleusen der Proben möglich ist, während die Prozesskammer kontinuierlich evakuiert bleibt.

Die Prozesskammer besteht aus einem Rohr-Kreuzstück mit sechs Anschlussstutzen, die jeweils einen Durchmesser von 400 mm aufweisen. Unten befindet sich die Saugleitung, die zu den Vakuumpumpen führt. Oben wird der Plasmabrenner auf einem wassergekühlten Flansch montiert. Auf der rechten und linken Seite sind die Vor- und Nachkammer angeschlossen. Ein Rahmen, auf dem das Substrat montiert wird, kann aus der Vorkammer durch die Plasmazone bis in die Nachkammer transportiert werden. An der Vorderseite befindet sich ein Sichtfenster.

Anlage zur Beschichtung von PV-Substraten

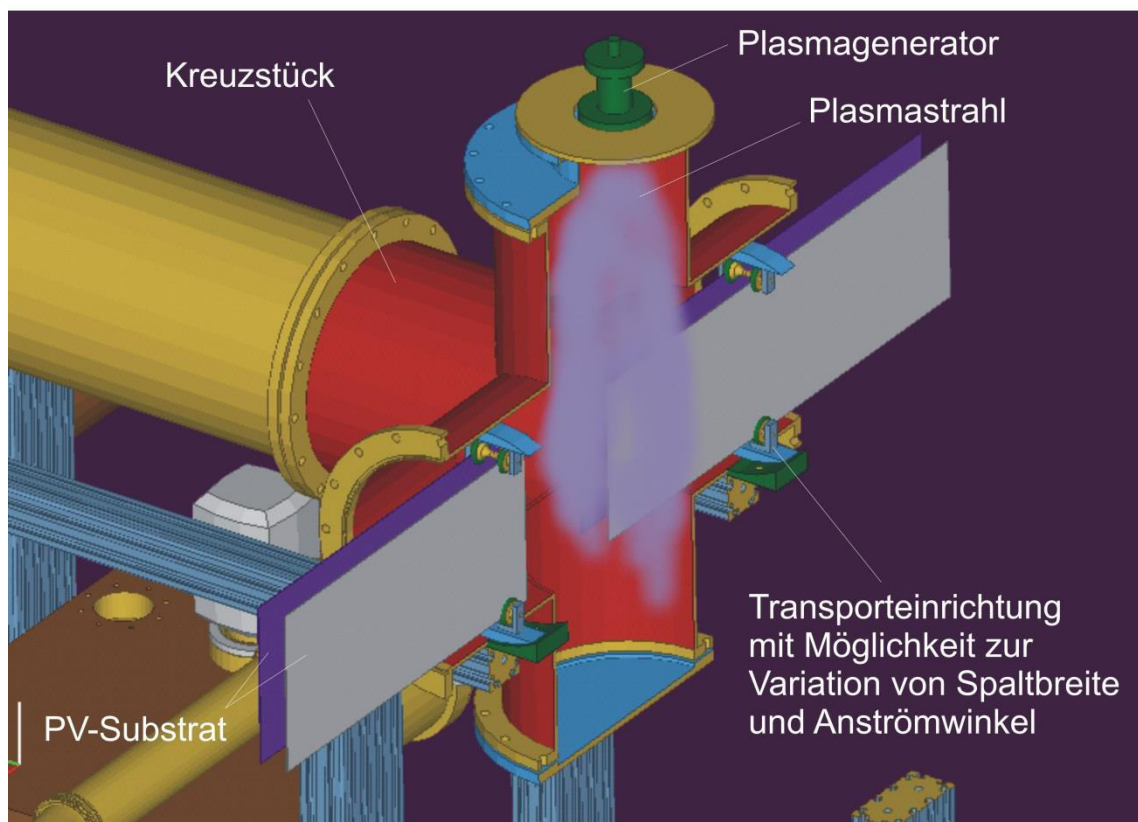


Abbildung 6: Schema der Funktionsweise PVBA

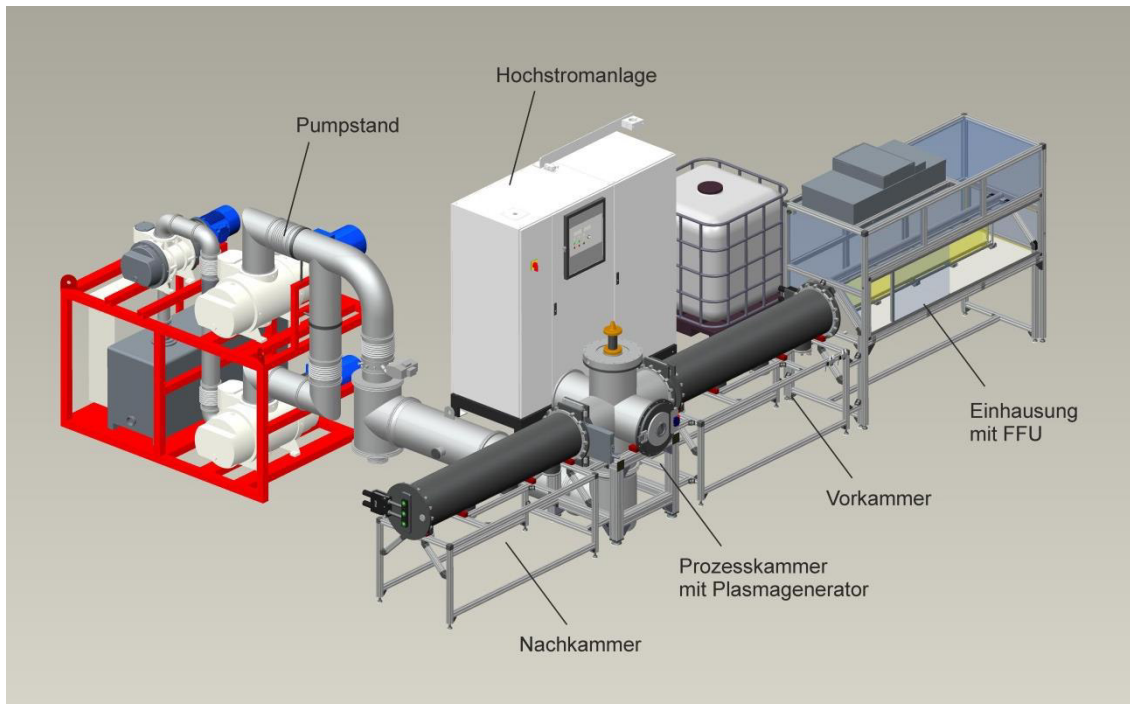


Abbildung 7: Photovoltaik-Beschichtungsanlage (PVBA) technische Umsetzung

Alle für den Plasmaprozess relevanten Anlagenteile sind in der Entwicklungsanlage (PBA2) und der PVBA so ausgelegt, dass im Beschichtungsraum identische Bedingungen hergestellt werden können.

3.2 Analysemethoden

3.2.1 Schichtdickenbestimmung durch Differenzwägung

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden die Proben vor und nach der Beschichtung mit einer Mettler Toledo Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0,1 mg gewogen. Aus der Massendifferenz und der Probengröße lässt sich mit Hilfe der Dichte von Silizium die mittlere Schichtdicke der Siliziumschichten ermitteln.

Vergleiche der Messergebnisse mit Messungen an Querbrüchen im REM, sowie ortsaufgelösten Schichtdickenmessungen am Fraunhofer ISE haben gezeigt, dass die Ergebnisse dieser indirekten Methode zur Bestimmung der Schichtdicke plausibel sind.

Weiterhin zeigen die REM-Untersuchungen von Querbrüchen, dass die abgeschiedenen Schichten sehr kompakt sind und insbesondere keine Löcher, oder poröse Stellen aufweisen. Somit ist es legitim, bei der Bestimmung der Schichtdicke aus der Massendifferenz von einer kompakten Siliziumschicht auszugehen.

3.2.2 ESCA/XPS

Die Photoelektronenspektrometrie, auch XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) oder ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) genannt, basiert auf der Analyse von Elektronen, die von der Festkörperoberfläche nach dem Beschuss mit Röntgenstrahlen emittiert werden. Da die Energie der Röntgenphotonen sehr genau bekannt ist, kann durch Messung der kinetischen Energie der Elektronen auf ihre einstige Bindungsenergie geschlossen werden.

Ein XPS-Spektrum entsteht dadurch, dass die Röntgenphotonen Elektronen aus verschiedenen Schalen der Oberflächenatome herausschlagen. Elektronen aus tieferen Schalen müssen eine höhere Bindungsenergie überwinden als Elektronen aus weiter außen liegenden Schalen. Das entstehende Bindungsenergiespektrum ist für jedes chemische Element charakteristisch.

Sind die Atome chemisch gebunden, so beeinflusst dies die Bindungsenergieverhältnisse, was sich oft in einer deutlich messbaren Verschiebung der Peaks im Energiespektrum äußert (sog. "chemical shifts").

Aus einem XPS-Spektrum lassen sich nicht nur die in der Probe vorhandenen chemischen Elemente ermitteln. Durch Analyse der Peakflächen ist auch eine recht genaue quantitative Auswertung möglich. Dies gilt auch für die in der Schicht vorhandenen Verbindungen. Die Empfindlichkeit der Methode ist allerdings begrenzt und beträgt im besten Fall ca. 0.1 Atom-%.

Das ESCA detektiert nur Elektronen, die von den obersten Atomlagen einer Probe emittiert werden, d.h. es wird die chemische Zusammensetzung an der Probenoberfläche analysiert. Um ein Tiefenprofil zu erhalten muss die Probe mittels eines Ionenstrahls schrittweise abgetragen werden, so dass Bereiche unter der Oberfläche zugänglich werden.

3.2.3 SIMS

Bei der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) wird die Probe mit energiereichen Ionen beschossen, die dadurch Teilchen aus der Probe herausschlagen. Ein Teil dieser Partikel ist ionisiert und kann mit einem Massenspektrometer analysiert werden.

Im Gegensatz zur Photoelektronenspektrometrie bietet die SIMS eine deutliche höhere Empfindlichkeit. Allerdings hängt die Anzahl der aus einer Probe herausgeschlagenen Sekundärionen sehr stark vom jeweiligen chemischen Element und der Zusammensetzung der Probe ab, so dass sich die Signalhöhen für verschiedene Elemente um mehrere Größenordnungen unterscheiden können. Eine quantitative Analyse ist daher nur durch einen Vergleich mit standardisierten Referenzproben möglich. Für einen qualitativen Vergleich zwischen einzelnen, ähnlich zusammengesetzten Proben ist die SIMS aber gut geeignet.

Wie bei der Photoelektronenspektrometrie werden bei der SIMS nur die Atome an der Oberfläche analysiert, da nur Teilchen aus den obersten Atomlagen vom Ionenstrahl herausgeschossen werden. Ein Tiefenprofil kann dadurch erhalten werden, dass der Ionenstrahl sehr stark fokussiert wird, d.h. ein Loch in die Probe „gräbt“, und die herausgeschlagenen Partikel kontinuierlich mitgemessen werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Oberfläche flächig mit dem Ionenstrahl abzutragen und dann in regelmäßigen Zeitabständen die freigelegten Schichten zu analysieren. Die zweite Methode ist aufwändiger, bietet aber den Vorteil, nicht nur vorher ausgewählte Elemente detektieren zu können, sondern komplette Massenspektren zu erhalten. Außerdem erhält man bei inhomogenen Proben durch die größere Messfläche ein verlässlicheres Ergebnis der chemischen Zusammensetzung.

Bei der Messeinrichtung der Dr. Laure Plasmatechnologie wurde das SIMS in die bereits vorhandene ESCA-Messkammer integriert. Dadurch ist es möglich eine Materialprobe an der gleichen Messposition sowohl mit dem ESCA als auch mit dem SIMS zu analysieren und die Ergebnisse beider Messmethoden zu kombinieren. Ein Probenhandling oder das Ein- oder Ausschleusen der Probe und eine möglicherweise damit verbundene Veränderung der Probenoberfläche wird dadurch vermieden.

3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ Zeiss DSM 962 lassen sich die Siliziumproben mit hoher Vergrößerung betrachten (max. 10.000x).

Die Betrachtung der Probenoberfläche ermöglicht Rückschlüsse auf die Oberflächenstruktur und die Homogenität der Beschichtung. Durch den Materialkontrast des Rückstreuielektronen-Detektors (BSE-Detektor) lassen sich auch Fremdstoffpartikel an der Schichtoberfläche identifizieren.

Die Betrachtung der Bruchkanten von Querbrüchen ermöglicht eine Analyse der Schichtdicke und der Homogenität der Schichten. Bei ausreichender Dicke lassen sich auch kristalline Bereiche in der Schicht identifizieren.

Ein EDX-Detektor ermöglicht zusätzlich eine orts aufgelöste, röntgenspektroskopische Elementanalyse.

3.2.5 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist die spektroskopische Untersuchung der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen und Festkörpern. Dazu wird in diesem Fall die mit Silizium beschichtete Probe (also ein Festkörper) mit monochromatischem Licht aus einem Laser bestrahlt und das von der Probe gestreute Licht spektroskopisch analysiert.

Trifft ein eingestrahktes Photon auf die Probe, kann ein Energieübertrag zwischen Probe und Photon stattfinden, so dass sich die Energie und damit auch die Wellenlänge des reflektierten Photons verändert.

Ein Energieübertrag vom Photon auf den Festkörper findet statt, indem Phononen (Gitterschwingungen) oder Elektron-Loch-Paare erzeugt werden und indem Spin-Flip-Prozesse ausgelöst werden. Dabei findet eine Rotverschiebung, bzw. Energieverringerng des reflektierten Photons statt. (Genannt: Stokes-Streuung)

Ein Energieübertrag vom Festkörper (bzw. genauer gesagt von Phononen, Elektron-Loch-Paaren, usw.) auf das gestreute Photon ist ebenfalls möglich, wodurch eine Blauverschiebung auftritt. (Genannt: Anti-Stokes-Streuung)

Aus den gemessenen Spektren des gestreuten Lichts lassen sich Rückschlüsse auf die Kristallinität, Zusammensetzung, Verspannung, Temperatur, Dotierung und Relaxation der untersuchten Probe ziehen. In diesem Projekt ist insbesondere die Kristallinität der untersuchten Siliziumschichten interessant, die sich sehr leicht an charakteristischen Peaks im Spektrum erkennen lässt.

3.3 Zone Melting Recrystallization (ZMR)

Aufgrund der unterschiedlichen Kristallstruktur der Substrate, der Verkapselungsschichten und der schnellen Abkühlung nach der Plasmabeschichtung wachsen die hergestellten Siliziumschichten lediglich mikrokristallin auf. Dies hat einen hohen Anteil an Korngrenzen zur Folge, welche als Rekombinationszentren für Elektronen-Loch-Paare dienen und somit die Effizienz einer Solarzelle deutlich verringern. Des Weiteren können aus den Ausgangsstoffen auch geringe Konzentration an metallischen Verunreinigungen eingebracht werden. Um die Kristallqualität nun zu steigern, ist eine Rekristallisation der Siliziumschicht notwendig.

Diese erfolgte im sogenannten Zone Melting Recrystallisation (ZMR)-Verfahren. Die Probe wird hierbei auf etwa 900-1200°C erhitzt und danach, unter einer fokussierten Heizlampe, in einem wenige Millimeter dünnen Streifen umgeschmolzen. Dabei schmilzt das feinkristalline Si auf, bildet einen Flüssigkeitsstreifen über die Probenbreite und rekristallisiert anschließend aus. Diese dünne Schmelzzone, hinter welcher eine geordnete Kristallisation erfolgt, wird über die Probe bewegt.

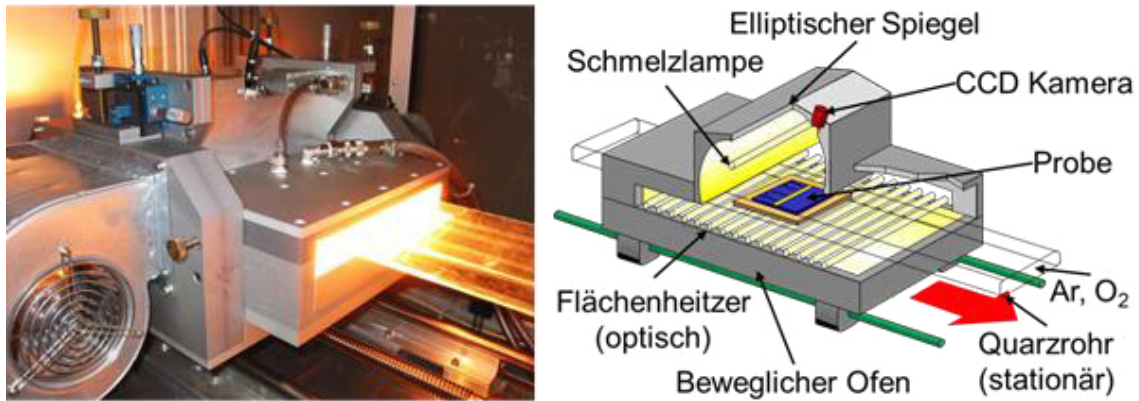


Abbildung 8: Darstellung der am Fraunhofer ISE entwickelten Zonenschmelzanlage

Die Korngröße kann auf diese Weise um viele Größenordnungen erhöht und Qualitäten vergleichbar mit multikristallinen Si Wafern erzeugt werden. Mit diesem Verfahren konnten in vorhergehenden Projekten 10 μm dünne Silizium Schichten hergestellt werden, die eine Diffusionslänge für Minoritätsladungsträger (bei einer Borkonzentration von $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) von 150-200 μm aufwiesen. Die Ladungsträger können somit mehr als die zehnfache Dicke eines typischen Silizium - Dünnschichtabsorbers durchqueren, um noch an die Kontakte der Solarzelle zu gelangen. Bei einer solchen Materialqualität des Absorbers ist der Wirkungsgrad des Modules nicht mehr durch die Volumeneigenschaften des Siliziums beschränkt.

Der zweite positive Effekt des Zonenschmelzverfahrens ist die Aufreinigung der Siliziumschicht. Mittels Segregation reichern sich die metallischen Verunreinigungen in der Schmelze an und werden in wesentlich geringerer Konzentration wieder in den Kristall eingebaut. Durch Kombination dieses Verfahrens mit einer kontrollierten Reduktion von Dotierstoffen während der Abscheidung im Hochenthalpieplasma könnten direkt Quarzsande in elektronisch saubere Absorberschichten umgesetzt werden. Auf diese Weise könnte eine für photovoltaische Anwendungen geeignete Siliziumschicht in nur zwei Prozessschritten direkt aus dem Quarzsand hergestellt werden. Für eine Kommerzialisierung dieses Konzeptes können die „Dünnschichttechnologien“ durch klassische Block- oder Stabverfahren ersetzt werden. So kann das im Plasma gewonnene Rohsilizium z.B. per Blockkristallisation zu multikristallinem Silizium veredelt werden oder per „Float-Zone“ Kristallisation zu einkristallinen Stäben. Letztere Methode ist technologisch eng mit dem Zonenschmelzverfahren verwandt und gewonnene Erkenntnisse können übertragen werden.

3.4 Verwendete Substrate

3.4.1 Oxidierte Si-Wafer – Kürzel HP-OX

Für den Großteil der Versuche wurden quadratische Siliziumwafer mit einer Grundfläche von 50 x 50 mm verwendet. Obwohl für den geplanten Einsatz der Silizium-Abscheidung im Plasmaverfahren die Abscheidung auf anderen Substraten erfolgen soll, wurden zunächst Abscheidungen auf Silizium durchgeführt, um die Reinheit der abgeschiedenen Si-Schicht bewerten zu können. Durch die hohe Reinheit der eingesetzten Siliziumwafer mit Verunreinigungskonzentrationen kleiner 10^{12} at/cm³ kann davon ausgegangen werden, dass die mit den in diesem Projekt eingesetzten Analysemethoden nachgewiesenen Verunreinigungen in der abgeschiedenen Schicht aus dem Ausgangsstoff (z.B. Sand) oder aus dem Plasmaprozess an sich, jedoch nicht aus dem unterliegenden Substratmaterial stammt.

Für die Untersuchungen wurden überwiegend Proben mit Dicken von 700 µm eingesetzt. Um ein Umschmelzen mit dem ZMR-Verfahren durchführen zu können, wird eine nicht-benetzende SiO₂-Schicht benötigt, die das Si-Substrat umgibt. Daher wurden diese Substrate in einem thermischen Oxidationsprozess beidseitig mit einer ca. 350 nm dicken SiO₂-Schicht versehen und somit verkapselt. Die Proben dieser Materialklasse wurden mit HP-Ox sowie der laufenden Nummer gekennzeichnet.

Bei den Plasmaabscheidungen in der ersten Projekthälfte traten immer Fälle auf, in denen die Silizium-Substrate während der Abscheidung zersprangen. Dies war darauf zurückzuführen, dass sich bei der auftretenden thermischen Belastung Risse im Siliziumsubstrat bildeten, die ihren Ursprung in Einkerbungen bzw. Schäden am Waferrand hatten. Dadurch war die Ausbeute der Abscheideversuche zunächst schlecht, da zu viele Substrate zersprangen.

Um dies zu verbessern, wurden für die weiteren Versuche in der zweiten Projekthälfte neue Siliziumwafer hergestellt. Dazu wurde aus einem Kristall, hergestellt nach dem konventionellen Cz-Verfahren, eine Säule mit Maßen 50 mm x 50 mm gesägt, deren Seitenflächen anschließend spiegelnd und auf sehr geringe Rauigkeit geschliffen wurden. Dadurch konnten Randschädigungen beseitigt werden. Anschließend wurde das Material in einem Multidrahtsägeprozess auf die gewünschte Dicke von 700 µm gesägt (siehe Abbildung 9 links). Anschließend wurden die Wafer oberflächlich mit einem leicht alkalischen Tensid gereinigt. Diese Proben wiesen bei der anschließenden Plasmabeschichtung eine wesentlich geringere Bruchrate auf.

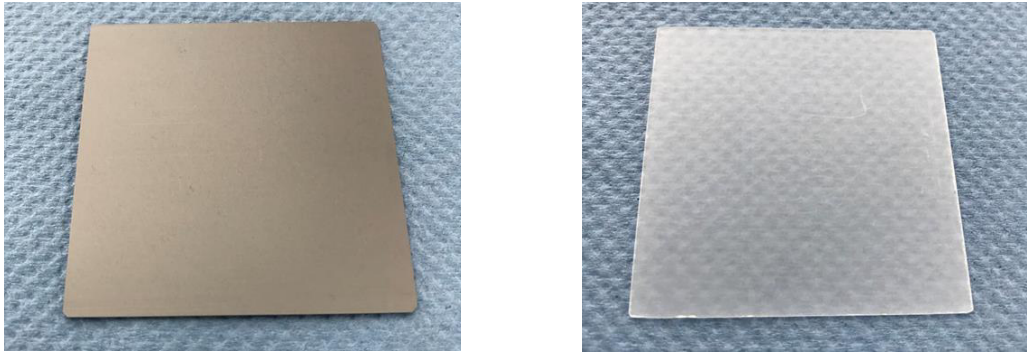


Abbildung 9: Silicium-Wafer (links) und Quarz-Wafer (rechts) der Größe 50 mm x 50 mm, die aus poliergeschliffenen Säulen am Fraunhofer ISE hergestellt wurden

3.4.2 Quarz-Wafer – Kürzel HP-Q

Ein mögliches Substratmaterial für die Herstellung von Silicium-Dünnschichtsolarzellen ist Glas. Um analog zur Verwendung der Siliciumwafer ein möglichst reines Testsubstrat einzusetzen, wurde hochreines synthetisches Quarzmaterial vom Hersteller Heraeus mit der Spezifikation HSQ 300 ebenfalls zu Wafern verarbeitet (siehe Abbildung 9 rechts). Dabei stellte sich heraus, dass auf der Substratoberfläche deutlich sichtbare Sägeriefen entstanden, die in der späteren Plasmaabscheidung einen Einfluss auf die Schichtkonformität hatten. Nach dem Sägen wurden die Wafer ebenfalls gereinigt und für die Plasmabeschichtung eingesetzt. Auch hier konnte kaum Bruch auf Grund thermischer Spannungen beobachtet werden.

3.4.3 Graphitplatten mit SiC-Verkapselung – Kürzel HP-C

Im Vergleich mit Silizium ist Graphit deutlich beständiger gegenüber hohen Temperaturen und schnellen Temperaturänderungen, wodurch es sehr gut für die die Beschichtung mit Silizium mit Hilfe des Plasmaverfahrens geeignet ist und auch wenig Ausfall bei der Beschichtung zu erwarten ist.

Die eingesetzten Platten mit einer Größe von 50 x 50 mm wurden am Fraunhofer ISE mit einem CVD-Verfahren mit einer SiC-Schicht verkapselt, da das ungeschützte Graphit in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei den hohen Temperaturen im ZMR-Prozess ansonsten verbrennen würde. Die Dicke der SiC-Schicht betrug ca. 10 – 20 μm .

3.4.4 Zirkonsilikat mit SiC-Verkapselung – Kürzel HP-Z

In der Anfangsphase des Projektes wurden auch Substrate aus SiC ummantelten Zirkonsilikaten derselben Größe wie die anderen Substrate eingesetzt. Die Versuche auf diesem Material wurden jedoch in der zweiten Projekthälfte nicht fortgeführt.

3.4.5 SiC-Substrate – Kürzel HP-SiSiC / HP-C-SiC

Gegen Ende des Projektes wurden noch Abscheideversuche mit SiC-Platten durchgeführt. Dabei wurden Platten aus Silicium infiltriertem Siliciumkarbid (SiSiC) sowie aus SiC ummantelten Kohlefasern eingesetzt. Diese Materialien weisen eine besonders hohe Stabilität und Wärmeleitfähigkeit auf. Insbesondere gegenüber thermischen Belastungen im Plasmaprozess ist dieses Material besonders widerstandsfähig und nicht so bruchanfällig wie Silicium- oder Quarzwafer.

4 Projektresultate

4.1 Optimierung des Plasmabrenners

Der zur Erzeugung des Plasmafreistrahls eingesetzte Plasmagenerator und die Strecke zwischen Brennerendquerschnitt und Substrat spielen für die Qualität des erzeugten Siliziums eine entscheidende Rolle. Diese Parameter bestimmen über den an der Substratoberfläche herrschenden Zustand maßgeblich die Qualität des erzeugten Siliziums.

Plasmabrenner: Die Geometrie des Plasmabrenners wirkt sich sehr stark auf die Ausbildung des Plasmastrahls im Vakuumtank aus. Entscheidende Größen sind hier die Durchmesser entlang der Kontur von Brennkammer und Düse, die Größe und Gestalt der Wolframkathode und die Art der Zuströmung des Arbeitsgases in den Plasmabrenner. Hier muss für die jeweilige Konfiguration jeweils ein neuer Plasmagenerator aufgebaut werden. Am Plasmabrenner selbst, das heißt für jede geometrische Konfiguration, kann eine Vielzahl Betriebsparametern variiert werden. Im Einzelnen sind dies:

1. Der Bogenstrom
2. Die Gasflüsse, in unserem Fall Argon und Wasserstoff sowie das Mischungsverhältnis zwischen Argon und Wasserstoff
3. Der Pulverträgergasfluss
4. Die zugeführte Pulvermenge pro Zeiteinheit
5. Der Druck im Vakuumtank (Umgebungsdruck)
6. Die Position der Materialprobe im Plasmastrahl (Entfernung)

Nicht direkt geregelt werden können, die Bogenspannung, der Brennkammerdruck und die Geschwindigkeit im Plasmastrahl. Sie ergeben aus der Wahl der regelbaren Betriebsparameter

Um einen Einstieg in das neue Projekt zu finden, soll der Einfluss der folgenden Parameter auf die Beschichtungsleistung näher betrachtet werden:

1. Bogenstromstrom: Seine Erhöhung bewirkt, dass in der Brennkammer des Plasmagenerators mehr Leistung umgesetzt wird. Dies hat Auswirkungen auf die Temperatur und den Druck des Plasmagases in der Brennkammer. Dies wiederum kann auch eine Erhöhung der Geschwindigkeit im Freistrahл zur Folge haben.
2. Die Gasflüsse von Ar und H₂ sollen zunächst unverändert bleiben.
3. Der Pulvertägergasfluss soll zunächst auch unverändert bleiben.

4. Für die erste Untersuchung müssen Pulverdurchsätze untersucht werden. Dabei sollen die Pulverdurchsätze, die eingestellt werden müssen, systematisch ermittelt werden. Ziel ist es festzulegen, wie groß der Pulverdurchsatz sein muss, um ein optimales Schichtwachstum zu gewährleisten.
5. Die Auswirkung des Drucks im Vakuumtank soll ebenfalls systematisch untersucht werden. Bisher wurden sämtliche Versuche bei einem Druck von 0,7 mbar durchgeführt. Während der Beschichtung war der Druck im Endquerschnitt des Plasmabrenners offensichtlich höher als der Druck in der Vakuumkammer. Dies ist an der starken Expansion des Plasmastrahls unmittelbar am Brennerende erkennbar. Diese Expansion bewirkt, dass einerseits sowohl die Energiedichte als auch die Teilchendichte im Freistrahls sehr stark abfallen. Erhöht man den Druck im Vakuumtank (durch Reduzierung der Pumpleistung bei sonst gleichen Bedingungen) wird der höhere Druck dem Freistrahls aufgeprägt. Mit der Folge, dass Energie- und teilchendichten ansteigen. Außerdem steigt der Wasserstoff/Argon-Partialdruck im Tank, was eine Reduktion des Sauerstoffgehalts in der Schicht bewirkt. Die Plasmageschwindigkeit wird aber mit einiger Sicherheit kleiner werden. Dies könnte auf den ersten Blick ein Nachteil zu sein, da die Schichtbildung wohl auch von der Auftreffgeschwindigkeit des Beschichtungswerkstoffes auf der Probenoberfläche abhängt. Es besteht aber durchaus die Möglichkeit, dass die Pulverteilchen besser im Plasma mitgeschleppt werden und deren Auftreffgeschwindigkeit sogar größer wird als bei kleinerem Tankdruck. Dies kann bei der Herstellung der Siliziumschichten auch einen Einfluss auf die Ausbildung des Kristallgefüges im Silizium haben.
6. Die Position der Materialprobe im Plasmastrahl sollte zunächst unverändert bleiben.

Substrate: Für dieses Projekt stehen die in Kapitel 3.4 beschriebenen Substrate zur Verfügung. Aufgrund der Leistungsfähigkeit des Plasmaverfahrens konnte nur bei der Abscheidung des Siliziums, auf C/SiC und SiSiC-Substraten die Leistungsfähigkeit des Verfahrens in vollem Umfang genutzt werden kann. In allen anderen Fällen musste die Plasma-Leistung deutlich reduziert werden.

Substrattemperatur: Ein sehr wichtiger Parameter ist die Temperatur des Substrats während der Beschichtung. Ist die Temperatur des Substrats relativ niedrig, ist damit zu rechnen, dass das Beschichtungsmaterial an seiner Oberfläche, beim Auftreffen schlagartig erstarrt. Bei erhöhter Substrattemperatur hingegen, sollte das Beschichtungsmaterial, das mit dem Plasmastrahl zur Probe transportiert wird, langsamer abkühlen und die Anbindung an das Substrat verbessert werden. Viel wichtiger aber ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, dass die Substrattemperatur das Erstarrungsverhalten des abgeschiedenen Siliziums beeinflusst. Allerdings muss drauf geachtet werden, dass die

Substrattemperatur während des Beschichtungsvorgangs ein gewisses Limit nicht übersteigt. Ist dies der Fall, so verändert das heiße Silizium-Plasmagemisch die Oberfläche des Substrats. Bei den Proben auf Si-Wafer-Basis musste die Leistung des Plasmagenerators generell zurück genommen werden, da das heiße Silizium zusammen mit dem auftreffenden heißen Plasma die Oberflächentemperatur des Substrats in sehr kurzer Zeit auf über 1400°C anhebt.

Pulver: Neben den oben beschriebenen Parametern spielen natürlich auch der Stoff, welcher im Plasma umgesetzt werden soll und seine Beschaffenheit eine große Rolle. Für das Pulver wurden folgende Einflussgrößen identifiziert, die die Erzeugung der Siliziumschichten mitbestimmen werden:

1. Die Zusammensetzung des Ausgangsstoffes: Quarzsande sind in unterschiedlichen Zusammensetzung, zu relativ günstigen Kosten, verfügbar. Von Interesse in diesem Fall ist auch die Nutzung von „Abfallsilizium“, welches bei der konventionellen Herstellung oder bei der Weiterarbeitung von Silizium in Form von Stäuben, Sägeresten, Bruchstücken, usw. anfällt.
2. Die Korngröße des Ausgangsstoffes: Sie bestimmt mit, wie und in welchem Umfang, die in der Plasmaströmung enthaltene Energie auf das zu verarbeitende Material übertragen wird.

Ausgehend von diesen Überlegungen wurde, wie im Vorgängerprojekt, zunächst ein Standard-Plasmagenerator der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH eingesetzt, der um einen zusätzlichen Anodenring erweitert wurde.

Abbildung 10 zeigt die Schnittdarstellung des, von der Dr. Laure Plasmatechnologie, entwickelten Lichtbogen-Plasmagenerators. Er besteht aus einer wassergekühlten Anode in Form eines Hohlzylinders, in die eine stabförmige Kathode ragt. Zwischen Anode und Kathode wird ein Lichtbogen gezündet, der das im Ringspalt zwischen Kathode und Anode strömende Gas aufheizt.

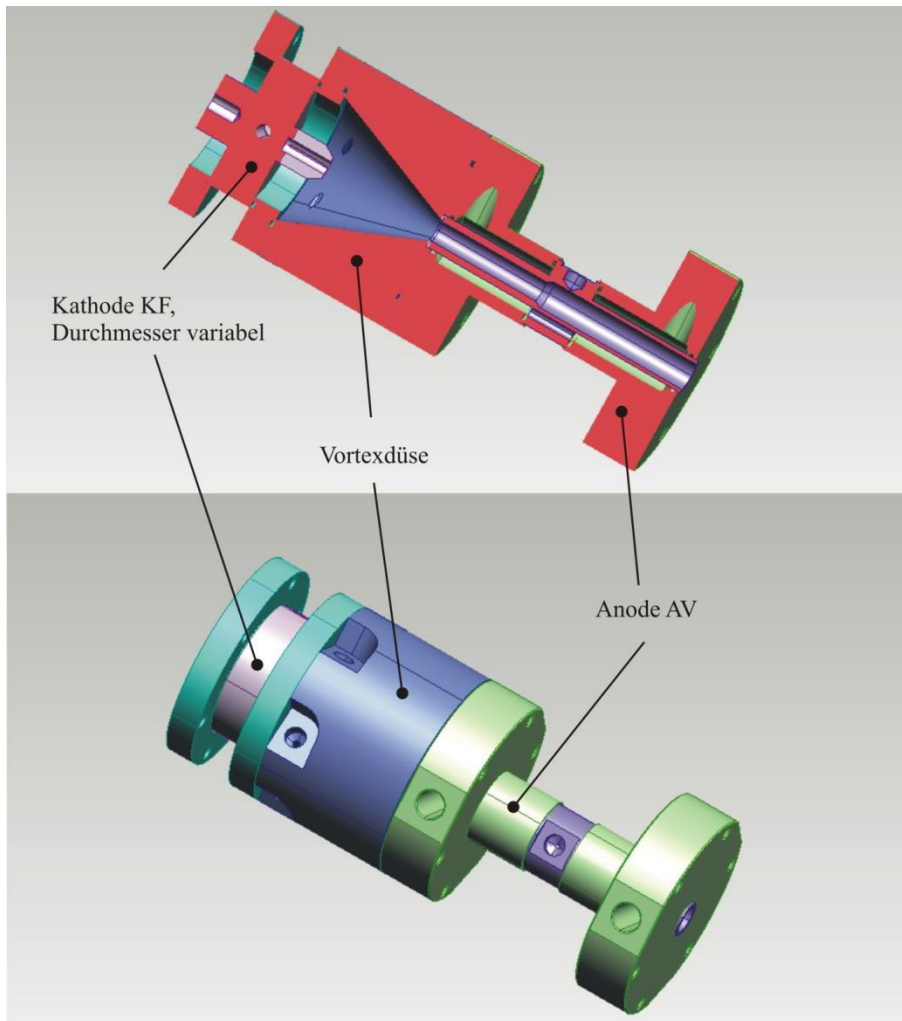


Abbildung 10: Plasmagenerator

Im Bereich der Kathodenspitze wird das zu verarbeitende Pulver zugeführt. 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 Wirbel aufgeprägt.

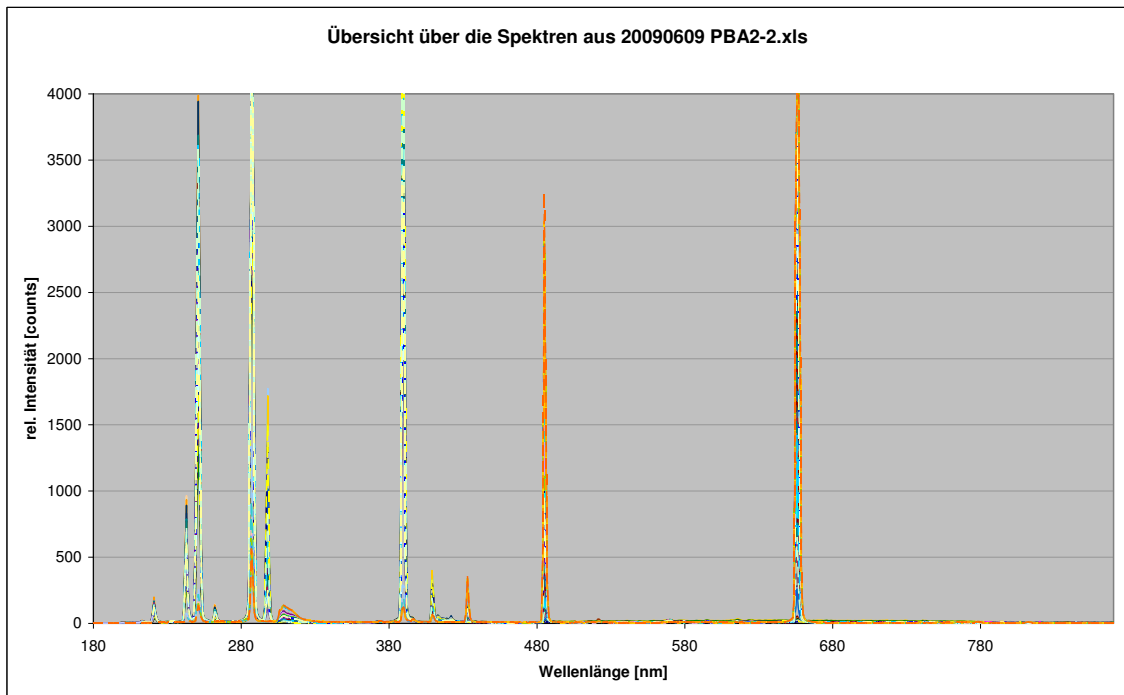


Abbildung 11. Emissionsspektrum des Plasmafreistrahls aus dem Vorgängerprojekt

Ein wichtiges Ergebnis des Vorgängerprojekts war, dass die Reinheit des direkt aus Sand gewonnenen Siliziums mit der im Plasmabrenner umgesetzten Leistung beziehungsweise mit der spezifischen Enthalpie des Plasmagases anstieg. Außerdem war klar ersichtlich, dass die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens von der Siliziummenge, die pro Zeiteinheit umgesetzt wird, abhängen wird. Allerdings war die Stromstärke für die damals verwendete Version des Plasmagenerators aus konstruktiven Gründen auf ca. 750 A begrenzt. Eine weitere Erhöhung der Stromstärke sollte mit der Inbetriebnahme der mehrstufigen Brenner erfolgen.

Deshalb war zu Projektbeginn vorrangig die Frage zu klären, ob sich die zum Ende des Vorgängerprojekts begonnenen Entwicklungsarbeiten hinsichtlich der Erhöhung der Plasmaleistung, in geplantem Umfang in die Praxis umsetzen lassen. In Abbildung 12 sind verschiedene Möglichkeiten dargestellt, wie ein Plasmagenerator gestaltet werden kann.

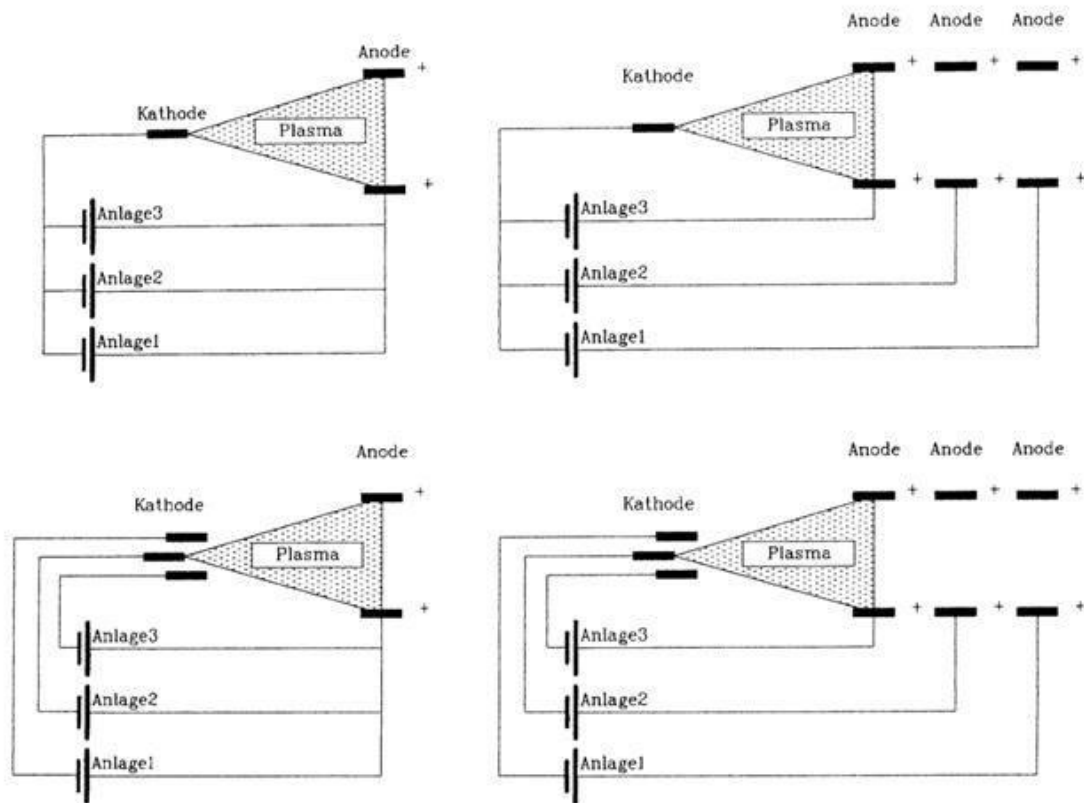


Abbildung 12: Schaltmöglichkeiten Hochstromanlage

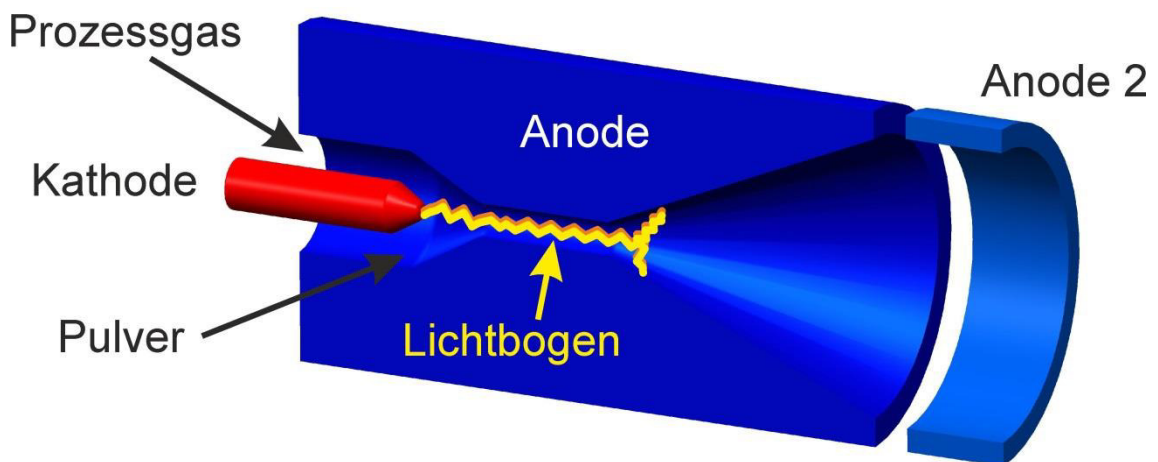


Abbildung 13: Plasmagenerator mit einer zusätzlichen Anode

Mit diesem Generator wurden die ersten Si-Schichten in der Beschichtungsanlage PBA2 erzeugt. Wohlwissend, dass das in dieser Anlage damit zu rechnen ist, dass eventuell Verunreinigungen aus der Anlage in die Schichten eingetragen werden können. Da die speziell für die Siliziumerzeugung vorgesehene Anlage erst gegen Ende der ersten Projekthälfte zur Verfügung stand und die Weiterentwicklung und Optimierung der

Plasmageneratoren für die Siliziumproduktion, unabhängig von der Produktion, das heißt im späteren Projektverlauf auch parallel zu den Versuchen zur Siliziumherstellung ablaufen musste.

Im Vergleich zu den letzten Beschichtungsversuchen des Vorprojekts, wurde, wie erwähnt, der Plasmagenerator zunächst um einen Anodenring erweitert. Dies erlaubt den Betrieb des Plasmagenerators bei deutlich höheren Bogenströmen. Bei sonst gleichen Bedingungen bedeutet dies, dass die spezifische Enthalpie des Plasmagasstroms deutlich ansteigt. In der Folge müsste auch die Temperatur im Plasmastrahl ansteigen.

Das Ergebnis ist in Abbildung 14: Wasserstoff-Argon-Plasma zu sehen. Dort ist ein Emissionsspektrum des Wasserstoff-Argon-Plasmas dargestellt. Die Linien bei ca. 656 nm, 486 nm, 434 nm und 410 nm sind charakteristisch für ein Wasserstoffplasma. Es handelt sich hier um die Linien der Balmer-Serie.

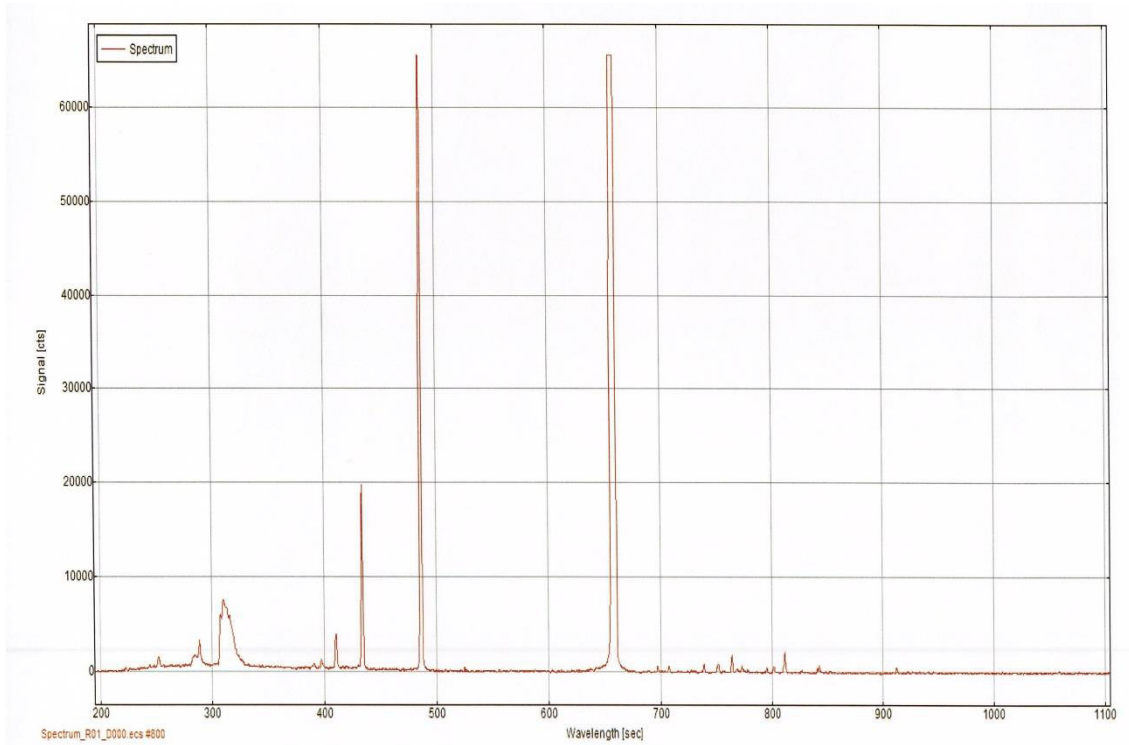


Abbildung 14: Wasserstoff-Argon-Plasma

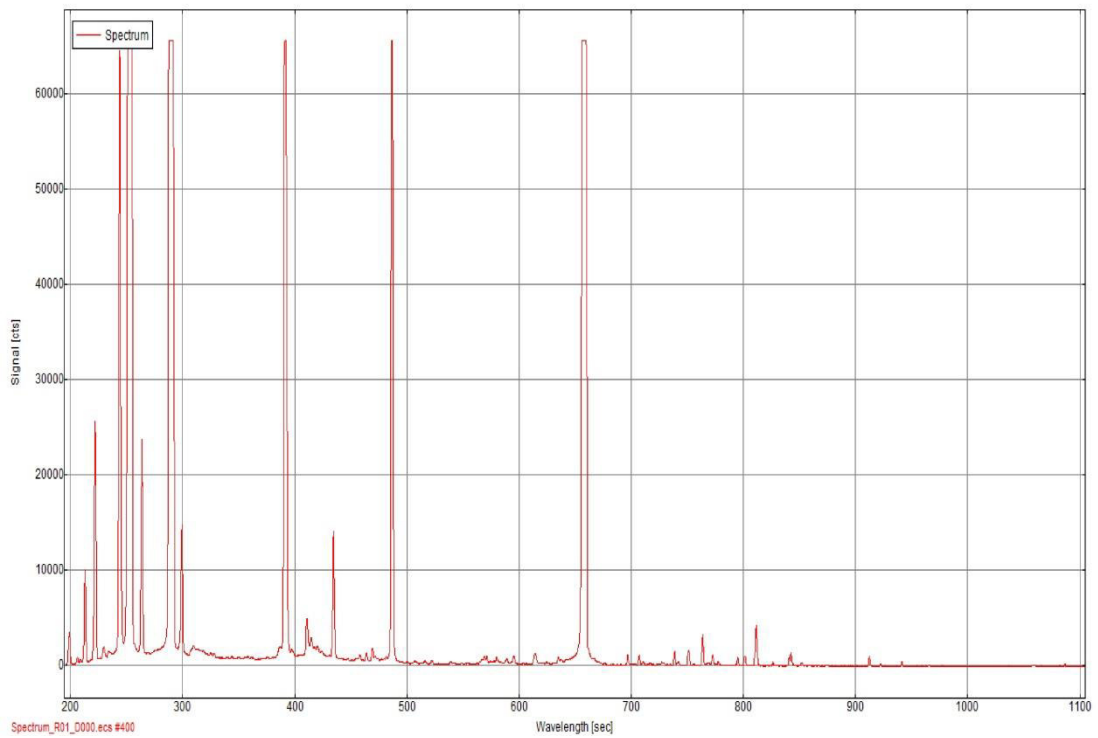


Abbildung 15: Wasserstoff-Argon-Silizium-Plasma

Nach dem Zumischen des Siliziums ergibt sich das in dargestellte Spektrum. Neben dem Wasserstoff spielen die Linien bei 309 nm (OH) und unterhalb 300 nm sind die Linien 288 nm, 251 nm und 243 nm, die für Silizium charakteristisch sind, eine Rolle..

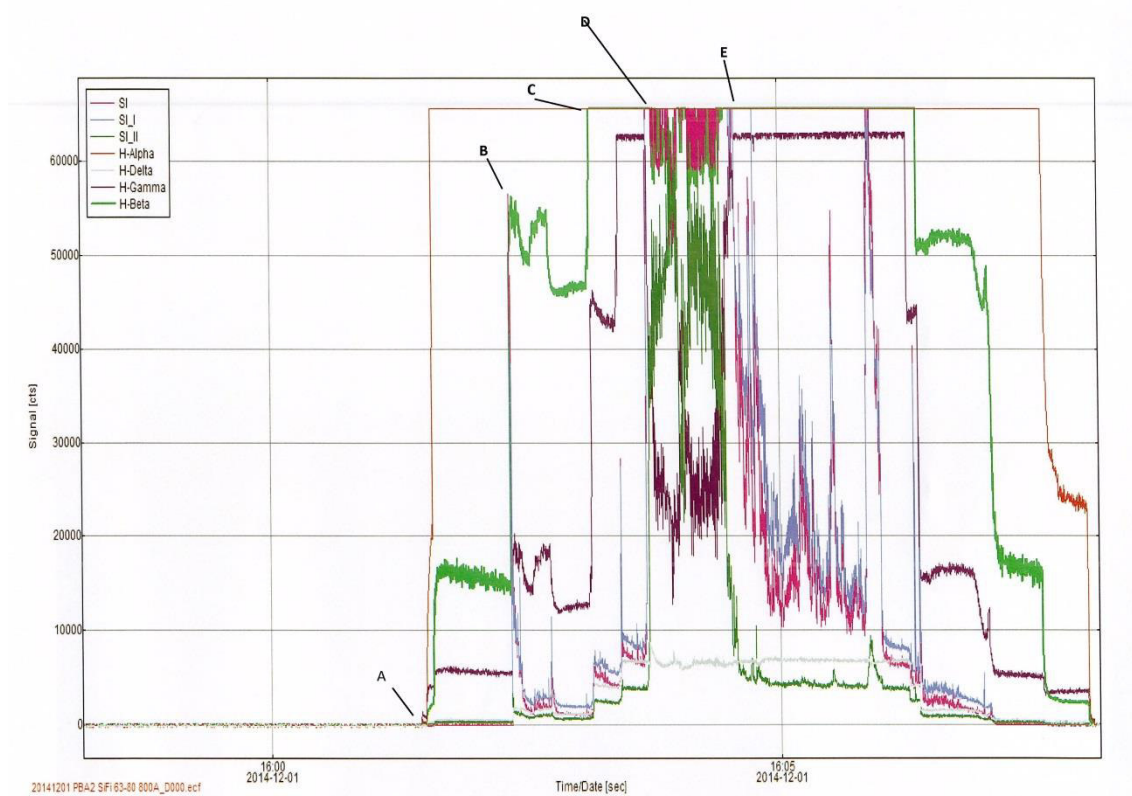


Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf des Emissionsspektrums über den Beschichtungsvorgang

Abbildung 16 gibt den Verlauf eines Beschichtungsvorgangs wieder. Zwischen den Punkten A und B im Diagramm erfolgt die Zündung des Plasmas und das Einregeln des Wasserstoffs. Zwischen den Punkten B und C wird der Bogenstrom eingestellt. Die Zufuhr des Siliziums erfolgt ab Punkt D. Am Punkt E wird das Silizium wieder abgeschaltet. Zwischen den Punkten D und E liegt auch der eigentliche Beschichtungsvorgang. Er ist aber, da das Einfahren der Probe in den Plasmastrahl auch eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, etwas kürzer als das Zeitintervall zwischen D und E. Die Phase bis alle Spuren wieder bei „null“ liegen, ist der Abschaltvorgang.

Mit dem zweistufigen Generator konnte die Leistung problemlos von ca. 70 kW auf ca. 90 kW - 120 kW gesteigert werden. Allerdings konnte das Leistungspotential nicht voll ausgeschöpft werden, da die Siliziumsubstrate bei einer Erhöhung des Bogenstroms der thermischen Belastung nicht mehr standhielten (siehe Kapitel 2). Die Proben, die erfolgreich beschichtet wurden, zeigten allerdings sehr widersprechende Ergebnisse. Siehe Kapitel 4. Nachdem die ersten Versuche, die mit dem zweistufigen Plasmagenerator durchgeführt wurden, bereits sehr vielversprechend waren (siehe Kapitel 4), wurde dieser Plasmagenerator an der PBA2 ausgebaut, und soll für die Inbetriebnahme der Plasmabeschichtungsanlage PVBA zur Verfügung stehen.

An der Plasmabeschichtungsanlage PBA2 wurde hingegen an der Optimierung sprich an der Leistungserhöhung der Plasmageneratoren weitergearbeitet.

Die nächste Entwicklungsstufe war ein Plasmagenerator mit 2 zusätzlichen Anoden.

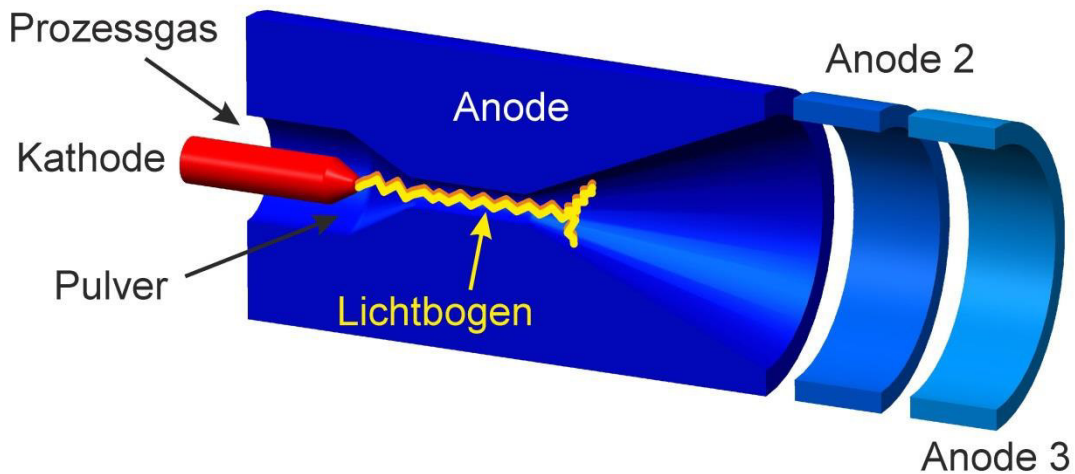


Abbildung 17: Plasmagenerator mit 2 zusätzlichen Anoden

Mit diesem Generator konnte die Plasmaleistung weiter gesteigert werden. Die maximale Leistung lag bei ca. 150 kW. Für die Beschichtungen, die mit diesem Generator durchgeführt wurden, musste aus den oben erwähnten Gründen die Leistung auf ca. 90-100 kW begrenzt werden. Neben der Erhöhung der Leistung bietet der dreistufige Generator allerdings weitere Vorteile, die eine Untersuchung seiner Leistungscharakteristika für das vorliegende Projekt interessant macht.

1. Die Einkopplung der Leistung erfolgt beim dreistufigen Generator verteilt über ein größeres Volumen. Dies bedeutet, dass die Verweilzeit der Teilchen, die mit dem Plasma wechselwirken, größer wird. Bei gleicher Gesamtleistung hat dies, vor allem bei der Reduktion von Sand zur Folge, dass für den Ablauf der chemischen Reaktionen mehr Zeit zur Verfügung steht.
2. Durch den Einbau von 2 zusätzlichen Anodenringen kann die Geometrie des Generators auf relativ einfache Weise verändert werden. Dies hat zur Folge, dass der Generator einfacher auf die Verhältnisse in der Vakuumkammer angepasst werden kann. Im Idealfall entsteht dann in der Vakuumkammer ein Überschall-Plasmafreistrahler, der über seinen Querschnitt hinweg kaum Gradienten aufweist. Damit kann eine Nachexpansion des Plasmastrahls am Brennerende verhindert werden, die oftmals mit dem Verlust von Silizium verbunden ist, weil dieses, verursacht durch die starke Expansion, nicht an der Probe ankommt. (siehe Kapitel 4.5)

Abbildung 18 zeigt das Wasserstoff-Argon-Emissionsspektrum des Plasmafreistrahls, der mit dem 3-Anoden-Plasmagenerator erzeugt wurde. Im Vergleich zum 2-Anoden-Generator ist die emittierte Strahlung etwas höher.

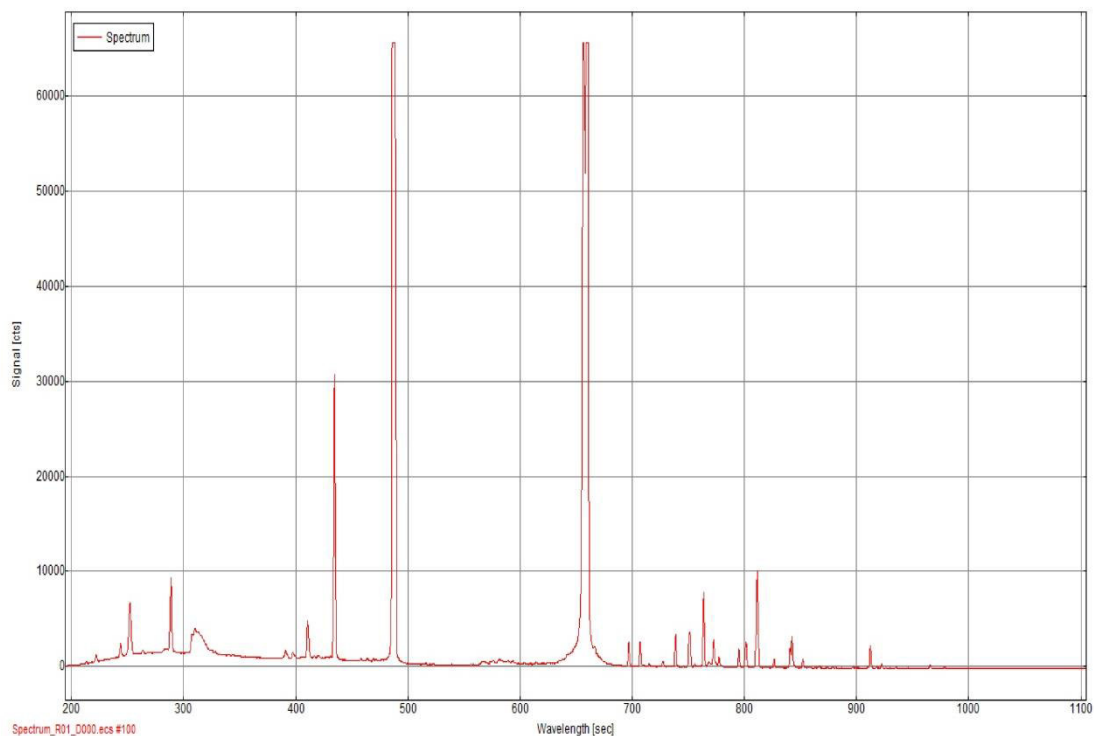


Abbildung 18: Wasserstoff-Argon-Plasma mit 3-Anodenbrenner

Viel deutlicher ist der Unterschied wenn man das in Abbildung 19 dargestellte Wasserstoff-Argon-Silizium-Plasma betrachtet. Hier strahlen die Silizium-Linien des Emissionsspektrums deutlich intensiver als beim 2-Anoden-Generator.

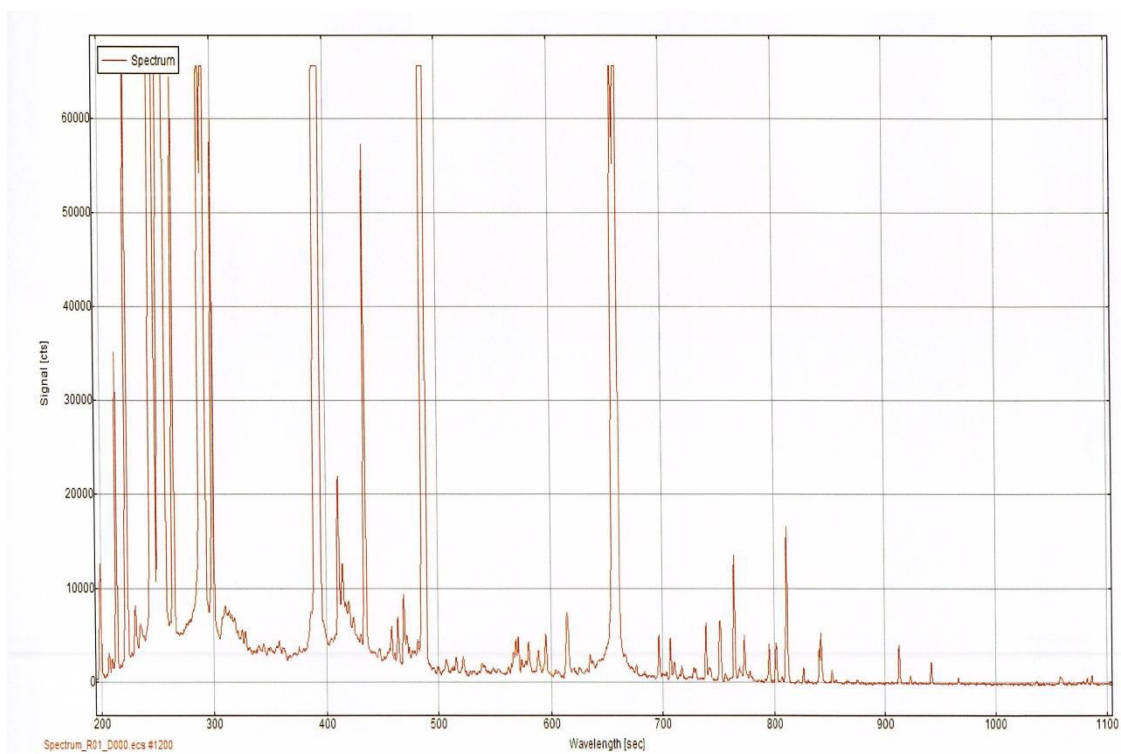


Abbildung 19: Wasserstoff-Argon-Silizium-Plasma mit 3-Anodenbrenner

Mit dem 3-Anoden-Plasmagenerator wurde eine große Zahl der in Kapitel 4 beschriebenen Proben beschichtet. Vor allem wurde die in Kapitel 4.4 dargestellte Variation des Drucks in der Plasmakammer mit diesem Generator durchgeführt. Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Der 3-Anoden-Plasmagenerator erlaubt, im Vergleich zu den im Vorgängerprojekt eingesetzten Plasmageneratoren und auch im Vergleich zum 2-Anoden-Plasmagenerator einen deutlich höheren Siliziumumsatz. Dies obwohl die Gesamt-Plasmaleistung im Vergleich zum 2-Anodenbrenner nur unwesentlich gesteigert wurde.
2. Sein Aufbau erlaubt die Optimierung der Plasmaströmung, das heißt die Anpassung der Geometrie des Generators an die Betriebsparameter und die Verhältnisse im Vakuumtank, so dass die Siliziumherstellung möglichst verlustarm erfolgen kann.
3. Darüber hinaus können seine Betriebsparameter in weiten Bereichen variiert werden. Vor allem die Parameter, die bis zur Halbzeit des Projekts konstant gehalten wurden, beinhalten unter Umständen noch großes Optimierungspotential.

Allerdings konnte das Potential dieses Generators im späteren Projektverlauf nie vollumfänglich genutzt werden. Hierfür hätten Substrate zur Verfügung stehen müssen, die eine deutliche höhere Temperaturbelastung während des Beschichtungsvorgangs ertragen können, als die, die im Rahmen dieses Projekts zur Verfügung standen. Schlußendlich konnten im Rahmen dieses Projekts nur 2 Proben mit Hilfe des 3-Anoden-Generators hergestellt werden, bei deren Herstellung das Leistungspotential des Generators (Abbildung 19) genutzt wurde. Alle anderen Substrate wurden bei Nutzung des Leistungspotentials, welches der 3-Anodenplasmagenerator zur Verfügung stellt, entweder vollkommen zerstört oder so stark geschädigt, dass sie nicht für weitergehende Behandlungen herangezogen werden konnten. Alle für weitere Untersuchungen hergestellte Proben wurden zwar größtenteils mit den 3-Anodengenerator, aber mit deutlich reduzierter Plasmaleistung, hergestellt.

4.2 Umbau der PVBA (Photovoltaik-Beschichtungsanlage)

Im Rahmen des Vorgängerprojekts Az:23845-24/2 wurde bereits Beschichtungsanlage aufgebaut, die nur zur Herstellung von Silizium aus unterschiedlichen Ausgangsstoffen eingesetzt wurden.

Um diese Anlage für die Versuche in diesem Projekt nutzen zu können, waren im Vorfeld diverse Umbauten notwendig. Vor allem die Erkenntnisse aus dem Vorgängerprojekt bezüglich des Handlings der Proben mussten berücksichtigt werden. Ein wesentli-

ches Ergebnis aus dem Vorgänger-Projekt war, dass sich die zu beschichtenden Proben nur während des Beschichtungsvorgangs selbst in der Plasmakammer aufhalten dürfen. Eine Lagerung der Proben in der Plasmakammer bewirkt, dass sich sowohl der Einschaltvorgang vor allem aber der Abschaltvorgang, äußerst negativ auf die Qualität des erzeugten Siliziums auswirkt. Außerdem sollte die Plasmakammer nicht nach jeder Beschichtung geöffnet werden.

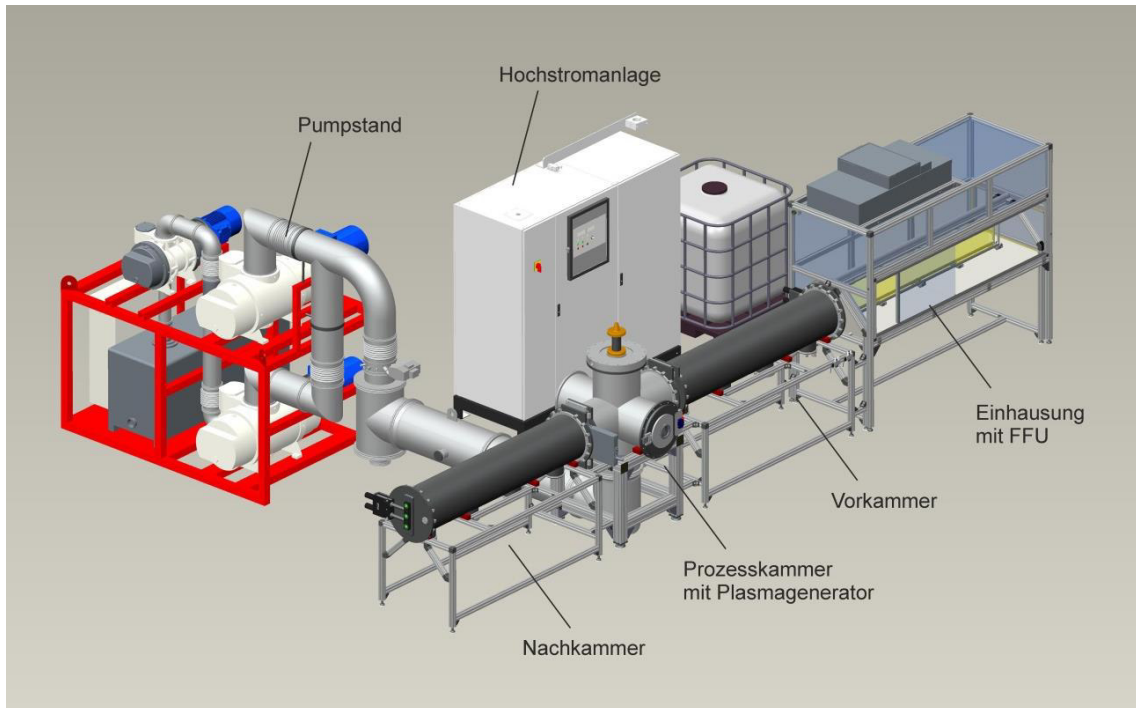


Abbildung 20 PVBA im umgebauten Zustand

4.2.1 Die PVBA vor dem Umbau

Das Drei-Kammer-System dieser Anlage bietet entscheidende Vorteile im Vergleich zu einem Ein-Kammer-System:

Während die Vor- und Nachkammer zum Ein- und Ausschleusen der Proben belüftet und evakuiert werden müssen, bleibt die Prozesskammer evakuiert. Der Plasmabrenner kann damit kontinuierlich arbeiten, während die zu beschichtenden Proben nicht vom Ein- und Ausschaltvorgang des Brenners beeinflusst werden.

Durch die ausschließliche Verwendung der PVBA für Siliziumbeschichtungen kann weiterhin eine Kontamination der Anlage und der beschichteten Proben mit unerwünschten Fremdstoffen ausgeschlossen werden.

4.2.2 Aufbau eines Pumpstandes für die Vor- und Nachkammer

Um eine Kontamination der Kammern mit Öl zu verhindern, wurden hierzu ausschließlich trockene (ölfreie) Vakuumpumpen verwendet: Eine mehrstufige Wälzkolbenpumpe

vom Typ Aiden ACP-120 als Vorpumpe, sowie eine Roots-Pumpe mit einer Saugleistung von 2000m³/h als Verdichterstufe.

Durch ein Rohrsystem ist der Pumpstand mit den Kammern verbunden. Mit einem Kugelventil lassen sich die Kammern und der Pumpstand trennen.

Zur Belüftung der Kammern ist ein weiteres Ventil montiert, das über eine Schlauchverbindung zur Einhausung des Be- und Entladebereiches mit sauberer, von einer FFU gefilterter Luft versorgt wird.

4.2.3 Optimierung des Probentransport-Mechanismus

Um einen möglichst ruckfreien, kontinuierlichen Transport der Proben durch die Plasmazone zu gewährleisten musste der Transportmechanismus modifiziert werden.

Schneckenräder, die ursprünglich den Probenrahmen mit einer auf der Unterseite befindlichen Zahnstange gleichzeitig tragen und transportieren sollten, wurden durch kugelgelagerte Rollen (als Auflage) und Zahnräder (zum Transport) ersetzt.

Da die einzelnen Kammern durch Schieber voneinander abgetrennt sind, kann der Transport nicht über einen durchlaufenden Antriebsstrang realisiert werden. Stattdessen besitzen die Vor- und Nachkammer, bzw. das Vormodul in der Einhausung, je einen eigenen Motor, der über eine elektromagnetische Kupplung ein Zahnrad antreibt. Durch Aus- bzw. Einkuppeln der einzelnen Antriebszahnrad wird der Probenrahmen dann durch die Anlage bewegt. In der Prozesskammer selbst befindet sich kein Transportelement.

Die Antriebsmotoren und elektromagnetischen Kupplungen sitzen außerhalb der Anlage und sind über magnetgekoppelte Vakuumdurchführungen mit den Zahnrädern verbunden. So ist sichergestellt, dass keine Umgebungsluft in die Anlage gelangen kann.

An den Antriebsmotoren der Vor- und Nachkammer sind Sensoren angebracht, mit denen sich die Anzahl der Umdrehungen, bzw. die Drehzahl ermitteln lässt. So ist zum einen eine Geschwindigkeitsregelung möglich, zum anderen kann damit die Position des Probenrahmens in der Anlage erfasst werden.

4.2.4 Bau eines neuen Probenhalters

Der ursprüngliche Probenhalter der PVBA wurde für die Beschichtung von Glasplatten mit einer Größe von 100 x 100 mm konstruiert.

Da für die ZMR-Versuche am Fraunhofer ISE und alle anderen Versuche Substrate aus Silizium, Graphit, oder keramischen Materialien mit einer Größe von 50 x 50 mm verwendet werden sollten, musste der Probenhalter modifiziert werden.

Der Rahmen des neuen Probenhalters wird in die Aussparungen für die Glasplatten eingeschraubt. Der Probenträger selbst lässt sich ohne Werkzeug in den Rahmen einhängen und ermöglicht so die einfache Montage der Materialproben, die durch Einschieben in seitliche Nuten fixiert werden (s. Abbildung 21). Dadurch sollte verhindert werden, dass die Proben während der Beschichtung mit Haltekräften beaufschlagt werden, die eine Rissbildung begünstigt hätten. Weiterhin lässt sich der Anstellwinkel der Proben im Plasmastrahl stufenlos von 0 bis 25° variieren.



Abbildung 21: Probenhalter für 50 x 50mm Proben

Die Fähigkeit der Anlage auch Plattenmaterialien mit einer Größe von 2000 mm x 300 mm durch Plasmastrahl zu transportieren, blieb durch diesen Umbau erhalten.

4.2.5 SPS-gestützte Steuerung und Automatisierung

Die einzelnen Komponenten der PVBA-Anlage wie Vakuumschieber, Ventile und Transportmotoren werden über eine Siemens SPS gesteuert. Dabei ist sowohl ein Handbetrieb möglich, als auch ein Automatikbetrieb, bei dem der Probenrahmen entsprechend den vorher eingestellten Parametern durch den Plasmastrahl gefahren wird. Abbildung 22 zeigt die Bedienoberfläche zur Steuerung der Anlage von Hand, bzw. die Einstellungen, die für einen automatischen Durchlauf des Probenrahmens gewählt werden können. Dabei ist es möglich, maximal 3 Abschnitte zu definieren, die mit ver-

schiedenen Geschwindigkeiten durchfahren werden. So können z.B. in einem Versuch mehrere Proben unterschiedlich schnell durch den Plasmastrahl bewegt werden. Außerdem lässt sich festlegen, dass einzelne Bereiche mehrmals abgefahren werden. Das bedeutet, dass die Transportrichtung des Probenrahmens nach Durchfahren des Bereichs umgeschaltet wird (der Probenrahmen also rückwärts läuft), bis der Rahmen wieder die linke Grenze des Fahrbereichs erreicht hat und die Transportrichtung erneut umgeschaltet wird. Auf diese Weise kann eine Probe mehrmals durch den Plasmastrahl gefahren werden.

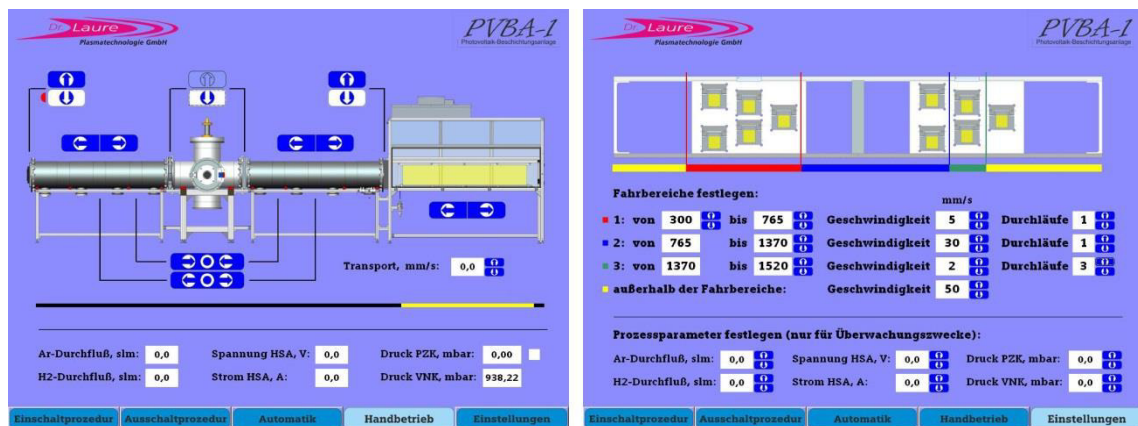


Abbildung 22: Bedienoberfläche „Handbetrieb“ und „Settings“ für Automatikbetrieb

Prinzipiell ließen sich mit der SPS auch die Massendurchflussregler und die Hochstromanlage steuern und gleichzeitig überwachen. In der aktuellen Ausbaustufe werden jedoch lediglich die Istwerte dieser Komponenten angezeigt und bei Abweichungen eine optische Warnung ausgegeben.

4.2.6 Sauberes Probenhandling

Die Proben zur Analyse des Fremdstoffgehalts mittels SIMS dürfen zwischen Beschichtung und Analyse nicht mit Fremdstoffen (z.B. Staub) kontaminiert werden.

Da die PVBA in einer Industriehalle und nicht in einem Reinraum steht, wurde für ein möglichst sauberes Probenhandling eine Einhausung um die Be- und Entladezone aus Aluminiumprofilen und transparenten Kunststoffscheiben gebaut. Mit Hilfe einer FFU (Filter-Fan-Unit) wird die Einhausung mit sauberer, staubfreier Luft versorgt.

Auch die Belüftung der Schleusenammern zum Ein- und Ausschleusen der Proben erfolgt über eine Schlauchverbindung zwischen Einhausung und Belüftungsventil mit gefilterter Luft aus der FFU.



Abbildung 23 Einhausung mit FFU

4.3 Beschichtungen mit der PBA2 für ZMR-Versuche

Parallel zum Aufbau der PVBA wurden für ZMR-Versuche am Fraunhofer ISE erste Proben mit der Versuchsanlage PBA 2 mit Silizium beschichtet.

Nachdem sich in den ersten ZMR-Versuchen am ISE herausgestellt hatte, dass besonders dünne Stellen und Löcher in der Si-Schicht große Probleme beim Schmelzen und Rekristallisieren verursachen, wurde das Hauptaugenmerk zunächst auf die Erzielung einer möglichst glatten und homogenen Siliziumschicht gelegt. Außerdem wurde die anvisierte Schichtdicke von zunächst 5-10 μm auf 15-20 μm gesteigert.

Als Substrat kamen lasergeschnittene Stücke aus Silizium-Wafern, die mit einer SiO_2 -Schicht verkapselt sind, zum Einsatz. Die Größe der verwendeten Proben betrug generell 50x50 mm.

Bei einigen Versuchen wurden auch SiC-verkapselte Graphitplatten als Substrat genutzt, da diese Platten eine höhere Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen und schnellem Aufheizen aufweisen.

4.3.1 Beschichtungen aus Silizium-Filterstaub

Für erste Beschichtungsversuche wurde dem Brenner Filterstaub aus der Produktion von Siliziumwafern mit einer Korngröße von ca. 40-63 μm oder 63-80 μm zugeführt, um möglichst reine Siliziumschichten zu erzeugen. Hiermit wurde der Kristallisationsprozess auf die Plasmaschichten angepasst ohne von einer zu hohen Verunreinigungskonzentration beeinflusst zu sein.

4.3.2 Beschichtungen aus Sand

Bei weiteren Versuchen wurde Sand (Quarzsand zur Glasherstellung) als Rohstoff verwendet und im Wasserstoffplasma zu Silizium reduziert.

Im Vergleich zur Beschichtung aus Siliziumstaub ist die Abscheiderate hier deutlich geringer, was allerdings plausibel ist, da dem Brenner bei gleichem Pulverstrom weniger Silizium zugeführt wird. Weiterhin ist zur Reduktion von SiO_2 mehr Energie nötig als zum alleinigen Verdampfen von reinem Silizium.

4.4 Variation der Beschichtungsparameter

4.4.1 Elektrische Leistung des Lichtbogen-Plasmabrenners

Beim für die Beschichtungen verwendeten, dreistufigen Plasmabrenner lassen sich die Ströme, die in den Lichtbögen fließen, unabhängig voneinander regeln.

4.4.2 Druck

Eine Veränderung des Drucks während der Beschichtung hat massive Auswirkungen auf den Plasmastrahl.

Um den Anteil an Fremdgasen im Vakuumtank möglichst gering zu halten, wird der Vakuumbehälter für jeden Versuch mit maximaler Pumpendrehzahl evakuiert. Erst danach wird die Drehzahl der Roots-Pumpen mit Hilfe eines Frequenzumrichters reduziert, so dass sich bei konstant gehaltenem Prozessgasfluss während der Beschichtung ein höherer Druck einstellt.

Durch eine Erhöhung des Drucks wird die Nachexpansion des Plasmastrahls nach seinem Austritt aus dem Brenner verringert. Damit verringert sich mit steigendem Druck die räumliche Ausdehnung des Strahls. Bei gleichbleibender Leistung des Plasmabrenners steigt somit die Leistungsdichte im Strahl an.

Da die Temperaturbelastung der oxidierten Siliziumproben an ihrer Grenze angekommen war, wurde die Probenhalterung mit einem Staukörper ausgestattet. Dieser wird so an den Probenhalter montiert, dass er während der Beschichtung die Probe vom heißen Zentrum des Plasmastrahls abschirmt. Neben dem Schutz der Probe vor dem heißesten Bereich des Plasmastrahls, bewirkt der Staukörper, dass sich der Freistrahlaufbaut.



Abbildung 24: PBA2-Plasmaströmung mit Staukörper

Dies ist neben einem Druckanstieg auch mit einer Temperaturerhöhung im Plasmagas verbunden unmittelbar vor dem Staukörper verbunden. Nachdem das heiße Gas um den Staukörper herumgeströmt ist, erfolgt die Expansion des aufgestauten Plasmas. Neben einem gewissen Schutz der Probe vor Überhitzung hat, die Erzeugung der Staupunktströmung in Probennähe offenbar positive Effekte auf die Schichtqualität. Dies muss aber noch im Detail untersucht werden.

Die Betrachtung des Strahlbildes legt nahe, dass bei geringem Druck deutlich mehr Silizium an der Probe vorbei strömt, während die Probe bei höherem Druck gut umströmt wird, so dass mehr Silizium abgeschieden wird. (Siehe Abbildung 24 und Abbildung 29)

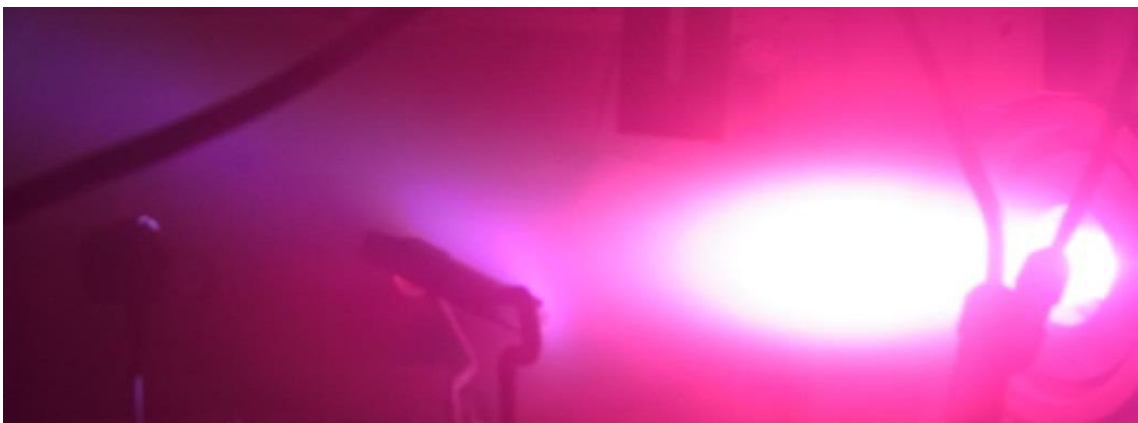


Abbildung 25 Expandierender Plasmastrahl bei $p = 0,7$ mbar (Brenner rechts, Probenhalter links)

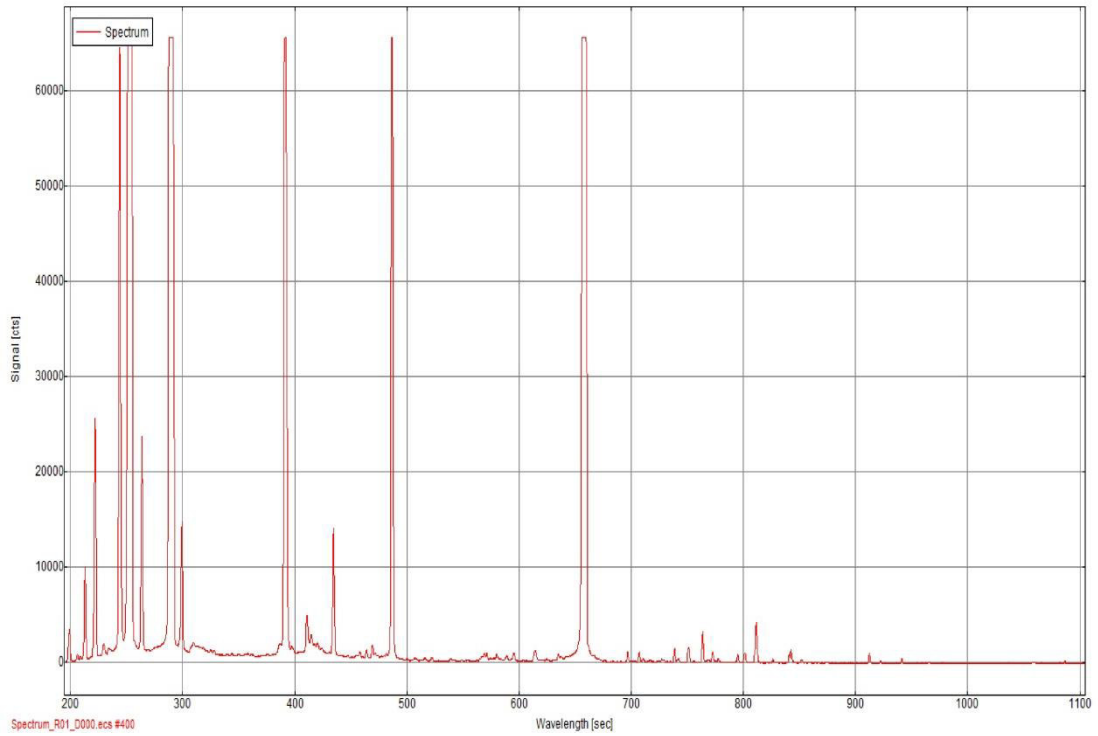


Abbildung 26: Wasserstoff-Argon-Silizium-Emissionsspektrum bei 0,7 mbar



Abbildung 27 Plasmastrahl bei $p = 2,1$ mbar

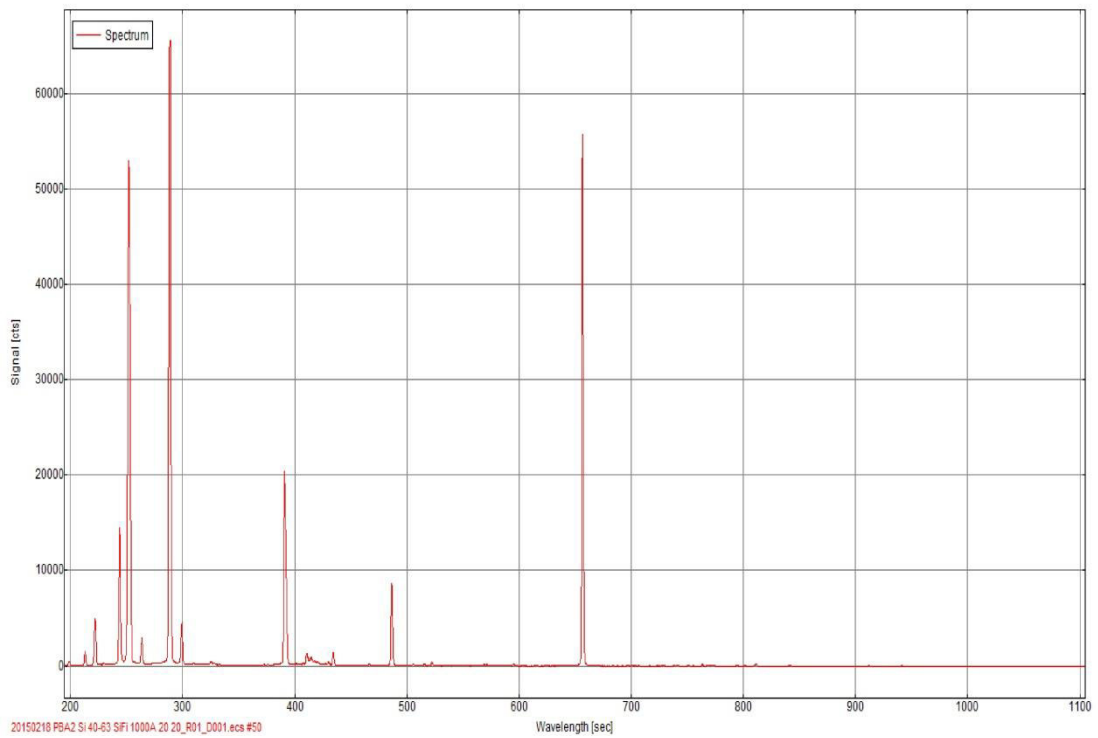


Abbildung 28: Wasserstoff-Argon-Silizium-Emissionsspektrum bei 2,1 mbar



Abbildung 29 Plasmastrahl bei $p = 3,5$ mbar

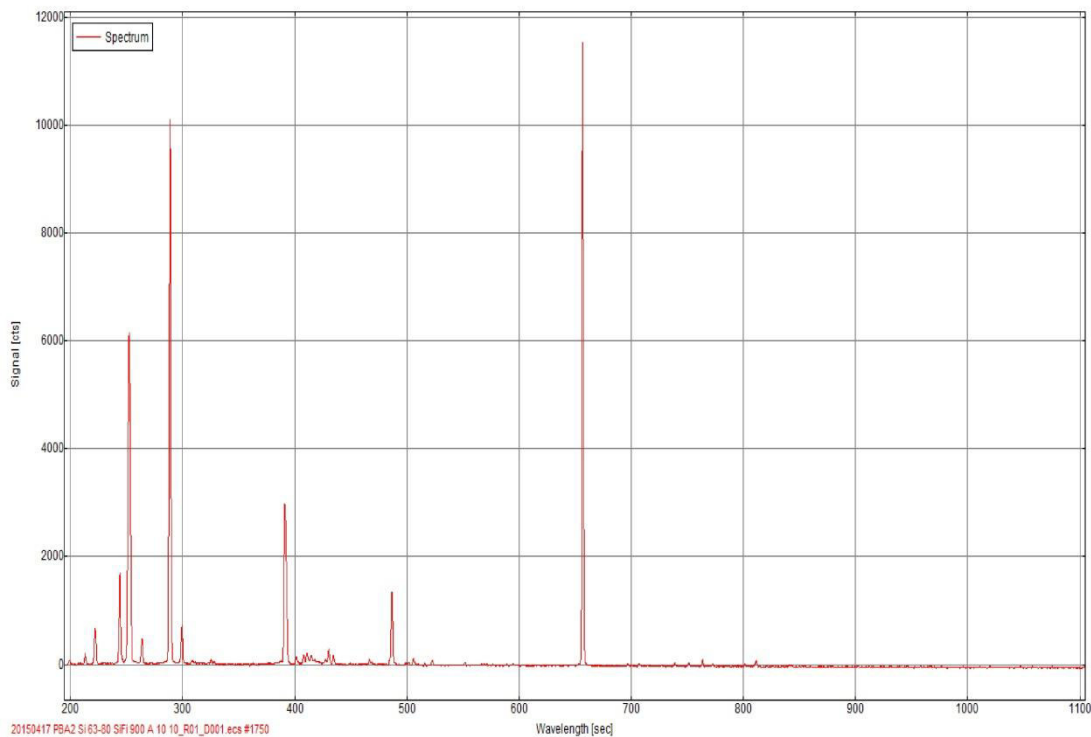


Abbildung 30: Wasserstoff-Argon-Silizium-Emissionsspektrum bei 3,5 mbar

Der Druck wurde in verschiedenen Versuchen von anfänglich 0,7 mbar (minimal erreichbarer Druck bei voller Pumpendrehzahl) auf bis zu 3,5 mbar erhöht.

Bis zu einem Druck von 2,6 mbar ist eine zerstörungsfreie Beschichtung der Proben möglich. Bei höherem Druck ist die Leistungsdichte im Plasmastrahl so hoch, dass die Proben zerstört werden. (Teilweise brechen sie durch den Temperaturschock beim Einfahren in den Plasmastrahl, teilweise schmelzen und verdampfen sie.) Selbst der an der Vorderkante des Probenhalters angebrachte Staukörper aus massivem Siliziumcarbid wird bei dieser hohen Leistungsdichte zerstört, indem Teile abplatzen. (Siehe Abbildung 32)

Für den Betrieb der Beschichtungsanlage PVBA müssen daher folgende Regeln beachtet werden.

- 1 Proben dürfen nur ins Plasma gefahren werden, wenn alle Bedingungen ordnungsgemäß eingestellt sind.
- 2 Der Prozessablauf muss so eingestellt werden, dass sich die Probe aufheizen kann.
- 3 Vor allem muss die Probe kontinuierlich durch den Plasmastrahl gefahren werden. Dabei sollte die Umströmung der Probe nicht verändert werden.
- 4 Vorgänge wie anhalten und umkehren der Verfahrrichtung sind unbedingt zu vermeiden.

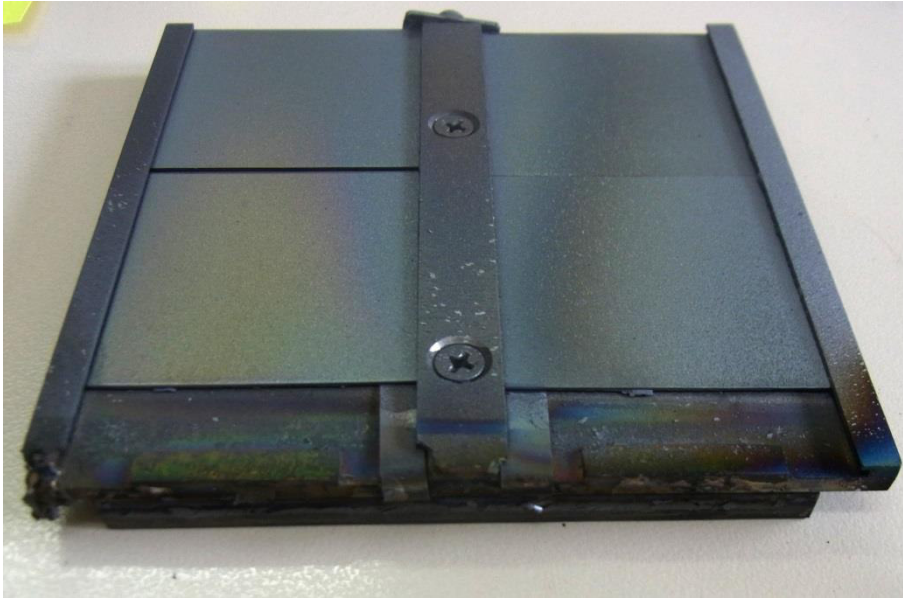


Abbildung 31 Probenhalter nach erfolgreicher Beschichtung bei $p = 0,7$ mbar in der PBA2

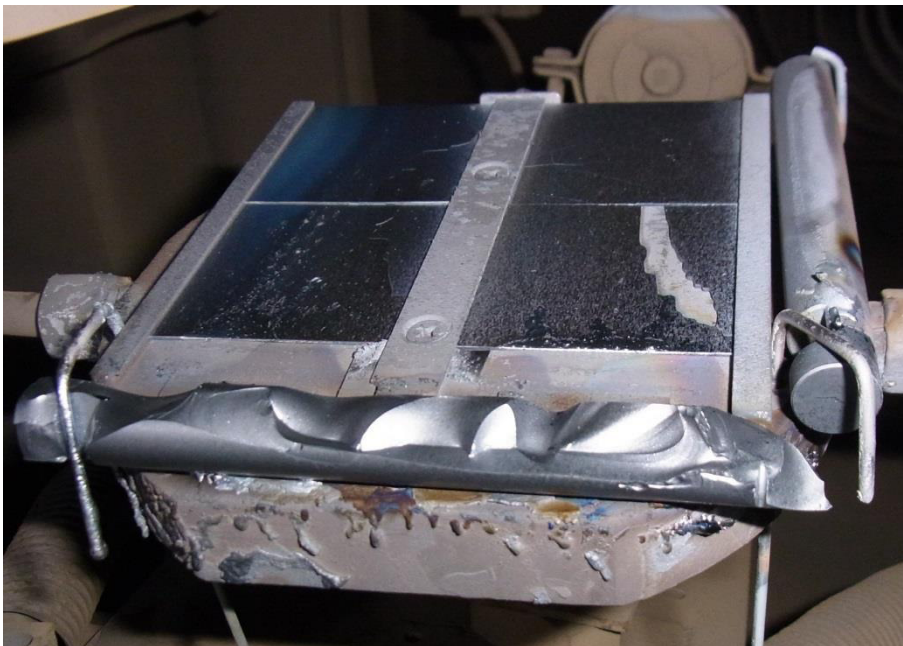


Abbildung 32 Probenhalter mit defekten Proben nach Beschichtung bei $p = 3,5$ mbar

ESCA-Messungen an den Bruchstücken der Proben zeigten, dass bei höherem Druck der Sauerstoffanteil in der Schicht sinkt (s. Abbildung 33). Dies ist plausibel, da das nach dem Abpumpen bis zum Enddruck der Pumpen im Tank verbleibende Restgas Luftsauerstoff und Feuchtigkeit enthält, während die folgende Druckerhöhung nur durch die Prozessgase Wasserstoff und Argon zustande kommt.

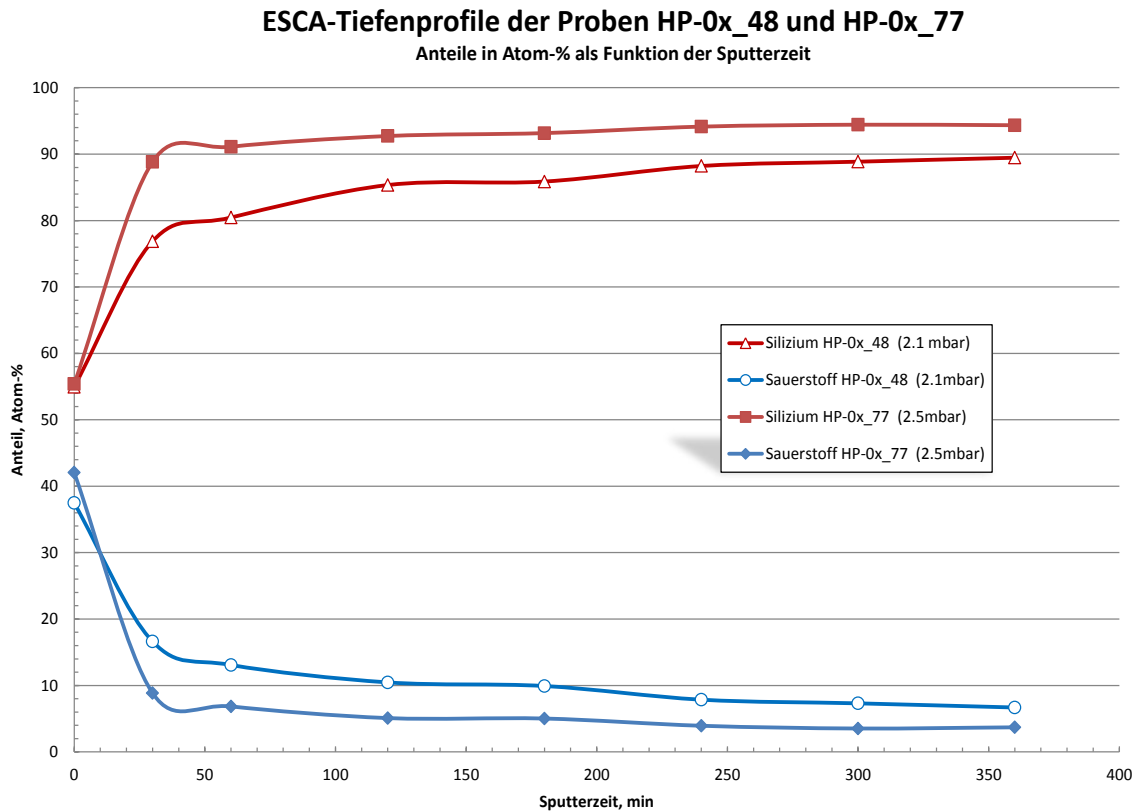


Abbildung 33: Sauerstoff- und Siliziumanteile bei 2.1mbar und 2.5mbar

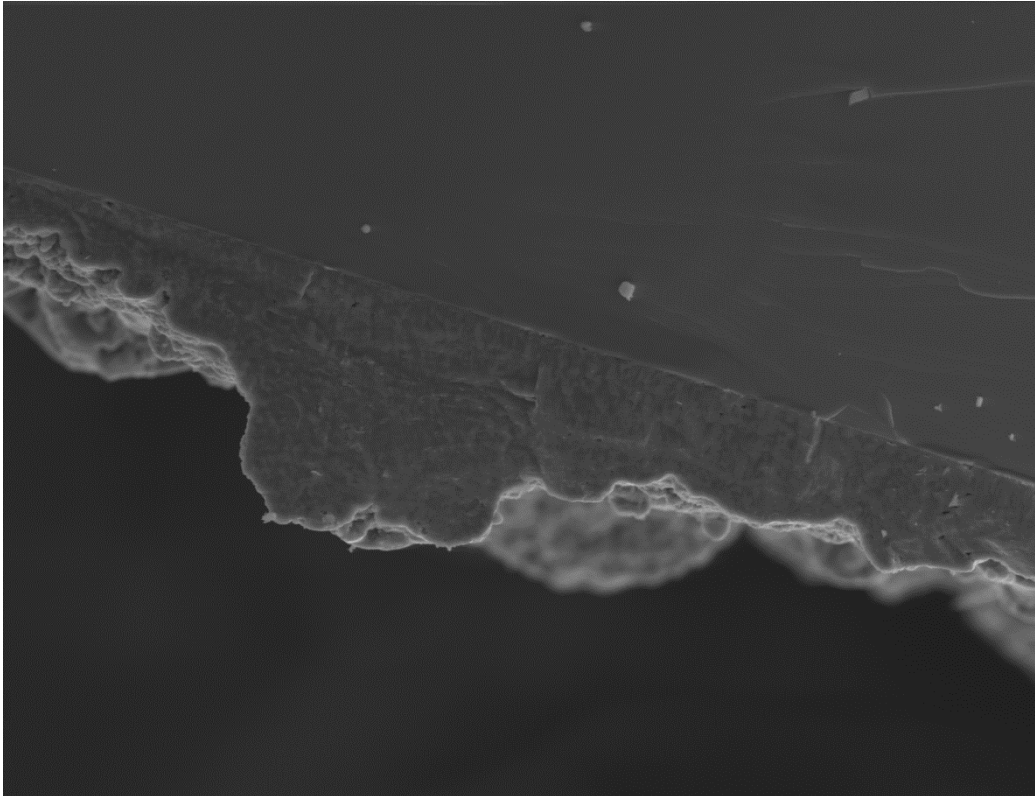
4.5 Versuche in der Plasmaanlage PVBA

4.5.1 Beschichtung von Proben

Für die Herstellung von hochreinem Silizium wird ein Hochleistungsplasmaverfahren eingesetzt. Dabei werden die Ausgangsstoffe in einen sehr heißen, mit hoher Geschwindigkeit strömenden Plasmastrahl eingemischt. Die elektrische Leistung mit der das Verfahren betrieben wird bestimmt die Qualität das hergestellten Silizium entscheidend. Je höher die Leistung gewählt wird desto besser die Qualität des erzeugten Siliziums.

Dies gilt sowohl für die Reinheit also auch für die Struktur des erzeugten Siliziums. Neben dem Leistungsniveau selbst muss auch darauf geachtet werden, dass die Verweilzeit der zu verarbeitenden Stoffe im Plasma lang genug ist. Außerdem muss dafür gesorgt werden, dass die Temperatur bis möglichst nahe an das Werkstück auf hohem Niveau gehalten wird. Dies ist vor allem für die Morphologie des abgeschiedenen Siliziums wichtig. Die Erstarrung des Siliziums sollte nicht auf dem Weg zum Werkstück erfolgen, sondern direkt auf der Oberfläche. Aus dem Plasmastrahl sollte ständig dampfförmiges Silizium nachgeliefert werden. Auf der Probe sollte sich zunächst ein flüssiges Siliziumbad bilden und dann sollte, beim Ausfahren der Probe aus dem Plasma, das Silizium erstarren. Kühlt das heiße Silizium im Plasmastrahl zu stark ab, bildet sich zwar auch eine Schicht. Diese besteht dann teilweise aus Silizium, welches schon

in einem gewissen Abstand von der Probe erstarrt ist oder zähflüssig wurde und zeigt entsprechend viele Fehlstellen in der Schicht. Das Silizium, welches unter solchen Bedingungen abgeschieden wird, besteht aus größtenteils aus kleinen Kristallen. Als ideales Plasma für die Siliziumherstellung ist das in Abbildung 19 beziehungsweise bei höherem Druck das in Abbildung 30 dargestellte Plasma des 3-Anodenplasmagenerators anzusehen.



HP-Ox-17 - 500x, 15 kV, SE

|—— 60 μm ——| Im

Vergleich dazu ist das Plasma mit dem die Probe HP-Ox 5 hergestellt wurde in Abbildung 34 dargestellt. Dieses Spektrum wurde beim Betrieb des Plasmagenerators bei einem Druck von 0,4 mbar aufgenommen. Der Bogenstrom lag bei 800 A. Die Intensität des Plasmas aus dem die Schicht auf der Probe HP-Ox 5 abgeschieden wurde, liegt

deutlich unter der in Abbildung 19 dargestellten Intensitätsverlauf.

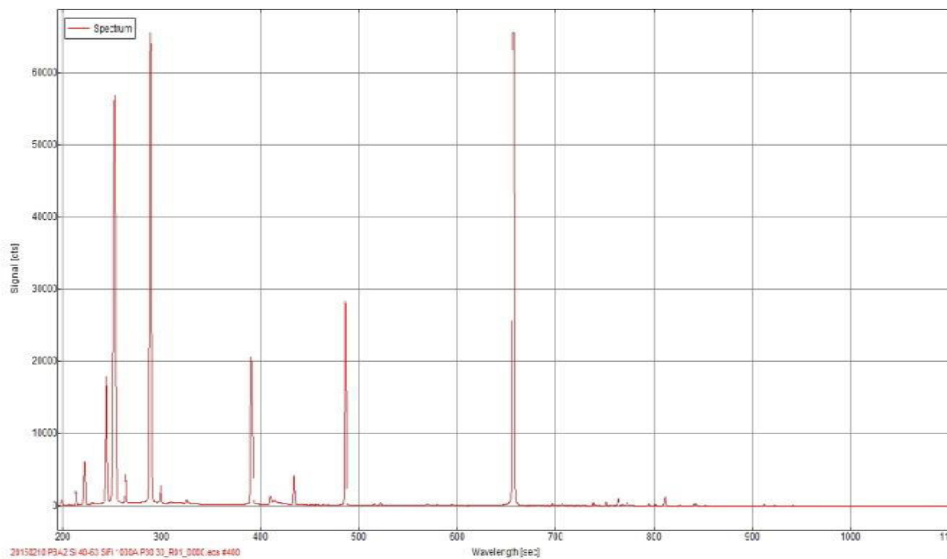


Abbildung 34 Plasmaspektrum aufgenommen während der Beschichtung der Probe HP-Ox 5

In Abschnitt 4.6 und 4.7 sind die Versuche und Untersuchungen, die am Fraunhofer ISE durchgeführt wurden, beschrieben. Damit die Ergebnisse der Materialuntersuchungen richtig bewertet werden können, zeigen Abbildung 34 bis 42 die Plasmaspektren, die während der Herstellung der beschriebenen Proben aufgenommen, wurden. Bereits an dieser Stelle muss eindeutig festgestellt werden, dass die Proben, die im Rahmen dieses Projekts zur Verfügung standen, den Anforderungen, hinsichtlich thermischer Belastbarkeit, nicht standhalten konnten. Aus diesem Grund konnten nur beschichtete Proben in die nachgelagerten Prozessschritte eingesteuert werden, die nicht mit den bestmöglichen Plasmabedingungen hergestellt wurden.

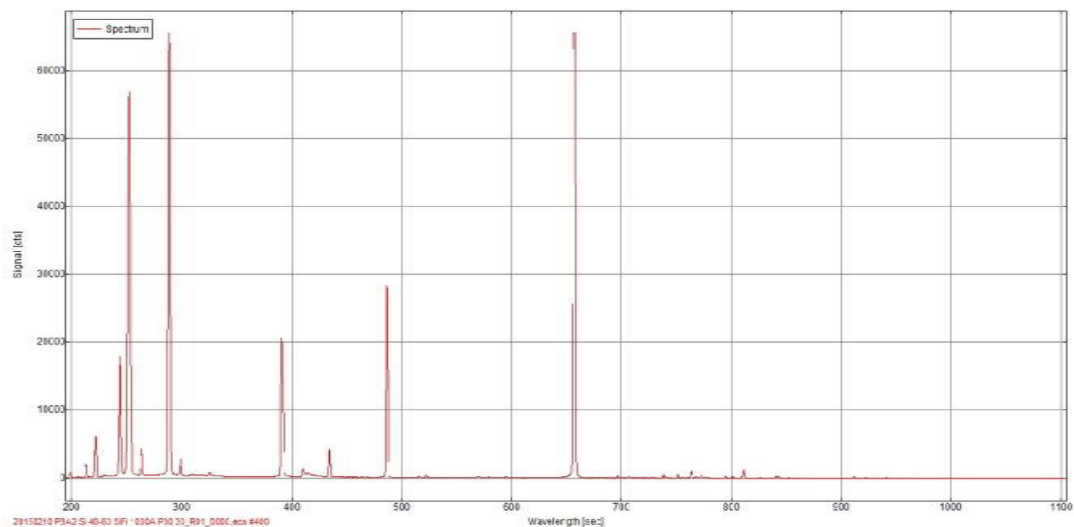


Abbildung 35 Plasmaspektrum aufgenommen während der Beschichtung der Probe HP-Ox 14

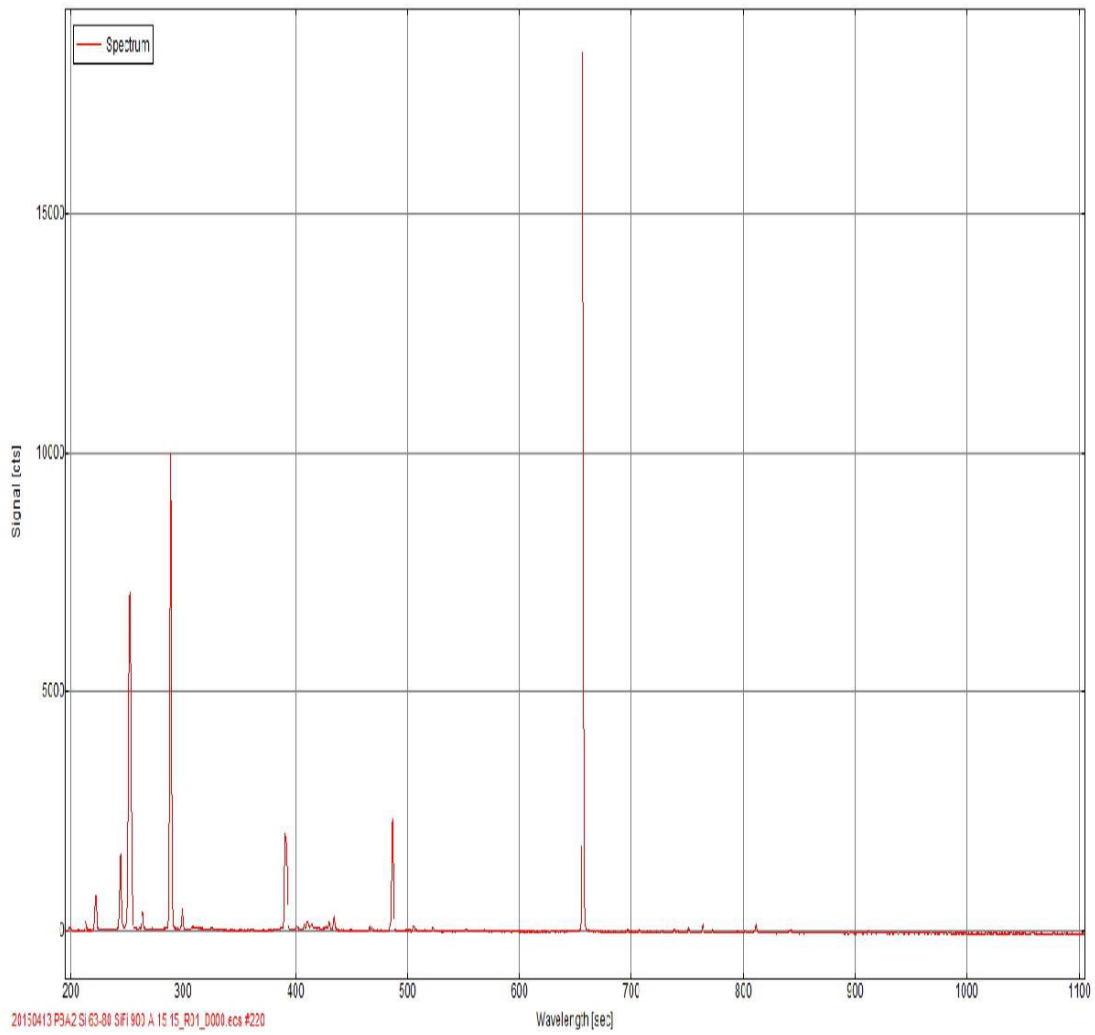


Abbildung 36 Plasmaspektrum aufgenommen während der Beschichtung der Proben HP-Ox 78 und 82

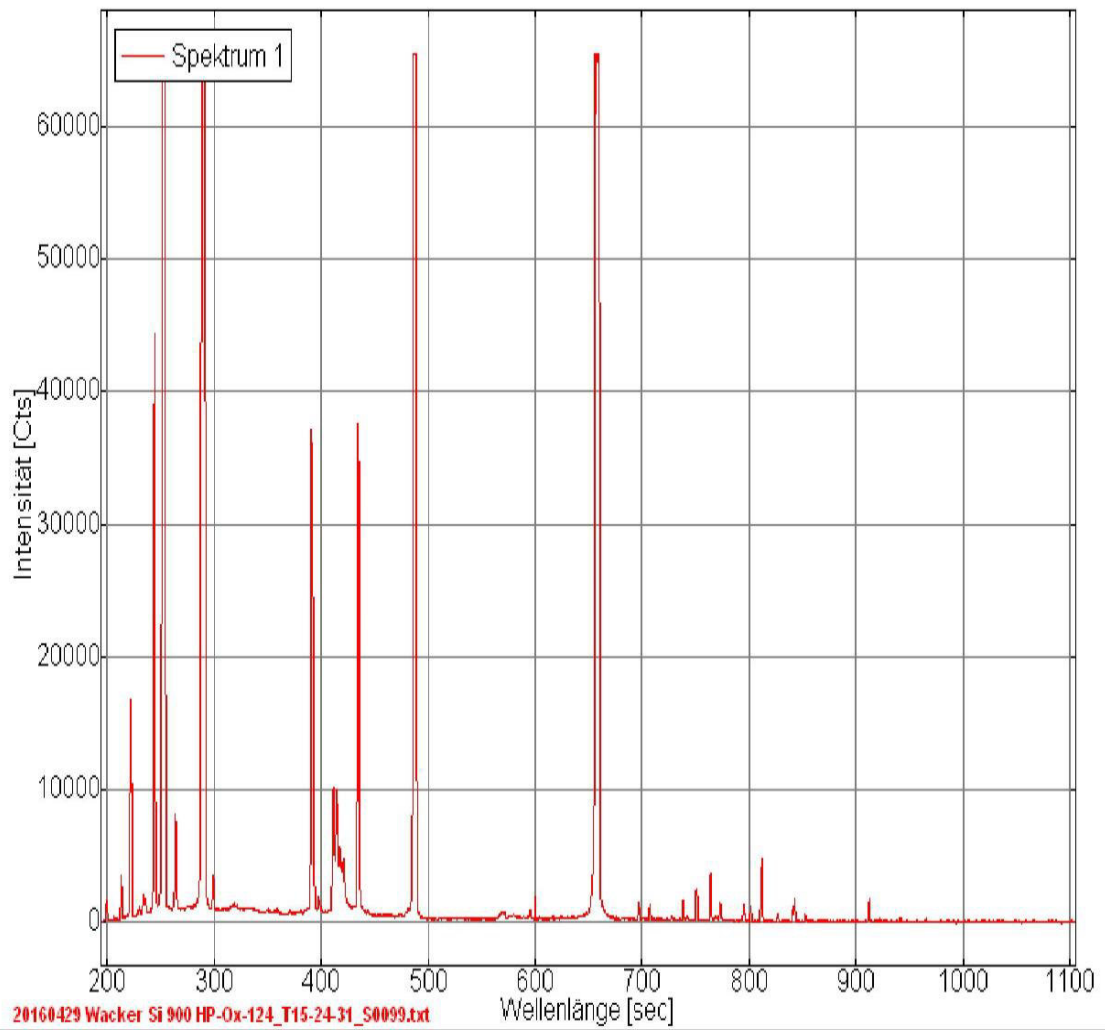


Abbildung 37 Plasmaspektrum HP-Ox 124

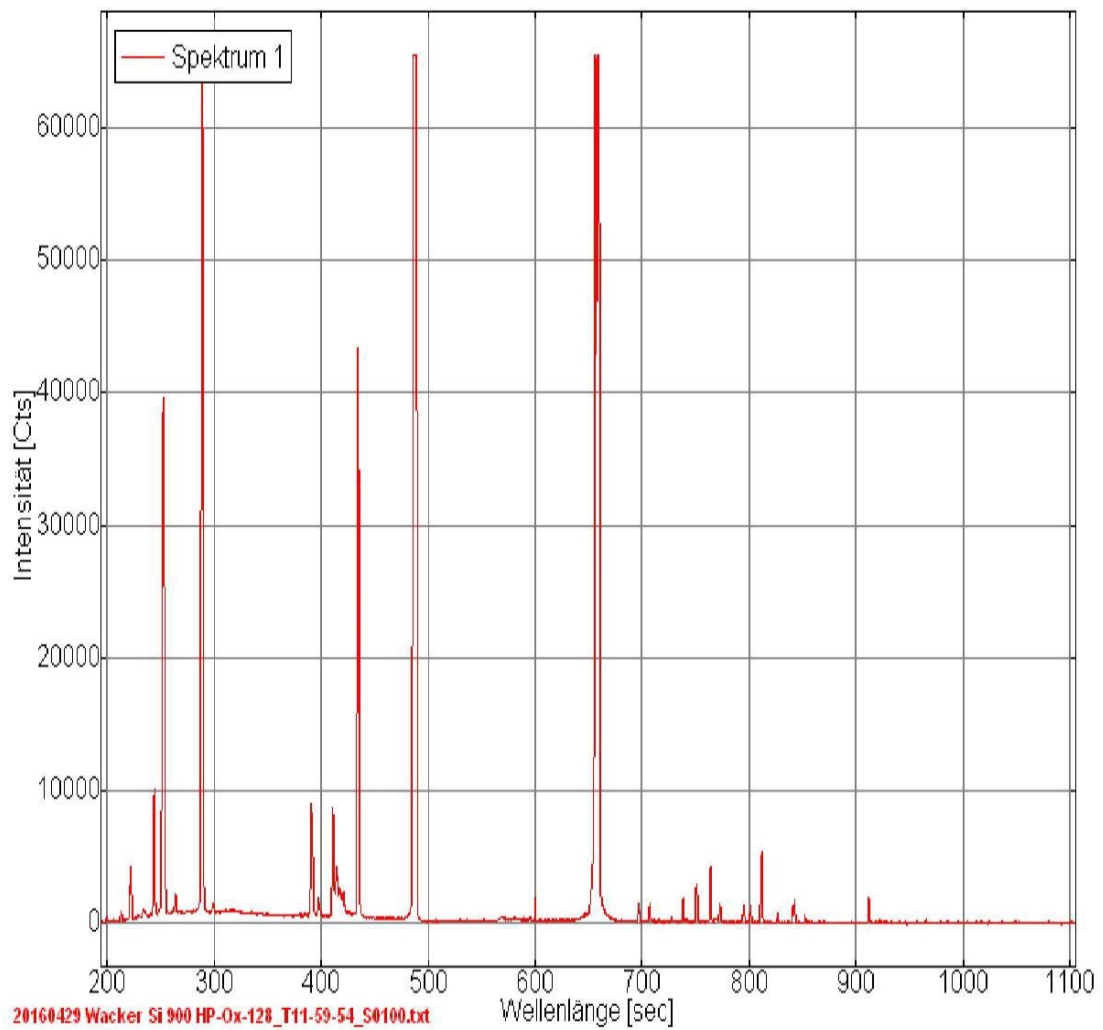


Abbildung 38 Plasmaspektrum aufgenommen während der Beschichtung von Probe HP-Ox-128

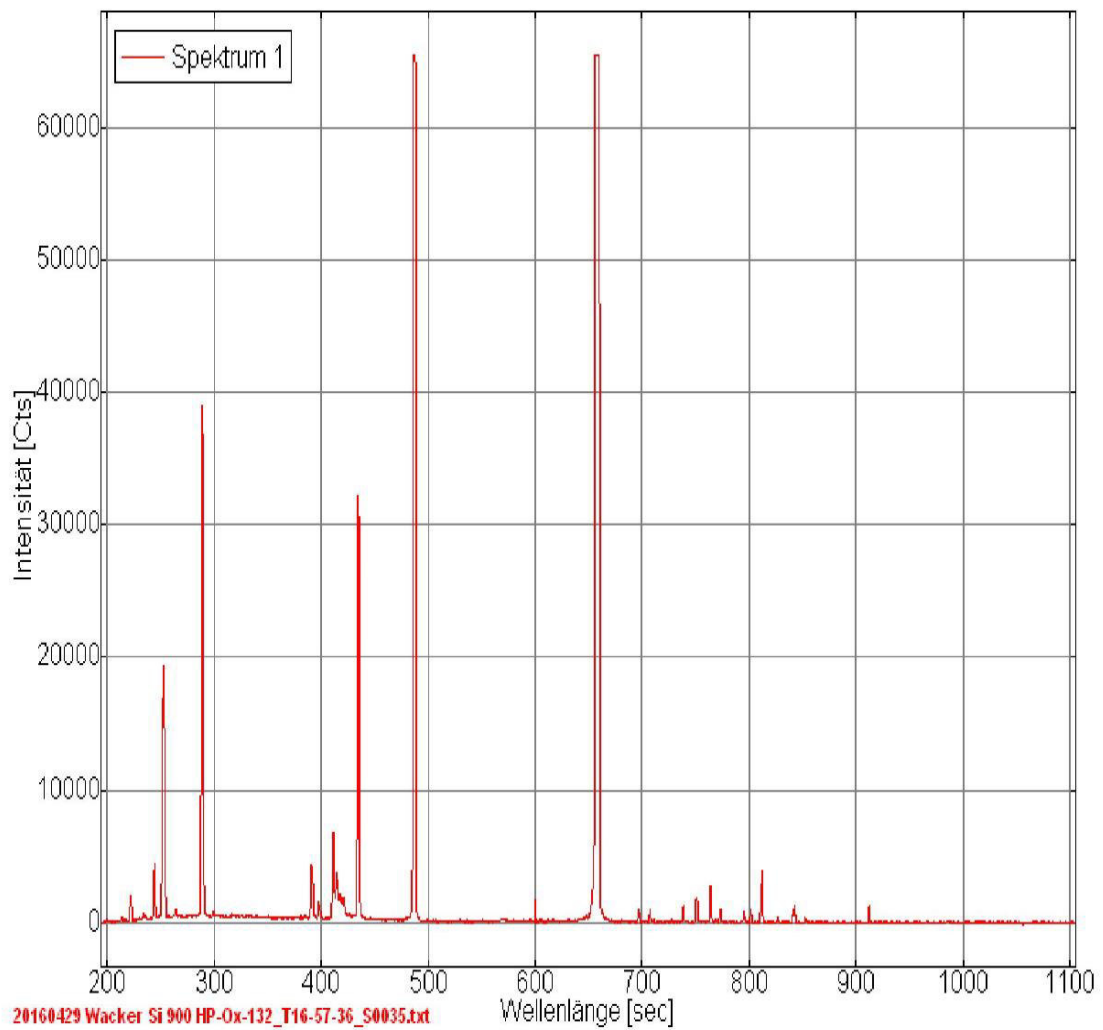


Abbildung 39 Plasmaspektrum aufgenommen während der Beschichtung der Probe HP-Ox 132

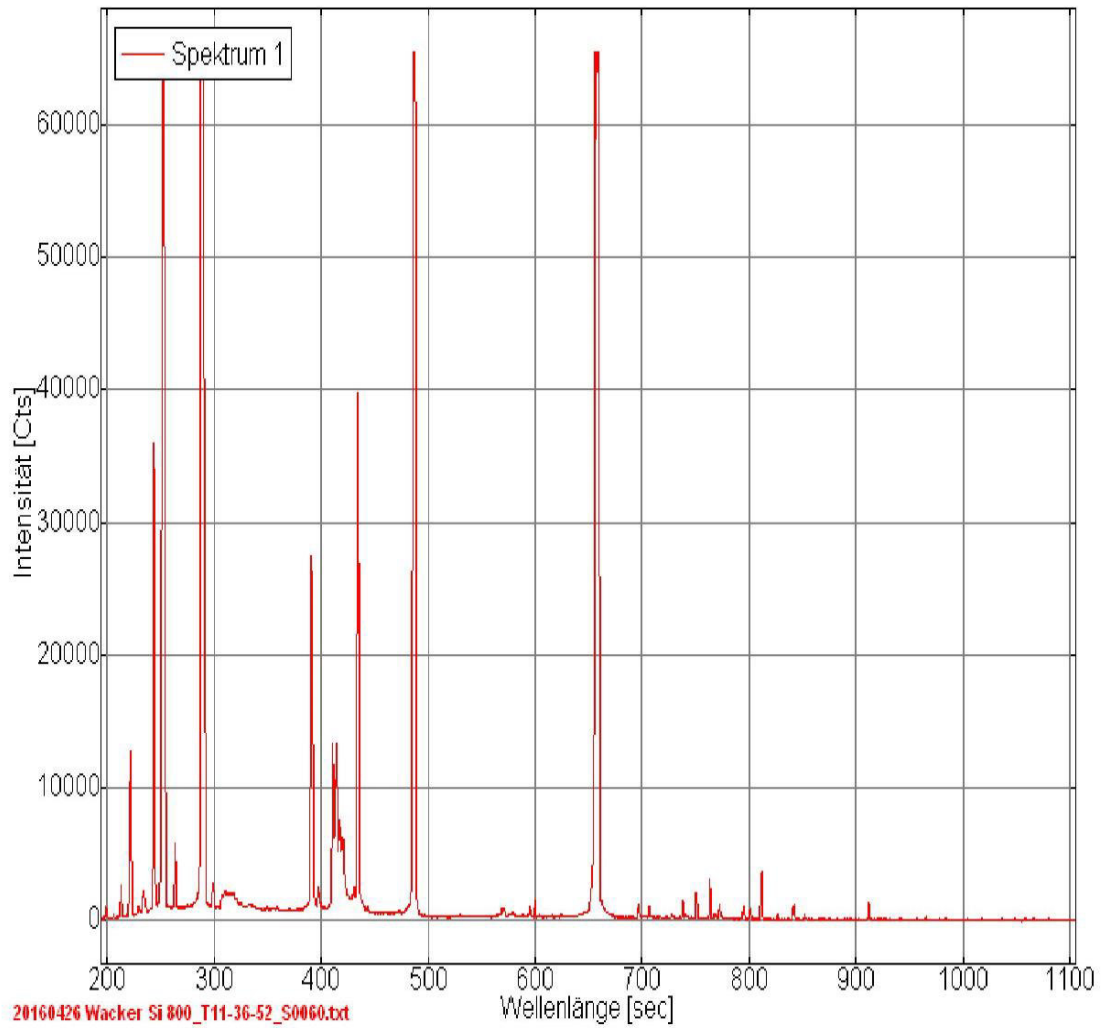


Abbildung 40 Plasmaspektrum HP-Ox-137

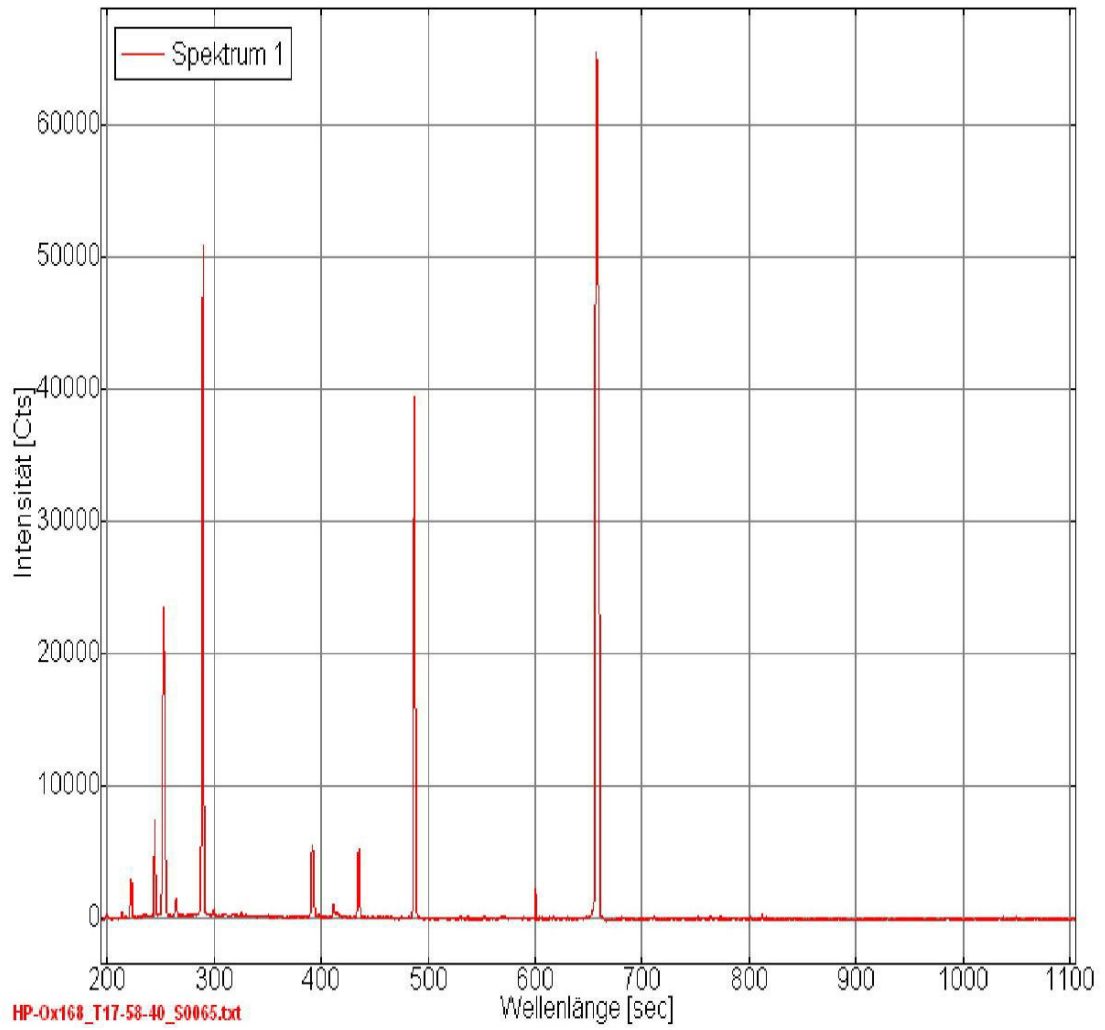


Abbildung 41 Plasmaspektrum HP-Ox-168

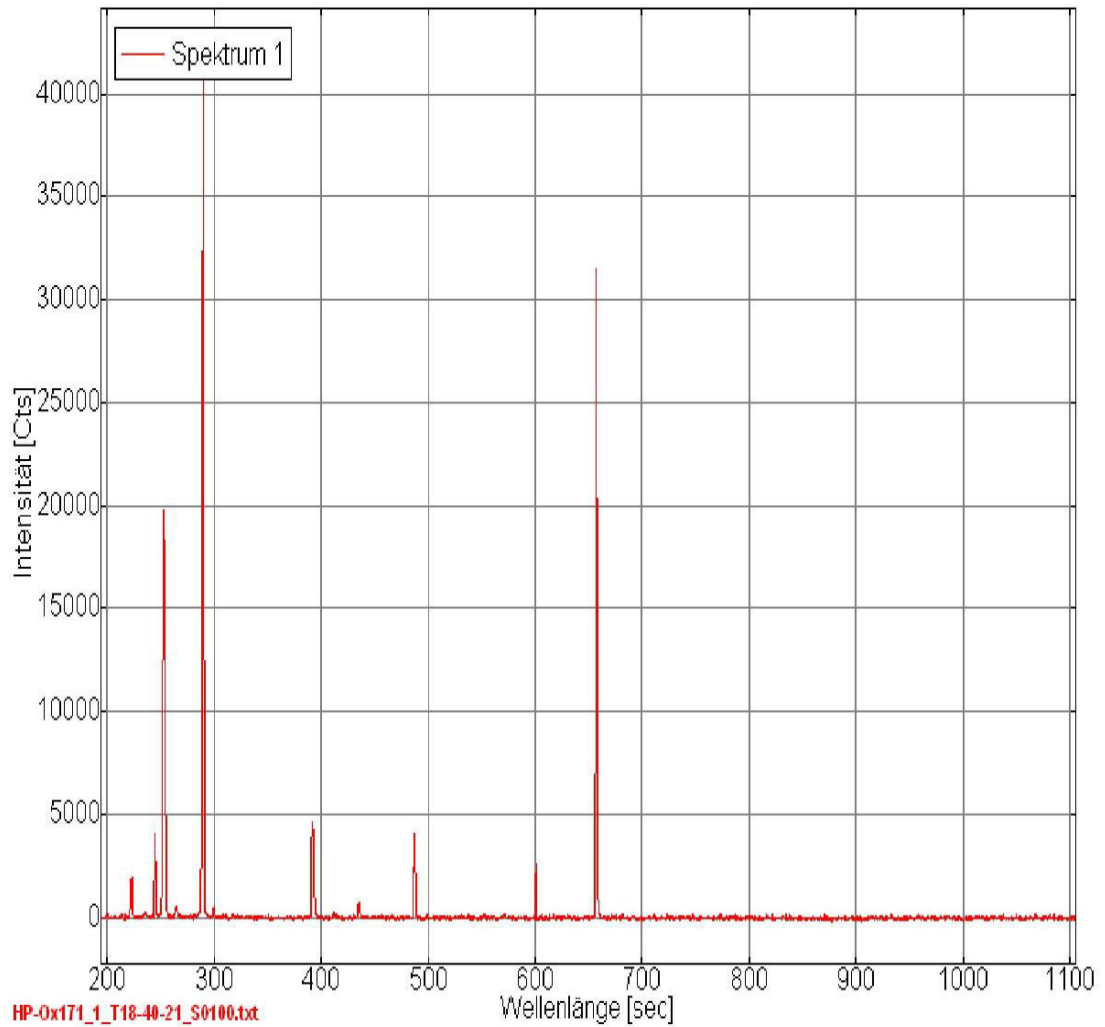


Abbildung 42:Abbildung 36 Plasmaspektrum aufgenommen während der Beschichtung der Proben HP-Ox 78 und 82

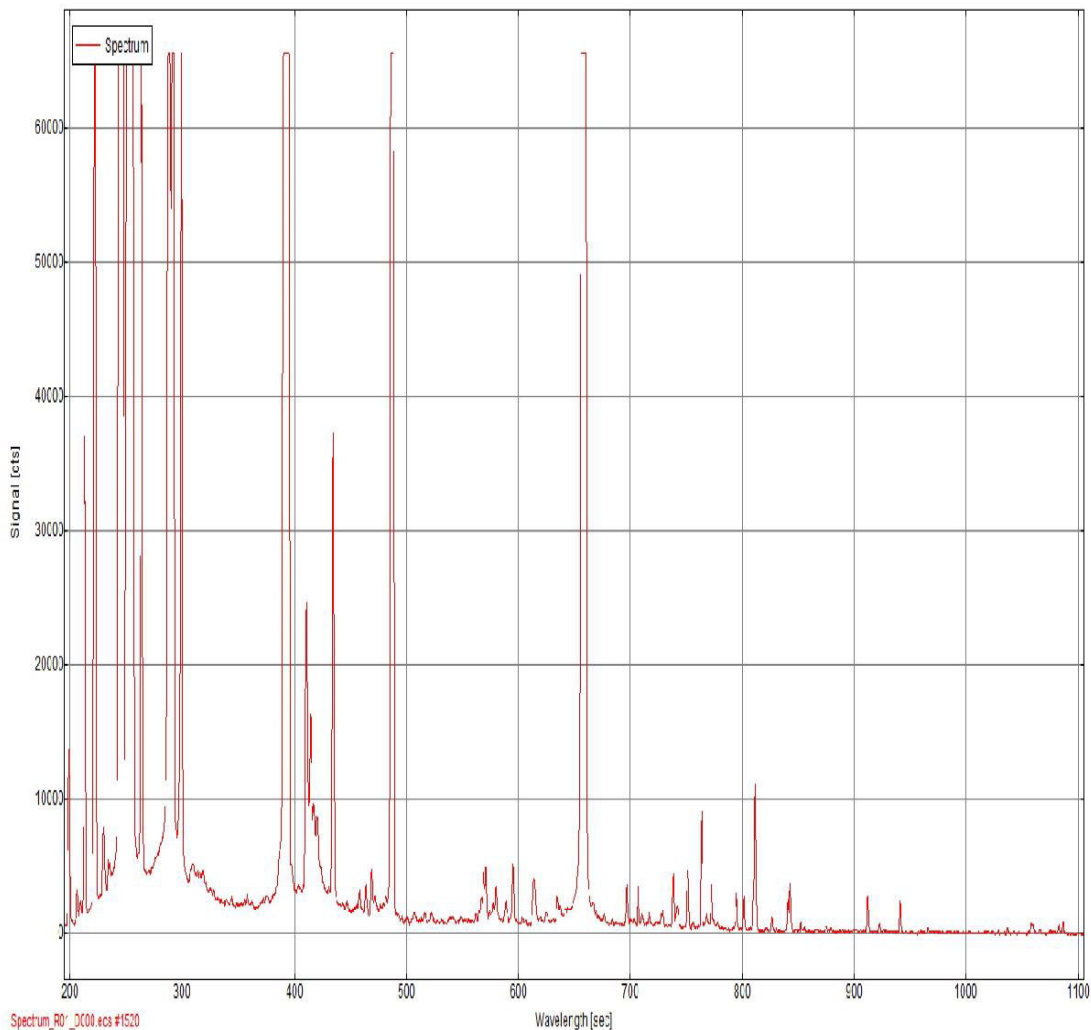
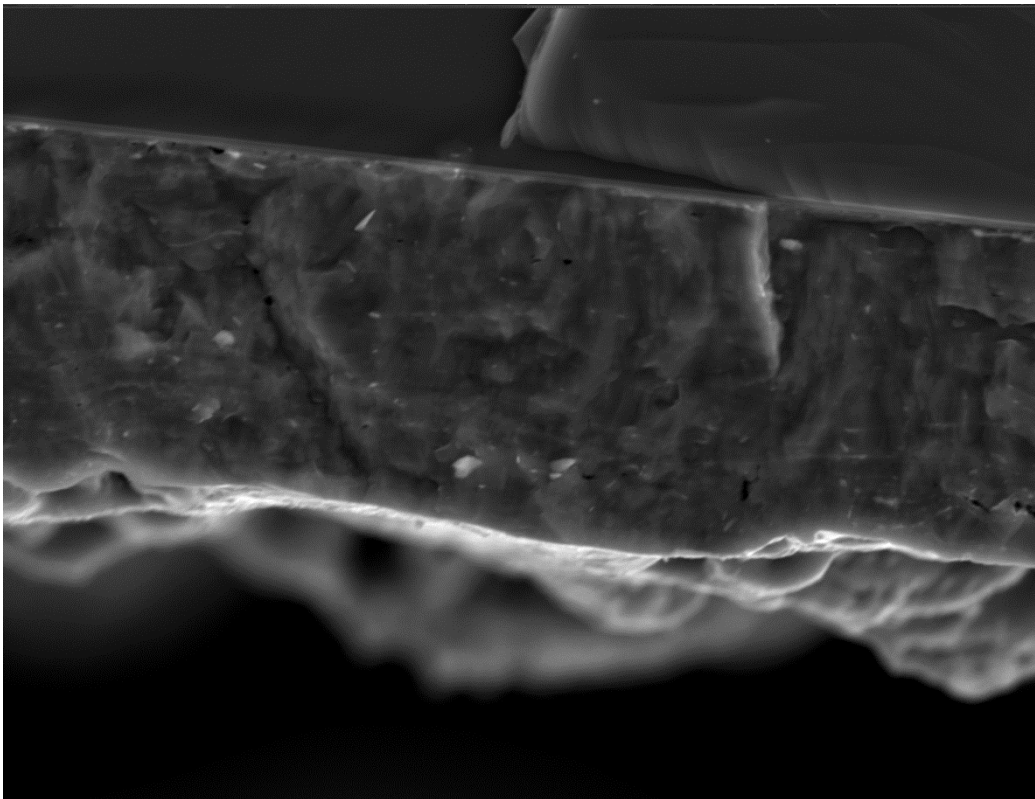


Abbildung 43 Spektrum HP-Ox-17

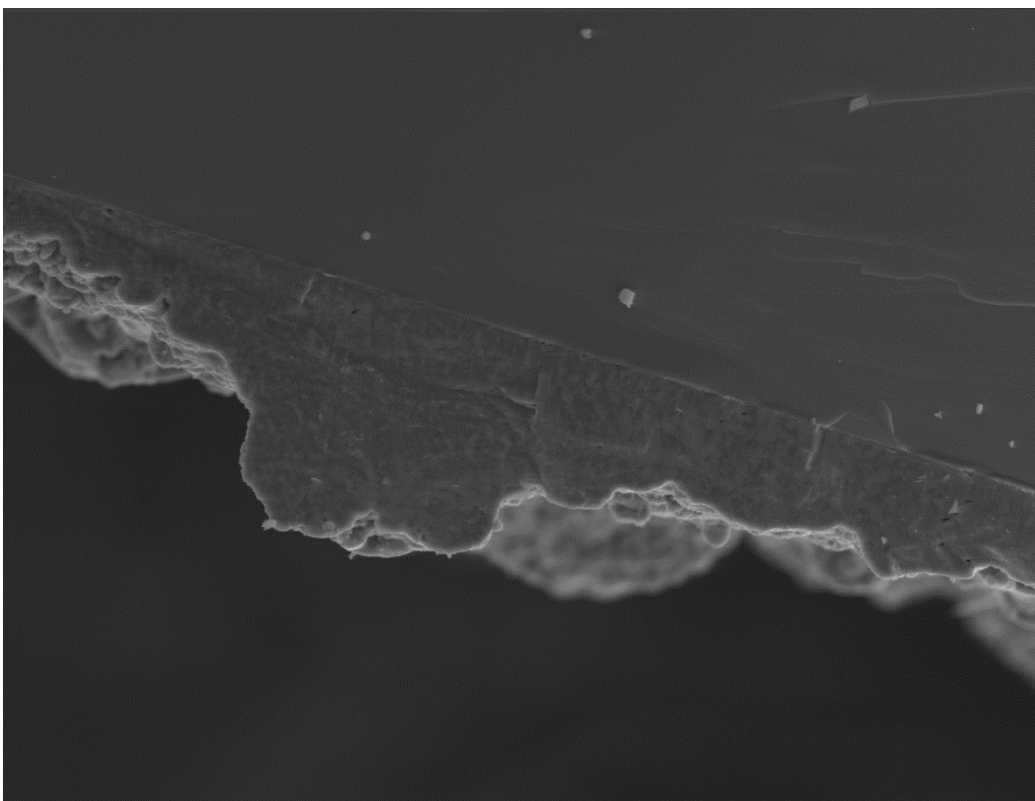
Die Intensität der Plasmaspektren aus Abbildung 34 bis Abbildung 42: Abbildung 36 Plasmaspektrum aufgenommen während der Beschichtung der Proben HP-Ox 78 und 82 ist deutlich geringer als die Intensität, die gemessen wird, wenn das Leistungspotential des Plasmagenerators besser ausgenutzt wird. Für die Beschichtung der Probe HP-Ox-17 wurde dieses Leistungspotential in deutlich größerem Umfang abgerufen, wie das Emissionsspektrum in Abbildung 43 zeigt. Wie alle anderen Proben, die mit diesen oder ähnlichen Plasmaparametern beschichtet wurden, wurde auch diese Probe während der Herstellung der Siliziumschicht zerstört. Die Probe wurde nach der Beschichtung mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH untersucht.



HP-Ox-17 - 2000x, 15 kV, 7 mm, SE

— 10 μ m —

Abbildung 44 HP-Ox 17 Querschnitt der zerbrochenen Probe



HP-Ox-17 - 500x, 15 kV, SE

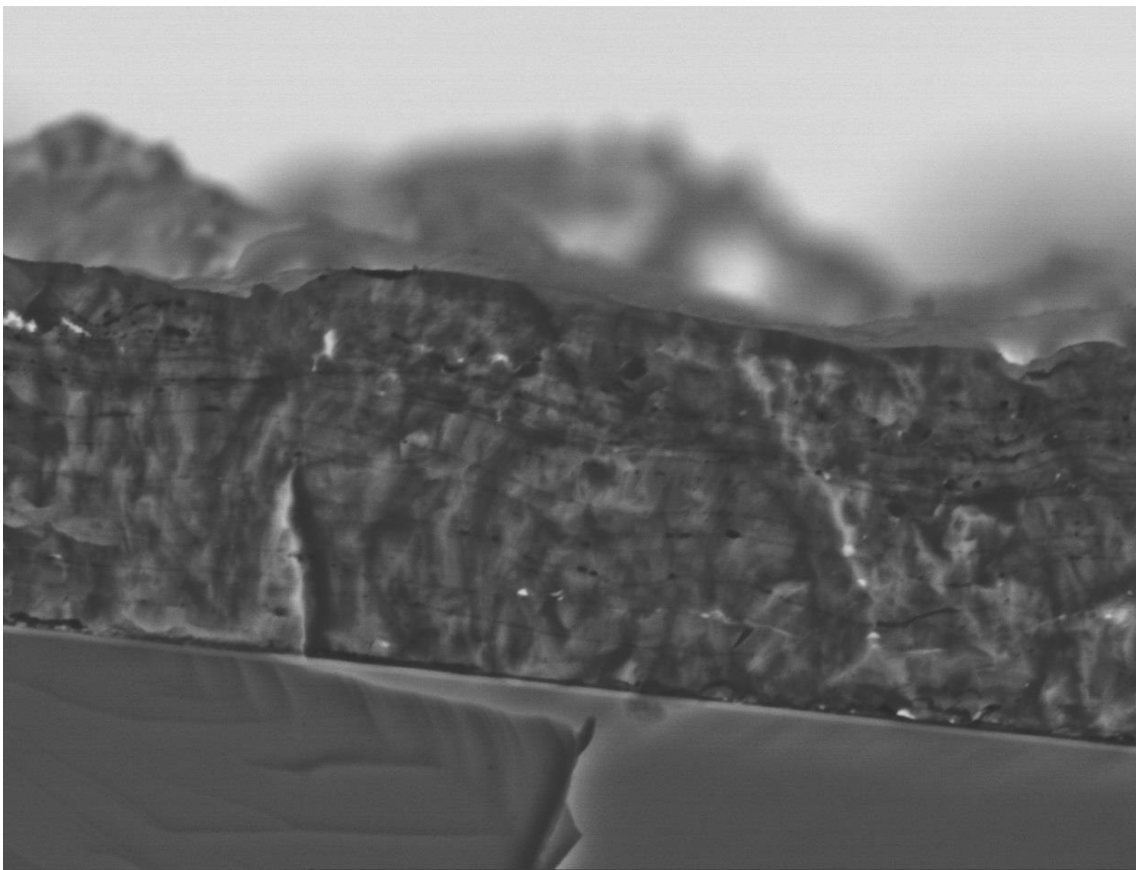
— 60 μ m —

Abbildung 45 zerbrochene Probe HP-Ox 17 bei 500-facher Vergrößerung

Untersucht wurden verschiedene Bruchkanten der Probe, die während der Beschichtung in viele kleine Teile zersprungen war. In Abbildung 44 ist eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme mit 2000-facher Vergrößerung dargestellt.

Im Vergleich zu der in Kapitel 4.6.3 dargestellten Probe 82, die bei kleinerer Leistung beschichtet wurde, sieht der Querbruch durch diese Siliziumschicht, was die Kristallstruktur angeht deutlich homogener aus. Auch scheinen die Kristalle deutlich größer als bei der Probe 82.

Die Darstellung des Querbruchs bei 500-facher Vergrößerung zeigt auch den Bruch durch das Substrat. Sowohl auf der Bruchkante des Substrats als auch entlang der Bruchkante der Schicht sind einige wenige Partikel sichtbar.



HP'-Ox-17 - 2000x, 15 kV, 7 mm, BSE

— 10 µm —

Abbildung 46 Querbruch HP-Ox-17 mit BSE-Detektor

Der mit dem BSE-Detektor aufgenommenen Bruch zeigt einige helle Punkte in der Siliziumschicht. Diese könnten ein Hinweis sein, dass Partikel aus schwereren Elementen als Silizium in die Schicht eingelagert wurden. Um dies zu genauer zu untersuchen, sind von den Bruchkanten der Probe HP-Ox-17 an mehreren Stellen, Bilder die SE- und BSE-Detektor aufgenommen wurden, dargestellt.

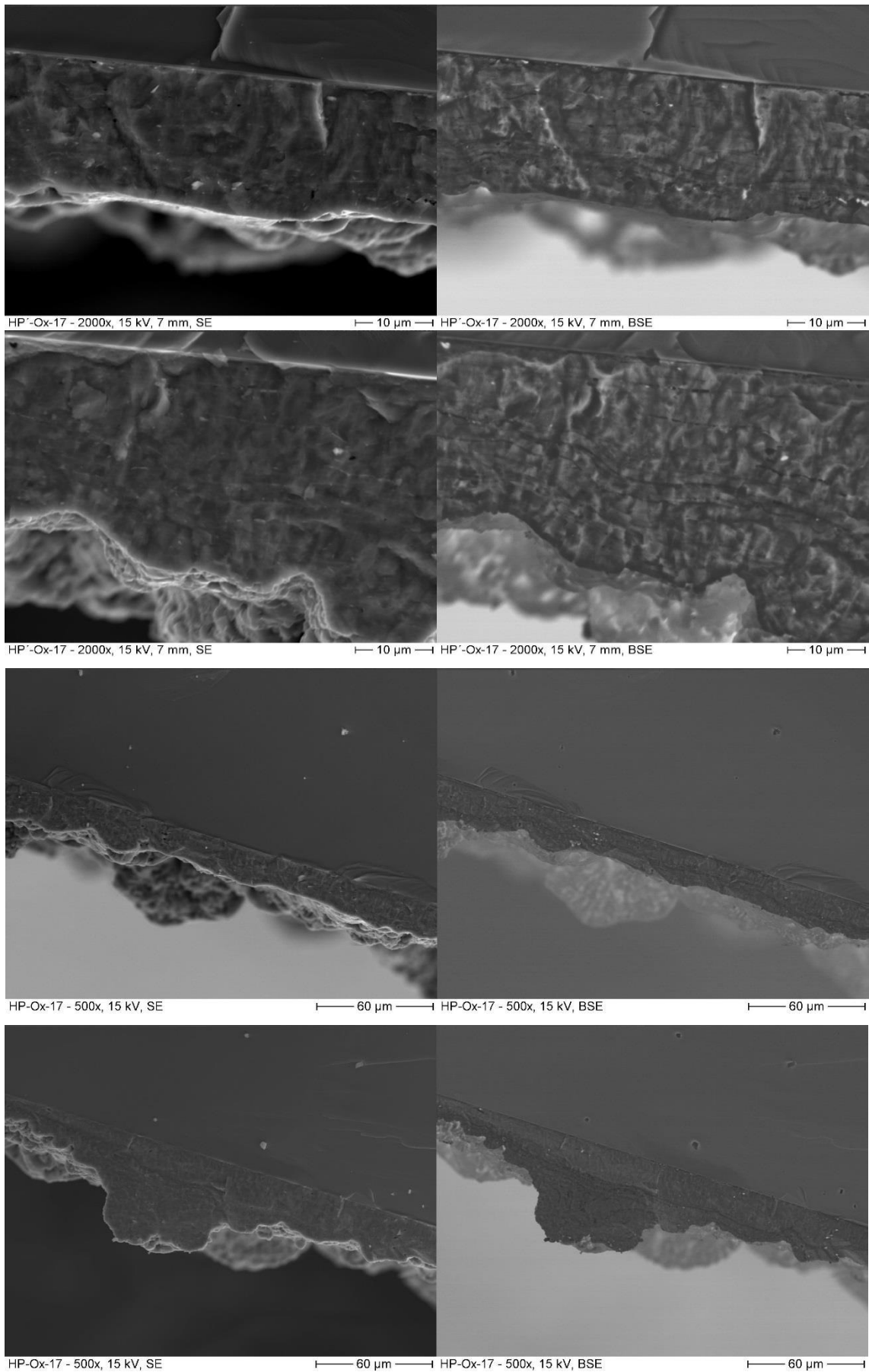


Abbildung 47 Verschiedene Querbrüche an der Probe HP-Ox-17 Immer SE-Bild und BSE-Bild im Vergleich

Es zeigt sich, dass was das An- bzw. Einlagern von Partikeln angeht, kaum ein Unterschied zwischen Substrat und Si-Schicht feststellbar ist. In den Bildern, in denen Substrat und Schicht gemeinsam zu sehen sind, ist erkennbar, dass in der Schicht kaum mehr Fehlstellen und Unregelmäßigkeiten vorhanden sind als im Substrat. Vor diesem Hintergrund muss nochmals hervorgehoben werden, dass in den folgenden Kapiteln beschriebenen Ergebnisse immer an Proben gefunden wurden, die mit deutlich reduzierter Plasmaleistung hergestellt wurden und die Ergebnisse entsprechend zu werten sind.

Die Anforderungen an die Siliziumschicht für dieses Projekt waren:

1. Die Schichtdicken sollten mindestens 10 μm betragen.
2. Das Substrat darf dabei nicht überhitzt werden.
3. Gleichzeitig muss aber die Reinigungswirkung des Plasmas so groß sein, dass es keinen Unterschied macht, ob dem Plasmagenerator Sand oder Silizium zugeführt wird. Das heißt, dass die Mindestenthalpie des Plasmas so groß sein sollte, dass Siliziumdioxid zu Sand umgewandelt werden kann. Ist die Plasmaleistung zu klein sinkt die Enthalpie des Plasmas und die thermische und chemische Umsetzung kann nicht mehr vollständig erfolgen.

Den Plasmagenerator bei reduzierter Leistung zu betreiben ist vor diesem Hintergrund aus folgenden Gründen äußerst problematisch.

Die Abbildung 48 zeigt die Innenwand des Plasmagenerators nach einer Beschichtung mit zu wenig Leistung. An der Innenwand hat sich eine dicke inhomogene Siliziumschicht abgebaut. Es konnte also die Temperatur des Ausgangsstoffs nicht so hochgehalten werden, dass das Silizium dampfförmig aus dem Plasmabrenner herausströmt. Vielmehr lagert sich Silizium, welches wahrscheinlich nur teilweise chemisch umgesetzt wurde, an den gekühlten Innenwänden ab. Hat diese Ablagerung einmal begonnen, so ist die Funktionalität des Plasmagenerators nachhaltig gestört. Die dicke Schicht an der Wand beeinflusst die Strömung des Plasmagases, so dass damit zu rechnen ist, dass Wirbel und Unstetigkeit entstehen und die Einkopplung der elektrischen Energie in das Plasma gestört wird. Es besteht die Gefahr, dass sich an besonders großen Störungen entlang der Wand der Lichtbogen festsetzt und konzentriert. In letzter Konsequenz führte dies zu regelmäßig irreparablen Schäden an den Plasmageneratoren. Vor der endgültigen Zerstörung der Plasmagenerator ist dann damit zu rechnen, dass Kupfer an den Wänden abgetragen wird und dem Plasmastrahl beigemischt wird. Außerdem finden dann die Einmischung und die Umsetzung des Ausgangsstoffs in die Strömung vollkommen unkontrolliert statt. Es muss davon ausgegangen werden, dass dann allenfalls ein begrenzter Anteil des zugeführten Ausgangsstoffs tatsächlich in der gewünschten Weise im Plasma umgesetzt wird.

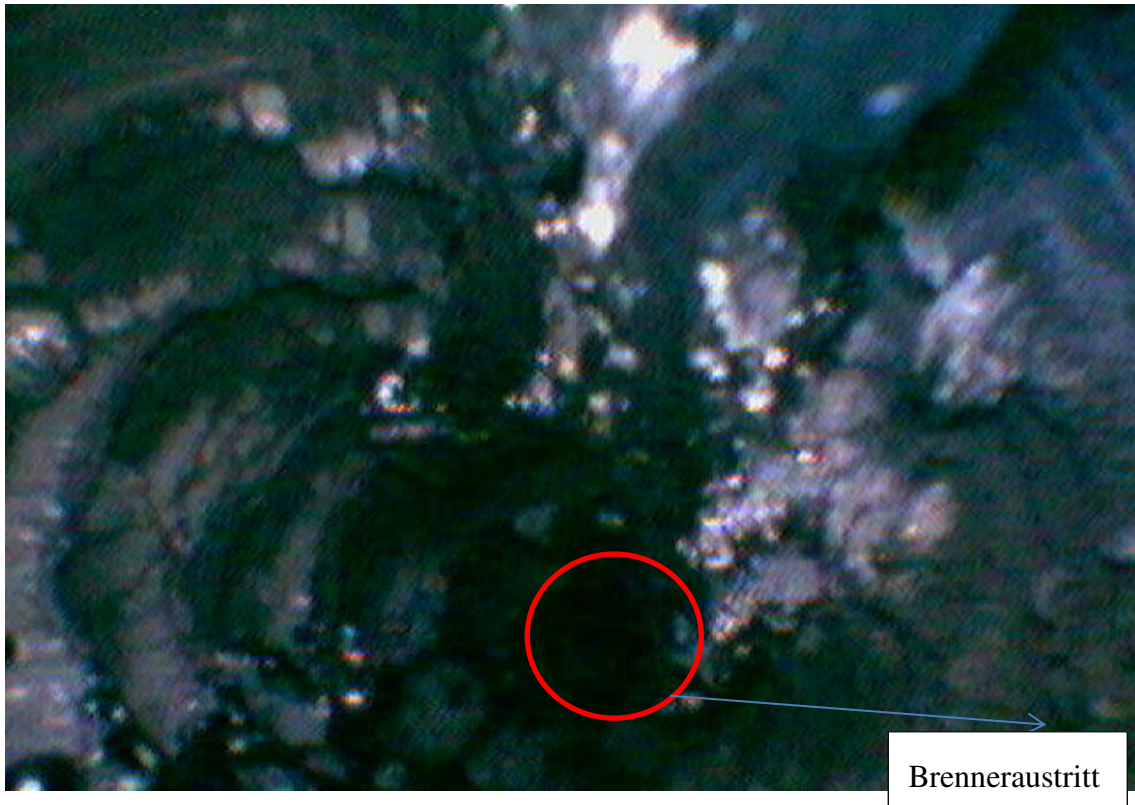


Abbildung 48 Blick in den Plasmagenerator bei zu kleiner Leistung

Um die in Abbildung 48 dargestellten Probleme in Griff zu bekommen wurden verschiedene Maßnahmen ergriffen:

1. Gleichzeitiges Reduzieren der Massen des zugeführten Silizium- oder Sandpulver und der Plasmaleistung hatte zur Folge, dass für die Beschichtung von Silizium und Glassubstraten eine längere Beschichtungszeit in Kauf genommen werden, was wiederum die Substrate auf Dauer genauso belastet, wie kürzere Beschichtungszeiten bei höherer Leistung. Allenfalls konnte auf diese Weise die Ausfallrate der Proben beim Einfahren in den Plasmastrahl etwas reduziert werden. Die Risse traten dann auch später auf, wenn die Proben ein gewisses Temperaturniveau überschritten hatten.
2. Verkürzen der Beschichtungszeit und unterteilen des Beschichtungsvorgangs in mehrere Einzelschritte brachte ebenfalls keinen Erfolg, da die Proben bei der als optimal eingestuften Plasmaleistung schon beim ersten Einfahren in den Plasmastrahl beschädigt wurden.
3. Ändern des Winkels des Pulverstroms beim Zuführen in die Plasmaströmung. Für diesen Zweck wurden unterschiedliche Plasmageneratoren aufgebaut, die unterschiedliche Winkel zwischen Plasmastrahlachse und der Pulverströmungsrichtung aufwiesen. Auch mit diesen Maßnahmen konnte das Problem nicht gelöst werden. Vielmehr zeigte sich, wenn die Pulverzufuhr in einem stumpfen

Winkel zur Plasmastrahlachse angeordnet wurde, eine Verschlimmerung der Situation.

Verschiedene Ansätze, die zum Ziel hatten die Einmischung des zu verarbeitenden Werkstoffs in die Plasmaströmung, so zu verändern, dass am Ende die Proben weniger belastet wurden, führten nicht zum Erfolg. Wird das Verfahren nun mit reduzierter Leistung betrieben, so erfolgt die Umsetzung der Ausgangsstoffe zu reinem Silizium nicht schon im Brenner selbst, sondern auch im Plasmafreistrahl auf dem Weg zum Substrat, mit den in den Kapiteln 4.6-4.7 beschriebenen Folgen für den Aufbau der Schicht auf dem Substrat. Im Ergebnis muss festgestellt werden, dass die Plasmaströmung ein gewisses Energieniveau haben muss, damit sie ihre Aufgabe erfüllen kann, so dass die gewünschten Reinigungsmechanismen in Gang kommen können

Ist dies nicht der Fall, so gelangt nur teilweise umgesetztes Silizium an die Innenwand des Plasmabrenners und baut dort eine Schicht auf, die den Betrieb des Plasmabrenners, wie oben beschrieben, äußerst negativ beeinflusst.

Im Projektverlauf mussten aufgrund der Problematik, dass keine Hochtemperatursubstrate zur Verfügung standen, ständig Kompromisse beim Betrieb der Plasmabrenner eingegangen. So wurde die Leistung, des Plasmabrenners soweit abgesenkt, dass die Proben während der Beschichtung nicht zu schmelzen begannen. Zwar konnte damit nicht komplett verhindert werden, dass auch Proben während der Beschichtung gerissen sind. Es konnte aber ein relativ großer Anteil an Proben mit einer Siliziumschicht versehen werden. Da der oben beschriebene Schichtaufbau Schäden im Plasmagenerator verursachte und die Umsetzung des Siliziumausgangsmaterials zusätzlich verschlechterte, wurden die Wartungszyklen der Plasmageneratoren verkürzt. So konnte erreicht werden, dass Proben für die Entwicklung der nachgelagerten Prozessschritte zur Verfügung standen. Es musste aber in Kauf genommen werden, dass teilweise Proben schlechter Qualität, das heißt mit zu rauer Oberfläche oder mit eingelagerten Fremdpartikeln hergestellt wurden.

Die in den Kapiteln 4.6 und 4.7 beschriebenen Einlagerungen von Partikeln in die Siliziumschichten sind mit einiger Sicherheit auf die Tatsache zurückzuführen, dass der Plasmabrenner stets bei reduzierter Leistung betrieben werden musste.

Um diese Problematik besser einschätzen zu können und eine Lösungsmöglichkeit zu finden, wurde bereits im Verlauf des Projekts, die Suche nach alternativen Substraten für die Siliziumabscheidung begonnen.

Es wäre wünschenswert, dass das Silizium an der Oberfläche des Werkstücks, auf dem es abgeschieden wird, in flüssiger Form vorliegt. Damit scheiden Proben aus Glas und aus Silizium für den Einsatz im Zusammenhang mit diesem Verfahren aus. Eine Erstarrung von überhitztem Silizium auf der Oberfläche des Substrats ist für diese Werkstoffe

nicht möglich. Vor allem Siliziumsubstrate sind für die Abscheidung von Silizium ungeeignet, selbst wenn sie mit Pufferschichten ausgestattet sind, die das Substrat entlasten sollen. Für die weitere Industrialisierung des Verfahrens, müssen Werkstücke/Substrate aus anderen Materialien identifiziert und getestet werden. Dies müssen Hochtemperaturwerkstoffe, mit einem Schmelzpunkt oberhalb 2000°C und einer entsprechenden Thermoschockbeständigkeit sein. Gegebenenfalls muss an der Oberfläche der Werkstücke, die für die Extraktion des Siliziums aus dem Plasmastrahl eingesetzt werden, eine geeignete Pufferschicht aufgebracht werden.

Mögliche Kandidaten sind:

1. Refraktär-Metalle also die Werkstoffe Molybdän, Tantal, Wolfram aber auch Niob, Rhodium oder Rhenium
2. Keramische Werkstoffe wie z. B. Siliziumcarbid
3. Faserverbundwerkstoffe

Für die die Durchführung erster Tests wurden Platten aus C/SiC eingesetzt.

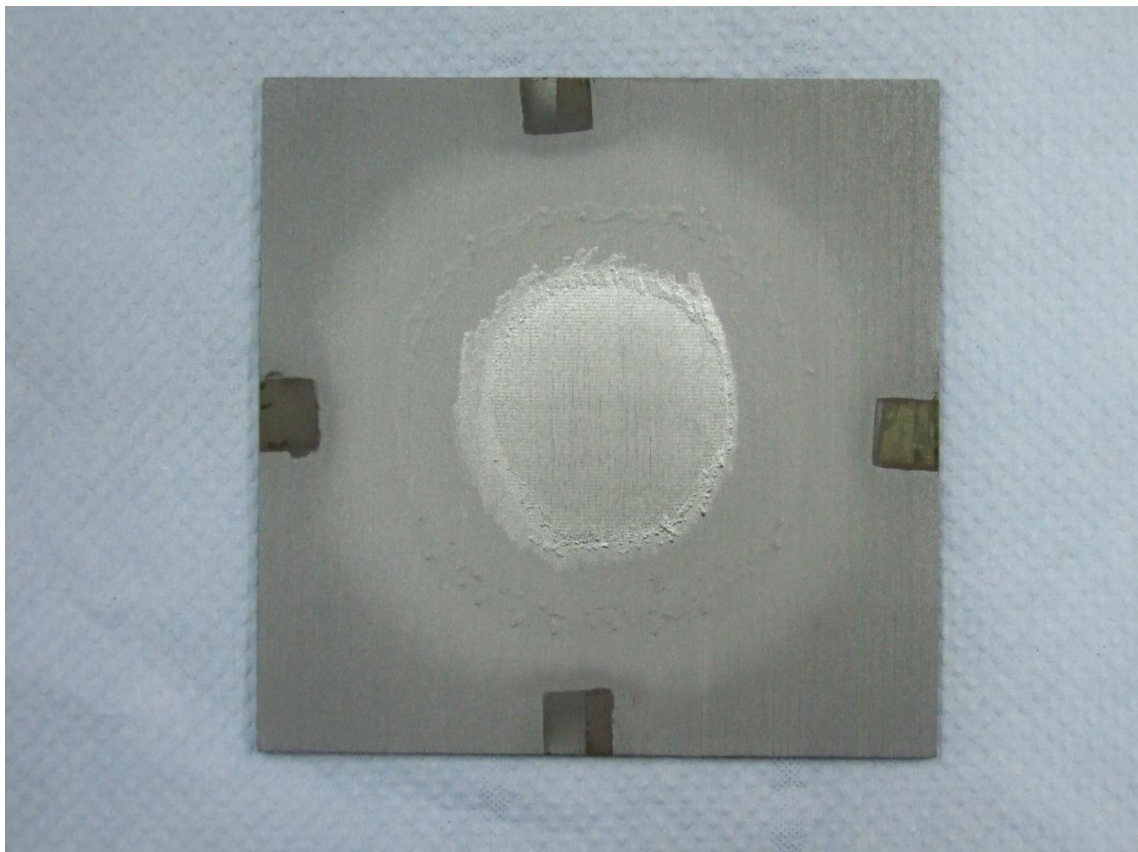


Abbildung 49 Silizium abgeschieden auf C-SiC Faserverbundplatte

Abbildung 49 zeigt eine mit Silizium beschichtete C-SiC-Platte. Diese Platte konnte während der Beschichtung so stark erhitzt werden, dass das abgeschiedene Silizium an der Oberfläche der Probe flüssig vorlag.

Die Beschichtungszeit war $2 \times \text{ca. } 5\text{s}$. Die beiden Beschichtungszyklen sind auf der Probe deutlich zu erkennen. Im Strahlzentrum ist das Silizium komplett aufgeschmolzen und dringt teilweise in den Faserverbund ein. Am Rand zeigt sich eine Zone in der das flüssige Silizium gerade erstarrt ist. Dort konnte stellenweise eine Schichtdicke von mehreren $100\ \mu\text{m}$ gemessen werden. Während der Beschichtung wurde in Probe um ihre Mittelachse gedreht. Durch die Fliehkräfte wurde das flüssige Silizium in Richtung Probenrand getrieben. Im Strahlzentrum muss die Temperatur der Probe deutlich oberhalb von 1400°C gelegen haben. Auffällig ist auch der metallische Glanz des Siliziums im Unterschied zu den Siliziumschichten, die auf andere Substrate abgeschieden wurde. Dort war metallischer Glanz nur an der Oberfläche von zerstörten Proben feststellbar.

Die Probe aus Abbildung 49 befindet sich derzeit zur externen Untersuchung. Im ersten Schritt soll eine vergleichende Messung zwischen Probenvorder- und Probenrückseite durchgeführt werden. So kann eine erste Aussage getroffen werden, ob und wieviel Material aus dem Substrat in die Siliziumschicht eindringt.

In einer weiteren Untersuchung soll danach die Probe zerschnitten werden, um den Querschnitt der Siliziumschicht zu untersuchen.

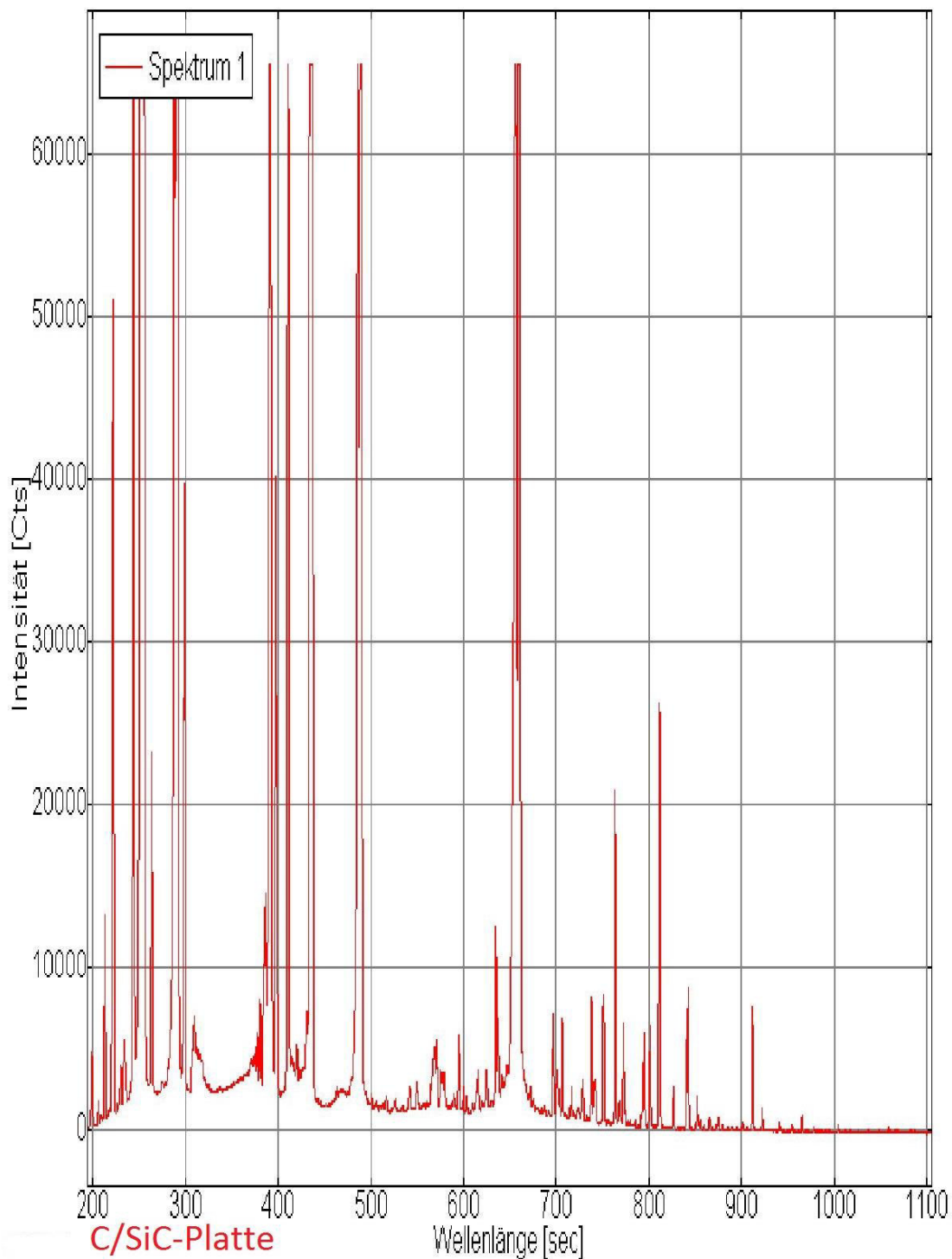


Abbildung 50 Spektrum aufgenommen während der Beschichtung der C/SiC-Platte aus Abbildung 49

Das Emissionsspektrum in Abbildung 50 zeigt die Intensität des Plasmas, das zur Beschichtung der C/SiC – Probe eingesetzt wurde. Dieses Spektrum kommt dem in Abbildung 19 dargestellten „Wunsch“-Plasma sehr nahe. Vor allem die starke Emission der

Siliziumlinien in den Wellenlängenbereichen bei ca. 220, 250 nm und 290 nm zeigt, dass hier hoch angeregtes sehr stark erhitztes Silizium im Plasmafreistrahle vorliegt.

Ein weiterer Umstand, der den Betrieb der Plasmageneratoren bei höherer Leistung zwingend nötig erscheinen macht, ist in Abbildung 51 beschrieben. Wird der Plasmagenerator mit ausreichend großer Leistung betrieben, so wird der zu verarbeitende Ausgangsstoff unmittelbar nach seinem Eintritt in die Plasmazone vollständig verdampft.



Abbildung 51 Blick in den Plasmagenerator nach Siliziumherstellung mit ausreichend Plasmaleistung

Bei ausreichender Plasmaleistung steigt das Temperaturniveau des Plasmas im Plasmagenerator an. Vor allem in der Nähe der gekühlten Wand wird der Kaltgasmantel, der die Plasmastromröhre umgibt, wird dünner und heißer. Die Abkühlung der Plasmaströmung in Wandnähe findet in einem sehr engen Bereich statt. Mit der Folge, dass das Aufwachsen der Siliziumschicht unterbleibt. Es stellt sich an der Generatorinnenkontur ein stationärer Zustand ein. Nur in unmittelbarer Nähe der gekühlten Wand fällt die Temperatur im Plasma immer noch so weit ab, das Silizium kondensieren und sich an der Wand niederschlagen kann. Da das Aussehen der Innenkontur, beim Betrieb mit ausreichend großer Leistung nicht verändert, kann davongegangen werden, dass zwar in Wandnähe immer Kondensation stattfindet, die Schicht, die sich dort bildet, aber auch immer, wenn sie eine gewisse Dicke erreicht hat wieder flüssig wird und vom Plasmagas mitgerissen wird. Dort findet dann, noch im Plasmagenerator, die weitere Umsetzung statt.

Damit wäre was die Bereitstellung des Plasmas in Bezug auf die Siliziumherstellung angeht, ein Optimum erreicht, welches zunächst nicht verändert werden sollte.

Insgesamt ist der Übergang zu Hochtemperatur-Substraten die Lösung für eine ganze Anzahl auftretender Probleme bei der Umsetzung des Verfahrens in eine industrielle Siliziumproduktion. Dieser Übergang weg von Substraten aus Silizium oder Glas stellt die einzige Möglichkeit dar, die Ergebnisse der Weiterentwicklung der Anlagentechnik und der Brenntechnologie in vollem Umfang für die Erzeugung von hochreinem Silizium zu nutzen. Die Laure Plasmatechnologie GmbH hat nach Beendigung des Projekts damit begonnen, die Technologie zur Silizium-Herstellung in diese Richtung weiter voranzutreiben.

4.5.2 Betrieb und Weiterentwicklung Beschichtungsanlage

Die in Abbildung 20 dargestellte Beschichtungs-Anlage erfüllte während des Projektverlaufs ihre Aufgaben sehr gut.

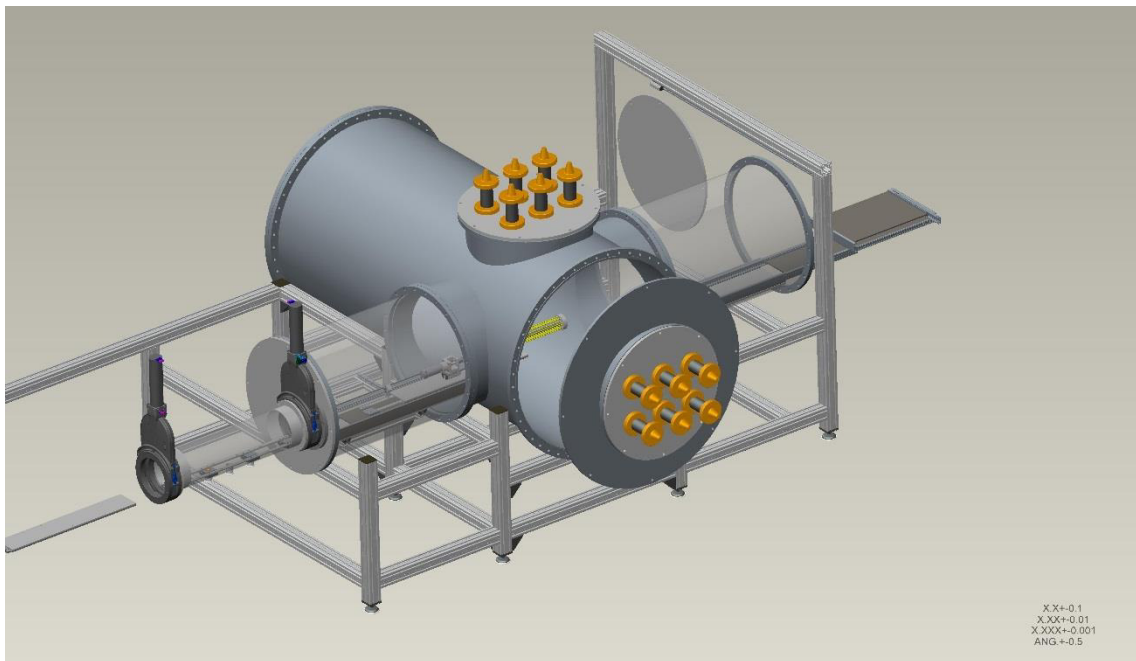


Abbildung 52 Weiterentwicklung der Plasmaanlage

Allerdings ist absehbar, dass wenn die Betriebszeiten weiter ansteigen werden, die auftretenden Wärmelasten in dem kleinen auf flache, großflächige Substrate optimierten Vakuumgefäß der derzeitigen Ausbaustufe der PVBA im Dauerbetrieb zu groß werden.

Außerdem ist sicher damit zu rechnen, dass im weiteren Projektverlauf andere Vorrichtungen für die weitere Entwicklung zum Einsatz kommen werden. In diesem Fall wäre das auf großflächige Substrate optimierte Anlagenkonzept (kleines Vakuumgefäß), schon allein aus Platzgründen, eher hinderlich.

Deshalb ist geplant den Plasmakern der Anlage gegen ein größeres Vakuumgefäß zu tauschen, welches wassergekühlt ausgeführt sein wird. Außerdem vereinfacht ein größeres Vakuumgefäß den Wechsel zwischen unterschiedlichen Anwendungen. Die in Abbildung 52 dargestellte Beschichtungsanlage wurde zum Ende des Projekts bei der Dr. Laure Plasmatechnologie aufgebaut. Das größere Vakuumgefäß erlaubt die Ausstattung mit unterschiedlichen Vorrichtungen für den Transport unterschiedlicher Werkstücke genauso wie den Betrieb mit mehreren Plasmageneratoren. Auswirkung auf den Plasmatrieb selbst hat das größere Vakuumgefäß nicht, da es ständig unter Vakuum gehalten wird.

Wie dieses Konzept auf die Beschichtung von großflächigen Substraten übertragen werden könnte, ist in Abbildung 53 dargestellt. Für den Fall, dass das Problem mit den Substraten gelöst wird, können alle die Komponenten der PVBA auch in dieser Anlage weitergenutzt. Im Moment muss aber davon ausgegangen werden, dass die Abscheidung des Siliziums auf anderen Substraten, als zu Beginn dieses Projekts geplant stattfinden muss.

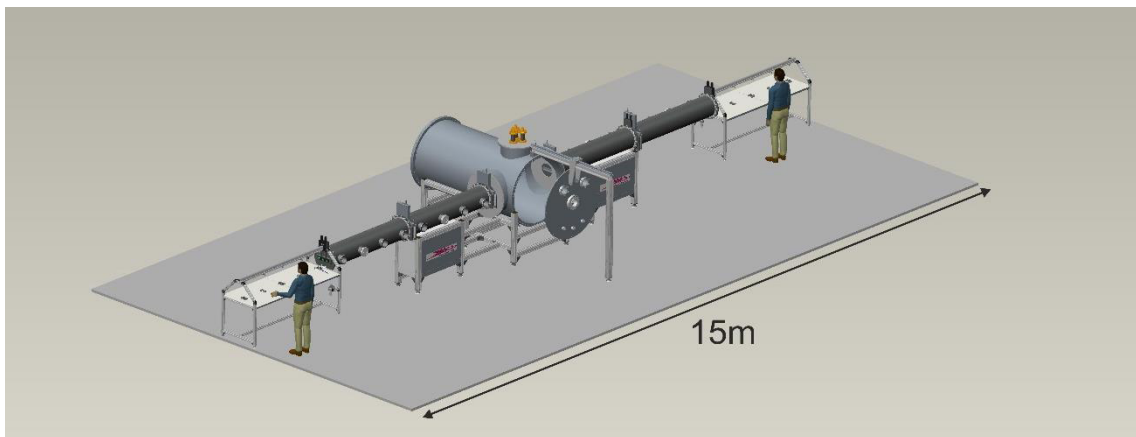


Abbildung 53 Weiterentwicklung der Plasmaanlage für großflächige Substrate

Die beiden Anlagentypen bieten die Möglichkeit Silizium in ausreichender Menge aber auch in unterschiedlichen Konfigurationen herzustellen.

1. Es können Siliziumplatten (= relativ dicke Siliziumschichten) auf einer Trägerplatte oder einem Trägerband abgeschieden werden. (Siehe hierzu Kapitel 5)
2. Die Siliziumschichten können auf Fremdsubstraten in der vom Anwender gewünschten Dicke abgeschieden werden. Dafür müssen aber die oben beschriebenen Probleme gelöst sein.
3. Wie in den Abbildung 52 dargestellt, kann die Anlage auch mit mindestens einer Vorrichtung zur Herstellung von Ingots ausgestattet werden. Die Größe dieser Ingots kann laut derzeitiger Planung $\varnothing 220 \times 600\text{mm}$ Länge betragen.

4. Gegebenenfalls besteht also die Möglichkeit, zwei Vorrichtungen zur Herstellung von Ingots an der Anlage zu installieren. Diese könnten dann gleichzeitig oder im Wechsel (Temperatur?) hergestellt werden.

4.5.3 Weiterentwicklung Plasmageneratoren

Die Technologie, die Plasmabrenner mit mehreren Anoden auszustatten, soll zukünftig auch für die industrielle Produktion von Silizium eingesetzt werden. Als Basis soll der oben beschriebene 3 –Anoden-Brenner dienen. Für die Erhöhung des Siliziumdurchsatzes und für die Optimierung der Arbeitsfläche des Generators besteht darüber hinaus noch die Möglichkeit eine weitere Anode in den Generator einzubinden.

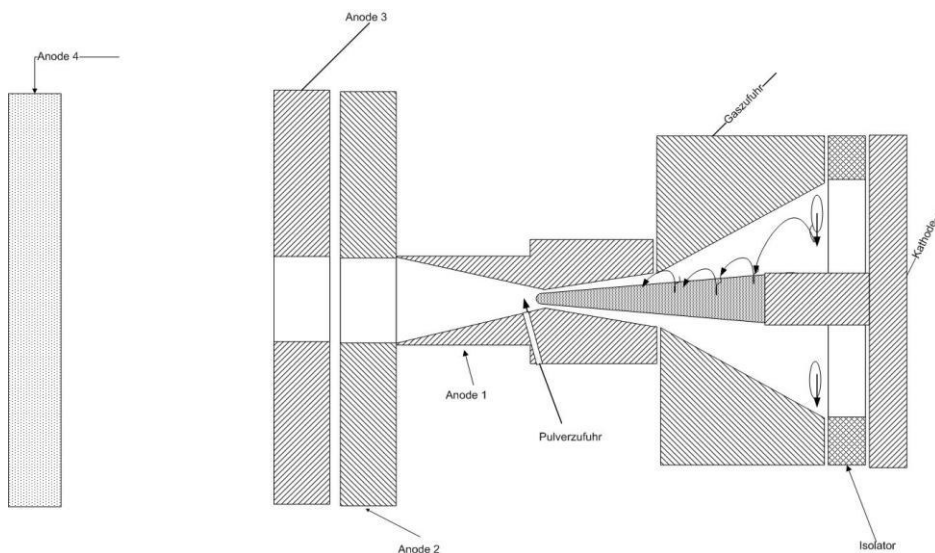


Abbildung 54 Plasmagenerator

Die Plasmageneratoren und die zugehörigen Hochstromanlagen sollen modular aufgebaut werden. Das heißt, der 3-Anoden-Brenner wird von 4-Hochstromanlagen versorgt, die eine Gesamtleistung von 210 kW aufweisen werden und als solche eine Einheit bilden, die wiederum beliebig erweitert bzw. multipliziert werden kann. Dabei können die unterschiedlichen Anoden beliebig miteinander verschaltet werden. So kann die Leistung des Plasmagenerators erhöht werden, ohne die Elektroden zu überlasten. Zusätzlich erhält man die Möglichkeit eine Einheit der Hochstromanlage zu nutzen, um einen übertragenen Lichtbogen zu erzeugen, so dass sich die Plasmaheizung nicht auf den Plasmagenerator selbst beschränkt ist (vgl. Abbildung 54 Plasmagenerator).

Die Position der zusätzlichen Elektrode kann dabei nahezu frei gewählt werden. Einzige Limitierung ist dann die maximale Ausgangsspannung der verwendeten Hochstroman-

lage. Zusätzlich bleibt die Option, den Plasmagenerator um ein viertes Segment zu erweitern. Ebenso besteht die Möglichkeit eines der drei Segmente aus Abbildung 54 mit zusätzlichem Strom zu versorgen.

Dieser Brenner ist in der Lage sein knapp 20 kg Silizium pro Stunde aus Sand, wie er in der Glasproduktion verwendet wird, herzustellen. Der Nachweis einer solchen Produktionsrate ist ein weiterer entscheidender Schritt hin zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Tabelle 1 zeigt die Kosten, die unter diesen Voraussetzungen für die Herstellung von einem kg Silizium anfallen würden.

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]	150	150	kWh	0,1	15
					0
					0
Massenfluß Argon [l/min]	40	2400	l	0,002766667	6,64
					0
Massenfluß Wasserstoff [l/min]	100	6000	l	0,004125	24,75
Gesamtverbrauchskosten pro h					50,39
Massenstrompulver [g/min]	300	18	kg/h	Verbrauchskosten pro kgSi	2,80 €
Personalkosten anteilig	15	15	[€/h]		
Investkosten (Abschreibung 5 Jahre; 160 h pro Monat)	350000	36,46 €	[€/h]	Gesamtkosten pro kgSi	5,66 €

Tabelle 1: Kostenaufstellung für die Herstellung von einem Kilogramm Silizium mit einem auf Basis der vorhandenen Technologie weiter optimierten Plasmagenerator.

Sollte die Produktionsrate von 20 kg Silizium, in einem Nachfolgeprojekt nicht ausreichend sein, um zukünftige Vorgaben zu erfüllen, so kann die Erweiterung der Produktionskapazität wie im folgenden Abschnitt beschreiben weiter ausgebaut werden.

Die bewährten Plasmageneratoren sollen weiter verwendet werden. Zusammen mit der Konfiguration der Hochstromanlagen besteht die Möglichkeit aus diesen Plasmageneratoren ein Generatorsystem aufzubauen, wie in es Abbildung 55 dargestellt ist. Seine Gesamtleistung würde aus heutiger Sicht ungefähr 630 kW betragen.

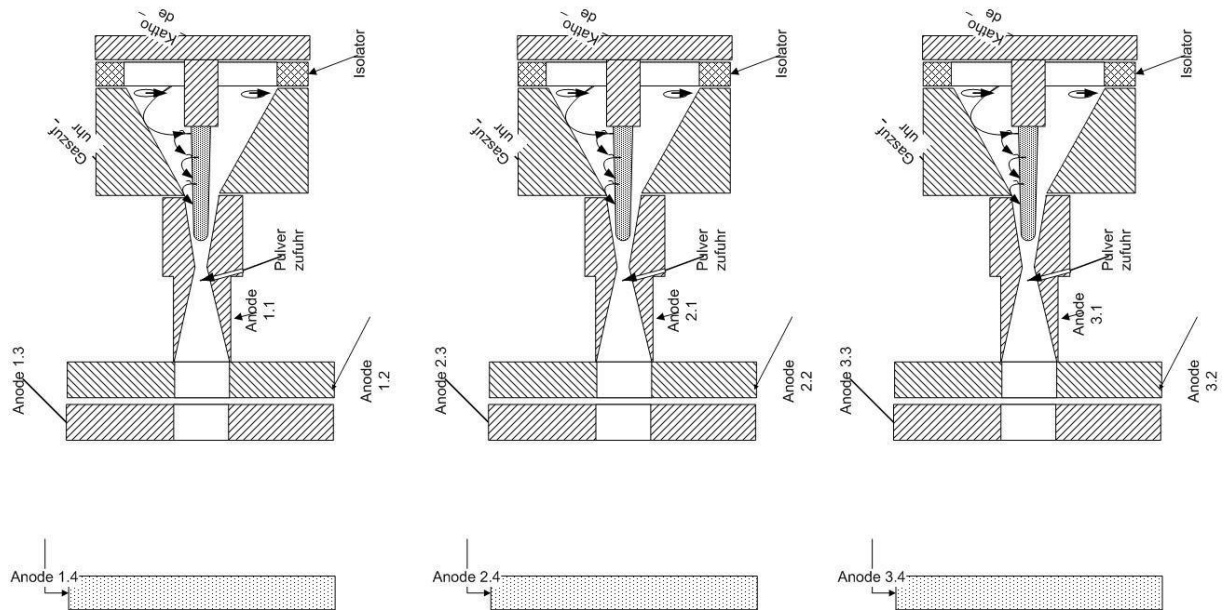


Abbildung 55: Siliziumherstellung mit 3 Plasmageneratoren mit jeweils 2 zusätzlichen Anoden und übertragenem Lichtbogen

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]	25	25	kWh	0,1	2,5
					0
Energieverbrauch Plasmaerzeugung [kW]	450	450	kWh	0,1	45
					0
					0
Massenfluß Argon [l/min]	120	7200	l	0,0025	18
Massenfluß Wasserstoff [l/min]	300	18000	l	0,0032	57,6
Gesamtverbrauchskosten pro h					125,6
Massenstrompulver [g/min]	900	54	kg/h	Verbrauchskosten pro kgSi	2,33 €
Personalkosten anteilig	15	15	[€/h]		
Investkosten (Abschreibung 5 Jahre; 160 h pro Monat)	1180000	122,92 €	[€/h]	Gesamtkosten pro kgSi	4,88 €

Tabelle 2: Kostenaufstellung für die Herstellung von einem Kilogramm Silizium mit einem optimierten Plasmageneratorsystem.

4.6 Charakterisierung der Plasma-beschichteten Substrate

4.6.1 Schichtdicke nach Plasmabeschichtung

Bei allen erfolgreich beschichteten Substraten wurde die mittlere Schichtdicke des abgeschiedenen Siliciums zunächst durch Differenzwägung bestimmt. Ausgewählte Proben wurden vor und nach der Plasmabeschichtung mittels Weißlicht-Interferometer vermessen, wodurch die Schichtdicke lokal bestimmt werden kann.

Nach Abscheidungen sowohl aus der alten wie auch aus der neu entwickelten Beschichtungsanlage konnte festgestellt werden, dass das Strahlprofil des Plasmas, die Richtung und der Winkel, aus der der Strahl auf die Probe auftrifft, die Schichtdickenverteilung beeinflussen. So sind bei der Probe HP-Ox-132 klar die Richtung des einfallenden Plasmastrahls wie auch die Auswirkung auf die Schichtdickenverteilung erkennbar.

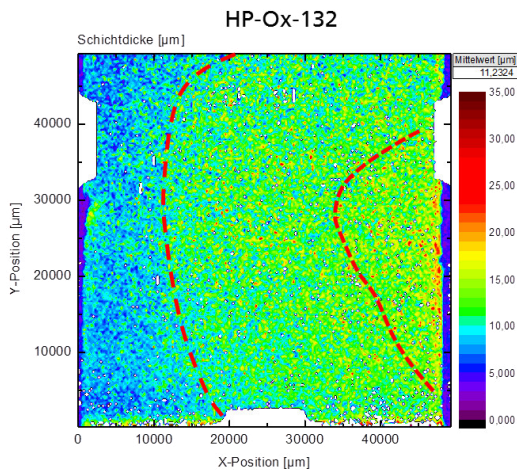


Abbildung 56 Schichtdickenverteilung der Probe HP-Ox-132 nach Plasmaabscheidung

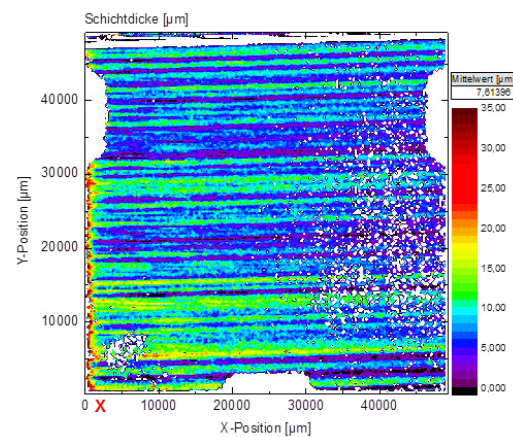


Abbildung 57 Schichtdickenverteilung der Probe HP-Q-2 nach Plasmaabscheidung

Bei den Quarz-Substraten konnte bei einigen Proben eine deutliche streifenförmige Variation der Schichtdicke gemessen werden. Dies korreliert mit den Sägeriefen, die beim Violdrahtsägen zur Herstellung der Quarz-Substrate entstanden sind. Beim Einsatz der Proben in der Beschichtungsanlage senkrecht zur Richtung der Sägeriefen wurde eine deutlich homogenere Beschichtung erzielt.

Die eingesetzten Sägeprozesse für die Herstellung der Siliciumwafer und der Quarzwafer sowie die anschließende Reinigung waren nahezu identisch, wodurch die Oberflächenstrukturen sehr ähnlich sind. Jedoch kann durchaus die Reaktion der Materialien im Plasmastrahl unterschiedlich sein, da die sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch die Stabilität beider Materialarten bei hohen Temperaturen sehr unterschiedlich ist. So

scheint durch die Plasmaabscheidung für die Siliciumproben eine gewissen Glättung von Oberflächenstrukturen zu erfolgen, die zu einem insgesamt homogenerem Abscheideergebnis führen.

Die Weiterentwicklung des Plasmaprozesses führte zu einer Stabilisierung der Schichtdickenverteilungen (siehe Abbildung 58), so dass gegen Ende des Projektes die mittleren Schichtdicken weitestgehend im Zielbereich zwischen 10-12 μm Schichtdicke lagen (siehe Abbildung 59).

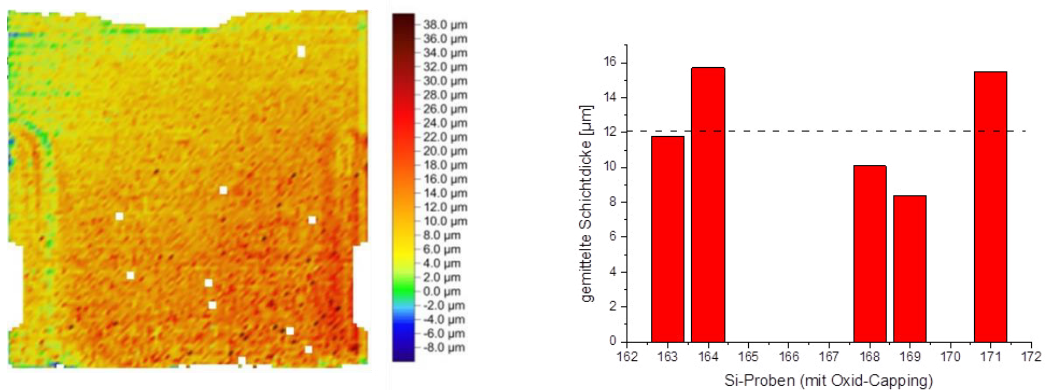


Abbildung 58 Schichtdickenverteilung der Probe HP-Ox-168 mit einer mittleren Schichtdicke von 10,1 μm

Abbildung 59 Mittlere Schichtdicken der letzten prozessierten Charge von HP-Ox-Proben

4.6.2 Charakterisierung der Oberflächen

Die Betrachtung der Probenoberfläche im Rasterelektronenmikroskop zeigt eine inhomogene Struktur der Schichtoberfläche (siehe Abbildung 60).

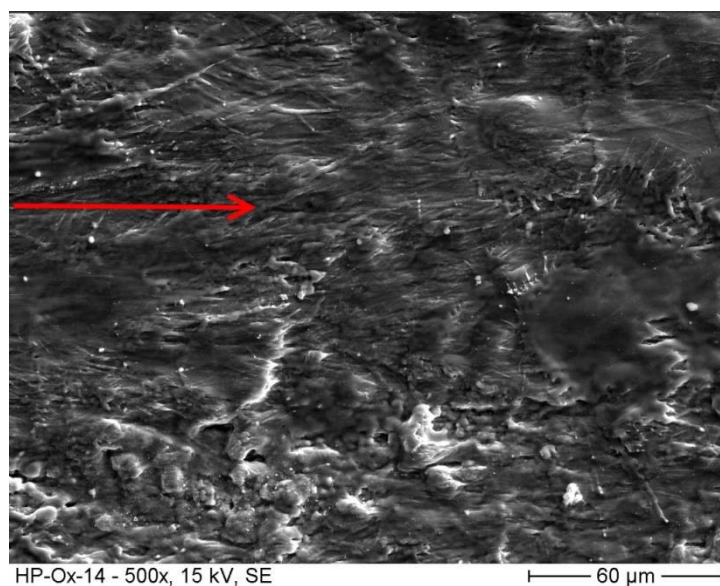


Abbildung 60 Rasterelektronen-Aufnahme der Oberflä-

che der abgeschiedenen Siliciumschicht auf Substrat HP-Ox-14. Der Pfeil zeigt die Strömungsrichtung des Plasmastrahls an.

Besonders auffällig sind oberflächliche Strukturen, die vermutlich beim Abschalten des Plasmabrenners entstehen. Beim Abschaltvorgang gelangt durch Veränderung der Druckverhältnisse nochmal eine kleine Menge Pulver in den Brenner, obwohl die Pulverzufuhr schon abgeschaltet wurde. Die Leistung des Brenners reicht dann nicht mehr aus, um dieses Pulver zu verdampfen, so dass flüssige Siliziumtropfen auf die Probe gelangen und sich beim Aufprall auf der Probenoberfläche verteilen. Dies ist im Fall der Probe HP-Ox-14 durchaus denkbar, da diese Probe in der Plasmaanlage PBA2 hergestellt wurde. In dieser Anlage kann die Probe nach der Beschichtung nicht aus dem Plasmateil der Anlage gefahren werden.

Ein Vergleich der Proben aus der neuen mit der alten Anlage zeigt, dass diese Problematik durch die Weiterentwicklung der Anlagenkonzeption deutlich verbessert wurde. So ist eine gleichmäßigere Verteilung dieser Abscheidespuren im Auflichtmikroskop zu erkennen (siehe Abbildung 61). Jedoch kann keine völlig homogene Schicht direkt in der Plasmaabscheidung erzielt werden.

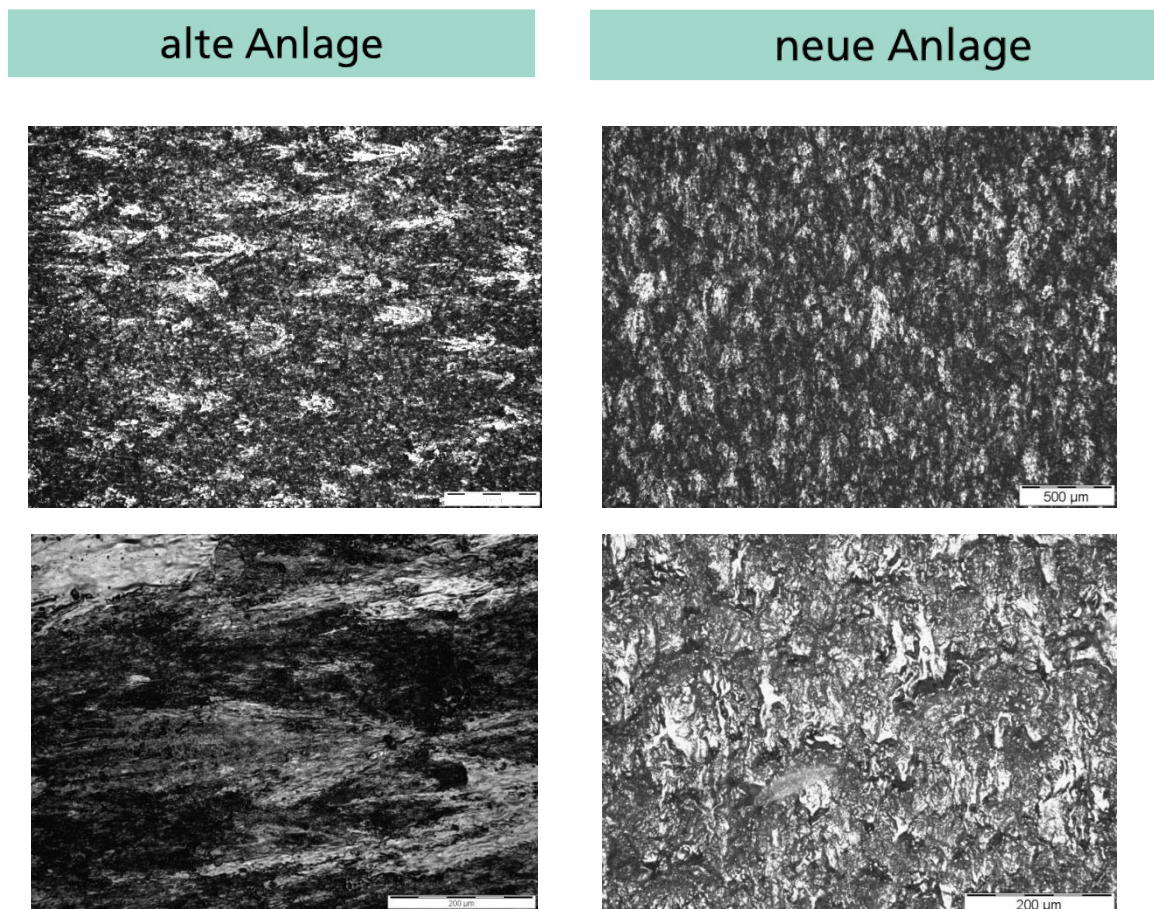
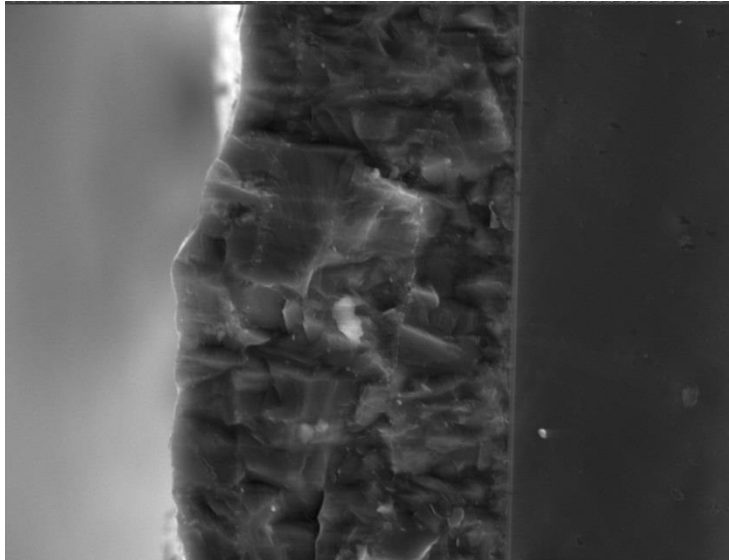


Abbildung 61 Auflichtmikroskop-Aufnahmen der Oberflächen abgeschiedener Schichten aus der alten (links) und neuen (rechts) Anlage mit mittlerer Vergrößerung (oben)

und starker Vergrößerung (unten)

4.6.3 Untersuchung von Querbrüchen

Die Untersuchung von Querbrüchen mit dem REM zeigt, dass der überwiegende Teil der abgeschiedenen Schichten kompakt ist und keine Löcher, Gaseinschlüsse, etc. aufweist. (siehe. Abbildung 62)



HP-Ox-82 - Bruch quer zum Strahl - 2000x, SE

— 10 µm —

Abbildung 62 Querbruch der Probe HP-Ox-82 durch eine dichte Siliziumschicht; das Substrat befindet sich rechts im Bild

An einzelnen Stellen wurde die Dicke der Siliziumschicht in den REM-Bildern gemessen. Die Messwerte liegen immer in der Größenordnung der Messwerte durch Differenzwägung, wobei es aufgrund der Rauheit der Schicht erhebliche lokale Unterschiede gibt.

Die Homogenität der Schichtdicke ist in Richtung des Plasmastrahls höher, als quer zur Strahlrichtung, was in den nachfolgenden Abbildungen zu sehen ist.

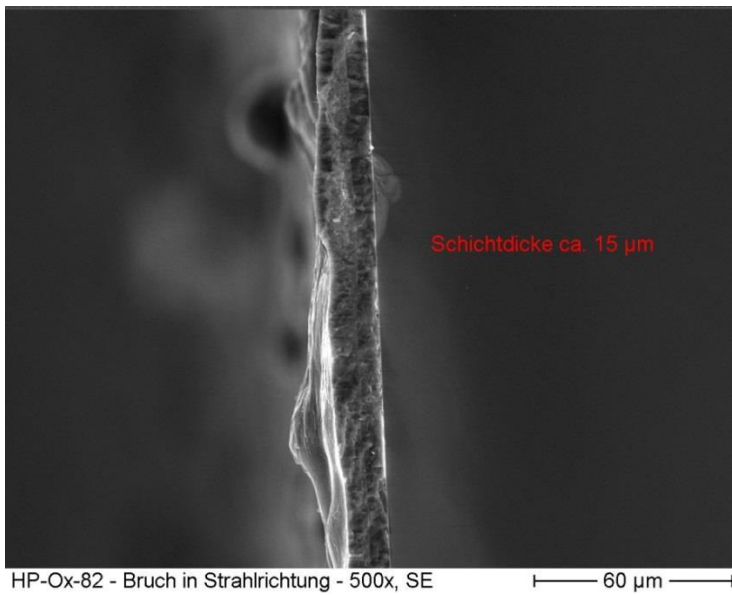


Abbildung 63 Querbruch der Probe HP-Ox-82 in Richtung des Plasmastrahls

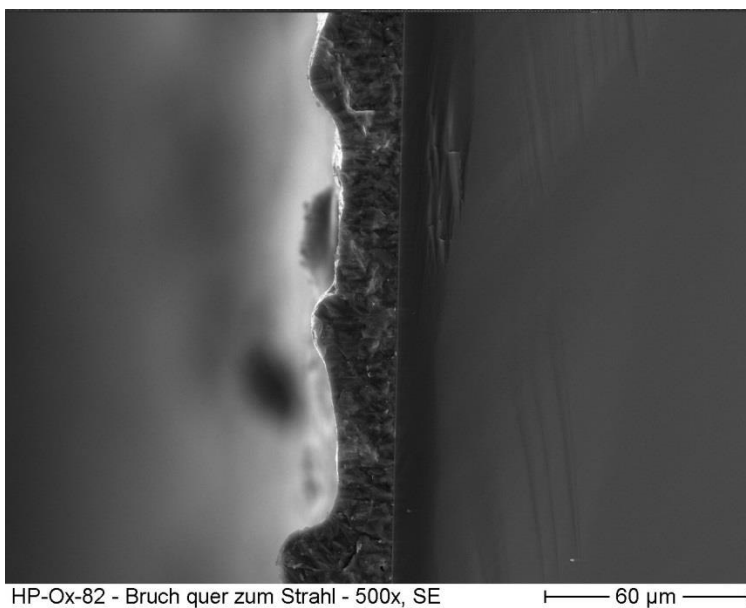


Abbildung 64 Querbruch der Probe HP-Ox-82 senkrecht zur Strahlrichtung

Jedoch wiesen einzelne Proben auch nach Beschichtung in der neuen Anlage solche eingeschlossenen Partikel auf. Dies ist darauf zurück zu führen, das die Plasmageneratoren, für die Beschichtung der HP-Ox-Proben, egal ob in der PBA2 oder in der PVBA, immer unterhalb des optimalen Leistungsniveaus betrieben werden mussten. Aufgrund der in Kapitel 4.5 beschriebenen Problematik kann dann nicht ausgeschlossen werden, dass solche Partikel in die Schicht gelangen.

4.6.4 Analyse von Partikeln

In den Schichten wurden regelmäßig Partikel mit Durchmessern hauptsächlich im Bereich zwischen 10-100 μm gefunden, die sich teilweise oder komplett innerhalb der abgeschiedenen Schichten befindet. In der Schicht nur teilweise eingeschlossenen Partikel wurden in REM-Untersuchungen lokalisiert (siehe Abbildung 65) und anschließend mittels EDX untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Zusammensetzungen einzelner Partikel gefunden, die jedoch in ähnlicher Form auf vielen abgeschiedenen Schichten gefunden wurden.

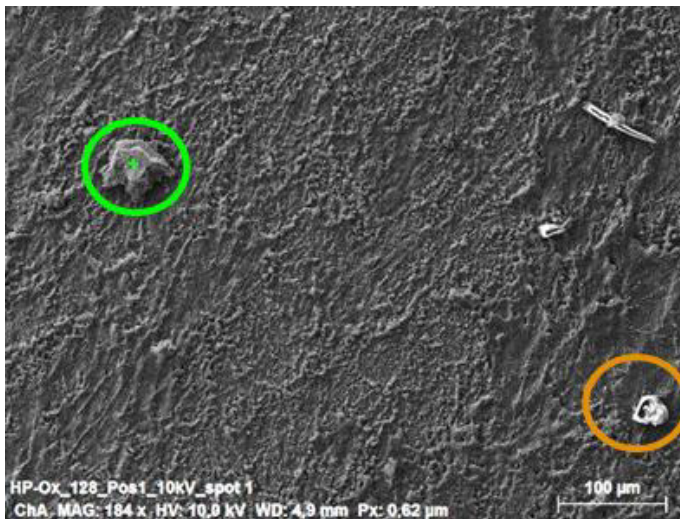


Abbildung 65 REM-Untersuchung einer abgeschiedenen Si-Schicht auf Probe HP-Ox-128 mit Markierung der identifizierten Partikel:

Partikel 1 (grüner Kreis)

Partikel 2 (orangener Kreis)

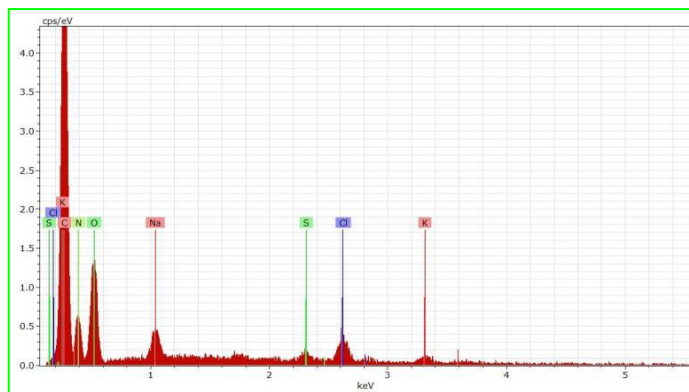


Abbildung 66 EDX-Spektrum der Analyse von Partikel 1

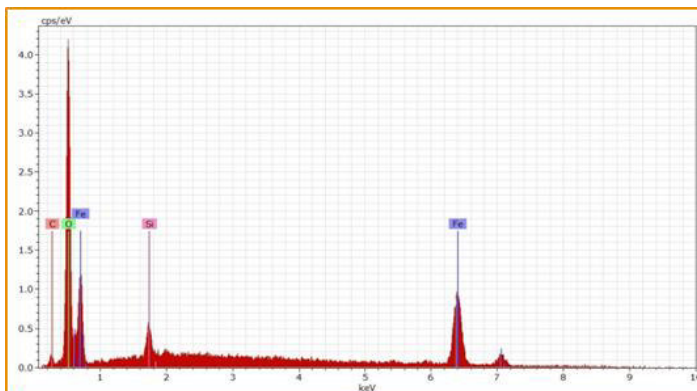


Abbildung 67 EDX-Spektrum der Analyse von Partikel 2

Dabei weisen Partikel wie das in Abbildung 66 untersuchte Partikel 1 eine Zusammensetzung aus vielen Elementen auf. Insbesondere können neben der Silicium-Matrix deutliche Anteile von Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Natrium, Kalium und Schwefel nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass die Reduktion des Ausgangsmaterials im Plasmastrahl nicht vollständig war und Teile des Materials durch die Plasmaabscheidung hindurch auf das Substrat transportiert wurde.

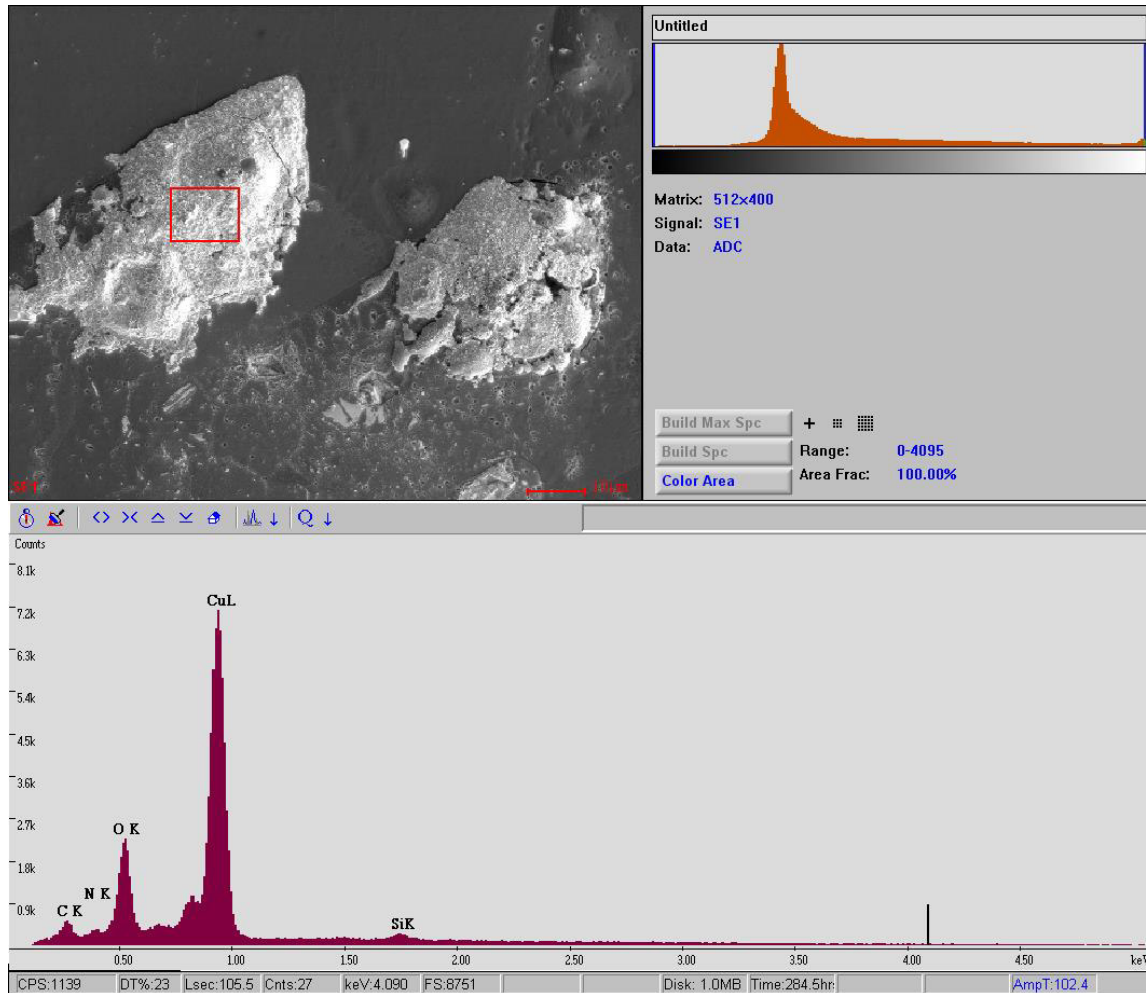


Abbildung 68 REM-/ EDX-Untersuchung eines Partikels auf der Probe HP-Ox-78

Partikel wie das in Abbildung 67 untersuchte Partikel 2 oder die Abbildung 68 analysierten Partikel zeigen einen signifikanten Anteil an Eisen oder Kupfer. Dies weist auf Reaktionen des Materialstroms mit den im Plasmabrenner und der anschließenden Kammer verbauten Materialien hin, da diese im Wesentlichen metallische Bauteile sind. Die oben gezeigten Untersuchungen fanden an Proben statt, die noch in der PBA2-Anlage beschichtet wurden.

Im Laufe des Projektes und insbesondere nach Inbetriebnahme der neuen PVBA-Anlage konnte eine Reduktion der Anzahl an Partikeln beobachtet werden, was mit der Verbesserung der Schichtqualität sowie einer Optimierung des Anlagenaufbaus einherging.

Rekristallisation der beschichteten Substrate

4.6.5 ZMR-Prozessentwicklung

Für die auf den Substraten abgeschiedenen Plasmaschichten wurde ein Schmelz- und Rekristallisationsprozess für die ZMR-100 Anlage am ISE entwickelt. Jedoch zeigte sich, dass nach Einstellung eines Basisprozesses im Verlauf des Projektes die Prozessparameter, insbesondere die anzuwendende Unterhitze und die Leistung der Fokusslampe, an die Schichtentwicklung und insbesondere an den Einsatz anderer Grundsubstrate angepasst werden musste.

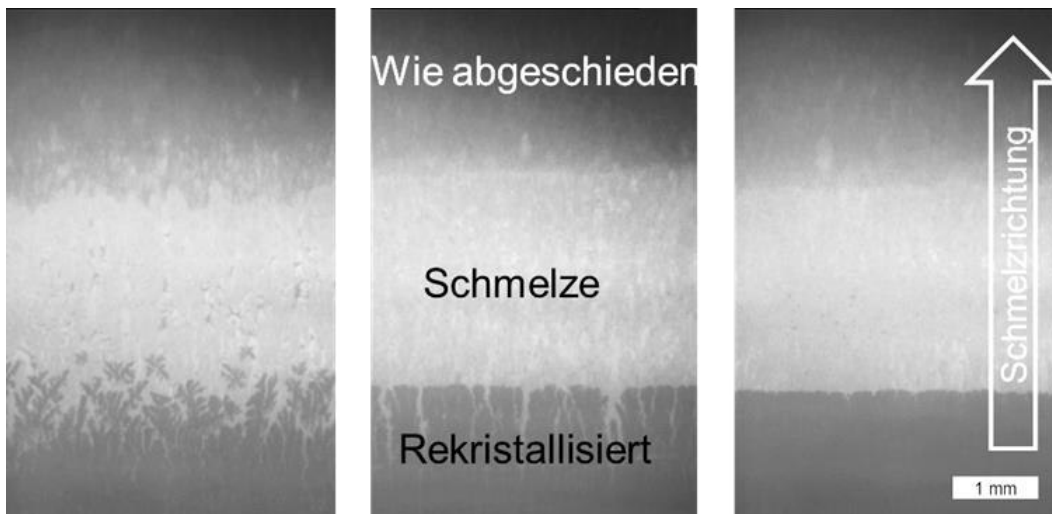


Abbildung 69: Schmelzzonen von Hochenthalpieplasma-Silizium, rekristallisiert mit unterschiedlichen Schmelzenergien (von links nach rechts steigend)

Wie in Abbildung 69 zu sehen, konnte ein ZMR-Prozess mit ebener Kristallisationsfront umgesetzt werden. Dabei wird das Substrat mit der aus dem Plasmastrahl abgeschiedenen Schicht so an die Schmelzzone herangeführt, dass beim eingestellten Temperaturfeld das Silicium gleichmäßig auf der ganzen Substratbreite aufgeschmolzen wird und die Randeffekte minimal sind. Dabei ist es optimal, wenn die jeweiligen Fest-Flüssig- bzw. Flüssig-Fest-Phasenfront, d.h. sowohl die Aufschmelzkante an der der Plasmaschicht zugewandten Seite wie auch der Übergang zur rekristallisierten Schicht an der gegenüberliegenden Seite eine ebene Front bildet.

Ein Beispiel für einen angepassten Rekristallisationsvorgang ist in Abbildung 69 rechts zu sehen. Hierbei schmilzt die abgeschiedene Schicht gleichmäßig auf und bildet eine relativ durchgängige Schmelzlinie. Beim Wachsen der Kristallite bildet sich ebenfalls eine gerade Front aus, die an den Korngrenzen kleine Kerben aufweist. Die Wachstumsgeschwindigkeit in Silicium ist anisotrop zu den Kornorientierungen, wodurch sich unterschiedliche Körner unterschiedlich schnell in Schmelzrichtung ausbilden. Dies führt u.a. zu kleinen Einkerbungen an den Korngrenzen. Je geringer die Temperatur in der Schmelze ist, desto stärker ist dieser Effekt zu beobachten. Bei sehr stark unterkühl-

ter Schmelze auf Grund zu niedriger Schmelztemperatur können sich spontan einzelne Keime vor der eigentlichen Phasenfront bilden, die dendritische Kristallite ausbilden (siehe Abbildung 69 links). Dies führt dann zu kleinen und stark verspannten Körnern, die eine Siliciumschicht mit schlechter elektronischer Materialqualität bilden.

Die Materialqualität wird ebenfalls stark herabgesetzt, wenn sich in der Schmelze Verunreinigungen wie z.B. Metalle anreichern und dadurch den Schmelzpunkt ändern bzw. in der Regel absenken. Dann können lokal höhere Konzentrationen in Schmelze dazu führen, dass einzelne Bereiche vor der Phasenfront länger flüssig bleiben und damit die Form der Front verzerren. Damit bilden sich ebenfalls kleinere Kristallite mit schlechter Materialqualität aus.

Diese Effekte führen dazu, dass die Einstellung einer stabilen Schmelzfront umso schwieriger wird, je verunreinigter die Siliciumschmelze ist. Daher kann man vom Verhalten beim Umschmelzen schon Rückschlüsse auf die Reinheit der durch das Plasmaverfahren abgeschiedenen Schicht ziehen.

Zur Entwicklung des Rekristallisationsprozesses wurden vorwiegend Cz-Silicium-Substrate mit der Kennung „HP-Ox“ eingesetzt. Diese wurden mit einer SiO_2 Schicht verkapselt um die im Plasma abgeschiedene Schicht von der Substratunterlage zu trennen. Vor der Rekristallisation wurden die Proben mittels HF nass-chemisch gereinigt, um eventuelle Oberflächenkontaminationen durch den Transport zu entfernen. Alle Proben wurden anschließend in-situ in der ZMR-Anlage thermisch oxidiert um eine Tropfenbildung der Siliziumschmelze zu verhindern.

Durch Variation der Prozessparameter, insbesondere der Kombination aus Unterhitze und Leistung der Fokuslampe, konnte ein für diesen Probenaufbau günstiger Rekristallisationsprozess eingestellt werden.



Abbildung 70: Schmelzzone mit von CVD-abgeschiedenem Silicium auf gekapseltem Si-Substratwafer

In Referenzproben, deren Si-Schicht nicht mittels der Plasmaabscheidung, sondern mittels eines kontrollierten und sauberen CVD-Prozesses hergestellt wurde, konnte die Stabilität und Qualität des Rekristallisationsprozesses (siehe Abbildung 70) verifiziert werden.

4.6.6 Rekristallisierte HP-Ox Proben aus PBA2 und PVBA

Im Projektverlauf konnten die ZMR Parameter an die ermittelten Schichtdicken und Morphologien angepasst werden. Die benötigte Mindestschichtdicke für die Siliziumschichten konnte auf 10 μm eingegrenzt werden (siehe auch 4.6.1). Diese Mindestdicke ist notwendig um lokale Schichtdickenabweichungen zu kompensieren und eine spontane Kristallisation aufgrund von lokalen Temperaturunterschieden zu vermeiden.

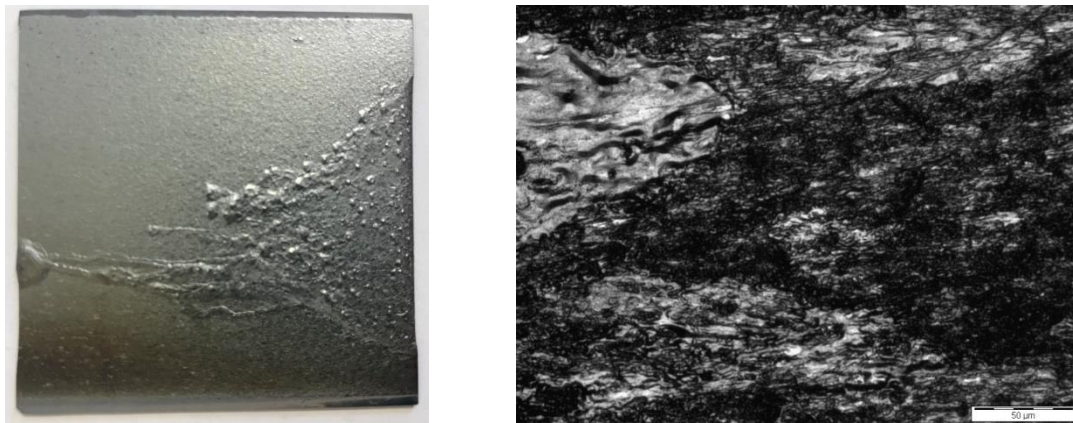


Abbildung 71: links: Foto des Wafers HP-Ox 5 mit einer der ersten aus dem Hochenthalpieplasma abgeschiedenen Siliziumschichten; rechts: Mikroskop-Aufnahme der Oberfläche an einem zeitnah danach prozessierten Wafer

Wie in Abschnitt 4.6 beschrieben, zeigten die ersten mit Plasma abgeschiedenen Schichten schlechte Oberflächenmorphologien auf (siehe Abbildung 71). Jedoch konnte die Homogenität der abgeschiedenen Si-Schichten über die Projektlaufzeit stabilisiert und in den Zielbereich gebracht werden.

In der ersten Projekthälfte trat eine hohe Kontamination der Si-Schichten mit Fremdpartikeln auf, die beim Umschmelzen die Ausbildung von großen Körnern erschwerte und die Qualität der rekristallisierten Schichten signifikant beeinträchtigte. Die Korngröße der zunächst kristallisierten Schichten konnte lediglich lokal gesteigert werden. Aufgrund der Fremdstoffpartikel fand zu häufig eine spontane Kristallisation statt, wodurch die erzielbare Korngröße im Bereich weniger Mikrometer lag.

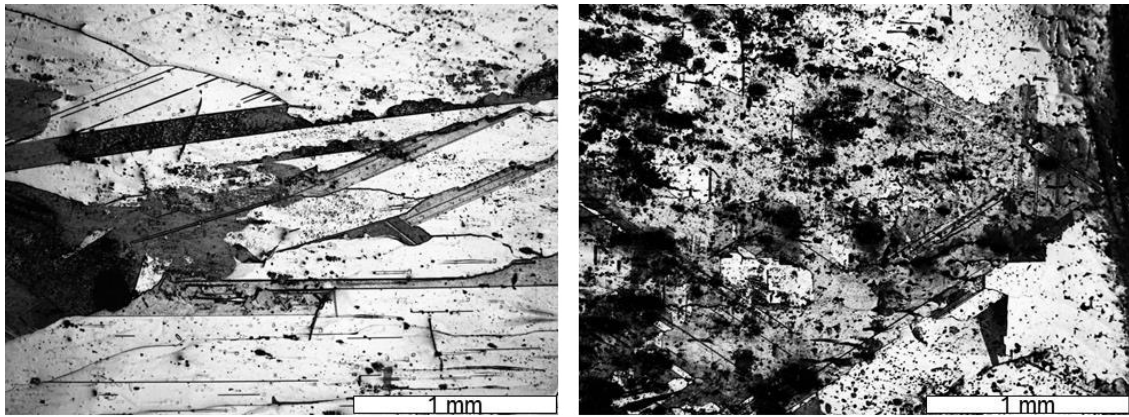


Abbildung 72: Mikroskopbilder rekristallisierter Siliziumschichten, abgeschieden aus dem Hochenthalpieplasma. links: gut kristallisierte Probe; rechts: weniger gut kristallisierte Probe mit Fremdstoffpartikeln (schwarze Flecken).

An einzelnen Proben ohne deutliche Fremdpartikelbelastungen (siehe Abbildung 72, links) konnten Kristalle mit mehreren Millimetern Länge erzielt werden. In der Abbildung 72, rechts, wurde der Rekristallisationsprozess durch die Partikel, die als schwarze Flecken sichtbar sind, deutlich beeinträchtigt.

Durch sowohl die Anlagenentwicklung der PVBA wie auch die Stabilisierung des Plasmaprozesses konnte die Qualität insgesamt deutlich gesteigert werden. So konnten die Proben genügend homogen abgeschieden werden mit deutlicher Reduktion der Fremdpartikel, so dass der entwickelte ZMR-Prozess darauf angewendet werden konnte.

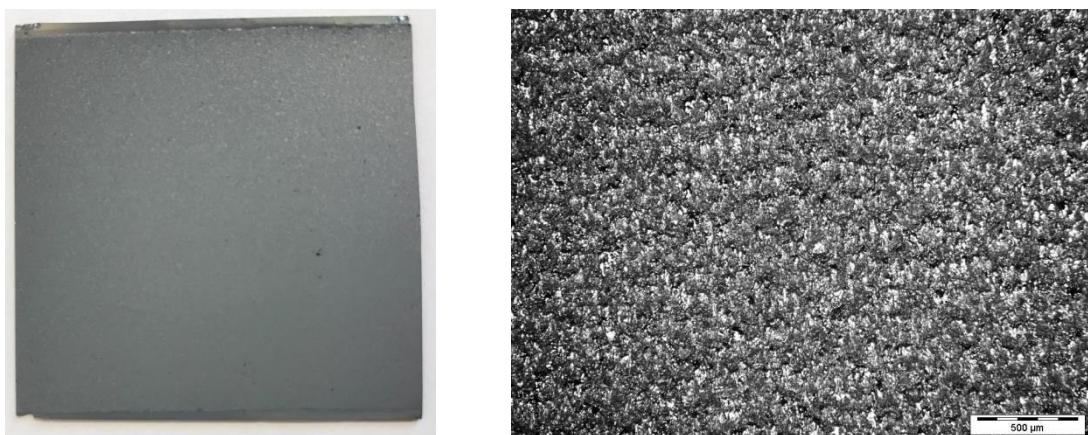


Abbildung 73: links: Foto des Wafers HP-Ox 137 mit weiterentwickeltem Plasmaprozess aus PVBA-Anlage; rechts: Mikroskop-Aufnahme der Oberfläche von Wafer HP-Ox 171

Nach dem ZMR-Prozess auf Wafern aus dem weiterentwickelten Prozess in der PVBA konnten die Proben zumeist gut umgeschmolzen werden (siehe Abbildung 73 links).

Jedoch traten bei einer Serie von Abscheidungen nach dem ZMR-Prozess weißliche Beläge auf, die fast die gesamte Probe bedeckten und in streifenförmigen Mustern quer zur ZMR-Prozessrichtung angeordnet waren (siehe Abbildung 73 rechts). Die Beläge schienen aus zusammengesintertem, weißem Pulvermaterial zu bestehen.

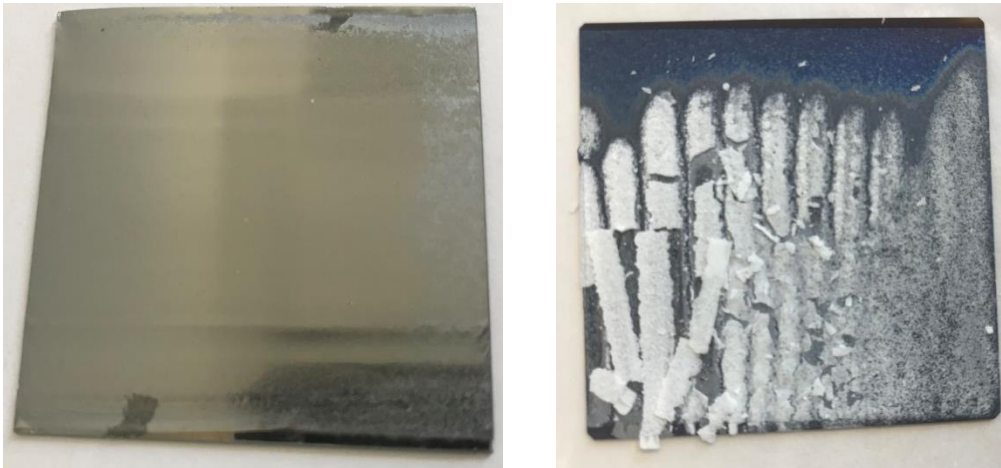


Abbildung 74: Fotos der umgeschmolzenen Proben HP-Ox 124 (links) und HP-Ox 164 (rechts)

Eine SIMS-Analyse erbrachte das Ergebnis, dass dieses Pulver aus einer Mischung aus SiO_2 - und SiO -Ablagerungen bestand. Ein Vergleichsversuch mit einer anderen Referenzprobe, die bis auf die Abscheidung der Si-Schicht ansonsten die gleiche Vorbehandlung erfahren hatte, zeigte diesen Effekt nicht. Daher konnte der Plasmaprozess als Ursprung dafür identifiziert werden.

In den nachfolgenden Plasmaabscheidungen konnten wieder Schichten erzeugt werden, die nach Umschmelzen ein normales Verhalten ohne die Bildung der weißlichen Beläge zeigten.

4.6.7 Rekristallisation von HP-Q Proben

Im letzten Projektzeitraum wurden dann Plasmaabscheidungen auf Quarzglas-Wafern durchgeführt. Diese wurden danach mit einem weitestgehend analogen ZMR-Prozess rekristallisiert. Dabei musste jedoch die Unterhitze an die geringere Wärmeleitfähigkeit des Quarzglases als Substrat angepasst werden. Die Abscheidung sowie die Weiterprozessierung auf Quarzglas bilden den ersten Schritt hin zur Entwicklung einer Prozesskette für die Si-Dünnschichtsolarzelle auf z.B. Floatglas. Durch die höhere Reinheit und bessere Definiertheit des Quarzglases ist zu erwarten, dass sämtliche Prozesslimitierungen sowie Qualitätsminderungen nicht auf das Substrat, sondern die abgeschiedene Schicht zurückgeführt werden können.

Es wurden mehrere Proben (HP-Q 1 bis HP-Q 3) mit einem ähnlichen Plasmaprozess in der PVBA-Anlage abgeschieden. Anschließend wurden die Proben mittels ZMR umgeschmolzen und rekristallisiert (siehe Abbildung 75).



Abbildung 75: Fotos der umgeschmolzenen Proben HP-Q 2 (links) und HP-Q 3 (rechts); die Prozess-Richtung des ZMR-Prozesses ist in den Fotos von oben nach unten

Bei der Rekristallisation konnten sich nach einer kurzen Keimbildungsphase, zu erkennen an den feinkörnigen Strukturen an den jeweils oberen Rändern der Probe, optisch gut sichtbare Kristallit-Strukturen ausbilden. Dabei weisen die optisch sichtbaren Körner Längen von mehreren Millimetern auf, was für einen ZMR-Prozess auf Glas ein gutes Ergebnis ist. Nach der Rekristallisation sind noch Sägeriefen zu erkennen, die jedoch nicht die Ausprägung der Körner in der Si-Schicht beeinträchtigen.

Zur weiteren Qualifizierung der Schicht wurden Mikroskopuntersuchungen an der Probe HP-Q 3 durchgeführt. Betrachtet werden im Folgenden die in Abbildung 75 rechts auf dem Wafer gekennzeichneten Positionen 1 – 3. Diese wurden mit einem Auflichtmikroskop mit den Vergrößerungen 10x und 50x analysiert (siehe Abbildung 76). Exemplarisch wurden aus den Übersichtsbildern (linke Spalte) Bildregionen mit charakteristischen Merkmalen für die rekristallisierte Schicht ausgesucht und vergrößert dargestellt (rechte Spalte).

Die genaue Betrachtung der Kornstrukturen im Mikroskopbild zeigt für Pos.1, dass die optisch in Abbildung 75 rechts als Kristallite wahrnehmbaren Domänen in Wirklichkeit aus kleineren Körnern bestehen, die alle dieselbe Kornorientierung besitzen und durch weitestgehend gerade und in Richtung der Kristallebenen verlaufenden Korngrenzen geteilt sind. Die Korngrenzen entsprechend nur sehr geringen Fehlorientierungen, so dass es sich auch um Subkorngrenzen als dichte Anordnung von Versetzungen handeln könnte. Alternativ könnte es sich um Mikrorisse auf Grund einer nicht optimierten thermischen Rampe nach dem Umschmelzen handeln, was jedoch mit den hier eingesetzten Methoden nicht unterschieden werden kann. Dabei weisen die Körner Seiten-

längen typischerweise im Bereich zwischen $35\ \mu\text{m}$ – $235\ \mu\text{m}$ mit einem Maximum der Verteilung (ausgewertet in Abbildung 76 Pos. 1 links) bei $60\ \mu\text{m}$ auf. Die Domänen selber werden von Korngrenzen mit größerer Fehlorientierung von den Nachbarkörnern abgegrenzt (siehe auch mittlere gestrichelte Linie in Abbildung 76 Pos. 1 rechts).

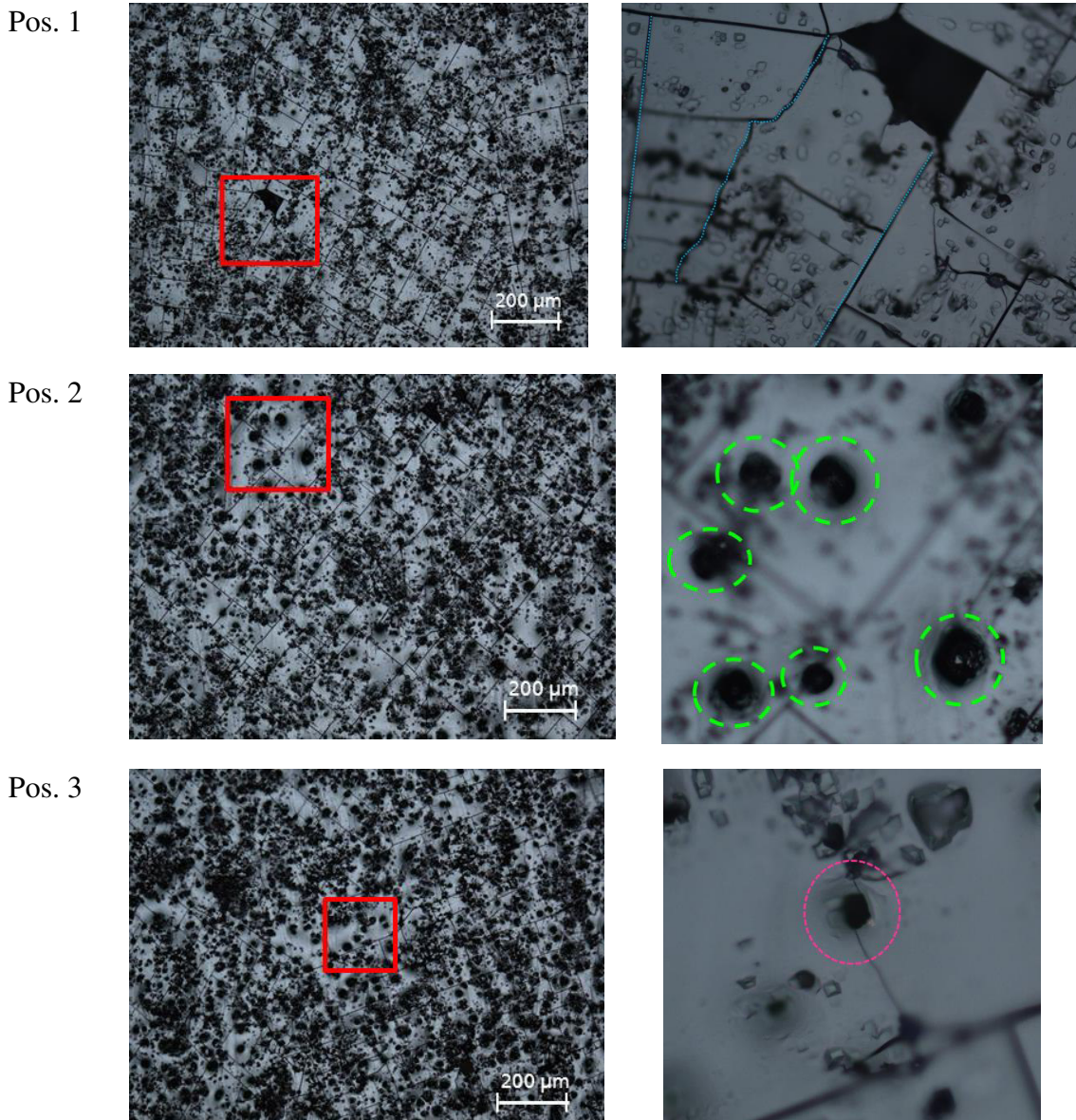


Abbildung 76: Mikroskopbilder von Positionen 1-3 auf dem Wafer HP-Q 3 nach Rekristallisation (Bilder links mit Vergrößerung 10x, Bilder rechts mit Vergrößerung 50x)

Wie bei bereits vorangegangenen Untersuchungen sind „schwarze Flecken“ überall auf den Proben zu finden. Eine genauere Untersuchung der Flecken zeigt, dass diese zum einen aus Silicium-Säulen bestehen, die aus der rekristallisierten Schicht punktuell nach oben herauswachsen. In den Mikroskopbildern ist das durch die unterschiedliche Tiefenschärfe gut zu sehen. In Abbildung 76 Pos. 2 rechts sind mehrere solcher Säulen

vergrößert dargestellt und mit grün gestrichelten Linien markiert. Diese Säulen können z.T. deutlich über 10 µm über die rekristallisierte Schicht hinauswachsen. Sie entstehen durch metallische Fremdelemente, die in der Schmelze lokal konzentriert vorliegen. Beim Abkühlen während des Kristallwachstumsprozesses haben sie eine geringere Schmelztemperatur und bilden einen lokalen Schmelzpunkt, aus dem heraus die Säulen aufwachsen (sogenanntes „Whisker-Wachstum“). Die Dichte der Säulen kann dabei als Maß für die Verunreinigung des flüssigen Siliciums mit niedriger schmelzenden metallischen Verunreinigungen angesehen werden.

Bei nur geringer lokaler Verunreinigung der Schmelze und einer Störung der Oxidoberfläche des Quarzsubstrates gibt es kleinere Stapelfehler, die als flächige kleine „Erhebungen“ aus der Schichtoberfläche herausragen. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass ihre Seitenflächen den {111}-Flächen des Si-Kristalls entsprechen und normalerweise im 90° Winkel zueinander stehen. Wenn es jedoch Stapelfehler mit polykristallinen Anteilen sind, so können sich über die Höhe auch andere geometrische Formen ergeben. Diese Stapelfehler sind überall auf den Proben zu finden, insbesondere in den Vergrößerungen von Positionen 1 und 3 kann man sie in den Körnern finden.

Zum anderen sind gibt es kleinere Löcher wie z.B. in Abbildung 76 Pos. 3 rechts im lila markierten Kreis zu sehen. Hier ist die rekristallisierte Schicht bis auf das Substrat offen und stellt eine maßgebliche Störung für die Nutzung der Schicht in einer späteren Solarzelle dar. Bereiche mit größeren Löchern oder Ausbrüchen, d.h. schwarze flächige Bereiche z.B. wie im oberen Bildteil von Abbildung 76 Pos. 1 rechts, sind eher selten zu sehen. Dazu findet man kleine Löcher, die als Ausgangspunkt von Rissen erscheinen. Die Rissbildung kann dabei durch thermische Spannungen aus dem Abkühlprozess herühren, die in Kombination mit dem kristallographisch defekten Lochrand zunächst einen Initialriss ausbilden, der sich dann als Riss in das Korn fortsetzt. Ursache für solche Löcher können wiederum grobe Störungen in der Substratoberfläche und auch lokal erhöhte Verunreinigungskonzentrationen sein.

Die Schichthomogenität nach dem ZMR-Prozess scheint grundsätzlich ausreichend zu sein für weitere Prozessschritte. Auch die Korngrößenverteilung mit dem Median deutlich größer als 10 µm ist ausreichend für die existierenden Solarzellenstrukturen und –prozesse für Silicium-Dünnschichtsolarzellen. Jedoch muss man das Fazit ziehen, dass mit der hohen Anzahl von wahrscheinlich Verunreinigungs-induzierten Defekten die Qualität der rekristallisierten Schichten nicht ausreichend ist für die Weiterprozessierung von Solarzellen mit einem Wirkungsgrad signifikant größer 10 %.

4.7 Versuche zur Aufreinigung dünner Siliziumschichten

Vorbereitend für die zweite Projektphase wurden Versuche zur Aufreinigung von Silizium mittels ZMR durchgeführt. Hierzu wurden Proben mit polykristallinem Silizium aus Chlorsilan abgeschieden. Diese am Fraunhofer ISE etablierte Siliziumbeschichtung zeichnet sich durch eine hohe Reinheit und homogene Korngrößenverteilung aus. Einige dieser Proben wurden anschließend mit Aluminium kontaminiert. Hierzu wurden die Proben zusätzlich mit 200 nm Aluminium bedampft und das Silizium bei 1200°C über 30 min eindiffundiert. Das hierbei gebildete Aluminiumsilicid wurde anschließend nasschemisch entfernt.

Eine bei Dr. Laure Plasmatechnologie durchgeführte SIMS¹ Messung an den Proben zeigt eine deutliche Reduktion der Aluminiumkontamination durch den ZMR Schritt, wie in Abbildung 77 abgebildet.

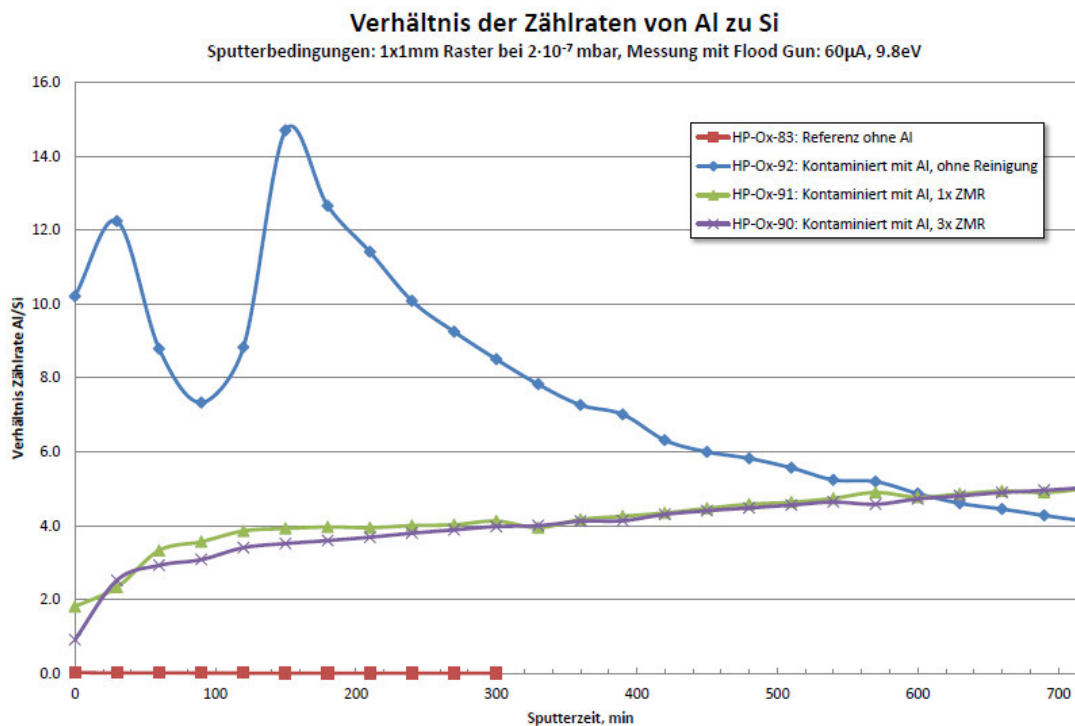


Abbildung 77: Qualitative SIMS Tiefenprofile an Al-kontaminierten Siliziumschichten.

Die SIMS Profile bestätigen die deutliche Kontamination der Siliziumschicht mit Aluminium. Im Vergleich der ungereinigten Probe mit den Proben nach ZMR Aufreinigung zeigt sich eine deutliche Reduktion des Al-Signals bei gleichzeitiger Homogenisierung der Al-Konzentration auf reduziertem Niveau.

Daraus lässt sich schließen, dass eine Reduktion der Al-Konzentration mittels ZMR möglich ist. Aufgrund der nur qualitativen Elementbestimmung mittels SIMS kann die

¹ SIMS: „Sekundär-Ionen Massenspektrometrie“

geringe Reduktion der Aluminiumkonzentration zwischen einmaligem- und mehrmaligem Zonenschmelzen nicht quantifiziert werden. Insbesondere im Bereich der Oberfläche ist aber ein Rückgang der Signalintensität zu beobachten.

4.8 Erzeugung von Bulk-Silizium

Auf dem an der Vorderkante des Probenhalters in der PBA2 montierten Staukörper aus SiC wurde über viele Beschichtungsversuche hinweg eine makroskopisch dicke Schicht aus Silicium abgeschieden. Diese Beobachtung zeigt, dass es prinzipiell auch möglich ist, Bulk-Silicium mit Hilfe des Plasmaverfahrens zu erzeugen. Durch die zuvor erfolgten Materialanalysen lässt sich abschätzen, dass durch die Reduktion des Siliciums aus Sand auf jeden Fall eine Reinheit von 3-4N ohne weitere Vorbehandlung erreichbar sein sollte. Ob durch Prozessoptimierung eine höhere Reinheit erzielt werden kann, so dass das erzeugte kristalline Silicium direkt für Solarzellen eingesetzt werden kann, muss zukünftig untersucht werden. Jedoch scheint diese Route eine vielversprechende Alternative zur Reduktion von Quarzmaterialien im Hochofenprozess zu sein. Die hier erforschte und entwickelte Technologie beschränkt sich also nicht auf die Erzeugung von dünnen Siliziumschichten.

Für diese Anwendung wurde eine spezielle Vorrichtung entwickelt (siehe Abbildung 78). Die grundlegende Idee dabei ist, dass Silicium-Stäbe als „Seelen“ in den Plasmastrahl eingebracht werden. Durch Rotation der einzelnen Stäbe wird gleichmäßig auf allen Seiten das Silicium aus dem Strahl abgeschieden, wobei durch die geometrische Anordnung der Stäbe eine möglichst große Aufprallfläche ohne gegenseitige Abschattung realisiert werden soll.



Abbildung 78 Technisches Konstruktion und realisierte Vorrichtung zur Abscheidung von Silicium als Bulkmaterial aus dem Plasmastrahl

Die Silicium-Stäbe selber wurden aus multikristallinen Silicium-Blöcken ausgesägt und oberflächlich gereinigt. Hiermit sollten Versuche zum thermischen Verhalten von Stäben und Vorrichtung im Plasmastrahl durchgeführt werden. In einem späteren industri-

ellen Prozess könnten die Stäbe analog zu den „Seelen“ im etablierten Siemens-Prozess über ein Dünnstab-Ziehverfahren hergestellt werden. Damit wäre keine extra für diesen Prozess zu entwickelnde Herstellung notwendig.



Abbildung 79 Silicium-Stäbe aus multikristallinem Silicium zum Einsatz als „Seelen“ im Plasmaverfahren

Versuche zur Plasmaabscheidung an diesen Stäben und deren Untersuchungen konnte jedoch bis zum Projektende nicht mehr umgesetzt werden und muss in nachfolgenden Arbeiten erfolgen.

4.9 Bewertung der Technologie für Si-Dünnschichtsolarzellen

Im Projekt wurde der Plasmaprozess mit dem Ziel entwickelt, eine dünne Schicht sauberen Siliciums auf ein Substratmaterial wie z.B. Glas abzuscheiden. Diese Kombination aus Substrat und Si-Schicht wurde anschließend weiterprozessiert. Dabei wurde mittels der ZMR-Technologie das Silicium umgeschmolzen und rekristallisiert, um eine vollständige und qualitativ hochwertige kristalline Siliciumschicht auf einem Trägersubstrat für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen zu erhalten.

Dieses Konzept der kristallinen Si-Dünnschichtsolarzelle wurde bereits in der Vergangenheit von anderen Forschungseinrichtungen und Firmen bis zur industriellen Pilotproduktion entwickelt [REF CSG]. Die Umsetzbarkeit der angestrebten Solarzellen- und Modularchitektur und damit des Technologieansatzes wurde damit prinzipiell gezeigt. Da die Struktur auf einem Glassubstrat als Träger basiert, muss die Technologie im Vergleich zu den herkömmlichen PV-Modulen auf Basis kristalliner Si-Wafer betrachtet werden, bei denen auch eine Glasscheibe als Frontabdeckung dient.

Wesentlich für die Entwicklungsperspektive der Dünnschicht-Technologie sind die Kosten für die erzeugte Kilowattstunde Strom, die man für ein PV-System aus dementsprechenden Modulen erwarten kann. Diese hängen zum einen von den Kosten pro installierter Leistung, dargestellt z.B. in Einheiten von $\$/kWp$, und zum anderen vom er-

warteten Jahresertrag über die angenommene Lebensdauer des Gesamtsystems ab. Hier gab es in den letzten Jahren massive Reduktionen der Modul- wie auch Systemkosten, wie z.B. in der Veröffentlichung des internationalen Arbeitskreises ITRPV (siehe Abbildung 80) dargestellt ist.

Price Trend for c-Si modules

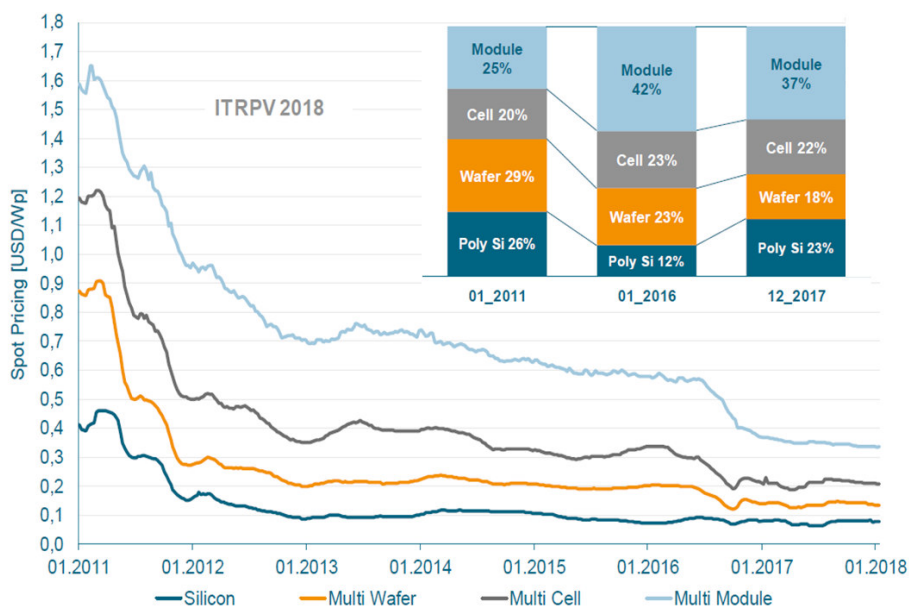


Abbildung 80 Kostenentwicklung für Silicium-Module von 2011 bis 2018 (Quelle: ITRPV Roadmap 9th edition 2018)

Darüber hinaus sind die mittleren Wirkungsgrade für verkaufte Silicium-Module auf ca. 17% bis Ende 2017 angestiegen [REF PV Report], während der Rekordwirkungsgrad für multikristallines Silicium aktuell bei 19.9% und für monokristallines Silicium sogar bei 24.4% liegt [REF PIP Table 51]. Betrachtungen der Stromgestehungskosten zeigen, dass der Anteil der Modul- an den Systemkosten perspektivisch im Bereich um oder knapp unter 50% für ein PV-System sein wird. Damit steigt der relative Gewinn einer Anlage durch einen höheren Wirkungsgrad im Vergleich zu den reinen Kosten pro Leistung, da weniger Fläche belegt werden muss. Dies erzeugt einen Innovationsdruck in Richtung höherer Moduleffizienzen für alle betrachteten Technologien.

Somit muss das Potential dieser Si-Dünnschicht-Technologie über alle Wertschöpfungsstufen hin von der Plasmaabscheidung bis zum Modul bei einem Wirkungsgrad deutlich über 20% liegen bei gleichzeitig niedrigen Produktionskosten, um perspektivisch einen Markteintritt zu schaffen. Um diese Wirkungsgrade zu erreichen, sind noch substantielle Verbesserungen sowohl in der Materialqualität nach dem Plasmaprozess wie auch in der erreichbaren Schichtqualität nach dem ZMR-Prozess notwendig. Darüber hinaus müssen Solarzellenprozesse entwickelt werden, die weit über die bereits

realisierten Möglichkeiten hinausgehen, um Si-Dünnschichtmodule auf ein konkurrenzfähiges Niveau zu heben.

Eine solche Technologie-Roadmap kann nur erfolgreich umgesetzt werden, wenn die notwendigen Durchbrüche in den Einzelprozessen erzielt werden und genügend viele Akteure sowohl aus der Forschung wie auch dem Maschinenbau und Solarzellenproduzenten mit entsprechenden Ressourcen eingebunden sind. Hier ist jedoch zu verzeichnen, dass im Bereich der Si-Dünnschichtsolarzellen aktuell nur eine sehr begrenzte Anzahl an Firmen und Forschungseinrichtungen aktiv sind.

Daher wird die Perspektive für die Weiterentwicklung des hier erforschten Technologieansatzes zur Herstellung von Si-Dünnschichtsolarzellen beginnend mit der Plasmaabscheidung von Silicium auf Glassubstraten mit anschließendem ZMR-Prozess als schwierig bewertet.

Da aber der Plasmaprozess bei der Herstellung der Siliziumschichten auf den zur Verfügung stehenden Substraten, in Bezug auf seine Leistungsfähigkeit nicht annähernd ausgenutzt wurde, muss überlegt werden, wie die Umsetzung dieser Technologie auf neuen Wegen erfolgen kann. Hierzu laufen bei der Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH bereits Vorarbeiten. Dabei liegt der Fokus im ersten Schritt eindeutig auf dem Übergang zu anderen Substratmaterialien. Hier müssen vollkommen neue Wege eingeschlagen werden. Basis der alternativen Substrate müssen auf jeden Fall Materialien sein, die Temperaturen jenseits von 2000°C aushalten können. Vermutlich müssen diese Materialien dann mit einer Pufferschicht versehen werden, die Schicht und Substratmaterial voneinander trennt und idealerweise ein Ablösen der hergestellten Siliziumschicht vom Substratmaterial zulässt.

5 Ausblick und Verwertung

Auf Grund der oben dargestellten schwierigen Perspektive der Plasmabeschichtung für die Herstellung von Silicium-Dünnschichtsolarzellen steht diese Entwicklung in Zukunft nicht mehr im Fokus des Projekt-Partners Fraunhofer ISE

Das Fraunhofer ISE hat die Entwicklungsarbeiten in dieser Technologieroute stark reduziert und legt aktuell den Fokus auf technologische Herausforderungen im Bereich der Solarzellenentwicklung auf Basis der Silicium-Wafer-Technologie sowohl in der klassischen Wafertechnologie als auch im sogenannten „kerfless wafering“, bei dem Silicium-Wafer mittels eines CVD-Prozesses epitaktisch aus der Gasphase gewachsen werden.

Im Gegensatz zum Fraunhofer ISE wird die Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH weiter an der Hochleistungsplasmatechnologie arbeiten. Die Projektergebnisse zeigen, dass die Plasmatechnologie wie sie im Rahmen dieses Projekts entwickelt wurde, nur sehr eingeschränkt zum Einsatz kommen konnte. Eine Herstellung von beschichteten Proben für die Weiterverarbeitung im Projekt war nur der Voraussetzung möglich, dass die Plasmaleistung im Rahmen der Herstellung der Proben, soweit reduziert wurde, dass die Materialproben nicht zerstört wurden. Diese Reduktion der Plasmaleistung bedeutet aber, dass die Leistungsfähigkeit des Plasma-Verfahrens nicht dargestellt werden konnte. Auf der anderen Seite muss festgestellt werden, dass die Ergebnisse der Umschmelzung selbst bei, so dass davon auszugehen ist, dass hinter dem Plasmaverfahren noch jede Menge Potential steckt, welches im Rahmen dieses Projekts nicht oder nur teilweise offengelegt werden konnte. Aus diesem Grund wird die Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH die Nutzung des Hochleistungsplasmaverfahrens weiterverfolgen.

5.1 Beschichtungsentwicklung

Mit der im Projekt entwickelten Beschichtungsanlage PVBA inklusive des eingesetzten Plasmaprozesses konnten erfolgreich homogene Siliciumschichten mit Schichtdicken im Bereich von 10 μm auf verschiedenen Substraten hergestellt werden. Dies kann die Basis für Anwendungen in weiteren Technologiebereichen sein.

5.2 Direkte Waferproduktuion

Wenn das Plasmaverfahren hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit genutzt werden, so können Siliziumschichten mit einer Schichtdicke von mehreren hundert Mikrometern

innerhalb sehr kurzer Zeiten hergestellt werden. Die Erfahrung aus diesem Projekt zeigt allerdings, dass dann nicht mehr auf konventionelle Technologien, wie sie derzeit eingesetzt werden zurückgegriffen werden kann. Das Hochleistungsplasmaverfahren muss, aufgrund seiner besonderen Eigenschaften, eigenständig weiterentwickelt werden. Eine Anpassung auf derzeit im Einsatz befindliche Technologien macht keinen Sinn.

Das Verfahren muss so aufgebaut sein, dass seine Stärken in vollem Umfang genutzt werden können. In Abbildung 81 ist der Ansatz dargestellt, den die Dr. Laure Plasmatechnologie GmbH verfolgt.

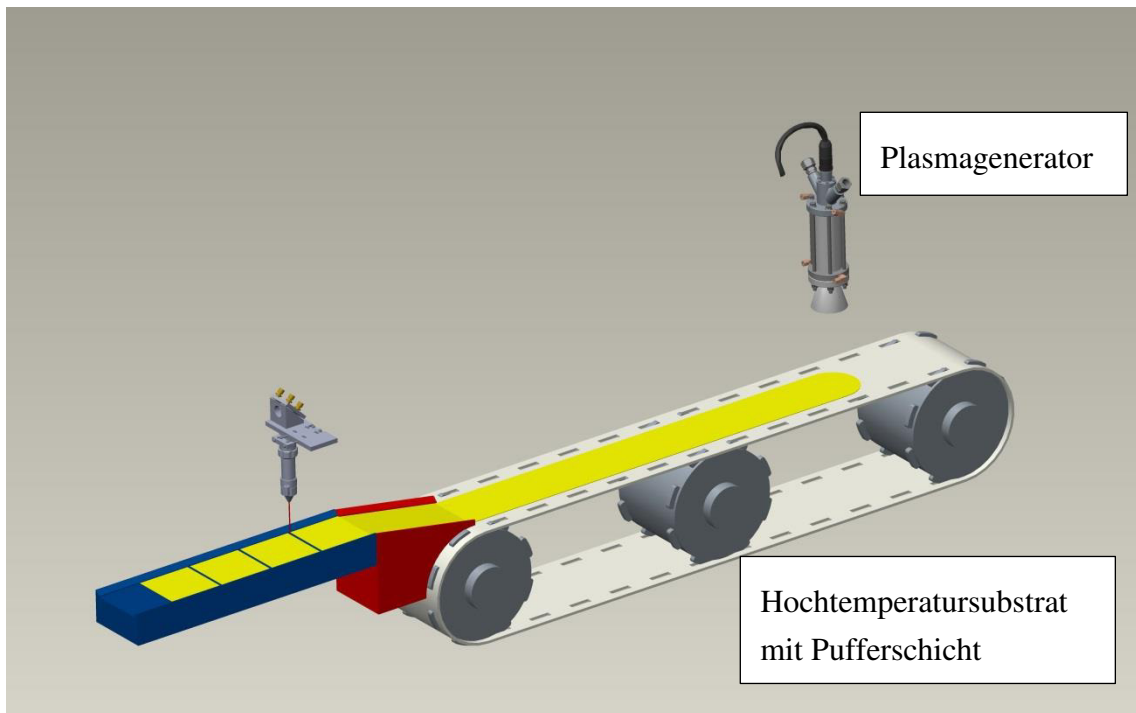


Abbildung 81 Ansatz zur Produktion von Siliziumscheiben.

Der erste Schritt auf dem Weg zum Einsatz eines solchen Verfahrens wird die Auswahl und der Test der geeigneten Materialien, für die Bauteile sein, die mit dem heißen Plasma in Berührung kommen werden. Es muss sichergestellt sein, dass diese Materialien thermischen und chemischen Belastung aus dem Plasmaprozess standhalten, aber auch eine Wechselwirkung des abgeschiedenen Siliziums muss ausgeschlossen werden. Die Lösbarkeit der Siliziumschicht vom Grundmaterial stellt ebenfalls ein Kriterium dar.

Die in Abbildung 49 dargestellte Siliziumschicht, abgeschieden auf C/SiC Faserverbund stellt hierfür den ersten Entwicklungsansatz dar.

5.3 Recycling von Silicium

Wie im Bericht dargestellt, konnte durch den Plasmaprozess neben der Reduktion des SiO_2 zu Silicium und der flächig homogenen Abscheidung auch eine signifikante Aufreinigung des Ausgangsmaterials erzielt werden. Es konnte demonstriert werden, dass Sand mit Partikelgrößen kleiner 0,5 mm in der neu entwickelten PVBA Anlage zur Abscheidung eingesetzt werden können. Daraus resultieren weitere Einsatzgebiete der Plasmaanlage insbesondere für das Recycling von Silicium.

Der größte Materialverlust in der Prozesskette zur Herstellung der klassischen Silicium-Wafer fällt beim eigentlichen „Wafering“ an, dem Zerspanen von Silicium-Ingots mittels Multidrahtsägen. Dabei wird der Siliciumkristall mit Hilfe eines mit Schneidmitteln besetzten Drahtes, welcher ein Form eines Drahtfelds eingesetzt wird, in viele homogene Scheiben gesägt. Aktuell wird dazu Stahldraht genutzt, auf den mittels Nickel-Galvanik viele scharfkantige Diamantpartikel als eigentliches Schneidmedium aufgebracht werden. Durch den zerspanenden Abtrag des Siliciums werden bis zu 35% des ursprünglichen Materials in Si-Partikel mit wenigen Mikrometern Durchmesser umgesetzt (sogenannter „kerf loss“) und stehen der weiteren Solarzellenprozessierung nicht mehr zur Verfügung.

Um die Stoffkreisläufe zu schließen, gibt es in der PV-Branche viele Aktivitäten, um diesen Kerf loss dem Recycling zuzuführen. Dabei stellen die sofortige oberflächige Oxidation der kleinen Si-Partikel nach dem Sägeprozess sowie die Restverunreinigungen wie Nickel, Eisen und weiteren Metallen an den Partikeloberflächen durch den Metallabrieb des Stahldrahtes signifikante Hürden für ein erfolgreiches Recycling des Materials dar. Aktuelle Ergebnisse dazu lieferte z.B. das europäische Forschungsprojekt CABRISS (siehe auch <http://www.pvcycle.org/organisation/our-rd-projects/>), in welchem unter anderem auch Möglichkeiten der Plasma-Aufreinigung untersucht wurden.

Für die oben dargestellten Herausforderungen zum Recyclen des Kerf loss könnte der in diesem Projekt entwickelte Plasmabrenner eine Lösung darstellen, da die Verarbeitung von Partikeln entsprechender Größe erfolgreich gezeigt wurde. Ebenso ist es sehr wahrscheinlich, dass die Reduktion der SiO_2 -Ummantelung an der Oberfläche im Plasmabrenner problemlos erfolgen würde. Darüber hinaus müsste der Prozess dahingehend optimiert werden, dass die dabei ebenfalls gelösten Metallverunreinigungen aus dem Plasmastrahl effektiv separiert werden, und das Silicium in einer entsprechenden Vorrichtung wie z.B. im Kapitel 4.8 beschrieben abgeschieden und der weiteren Nutzung zugeführt wird.

Insofern stellt das Recycling von Silicium-Partikeln eine mögliche Verwertung des entwickelten Plasmasystems dar.

6 Zusammenfassung

Mit dem Hochenthalpie-Plasmaprozess lassen sich dichte, über die gesamte Probenoberfläche homogene Siliziumschichten mit einer für den folgenden Zonenschmelzprozess geeigneten Schichtdicke und Schichtqualität abscheiden. Dabei hat sich bei den ersten Versuchen gezeigt, dass aufgrund der Rauheit eine mittlere Schichtdicke von mindestens ca. 10 μm nötig ist, damit der ZMR-Prozess funktioniert.

Durch Optimierung des Plasmabrenners (mehrstufiger Brenner) und der Prozessparameter (Druckerhöhung) konnte die Schichtdicke erhöht und der Fremdstoffgehalt in den Siliziumschichten deutlich gesenkt werden, so dass die abgeschiedenen Schichten eine gute Basis für den ZMR-Prozess darstellen. Dies obwohl nur Materialproben in den ZMR-Prozess gegeben werden konnten, die mit Plasmabedingungen hergestellt wurden, die weit unter dem optimalen Leistungsvermögen des Plasmaverfahrens lagen.

Beim ZMR-Prozess wurde zuerst eine erforderliche Mindest-Schichtdicke ermittelt, und dann die Prozessparameter so optimiert, dass ein gleichmäßiges Aufschmelzen und Erstarren der Schicht erreicht werden kann. Insbesondere das Erzeugen einer geordneten Kristallisationsfront ist für die Bildung makroskopischer Kristalle unabdingbar. Des Weiteren kann eine Aufreinigung durch Segregation nur erreicht werden, wenn keine Bereiche flüssigen Siliziums von Kristallen umschlossen werden. Dies würde den Transport der Verunreinigungen ans Probenende verhindern.

Die prinzipielle Funktion der Aufreinigung per Segregation konnte an Aluminiumkontaminierten Referenzproben ebenfalls demonstriert werden.