

Berichte aus der Halbleitertechnik

**Christian Reimann**

**Einbau von O, N und C bei der gerichteten  
Erstarrung von multikristallinem Silicium  
für die Photovoltaik**

D 29 (Diss. Universität Erlangen-Nürnberg)

Shaker Verlag  
Aachen 2010

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2010

Copyright Shaker Verlag 2010

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-9312-3

ISSN 0945-0785

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## ***Exposé zur Dissertation von Dipl.-Min. Christian Reimann mit dem Titel:***

### **Einbau von O, N und C bei der gerichteten Erstarrung von multikristallinem Silicium für die Photovoltaik**

Die Erzeugung von Photovoltaikstrom erfolgt heutzutage zum Großteil mittels Siliciumsolarzellen. Für deren Fertigung werden Siliciumscheiben „Wafer“ benötigt, die eine möglichst hohe Materialqualität aufweisen, aber in der Herstellung möglichst kostengünstig sind. Einen guten Kompromiss aus diesen Anforderungen stellen multikristalline (mc) Siliciumkristalle dar, die aus der Siliciumschmelze durch das Prinzip der gerichteten Erstarrung gezüchtet werden. Die Qualität der Siliciumwafer wird in großem Maße durch die während der Kristallisation und der Abkühlung auftretenden Wärme- und Stofftransportprozesse beeinflusst.

Durch die Wechselwirkung des Siliciumrohstoffs bzw. der Siliciumschmelze mit dem eingesetzten Tiegelmaterial, der Tiegelbeschichtung und der Gasatmosphäre können bei der Herstellung des Siliciumkristalls Materialfehler in Form von  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - und SiC-Ausscheidungen entstehen. Diese können sich problematisch beim anschließenden Sägeprozess auswirken, unerwünschte elektrische Aktivität zeigen sowie zur Ausbildung von Kurzschlussströmen führen und damit die Eigenschaften der Solarzellen verschlechtern.

Um das Ziel der Netzparität zu erreichen und um die Lücke im Wirkungsgrad zwischen mono- und multikristallinem Silicium zu schließen, ist es äußerst wichtig, den O, N und C Gehalt zu reduzieren bzw. zu kontrollieren und die mit diesen Elementen verbundene Ausscheidungsbildung ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC) zu vermeiden.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher untersucht, wie es zur Bildung der schädlichen Fremdphasen kommt und wie sie vermieden werden können. Dazu sollten die Quellen und Senken für die Elemente O, N und C quantitativ identifiziert werden und multikristalline Siliciumblöcke mit einem sehr geringen O-, N- und C-Gehalt hergestellt werden. Die eingebauten Elementkonzentrationen sollten zudem axial und radial homogen sein, ohne dass eine Ausscheidungsbildung im gesamten Blockvolumen stattfindet. Falls die Bildung der Ausscheidungen unvermeidlich ist, sollte diese an Randpositionen im Siliciumblock erfolgen, die in der weiteren Blockbearbeitung standardmäßig sowieso verworfen werden. Damit sollen die wissenschaftlichen Voraussetzungen geschaffen werden, um durch entsprechende verfahrenstechnische Maßnahmen die unerwünschten Ausscheidungen in der industriellen Fertigung von multikristallinen Siliciumkristallen zu vermeiden und damit die Kristallausbeute zu steigern.

In einer Laborkristallzüchtungsanlage wurden multikristalline Siliciumkristalle mit 6 cm Durchmesser und 4-5 cm Höhe durch gerichtete Erstarrung hergestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimentserien durchgeführt, bei denen der Einfluss der Wachstumsgeschwindigkeit und einer speziell entwickelten Gasspüleinheit auf die Materialqualität untersucht wurde. Zudem wurden die eingesetzten Medien- und Materialien (Rohstoff, Tiegelbeschichtung, Spülgasreinheit, Material der Gasspüleinheit) variiert.

Die Charakterisierung der Kristalle erfolgte mittels Infrarot-Transmissions-Mikroskopie (IR-TM), Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) und Lateral Photovoltage Scanning (LPS).

Neben den experimentellen Arbeiten wurden der Wärmetransport in der gesamten Kristallzüchtungsanlage sowie der Stofftransport in der Schmelze mit einem in dieser Arbeit entwickelten Modell berechnet.

Das Stofftransportmodell berücksichtigt unterschiedliche Rohstoffqualitäten, die Evaporation von SiO über die freie Schmelzoberfläche, den Einbau von Kohlenstoff über CO aus der Gasphase in die Schmelze, die Auflösung der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Tiegelbeschichtung durch die Siliciumschmelze, einen Kohlenstofffluss in die Schmelze resultierend aus der Kohlenstoffkontamination der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Beschichtung und die Segregation an der bewegten Phasengrenze. Neben der Modellentwicklung wurde eine detaillierte Parameterstudie vorgestellt. Die numerischen Ergebnisse wurden mit experimentellen Messwerten verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass das Stofftransportmodell die experimentellen Ergebnisse beschreiben kann.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten experimentellen und numerischen Ergebnisse zeigen, dass unter den hier gewählten Standardbedingungen für den Kristallisationsprozess die Schmelze im Zentrum vor der Phasengrenze schlecht durchmischt ist. Der lokal durch die Segregation verstärkte Aufstau von C ( $k = 0,07$ ) und N ( $k = 0,0007$ ) in der Schmelze vor der Phasengrenze führt in diesen Bereichen in der Schmelze direkt vor der fortschreitenden Kristallisationsfront zu hohen C- und N-Konzentrationen. Beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze von C und N in der Schmelze kommt es dort zur spontanen Keimbildung und anschließend zum Wachstum von festen SiC- und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Phasen, die von der Kristallisationsfront eingewachsen werden können.

Um die Ausscheidungsbildung zu vermeiden, ist der lokale Elementaufstau vor der Phasengrenze zu verhindern. Dies kann durch eine langsame Wachstumsgeschwindigkeit erreicht werden, bei der - trotz schlechter Durchmischung - die erhöhten C- und N-Konzentrationen vor der Phasengrenze durch Diffusion und Konvektion in das Schmelzvolumen hinein abgebaut werden. Kristalle, die unter solchen Bedingungen gezüchtet wurden, zeigen keine Ausscheidungen im Blockvolumen. Die auftretende Elementübersättigung in der Schmelze wurde an der Tiegelbeschichtung und der SiC-Kruste an der Schmelzoberfläche abgereichert. Diese Blockteile werden aufgrund von zu hohen Metallkontaminationen standardmäßig verworfen.

Eine weitere Möglichkeit, die lokale Konzentrationsüberhöhung von C und N in der Schmelze zu verhindern, liegt darin, die Schmelzkonvektion in der Nähe der Phasengrenze zu verstärken, was in dieser Arbeit durch einen patentierten Impulsübertrag der Gasspülung auf die Siliciumschmelze erreicht wurde. Durch die stärkere Strömung nimmt die Ausdehnung der Konzentrationsgrenzschicht in der Schmelze vor der Phasengrenze ab. Dies erleichtert den Abtransport von C und N in das Schmelzvolumen, so dass selbst bei höheren Wachstumsgeschwindigkeiten keine Ausscheidungsbildung in den Kristallen beobachtet wird. Es konnte experimentell und numerisch gezeigt werden, dass mit dem Einsatz der Gasspüleinheit Einfluss auf die Strömungsgeschwindigkeit der Schmelze, das Konvektionsmuster, die Form der fest/flüssig Phasengrenze und daher auch auf die O-, N- und C-Verteilung in der Nähe der Phasengrenze genommen werden kann. Durch den Einsatz der Gasspüleinheit wurde es möglich, mit Siliciumblöcke mit einer radial und axial homogenen O-, N- und C-Verteilung und ohne jegliche Präzipitate im gesamten Block zu kristallisieren.

Die Ausscheidungsbildung kann ebenfalls vermieden werden, wenn die Ausgangskonzentration in der Schmelze vor dem eigentlichen Erstarrungsprozess so stark

reduziert wird, dass während des Kristallisationsprozesses unabhängig von Wachstumsrate und Stärke der Konvektion die Löslichkeit in der Schmelze nie überschritten wird. Deshalb wird in solchen Kristallen, bei denen das Silicium vor der Erstarrung durch Einsatz der Gasspülung gereinigt bzw. eine zusätzliche Kontamination unterbunden wurde, auch keine Ausscheidungsbildung beobachtet. Der in den Blöcken gemessene Kohlenstoffgehalt ist ausschließlich die Folge der Verunreinigung durch den eingesetzten hochreinen electronic grade (eg) Siliciumrohstoff und der Tiegelbeschichtung. Es wurde sogar möglich mc Siliciumblöcke zu kristallisieren deren Sauerstoffkonzentration unterhalb der eingesetzten eg Rohstoffqualität lag.

Zudem wurde die eingesetzte Rohstoffqualität von hochrein (electronic grade) bis zu hoch kohlenstoff- und stickstoffkontaminiert variiert. Dies wurde über eine Zugabe von unterschiedlichen Mengen und Partikelgrößen an C, SiC und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pulver zum eg Rohstoff realisiert. Unter bestimmten Schmelzkonvektionsbedingungen können sogar für solche hochkontaminierten Rohstoffe (C und N) mc Siliciumblöcke mit einer axial und radial homogenen Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentration kristallisiert werden, die zudem frei von SiC- und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Präzipitaten im Blockvolumen sind.

Mit den experimentellen und numerischen Ergebnissen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der konvektive Stofftransport in der Schmelze eine entscheidende Rolle spielt für die SiC- und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bildung und zudem den radialen- und axialen O-, N-, und C-Einbau in den Siliciumkristall beeinflusst. Es wurden verschiedene Lösungsansätze aufgezeigt, welche prinzipiellen Maßnahmen getroffen werden müssen, um die Ausscheidungsbildung bei der industriellen Herstellung von multikristallinem Silicium zu verhindern.