

10/81

Mch P, 20. Oktober 1981

Bearb: Dr. Föll

K. Geim

B DH SMS SME (44692)

B. Freienstein

ZFE FL OPT 33 (44688)

vertraulich

Verteiler

Hr.Dr.Grabmaier, ZFE FL OPT 3
(B DH SMS SME)

Hr.Dr.Aulich, ZFE FL OPT 33

Hr.Dr.Falckenberg, ZFE FL OPT 33

Hr.Hoyler, B DH SMS SME

Fr.Bernewitz, B DH SMS SME

N o t i z

über den derzeitigen Erkenntnisstand der S-Web-Technik (21.10.81)

1. Problematik

Die Vorteile des S-Web-Verfahrens können als hinlänglich bekannt vorausgesetzt werden; diese interne Notiz wird daher in bewußt provokativer Weise auf die z.Zt. anstehenden Probleme abheben. Damit soll der derzeitige Erkenntnisstand festgehalten, die kurz- und mittelfristige Planung erleichtert und die vorhandenen Kräfte fokussiert werden.

Das S-Web-Verfahren muß zwei Hauptbedingungen genügen: 1.) Hohe Flächengeschwindigkeiten in der Produktion und 2.) kostengünstige Weiterverarbeitung zu Solarzellen mit Wirkungsgrad $\geq 10\%$. Ziehgeschwindigkeiten ≤ 10 cm/min sind nicht attraktiv, da damit gegenüber dem EFG- oder ESP (edge supported pulling)-Verfahren kein grundsätzlicher Vorteil verbunden ist. Die zweite Forderung setzt voraus, daß das Mikrogefüge des S-Webs gewissen, im Einzelnen noch näher zu definierenden Anforderungen genügt. Weiterhin darf die Konzentration an Verunreinigungen im Bereich der Systemseite nicht zu hoch sein und, last not least, muß die "makroskopische" Morphologie eine kostengünstige Weiterverarbeitung zulassen.

Fig. 1 zeigt die anfänglich favorisierte "Idealstruktur" des S-Webs.

Systemseite

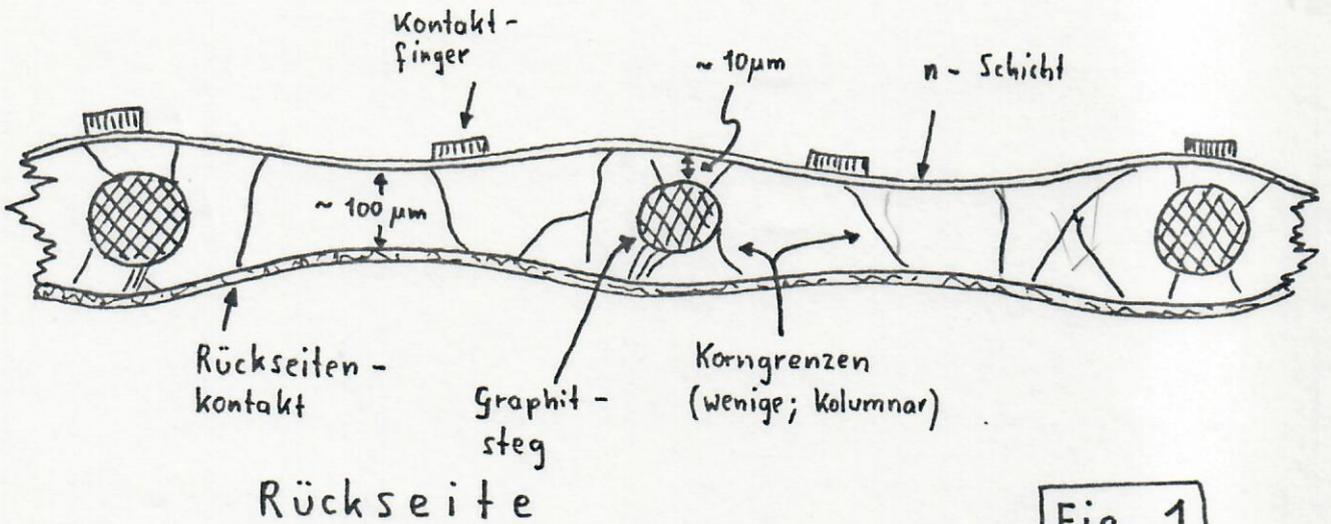


Fig. 1

Inzwischen hat sich herausgestellt, daß diese Idealstruktur weder realisierbar, noch besonders wünschenswert ist. Es ist generell zweifelhaft, ob die in Fig. 1 gezeigte symmetrische Beschichtung bei hohen Ziehgeschwindigkeiten überhaupt realisierbar ist; sie ist auf jeden Fall schlecht vereinbar mit den Forderungen nach Kolumnarstruktur und gerichteter Erstarrung.

Die derzeit angestrebte Optimalstruktur zeigt Fig. 2.

Systemseite



Fig. 2

Diese Morphologie ist derzeit bei kleinen Ziehgeschwindigkeiten (mit Einschränkungen) realisierbar. Bei hohen Ziehgeschwindigkeiten ($v \sim 10 \text{ cm/min} - 200 \text{ cm/min}$) ergibt sich die in Fig. 3 dargestellte Realstruktur.

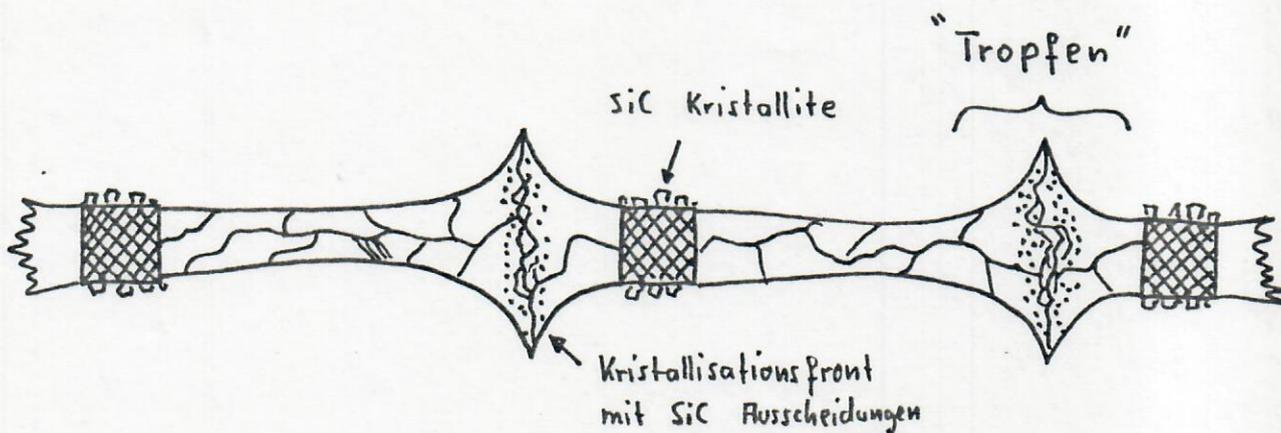
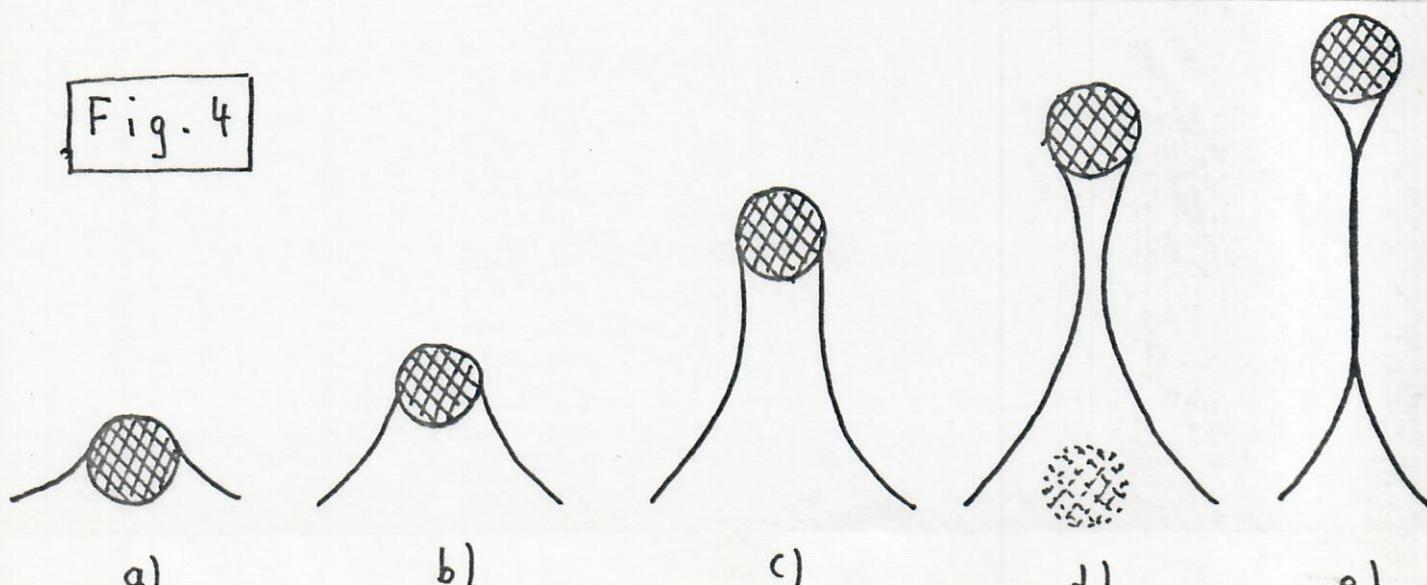


Fig. 3

Die Überführung der Realstruktur in Fig. 3 in die Optimalstruktur in Fig. 2 ist das Ziel der laufenden Untersuchungen. Die dazu durchgeführten Experimente und die dabei gewonnenen Erkenntnisse werden im folgenden kurz diskutiert.

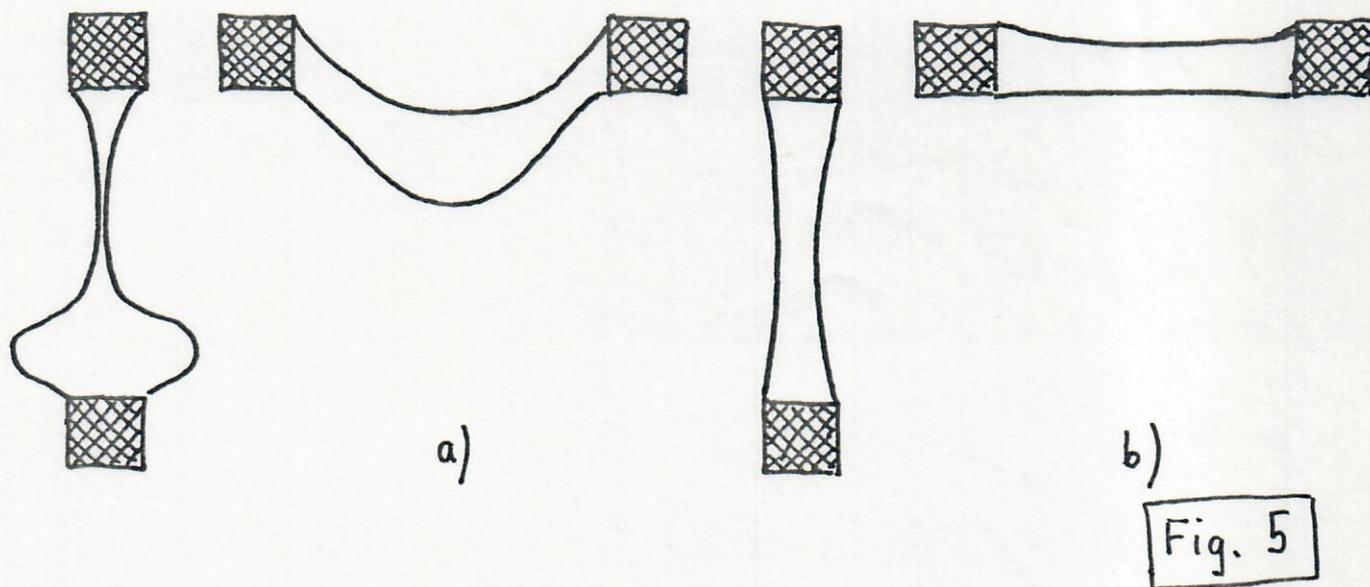
2. Ausziehen des S-Webs

Beim Ausziehen der flüssigen S-Web-Lamelle läuft der in Fig. 4 stark schematisiert gezeigte Vorgang ab.



Es ist klar, daß der untere Steg einer Masche spätestens bei dem in Fig. 4 d) gezeigten Zustand auftauchen muß, um ein Einschnüren und kurz darauf erfolgendes Abreißen der Lamelle zu verhindern. Daraus ergibt sich eine maximale Maschenweite (die durch Parameter wie Stegbreite, Schmelzentemperatur, Stegmaterial und Ziehgeschwindigkeit beeinflusst wird); derzeitige "best guesses" ergeben ~ 5 mm bei Standardsubstraten. Es ist unmittelbar ersichtlich, daß Oberflächenspannung von Si, Stegbreite, Maschenweite und Meniskusgeometrie bestimmen, welches Volumen flüssigen Siliziums in einer Masche vorgegebener Geometrie ausgedehnt werden wird.

Das innerhalb einer Masche "eingefangene" Si formt eine Lamelle deren Morphologie durch die Forderung nach minimaler Energie gegeben ist. Zwei Grenzfälle können unterschieden werden: 1.) Überwiegen der potentiellen Energie (Fig. 5a) und 2.) Überwiegen der Oberflächenenergie (Fig. 5b).



Der in Fig. 5a gezeigte Zustand wäre in Wirklichkeit natürlich nicht stabil, sondern die Maschen würden auslaufen. Berechnungen und Experimente haben gezeigt, daß Si-Lamellen dem in Fig. 5b gezeigten Zustand nahekommen. Zum Beispiel würde die Lamelle

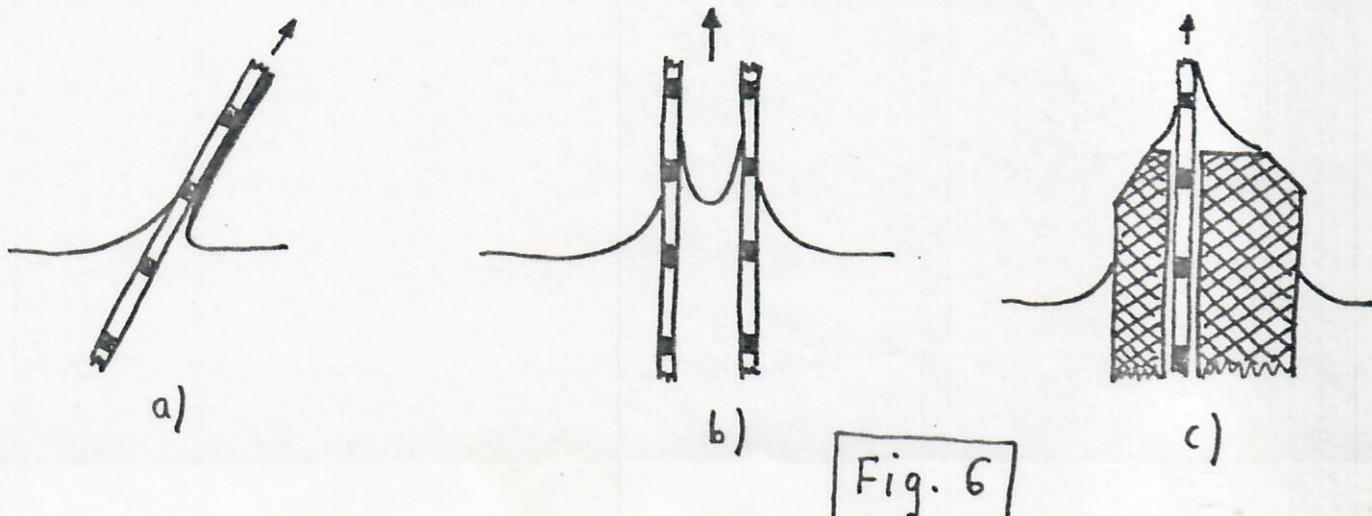
in einer $2 \times 2 \times 0,5 \text{ mm}^3$ (Standardsubstrat) großen, vollständig ausgefüllten Masche in der horizontalen Lage nur $\sim 0,1 \text{ mm}$ tief "durchhängen".

Eine brauchbare Morphologie des S-Webs innerhalb einer Masche erscheint also machbar. Zwei Probleme treten jedoch auf: 1.) Beschichtung der Stege (oder Netzfäden) und 2.) Gestaltänderung des S-Webs durch die Kristallisation.

Die Theorie, soweit bisher verstanden, bietet keine Anhaltspunkte die eine Beschichtung der Stege auf einfache Weise möglich erscheinen lassen. Sowohl die Oberflächenspannung, als auch die Schwerkraft (bei vertikalem Ziehen) würden eine eventuell vorhandene Flüssigkeitsschicht auf einem Steg abzubauen versuchen. Adhäsionskräfte zwischen Steg und Si können nur auf geringen Distanzen im nm-Bereich wirken; Trägheitskräfte werden i.a. zu klein sein.

Experimentell bieten sich vier Möglichkeiten an, um eine Beschichtung der Stege zu erreichen: a) Veränderungen der Meniskusgeometrie; b) Veränderungen der Substratgeometrie, c) Veränderungen der Oberflächenspannung des Si und d) "Schwarze Kunst". Zu allen vier Bereichen wurden (bisher erfolglose) Versuche durchgeführt; die Möglichkeiten sind jedoch noch nicht alle ausgeschöpft. Im folgenden werden einige Versuche kurz beschrieben:

Meniskusasymmetrie: Läßt sich durch Schrägziehen erreichen (Fig. 6a), aber auch durch "Doppelsubstratversuche" (Fig. 6b) oder durch Meniskuskontrolle im "EFG-Würfel" (Fig. 6c).



Die Verfahren nach Fig. 6a, b wurden erprobt. Bei kleinen Ziehgeschwindigkeiten im Bereich der kontinuierlichen Kristallisation zeigen sich deutliche Effekte (die einseitig beschichteten Gitter werden nach Verfahren 6a bei Ziehgeschwindigkeiten von 1,4 cm/min - 3 cm/min hergestellt); bei hohen Ziehgeschwindigkeiten stellt sich jedoch immer die "Realstruktur" in Fig. 3 ein, (oder bei manchen Doppelziehversuchen, die in Fig. 9b gezeigte Morphologie).

Substratgeometrie: Gitter mit runden oder rautenförmigen Maschen zeigen im Beschichtungsverhalten keine Unterschiede zu quadratischen Gittern.

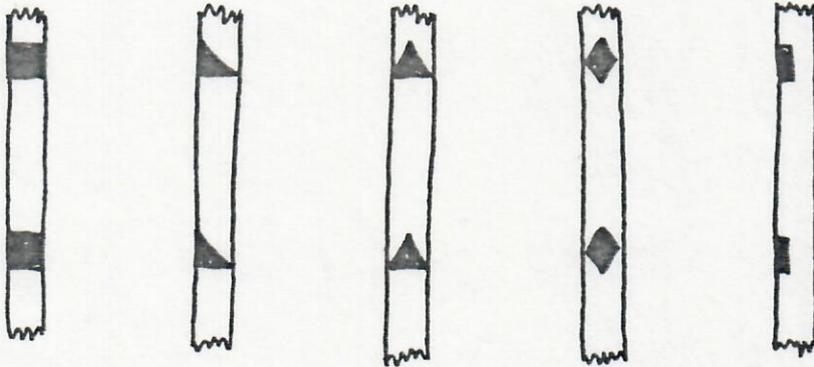


Fig. 7

Eine Vielzahl von Stegformen (Fig. 7) wurden erprobt, ohne einen entscheidenden Durchbruch zu erzielen. Allerdings zeigten sich einige positive Ansatzpunkte, deren Übernahme auf ein Netz jedoch noch ungeklärt ist. Weitere Versuche sollen verstärkt auf Asymmetrien der Benetzbarkeit abzielen; z.B. mit Stegformen, wie in Fig. 8 gezeigt.

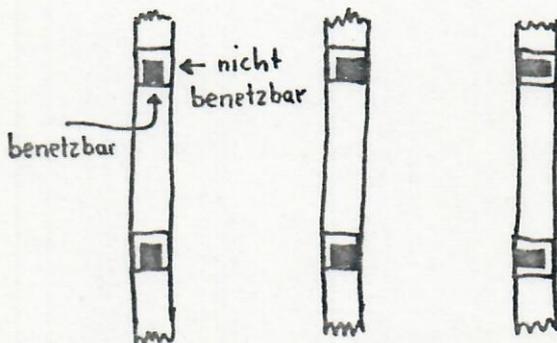


Fig. 8

Solche Substrate lassen sich z.B. mit Quarzgittern realisieren, bei denen nur die gewünschten Flächen mit Graphit beschichtet werden.

Oberflächenspannung: Die Oberflächenspannung des Si läßt sich ändern, bzw. in ihren Auswirkungen umgehen, indem die Schmelze mit einem "Gleitmittel" abgedeckt wird. Erste Versuche mit Gleit-schmelzen in Zusammensetzungen, die sich an Wacker-Rezepte an-lehnen, verliefen bisher erfolglos.

Schwarze Kunst: Darunter werden alle Maßnahmen verstanden, die zwar das Lamellenausziehen beeinflussen könnten; deren Auswir-kungen jedoch nicht einmal in Ansätzen vorhergesagt werden können. Dazu gehört z.B. das Anlegen von elektrischen oder magnetischen Feldern oder Stromfluß durch Substrat und Schmelze. Bisher wurden dazu keine Versuche durchgeführt, einige Prinzipversuche sind jedoch geplant.

3. Kristallisation des S-Webs

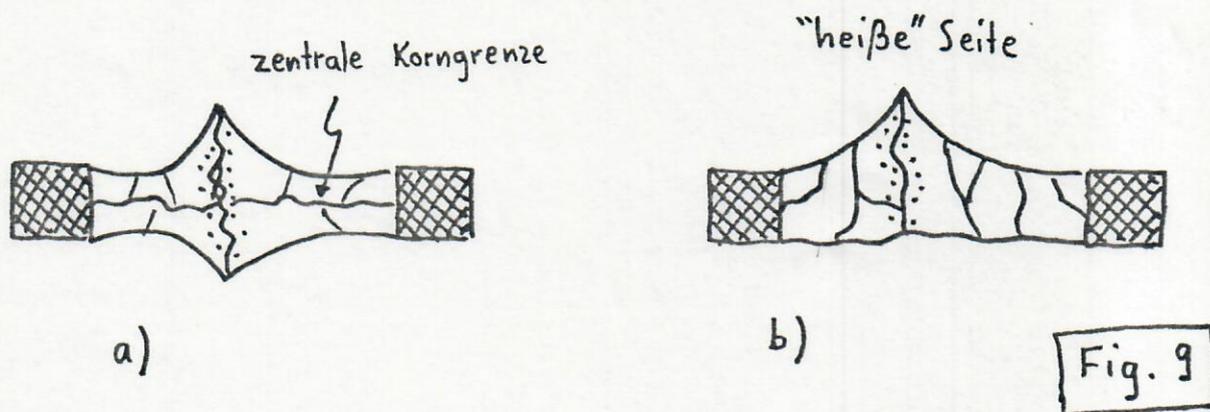
Drei Forderungen sind zu stellen: a) Die Kristallisation muß von "vorne" (= Systemseite) nach hinten verlaufen, b) die Kristalli-sation muß langsam (≤ 5 mm/min) erfolgen und c) die Korngröße und die Defektstruktur müssen gewissen Mindestanforderungen genügen.

Die erste Forderung ist unumgänglich um eine kolumnare Struktur zu erzielen und um Verunreinigungen auf die Rückseite zu treiben (wo sie relativ unschädlich sind). Eine langsame Kristallisation ist erforderlich, um Segregationseffekte ausnützen zu können, dendritisches Wachstum und SiC-Ausscheidungen zu vermeiden und um die "Tropfenbildung" zu unterdrücken. Es besteht begründete Hoffnung, daß bei Erfüllung der Bedingungen a) und b) Bedingung c) automatisch miterfüllt ist.

Eine Kristallisationszone (zu unterscheiden von einer Nachheiz-zone!) die es erlaubt, den erforderlichen Temperaturgradienten einzustellen, ist also unbedingt erforderlich. Die Länge der

Kristallisationszone hängt von Ziehgeschwindigkeit und von den Maschenabmessungen ab. Falls die Kristallisationszone, um ein Beispiel zu geben, mit $v = 1 \text{ mm/min}$ von vorne nach hinten läuft bei einer S-Web-Dicke von $200 \mu\text{m}$, erfolgt die Kristallisation innerhalb von $0,2 \text{ min} = 12 \text{ sec}$. Bei $v = 1 \text{ m/min}$ muß die Kristallisationszone also 20 cm lang sein. Im Einklang mit Forderung a) wird die Kristallisationszone unsymmetrisch sein. Ein Prinzipversuch mit unsymmetrischer Kristallisationszone stellt der in Fig. 6b dargestellte Doppelziehversuch dar.

Die Innenseite der beiden Gitter kühlt durch die gegenseitige Beeinflussung weniger schnell ab als die Außenseite. Die durchgeführten Doppelziehversuche geben deutliche Hinweise, daß die Tropfenbildung bei langsamer Abkühlung vermeidbar ist und daß die bei symmetrischer Abkühlung immer vorhandene zentrale Korngrenze (Fig. 9a) zur Oberfläche abgedrängt wird - d.h. eine mehr kolumnare Kornstruktur stellt sich ein (Fig. 9b).



Allgemein kann gesagt werden, daß die Kristallisation die in der Flüssigphase bestehenden Morphologieprobleme nicht beheben kann. Falls die Stege vor der Kristallisation nicht bereits mit Si bedeckt sind, werden sie auch nach der Kristallisation nicht beschichtet sein. Es besteht aber begründete Hoffnung, daß die Kristallisation der Flüssigkeitslamelle so geführt werden kann, daß zumindest innerhalb der Masche brauchbares kristallines Si entsteht.

4. Abkühlphase

Zwei Vorgänge während der Abkühlphase sind von Wichtigkeit: 1.) Aufbau von inneren Spannungen bis zum eventuellen Reißen des S-Webs und 2.) Kontamination der S-Web-Oberfläche durch SiC, SiO₂... durch Gasphasenreaktionen. Beim Aufbau innerer Spannungen spielen unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten und plastische Verformung eine Hauptrolle. Abhilfe bietet eine geeignete Materialwahl und eine Vermeidung exzessiver Temperaturgradienten. Dazu wird eine Nachheizzone erforderlich sein. Wie lange diese Nachheizzone sein muß, ist im Moment völlig offen.

Bisher wurde auf allen Proben eine SiO₂-Bedeckung (beim Arbeiten mit Quarztiegel) und ein Aufwachsen von SiC-Dendriten beobachtet. In beiden Fällen scheint Sauerstoff im Restgas (bzw. vom Quarztiegel) eine Hauptrolle zu spielen. Abhilfe könnte ein Anblasen der Proben mit Argon bringen, wobei allerdings eine negative Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens möglich ist.

5. Materialfragen

Es muß davon ausgegangen werden, daß die Si-Schmelze mit Kohlenstoff gesättigt sein wird. Als unmittelbare Konsequenz werden SiC-Kristallite auf der Schmelze schwimmen, die unter ungünstigen Bedingungen in die Oberfläche des S-Webs eingebaut werden. Dabei spielt nach Erfahrungen von Mobil Tyco und IBM die Meniskusgestaltung und die Restgasatmosphäre eine große Rolle. Zusätze von CO oder CO₂, z.B., können die SiC Probleme verringern.

Dies ist etwas überraschend, da in diesem Falle die Schmelze nicht nur mit C, sondern auch mit O gesättigt ist. Offenbar spielen bisher unverstandene Effekte im Drei-Phasen-System Si-C-O eine große Rolle. Die Vermeidung des Einbaues von SiC-Kristalliten in EFG-Proben durch asymmetrische Meniski und CO-Zusatz ist ein

schönes Beispiel für unerwartete Erfolge auf "schwarzer Kunst"-Basis - der erfolgte Durchbruch beim EFG-Verfahren war nicht vorherzusehen. Beim S-Web-Verfahren sind ähnliche Erfolge ebenfalls nicht auszuschließen.

6. Mögliche Vorgehensweisen

Das Hauptproblem zur Zeit besteht darin, eine geeignete Methode zur Beschichtung der Stege bei hohen Ziehgeschwindigkeiten zu finden. Dabei sollten alle Ideen verfolgt werden, die ohne größeren Aufwand machbar sind. Fig. 10 zeigt einige Möglichkeiten, die zusätzlich zu den schon aufgeführten Maßnahmen erwogen werden sollten.

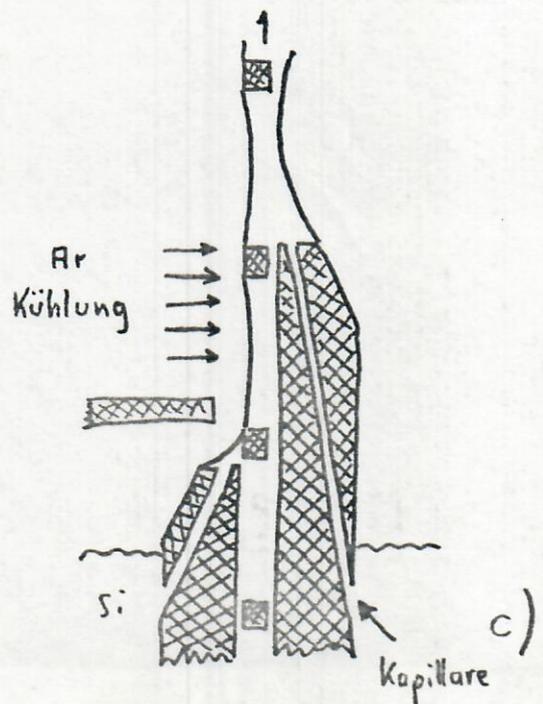
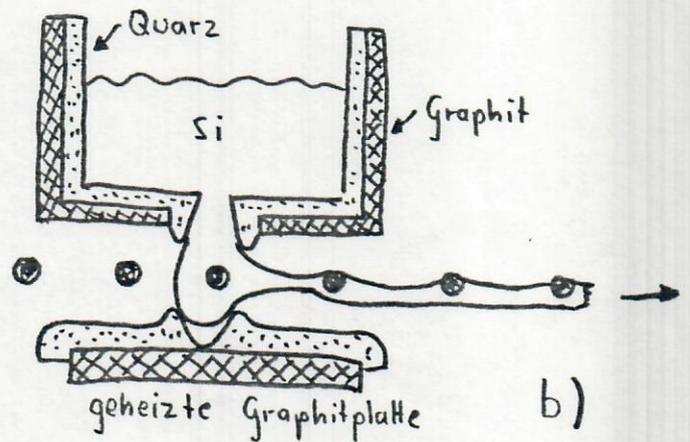
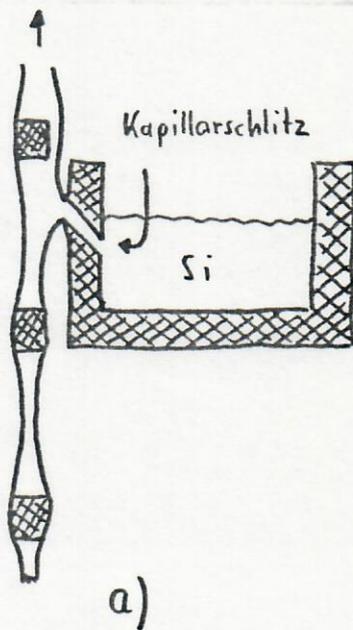


Fig. 10

Fig. 10a zeigt eine Variante eines 2-Stufen-Verfahrens. Dabei wird zunächst ein S-Web mit unbeschichteten Stegen gezogen; in einem zweiten Durchgang (entweder direkt anschließend an die erste Beschichtung oder in einem getrennten Arbeitsgang) wird eine zweite Lage Si aufgebracht. Dazu sind eine Vielzahl von Verfahren denkbar, z.B. Doppeltiegelverfahren, Epitaxy- oder CVD-Methoden.

Eine weitere Möglichkeit, eine Stegbeschichtung zu erreichen, bietet das horizontale Ziehen. Bei geeigneter Maschengemetrie und genau "passender" Füllung der Masche mit flüssigem Si könnte eine durchgehende Si-Fläche möglicherweise erzielt werden (Fig. 11).

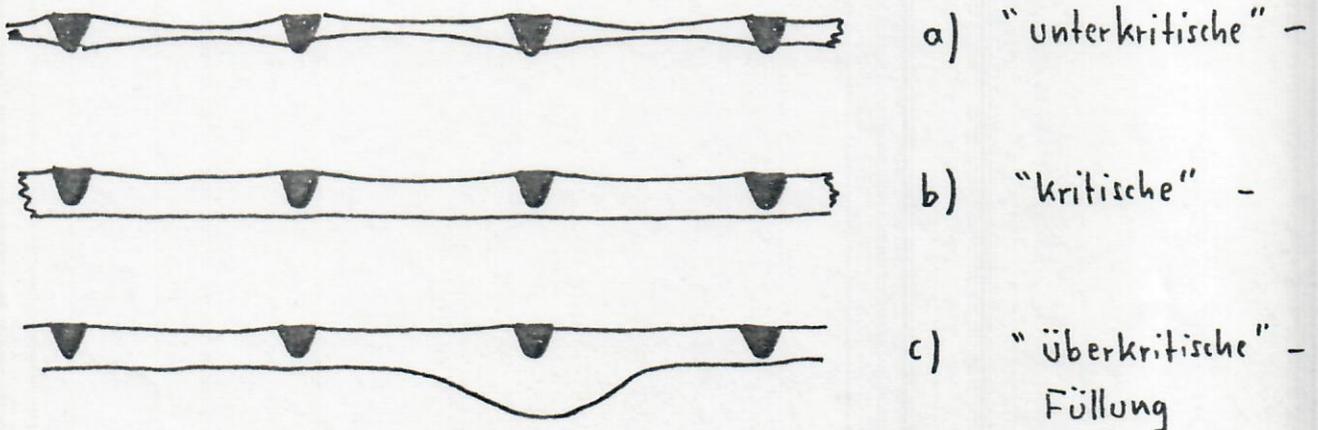


Fig. 11

Eine denkbare technische Realisierung des horizontalen Ziehens zeigt Fig. 11b.

Andere Möglichkeiten bieten extrem asymmetrische EFG-Würfel wie in Fig. 11c gezeigt.

Bisherige Rechnungen haben ergeben, daß sowohl die Steighöhen in Kapillaren als auch die durch Kapillarströmung erzeugbaren Si-Flüsse ausreichen sollten um selbst bei hohen Ziehgeschwindigkeiten noch ausreichende Mengen an Si in den Meniskus transportieren zu können.

Insgesamt gesehen erscheinen die aufgezeigten Probleme nicht unlösbar, jedoch werden weitere Prinzipversuche auf breiter Basis erforderlich sein.

Kurt Trü , Gerhard Feinstein , H. Geier