

EFG-Silicium: Material, Technologie und zukünftige Entwicklung

Dipl.-Ing. T. Lauinger
thomas.lauinger@ase.tessag.co

Dipl.-Phys. W. Schmidt
Dipl.-Ing. B. Wösten
Angewandte
Solarenergie
ASE GmbH
Industriestr. 13
D-63755 Alzenau

Dr. J. P. Kalejs
ASE Americas Inc.

1. Einführung

Die Herstellung von Siliciumfolien nach dem Edge-defined Film-fed Growth (EFG) Verfahren wurde von der ASE GmbH erfolgreich kommerzialisiert. Die bereits erreichten Qualitäten und Produktionsraten machen EFG-Siliciumfolien zu einem der führenden Herausforderer der traditionellen Herstellungsmethoden von Siliciumscheiben. In den vergangenen zwei Jahren hat ASE Americas in Billerica, USA (eine 100% Tochter der ASE GmbH) die Produktionskapazität für Siliciumfolien in den Bereichen EFG-Oktagon-Kristallzucht und Laserschneiden von 4 MW_p auf über 13 MW_p erweitert. Pläne, diese Kapazität nochmals zu verdoppeln wurden bereits bekannt gegeben. Zeitgleich mit der Expansion der EFG-Produktion bei ASE Americas wurde bei der ASE GmbH in Alzenau eine moderne automatisierte Pilotfertigungsanlage zur Herstellung von Solarzellen mit einer jährlichen Kapazität von 2 x 6,5 MW_p konstruiert und aufgebaut. Die Fabrikation umfasst fortgeschrittene Durchlaufproduktionsanlagen und wurde speziell dazu entwickelt, die besonderen Eigenschaften der EFG-Siliciumfolien wie die unebene Oberfläche und die niedrige Ausgangslebensdauer der elektrischen Ladungsträger zu berücksichtigen.

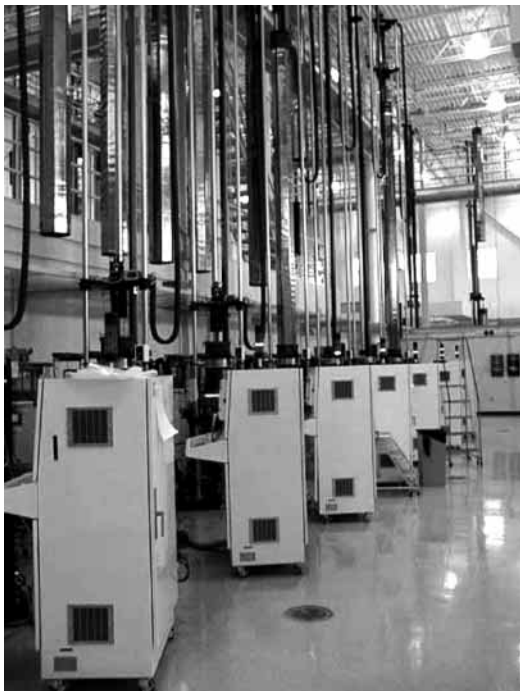
Dieser Artikel gibt eine Zusammenfassung der derzeitigen Leistungsfähigkeit der Pilotfertigung in Alzenau und der damit in den ersten Betriebsmonaten gesammelten Erfahrungen. Weiterhin wird eine neue Generation der EFG-Technologie beschrieben, welche das Ziel hat, dünne gekrümmte Folien aus EFG-Zylindern mit großen Durchmessern herzustellen. In einer bereits durchgeführten Machbarkeitsstudie konnten Zylinder mit 50 cm Durchmesser und Wandstärken bis herunter zu 100 µm hergestellt werden (zur Zeit wird an der Entwicklung von Kristallisationsanlagen für Zylinder mit 100 cm Durchmesser gearbeitet).

2. Herstellung von Siliciumfolien bei ASE Americas

Das EFG Verfahren ist die erste Technik zur Herstellung von kristallinen Siliciumfolien, die erfolgreich in eine industrielle Serienfertigung überführt werden konnte [1]. Die traditionellen Kristallisationsmethoden für Silicium erzeugen mittels Czochralski- oder Blockguß-Verfahren Stäbe oder Blöcke, die mit Drahtsägen in Scheiben geschnitten werden. Dabei tritt unvermeidlich ein hoher Verlust von Silicium als Sägeverschnitt auf, so dass bis zur fertigen Scheibe 50-60% des ursprünglichen Rohsiliciums (Feedstock) verloren gehen. Im Gegensatz dazu können bei der Herstellung von EFG-Folien aus Oktagon-Röhren bereits heute 80% des Rohsiliciums für die fertige Scheibe genutzt werden.

Die derzeitige Technologie zur Herstellung von EFG-Folien bei ASE Americas basiert auf der Kristallzucht von Oktagon-Röhren. Jede Röhre ist ein Hohlkörper mit einer Länge von 5,6 m und einer mittleren Wandstärke von 280 µm. Die Oktagon-Röhre besitzt 8 Seiten mit einer Seitenlänge von 10 cm. Aus jeder Seite können EFG-Folien mit variablen Längen, beispielsweise 10 cm x 10 cm oder 10 cm x 15 cm, geschnitten werden. Der Materialverlust beträgt dabei weniger als 10% der gesamten Silicium-Ausgangsmenge, was einer der entscheidenden Vorteile der EFG-Technologie ist. Ein weiteres Vorteil, der zu einer hohen Siliciumausnutzung beiträgt, ist die geringe Restmenge an Silicium im Schmelztiegel. Der Tiegel enthält nur ca. 1000 g an Siliciumschmelze, während in einer Produktionscharge typischerweise 150-200 kg Silicium durch automatische Nachfüllung in einem einzigen Schmelztiegel verarbeitet werden. Die Oktagon-Röhren werden mit Hilfe von Nd: YAG Lasern in einzelne Folien zerschnitten. Diese Laser können Siliciumkristalle mit Dicken im Bereich 200 bis 600 µm bei Vorschubgeschwindigkeiten bis zu 5 cm/s schneiden.

Der Schnittverlust liegt unter 200 μm . Es ist zu erwarten, dass durch eine zukünftige Wiederverwendung von Ausschußmaterial der Kristallisations- und Laseranlagen, die Herstellung von EFG-Folien mit weniger als 5% Materialverlust von der gesamten Silicium Ausgangsmenge möglich ist. Die bei ASE Americas realisierte EFG-Fertigungstechnologie ist in den *Abbildungen 1 und 2* zu sehen.



Die Herstellungsprozesse für EFG-Folien sind entwickelt und optimiert worden, um deutlich geringere Produktionskosten als mit traditionellen Herstellungsverfahren zu ermöglichen. Dieser Ansatz führt zu einer Folie deren Erscheinungsbild, geometrische Eigenschaften und elektronische Qualität von den traditionell mit Drahtsägen geschnittenen Scheiben abweichen. Da der Schmelztiegel aus Graphit besteht, enthält EFG-Silicium, im Gegensatz zu den meisten anderen Solarzellenmaterialien, Kohlenstoff nahe der Sättigungskonzentration. Die Kristallziehraten sind bis an die Grenze erhöht, bei der noch keine entscheidende Materialbeeinflussung durch inneren Streß auftritt. Dies führt sehr häufig zu unebenen Folien und erhöhten Versetzungsdichten.

Die speziellen Eigenschaften der EFG-Folien waren die Motivation zur Entwicklung von angepassten Fabrikationstechniken bei der ASE, die insbesondere die schlechte elektronische Ausgangsqualität der Folien während der Prozessierung optimal verbessern [2,3]. Im folgenden Abschnitt wird detailliert auf die neu entwickelte Produktionstechnologie eingegangen.

Abbildung 1
EFG-Kristallisationsanlagen bei ASE Americas in Billerica / USA

3. Automatisierte Solarzellen-Pilotfertigung in Alzenau

Die neue automatisierte Solarzellen-Pilotfertigung in Alzenau wurde entwickelt, um die speziellen Eigenschaften von EFG-Folien zu berücksichtigen. Als Ausgangspunkt für das Design der Alzenauer Pilotfertigung diente der bei ASE Americas vorhandene Herstellprozess. Die erste von zwei Fertigungslinien wurde 1998 installiert und lieferte die Erfahrungsbasis für das Design und die Verbesserung der Technologie für die zweite Linie, welche in diesem Jahr den Pilotfertigungsbetrieb aufgenommen hat.

Die erste Linie besitzt eine jährliche Nennkapazität von 6,5 MW und wurde dafür ausgelegt, sowohl 10 cm x 10 cm als auch 10 cm x 15 cm Scheiben zu verarbeiten. Der Wechsel zwischen den beiden Formaten ist mit einem Minimum an Einrichtarbeiten, wie z.B. dem Austausch fester Anschläge möglich. Die Dicke der Folie darf zwischen 200 und 600 μm liegen, zusätzlich ist eine Durchbiegung von

Abbildung 2
Laserschneiden von EFG-Oktagonröhren in Einzelfolien

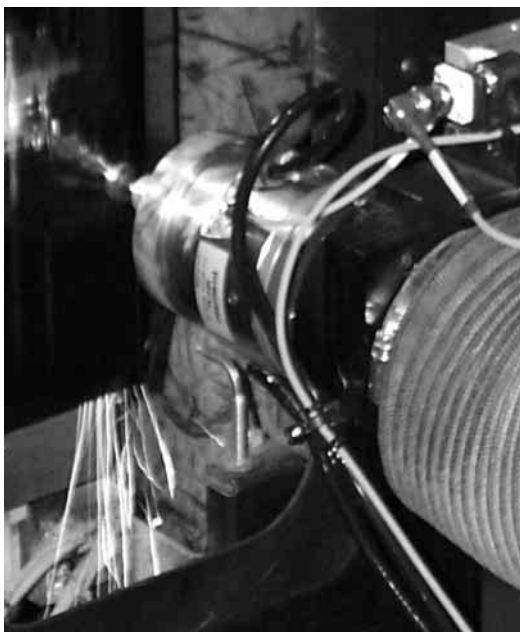




Abbildung 3
Erste automatisierte Pilotfertigungslinie für Solarzellen bei der ASE GmbH in Alzenau

bis zu einem Millimeter zulässig. In die zweite Linie mit der gleichen Nennkapazität von 6,5 MW wurden viele Verbesserungen und einige neuartige Technologien integriert. Einer der Hauptschritte in Richtung vollautomatisierter Produktion war der Übergang zu einer lückenlosen Durchlaufproduktion über die Einbindung einer Durchlauf-Siliciumnitrid-Beschichtungsanlage. Nachfolgend werden die Entwurfsprinzipien und die ersten Betriebs-erfahrungen der Linie 1 vorgestellt.

Die Ziele beim Entwurf der Pilotfertigung in Alzenau waren: automatisierte einfache Prozesse, hohe Verfügbarkeit, gute Ausbeute und hoher Solarzellenwirkungsgrad. Die Anlagen der Linie 1 sind in *Abbildung 3* dargestellt. Die gesamte Länge der Linie beträgt 80 m.

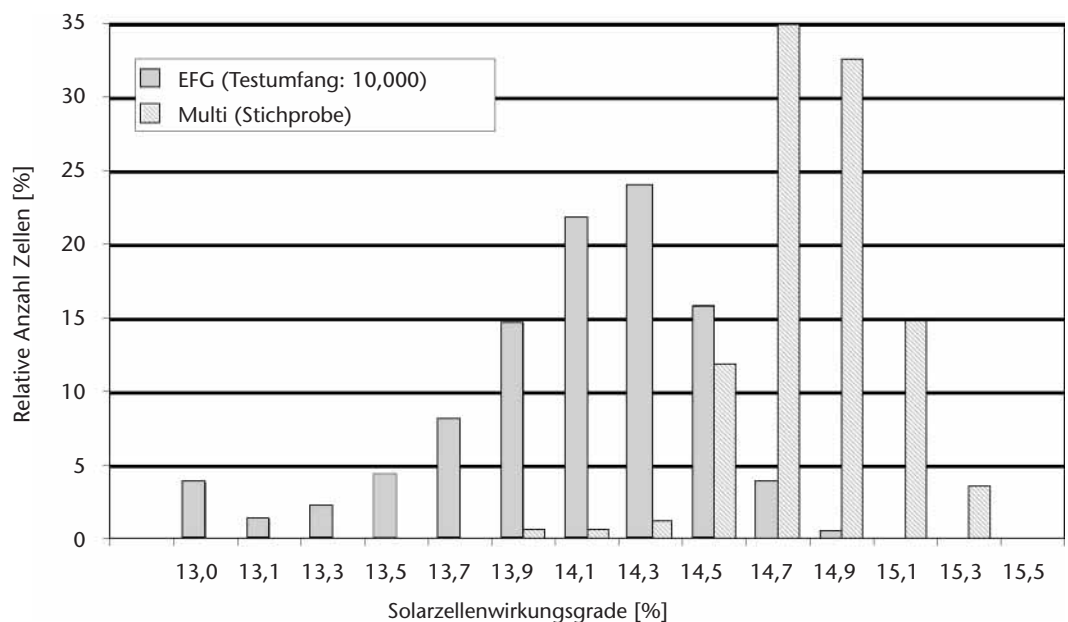
Die Scheiben bewegen sich kontinuierlich durch die Linie, wobei die gesamte Durchlaufzeit ca. 2,5 Stunden beträgt. Die folgenden Prozesse werden nacheinander ausgeführt:

- Scheibenreinigung
- Phosphordiffusion
- Oxidentfernung
- Antireflexionsbeschichtung
- Herstellung des Rückkontaktes
- Herstellung des Vorderseitenkontaktes
- Zellenvermessung und Inspektion

Die Scheiben laufen in 5 parallelen Reihen von der Reinigung durch die Phosphordiffusion und die Oxidentfernung, wonach die Antireflexionsbeschichtung in einem Batchprozess aufgebracht wird. In der anschließenden Rück- und Vorderseitenmetallisierung sowie während der Zellenvermessung laufen die Scheiben in einer einzelnen Reihe. Die Linie ist vollautomatisiert und besitzt an allen Prozessanlagen Band-Band-Übergänge mit Ausnahme der Siliciumnitrid-Antireflexionsbeschichtung. An kritischen Prozessen sind automatisierte Puffer für bis zu 250 Scheiben verfügbar.

Es ist möglich, unterschiedliche Materialtypen - EFG, multikristallines und einkristallines Si - zu verarbeiten. Zur Optimierung der elektrischen Solarzellenwirkungsgrade sind lediglich ein-

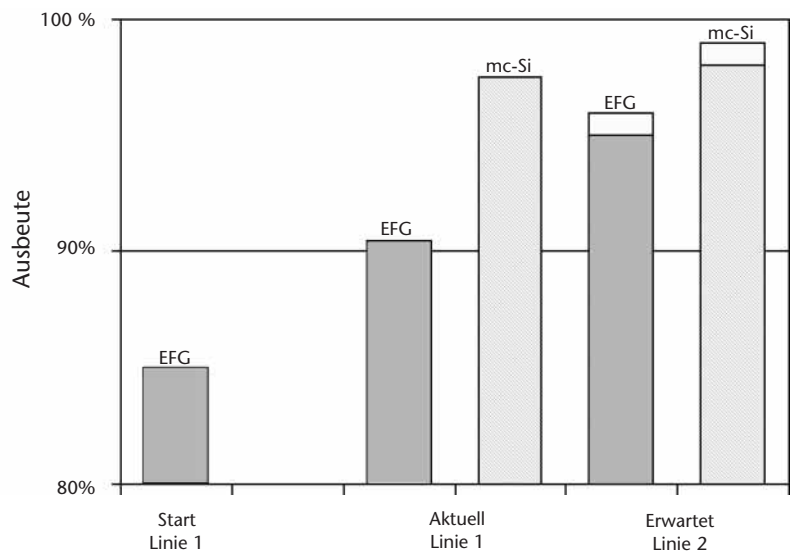
Abbildung 4
Wirkungsgradverteilung von Solarzellen aus EFG und konventionellen multikristallinen Siliciumscheiben, die in der automatisierten Pilotfertigungsanlage in Alzenau hergestellt wurden.



fache Anpassungen der Parameter der Hochtemperaturprozesse erforderlich. Typische mittlere Wirkungsgrade sind ca. 14% für EFG und ca. 15% für konventionelle multikristalline Scheiben, wie in *Abbildung 4* dargestellt. Diese Wirkungsgrade werden ohne eine Textur der Scheibenoberfläche erzielt. Eine wichtige Rolle spielen Getter- und Passivierungsprozesse zur Verbesserung der elektronischen Qualität der eingesetzten Siliciummaterialien.

Zwei neuartige Durchlaufprozesse reduzieren signifikant die anfallenden Abfallmengen an Säuren. Ein Reinigungsschritt zu Beginn der Prozesslinie führt die Scheiben durch eine milde Säure und spült sie in einer kontinuierlichen Bandstrecke. Die Scheiben werden von automatisierten Handhabungssystemen auf speziell konstruierte Plastikbänder gelegt, so dass das Be- und Entladen von Kassetten vollständig entfällt. Ein neuartiger Ätzprozess zur Entfernung der phosphorhaltigen Oxidschicht nach der Diffusion wurde ebenfalls auf der Basis kontinuierlicher Bandstrecken entwickelt. Mit ihm gelang es, den Verbrauch an Flußsäure um mehr als 80% gegenüber der konventionellen gepufferten Oxidätze (BOE) zu senken. Er beträgt nun weniger als 0,12 ml pro Solarzelle.

Wesentliche Verbesserungen konnten in den Bereichen Ausbeute, Erkennung von gebrochenen Scheiben und Prüfung der Metallisierung eingeführt werden. Bei der Konstruktion der automatisierten Handhabungssysteme wurde besonderer Wert auf weiche Anschläge und an wellige EFG-Folien angepasste Greifmechanismen gelegt. Die Rückseiten- und Vorderseitenmetallisierung werden über spezielle Transferdrucker und direktes Schreiben der Metallpasten aufgetragen, wodurch die auf die Scheiben wirkenden Kräfte minimiert werden konnten [4]. Optische Prüfsysteme wurden eingeführt, um gebrochene Scheiben, fehlende Finger und unvollständige oder falsch positionierte Kontakte zu erkennen und auszusortieren. Als Teil der Endkontrolle wird jede Zelle elektrisch in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung vermessen. Die Ausbeute der Linie wurde sorgfältig studiert, um aus den daraus erkennbaren Schwachstellen ein verbessertes Design der Linie 2 abzuleiten.



Die Abbildung 5 zeigt die beobachteten und zu erwartenden Gesamtausbeuten für EFG und konventionell gesägte multikristalline Scheiben. Die direkt nach dem Start der ersten Linie noch schlechte Ausbeute für EFG konnte durch Verbesserung und Optimierung von Prozessen und mechanischen Handhabungsschritten ständig erhöht werden. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen, die in die Anlagen der Linie 2 einfließen konnten, wird erwartet, dass die Ausbeute für EFG in den Bereich der Ausbeute für flache multikristalline Scheiben gebracht werden kann.

*Abbildung 5
Ermittelte und erwartete Ausbeuten für EFG und konventionelle multikristalline Siliciumscheiben in den beiden Pilotfertigungslinien in Alzenau*

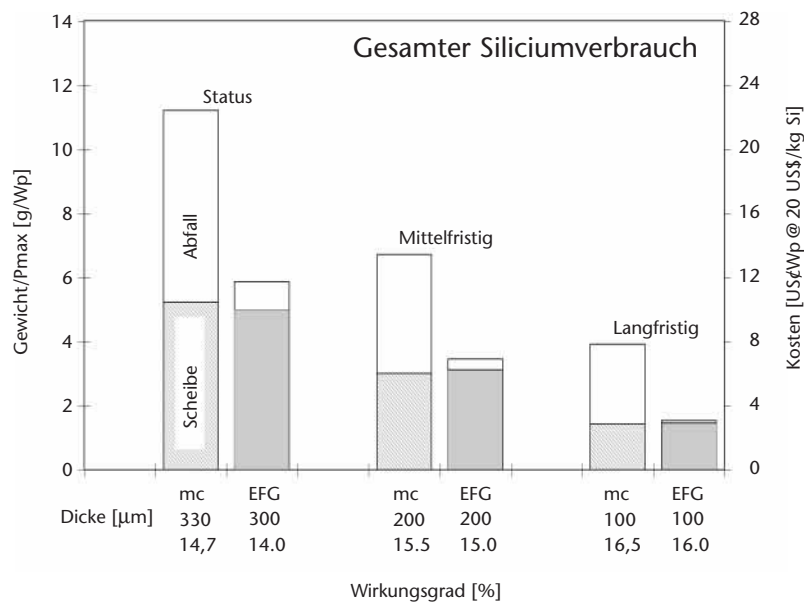
Ein wichtiger Fortschritt in der zweiten Linie besteht in der Einbindung einer Durchlauf-Siliciumnitrid-Beschichtungsanlage, welche, im Gegensatz zu der Batch-Anlage der Linie 1, einen kontinuierlichen Materialfluß durch die Gesamtlinie ermöglicht. Die Siliciumnitridschicht stellt gleichzeitig eine Antireflexionschicht und eine Diffusionsquelle für Wasserstoff zur Passivierung des Si-Kristallvolumens dar. Die neuartige Durchlaufanlage wurde erfolgreich in einem Projekt mit dem Institut für Solarenergieforschung GmbH Hameln/Emmerthal entwickelt und in die zweite Pilotfertigungslinie integriert.

4. Die zukünftige EFG-Technologie: Dünne kristalline Siliciumfolien

Vor einiger Zeit wurde bereits über die Pläne berichtet, die Kristallzucht von EFG-Zylindern mit großen Durchmessern zu entwickeln und zu demonstrieren [3]. Das Ziel dieser Entwicklung ist die Reduktion der Dicke von EFG-Folien, um Rohsilicium zu sparen und damit die Scheibenkosten zu vermindern. Derzeit limitieren Unregelmäßigkeiten der Foliendicke über den Umfang des EFG-Schmelztiegels die minimale Dicke der Folien auf ca. 280 μm . Es ist nicht zu erwarten, dass die aktuelle Oktagon-Technologie für Foliendicken unterhalb von 200 μm benutzt werden kann, um mit den Trends in der Produktion konventioneller multikristalliner Scheiben konkurrieren zu können (siehe Abbildung 6).

Abbildung 7 → EFG-Zylinder mit 50 cm Durchmesser

Abbildung 6 ↓ Tendenzen in der Herstellung von multikristallinen- und EFG-Siliciumscheiben und deren Auswirkung auf den Gesamtverbrauch an Silicium



Die Machbarkeit, einen EFG-Hohlzylinder mit großen Durchmessern zu ziehen, wurde bereits erfolgreich mit einer Anlage zur Herstellung von Zylindern mit einem Durchmesser von 50 cm demonstriert. Dabei konnten Zylinderlängen bis zu 1,2 m und Wandstärken bis zu 100 μm realisiert werden. Die Wachstumsrate konnte auf 2,5 cm/min gesteigert werden. Eine Rotation des Zylinders wurde benutzt, um ein gleichmäßiges Anfangswachstum des Zylinders zu erreichen, danach konnte diese bei ausreichender Dickenhomogenität gestoppt und ohne Drehbewegung weitergezogen werden. Die Produktivität pro Kristallzieh-anlage steigt bei diesem Durchmesser und der erhöhten Ziehgeschwindigkeit etwa um den Faktor 3 gegenüber dem Oktagon-System. In *Abbildung 7* ist einer der bisher gezogenen Demonstrations-Zylinder zu sehen.

Die Kristallzucht von Hohlzylindern wurde gewählt, da sie die entscheidenden Limitierungen der Oktagon-Kristalle umgehen kann. So wird der thermoelastische Stress im Kristall durch die symmetrische Geometrie des Zylinders deutlich reduziert. Weiterhin ist es möglich, eine stark verbesserte Temperaturhomogenität entlang der Kristallisationsfront zu erzielen, da der Zylinder rotieren kann.

Zur Zeit sind verschiedene technologische Probleme zu lösen, um die neuartige EFG-Zylindertechnologie industriell anwendbar zu machen. Im Bereich der Kristallzucht muß der thermoelastische Stress nach der Kristallisation durch eine Modifikation der Abkühlzonen reduziert werden, da diese noch nicht für 100 μm Wandstärke ausgelegt sind. Zusätzlich muß, in Zusammenarbeit mit Materiallie-

feranten, das für den Schmelztiegel benötigte Graphit in verbesserter Qualität hergestellt werden, um die großen Durchmesser der Tiegel zu ermöglichen. Das Laserschneiden und die Prozessierung der dünnen gekrümmten Folien erfordern ebenfalls neuartige Technologien. Es konnte bereits geprüft werden, dass Folien im 100 - 150 µm Bereich flexibel genug sind, um eine manuelle Prozessierung nach dem konventionellen EFG-Zellprozeß zu überstehen. Es wird jedoch einige aufwendige Anpassungen erfordern, um eine vollautomatisierte Verarbeitung gekrümmter Folien zu ermöglichen.

5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Es wurden Arbeiten zur Erweiterung der Folien- und Zellenfertigung auf der Basis von EFG-Siliciumfolien auf eine jährliche Kapazität deutlich über 10 MW_p vorgestellt. Die Kapazität der Folienherstellung (Kristallzucht und Laserschneiden) wurde bei ASE Americas, Inc. in USA von 4 auf 13 MW_p erhöht. Es bestehen Pläne, diese Kapazität nochmals zu verdoppeln. Eine moderne hochautomatisierte, speziell für EFG-Siliciumfolien entwickelte 6,5 MW Pilotfertigungslinie für Solarzellen wurde bei ASE GmbH in Alzenau in Betrieb genommen und befindet sich in Produktion. Eine zweite 6,5 MW Pilotfertigungslinie mit zusätzlichen Verbesserungen und teilweise neuer Technologie hat gerade die Produktion aufgenommen.

Die vorgestellten neuartigen Siliciumfolien- und Solarzellentechnologien repräsentieren auch einen großen ökologischen Fortschritt bei der Herstellung von Photovoltaik-Modulen: In der Siliciumscheibenherstellung durch die Eliminierung der Sägeverluste und die damit verbundene Erhöhung der Ausnutzung des Rohsiliciums. In der Zellenherstellung durch die Minimierung des Verbrauchs an Chemikalien und an Spülwasser. Durch neuartige Prozeßschritte in der Reinigung und in der Oxid-ätze konnte der Umwelteinfluß durch Säureabfälle stark verringert werden.

Die zweite Pilotfertigungslinie wurde zeitverzögert konstruiert und aufgebaut, um Erfahrungen der Linie 1 aus fast einem Jahr Pilotfertigungsbetrieb nutzen zu können. Anlagen mit erhöhter Bruchrate wurden umkonstruiert und in Bezug auf die Krafteinwirkung auf die Scheiben verbessert. Die Zuverlässigkeit der Anlagen konnte erhöht werden und es wurden vorbeugende Servicemaßnahmen etabliert, so dass ein Betrieb mit kurzen Wartungsintervallen erreicht werden konnte. Ein unterbrechungsfreier kontinuierlicher Materialtransport wird mit der Einbindung einer Durchlauf-Siliciumnitrid-Beschichtungsanlage in der zweiten Linie ermöglicht.

Die Erfahrungen und die durchlaufene Lernkurve beim Aufbau und Betrieb der beiden Pilotfertigungslinien in Alzenau bilden eine wichtige Basis und Voraussetzung für die Planung einer zukünftigen automatisierten Massenfertigung von EFG-Solarzellen.

Als Weiterführung der aktuellen EFG-Technologie wurde die Entwicklung von EFG-Zylindern mit großen Durchmessern vorgestellt. Mit dieser neuartigen Technologie sollen dünne Scheiben mit deutlich reduzierten Produktionskosten realisiert werden. Es konnten bereits erfolgreich erste Zylinder mit einem Durchmesser von 50 cm und einer Länge von 1,2 m bis zu Wandstärken von 100 µm hergestellt werden. Es wird erwartet, dass diese Technologie zu einer Reduktion der Scheiben- und Solarzellen-Produktionskosten führt, so dass das Ziel der APAS Studie der Europäischen Gemeinschaft von 1 ECU/Wp [5] für eine zukünftige Massenproduktion von kristallinen Silicium-solarzellen erreicht werden kann.

6. Danksagung

Die Autoren danken herzlich Herrn R. Baumann und vielen weiteren Mitarbeitern der Angewandten Solarenergie – ASE GmbH und des ISFH Instituts für Solarenergieforschung GmbH Hameln/Emmerthal für Ihre wertvollen Beiträge zu den hier vorgestellten Ergebnissen.

Die Entwicklungsarbeiten wurden anteilig durch die Bundesregierung (Vorhaben 0329813A, 0329717 and 0329802B) und durch die Landesregierung Bayern (Vorhaben 07 05/893 75//74/98//12/99//2/2000) gefördert.

Die Entwicklung des EFG-Zylinders wird anteilig durch das DOE (Vorhaben ZAX-8-17647-10) gefördert.

Referenzen

- [1] E. J. Henderson and J. P. Kalejs, "The Road to Commercialization in the PV Industry: A Case Study of EFG Technology", 26th IEEE PVSC, Washington, DC (1996), pp. 1077-1080.
- [2] M. J. Kardauskas et. al., "The Coming of Age of a New PV Wafer Technology – Some Aspects of EFG Polycrystalline Silicon Sheet Manufacture", *ibid.*, pp. 383-388.
- [3] J. P. Kalejs and W. Schmidt, "High Productivity Methods of Preparation of EFG Ribbon Silicon Wafers", 2nd WCEPS EC, Vienna (1998), pp 1822-1825.
- [4] F.J. Bottari, J. Hanoka and F. W. Sylva, "Method of Applying Metallized Contacts to a Solar Cell", U.S. Patent No. 5151386 (1992); J. I. Hanoka, "Method for Forming Contacts", U.S. Patent No. 5151377 (1992).
- [5] T. Bruton et al., "A Study of the Manufacture at 500 MW p.a. of Crystalline Silicon Photovoltaic Modules", 14th EPVSEC, Barcelona (1997), pp 11-16.