



Abschließender Sachstandsbericht
Leibniz-Wettbewerb

Silizium Granulat Eigentiegelverfahren (SiGrEt)
Antragsnummer: K191/2015

Berichtszeitraum: 01.07.2016 - 31.12.2019

Federführendes Leibniz-Institut: Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ)

Projektleiter: Dr.-Ing. Robert Menzel

Inhalt

1.	Zielerreichung und Umsetzung der Meilensteine.....	3
2.	Aktivitäten und Hindernisse	4
3.	Ergebnisse und Erfolge.....	5
4.	Chancengleichheit	7
5.	Qualitätssicherung.....	7
6.	Zusätzliche eigene Ressourcen	7
7.	Strukturen und Kooperation.....	8
8.	Ausblick.....	8

1. Zielerreichung und Umsetzung der Meilensteine

Das Silizium Granulat Eigentiegelverfahren (SiGrEt) ist eine neuartige Züchtungsmethode für hochreine Silizium-Einkristalle. Einkristallines Silizium ist unter anderem von großer Bedeutung für eine grüne Energiewertschöpfungskette: für die für die Herstellung von Solarzellen und elektronischen Bauelementen, z.B. im Bereich Elektromobilität. Die am IKZ patentierte neue Ziehmethode könnte in der Produktion die Vorteile der etablierten Herstellungsverfahren vereinen und die Nachteile vermeiden. Durch das bei der SiGrEt Methode angewandte Prinzip des Eigentiegels und durch eine kontaktlose induktive Erwärmung der Siliziumschmelze, kommt es im Gegensatz zum industriell etablierten Czochralski (Cz) Verfahren nicht zu einer Kontamination der Kristalle mit Sauerstoff und Kohlenstoff im Züchtungsprozess. Das SiGrEt Verfahren ermöglicht die Verwendung von Rohmaterial in Form von Silizium-Granulat aus dem Wirbelschichtreaktor und ist damit deutlich kostengünstiger als das industrielle Floating Zone (FZ) Verfahren zur Züchtung hochreiner Kristalle. Für FZ werden teure polykristalline Rohstäbe benötigt, die außerdem den erreichbaren Kristalldurchmesser limitieren.

Ziel des SiGrEt Projektes war die Demonstration der Züchtung eines Siliziumkristalls mit einem industrierelevanten Durchmesser von 100 mm, nach der neuen SiGrEt Methode. Dafür wurde ein spezieller Versuchsaufbau in einer FZ Anlage errichtet und in Laborexperimenten ein Züchtungsrezept für einen stabilen Prozess entwickelt. Für die Fortschrittskontrolle wurden zwei Meilensteine in der Prozessentwicklung definiert:

1. Meilenstein : Erzeugung eines offenen Schmelzensees mit einem Durchmesser von Mindestens 200mm, unter Einsatz einer sekundären Wärmequelle
2. Meilenstein : Züchtung eines Kristalls mit einem Durchmesser von mindestens 100 mm

Beide Meilensteine wurden planmäßig erreicht. Die reproduzierbare Züchtung von großen Silizium-Kristallen, für den Wafer-Standard 4 Zoll konnte, erfolgreich demonstriert werden. Die Abb. 1 zeigt einen SiGrEt Kristall während der Züchtung mit einer Ziehrate von 1 mm/min. Die Abb. 2 zeigt das Ergebnis der Züchtung. Das Projektziel wurde damit fast vollständig erfüllt, mit lediglich einer Einschränkung. Die Züchtung von Kristallen ohne Korngrenzen und damit von höherer Qualität konnte lediglich für kleinere Kristalle mit einem Durchmesser bis 50 mm erfolgreich demonstriert werden.

In FTIR Messungen an gezüchteten SiGrEt Kristallen wurde eine sehr niedrige Sauerstoffkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze von $O_i < 10^{16}$ atome/cm³ nachgewiesen. Bei den industriell etablierten Züchtungsverfahren liefert bisher nur der kostenintensive FZ Prozess solch eine niedrige Sauerstoffkonzentration. Die Kohlenstoffkonzentration als auch der mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) Messungen bestimmte Gehalt an anderen Verunreinigungen wie Übergangsmetallen war jedoch höher als im FZ Silizium und damit auch höher als erwartet. Die gemessenen Konzentrationen an Übergangsmetallen sind in Abb. 3 dargestellt. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass diese Verunreinigungen nicht während der Züchtung in das Silizium eingetragen wurden, sondern bereits im Rohmaterial enthalten waren. Es wurde keine signifikante Kontamination des Siliziums im Züchtungsprozess festgestellt. Die erreichbare Reinheit war damit lediglich durch das verfügbare Rohmaterial limitiert, wie beim FZ Verfahren.

Insgesamt lässt sich eine positive Bilanz ziehen. Die im Projekt an das Verfahren gestellten Erwartungen bezüglich des hohen Potentials wurden im Wesentlichen erfüllt. Es steht damit eine neuartige Methode zur Verfügung, welche die Herstellung großer Siliziumkristalle, ohne Kontamination bei der Züchtung, erlaubt und die zugleich einen kostengünstigen Produktionsprozess in der industriellen Anwendung ermöglichen kann.

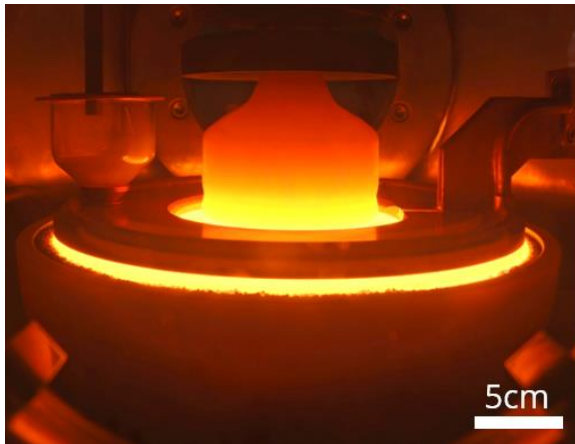


Abb. 1 4 Zoll SiGrEt Kristall während der Züchtung



Abb. 2 4 Zoll SiGrEt Kristall nach der Züchtung

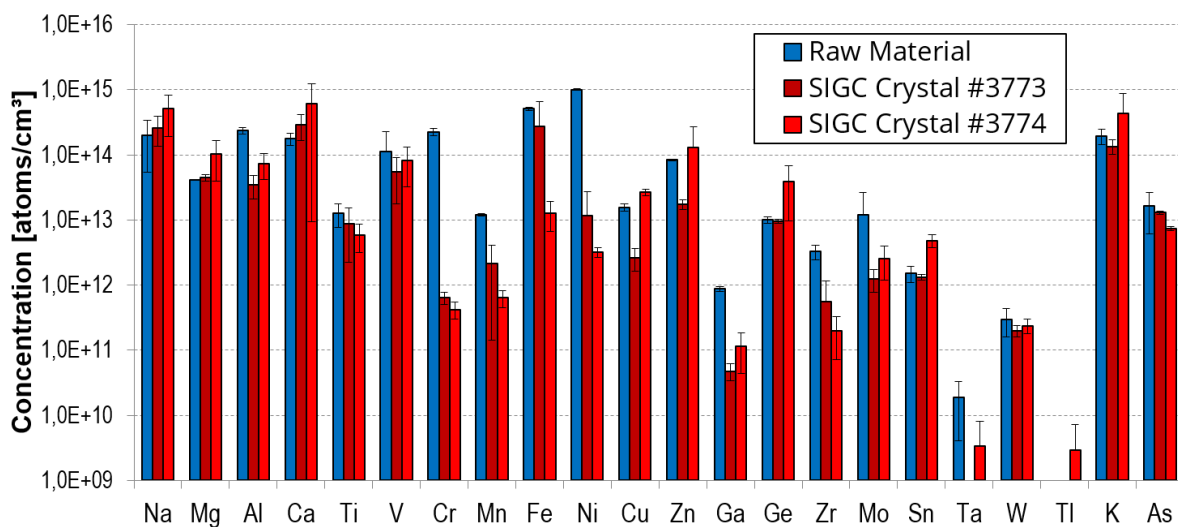


Abb. 3 Ergebnisse der ICP-MS Messungen von Verunreinigungen durch Übergangsmetalle im Rohmaterial (Si-Wirbelschichtgranulat) und in gezüchteten SiGrEt Kristallen. Die Summe der detektierten Konzentrationen beträgt 2×10^{15} atome/cm³ im Rohmaterial und 3×10^{13} - 4×10^{14} atome/cm³ in den Kristallen. Die Messungen wurden am Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik (CSP) durch S. Timmel et al. durchgeführt.

2. Aktivitäten und Hindernisse

Zu Projektbeginn wurde entsprechend des Arbeitsplans zunächst ein Simulationsmodell des Prozesses in der Software COMSOL Multiphysics erstellt. Das Modell wurde über die gesamte Projektlaufzeit kontinuierlich verbessert und validiert. Als besonders anspruchsvoll erwies sich die Modellierung der ersten Prozessphase, in der ein Schmelzensee in einem Granulatbett erzeugt wird. Das Absacken des Schmelzenspiegels, infolge der starken Volumenänderung beim Aufschmelzen der porösen Schüttung, konnte nicht hinreichend genau beschrieben werden. Dennoch ließen sich aus dem Modell wichtige Parameter für die Auslegung des Versuchsaufbaus und für den Züchtungsprozess bestimmen. Da eine bestehende FZ Anlage für den SiGrEt Prozess umgerüstet wurde und das neue Verfahren viele Ähnlichkeiten zum FZ Prozess aufweist, ließ sich der Versuchsaufbau schnell realisieren.

Der erste Meilenstein konnte so bereits im zweiten Projekthalbjahr erreicht werden. Wie im Patent vorgesehen, wurde eine sekundäre Wärmequelle unterhalb eines Quarzbehälters eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass für eine hinreichende Wärmeinduktion die Ringspule in geringem Abstand unter dem Behälter positioniert werden muss. Dieser Aufbau wurde jedoch im weiteren Projektverlauf verworfen, da andere Prozessphasen eine vertikale Verfahrungsart des Behälters erfordern hätten und eine fixierte Spule darunter dies verhindert. Der technische Aufwand für die Installation einer vertikal beweglichen Induktionsspule wurde als zu hoch

eingeschätzt und es ließen sich durch andere Maßnahmen geeignete thermische Bedingungen schaffen. Ein in den Projektmitteln eingeplanter leistungsfähiger Mittelfrequenzgenerator zur Speisung der Ringspule wurde daher nicht angeschafft. Um das Aufschmelzen des Granulats zu Beginn des Prozesses zu erleichtern, wurde eine den Behälter umgebende Wärmequelle aus Infrarot-Emittern installiert.

Um die SiGrEt Prozesseigenschaften in kleinerem Maßstab effizient zu untersuchen, wurde zunächst ein Versuchsaufbau für Kristalle mit einem Durchmesser bis 50 mm realisiert. Dieser erlaubte relativ schnell eine stabile und reproduzierbare Züchtung. Bei der Skalierung des Prozesses hin zu größeren Kristalldurchmessern verstärkten sich aber destabilisierende Einflussfaktoren, wie z.B. Fluktuationen und Vibrationen des Schmelzenspiegels, welche zu Verschlechterung der Kristallqualität durch Versetzungsbildung an der Kristallisationsphasengrenze führten. In dem entwickelten Versuchsaufbau für Kristalle bis 100 mm Durchmesser konnte die Dash-Technik, für die Eliminierung von Versetzungen in der Startphase des Züchtungsprozesses, nicht vollständig ausgereift werden. Die Ziehrate für den Kristall war in diesem Aufbau auf 1 mm/min begrenzt. Bei einer höheren Ziehrate konnte die größere Menge an nachgeladertem Rohstoff in Form von Silizium Granulat nicht ausreichend schnell aufgeschmolzen werden, so dass es zum Kontakt von Partikeln mit der Kristallisationsphasengrenze kam. Eine Vergrößerung der Schmelzoberfläche bzw. des Quarzbehälters war aufgrund der Platzverhältnisse im Rezipienten der FZ Anlage nicht machbar.

Eine technische Herausforderung in der Prozessentwicklung blieb das Einstellen einer präzisen Förderrate für den Rohstoff. Das frische Silizium-Granulat wurde der Schmelzoberfläche kontinuierlich über eine Rüttel-Förderanlage zugeführt. Damit ließ sich jedoch kein wohl definierter Massenstrom einstellen. Die über die Primärspule in das Silizium induzierte Leistungsdichte wird jedoch stark auch von kleinen Schwankungen der Schmelzoberfläche beeinflusst. Dies hatte unerwünschte Fluktuationen des Kristalldurchmessers zur Folge. Eine Wiegevorrichtung, zur kontinuierlichen Kontrolle der zugeführten Rohstoffrate, konnte ebenfalls aus Platzgründen in der FZ-Anlage nicht eingesetzt werden.

Innerhalb einer kostenneutralen Projektverlängerung von 6 Monaten wurden zusätzliche Experimente durchgeführt, mit dem Ziel, auch bei großen Kristallen mit 100 mm Durchmesser einkristallines Wachstum zu demonstrieren. Dieses Ziel wurde jedoch bis zuletzt nicht erreicht. Im letzten Projektjahr kam in diesem Zusammenhang erschwerend hinzu, dass ein an der Züchtung wesentlich beteiligter Mitarbeiter das Projektteam verließ. Die Kristallzüchtung erfordert ein hohes Maß an Übung und kann daher von ungelerten Mitarbeitern nicht schnell reproduziert werden.

3. Ergebnisse und Erfolge

Die Forschungsergebnisse wurden in wissenschaftlichen Fachzeitschriften mit peer-review Verfahren veröffentlicht:

M. N. L. Lorenz-Meyer, R. Menzel, K. Dadzis, A. Nikiforova, H. Riemann, Lumped parameter model for silicon crystal growth from granulate crucible, *Crystal Research & Technology*, 55(8) (2020) 2000044.

K. Dadzis, R. Menzel, U. Juda, K. Irmscher, C. Kranert, M. Müller, M. Ehrl, R. Weingärtner, C. Reimann, N. Abrosimov, H. Riemann. Characterization of silicon crystals grown from melt in a granulate crucible. *Journal of Electronic Materials* 49 (2020), 5120–5132.

Auf folgenden wissenschaftlichen Konferenzen wurden Forschungsergebnisse durch Mitarbeiter des Projektteams präsentiert:

R. Menzel, K. Dadzis, M. Ziem, T. Turschner, H. Riemann, N. V. Abrosimov. Crystal diameter stabilization during growth of Si from a granulate crucible. In XVIII International UIE-Congress "Electrotechnologies for Material Processing", Hannover, Germany, June 6–9, 2017.

K. Dadzis, R. Menzel, M. Ziem, T. Turschner, H. Riemann, N. V. Abrosimov. High-frequency heat induction modeling for a novel silicon crystal growth method. In VIII International Scientific Colloquium "Modelling for Materials Processing", Riga, Latvia, September 21–22, 2017. Oral presentation.

K. Dadzis, R. Menzel, H. Riemann, N. V. Abrosimov. Analysis of the melting process of silicon granulate. In 5th German Swiss Conference on Crystal Growth (GSCCG-5/DKT2017), Freiburg, Germany, March 8–10, 2017.

K. Dadzis, R. Menzel, H. Riemann, N. V. Abrosimov. Thermal simulation of silicon crystal growth using a granulate crucible. In 7th International Workshop on Crystal Growth Technology, Potsdam, Germany, July 2–6, 2017.

R. Menzel, K. Dadzis, N. V. Abrosimov, H. Riemann. Silicon crystal growth from granulate crucible for photovoltaic application. In 33rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, Netherlands, September 25–29, 2017.

K. Dadzis, R. Menzel, H. Riemann, N. V. Abrosimov. Upscaling of silicon crystal growth from a granulate crucible. In DGKK-Arbeitskreis – Herstellung und Charakterisierung von massiven Halbleiterkristallen, Freiberg, Germany, October 11–12, 2017.

K. Dadzis, R. Menzel, H. Riemann, N. V. Abrosimov. Development of the granulate crucible method for growth of large silicon crystals. In 10th International Workshop on Crystalline Silicon for Solar Cells, Sendai, Japan, April 8–11, 2018.

R. Menzel, A. Nikiforova, K. Dadzis, N. V. Abrosimov, H. Riemann. Dopant distribution in crystals grown by the silicon granulate crucible method. In Sixth European Conference on Crystal Growth, Varna, Bulgaria, September 16–20, 2018.

K. Dadzis, R. Menzel, M. Ziem, T. Turschner, H. Riemann, N. V. Abrosimov. Silicon crystal growth using high frequency induction heating. In 3rd German Polish Conference on Crystal Growth, Poznan, Poland, March 17–21, 2019.

N. Lorenz-Meyer, R. Menzel, K. Dadzis, A. Nikiforova, N. V. Abrosimov. Lumped parameter model for silicon crystal growth from a granulate crucible. In 3rd German Polish Conference on Crystal Growth, Poznan, Poland, March 17–21, 2019.

A. Nikiforova, R. Menzel, K. Dadzis, N. V. Abrosimov, H. Riemann. Recent developments in silicon crystal growth from a granulate crucible. In 3rd German Polish Conference on Crystal Growth, Poznan, Poland, March 17–21, 2019.

K. Dadzis, R. Menzel, H. Riemann, N. V. Abrosimov. Melt flow in silicon crystal growth from a granulate crucible with high frequency induction heating. In 11th International PAMIR International Conference – Fundamental and Applied MHD, Reims, France, July 1–5, 2019.

R. Menzel, K. Dadzis, A. Nikiforova, N. Lorenz-Meyer, B. Faraji-Tajrishi, N. Abrosimov, H. Riemann. Growth of silicon single crystals by the granulate crucible (SiGC) method. In 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19), Keystone, Colorado, USA, July 28 – August 2, 2019.

K. Dadzis, U. Juda, K. Irscher, M. Albrecht, R. Menzel, C. Reimann, C. Kranert, R. Weingärtner, M. Müller, M. Ehrl. Characterization of silicon crystals grown from melt in a granulate crucible. In 18th Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors (DRIP XVIII), Berlin, Germany, September 8–12, 2019.

Im Rahmen einer Masterarbeit wurde ein Regelungsmodell auf Basis konzentrierter Parameter für den SiGrEt Prozess entwickelt:

Lorenz-Meyer, Nicolai, Lumped Parameter Model for Silicon Crystal Growth from Granulate Crucible, Technische Universität Berlin, 2019.

4. Chancengleichheit

Das IKZ engagiert sich stark für die Förderung der Gleichstellung und ergreift entsprechende Maßnahmen entsprechend den Leibniz-Gleichstellungsstandards. Der Gleichstellungsplan des Instituts beschreibt detailliert Maßnahmen und Ziele für die Gleichstellung, beispielsweise zur Erhöhung des Anteils an Wissenschaftlerinnen am Institut, sowie der Förderung von Wissenschaftlerinnen auch am Anfang ihres Karrierewegs. Wissenschaftlerinnen werden angeregt an Weiterbildungsmaßnahmen teilzunehmen (auch in der Elternzeit), darunter das Leibniz-Mentoring-Programm für Postdocs oder Doktorandinnen-Seminare des Forschungsverbunds Berlin. Der Anteil an Wissenschaftlerinnen in Führungspositionen wurde in den letzten Jahren deutlich gesteigert, so sind von acht Sektionsleitungen drei mit Wissenschaftlerinnen besetzt. Die Gleichstellungsbeauftragten sind an allen Personalauswahlverfahren beteiligt, es finden zudem regelmäßige Treffen mit der Institutsleitung statt. Seit 2015 ist das Institut zudem zertifiziert durch das audit berufundfamilie und entwickelt sein Angebot zur Vereinbarkeit von Beruf und Familie kontinuierlich weiter. Dazu bietet es auch flexible Arbeitsbedingungen inklusive mobiler Arbeit oder Teilzeittätigkeit bzw. den Wechsel zwischen Voll- oder Teilzeit.

5. Qualitätssicherung

Am IKZ sind Maßnahmen zur Qualitätssicherung implementiert. Vor der Einreichung von Veröffentlichungen wird ein internes Prüfverfahren (Review-Verfahren) durchgeführt. Nach intensiven Diskussionen unter den Ko-Autoren rezensiert ein erfahrener Wissenschaftler des IKZ - der kein Co-Autor ist – die Publikation. Darüber hinaus wird die Publikation allen IKZ-Wissenschaftler*innen zur Information und zur Qualitätssteigerung zur Verfügung gestellt. Abstracts für (inter)nationale Konferenzen und Workshops werden von den Ko-Autoren diskutiert und durchlaufen eine Signaturschleife durch den jeweiligen Gruppenleiter und den IKZ-Direktor. Der Direktor erhält das Abstract zusammen mit Einzelheiten zur Veranstaltung und stellt es dem strategischen Wissenschaftsmanagement des IKZ zu Statistikzwecken zur Verfügung. Eine Veröffentlichung mit Projektergebnissen erschien Open Access, als Publikation im Rahmen einer während der Projektlaufzeit aufgenommenen DEAL-Vereinbarungen des IKZ mit dem Springer und Wiley Verlag.

6. Zusätzliche eigene Ressourcen

Die Projektarbeiten wurden hauptsächlich durch über das Projekt finanzierte Mitarbeiter der Arbeitsgruppe ausgeführt. Eine für das Projekt tätige Doktorandin wurde aus Haushaltsmitteln finanziert (27 Personenmonate)

Für die Bearbeitung des Projektes wurden auch Leistungen anderer Arbeitsgruppen am IKZ in Anspruch genommen, die nicht über die Projektmittel abgedeckt waren, beispielsweise im Bereich der Kristallbearbeitung, Charakterisierung oder Anlagenkonstruktion. Der Aufwand wird insgesamt auf ca. 4 Personenmonate und 3000€ Sachmittel geschätzt. Die Sachmittel, die für den Versuchsaufbau erworbene Ausrüstung und das Rohmaterial für die Versuche,

konnten vollständig aus den Projektmitteln finanziert werden. In dem Zusammenhang muss allerdings berücksichtigt werden, dass in großem Umfang auf am IKZ bereits vor Projektbeginn bestehendes Equipment zurückgegriffen werden konnte. Dazu zählt eine vollständige FZ Anlage und einen Hochfrequenzgenerator.

7. Strukturen und Kooperation

Das IKZ war alleiniger Antragsteller und die Entwicklungsaufgaben wurden ohne Kooperationspartner ausgeführt. Die ICP-MS Messungen zur Bestimmung der Reinheit des Rohmaterials und der Kristalle wurden als Auftragsarbeit am Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik (CSP) durchgeführt. Ein für das Projekt tätiger Masterstudent war an der TU Berlin immatrikuliert. Ein in anderem Zusammenhang aufgenommen Kooperation mit der Universität Lettland erweis sich als nutzbringend für den wissenschaftlichen Austausch auf dem Gebiet der numerischen Simulation.

8. Ausblick

Mit dem im Projekt erbrachten experimentellen Nachweis der Machbarkeit der neuen SiGrEt Methode kann die Findungsphase der Innovation als abgeschlossen angesehen werden. Für die Überführung der neuen Methode in die Verwertung sind jedoch noch wichtige Fragestellungen zu klären. Hierbei sind insbesondere die hohen Anforderungen der Halbleiterindustrie an die Kristallausbeute und gleichbleibend hohe Qualität der Kristalle in der Massenproduktion von Bedeutung. Daher sollten gezielte Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit und Methoden zur Erhöhung der Prozessstabilität entwickelt werden. Das Potential für einen effizienten Produktionsprozess könnte durch die Entwicklung und Anwendung einer modellbasierten Regelung ausgelotet werden. Der in der Produktion mögliche Durchsatz sollte durch Untersuchungen zur maximalen Ziehrate bestimmt werden. Für die Anwendung des Materials in elektronischen Bauelementen müsste die Züchtung von versetzungsfreien Kristallen mit höherer Reinheit, durch Verwendung von reinerem Rohmaterial, demonstriert werden. Für viele Anwendungsfälle wird eine gezielte Dotierung der Kristalle zum Erreichen einer definierten und möglichst homogenen Widerstandsverteilung notwendig sein. Eine entsprechende Vorrichtung und ein Verfahren zur Dotierung über die Gasphase muss für den SiGrEt Prozess erst noch entwickelt werden. Die Homogenität der radialen Widerstandsverteilung sollte dann bestimmt und gegebenenfalls durch Beeinflussung der Schmelzenströmung verbessert werden. Ein Markteintritt könnte über den Anwendungsbereich in der Photovoltaik gelingen, da hier die Anforderungen an die Materialqualität vergleichsweise gering sind. Der mit einem Wafer aus SiGrEt Material in einer Solarzelle erreichbare Wirkungsgrad sollte zunächst bestimmt werden.