

Silizium: Vom Material zum Wafer – Status und notwendige Entwicklungsschritte

Peter Dold

Fraunhofer Centrum für Silizium Photovoltaik CSP-ISE

Otto-Eißfeldt-Str 22, 06120 Halle (Saale)

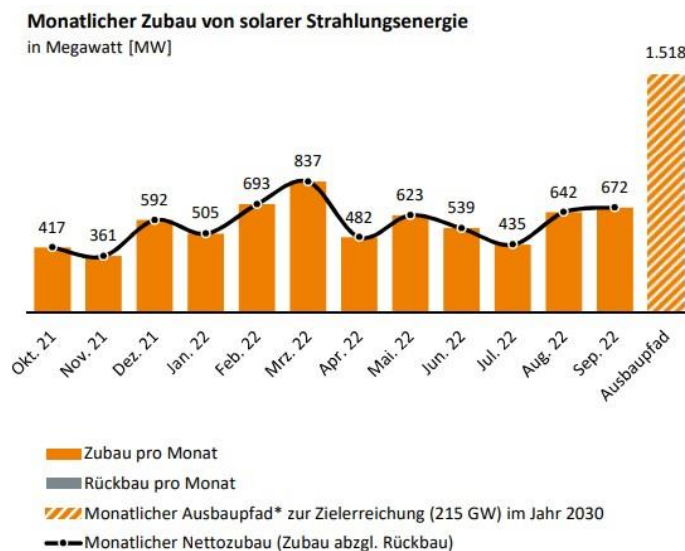
Tel.: 0345 5589 5600

E-Mail: peter.dold@csp.fraunhofer.de

www.csp.fraunhofer.de

Einleitung

2022 wurde die Terawatt-Schwelle an weltweit installierter Photovoltaik Leistung überschritten. In Deutschland sind aktuell ungefähr 65 GWp in Betrieb, die jährlichen Zuwachsraten liegen im Bereich von 5 bis 6 GWp, wobei deutliche Steigerungen für die nächsten Jahre seitens der Politik angestrebt werden (Abb. 1): bis 2030 wird von der Bundesnetzagentur eine Zielvorgabe von 215 GWp formuliert [1], das entspräche 20 GWp pro Jahr für die kommenden 7 Jahre. Die überwiegende Mehrheit der Module (>95%) basiert auf kristallinem Silizium (sogenannte c-Si Module), wohingegen Dünnschichtmodule in Deutschland kaum eine Rolle spielen. Die Herstellung von Modulen auf Basis von amorphem Silizium wurde eingestellt, CdTe-basierte Module konnten sich nur in geringem Umfang in Deutschland etablieren. Inwieweit Perowskit (alleine oder als Si-Pero-Tandem) ein Game-Changer wird, muss abgewartet werden.



Wenn bis 2030 die installierte Photovoltaik-Leistung von 215 Gigawatt erreicht werden soll, müsste ab sofort monatlich ein Netto-Zubau von 1518 Megawatt erfolgen.

Grafik: Bundesnetzagentur

Abb. 1: Zubauraten in Deutschland im Jahr 2022 und angestrebter Ausbaupfad. Quelle: Bundesnetzagentur [1].

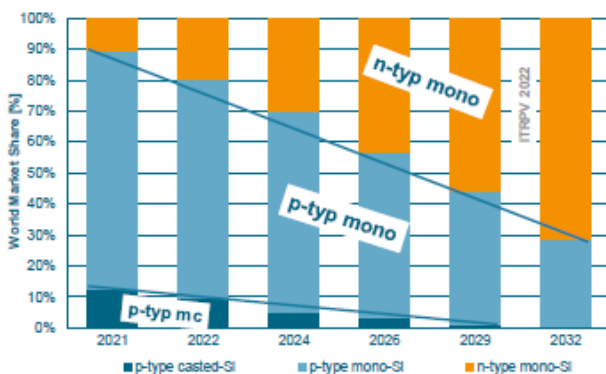
Bezüglich Zelltechnologie dominiert derzeit noch PERC auf Basis von p-Typ Silizium, aber ein starker Trend in Richtung TOPCon (n-Typ Wafer) und Heterojunction Technologie (HJT; n-Typ) ist deutlich sichtbar (Abb. 2). Insbesondere für HJT steigen die Anforderungen an die Material- und Waferqualität, da hierbei kein intrinsischer Getterschritt bei der Zellherstellung vorliegt, werden n-Typ Wafer höchster Qualität gefordert.

Für den p-Typ Bereich wurde Bor nahezu komplett von Gallium als Dotierstoff abgelöst. Die Vermeidung der Degradation, ausgelöst durch den Bor-Sauerstoffkomplex [2], überwiegt die Nachteile des deutlich ungünstigeren Segregationsverhaltens von Gallium gegenüber Bor ($k_0\text{Ga}=0,008$, $k_0\text{B}=0,8$). Konzepte zum Gegensteuern der Segregation werden im Kontext des Czochralski-Prozesses diskutiert.

In Bezug auf die Waferformate hat in den letzten Jahren ein äußerst schneller und tiefgreifender Wechsel stattgefunden. Über viele Jahre war die Größe 156x156 mm² das Maß der Dinge und nur kleine Änderungen im Millimeterbereich wurden vorgenommen. Nun wurde innerhalb kurzer Zeit die Standardgröße in Richtung 182x182 mm bzw. 210x210 mm² verschoben, ausgelöst durch Entwicklungen bei den marktbeherrschenden chinesischen PV-Produzenten. Vereinzelt Versuche, noch größere Zellformate in den Markt zu bringen, haben bislang kein merkliches Echo gefunden und aufgrund der zunehmenden Komplexität und Kostenstruktur bei der Herstellung entsprechender Ingots (Abb. 4) kann auch bezweifelt werden, dass das Waferformat deutlich über 210x210 mm² hinausgehen wird.

Abbildung 2 zeigt die Prognosen bezüglich Materialtyp (p-, n-Typ, multi-mono) und der Waferformate. Die Abbildung wurde dem aktuellen ITRPV Bericht entnommen [3].

Si material trend



Wafer size (mono-Si)

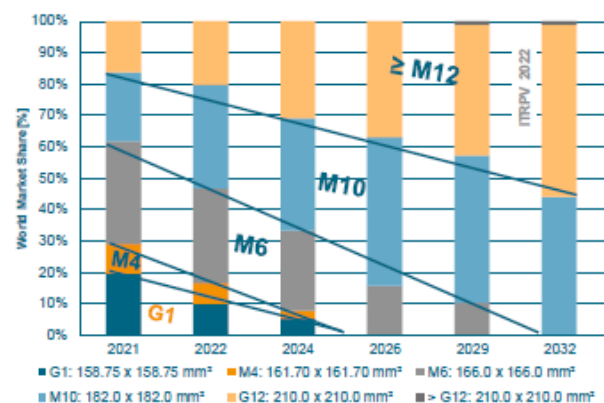


Abb. 2: Auszug aus dem 2022 ITRPV Bericht [3]: n-Typ wird an Bedeutung gewinnen und Waferformate kleiner M6 werden vom Markt verschwinden.

Bezüglich der Herkunft und der Versorgungssicherheit mit PV-Modulen befindet sich Europa in einer äußerst prekären Lage. China hat sich über den gesamten Fertigungsprozess eine Monopolstellung erarbeitet. Am signifikantesten sind die Zahlen im Ingot und Waferbereich: die Zahlen von 2020 (Abb. 3) zeigen eine Monopolstellung von 96%. Die Situation hat sich seither nicht verbessert. Neben den eigentlichen PV-Produkten und Halbzeug umfasst diese starke Abhängigkeit auch den Sektor des Anlagenbaus und der Verbrauchsmittel.

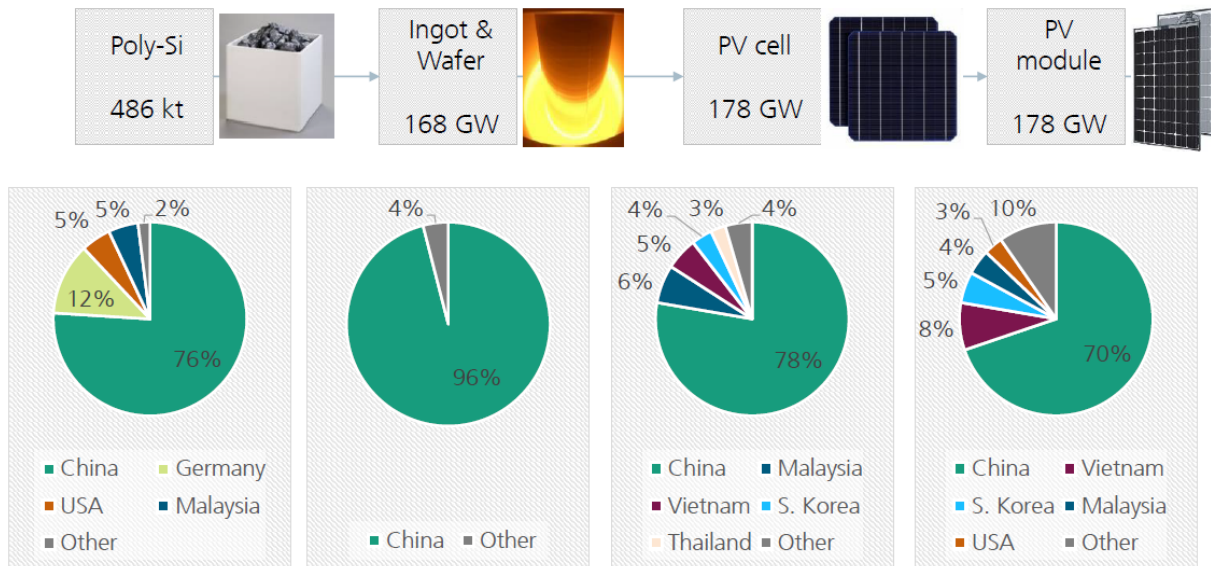


Abb. 3: Monopolstellung Chinas in den verschiedenen Fertigungsschritten. Quelle: IEA-PVPS Task 1 (2021).

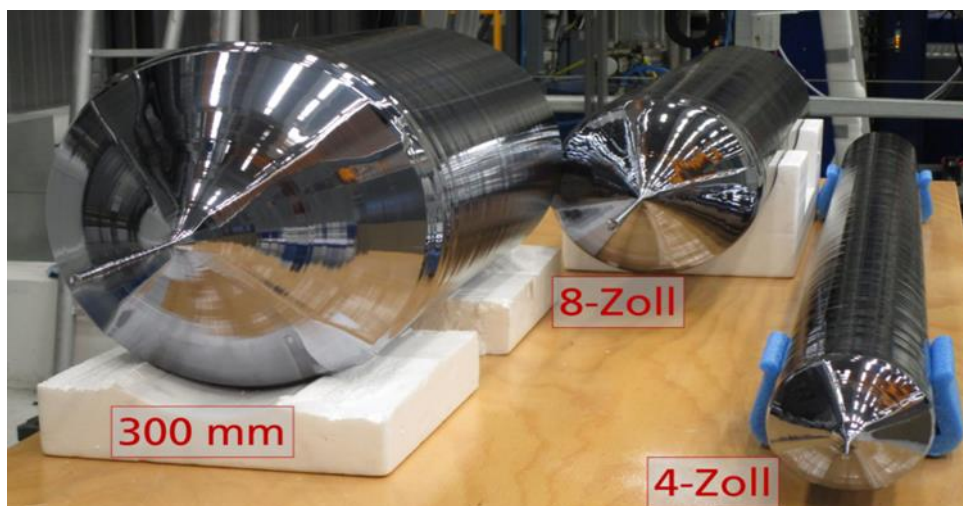


Abb. 4: Zunahme der Ingotdurchmesser aufgrund steigender Waferformate: rechts: 4“ aus den Anfangszeiten der kommerziellen PV-Produktion, Mitte: 8“, über lange Zeit das dominierende Format und links: 12“ – 300 mm, der notwendige Ingotdurchmesser für 210x210 mm Zellen. © Fraunhofer CSP

Polysilizium

Bezüglich der Materialbereitstellung dominiert der Siemens-Prozess auf Basis von Trichlorsilan (TCS) [4, 5]. Andere Abscheideverfahren, wie z.B. das Monosilan-Verfahren konnten sich nicht etablieren. Fluidized Bed Reaktoren [6] kommen noch zum Einsatz, aber ihre Bedeutung blieb deutlich hinter den Erwartungen zurück. Feedstock auf Basis von metallurgischen Reinigungsprozessen (up-graded metallurgical silicon – umg-Si) [7 - 9] konnte die Reinheitsstufen des Siemensprozesses nicht erreichen und keine merklichen Marktanteile gewinnen. Erschwert wurde die Vermarktungsmöglichkeit von umg-Si durch die Entwicklung im Zellbereich: die neueren Zelltechnologien (HJT, TOPCon) benötigen Monomaterial höchster Reinheit, um ihre maximalen Wirkungsgrade erreichen zu können. Dies ist mit kompensiertem 6N oder 7N Silizium nicht möglich. Als „PV-Grade Silicon“ wird heute Material mit einer Reinheit von 9N oder 9N+ bezeichnet, für die n-Typ Monokristallisation findet z.T. auch 11N bis 12N Material Verwendung. Bezüglich Preisentwicklung für die verschiedenen Qualitätsstufen sei auf die Webseite von PVinsights (Polysilicon Solar Price - PVinsights) [10] verwiesen.

Die Berechnung des jährlichen Siliziumbedarfs für die PV-Industrie ist sehr dynamisch: der Ertrag pro Zelle ist über die Jahre stetig gestiegen, die Waferdicke hat abgenommen (wenn auch nicht in dem Maße, wie es die alljährlichen Prognosen vorhergesagt hatten) und der Sägeverlust (kerf-loss) wurde stark reduziert.

- Waferdicke: die typische Waferdicke beträgt heute 160-165 μm . Die Vergrößerung des Formates auf 210x210 mm^2 lässt eine weitere starke Reduktion der Waferdicke unwahrscheinlich erscheinen, da ansonsten die Bruchrate ansteigt. Eine Alternative könnte die Verwendung von halbierten Blöcken sein (anstelle von Halbzellen, d.h. fertig prozessierten Vollformatzellen, die zum Prozessende in Halbzellen geteilt werden), da dies die mechanische Stabilität verbessert. Insbesondere für die HJT Technologie würden sich Waferdicken im Bereich 100 bis 120 μm sehr stark bezahlt machen.
- Materialverluste. Im Folgenden wird hier nur das Czochralskiverfahren in Kombination mit dem Diamantdrahtschneiden betrachtet. Die abgetrennten Top-, Tail- und Seitenbereiche des Monoingots werden wieder eingeschmolzen, sie stellen somit keinen Material-, sondern nur einen Energieverlust dar. Die Restschmelze im Tiegel (Potscrap) wird nicht direkt wiederverwertet, sondern wird in alternativen Anwendungen mit geringen Reinheitsanforderungen eingesetzt. Relativ gesehen stellt der Potscrap heute nur noch einen kleinen Anteil dar, da sechs bis acht Ingots mit Längen von 3 bis 5 m aus einem Tiegel gezogen werden (siehe Abschnitt „Czochralski Ziehen“). Geht man von einem Potscrap von 10 bis 20 kg aus, je nach Tiegeldurchmesser, entspricht das deutlich weniger als 1%. Der größte Materialverlust fällt beim Vieldrahtsägen an. Der typische kerf-loss liegt heute bei 55 bis 60 μm . Dies ist eine extreme Verbesserung gegenüber Werten von $>100 \mu\text{m}$, wie sie vor einigen Jahren noch üblich waren, entspricht aber bei einem 165 μm Wafer dennoch einem Verlust von $\approx 36\%$. Eine Rückgewinnung des Sägeabfalls in Form von solarfähigem Silizium ist bislang

nicht gelungen, es kann bestenfalls in niederpreisige Anwendungen einfließen, wie z.B. der Stahl- oder Aluminiumindustrie.

Das Gewicht eines 210x210 mm² Wafers beträgt ≈ 17 g (Waferdicke 165 μm), für die Herstellung werden jedoch ≈ 24 g Silizium benötigt. Im vergangenen Jahr wurden laut BNEF [11] global 268 GWp neu installiert, für 2023 werden 315 GWp erwartet. Legt man einen Siliziumverbrauch von 2,6 g/Watt zugrunde, wurde 2022 eine Siliziummenge von 700.000 Tonnen in der PV-Industrie verarbeitet, spätestens 2024 wird die Grenze von einer Million Tonnen Solarsilizium erreicht werden. Der entsprechende Materialwert und der CO₂-Fußabdruck muss bei der Betrachtung des Recyclings von End-of-Life PV Modulen diskutiert werden.

Kristallisation

Der Markt wird von monokristallinen Ingots, die nach der Czochralski-Methode [12] hergestellt werden, beherrscht. High-performance Multi [13], das vor wenigen Jahren noch sehr präsent war, ist praktisch verschwunden. Ein Nischendasein führt noch die Quasi-mono Blockerstarrung [14], d.h. die gerichtete Erstarrung in rechteckigen Tiegeln mit Abmessungen im Bereich bis zu 1,5x1,5 m², welche mit monokristallinen Keimplatten ausgelegt werden. Die Kosten für die Keimplatten, das nichtvermeidbare Auftreten von Versetzungen und die Schwierigkeit mit Dotierstoffen, deren Segregationskoeffizient deutlich von 1 abweicht, lassen die Zukunft dieses Verfahrens allerdings fraglich erscheinen. Ebenfalls nicht weiter diskutiert werden an dieser Stelle die Verfahren zum „Direct Wafering“, d.h. dem Herstellen eines Wafers aus der Schmelz- oder der Gasphase ohne Kristallisation eines Ingots/Blockes mit anschließendem Wafern [15]. Verschiedene Firmen befinden sich in der Entwicklungsphase, bezüglich Marktanteile spielen diese aber noch keine Rolle. Ein Grundproblem dieser disruptiven Entwicklungen ist, dass der Massenmarkt sich stetig weiterentwickelt und dabei von einer Vielzahl von Playern angetrieben wird, was ein höheres Entwicklungspotential erzeugt, als es Einzelspieler erreichen können.

Die Czochralski-Methode

Ursprünglich in den 1960er Jahren für die Halbleiterindustrie zur Industriereife entwickelt, ist das Ziehen aus der Schmelze heute die marktdominierende Technik für die Siliziumkristallisation (Abb. 5), sowohl was den Halbleiterbereich betrifft, als auch den Photovoltaikmarkt. Die verwendeten Anlagen für die Halbleiter- und für die PV-Industrie sind jedoch nicht direkt kompatibel: während die Halbleiterindustrie qualitätsgetrieben ist und unter Reinraumbedingungen arbeitet, ist die PV-Industrie kostengetrieben und verwendet deutlich einfachere Anlagen.

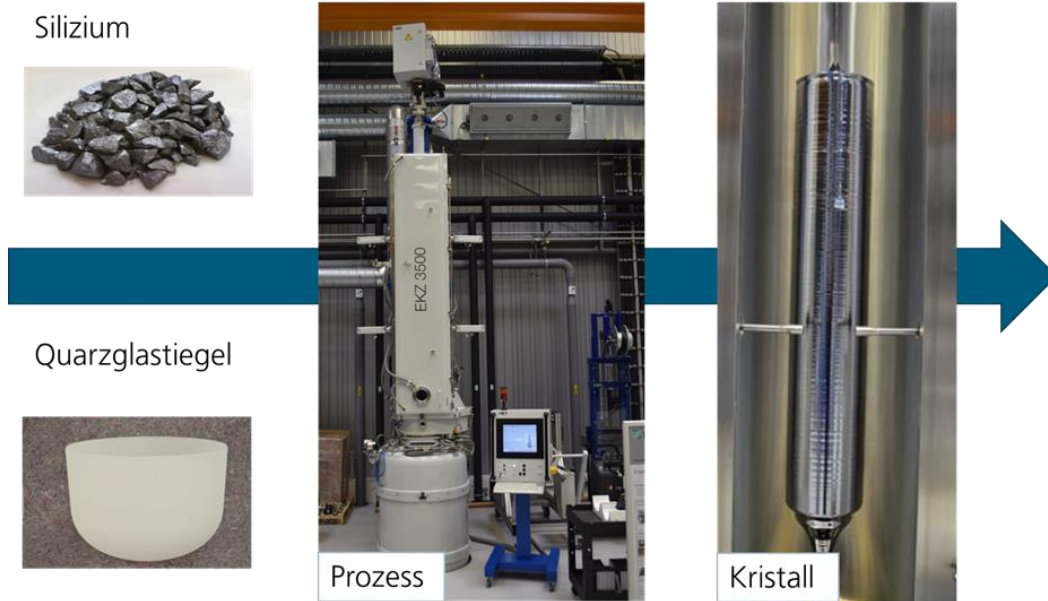


Abb. 5: Polysilizium wird in einem Quarzglasiegel (links) in einem Czochralski-Puller (Mitte) zu einem Monokristall umgeformt (rechts). © Fraunhofer CSP

Der Czochralski-Prozess kann in folgende Schritte unterteilt werden (vergleiche Abbildung 6):

- Beladen des Tiegels: dies wird im Allgemeinen in einem externen, staubreduzierten Bereich durchgeführt. Ein Großteil des Beladevorganges erfolgt nach wie vor manuell.
- Einsetzen des Tiegels in den Czochralski Puller: Die Hotzone des Pullers besteht aus Graphitbauteilen, zusammengesetzt aus über 50 Einzelkomponenten. Die Graphitbauteile weisen einen deutlichen Verschleiß auf, haben lange bis sehr lange Lieferzeiten und stellen einen erheblichen Anteil der Betriebskosten dar. Das genaue Design der Hotzone ist i.A. Betriebsgeheimnis, die Optimierung erfolgt im produzierenden Unternehmen und nicht durch den Anlagenhersteller.
- Aufschmelzen: Aufgrund des schlechten Füllfaktors der Polysiliziumbrocken füllt die Siliziumschmelze den Tiegel ungefähr zur Hälfte.
- Nachfeeden: Über interne oder externe Feeder wird festes Polysilizium in die Schmelze zugegeben, bis die optimale Tiegelfüllhöhe erreicht ist. Die weiteste Verbreitung weisen interne Feeder auf. Da diese nur eine Kapazität von 60 bis 100 kg aufweisen, sind je nach Tiegelgröße mehrere Feedvorgänge notwendig.
- Homogenisieren: Nach dem kompletten Aufschmelzen ist eine Homogenisierungsphase notwendig, damit ein stabiles Temperaturfeld in der Hotzone und in der Schmelze vorliegt.
- Ankeimen: der Keim mit Durchmesser von 10 bis 15 mm wird sukzessive mit der Schmelze in Kontakt gebracht.

- Dünnhals: ein Dünnhals mit ungefähr 100 mm Länge und einem minimalen Durchmesser von 3-5 mm wird gezogen, wobei die Ziehgeschwindigkeit möglichst hoch sein sollte, im optimalen Falle im Bereich von 5 mm/min. Hierdurch wachsen Versetzungen, die während der Kontaktaufnahme des (relativ) kalten Keimes mit der heißen Schmelze induziert worden sind, aus dem kristallisierenden Dünnhals aus.
- Schulter: durch Absenken der Leistung und Reduktion der Ziehgeschwindigkeit wird eine Verbreiterung des Kristalls hervorgerufen.
- Stab (Body): ebenfalls durch entsprechende Wahl von Ziehgeschwindigkeit und Leistung erfolgt der Übergang zu einem konstanten Durchmesser.
- Endkonus: der Kristall muss langsam aus der Schmelze gezogen werden, anderenfalls werden Versetzungen und Stapelfehler induziert, die sich auf eine Länge entsprechend des Kristalldurchmessers in den bereits gezogenen Kristall hineinziehen („zurückschlagen“). Daher wird der Durchmesser langsam reduziert bis nur noch eine dünne Spitze in Kontakt mit der Schmelze ist.
- Kristallentnahme und erneutes Feeden von frischem Polysilizium in den heißen Tiegel mit der noch vorhandenen Restschmelze.

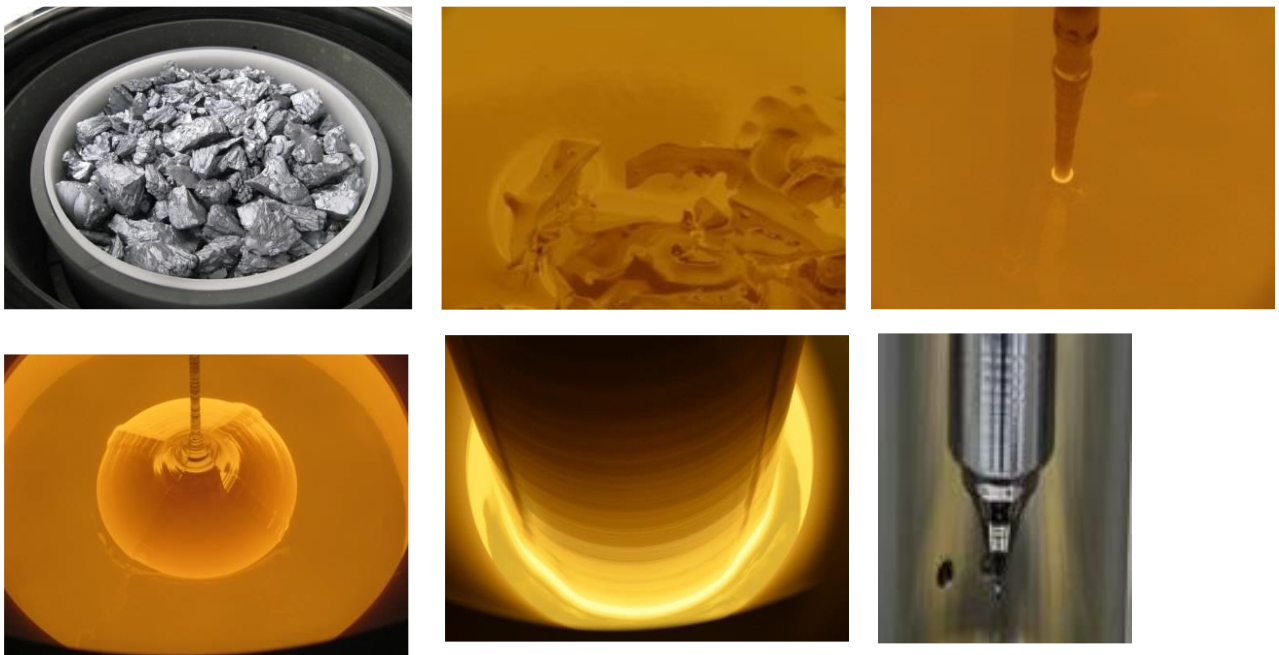


Abb. 6: Die verschiedenen Prozessschritte bei der Monokristallherstellung nach Czochralski.
© Fraunhofer CSP

Aktuell werden 6 bis 8 Durchgänge mit einem Tiegel gefahren (siehe auch Abb. 8).

Die Entwicklung im Kristallisationsbereich verlief in den letzten Jahren äußerst rasant. Betrachtete man die typischen Kenngrößen aus dem Jahr 2016 und vergleicht mit 2022, ergibt sich folgendes Bild:

2016:	2022:
Hotzone Durchmesser: 22“ bis 24“	Kesselnenddurchmesser: 160 cm
Polysilizium Einwaage: 140 kg	Polysilizium Einwaage: bis 1.000 kg
Tiegeldurchmesser: 20-22“	Tiegeldurchmesser: 36“, z.T. bis 42“
Tiegelstandzeit: 150 h	Tiegelstandzeit: 500 h
Kristalldurchmesser: 8-9“	Kristalldurchmesser: ≤300 mm
Ziehgeschwindigkeit: bis 1,2 mm/min	Ziehgeschwindigkeit: bis 1,6 mm/min

Mit modernen Anlagen können heute Monokristalle mit einer Länge bis 5 m gezogen werden (Abb. 7). Der Ziehprozess erfolgt weitgehend automatisch, ein Eingreifen des Anlagenbedieners ist nur noch in Notfällen erforderlich.



Abb.7: Monokristall mit 5 m Länge, hergestellt von der Firma Kayex-Linton (China) [16].

Die Durchmesserkontrolle wird über optische Systeme geregelt, neue Anlagen verfügen auch über eine automatische Erkennung eines möglichen Strukturverlustes. Tritt der Strukturverlust im Anfangsbereich der Kristallisation auf, wird das bereits gezogene Stück komplett zurückgeschmolzen. Findet der Strukturverlust zu einem fortgeschrittenen Zeitpunkt statt, wird der Ingot direkt entnommen, der Gutanteil verwertet und der Defektbehaftete Teil recycelt.

Um Prozesszeit zu sparen, verzichten manche Firmen auf die Kristallisation eines Endkonus und trennen den Kristall ruckartig von der Schmelze. Hierdurch kommt es zwar zur Ausbildung von Defekten auf eine Länge entsprechend dem Kristalldurchmesser (aufgrund der bevorzugten Ausbildung von Versetzungen und Stapelfehler im Winkel von 45°). Das gestörte Endstück wird abgetrennt und wieder eingeschmolzen.

Wie eingangs erwähnt, wurde die Bordotierung komplett durch die Verwendung von Gallium abgelöst. Im Normalfall würde über die Kristalllänge ein deutlicher Widerstandsabfall auftreten, da sich Gallium aufgrund seines kleinen Segregationskoeffizienten in der Schmelze anreichert und somit mit abnehmender Schmelzmenge verstärkt

in den Kristall eingebaut wird. Eine Zugabe von undotiertem Silizium würde dem entgegenwirken (Konzept des Continous-Czochralski Ziehens), dies konnte allerdings

bislang nicht großtechnisch auf wirtschaftliche Weise umgesetzt werden. Die stärkste Änderung des Widerstandes tritt hauptsächlich im späteren Verlauf der Kristallisation auf, wenn sich der Dotierstoff in einer immer geringer werdende Restschmelze aufkonzentriert (praktisch wird nur ein minimaler Anteil des eingewogenen Dotierstoffes in den Kristall eingebaut). Eine pragmatische Lösung, die heute vielfach Anwendung findet, besteht im Ziehen aus kürzeren Kristallen und einem Verbleib einer größeren Menge an Restschmelze im Tiegel, welche dann für den nächsten Ziehvorgang mit frischem Polysilizium aufgefüllt wird. Dies erfordert zwar eine längere Prozesszeit durch die zusätzlichen Entnahmevorgänge, aber erhöht die Gutausbeute erheblich.

Im Falle von n-Typ Material kommt nur Phosphor als Dotierstoff in Frage. Der Segregationskoeffizient beträgt 0,35, was zu keinen größeren Problemen im Widerstandsverlauf führt. Hier stellt sich aber die Frage, wie der Dotierstoff beigemischt wird. Meist wird hierfür hochdotiertes Silizium ($10^{18} - 10^{19} \text{ at/cm}^3$) verwendet. Da für Material von $1 \Omega\text{cm}$ eine Dotierung von ungefähr $7 \times 10^{15} \text{ at/cm}^3$ benötigt wird, reicht ein Kilogramm hochdotiertes Silizium für die Kristallisation von einer Tonne PV-Silizium. Die Herausforderung ist die Herstellung des hochdotierten Materials, hierfür muss mit elementarem Phosphor gearbeitet werden, was spezielle Anlagen und Schutzvorrichtungen nötig macht. Im Falle von stark steigendem Bedarf kann sich hier ein Engpass einstellen.

Für die Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit hat sich die Verwendung von wassergekühlten Kühlmanschetten etabliert, die um den wachsenden Kristall angeordnet sind und bis in die Nähe der Siliziumschmelze reichen. Im Falle eines direkten Kontaktes von Kühlmanschette und Schmelze oder im Falle von Undichtigkeiten birgt dies ein gewisses Risikopotential: Wasser in Verbindung mit flüssigem Silizium führt zu einem schlagartigen Druckanstieg im Kessel oder kann im Extremfall auch zur Bildung von Wasserstoff führen.

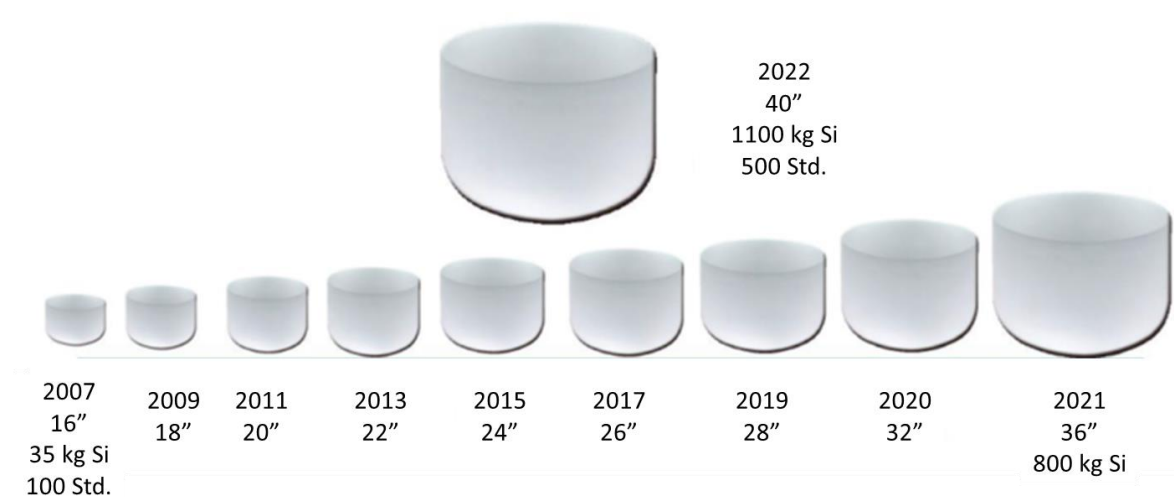


Abb. 8: Entwicklung der Tiegelgrößen zwischen 2007, 16" (links unten) und 2022, 40" (Mitte oben). Stundenangabe: maximale Prozesszeit.

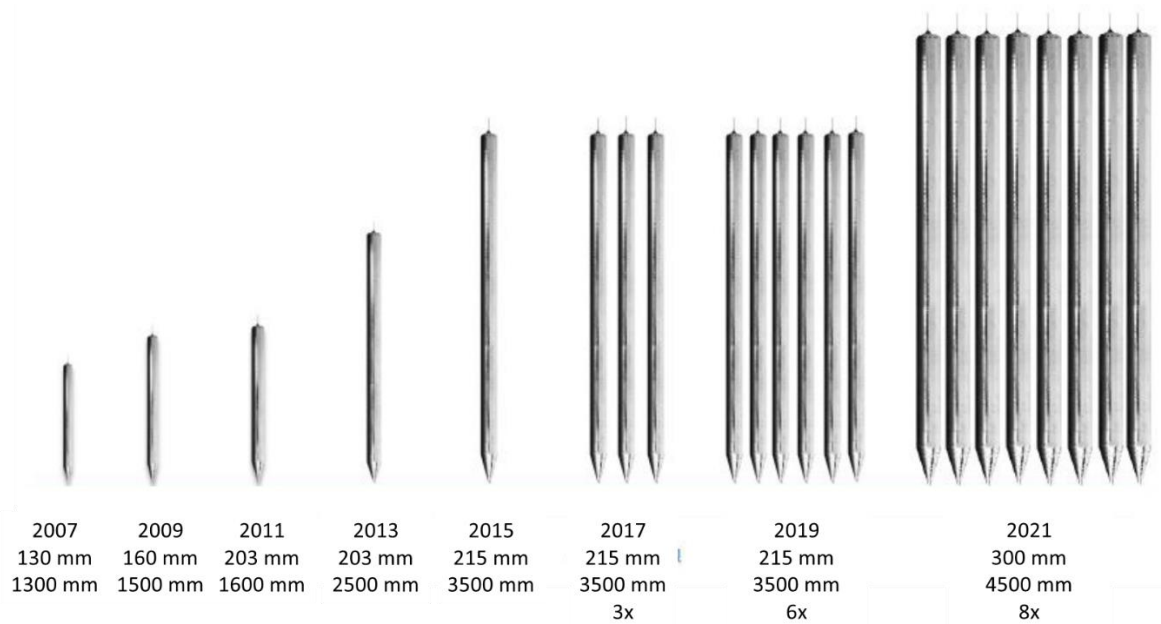


Abb. 9: Entwicklung von Durchmesser, Länge und Anzahl von Monoingots, die aus einem Tiegel gezogen werden. Links der Stand von 2007, $d=130$, $l=1300$ mm und rechts von 2021, $d=300$ mm, $l=4.500$ mm, Anzahl 7 Stück pro Lauf.

Wafering

Nach der Kristallisation und der Ingotinspektion erfolgt die Waferfertigung. Da Wafer-sägen nur eine bestimmte Länge verarbeiten können, welche kürzer ist, als der Mono-kristall, erfolgt im ersten Schritt das Ablängen in definierte Längen. Hierbei wird auch der Kopf (Top oder Crown) und der Endkonus (Tail) entfernt. Die runden Siliziumstücke werden quadriert, d.h. die Seiten werden abgesägt. Sowohl Top und Tail wie auch die Seitenbretter gehen in das interne Recycling. Im einfachsten Falle erfolgt nur ein Waschvorgang, bevor die Teile in kleine Stücke gebrochen werden, meist erfolgt aber ein saurer Ätzschritt, um sicherzustellen, dass kein Metallabrieb oder Reste des Sä-gevorganges verschleppt werden. Der Trennvorgang des Quadrierens erzeugt Risse/Mikrorisse, die von der Oberfläche in das Volumen des Siliziumblocks („Brick“) hineinreichen. Die Risse reduzieren die mechanische Festigkeit der zukünftigen Wafer massiv, ohne entfernen / deaktivieren des gestörten Bereiches resultiert eine hohe Bruchrate. Die Oberflächenbehandlung der Blöcke erfolgt in Form eines Schleif- / Po-lierprozesses oder durch einen Ätzvorgang. Der Folgeschritt stellt das eigentliche Wafering dar /Abb. 10), hier werden in einer Vieldrahtsäge die Wafer mit gewünschter Dicke hergestellt. Heute wird ausschließlich mit Diamantdraht gearbeitet, die Verwen-dung von losem Schneidkorn (Slurry – SiC Körner in einer Polyethylenglykol-Suspen-sion) wird nicht mehr eingesetzt, da der Diamantdrahtprozess höhere Schnittraten er-laubt und einen geringeren kerf-loss erzeugt. Für den Diamantdraht hat sich die Ni-ckelplatinierung durchgesetzt, d.h. Diamantkörner einer definierten Korngrößenver-teilung werden mittels einer Nickelschicht auf einem Stahldraht fixiert.

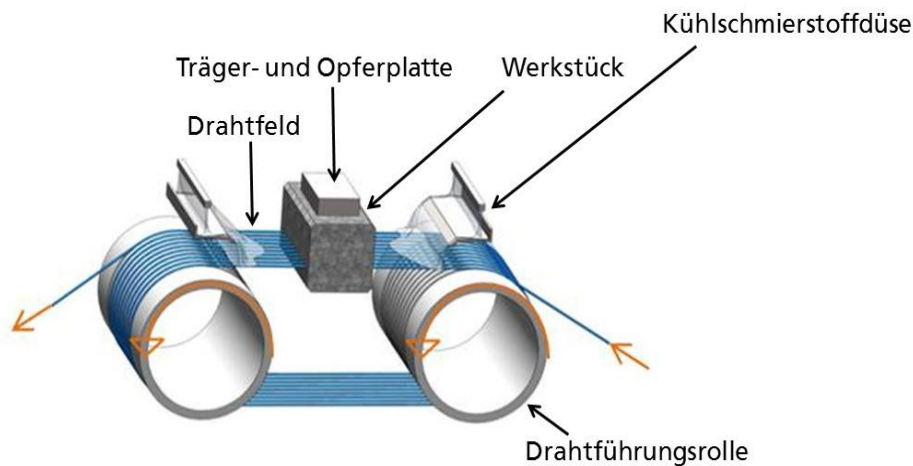


Abb. 10: Grundprinzip des Vieldrahtsägens.

Der Draht wird mit hoher Geschwindigkeit (>10 m/s) durch die Probe gefahren. Da die Drahtrolle nur eine endliche Menge an Draht aufnehmen kann (Größenordnung 50 km) und der Draht nach einem Durchgang durch das Probenstück noch ausreichend Diamantkörner aufweist, wird der Draht vorwärts und rückwärts gefahren (Pendelmodus), wobei immer eine gewisse Menge frischer Draht zugegeben wird. Die Probe hängt an einem Halter und wird mit definierter Vorschubgeschwindigkeit in das Drahtfeld hineingefahren. Der Vieldraht-Sägeprozess hat in Bezug auf die Drahtstärken und damit der Reduktion des Sägeverschnittes in den vergangenen Jahren eine enorme Entwicklung an den Tag gelegt:

- Der Kerndurchmesser des Drahtes liegt heute im Bereich von 45 - 50 μm , wobei auch bereits Drähte von 38 μm benutzt werden.
- Die Beladelänge moderner Sägen beträgt ungefähr 100 cm. Das heißt in einem Sägeschnitt werden über 4.000 Wafer erzeugt.

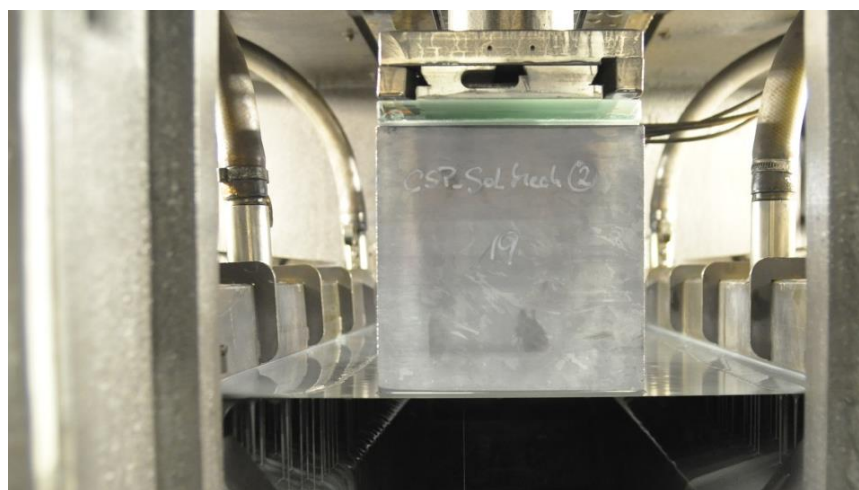


Abb. 11: Siliziumblock im Inneren des Sägeraumes zu Beginn des Schneidprozesses.

Das Grundprinzip ist wie folgt:

- Der Block wird auf einen Beam (Opferplatte aus Glas oder Kunststoff) aufgeklebt, der Beam wird auf einen Halter aus Edelstahl geklebt.
- Die Länge der einzelnen Blöcke sollte aus Gewichtsgründen, je nach Kantenlänge, nicht mehr als 30 bis 40 cm betragen.
- Das Aufkleben erfolgt automatisiert, dies reduziert den Klebstoffverbrauch. Wichtig bei der Verklebung ist, dass die Wafer nach dem Sägen auf dem Beam kleben bleiben und nicht abfallen, auch wenn dann die Klebefläche nur noch entsprechend der Waferdicke, ungefähr 160 μm breit ist.
- Der Edelstahlhalter wird in die Säge eingehängt und fixiert.
- Eine wässrige Lösung (zusammen mit Kühlschmiermittel) wird während des Sägeprozesses gleichmäßig auf das Drahtfeld gegeben.
- Nach der Entnahme erfolgt das Ablösen, die Grob- und die Feinreinigung.
- Der finale Schritt ist die Waferinspektion mit dem Aussortieren der Wafer, die außerhalb der Spezifikation liegen.

Derzeit sind keine grundlegenden Entwicklungen im Bereich des Waferschneidens erkennbar. Mit 38 μm Kerndrahtdicke dürfte das Limit des mechanisch vertretbaren nahezu erreicht sein. Eine größere Beladelänge bringt eher wenig Vorteile, verteuert aber den Prozess und beansprucht die Drahtführungsrollen verstärkt. Komplette andere Herangehensweise, wie z.B. das Wafer-Splitting [17], bei dem mittels fokussiertem Laserlicht eine Schädigungsschicht unterhalb der Oberfläche erzeugt wird, welche dann durch Kälteeinwirkung zum Absprengen des Wafers führt, sind für Silizium zu teuer und nur für hochpreisige Materialien wie e.g. SiC sinnvoll.

Abbildung 12 zeigt 210x210 mm² Wafer, nach unserem Kenntnisstand die ersten PV-Wafer dieser Größe, die in Europa hergestellt wurden.

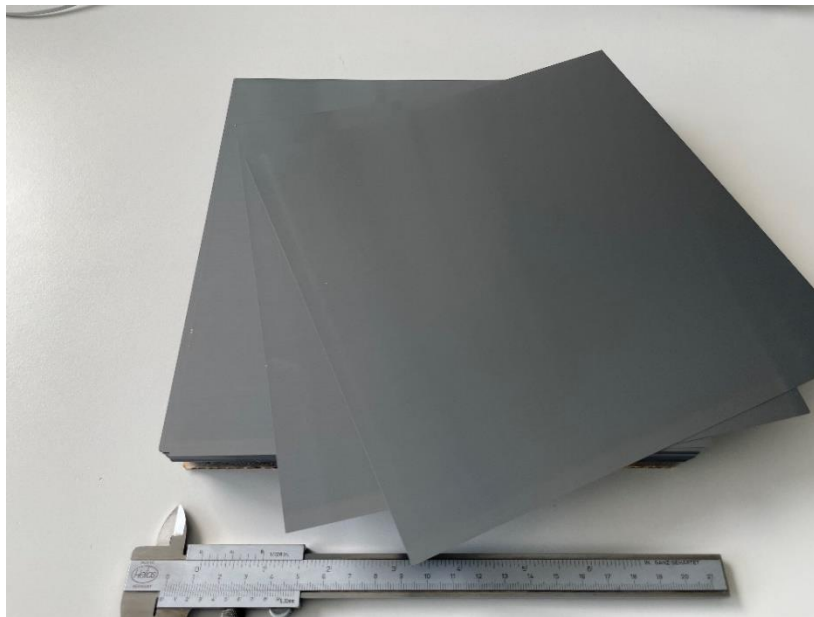


Abb. 12: Wafer im Format G12 / 210x210 mm², hergestellt am Fraunhofer CSP.

Rohstoffrückführung – Recycling von Altmodulen

Wie eingangs dargestellt, sind derzeit in Deutschland ungefähr 65 GWp PV installiert, weltweit mehr als 1 TWp. Diese Altmodule enthalten eine erhebliche Menge an Wertstoffen, insbesondere Silber und Silizium. Die exakte Menge ist schwer zu ermitteln, da nur die installierte Leistung erfasst ist, aber nicht die zugrundeliegende Waferdicke und die Zelleffizienz. Unter Berücksichtigung des Installationszeitraumes und der Entwicklung der Modulleistung kann von einer Siliziummenge von 250.000 bis 300.000 t für Deutschland ausgegangen werden, weltweit summiert sich die verbaute Siliziummenge auf über 4 Millionen Tonnen. Betrachtet man den CO₂-Fußabdruck von Silizium und den Marktwert von Solarsilizium¹, erscheint eine sinnvolle Strategie zur Materialrückgewinnung absolut notwendig. Die Zellen und somit das Silizium aus den Altmodulen zurückzugewinnen, ist technisch herausfordernd, Module sind dafür konzipiert, dass sie allen Einflüssen für 20 bis 30 Jahren standhalten, dementsprechend fest ist der Verbund.

Über mechanische, thermische und chemische Zerkleinerungs- und Reinigungsprozesse ist es möglich, Silizium zurückzugewinnen. Folgende Einschränkungen müssen berücksichtigt werden:

- Nach der Herauslösung der Zellfragmente aus dem Laminat ist zwingend eine nasschemische Behandlung erforderlich, anders können der Rückkontakt, die Silberfinger und die Lotrückstände nicht entfernt werden.
- Der Emitter muss mit einer Mischung aus HNO₃ und HF weggeätzt werden.
- Die Basisdotierung bleibt erhalten. Da die derzeit anfallenden Module durchweg mit einer Bordotierung versehen sind, ist auch das zurückgewonnene im Bereich 1-2 Ωcm bordotiert. Dies wird sich in der Zukunft verändern, erfordert dann aber eine Vorsortierung entsprechend der Basisdotierung.



Abb. 13: Links: Altmodule unterschiedlicher Herkunft. Rechts am Fraunhofer CSP zurückgewonnene Zellfragmente.

¹ Laut PVinsights lag der durchschnittliche Preis für 9N Silizium in China am 4.1.2023 bei 17,5 \$/kg.

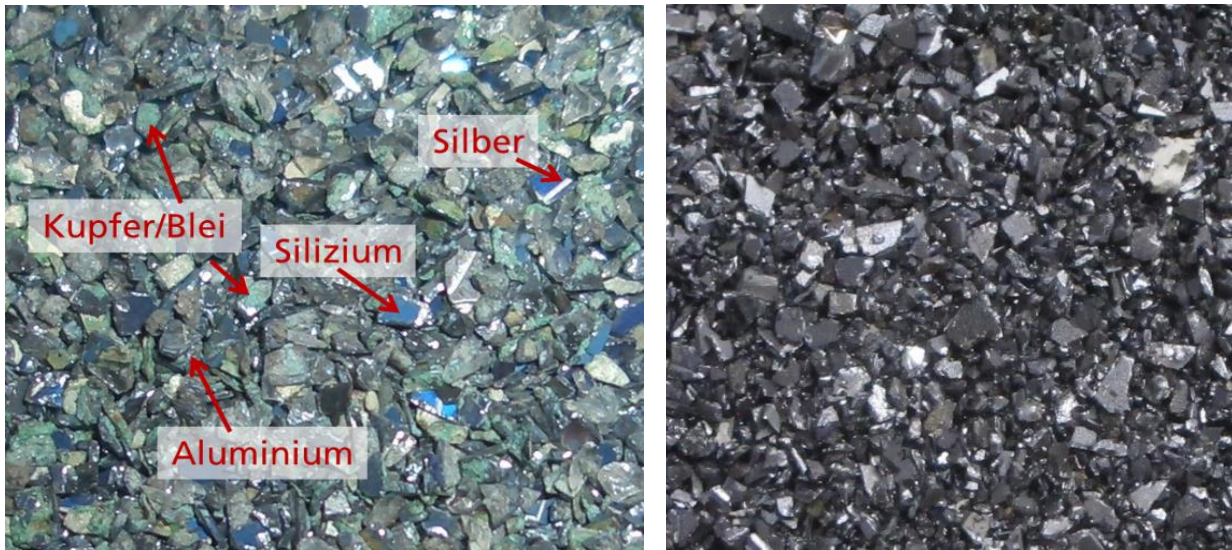


Abb. 14: Links: Zellfragmente mit anhaftenden metallischen Komponenten. **Rechts:** Silizium nach den chemischen Behandlungsschritten.

Nach der chemischen Aufbereitung des Siliziums wurde das Material in einem Czochralskitiegel aufgeschmolzen und ein Monoingot aus 100% recyceltem Silizium hergestellt. Die resultierenden Wafer (156x156 mm²) sind in Abb. 15 dargestellt. PERC-Zellen auf Basis dieser Wafer zeigten eine maximale Effizienz von 19,7% [18]. Dies ist weniger, als mit virgin Polysilizium erreicht wird, aber es zeigt:

- Das Potenzial ist vorhanden, um Silizium aus Altmodulen zurückzugewinnen.
- Die Zelleffizienz ist sicherlich höher als die der ursprünglichen Zellen.
- Das Fraunhofer CSP hat eine entsprechende Prozesskette entwickelt, um aus Altmodulen solartaugliches Silizium zurückzugewinnen.

Erstaunlich ist das Ergebnis auch vor dem Hintergrund, dass eine Mischung aus multikristallinen und monokristallinen Modulen unterschiedlichster Hersteller verwendet wurde. Sicherlich ist hier noch viel Entwicklungsarbeit zu leisten, aber die Möglichkeiten wurden jedenfalls aufgezeigt. Da Silizium in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt wird, eröffnen sich einem auch Optionen in anderen Industriezweigen.

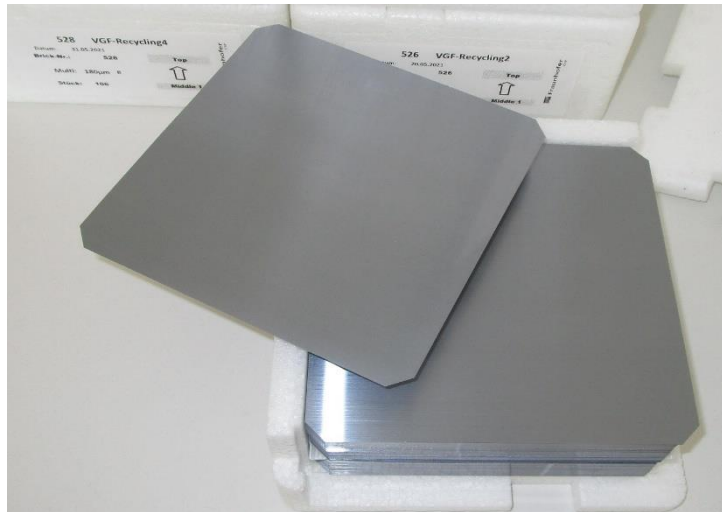


Abb. 15: Wafer aus 100% recyceltem Silizium aus Altmodulen unbekannter Zusammensetzung und Herkunft.

Zusammenfassung

Im Bereich Kristallisation und Wafering wurden in den vergangenen Jahren massive Fortschritte erzielt. Die Einwaagen haben sich vervielfacht, es werden heute Kristalle von 300 mm Durchmesser und bis zu 5 m Länge gezogen, Tiegelstandzeiten bis zu 500 Stunden sind möglich. Beim Waferschneiden ist insbesondere die Drahtentwicklung beeindruckend: Drahtstärken im Bereich 40 bis 50 μm werden heute standardmäßig verwendet.

Als Dotierstoff kommen nur noch Gallium oder Phosphor zum Einsatz, Bor wird nicht mehr verwendet. Als Waferformat scheinen sich die zwei Größen 182x182 mm^2 und 210x210 mm^2 durchzusetzen. Der Übergang zu dünneren Wafern (<160 μm) erfolgt sehr langsam, hier werden nur kleine Veränderungen für die kommenden Jahre erwartet.

Allerdings haben diese Entwicklungen hauptsächlich in Asien/China stattgefunden, in Europa besteht hier erheblicher Nachholbedarf, will man den Anschluss nicht komplett verlieren.

Tabelle 1 fasst die wichtigsten Eckpunkte bezüglich installierter Leistung, Polysiliziumbedarf und Anzahl der Kristallisationsanlagen für die Erreichung der Ausbauziele zusammen. Das Ausbauziel von 215 GWp für Deutschland für 2030 ist einerseits dringend notwendig, will man die festgelegten Klimaziele einhalten und sich eine eigene Versorgungssicherheit aufbauen. Andererseits sind sie auch sehr ambitioniert und in Anbetracht der aktuell vorhandenen Produktionskapazitäten nur mit massiven Kraftanstrengungen realisierbar. Insbesondere im Ingot und Waferbereich ist praktisch

keine Produktionskapazität in Deutschland / in Europa mehr vorhanden. Einzig in Norwegen bestehen noch kleinere Kapazitäten und in der Türkei wurde eine vertikal integrierte Fertigung aufgebaut, die aber primär für den inländischen Markt produziert.

Tabelle 1: Eckpunkte zur PV Kapazität, dem Siliziumverbrauch und der vorhandenen Waferkapazität.

Installierte PV-Leistung weltweit (2022)	>1.000 GWp
Installierte PV-Leistung Deutschland (2022)	≈65 GWp
Silizium in PV-Anlagen weltweit	>4 Millionen Tonnen *
Silizium in PV-Anlagen in Deutschland	≈250.000 – 300.000 t *
Polysiliziumbedarf 2022 weltweit	≈700.000 t
Polysiliziumbedarf für 100 GWp Kapazität in Europa	≈250.000 t
Produktionskapazität eines modernen Cz-Puller	≈15 MW/Puller **
Anzahl Cz-Puller für 100 GWp Ziel	6.500 Puller
Ausbauziel Deutschland 2030	215 GWp
Derzeit vorhandene Waferkapazität in Europa (nur PV)	<<5 GW

* Ältere Module verwendeten deutlich dickere Wafer und wiesen eine geringere Leistung auf.

** Die Herstellerangaben zeigen eine gewisse Breite in Bezug auf die Leistungsdaten der jeweiligen Anlagen.

Für die Kristallisation wie auch für das Wafering gilt: die Anlagenentwicklung ist komplett in chinesischer Hand, europäische Anlagen sind derzeit nicht mehr verfügbar. Ähnliches gilt auch für die beiden Verbrauchsstoffe Quarzglasziegel und Diamantdraht. Bei Graphitherstellern ist die Situation etwas differenzierter, hier ist das Hauptproblem die mangelnde Verfügbarkeit und Produktionskapazität, bei steigenden Nachfragen aus anderen (höherpreisigen) Anwendungen, wie beispielsweise die Herstellung von SiC Einkristallen, welche einen sehr hohen Graphitverbrauch aufweist.

Einzig bei der Herstellung von Polysilizium gibt es noch signifikante Produktionskapazitäten in Deutschland: das qualitativ hochwertigste Polysilizium wird nach wie vor in Deutschland hergestellt, der Weltmarktanteil lag 2021 bei ungefähr 12%.

Das derzeitige Grundproblem liegt in der hochgradigen Importabhängigkeit Europas vom asiatischen (insbesondere chinesischen) Markt. Dies betrifft Anlagen, Verbrauchsmittel, Ingot, Wafer, Zellen und Module. Sollten massive Lieferkettenprobleme auftreten, sind die deutschen / europäischen Ausbauziele bezüglich Photovoltaik hinfällig. Eine massive und schnelle Investitionspolitik für den Wiederaufbau einer europäischen PV-Industrie ist erforderlich. Diese Thematik wurde auch im Rahmen eines europäischen Workshops zur Czochralski Kristallisation, welcher im Oktober 2022 am

Fraunhofer CSP durchgeführt wurde, diskutiert. Seitens der Industrie wurden verschiedene Punkte deutlich artikuliert, welche in einer gemeinsamen Presseerklärung zusammengefasst wurden [19]:

- Es bedarf einer Planungssicherheit. Niemand ist bereit, Investitionen im Milliardenbereich zu tätigen, ohne dass ein vernünftiger Planungshorizont vorliegt. Insbesondere, da einige europäische Firmen in den Anfangsjahren des deutschen PV-Aufschwungs sehr negative Erfahrungen gemacht haben, ist heute eine gewisse Zurückhaltung zu verspüren.
- Europa muss dem amerikanischen Inflation Reduction Act ein vergleichbares Programm entgegensetzen. Werden hier nicht konkrete (und schnelle) Schritte unternommen, werden für Europa vorgesehene Investitionen in die USA verlagert.

Derzeit gibt es noch Expertise und Knowhow in Deutschland und in Europa im Bereich Ingoherstellung und Waferschneiden, aber je länger diese nicht aktiv ausgebaut werden, um so schwerer wird es am Ende, den Anschluss an chinesische Hersteller zu halten.

Danksagung

Ganz herzlichen Dank an die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Fraunhofer CSP-ISE, welche in langjährigen Forschungsarbeiten zu den hier dargestellten Ergebnissen und Erkenntnissen beigetragen haben. Ferner bedanken wir uns bei dem Bundesministerium für Wirtschaft und Klima (BMWK), ohne dessen finanzielle Unterstützung in diversen Projekten die hier gezeigten Arbeiten nicht möglich gewesen wären.

Quellenverzeichnis

- [1] www.bundesnetzagentur.de>Energie>EE-Statistik MaStR BNetzA (pdf)
- [2] T. Niewelt, J. Schön, W. Warta, S.W. Glunz, M.C. Schubert: Degradation of crystalline silicon due to boron oxygen defects, IEEE Journal of Photovoltaics - October 2016 PP. 99, 1-16
- [3] International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) - vdma.org - VDMA
- [4] K. Hesse, E. Schindlbeck, E. Dornberger: Status and development of solar-grade silicon feedstock: 24th European Photovoltaic Solar Conference 2009, pp. 883-885.
- [5] Dazhou, Y. (2018). Siemens Process. In: Yang, D. (eds) Handbook of Photovoltaic Silicon. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-52735-1_4-1

- [6] W.O. Filtvedt et al.: Development of fluidized bed reactors for silicon production, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 94, Issue 12, December 2010, Pages 1980-1995.
- [7] J. Safarian, G. Tranell, and M. Tangstad, "Processes for upgrading metallurgical grade silicon to solar grade silicon," Energy Procedia, vol. 20, no. 1876, pp. 88–97, 2012.
- [8] A. K. Søliland et al., "Solar silicon from a metallurgical route by Elkem Solar – a viable alternative to virgin polysilicon," 2012.
- [9] M. Heuer: Chapter Two - Metallurgical Grade and Metallurgically Refined Silicon for Photovoltaics, Semiconductors and Semimetals, Volume 89, 2013, Pages 77-134
- [10] <http://pvinsights.com>
- [11] Global solar capacity additions hit 268 GW in 2022, says BNEF – pv magazine International (pv-magazine.com)
- [12] W Zulehner: Czochralski growth of silicon; Journal of Crystal Growth, Volume 65, Issues 1–3, 2 December 1983, Pages 189-213.
- [13] C.W.Lan^aA.Lan, C.F.Yang, H.P.Hsu, M.Yang, A.Yu, B.Hsu, W.C.Hsu, A.Yang: The emergence of high-performance multi-crystalline silicon in photovoltaics, Journal of Crystal Growth Volume 468, 15 June 2017, Pages 17-23
- [14] Martin C. Schubert, Florian Schindler, Jan Benick, Stephan Riepe, PatriciaKrenckel, Armin Richter, Ralph Müller, Benjamin Hammann, Sebastian Nold: The potential of cast silicon, Solar Energy Materials and Solar Cells Volume 219, January 2021, 110789.
- [15] Enrica Leccisi, Adam Lorenz, and Vasilis Fthenakis: Life-Cycle Analysis of Crystalline-Si "Direct Wafer", and Tandem Perovskite PV Modules and Systems, IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS, 2156-3381 © 2022 IEEE. Personal use is permitted, but republication/redistribution requires IEEE permission.
- [16] News Landing Page | Linton Crystal Technologies
- [17] SILTECTRA™ - Infineon Technologies
- [18] <https://www.ise.fraunhofer.de/de/presse-und-medien/presseinformationen/2022/perc-solarzellen-aus-recyceltem-silizium-hergestellt.html>
- [19] Press release Fraunhofer ISE, 11. Januar 2023: Joint statement on the Re-establishing an upstream solar manufacturing value chain in Europe