



LEIBNIZ-INSTITUT

für interdisziplinäre Studien e.V.

(LIFIS)

Das high-tech Material Silicium im Spannungsfeld zwischen kostengünstiger Herstellung & höchsten Qualitätsansprüchen

Rolf Merker (1,3), Gerd Lippold (2), Hans Harter (3)

1- pik service gmbh, Grafing b. München

2- PSC Polysilane Chemicals GmbH, Leipzig

3- Activ Solar GmbH, Wien

Gliederung

Allgemeines

- Geschichte
- PV als marktverändernde Triebkraft der Silcium-Herstellung

Optimierungsstrategien (Evolution vs. Revolution) bezüglich

- Kosten
- Qualität

Evolutionsziele der c-Si-PV

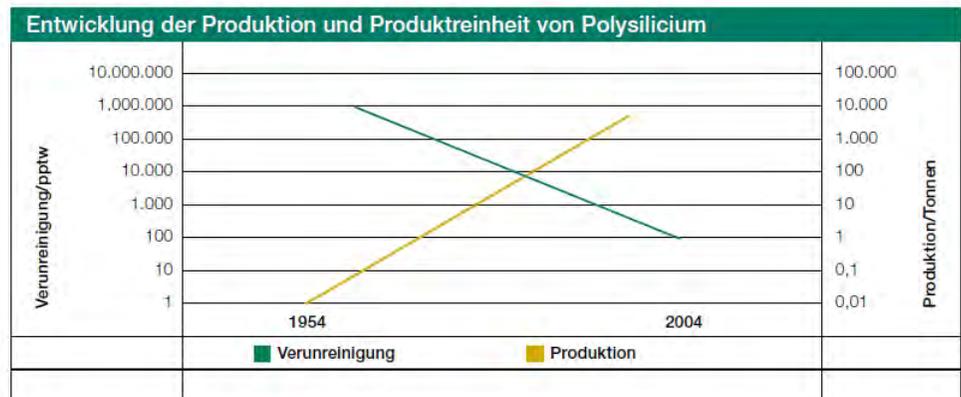
Perspektiven für c-Si jenseits der konservativen Roadmap

Herstellung von Reinstsilicium durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von (Chlor)Silan:

Seit mehr als 50 Jahren Basisprozess zur industriellen Erzeugung von Si mit Halbleiterreinheit



Si-Produktion bei Wacker, 1963

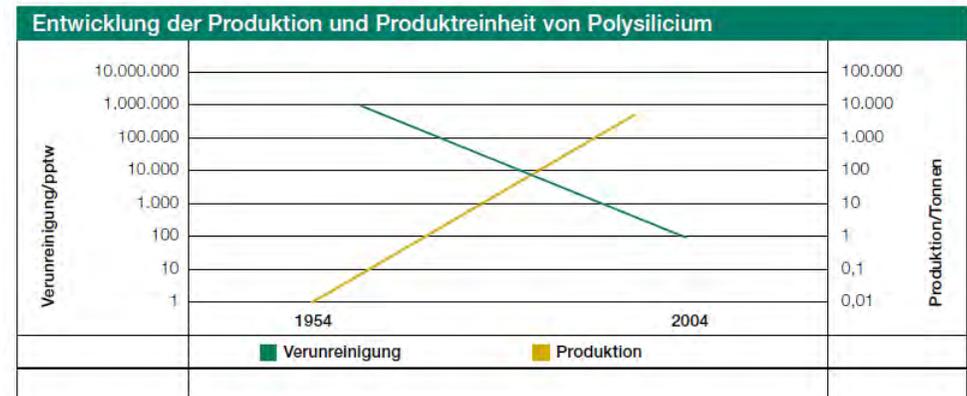


Quelle: Wacker Chemie AG: „DIE GESCHICHTE DER ZUKUNFT 50 JAHRE WACKER POLYSILICIUM“, 2004

Heute: mit Abstand dominierendes Verfahren mit Kapazitäten von > 200.000 t/a

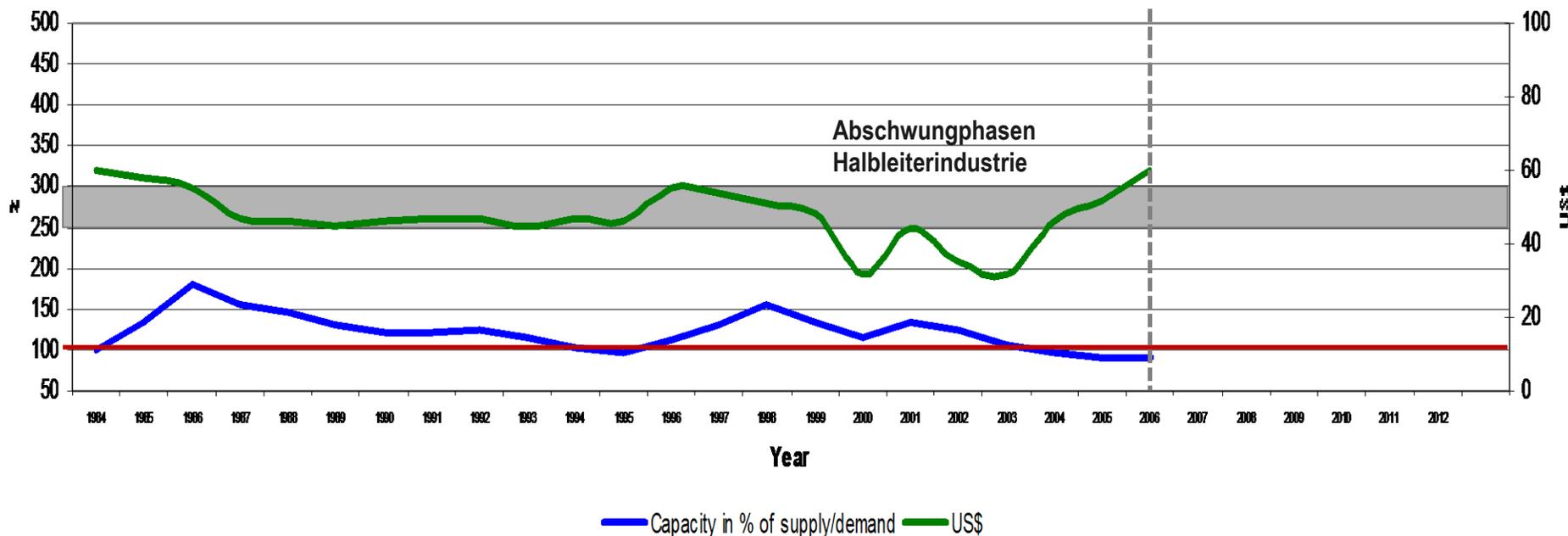


Si-Produktion bei Wacker, 2001



Quelle: Wacker Chemie AG: „DIE GESCHICHTE DER ZUKUNFT 50 JAHRE WACKER POLYSILICIUM“, 2004

Rückblick: Si für die Halbleiterindustrie – ein meist prognostizierbares Geschäft

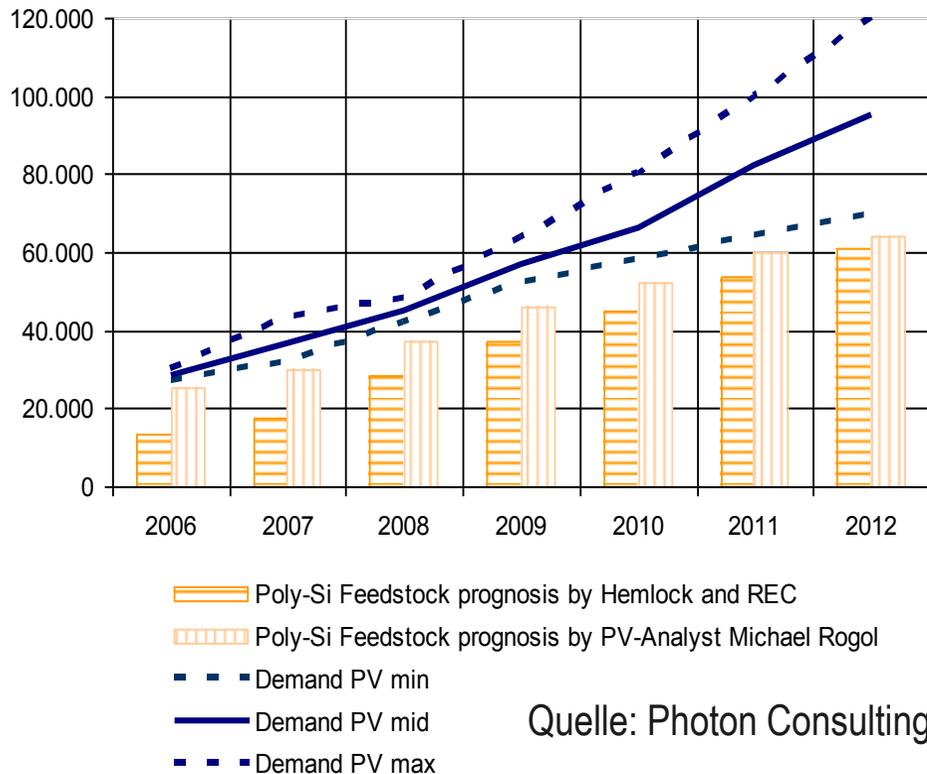


Quelle: Sage Concept, USA, Solar Silicon Conference, München 2006

- Weitgehend stabiles Preisband zwischen ~45 US\$ und ~60 US\$ (in Verknappungssituationen).
- Preise fielen zweimal („Halbleiterkrisen“) bis in den 30 US\$-Bereich

Durch hohes Wachstum generierte die Photovoltaik innerhalb des letzten Jahrzehnts ein neues, heute mit großem Abstand dominierendes Marktsegment.

Die forecasts von gestern...(2006):



Die Realität von heute:

Si-Produktion seit 2011: >200.000 t
Das einstige Prognoseband wurde mengenmäßig bei weitem übertroffen.

Die Spotmarkt-Preise für hochreines Polysilicium durchliefen seit 2006 eine Achterbahn nach oben bis etwa 500\$/kg und nach unten bis etwa 15\$/kg.

Die Verknappungs-(Hochpreis)-Phase erzeugte massiven Handlungsbedarf in PV-Branche. Neue Marktteilnehmer übersprangen die technologischen und finanziellen Eintrittsbarrieren und lösten massiven Kapazitätsausbau auch der etablierten tier one –Produzenten aus.

Entwicklung der Poly-Si Produktionskapazitäten 11/12



•Source: Solar Spotlight, BNP Paribas, 31 October 2011

	Company	MT	2011 Market Share
1	Wacker	52,000	14%
2	GCL-Poly	46,000	12%
3	Hemlock	43,000	11%
4	OCI	42,000	11.1%
5	LDK Solar	25,000	7%
6	REC	17,500	5%
7	MEMC	13,000	3%
8	Tokuyama	8,200	2%
9	M. Setek	7,000	2%
10	Woongjin	5,000	1%
	Others	119,500	32%
	Total	377,700	100%

	Company	MT	2012 Market Share
1	GCL-Poly	65,000	14.8%
2	OCI	62,000	14.1%
3	Wacker	52,000	11.8%
4	Hemlock	46,000	10.5%
5	LDK Solar	25,000	5.7%
6	REC	17,500	4%
7	MEMC	15,000	3.4%
8	Hankook Silicon	11,000	2.5%
9	Tokuyama	8,200	1.9%
10	Woongjin	7,500	1.7%
..
15	TPSi	4.500	1.0 %
18	SiZ	2.500	0,5%
	Others	127,100	28.9%
	Total	439,500	100%

Entwicklung Poly-Si Produktionskapazitäten 2012/13



Top ten polysilicon manufacturers in 2012

Rank/ Trend	Company	Volume in 2012	Market share
1 ↑	Jiangsu Zhongneng (GCL)	52,000 MT	18.8%
2 →	Wacker Chemie	47,500 MT	17.1%
3 ↓	Hemlock Semiconductor	44,500 MT	16.1%
4 ↓	OCI Company	42,000 MT	15.2%
5 →	REC Silicon	21,500 MT	7.8%
6 ↑	Tokuyama	9,500 MT	3.4%
7 ↑	Luoyang Sino-Silicon	6,000 MT	2.2%
8 ↑	MEMC	6,000 MT	2.2%
9 ↑	Daqo New Energy	4,900 MT	1.8%
10 ↑	Hankook Silicon	4,700 MT	1.7%

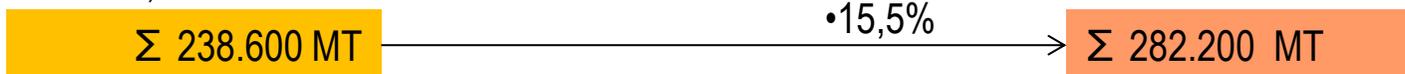
Top ten polysilicon manufacturers in 2013

Rank/ Trend	Company	Volume in 2013	Market share
1 →	Jiangsu Zhongneng (GCL)	58,000 MT	16.9%
2 ↑	Hemlock Semiconductor	54,500 MT	15.8%
3 ↓	Wacker Chemie	53,500 MT	15.6%
4 →	OCI Company	44,000 MT	12.8%
5 →	REC Silicon	22,500 MT	6.5%
6 →	Tokuyama	12,000 MT	3.5%
7 ↑	LDK Silicon	10,500 MT	3.1%
8 →	MEMC (including SMP)	9,700 MT	2.8%
9 ↑	Hankook Silicon	8,800 MT	2.6%
10 ↑	Sichuan Renesola Silicon	8,700 MT	2.5%

Market share related to polysilicon only (without UMG silicon)

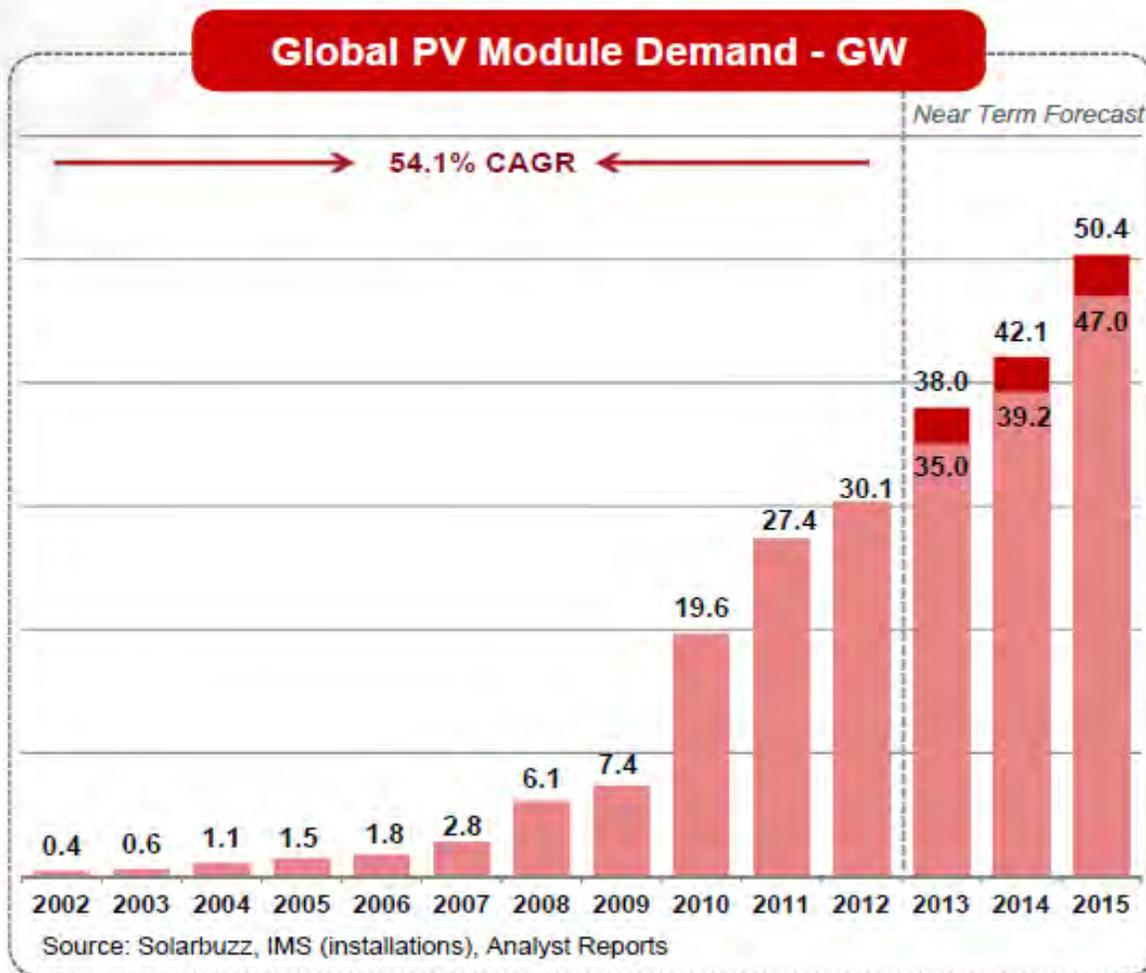
Source: Bernreuter Research

Quelle: The 2012 Who's Who of Solar Silicon Production – Companies, Technologies, Supply, Demand – Global Market Perspectives through 2015; by Bernreuter Research, 9/12



Diskussion: Die Jahreskapazität dieser 10 poly Si Produzenten betrug im Jahr 2012 238.600 MT → 32 - 36 GW_p produzierbarer PV Leistung. Der reale Markt - installierte Kapazität - betrug 2012 rund 30 GW_p. Die > 50(!) kleineren Si-Produzenten sind dabei noch aussen vor. Die Überkapazitäten in allen PV-Bereichen betragen ca. 100% !

Entwicklung des PV Modulbedarfes



Key Drivers

Past:

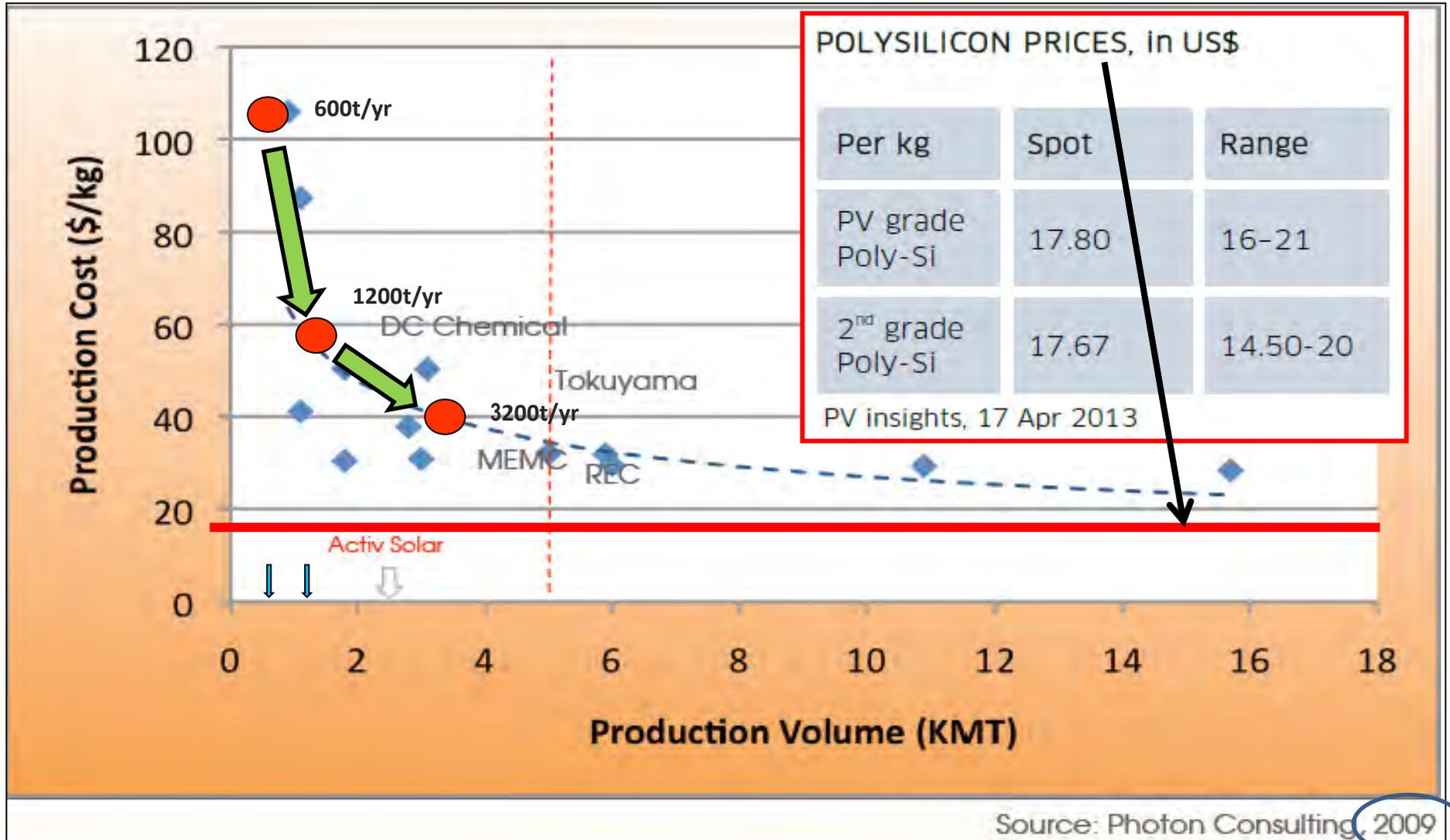
- ✓ Government incentives
- ✓ Lower ASPs

Future:

- ✓ Retail grid parity
- ✓ Increasing demand for electricity in developing countries
- ✓ Energy security
- ✓ Environment
- ✓ Distributed energy
- ✓ Move away from nuclear

•Source: Canadian Solar Investor presentation
•2013-3-18

Skalierungseffekte bei der poly-Si Produktion, Preis



Aktuelle Entwicklung der Poly-Si Überkapazitäten (1)



1. By [Mark Osborne](#) - 30 January 2013, 15:25

In [News](#), [Materials](#)

NPD Solarbuzz: Polysilicon plant utilisation rates fall below 70% (CN plants, RM)



Aktuelles Chaos bei den Poly-Si Kapazitäten (2)



Der Stress geht weiter und neue Spieler starten:

2. More Polysilicon Plants Still Under Construction Despite Enormous PV Overcapacity – Why?

NPD Solarbuzz, posted by Charles Annis on **March 4, 2013**

***Beispiele:** Qatar, Saudi Arabien, Algerien, Kasachstan, Turkmenistan,*

Gegenläufige Effekte treten allerdings auch auf:

3. By [Mark Osborne](#) - **11 February 2013**, 12:53

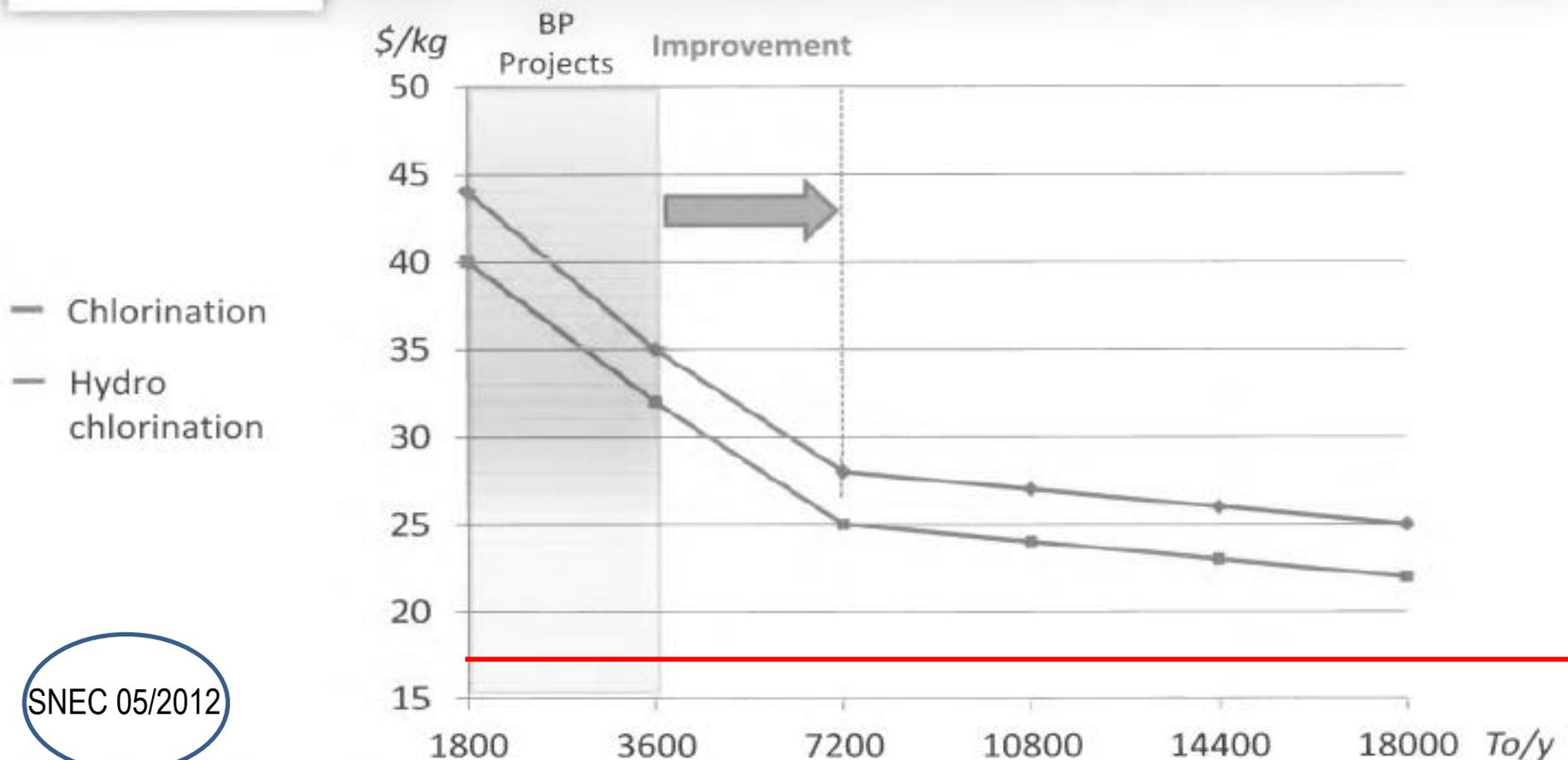
In [News](#), [Fab & Facilities](#), [Materials](#)

NPD Solarbuzz: Wacker ramping polysilicon production and ending short-time work due to demand

Skalierungs- & Technologieeffekte bei Poly-Si

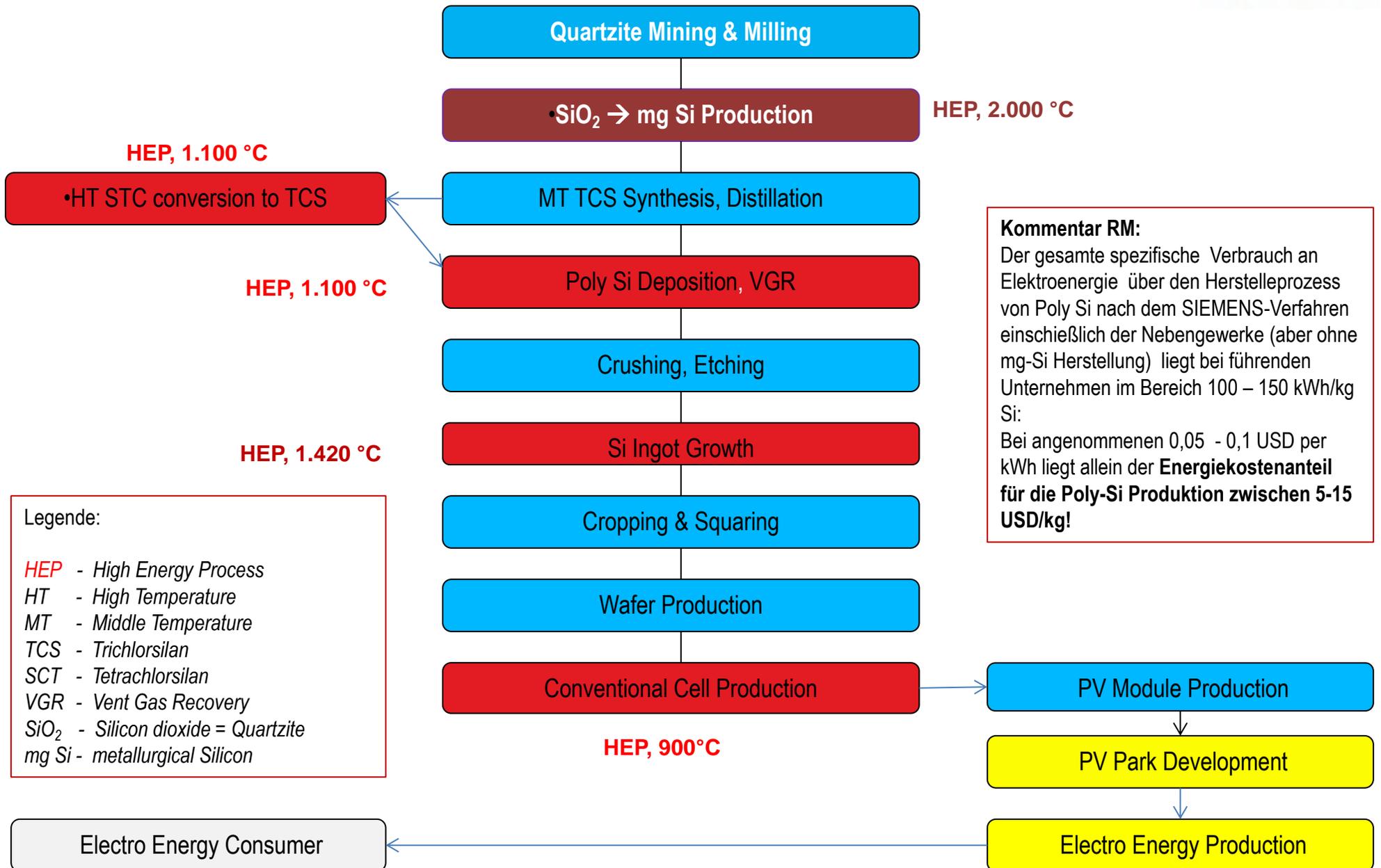


Production costs of Poly-Si (US \$/kg)

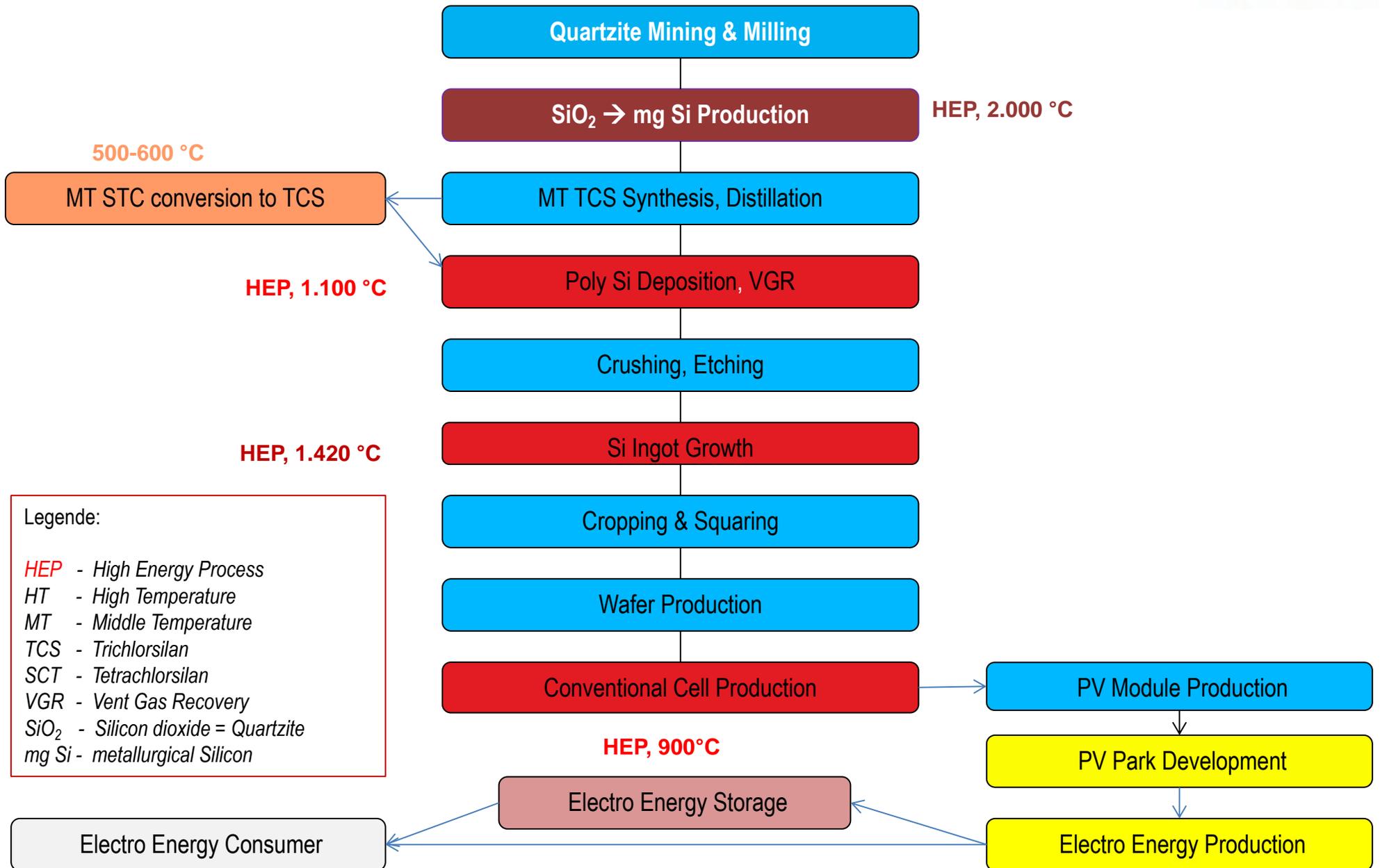


SNEC 05/2012

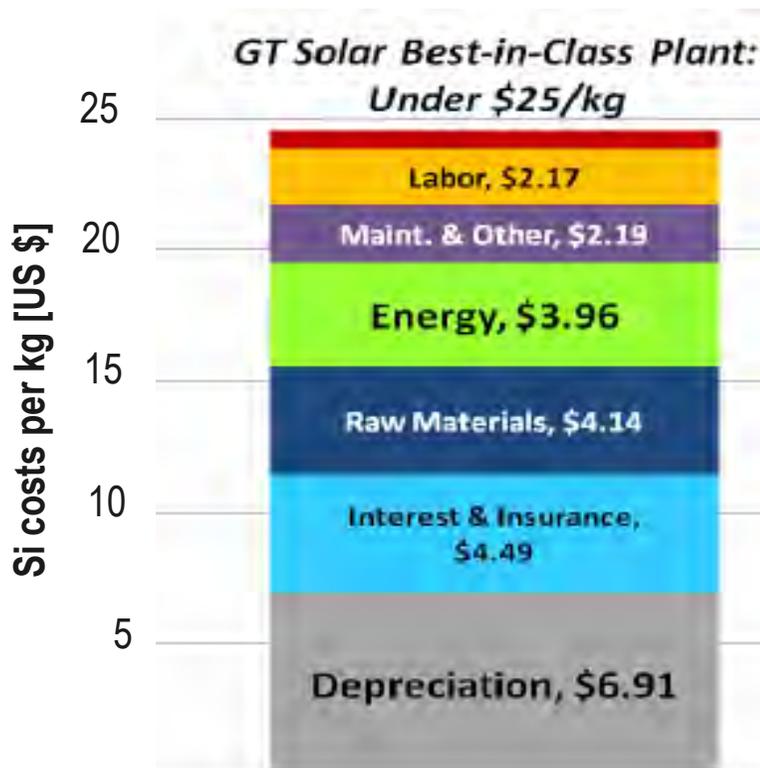
Analyse Energieverbrauch in der PV Technologiekette



Optimierter Energieverbrauch, Energiespeicherung



Wie weit kann Kostensenkung heute bereits greifen?

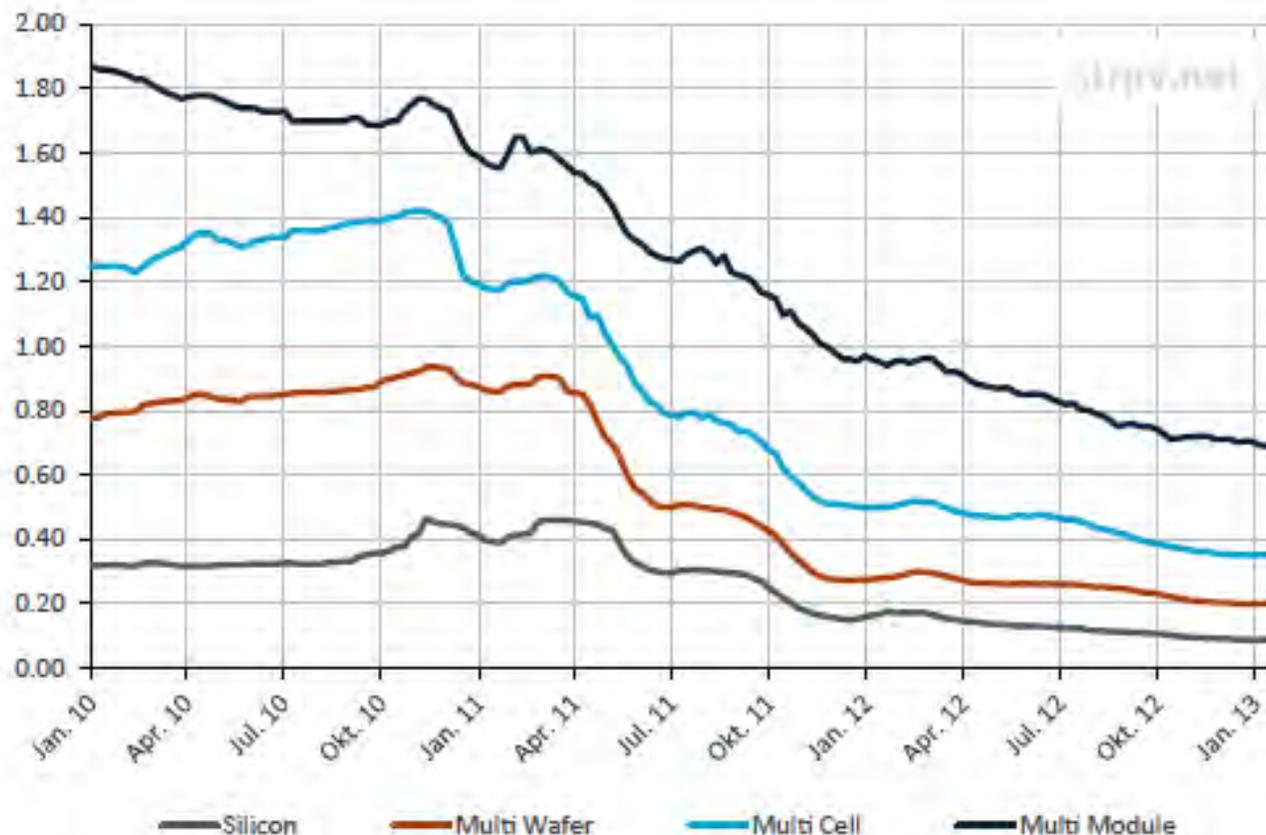


Quelle: GT Solar, 2011
 - Fabrikgröße 10,000 MT/Jahr
 -CVD-Reaktoren mit >300 MT/Jahr
 und Wärmerückgewinnung
 -Hydrochlorierung
 -10 Jahre Abschreibung,
 - 6% Kapitalzins.

Die derzeitigen Spotmarktpreise für Polysilicium von rund \$17 decken selbst in den größten und modernsten Produktionsstätten nicht die kompletten Kosten.

Unter diesen Bedingungen ist die Herstellung von Polysilicium keine attraktive Investition. Das ist kritisch, weil künftige Engpässe den weltweiten PV-Ausbau bremsen könnten.

Preisentwicklung für poly-Si, Wafer, Zellen, Module (in US\$/Wp)



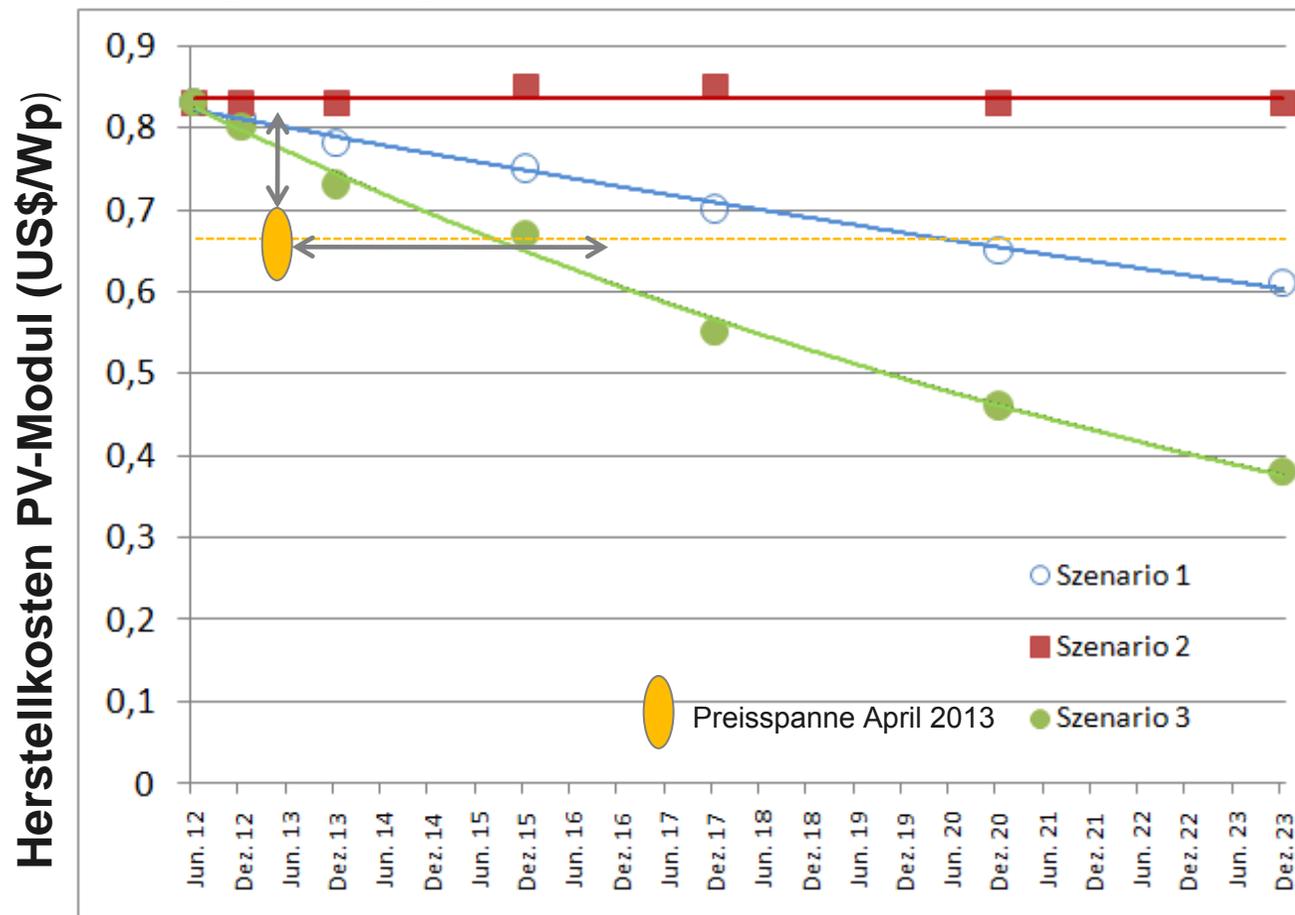
Anfang 2013 beträgt der Anteil des Ausgangsmaterials Polysilicium im c-Si-Modul noch rund \$ 0.10/Wp, das sind etwa 13% des Modulpreises.

Die gute Nachricht:
Ein auskömmlicher Preis für Polysilicium allein würde Module um weniger als \$0.1/Wp verteuern und die PV-Märkte nicht zusammenbrechen lassen.

Die schlechte Nachricht:
Die Preisentwicklung für Module bildet gar nicht die Realität der Kostensenkung ab.

Quelle: ITRPV (März 2013): International Technology Roadmap Photovoltaic (Resultate aus 2012)

ITRPV (März 2013): International Technology Roadmap Photovoltaic (Resultate aus 2012)



Szenario 1: Erhöhung der Leistung je Modul durch Verbesserung der Zellwirkungsgrade (erfordert Übergang zu n-Typ-Zellkonzepten). Sonstige Kosten bleiben etwa konstant.

Szenario 2: Erhöhung der Leistung je Modul durch Verbesserung der Zellwirkungsgrade, Die komplexeren Fertigungsprozesse kompensieren die Vorteile weitgehend.

Szenario 3: wie Szenario 1, jedoch mit weiteren signifikanten Kosteneinsparungen (u.a. Übergang zu Cu-Metallisierung)

Die Grafik bündelt die Kostensenkungsprognosen führender Hersteller entlang der c-Si-Modul-Technologieketten. Der Vergleich mit der realen heutigen Preisspanne offenbart die Komplexität der weiteren Aufgaben.

Offensichtlich sieht die Technologie-Roadmap bei der weiteren Evolution der c-Si- Photovoltaik die Steigerung der Zellenwirkungsgrade als wichtigsten Hebel für weitere Kostensenkung.

Ziel: sinkende \$/Wp-Preise für PV-Systeme

$$\downarrow \frac{\$}{\text{Wp}} = \frac{\$/\text{m}^2 \downarrow}{\text{Wp}/\text{m}^2 \uparrow}$$

Flächenspezifische Herstellkosten

Wirkungsgrad



Silicon grades

Parameter	Metallurgical grade (MG)	Upgraded metallurgical grade (UMG)	Mainstream solar grade (SG)	High-efficiency solar grade (SG)	Electronic grade (EG)
Purity (%)	98.5 - 99.5%	99.999% - 99.9999%	99.99999% - 99.999999%	99.999999% - 99.999999%	99.999999999%
Purity (x nines)	1N - 2N	5N - 6N	7N - 8N	9N - 10N	11N
Impurity concentration	15,000 - 5,000 ppm	10 ppm - 1 ppm	0.1 - 0.01 ppm	1 - 0.1 ppb	0.01 ppb



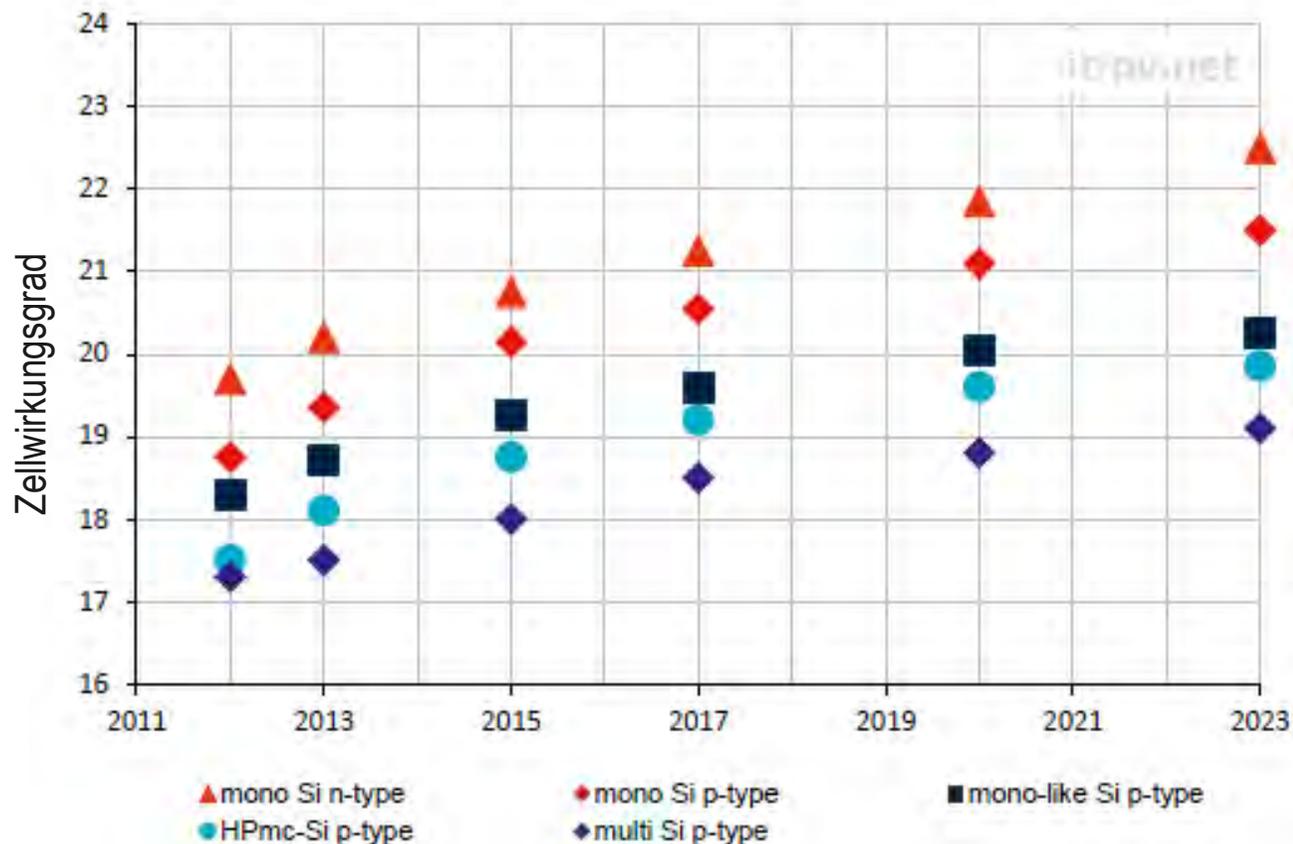
CT SiTec/ GT Solar: 2008

AMOCON: 2012 (a)

Sources: a. The 2012 Who's Who of Solar Silicon Production – Companies, Technologies, Supply, Demand – Global Market Perspectives through 2015, by Bernreuter Research; 09/2012;

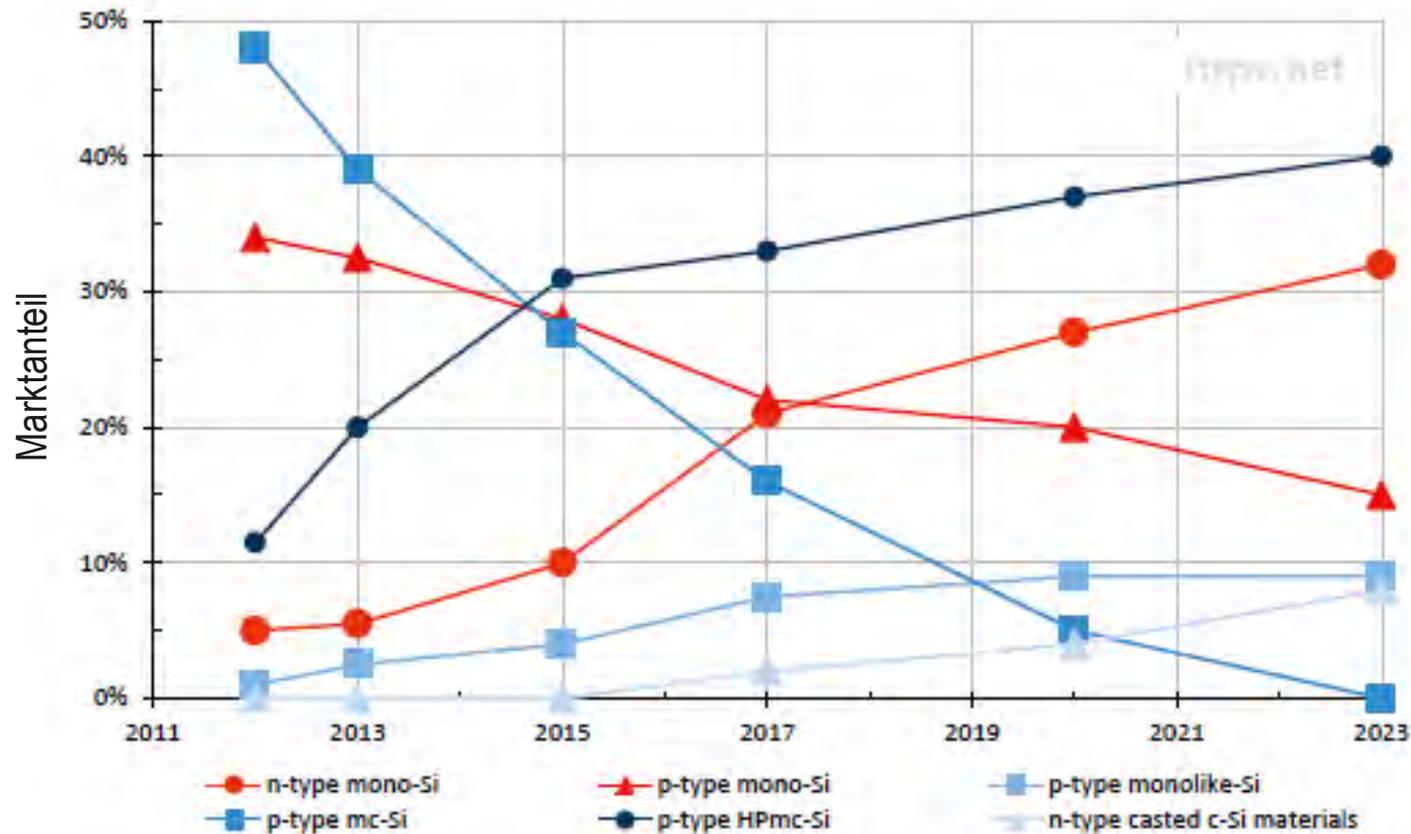
b. LIFIS Solar Energy Conference, May 2008

Die Technologie-Roadmap-Ziele für den Zellwirkungsgrad setzen sowohl Weiterentwicklungen in der Zelltechnologie als auch andere und verbesserte Eigenschaften des „Solarsiliciums“ voraus.



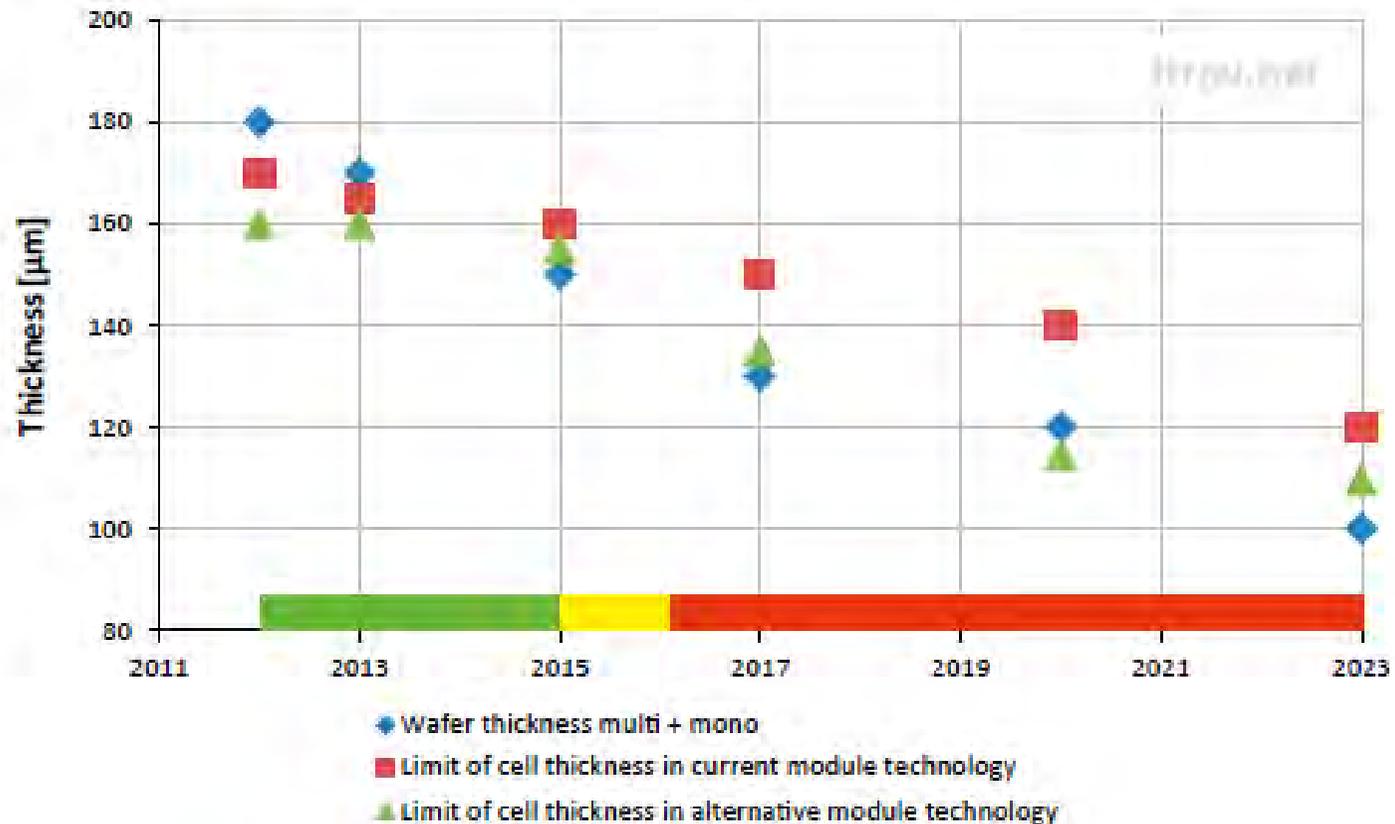
Quelle: ITRPV (März 2013): International Technology Roadmap Photovoltaic (Resultate aus 2012)

Zur Umsetzung der Wirkungsgrad-Ziele wird sich der Marktanteil von hochreinem n-Typ mono-Si in wachsendem Gesamtmarkt drastisch erhöhen. Auch das High Performance mc-Si (HPmc) setzt Anforderungen an Polysilicium-Qualität. Das heutige Standardmaterial, relativ „schmutziges“ Polysilicium für p-Typ mc –casting Wafer, verschwindet praktisch vom Markt.



Quelle: ITRPV (März 2013): International Technology Roadmap Photovoltaic (Resultate aus 2012)

Die Roadmap-Ziele für die Dicke der c-Si-Wafer und –Zellen demonstrieren: a) dünnere Wafer sind auch bei „billigem“ Ausgangsmaterial noch ein Kostenreduktionsziel (Materialeinsparung und Vorteile im Zelldesign), jedoch wegen der mechanischen Stabilität anspruchsvoll. Bei spätestens 100 µm Dicke scheint eine Art „Schallmauer“ für den top-down-Ansatz zu existieren.



Quelle: ITRPV (März 2013): International Technology Roadmap Photovoltaic (Resultate aus 2012)

Keine einfachen Lösungen, aber Auswege sind sichtbar



Dan Ariely

**DENKEN
HILFT ZWAR,**

... dies behaupten Psychologen und Soziologen auf Basis ihrer Erfahrungen und tw. auch Experimente (siehe Buch von Prof. Dan Ariely). Das mag für deren Fachdisziplinen und insbesondere auch für die Finanzbranchen richtig sein.

Dies gilt aber sicher nicht für alle Lebensbereiche.

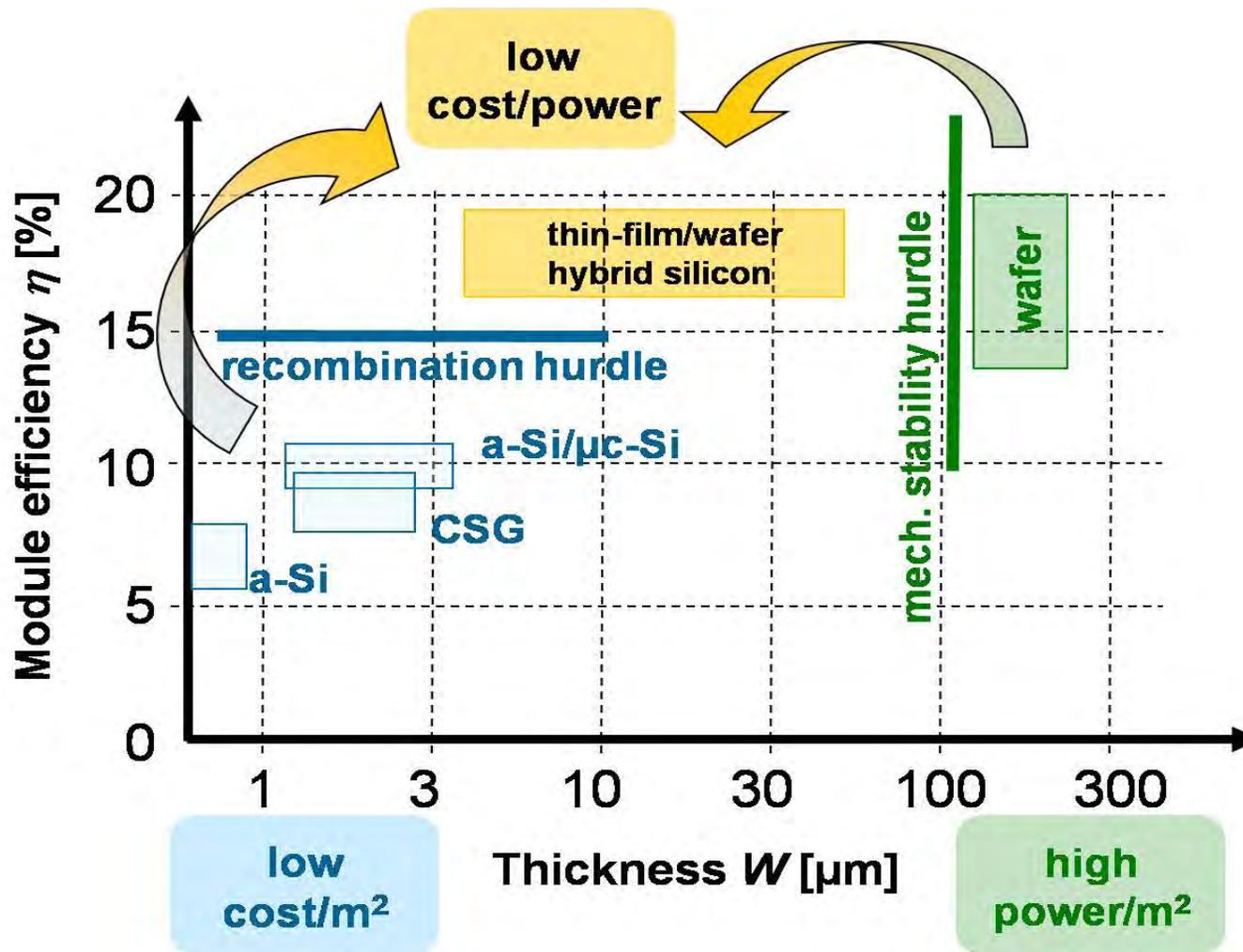
Echte Innovatoren unter den Wissenschaftlern, Entwicklern, Ingenieuren, Fachleuten, Unternehmern und Finanzierern tragen nachweisbar dazu bei, dass innovative, ökologische, preiswerte und vielfältigere Lösungen vorbereitet und umgesetzt werden.

Auch Methoden des Management, besonders der Finanzierung aber auch der Politik sind neu zu gestalten. Dazu werden nachfolgend einige Wege skizziert:

Diagnose → Therapie-Ansätze → Gesundung?



- Handelssanktionen (SolarWorld + Gruppierung in den US und EU)
- Errichten von lokalen Markt-Eintrittshürden (Kanada, Ukraine, Japan)
- Weiterverarbeitung von End-, Zwischen- und Beiprodukten (Wacker, Hemlock, OCI, ggf. Activ Solar, u.a.)
- Regionalisierung der Produktionsstätten (Wacker)
- Nutzung von Skalierungseffekten, Beseitigung von Kapazitätsengpässen, Prozessoptimierung, Rekuperation
- Senkung spezifischer Hauptkosten (absolute Priorität: Energieverbrauch, weiterhin: Senken spezifischer Materialverbräuche - mg-Si, H₂, HCl, N₂, ausgeschleuste Sumpf- und Kopf-Fractionen bei Rektifikation und VGR - durch optimierte Kreislaufprozesse)
- In-situ Prozessanalyse und -überwachung, Prozessautomatisierung
- Implementierung neuer Technologien und Anlagen
- Entwickeln und Umsetzen neuer Geschäftsideen
- Vorbereitung auf und Mitwirkung beim Aufblühen neuer PV Märkte



Quelle: R.Brendel et al, IEEE Journal of Photovoltaics, 1, 9 (2011)
 ISFH /Leibniz Universität Hannover

Paradigmenwechsel in der PV Technologiekette



Sand + Quarzit-Aufschluss, Zerkleinern & Reinigen

Plasma-Chlorinieren von SiO_2 zu STC

Carbonisieren SiO_2 zu SiC, Chlorinieren zu STC

SiO_2 durch Salzschmelze zu STC

STC (+Si)-Hydrieren/Hydrochlorieren zu TCS

Trennen und Superrektifikationsstufen von TCS & STC

Monosilan via TCS Disproportionierung

Performance-Materialien via PCS

Legende:

TCS- Trichlorosilan

STC- Tetrachlorosilan

PCS - Polychlorosilan

Eine bezaubernde Bandbreite von PV Anwendungen, Produkten und Systemen:

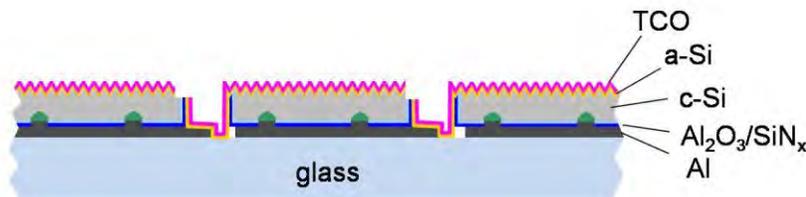
1. Preiswerte, hocheffiziente und langzeit-zuverlässige PV Modulee basierend auf hocheffizienten, monokristallinen und Si-Epitaxiewafern, zweiseitigen HIT-Zellen
2. Architektur-gerechte PV-Dachinstallationen in wählbaren Farben, basierend auf Si-Dünnschichtepitaxie, mikrokristallinen + amorphen Schichten/Zellen/Modulen
3. Innovative und preiswerte, flexible, möglichst farbige Dünnschichtmodule für BIPV, VIPV, DIPV, BII, CIPV(?)
4. Stationäre und mobile Speichersysteme für Electroenergie
5. Gedruckte elektronische Schaltungen und Systeme

Sehr dünne Si-Wafer als Basis für Zellen in einem c-Si/Dünnschichttechnologie-Hybridkonzept

- Dünne c-Si Wafer (typisch 20 μm) aus „bottom-up“-Prozess, also direkt aus Prekursor abgeschieden
- Kritisch für Gesamtkosten sind Substratkosten und Kosten der Schichtabscheidung
- Substrat: entweder mehrfach verwendbar (lift-off-Prozess) oder extrem kostengünstig
- Abscheideprozess: entscheidend sind hohe Prekursorausnutzung und hoher Durchsatz

Bislang werden klassische CVD-Verfahren z.B. auf Basis von HSiCl_3 eingesetzt. Nachteilig sind die relativ hohen Prozesstemperaturen (nur Hochtemperaturesubstrate) und die geringe Prekursorausbeute. Ähnliche $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{HSiCl}_3$ Konvertierungsprozesse wie in der Polysiliciumproduktion müssten hier großtechnisch angeschlossen werden, um eine hohe Si-Ausbeute zu sichern.

Die Siliciumwelt hält aber leistungsfähige molekulare Prekursoren (mit Si-Si-Bindungen) sowie Nanopartikel bereit, die eine hoch effiziente Herstellung von 20 μm -Schichten bei niedrigen Temperaturen oder sogar mit Druckverfahren erlauben. (+thermische Rekristallisation)



Quelle: R.Brendel et al, IEEE Journal of Photovoltaics, 1, 9 (2011)

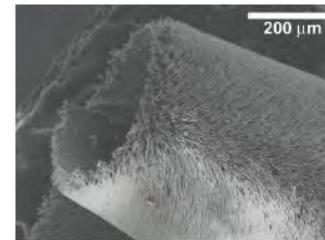
ISFH /Leibniz Universität Hannover

Beispiel: Si-basierte Mikro/Nano-Drähte in Solarzellen der dritten Generation

Der Ansatz bietet attraktive Möglichkeiten, mit sehr wenig Material und mit großflächigen, flexiblen Dünnschichtsystemen die Wirkungsgrade heutiger effizienter c-Si-Zellen zu erreichen.

Die Vorteile sind:

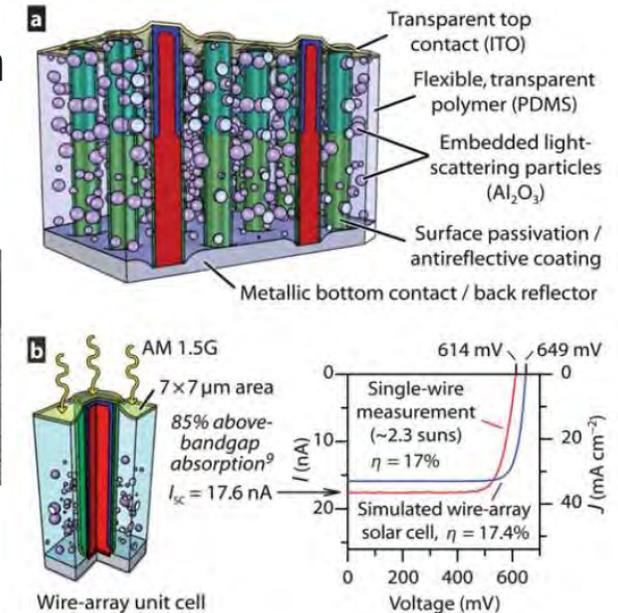
- optimale „Lichtfallen“
- radialer Zellaufbau, nur geringe Diffusionslänge erforderlich



Fertigung: wieder top-down versus bottom-up –Ansatz

- top-down funktioniert für Demonstration im Labor gut
- bottom-up wird über „VLS“-Prozess, eine lokal katalysierte CVD-Abscheidung durchgeführt
- auch hier konnten bereits neue Prekursoren aus dem Baukasten der Siliciumchemie als Enabler für technologisch interessante Prozessfenster demonstriert werden

Bemerkung: Si-Nanodrähte sowie poröse Silicid-Strukturen lassen sich mit molekularen Prekursoren mit Si-Si-Bindung auch leicht in großen bulk-Mengen erzeugen. Solche Systeme können Schlüssel sein bei der Herstellung von Li-Ionen-Akkumulatoren mit extrem hoher Speicherdichte und hoher Zyklenfestigkeit.



Quelle: „High performance Si microwire photovoltaics“ M. D. Kelzenberg, et al, *Energy & Environmental Science* (2011)



Vielen Dank für die Aufmerksamkeit