

Silicium – das high-tech Erfolgsmaterial der Mikroelektronik erobert neue Einsatzgebiete

Dr. Rolf Merker

6th LEIBNIZ CONFERENCE OF ADVANCED SCIENCE

- Solarzeitalter 2008 -

Erneuerbare Energien und Materialien

Visionen – Probleme – Perspektiven

3. Konferenz, 15./16. Mai; Lichtenwalde/Sachsen



Silicium – eines der Wundermaterialien des 20. Jahrhunderts

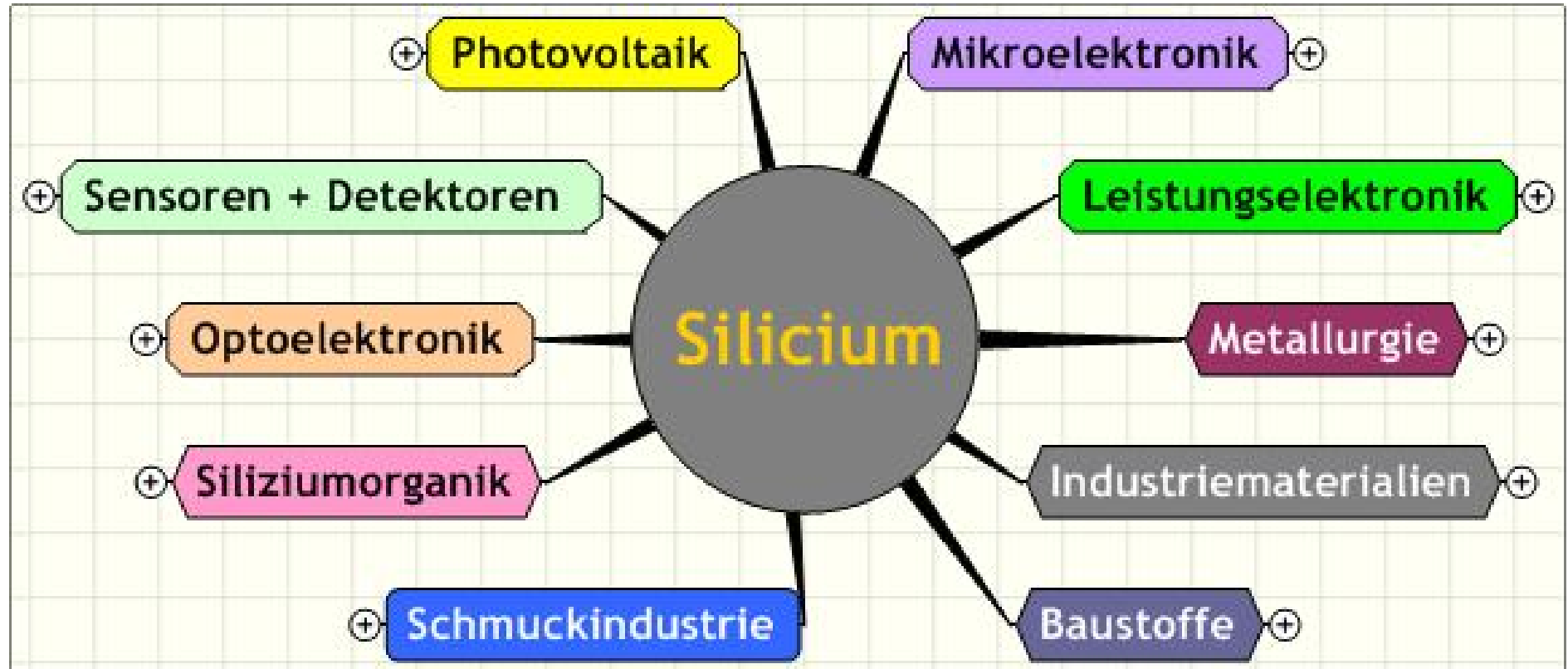
Die (Mikro-)Elektronifizierung der Welt erfolgte innerhalb von 50 Jahren

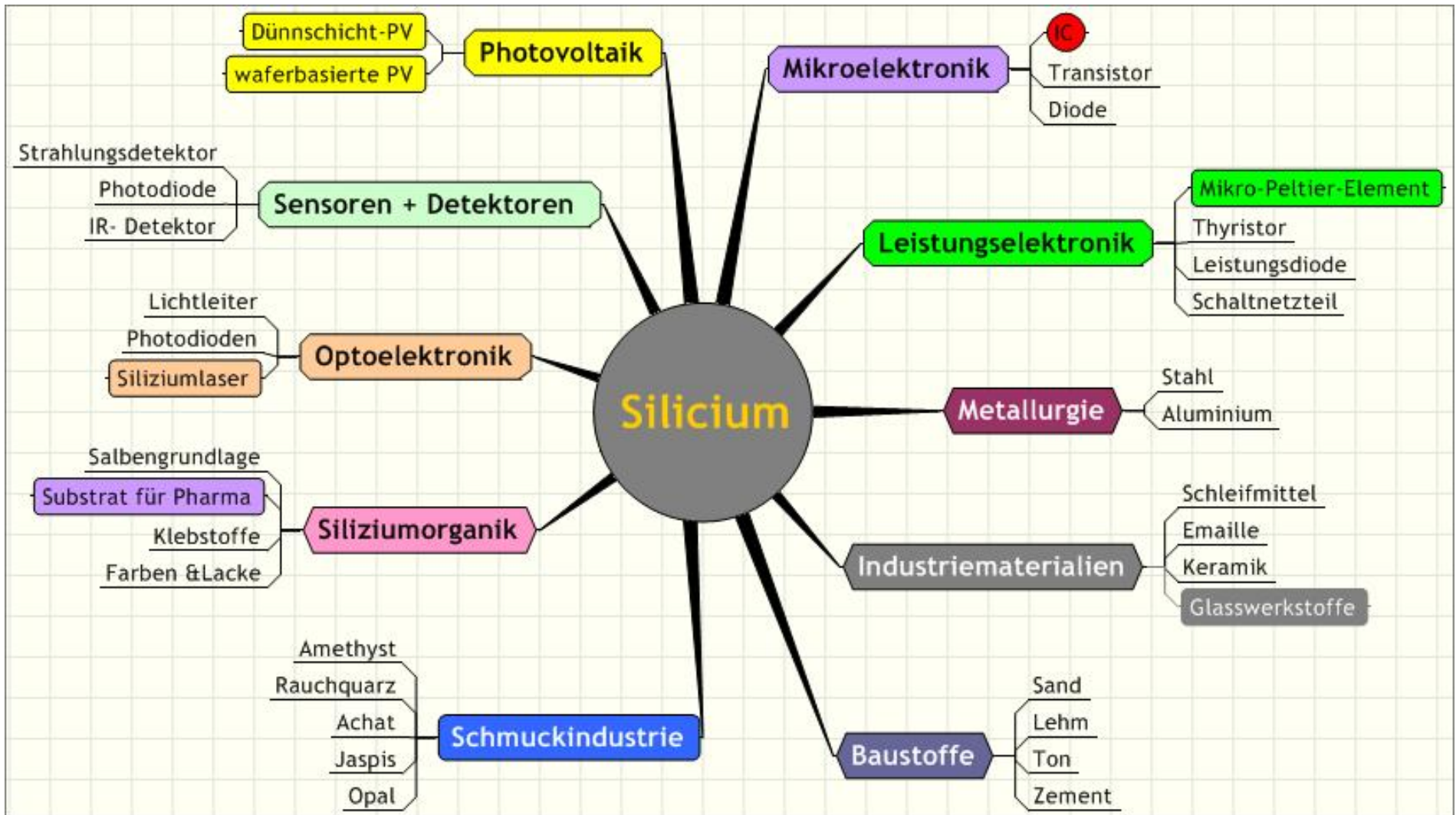
Zur Erinnerung: Die ersten IC entstanden 1958!

Für alle Mikroelektronik-Produkte werden weltweit pro Jahr derzeit nur ca. **30.000 t electronic grade (eg) Si benötigt.**

Basisfaktoren für diese Entwicklung:

- „down scaling“ der Transistorgeometrie um fast 6 Größenordnungen von 10 mm → n x 10 nm und damit einhergehend adäquate Erhöhung der Schaltgeschwindigkeit sowie ähnlich große Senkung des spezifischen Energieaufwandes pro Schaltvorgang
- dramatische Steigerung der Material- und Kristallqualität des monokristallinen Ausgangsmaterials; sehr hohe Ausbeuten
- Steigerung der Reinraumqualität um 6 Größenordnungen: von RR-Klasse 100.000 zur Klasse <1
- hocheffiziente Verfahren, Anlagentechnik, Materialien; Produktivität

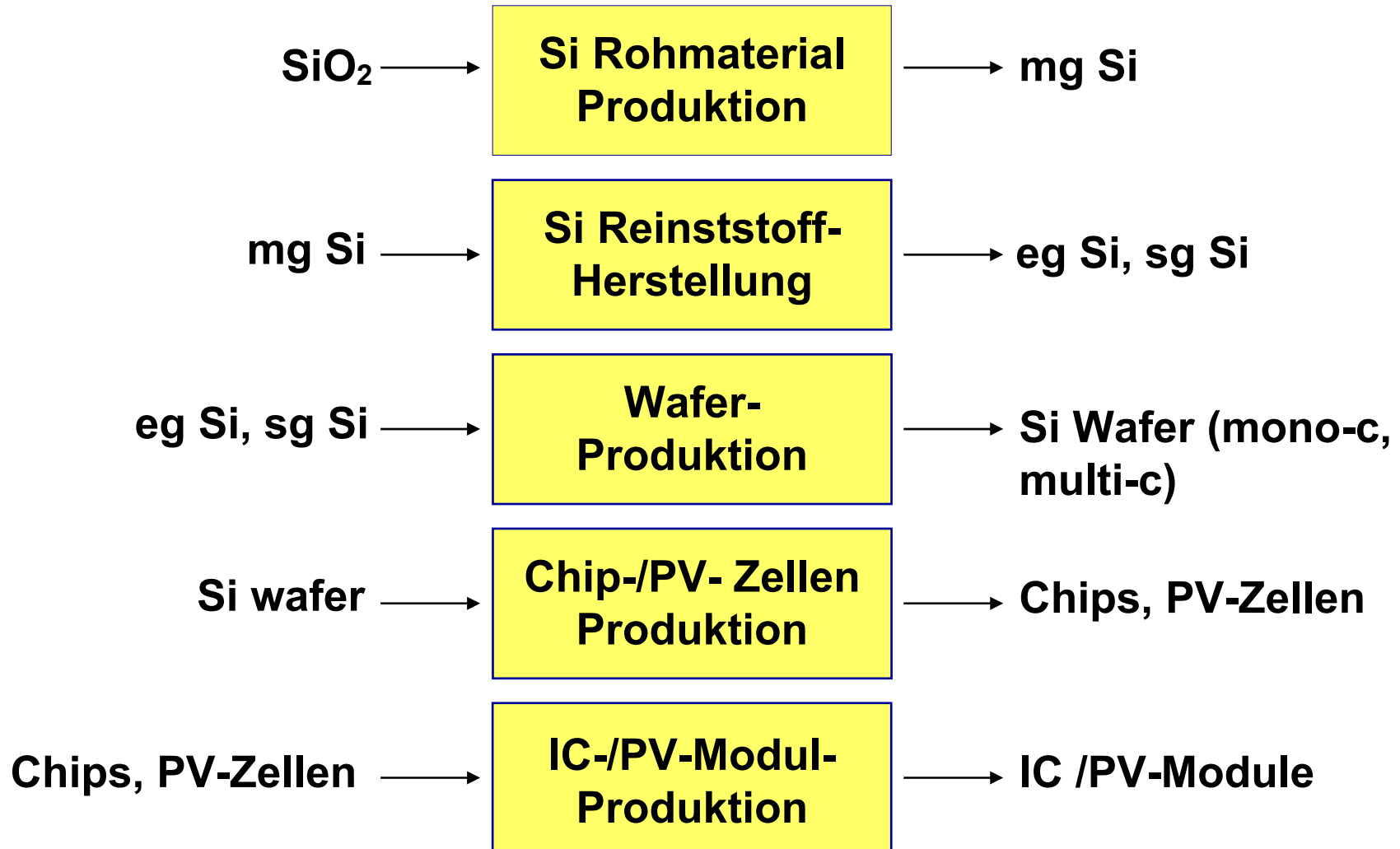




Schlußfolgerungen aus den Solar Silicon Konferenzen der Jahre 2006-08

- Solar Silicium (sog-Si) ist das dominierende Ausgangsmaterial für den PV-Markt (ca. 90-95%). Diese Situation wird sich in Zukunft verfestigen.
- Die aufkommenden Dünnschichttechnologien werden ebenfalls durch das Silicium bestimmt und basieren auf PVD- und/oder (SiH_4 -) CVD-Verfahren.
- Der Rest der PV Produktion (5-10%) wird durch exotische Materialien (CdTe; CIGS; GaAs etc.) für Nischenapplikationen abgedeckt.
- Der Bedarf an PV wächst wesentlich schneller als vorausgesagt, wegen
 - starken Preisanstiegen bei Öl, Gas und Kohle
 - wachsende finanzielle Unterstützung durch Regierungen
 - Verminderung der Abhängigkeiten von Öl- und Gaslieferungen aus politisch instabilen Regionen
 - wachsender Akzeptanz der existierenden Klimaprobleme

Produktionskette in der Elektronik & Photovoltaik



Frage:

Ist Silicium weiterhin eines der wesentlichsten high-tech Materialien des 21. Jahrhunderts?

**Heutiges Beispiel:
Photovoltaik auf Silicium-Basis**

Wesentliche zu betrachtende Aspekte:

- 1. Materialverfügbarkeit**
- 2. Materialqualität**
- 3. Technologie- und Kostenentwicklung**
- 4. Zuverlässigkeit der PV-Produkte auf Basis von Silicium**

Voraussetzungen für das weitere Entwicklungspotential von Silicium (1)

1.Si-Materialverfügbarkeit

Weltweites Aufkommen an metallurgischem Silicium

Jahresproduktion mg-Si (2007): 4.700.000 Tonnen

davon anteiliger Verbrauch für

A. Elektronik

Verbrauch/Jahr mg-Si (2007): 30.000 Tonnen

Weitere Steigerung pro Jahr: 5-7%

B. Photovoltaik

Verbrauch/Jahr mg-Si (2007): 30.000 Tonnen

Verbrauch/Jahr mg-Si per 2010: 60.000 Tonnen

Weitere Steigerung des Bedarfs pro Jahr: 30-50%

Erschließung neuer Quarzitvorkommen (Beispiel aus Kasachstan)



„Makbel“
Quarzit-Mine

Koordinaten: 42°47'00'' - 42°47'00'' N
72°04'00'' - 72°07'00'' O

Diese Mine repräsentiert etwa 40% der bekannten Lagerkapazitäten an SiO₂ mit höchster Reinheit in Kasachstan

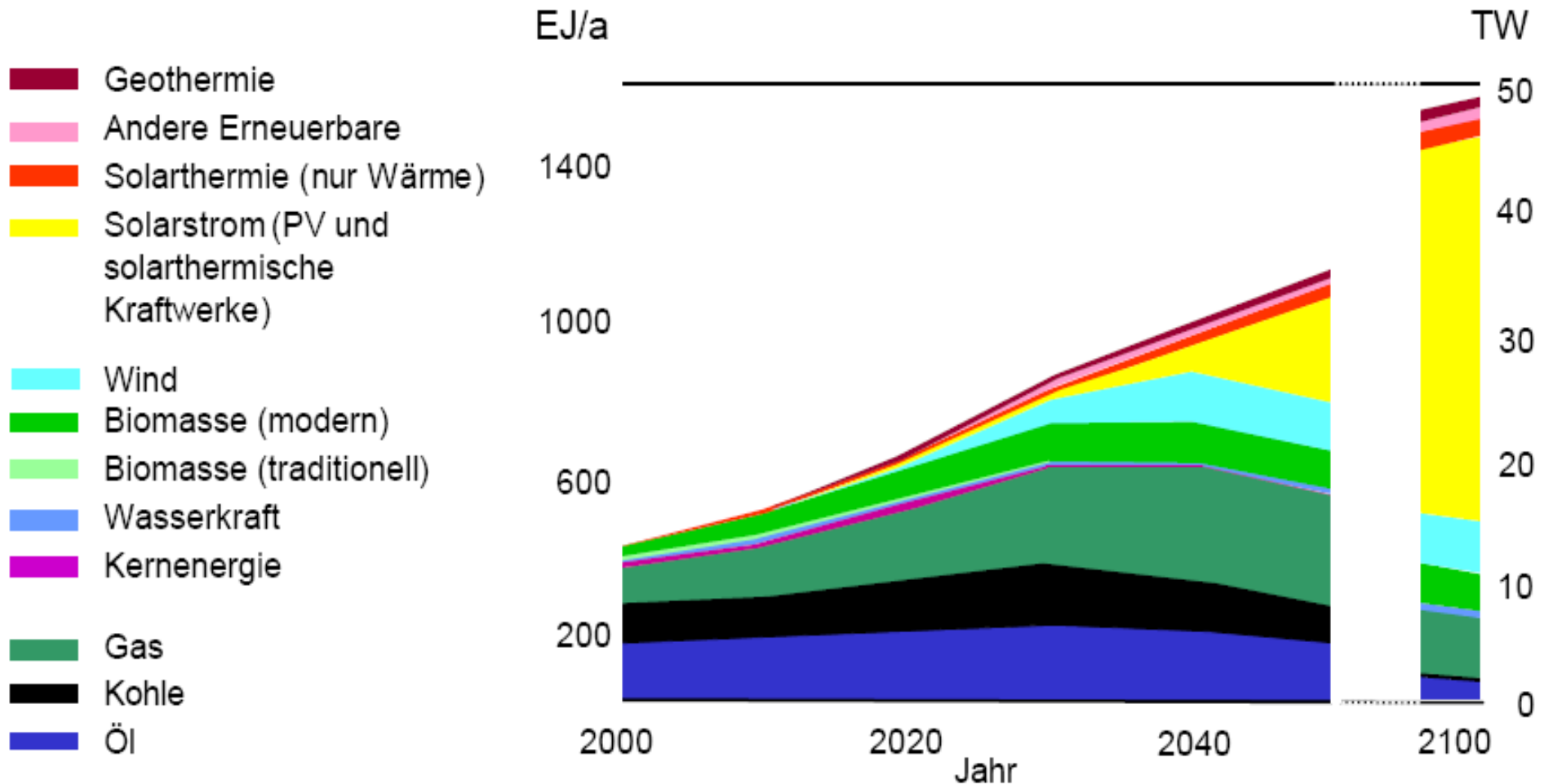
Entwicklung der Polysiliziumproduktion (t/a), weltweit

Polysiliciumproduktion/ Jahr	2006	2008	2010 (*)	2012 (*)
Polysilicium Produktion der "Big 6"	31.700	44.000	85.000	96.500
Rel. sichere, neue Si-Kapazitäten	2.500	6.500	16.500	31.500
Zusätzlich angekündigte Si-Kapazitäten	0	3.000	10.000	15.000
Weltproduktion an Polysilicium	34.200	53.500	111.500	138.000
Bedarf an Polysilicium durch die Mikroelektronik (eg Si)	22.500	27.500	32.500	37.500
Polysilicium-Kapazitäten, verfügbar für PV (sg Si)	11.700	26.000	79.000	100.500
PV-Si Bedarf (nach Rogol)	41.000	70.000	120.000	200.000
Bedarfslücke Polysilicium	- 29.300	- 44.000	- 41.000	- 99.500

Poly-Si-Kapazitätserweiterungen durch die “Polysilizium-Oligarchen”

Firma	Hauptsitz	Technologien	Kapazitäten (t/Jahr)	
			2006	2012
Hemlock	USA	TCS	9.500	28.000
Wacker	D	TCS	5.500	21.500
REC	NOR/USA	MG, TCS, MS	5.500	18.000
Tokuyama	J	TCS	5.500	10.000
MEMC	USA/It	TCS, MS	3.000	15.000
Mitsubishi	J	TCS	2.700	4.000

Exemplarischer Pfad, globaler Primärenergieverbrauch



Quelle: Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen, 2003, www.wbgu.de

Stand: 29.05.2006

Grobe Approximation des Polysiliciumsbedarfs bis zum Jahre 2050 zur Sicherung des oben vorausgesagten PV- Anteils am Energiemix

A. PV-Energieproduktionsszenarium basierend auf Si-Wafer

Jahr	Jährlich zu installierende PV-Kapazitäten	sg-Si Verbrauch
2000	100 MW	1.000 t/a
2005	1 GW	10.000 t/a
2015	10 GW	100.000 t/a
2030	100 GW	1.000.000 t/a
2050	n x 1 TW	n x 10.000.000 t/a

Realistische Zusatzannahme: PV-Modul-Lebensdauer: 25-30 Jahr

B. Relation des Materialverbrauchs zwischen Wafer- and Dünnschichttechnologie

$$\begin{aligned} \text{Waferzelle : Dünnschichtzelle} &= \\ (200 \mu\text{m}-300 \mu\text{m (inkl. Sägespalt+Ätzverlust)}) : 10 \mu\text{m} &= (20-30) : 1 \end{aligned}$$

Wissenswertes über Silicium-Vorkommen (Wikipedia sei Dank):

- Silicium ist das achthäufigste Element im gesamten Universum.
- Die gesamte Erde besteht zu etwa 15 Gewichtsprozent aus Silicium. Insbesondere der Erdmantel setzt sich zu einem beträchtlichen Anteil aus silikatischen Gesteinsschmelzen zusammen.
- Die Erdkruste besteht zu etwa 25,8 Gewichtsprozent aus Silicium. Damit ist es das zweithäufigste chemische Element nach dem Sauerstoff.
- Auch die Weltmeere stellen ein gewaltiges Reservoir an Silicium dar: In Form der monomeren Kieselsäure ist es in allen Ozeanen in beträchtlichen Mengen gelöst

- **Silicium** als Grundstoff für die Solarzellenproduktion steht de facto in unbegrenzter Menge zur Verfügung. Derzeitige Materialengpässe an reinem Silizium sind zeitweilig.
- Bei exotischen Solarzellenmaterialien sieht die Situation grundlegend anders aus: Bei den seltenen Metallen **Indium** und **Gallium** überschreitet bereits derzeit der weltweite Verbrauch (Indium ca. 850 t, Gallium ca. 165 t) die jährliche Produktionsmenge um ein Mehrfaches (*USGS Minerals Information*). Konkurrierend ist der sehr stark steigende Verbrauch von Indium in Form von Indium-Zinn-Oxid in der Flüssigkristall- und OLED-Bildschirmherstellung, sowie die Verwendung von Gallium und Indium in der Produktion von Leuchtdioden.
- Beim Indium wird daher noch in diesem Jahrzehnt mit einem Versiegen der Ressourcen gerechnet: Die theoretischen Indiumvorräte belaufen sich auf 6000 t, die ökonomisch abbaubaren Reserven auf nur 2800 t.

- Situation bei **Selen** und beim noch selteneren **Tellur**: Beide Halbmetalle liegen in geringer Konzentration im Anodenschlamm der Kupferelektrolyse vor. Die Kupferproduzenten setzen zur Zeit nur einen Teil des in Cu-Metallelektrolyse anfallenden Anodenschlammes zur Selen- oder Tellurgewinnung ein.
- Die ökonomisch erschließbaren Selenreserven werden auf 82.000 Tonnen, die Tellurreserven gar auf nur 43.000 Tonnen geschätzt.
- Im Vergleich dazu betragen die Reserven des ebenfalls nicht besonders häufigen Buntmetalls Kupfer 550 Millionen Tonnen (Faktor $\approx 10^4$).

Anmerkungen:

1. Problematisch ist, dass viele Produktionsprozesse, in denen Gallium, Indium, Selen und Tellur eingesetzt wird, generell eine ungünstige Materialökonomie aufweisen.
2. Recyclingansätze, die z. B. beim Kupfer zum normalen Materialkreislauf gehören, greifen bei Gallium, Indium, Selen und Tellur nicht. Diese Materialien werden meist in komplexe Vielstoff-Schichtstrukturen eingebunden und dadurch so fein verteilt, dass eine Rückgewinnung auch in Zukunft nicht möglich sein wird.

Voraussetzungen für das weitere Entwicklungspotential von Silicium (2)

2. Materialqualität

Qualitätspotential verschiedener eg/sg-Si Technologien

Parameter	Technologie			Weltrekord Niveau
	SIEMENS Prozeß	Union Carbide Technologie	UMOSI Technologie	
Spezifischer Widerstand (kΩ • cm)	2-5	2-8	> 10	> 10
Lebensdauer der Minoritätsladungsträger (µsec)	> 600	➤1000	> 1000	➤1000
Dotant B (ppb)	5-40	2-15	1-10	1
Dotanten P, As (ppb)	15-70	2-20	2-20	2
Mikrobeimengungen C,O (ppm)	0,05-0,2	<0,05	<0,05	<0,05

Vergleich Materialnutzung Mikroelektronik – Photovoltaik

Mikroelektronik: Ein monokristalliner 300 mm Siliciumwafer hat eine Dicke von ca. 750 μm . Die integrierten Transistorstrukturen erfordern Eindringtiefen von ca. 5 μm d.h. weniger als 1% der Waferdicke (\ll als 1% Gesamtvolumen) werden bei der IC-Herstellung genutzt!

Die oberflächennahe Schicht ist quasi völlig frei von unerwünschten Dotanten, Störungen der kristallinen Strukturen, von Rekombinationszentren sowie komplexen Sauerstoffclustern, letzteres insbesondere auch, um Degradationseffekte zu minimieren.

Photovoltaik: Bei der PV-Zelle kommt der gesamte (dünne) Wafer resp. die Dünnschicht-Zelle zum Wirken \rightarrow die PV-Zelle ist daher a priori wesentlich intensiver auf höchste Materialqualität und Perfektion des gesamten Materialvolumens angewiesen.

\rightarrow Technische Konsequenz: Um die weiter deutlich steigenden Effizienzforderungen an die PV-Zellen erfüllen zu können, sollte hocheffizientes PV-Material mindestens HL-Qualität haben. Eine rein metallurgische Materialreinigung kann das prinzipiell nicht leisten.

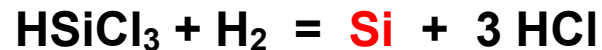
Voraussetzungen für das weitere Entwicklungspotential von Silicium (3)

3. Technologie- und Kostenentwicklung

Haupttechnologien zur Produktion von Polysilicium – dem dominierenden Material für Elektronik, Photovoltaik u.a.m.

A. SIEMENS Prozess

TCS-Herstellung und Reinigung; Reduktion von TCS (Trichlorsilan, HSiCl_3) durch Wasserstoff:



→ Anteil: derzeit ca. 80% der Weltsiliciumproduktion

B. Union Carbide Technologie

TCS-Herstellung und Reinigung; Multistufenprozeß zur Gleichgewichts-Disproportionierung von TCS zu Monosilan und abschließend Monosilanpyrolyse:



→ Anteil: derzeit ca. 20% der Weltsiliciumproduktion

C. UMOSI Technologie

TCS-Herstellung und Reinigung; danach: einstufiger Prozeß der katalytischen Disproportionierung von TCS zu MS (und chlorierten Silanen) und abschließend Monosilanpyrolyse mit Zwangskonvektion:



→ eine technologisch und ökologisch optimierte, neue sg-Technologie

Material- und Technologieentwicklungen im Elektronik- und Solarbereich

eg-Si: Die wesentlichsten Entwicklungen bezüglich Silicium als Substratmaterial für die Mikroelektronik erfolgten bis in die siebziger Jahre.

Danach bis etwa 2005 keine gravierenden technologischen Fortschritte bei der eg-Silicium-Herstellung. Wesentlicher Grund: Der Kostenanteil des eg-Si an den fertigen Mikroelektronikprodukten liegt im Bereich um oder unter 1%!

sg-Si: Anfang der achtziger Jahre → Union Carbide Gewinner einer DoD/DoE-Grundsatzstudie für Photovoltaik-Technologien und Material.

Die erarbeitete Monosilan-Technologie wurde vorwiegend als Basis für noch höhere Materialansprüche in den Bereichen Leistungselektronik, Strahlungsdetektoren und insbesondere militärischen Applikationen eingesetzt.

Durch den PV-Boom werden nun umfangreiche Investitionen in die Kapazitäten (s.o.) vorgenommen als auch Entwicklungen neuer/alternativer Verfahren und Technologien zur energie- und kosteneffizienten Herstellung von Reinstsilicium finanziert.

Technologische Ziele zur Kosten- und Ausbeuteoptimierung im Nahzeitraum

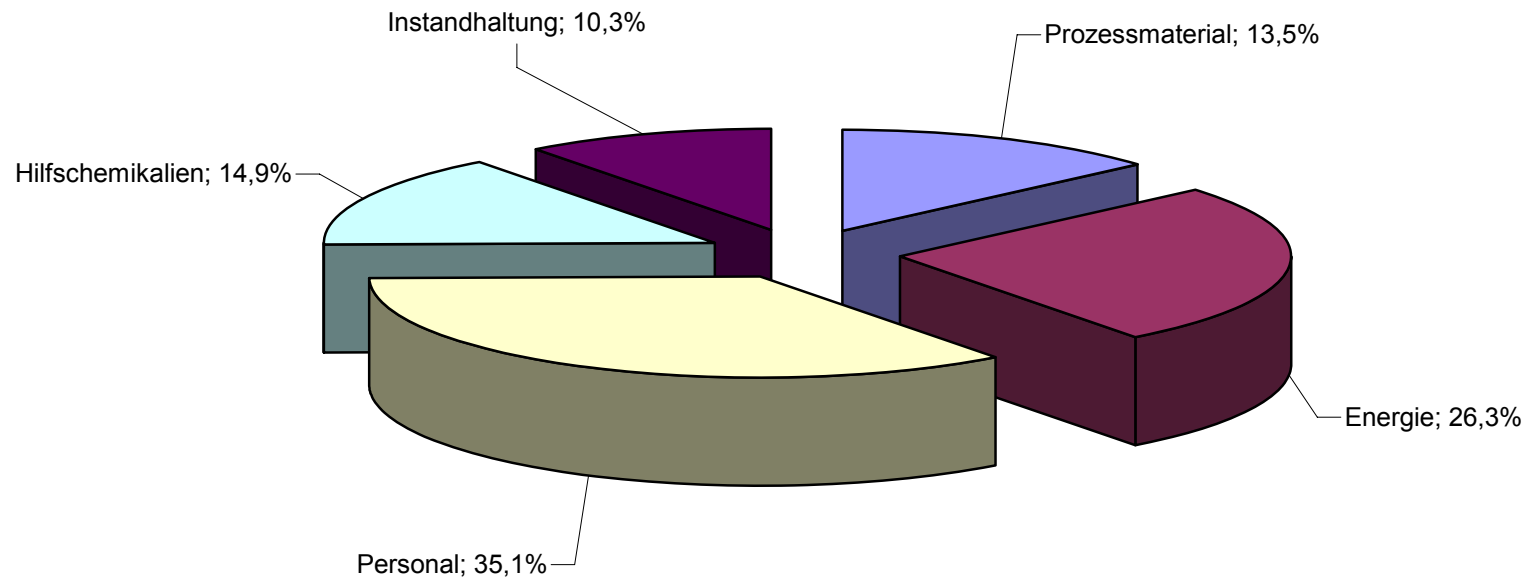
- Einsatz von fluidized bed reactor (FBR)-Verfahren bei der Pyrolyse
- Optimales internes Rezyklieren der Zwischenprodukte bei stand-alone-Fabs
- Rücküberführen des anfallenden Siliciumtetrachlorids (STC) in TCS durch Konversionsprozessführung bei mittleren Temperaturen anstelle der derzeit überwiegend eingesetzten Hochtemperatur-Konversion

Energetische Effizienz verschiedener eg/sg-Si Pyrolyse-Verfahren

Prozeß	SIEMENS Prozeß	Union Carbide Technologie	UMOSI Technologie
sg-Si Selbstkosten (€/kg)	30-70	25-40	<25
Si-Konversionsgrad * (%)	< 60	87	90
Spezifischer Energieverbrauch der Pyrolyse (kWh/kg)	≥ 90 / 50 (Stäbe / FBR)	≤ 300 / (25) (FZ-Stäbe / FBR)	≤ 60 / ? (Stäbe / FBR)

* - inklusive STC-Konvertierung

Aufschlüsselung Produktionskosten sg-Si

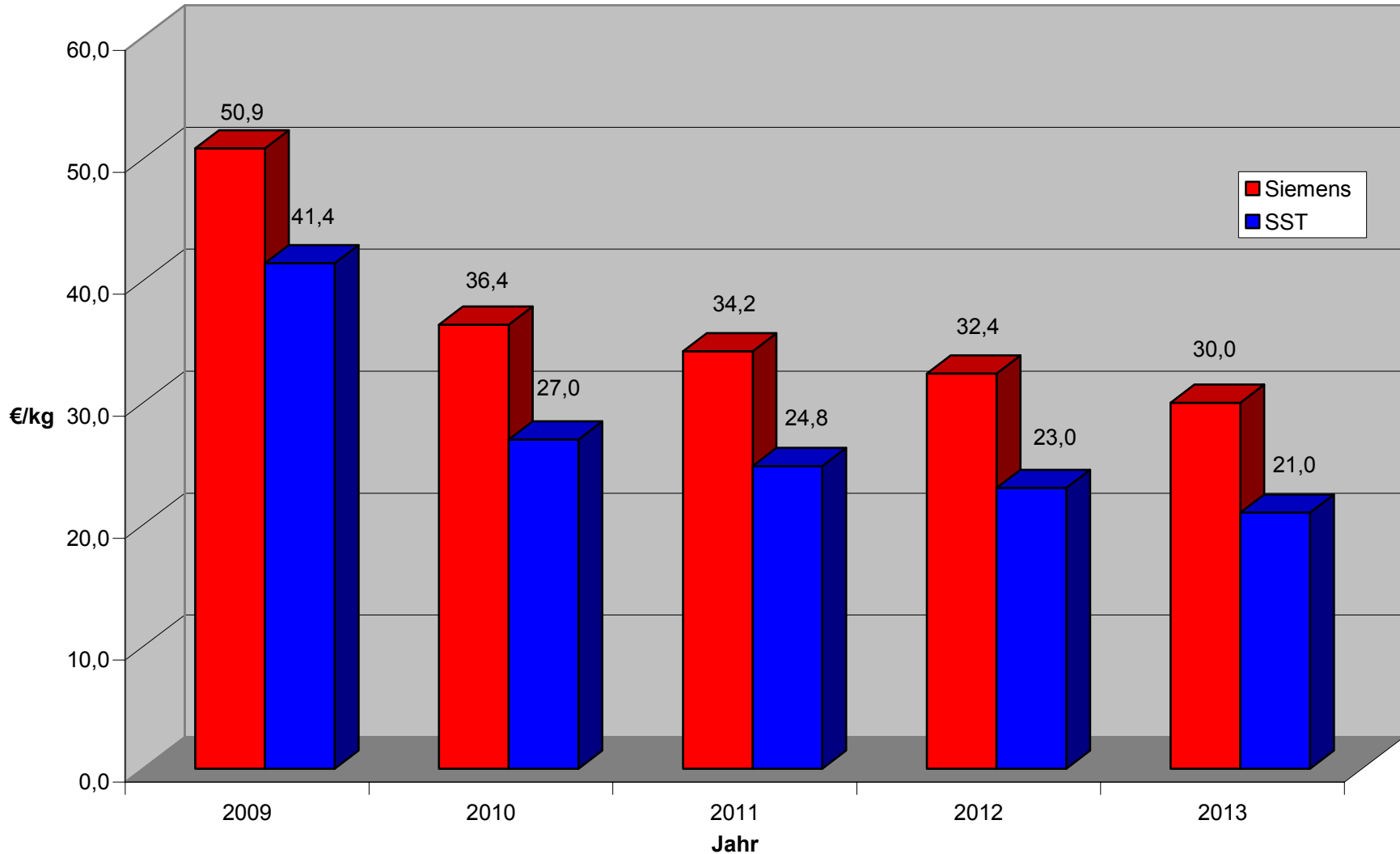


Personal: 165 Mitarbeiter

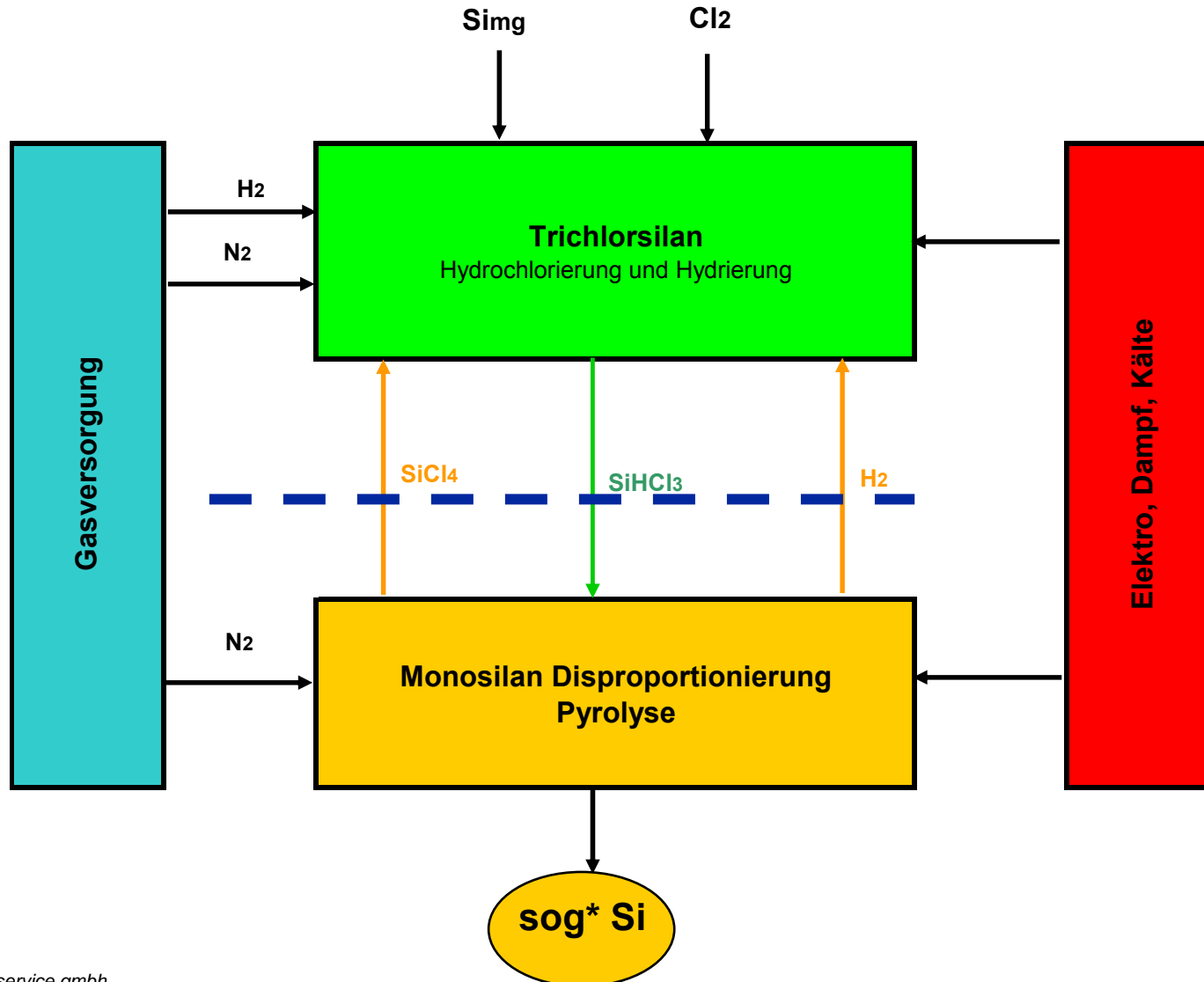
Preis met. Silizium: 1500 €/to DDU

Strompreis: 60 €/MWh incl. Netz, Abgaben
Dampfpreis: 17 €/MWh
Kältemischpreis: 60 €/MWh

Produktionskostenvergleich SIEMENS – UMOSI für 1.000 t/a



Prozess-Schnittstellen einer modernen sg-Si Produktion



Layout-Plan einer 6 x 1.000 sg-Si Produktionsanlage



Ansatz für eine Technologie-Roadmap für Solar-Silicium

A. Wafer-basierte Solar-SiliciumTechnologien:

- Entscheidende Verbesserungen in existierenden sg-Si-Herstellungsverfahren, insbesondere durchgängige Integration energieoptimierter Verfahren und Apparaturen: FBR-Einsatz beim Hydrochlorinieren ($\text{mg-Si} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{TCS}$), beim Hydrierprozess ($\text{STC} + \text{H}_2 + \text{mg-Si} \rightarrow \text{TCS}$) sowie bei der eigentlichen Si-Abscheidung ($\text{TCS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{Abgasgemisch}$, resp. $\text{SiH}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 2 \text{H}_2$)
- Entwicklung neuer, energieressourcen-schonender Verfahren (plasmagestützte Prozesse)
- Direkt-Reinigungsprozesse in der Gasphase
- Großtechnische Entwicklung halogenfreier Technologien zur Si-Herstellung (ohne Chlor oder Fluor)

B. Hocheffiziente Dünnschichttechnologien auf Basis von hochreinem, kosteneffizienten Monosilan

C. 3-D Photovoltaik für mobile PV-Systeme mit Massenspotential

Voraussetzungen für das weitere Entwicklungspotential von Silicium (4)

4. Zuverlässigkeit der Produkte auf Basis von Silicium

Praktische erprobte und prinzipielle Zuverlässigkeit von sg-Si

Eine Ode an das Material Silicium:

- **Monosilan, Polysilicium und monokristalline Wafer sind die reinsten und perfektesten jemals von Menschenhand in Masse produzierten Produkte.**
- Silicium ist das high-tech Material, mit dem sich die größte Zahl an Wissenschaftlern, Ingenieuren, Technologen und Maschinenbauern beschäftigt haben.
- Weltraumapplikationen von Solarzellen, vorwiegend auf Basis von Si und GaAs, haben mehr als 40 Jahre härteste Feld-Einsatzergebnisse erbracht
- Derzeit werden bereits Energieeffizienz-Zeiten von 25 Jahren garantiert
- Silicium ist ein sehr bekanntes Einkomponenten-Material. Es hat große, prinzipielle Stabilitätsvorteile gegenüber allen Mehrkomponenten-Materialien, insbesondere auch gegenüber organischen PV-Materialien auf Kohlenstoff-Basis.

Σ: Silicium – eines der Wunder-Materialien auch des 21. Jahrhunderts (Hypo-)Thesen zur weiteren Entwicklung des Silicium-Zeitalters

- Hochskalieren des Siliziumverbrauchs um 6 Größenordnungen
- Energieeffizienz → Senken des spez. Energieverbrauchs Faktor 2-3
- Senken der Systempreise um den Faktor ≥ 2
- Absenken der Reinheitsforderungen an das Ausgangsmaterial SiO_2 um 2 bis 5 %-Punkte (auf 95%) bei steigender Reinheit des sg-Si zu erzielen
- Steigerung in der Reinheit des SiH_4 / sg-Si um einige Größenordnungen insbesondere hinsichtlich Mikroverunreinigungen mit hoher Rekombinationseffizienz, als auch bzgl. der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Restkonzentrationen → Senken der Konzentration der potentiellen Komplexbildner und damit der Degradationseffekte
- Spezielle Dotierungen zum Schaffen einer direkten HL-Bandstruktur
- Erreichen wesentlich besserer Wärmeleitfähigkeit, u.a. durch Neutronendotierung als kommerziellen Massenprozess (isotopenreines Si)

PTB, Braunschweig/Berlin; 19.März 2008

6 kg isotonenreines Silizium 28 für das Internationale Avogadro-Projekt

Am 19. März 2008 erfolgte die Lieferung von 6 kg höchstangereichertem Silizium 28 (^{28}Si) an die Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Berlin.

Das 1,2 Millionen Euro teure Material wird für die Herstellung von mehreren Einkristallkugeln von etwa 1 kg Masse benötigt, mit dem die Avogadrokonstante in einem weltweiten Projekt neu bestimmt wird.

Eine internationale Arbeitsgruppe von acht metrologischen Instituten unter Leitung der PTB hat sich für die nächsten Jahre die Aufgabe gestellt, mit hochangereichertem ^{28}Si eine relative Messunsicherheit nahe 10^{-8} für die Avogadrokonstante zu erreichen.

Der Anreicherungsgrad beträgt 99,994% ^{28}Si . Die Fremdatomkonzentrationen wurde mittels Infrarot -Spektrometrie in der PTB ermittelt.

Das benötigte Rohsilizium wurde in der russischen Föderation in Zentrifugen angereichert, wie sie früher in der Kriegswaffentechnologie benutzt wurden.

Doch warum? Das berühmte Urkilogramm in Paris, welches 1889 aus einer Platinlegierung hergestellt wurde, verliert kaum merklich, aber messbar an Gewicht. Deshalb ersannen Forscher neue Wege. In den kommenden Monaten wollen die Wissenschaftler der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB, Braunschweig) die Anzahl der Siliziumatome bestimmen, die die Hochglanz-Si-Kugel enthält. Ein zweites Exemplar wird parallel dazu in Japan vermessen. Die Resultate sollen dann zur Neudefinition des Kilogramms beitragen. Bis 2011 wollen die Forscher ihr ehrgeiziges Ziel erreichen.

Bild (aus dem Internet):

***Versetzungsfreier ^{28}Si Einkristall nach
erfolgreichem FZ - Ziehvorgang***

Peter Becker, PTB



Frage:

Ist Silicium weiterhin eines der wesentlichsten high-tech Materialien des 21. Jahrhunderts?

Meine Antwort:

Ja!

Aktivitäten von pik-service im Bereich high-tech Silicium

0. 2005 - 2006: sog-Si Suche für SOLARWATT AG, Aufbau der Partnerschaft mit Spectrum Silicon Technology s.r.o./C.E.S.
1. 2006: Versuchter Aufbau der Solar-Vision GmbH, Chemnitz/Hoyerswerda, als durchgängiger Produzent vom Solarsilicium zur Solarpark-Energieproduzenten
2. 2007/2008: Vorbereitung/Aufbau der Schmid Silicon Technology GmbH/ Freudenstadt und Vorbereitung des Projektes „Kristalline Fabs“ in Schwarze Pumpe; SST-Ziel: weltweiter Errichter von turn-key Fabriken vom mg-Si bis zu Modul-Fertigungslinien
3. ab 2.HJ/2008:
→ Start eines neuen Projektes zur Entwicklung, Pilot- sowie anschließender Massenproduktion von Reinstsilicium auf Basis durchgängig energie-effizienter Herstellverfahren

Als Abspann → Zusatz zum Wissenswerten über Silicium:

In gebundener silikatischer Form ist Silicium auch für den Menschen wichtig.

Siliciummangel führt u.a. zu Wachstumsstörungen des Knochengerüsts.

Der menschliche Körper enthält etwa 20 mg/kg Körpergewicht Silicium.

Der Wert nimmt im Alter jedoch ab.

→ *Innovativer Vorschlag für ein gerontologisches Lebenselixier:*

Jeden morgen einen Teelöffel Silicium-Pulver essen, ggf. leicht gezuckert...

PS: Wie ich inzwischen feststellen musste, gibt es dies im Prinzip tatsächlich in Form von Si-Nano-Pulver! Nur die Mengen sind deutlich geringer als ein Teelöffel voll ...

Vielen Dank für ihre Aufmerksamkeit !