

Herstellung, Eigenschaften und Bedeutung von Reinst-Silicium

Janine Respondek, WS 06/07; Antonia Paar, WS 14/15; Natalie Ultsch, WS 18/19

Gliederung

1	Siliciumdioxid SiO_2	2
2	Herstellung von Reinst-Silicium	2
2.1	Stufe 1: Herstellung von Roh-Silicium	2
2.2	Stufe 2: Herstellung von polykristallinem Silicium	3
2.3	Stufe 3: Trichlorsilan-Prozess	4
3	Herstellung von Einkristallen	5
3.1	Tiegel-Ziehen nach Czochralsky	5
3.2	Tiegel-freies Zonen-Ziehen	6
4	Weiter-Verarbeitung	7
5	Eigenschaften und Bedeutung	7

Einstieg 1: Sie wird geliebt, geehrt, gefürchtet. Sie ist leuchtender Wegweiser, glühender Mythos, wärmende Kraft-Quelle. Ohne Sie würde es uns gar nicht geben. Die liebe Sonne! Seit vielen Jahren grübeln Wissenschaftler darüber nach, wie man ihre unerschöpflichen Energie-Reserven für die menschliche Zivilisation nutzbar machen könnte. Dieses Ziel ist heute durch die Technik der Photovoltaik in greifbare Nähe gerückt.



Abb. 1: Sand [10]



Abb. 2: Kaffee [11]

Kann man mit Sand Kaffee kochen?

Einstieg 2: Jeder kennt Photovoltaik-Anlagen. Wenn man aber genauer hinschaut erkennt man, dass es verschiedenen Arten von Photovoltaik-Platten gibt, nämlich mono- und polykristalline, die sich auch optisch gut voneinander unterscheiden lassen. Obwohl monokristalline Photovoltaik-Platten im Vergleich zu den polykristallinen einen besseren Wirkungsgrad haben, finden sich bei den verbauten Anlagen deutlich mehr polykristalline.

1 Siliciumdioxid SiO_2

Blau bis dunkel-schwarzes Siliciumdioxid als Rohstoff besteht aus Reinst-Silicium. Um es jedoch als solches zu gelten, darf nur eine Verunreinigung von 0,001 mg/kg Silicium vorhanden sein. Diese Reinheit bedingt eine unglaubliche Kristall-Perfektion, bei dem 1 ccm Silicium $5 \cdot 10^{22}$ Atome enthält, wobei nur jedes 10^{18} te falsch eingebaut ist. Vergleichbar sind diese Größen mit einem Stück Zucker, welches in 2,7 Mio. Liter Wasser (entspricht einem Tank-Schiff) gelöst ist.

In der Natur kommt Silicium in 1/5 der Erd-Kruste vor, allerdings nicht elementar, sondern in Verbindungen, z. B. Silikat SiO_2 in Form von Sand oder Quarz, d. h. es kommt stets oxidisch vor. Jedes Silicium-Atom ist dabei an 4 Sauerstoff-Atome gebunden, die jedoch nur zur Hälfte jedem Silicium-Atom gehören. Folglich bildet sich ein Tetraeder aus, die zusammen hochstabile dreidimensionale Gerüste entstehen lassen.

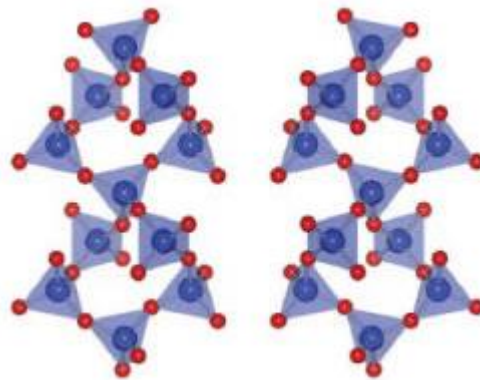


Abb. 3: Siliciumdioxid [3]

2 Herstellung von Reinst-Silicium

2.1 Stufe 1: Herstellung von Roh-Silicium

Siliciumdioxid als natürlicher Stoff ist für Bereiche der Photovoltaik und andere nicht verwendbar. Es muss gereinigt werden bis man schließlich Reinst-Silicium zur Weiter-Verarbeitung erhält. Im ersten Schritt wird dabei Roh-Silicium durch die Reduktion von SiO_2 zu Si hergestellt.

Ausgangsmaterialien sind dabei faustgroße Quarz-Kiesel oder Quarz-Bruchstücke (99% SiO_2) und Kohlenstoff (Koks-Arten, Holzkohle). Bei 2.000°C wird Quarz elektrothermisch durch ein Koks-Holzkohle-Gemisch unter hohem Verbrauch elektrischer Energie reduziert. Aus diesem Grund werden beispielsweise elektrische Öfen wenig oberhalb des Schmelzpunktes von Silicium bei 1.686 K betrieben.

Die Reduktion, also der Entzug von Sauerstoff findet im Nieder-Schachtofen statt. SiO_2 gibt Sauerstoff ab und ermöglicht somit die Oxidation von Kohlenstoff, d. h. SiO_2 ist das Oxidationsmittel. Kohlenstoff nimmt Sauerstoff auf und ermöglicht somit die Reduktion des SiO_2 , d. h. Kohlenstoff ist das Reduktionsmittel und wird selbst oxidiert.

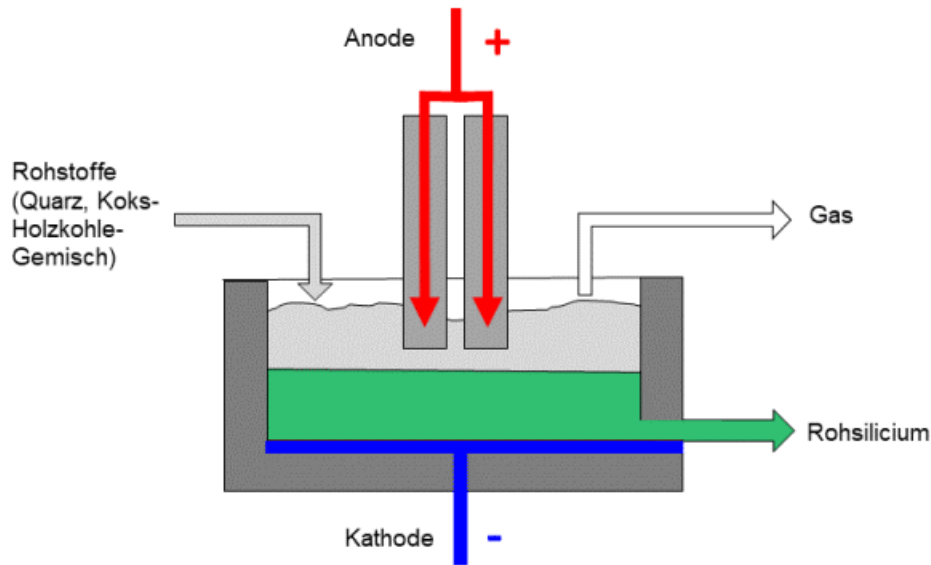
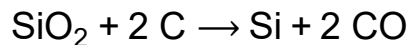
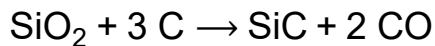
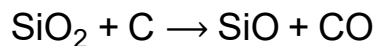


Abb. 4: Reaktion im Nieder-Schachtofen [8]



Diese Reaktion verläuft endotherm bei einer Temperatur von 2.100 K und $\Delta H_{2.100} = +695 \text{ kJ}$. Hohe Temperaturen bedeuten einen hohen Energie-Verbrauch. Pro kg Silicium werden 14 kWh verbraucht. Im Vergleich zu einem durchschnittlichen Fernseher mit 280 Watt/h ist das ein 50-facher Energie-Aufwand. Zu vermeidende Neben-Reaktionen sind die Bildung von Siliciummonoxid (SiO) und Siliciumcarbid/Korund (SiC).



Das entstandene Roh-Silicium, ein graues Pulver, hat einen Reinheitsgrad von 98 - 99% und enthält Fremd-Bestandteile, wie Eisen, Aluminium, Calcium, Titan und Kohlenstoff. Das Roh-Silicium wird für die Silikon-Weiterverarbeitung und als Legierungs-Bestandteil genutzt.

Um jedoch Reinst-Silicium mit 99,9% Reinheit zu gewinnen, müssen Reinigungs-Prozesse folgen.

2.2 Stufe 2: Herstellung von polykristallinem Silicium

Feingemahlenes Roh-Silicium mit einer durchschnittlichen Körner-Größe von 0,1 mm wird mit Salzsäure im Wirbelschicht-Reaktor in Trichlorsilan HSiCl_3 überführt.

Die Reaktion verläuft über Wärme-Entwicklung ($T = 600 \text{ K}$), d. h. keine Energie-Zufuhr wird benötigt ($\Delta H_{298} = -218 \text{ kJ}$). Da Trichlorsilan bei 32°C (305 K) flüssig ist, kondensiert die Flüssigkeit und wird somit gewonnen. Die Neben-Produkte Siliciumtetrachlorid SiCl_4 und alle Verunreinigungen bleiben somit zurück.

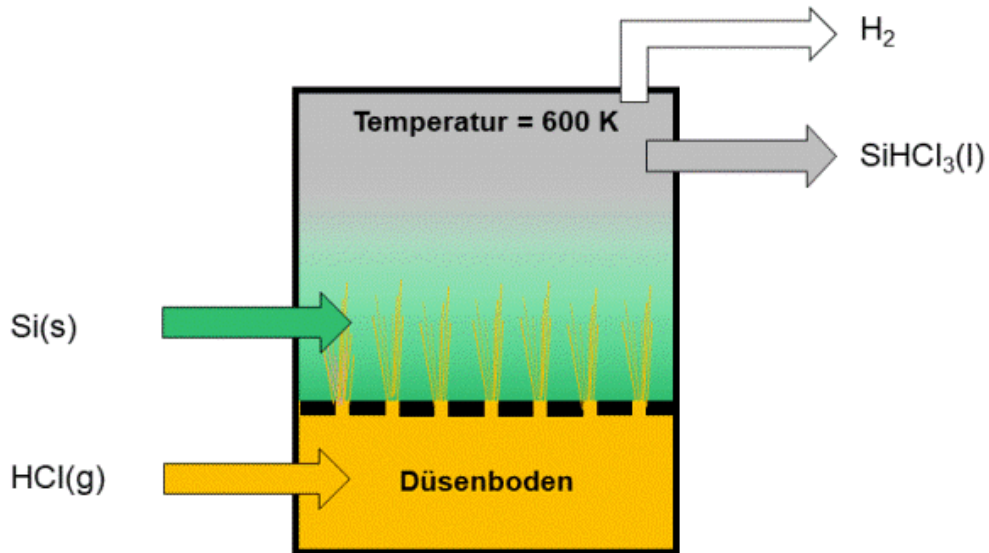
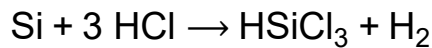


Abb. 5: Wirbelschicht-Reaktor [8]



2.3 Stufe 3: Trichlorsilan-Prozess

Im Trichlorsilan-Prozess findet die thermische Zersetzung des Trichlorsilan durch Wasserstoff-Zusatz statt. Es wird aus dem gereinigten HSiCl_3 reines polykristallines Reinst-Silicium gewonnen. Der Prozess beginnt mit dem Einleiten des Gas-Gemisches aus Trichlorsilan und Wasserstoff in eine Quarz-Glocke. In dieser befindet sich eine Brücke aus dünnen Silicium-Stäben. Die Stäbe werden elektrisch auf 1.100°C aufgeheizt (direkter Strom-Durchfluss). Trichlorsilan zersetzt sich und reagiert mit Wasserstoff zu Silicium und HCl . Elementares Silicium schlägt sich in polykristalliner Form auf den Silicium-Stäben nieder, die bis zu einem Durchmesser von 3.000 mm anwachsen. Aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit von Silicium ist die Temperatur an den Dünnstäben und außen gleich hoch.

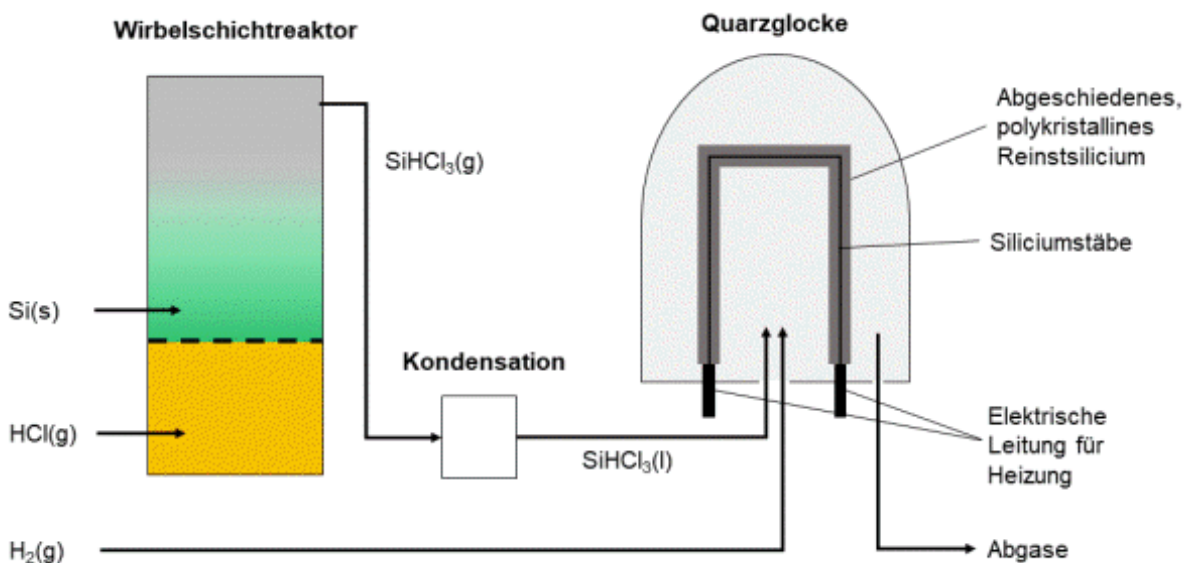
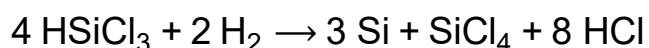


Abb. 6: Trichlorsilan-Prozess [8]



Diese Reaktion verläuft endotherm bei einer Temperatur von 1.400 K und $\Delta H_{1400} = +964 \text{ kJ}$. Nach der Reaktion muss der Reaktor abgeschaltet werden und der

Stab kühlt ab. Silicium bildet dunkelgrau metallisch glänzende Kristalle. Das gewonnene Silicium wird in kleine Bruchstücke zerteilt und werden so für die Solar-Industrie verarbeitet.

Das Neben-Produkt Siliciumtetrachlorid wird wieder zu Trichlorsilan umgewandelt oder anderweitig verarbeitet, z. B. als Wärme-Dämmstoff.

Das Reinst-Silicium findet jedoch nicht nur in der Photovoltaik große Bedeutung, sondern auch in der Technik der Mikro-Chips. Dazu muss das Reinst-Silicium aber noch einmal aufgearbeitet werden, da keine perfekte kristalline Anordnung der Atome gewährleistet werden kann, sondern es grenzen viele kleine Kristalle aneinander. Es ist jedoch eine genaue Kristall-Anordnung notwendig, das monokristalline Reinst-Silicium. Das Unternehmen WACKER CHEMIE GmbH hat mit der Herstellung von Reinst-Silicium begonnen und ist bis heute eines der führenden Unternehmen auf diesem Gebiet weltweit.

3 Herstellung von Einkristallen

Das polykristalline Silicium wird erneut geschmolzen. Im Allgemeinen wird dann die Schmelze mit einem Impf- oder Keim-Kristall in Berührung gebracht und wieder langsam unter Drehung von ihr weggezogen.

Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten dafür. Zum einen das Tiegel-Ziehen nach Czochralsky und das Zonen-Schmelzen.

3.1 Tiegel-Ziehen nach Czochralsky

Silicium wird im Graphit-Quarz-Tiegel durch Hoch-Frequenz bzw. Widerstandsheizung zum Schmelzen gebracht. Am drehbar gelagertem Stab befindet sich der Impf-Kristall, der bis an die Oberfläche des geschmolzenen Siliciums herangeführt wird. Der Tiegel dreht sich entgegen der Richtung des Stabs, um die Temperatur in der Wachstumszone konstant zu halten. Mit etwa 0,3 bis 1,6 Umdrehungen pro Minute werden fehlerfreie Kristalle erzeugt.

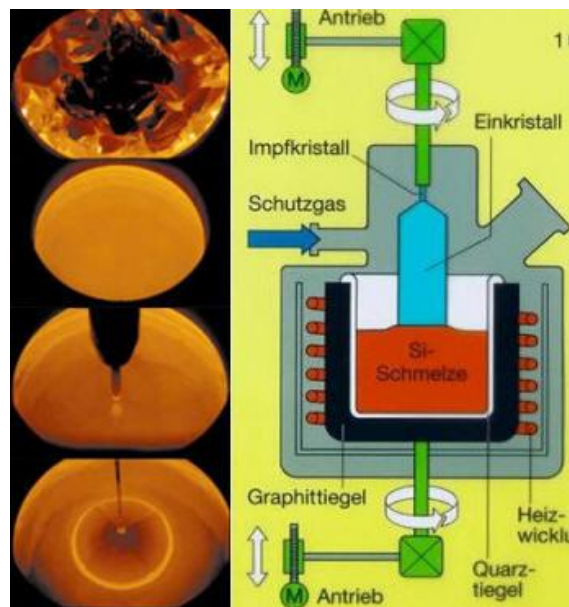


Abb. 7: Czochralsky-Verfahren [8, 9]

Bei diesem Prozess muss beachtet werden, dass die Tiegel-Temperatur nur gering höher ist als die Schmelz-Temperatur des Materials und damit die Wärme-Ableitung des Halte-Stabs ausreichend groß sein muss. Ebenfalls wichtig ist, dass die Schmelze am Eintauch-Ort unterkühlt ist und so der Keim beginnt zu wachsen und das Hochziehen des Keims ohne den Kontakt zur Schmelze zu unterbrechen gewährleistet ist.

Es entsteht ein stabförmiger Einkristall (Ingot) mit einem Gewicht von ca. 100 kg und einem Durchmesser von 2.000 bis 3.000 mm je nach Zieh-Geschwindigkeit.



Abb. 8: Einkristall [4]

Nachteil hierbei sind die eventuellen Verunreinigungen durch den Tiegel mit Kohlenstoff und Sauerstoff. Vorteil ist bei Czochralsky-Verfahren der geringe Kosten-Faktor im Vergleich zum Zonen-Ziehen.

3.2 Tiegel-freies Zonen-Ziehen

90% der heutigen Herstellung konzentriert sich auf dieses kostenintensivere Verfahren. Es wird wieder der Impf- oder Keim-Kristall mit der Silicium-Schmelze in Berührung gebracht und unter Drehung von ihr weggezogen. Bei diesem Verfahren wird aber ein polykristalliner Silicium-Stab vertikal so gelagert, dass sein unteres Ende den Impfling fast berührt. Das Ende wird durch eine Heizspule geschmolzen. Dadurch wölbt sich die Flüssigkeits-Oberfläche nach unten und benetzt den Keim. Es werden etwa 10 bis 20 cm pro Stunde monokristallin gezogen. Der Stab wird also gesenkt und die Schmelz-Zone so durch den gesamten Stab gezogen. Die Schmelze orientiert sich dann an der Kristall-Struktur des Impf-Kristalls während des Erstarrens.

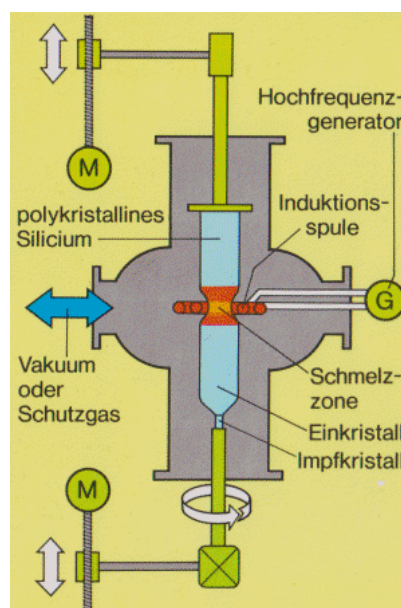


Abb. 9: Tiegel-freies Zonen-Ziehen [8]

Es entsteht ein stabförmiger Einkristall (Ingot) mit einem Gewicht von circa 40 kg und einem Durchmesser von 150 mm. Bedeutend ist, dass der Keim und der entstehende Kristall um die eigene Achse gedreht wird, um eine gleichmäßige Temperatur-Verteilung in der Wachstums-Zone zu gewährleisten. Nachteil hierbei sind die hohen Kosten und eine höhere Dichte an Kristall-Fehlern, da schneller gezogen wird. Da ohne Tiegel gearbeitet wird, fallen Verunreinigungen durch dieses weg.

4 Weiter-Verarbeitung

Silicium-Einkristalle werden in dünne Scheiben zersägt, so genannte „Wafer“.

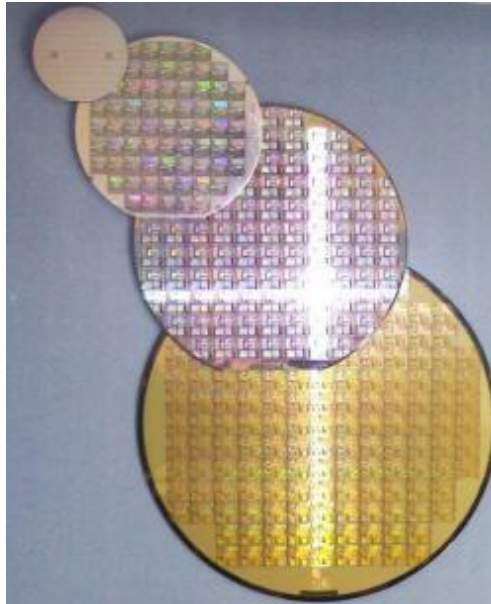


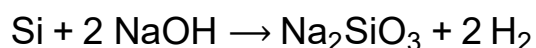
Abb. 10: Wafer [8]

Wafer haben je nach Gebrauch unterschiedliche Durchmesser. Gesägt werden diese mit einer Diamant-Säge, da sich deren Gitter-Strukturen ähneln, wobei die Silicium-Bindungen etwas länger sind und damit das Material weicher ist als Diamant. Die Silicium-Stäbe werden demzufolge durch Ausschleifen, Aufschneiden und Polieren zu Wafern verarbeitet.

Diese Wafer dienen dann als Roh-Material für die Herstellung von Mikro-Chips und Photovoltaik.

5 Eigenschaften und Bedeutung

Reinst-Silicium hat eine geringe elektrische Leitfähigkeit, die jedoch mit zunehmender Temperatur ansteigt. Es verringert beim Schmelzen sein Volumen und dehnt sich beim Erstarren wieder aus. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Reaktionsträgheit, d. h. es ist unlöslich in Wasser und Säuren außer Fluss-Säure und heißen Alkali-Laugen. Dabei würde Silicium zum entsprechenden Silikat aufgelöst werden. Diese Eigenschaft spielt beim Polieren der Wafer eine wichtige Rolle.



Diese Eigenschaften können durch Dotierung verändert werden. Durch eine Verunreinigung mittels Fremd-Atomen wie Aluminium und Antimon kann die elektrische Leitfähigkeit erhöht werden. Für die Dotierung stehen generell zwei Arten zur Verfügung: Entweder mit Atomen die mehr Valenz-Elektronen als Silicium besitzen (z. B. Phosphor) und damit mehr negative Ladungen besitzen (n-Dotierung) oder aber mit Atomen, die weniger Valenz-Elektronen besitzen (z. B. Bor) und damit mehr „positive Ladungen“ oder „Ladungslücken“ besitzen (p-Dotierung).

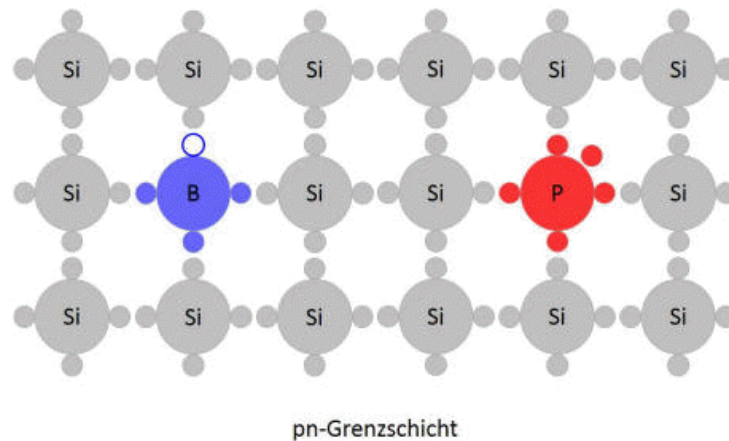


Abb. 11: Grenzschicht des p- und n-dotierten Reinst-Siliciums

Für die Verwendung in der Photovoltaik werden p- und n-Dotiertes Silicium aneinander gebracht, wobei sich eine Grenzschicht (vgl. Abb. 11) ergibt. Dass nun „überschüssige“ Elektron kann sich bei Licht-Einstrahlung frei im Gitter bewegen und wandert in die Ladungslücke der p-dotierten Schicht, wodurch sich dort eine negative und in der n-dotierten Schicht eine positive Ladung ergibt, man spricht vom sog. Elektron-Loch-Paar. Da Elektron und Loch wieder rekombinieren wollen und der Widerstand des elektrischen Feldes, das durch die unterschiedlich geladenen Teile der Grenzschicht entsteht, größer ist als der Gitter-Widerstand der leitend verbundenen Schichten, kommt es zu einem messbaren Stromfluss. Darauf ist auch der bessere Wirkungsgrad der monokristallinen Photovoltaik-Zellen zurückzuführen: Der Gitter-Widerstand ist durch das durchgehende Gitter mit weniger Defekten niedriger als im Falle der polykristallinen Zelle.

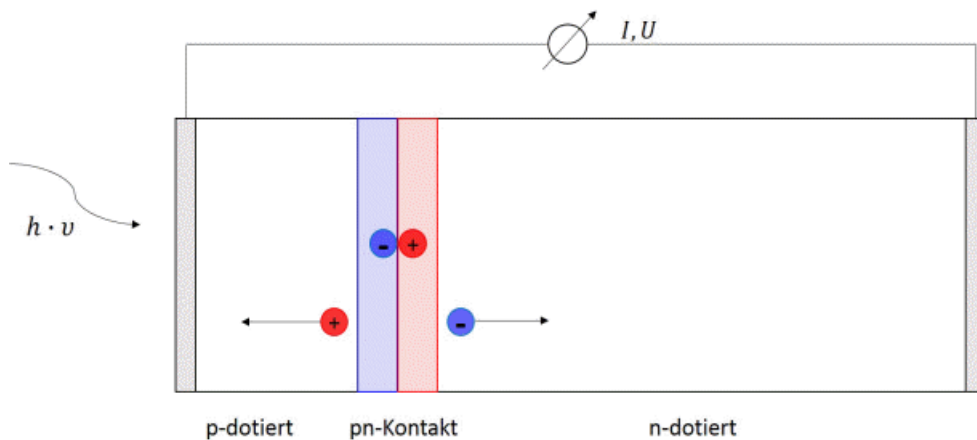


Abb. 12: vereinfachte Funktionsweise einer Photovoltaik-Zelle

Beim Czochralsky-Verfahren wird der Dotierstoff zur Schmelze hinzugegeben, der sich jedoch nur ungleichmäßig verteilt. Beim Tiegel-freien Zonen-Ziehen wird der Dotierstoff als Gas eingeleitet und gewährleistet eine bessere und homogene Verteilung. Diese Variabilität der Eigenschaften spielt in der Technik eine große Bedeutung. Alle Produkte spielen demzufolge eine große Rolle.

Zusammenfassung: Roh-Silicium wird als Desoxidationsmittel in der Stahl-Industrie, als Legierung verschiedener Metall, wie Aluminium, Eisen und Kupfer verwendet. Auch in der Silikon-Herstellung zur Bildung künstlicher Herz-Klappen, Herzschritt-Macher und Haut-Cremes kommt Roh-Silicium zum Einsatz.

Reinst-Silicium erfüllt nicht so ein breites Spektrum, sondern wird fast ausschließlich in der Technologie eingesetzt. Polykristallines Silicium bildet die Solar-Zellen und monokristallines Silicium als Teile von Prozessoren und Mikro-Chips in der Mikro-Elektronik.

Abschluss 1: In Bezug auf die Solar-Zellen haben monokristalline Solar-Zellen gegenüber polykristallinen zwar einen höheren Wirkungsgrad für die Umwelt von Sonnen-Licht in elektrischen Strom (etwa 16 bis 18% gegenüber 14 bis 15%), sind aber auch teurer.

Abschluss 2: Der Grund für die überwiegend polykristallinen Anlagen liegt lediglich am Preis. Der Prozess der Herstellung von monokristallinem Silicium ist sehr langwierig und teuer. Die Zukunft der Solar-Industrie entwickelt sich jedoch weg von Silicium-basierten Anlagen hin zu organischen Photovoltaik-Zellen, die um ein vielfaches günstiger sind als es Silicium-Zellen je sein könnten.

Quellen:

1. <http://crippledsam.files.wordpress.com/2010/06/sand.jpg> ; (12.08.2010) (36 weitere Quellen)
2. http://www.ariva.de/kaffee_a252588 ; (12.08.2010) (49 weitere Quellen)
3. http://www.azonano.com/images/News/NewsImage_7168.jpg; (12.08.2010) (23 weitere Quellen)
4. http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/elmat_en/kap_6/illustr/si_einkrist_inset.jpg; (02.06.2015) (14 weitere Quellen)
5. http://de.academic.ru/pictures/dewiki/87/Wafer_2_Zoll_bis_8_Zoll.jpg; (12.08.2010)
6. Riedel, E., Allgemeine und Anorganische Chemie, de Gruyter, Berlin, 1999
7. Holleman, A. F.; Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102 Auflage, de Gruyter, Berlin 2007
8. Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie 18, 4. aktualisierte Auflage 1994, Seite 10 - 21
9. <http://www.pvatepla.com/produkte/kristallzuchtanlagen/pva/czochralski-verfahren/ueberblick>; (02.06.2015)
10. Sand: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Libyen-sandwueste1.jpg?use-lang=de>; Urheber: Elian; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert“; 08.12.2020
11. Kaffee: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:1-1267462282CoNg.jpg?use-lang=de>; Urheber: Petr Kratochvil; Lizenz: „CC0 1.0 Verzicht auf das Copyright“; 08.12.2020