

## SILICIUM 1993

**FABRICATION INDUSTRIELLE** : par métallurgie, selon la réaction :



La réduction de la silice a lieu dans un four électrique à arc (à électrode de carbone) à l'aide de coke de pétrole, de charbons bitumineux et de copeaux de bois. Le volume de CO formé est très important, plus de 5 000 m<sup>3</sup>/t de Si. En conséquence, la charge des fours doit être très poreuse pour évacuer ce gaz. La perméabilité est améliorée par ajout de copeaux de bois.

La cuve du four est animée d'un lent mouvement de rotation. La température est de l'ordre de 1700°C. La difficulté de la réduction est liée à la formation de SiC qu'il faut éviter.

- Pour produire 1 t de Si, les consommations sont les suivantes (en kg) :

Quartz	2 900	Copeaux de bois	1 580
Coke de pétrole	740	Électrodes	150
Charbon bitumineux	590	Énergie	11 000 kWh

- Le silicium obtenu (qualité métallurgique) a une teneur de 98 à 99 % de Si.

- Le silicium destiné à des applications en micro-électronique subit ensuite une purification poussée, voir ci-dessous.

**PRODUCTIONS** en 1991 et ( ) exportations, en 1990, en milliers de t. Monde (1990) : 760.

États-Unis	150 ( 9)	ex URSS	65
Chine	130 (100)	France	64 (36)
Brésil	106 (118)	Afrique du Sud	36 (30)
Norvège	77 ( 74)		

### **SITUATION FRANÇAISE :**

Pechiney Electrométallurgie (2ème producteur mondial de Si, après Elkem (Norvège)) produit de la poudre de silicium destinée à la fabrication de silicones à Angletfort (01), 25 000 t/an par 120 personnes avec 2 fours de puissance totale 51 MW et à Montricher (73) et du Si pour l'industrie de l'aluminium à Clavaux (38). Production en 1991 de 64 000 t (dont, pour 1990, 36 000 t sont exportées).

**UTILISATIONS** : en % de la consommation mondiale.

Alliages d'aluminium : 70 %, fabrication de silicones : 30 %.

- Les industries électroniques et photovoltaïques utilisent moins de 1 % de la production.

**Alliages d'aluminium :**

Élabores en fonderie (A-S7G, A-S7U3). Contiennent de 2 à 18 % de Si.

Exemples d'utilisations : jantes automobiles (7 % Si), culasses (5 % Si), pistons (18 % Si).

**Silicones** : polymères existant sous 3 formes physiques : huiles (50 % des utilisations des silicones), élastomères (35 %) et résines. Existents sous forme de plus de 1500 produits.

Propriétés : très grande stabilité thermique (de -100 à 300°C) et inertie chimique.

Hydrophobes, organophobes, anti-adhérentes, tensioactives, lubrifiantes, isolantes.

Fabrication industrielle : par action, vers 300°C, de composés organochlorés, principalement le chlorure de méthyle (CH<sub>3</sub>Cl), sur Si métallurgique, en présence de catalyseurs (dérivés de Cu). Le principal composé fabriqué est le diméthylchlorosilane, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, qui par hydrolyse donne le diméthylsilanediol, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>. L'élimination d'eau entre deux molécules conduit à la formation de chaînes de polysiloxanes (silicones).

Production mondiale : en 1990, estimée à 370 000 t/an.

Producteurs : parmi les 5 premiers on trouve :

- n°1 : Dow Corning (États-Unis).
- n°2 : General Electric (États-Unis).
- Rhône-Poulenc (France) : usines à Saint Fons (69) et Roussillon (38), 120 000 t/an.
- Wacker (Allemagne).
- Shinetsu (Japon).
- Autres producteurs : Bayer (Allemagne), Toray, Toshiba (Japon).

Utilisations : secteurs d'utilisation :

Bâtiment	20 %	Papier	10 %
Automobile	15 %	Électricité	10 %
Textiles	15 %		

- Marché géographique des silicones : États-Unis : 40 %, Europe : 25 %, Japon 15 %.

Utilisations diverses : dans les bains d'huile (fluide caloporteur), la lubrification, dans les transformateurs (propriétés isolantes), dans les produits d'entretien (hydrophobie), comme agent de démoulage de plastiques et caoutchoucs (organophobie), en cosmétologie et en alimentation (inertie chimique et innocuité), en hydrofugation et comme mastic et colle dans le bâtiment, en imperméabilisation des tissus, comme

antiadhérent (ustensiles de cuisine), comme prothèses dentaires, comme antimousse. Quelques exemples d'utilisation :

- Recouvre le papier qui protège les adhésifs : 2 milliards de m<sup>2</sup>/an en Europe.
- consolidation et hydrofugation de l'Arc de Triomphe de Paris.
- Utilisées pour mouler la grotte de Tautavel (400 m<sup>2</sup>) afin de la reproduire en grandeur nature à quelques centaines de m : utilisation de 2,4 t de silicones sur 3 mm d'épaisseur.
- Les élastomères siliconés sont utilisés pour fabriquer des claviers (montre, calculatrice, orgues...) : 20 % du marché. Par exemple, Rhône-Poulenc fabrique au Japon, à Tsukuba Akeno, des élastomères siliconés destinés à Nintendo, Yamaha, Sony...

**Électronique** : il est nécessaire de fabriquer du Si monocristallin (afin d'éviter de réduire la mobilité des porteurs de charges par la présence d'imperfections (joints de grains, dislocations...) dans le potentiel périodique du réseau cristallin) et de très haute pureté (qualité électronique) : moins de 1 atome étranger (en particulier d'éléments dopants) pour 10<sup>10</sup> atomes de Si. Toutefois les teneurs en carbone et oxygène sont plus élevées : de l'ordre de 0,1 à 1 atome pour 10<sup>5</sup> atomes de Si. Si est un semi-conducteur intrinsèque de largeur de bande interdite : 1,12 eV et de résistivité : 2 000 Ohm.m (Cu : 1,7.10<sup>-3</sup> Ohm.m, diamant : 10<sup>13</sup> Ohm.m).

- de type n : avec ajout de P, As, Sb (1 atome pour 10<sup>5</sup> à 10<sup>8</sup> atomes de Si).
- de type p : avec ajout de B, Al, In.

Élaboration de Si de qualité électronique : Si métallurgique est transformé en trichlorosilane (SiHCl<sub>3</sub>). La réaction a lieu en lit fluidisé vers 300°C, en présence de catalyseur :



Le rendement est de 90 %.

SiHCl<sub>3</sub> (qui a une faible température d'ébullition : te = 31,8°C) est purifié par distillation fractionnée, il est plus volatil que les chlorures des principales impuretés. Après purification, la teneur en impuretés actives électriquement est < 1 ppb atomique.

Le trichlorosilane est ensuite réduit par H<sub>2</sub>, à 1000-1100°C, sur la surface d'un filament de Si de pureté électronique, chauffé par effet Joule et placé sous une cloche en silice. Le réacteur peut mesurer jusqu'à 2 m de hauteur et contenir 6 résistances. La vitesse de dépôt est < 1 mm/h, le rendement est faible.

On obtient du silicium polycristallin. La production mondiale est d'environ 10 000 t/an.

Élaboration de Si monocristallin : surtout selon la méthode de Czochralski (silicium CZ, concerne environ 80 % de la production) dans un four sous atmosphère d'argon, à 1450°C. Un germe de Si monocristallin (dont l'axe vertical est en général la direction cristallographique <100>) est plongé dans Si liquide, maintenu dans un creuset en silice, puis tiré lentement (de 0,4 à 3 mm/min). Lors du tirage, le creuset et le cristal, en cours de formation, sont animés d'un mouvement de rotation en sens inverse, à la vitesse de quelques tours/min. L'opération dure environ 30 h pour obtenir des cylindres (lingots) de 30 à 100 kg, jusqu'à 2 m de hauteur, le diamètre étant actuellement, industriellement, de 200 mm. Les éléments dopants sont introduits dans le bain de fusion sous forme de Si fortement dopé. Les lingots de Si sont ensuite découpés en plaquettes (wafers) de 1 à 2 mm d'épaisseur (en moyenne 300 plaquettes par lingot). Les circuits intégrés utilisent, à 95 %, le silicium CZ.

- La technique de la zone fondue flottante (silicium FZ, concerne environ 20 % de la production) permet d'obtenir des cristaux de très haute pureté qui faiblement dopés donnent des résistivités plus élevées et sont plutôt utilisés pour les composants discrets.

L'avantage de cette technique, plus longue et plus chère à mettre en oeuvre, est d'éviter la contamination du silicium par un creuset. Le silicium est chauffé par induction, sous argon. La vitesse de déplacement de la zone fondue est de l'ordre de 1 mm/min.

- Du silicium monocristallin est également préparé, en couches minces (moins de 10 µm d'épaisseur), par croissance épitaxiale, couche par couche, par décomposition de SiH<sub>4</sub>.

Production : la capacité mondiale de production se situe entre 4 000 et 6 000 t. La consommation est, en 1993, de 14 milliards de cm<sup>2</sup> de surface. Le n°1 mondial est le groupe Wacker (Allemagne) : 55 % du marché mondial, 30 % du marché français. Wacker en 1993 : Chiffre d'affaires : 3,2 milliards de DM, réalisé à 33 % dans les silanes, silicones, fumée de silice, 24 % dans les semiconducteurs (Si), 22 % dans les polymères d'acétate de vinyle et produits organiques, 13 % le PVC et des dérivés de l'industrie du chlore, 5 % dans les matériaux (SiC, BN...). En 1993, chiffre d'affaire de 762 millions de DM réalisé dans la production de Si monocristallin de haute pureté pour des applications en micro-électronique, dans ses usines de Burghausen et Wasserburg (Allemagne), Portland (Oregon, États-Unis) et Tokyo (Japon). En 1991, production par Wacker du millionième wafer de 200 mm de diamètre et en décembre 1993 du millionième wafer épitaxié.

Autres producteurs : Hüls (société MEMC, 22 % du marché mondial, Allemagne), Dynamit Nobel Silicium (Italie), Shinetsu, Mitsubishi (Japon).

**Photovoltaïque** : l'énergie solaire totale reçue par la terre est de 1 575 106 TWh/an à 35 % réfléchis, 18 % absorbés par l'atmosphère et 47 % absorbés par le sol. Le soleil, dans les conditions maximales d'ensoleillement, donne 1 kW/m<sup>2</sup>. Le rendement de conversion des cellules commercialisées atteint actuellement 15 à 18 % pour le silicium monocristallin, 14 % pour le silicium polycristallin, 6 à 7 % pour le silicium amorphe (des rendements de 36 % ont été obtenus, en laboratoire, pour des cellules en arséniure de gallium).

500 000 km<sup>2</sup> (environ 2 % de la surfaces des déserts terriens) couverts de cellules photovoltaïques pourraient, après électrolyse de l'eau donner une production de dihydrogène correspondant à la consommation annuelle mondiale de combustibles fossiles. Pour produire toute l'électricité consommée aux États-Unis, il faudrait couvrir 34 000 km<sup>2</sup> (0,37 % de la superficie du pays) de cellules photovoltaïques. Une cellule photovoltaïque est une diode de grande surface (100 mm de côtés) et de faible épaisseur (150 à 300 µm), en Si dopé différemment (n et p) sur chaque face. La tension délivrée par une cellule est d'environ 0,5 V.

Les cellules en silicium monocristallin (c-Si), polycristallin ou multicristallin (xc-Si) ou silicium amorphe (a-Si) sont montées en série pour donner des modules qui délivrent des tensions normalisées (12, 24, 48 V) et des puissances comprises entre 10 et 60 Wc (Watt-crête : puissance obtenue pour l'ensoleillement maximal). Un ensemble de modules forme un panneau. Les cellules sont protégées de l'humidité par encapsulation dans un polymère EVA (éthylène-vinyl-acétate) et sont placées entre une plaque avant, en verre, et une plaque arrière, en verre ou en polymère.

Cellules en silicium multicristallin : utilisées pour des applications de puissance (de 100 W à plusieurs MW). La société Photowatt à Bourgoin Jallieu (38), utilise pour élaborer ses cellules, les rebuts de fabrication (queues et têtes de lingots) de silicium Si monocristallin employé en électronique. La fusion de ces chutes, et leur cristallisation colonnaire en gros grains (procédé "Polix") donne des lingots (54 cm x 54 cm x 15 cm), pesant 100 kg qui sont découpés, par une scie à fil, en plaques (10 cm x 10 cm) de 200 µm d'épaisseur.

Cellules en Si amorphe hydrogéné (a-Si:H) : élaborées en couches minces sous vide. Des plaques de verre sont recouvertes d'oxyde d'étain (transparent et conducteur), puis de Si obtenu par décomposition du silane (SiH<sub>4</sub>), en plasma, par décharge électrique radiofréquence, et enfin d'aluminium pour former l'électrode arrière. Le silicium est d'abord dopé au phosphore en introduisant de la phosphine (PH<sub>3</sub>) puis au bore en introduisant du diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Le silicium contient de 2 à 10 % de H<sub>2</sub>. L'épaisseur de silicium est inférieure au µm. Le rendement de conversion initial de ces cellules est de 8 à 10 %, mais au cours du temps, une perte de rendement de 15 à 20 % se produit. Toutefois, ces cellules, contrairement au silicium cristallisé,

fonctionnent sous très faible éclaircissement (10 lux).

Les cellules de petite surface (quelques  $\text{cm}^2$ ) sont surtout destinées à l'alimentation des montres et calculettes (100 millions de calculatrices, dans le monde, ainsi équipées), elles fournissent environ 10 % de la production photovoltaïque mondiale. Elles sont produites, à plus de 80 %, au Japon. Les modules de plus grande surface (quelques  $10^3 \text{ cm}^2$ ) sont employés dans des applications en milieu rural.

- L'Air Liquide est le 2ème producteur mondial de silane derrière Union Carbide (États-Unis). Les limites actuelles de purification sont de 10 ppma (10 atomes étrangers pour 1 trillion de molécules,  $10 \cdot 10^{-6}$  ppm).

Production de modules de puissance : en 1993 dans le monde : 49 MWc, à 65 % c-Si, 35 % xc-Si, 6 % a-Si. La production de cellules en a-Si pour calculatrices n'est pas comptée.

États-Unis	45 %	Japon	13 %
Europe	28 %	Inde, Australie, Brésil	13 %

En Europe, la production est réalisée à 28 % en Allemagne, 22 % en Italie, 18 % en France, 17 % en Espagne, ainsi qu'aux Pays-Bas et en Belgique.

La consommation mondiale de silicium cristallisé, dans ce secteur, est d'environ 600 t/an.

Producteurs principaux de modules au silicium cristallin, hors calculettes: en MWc, en 1992.

Siemens Solar (États-Unis)	12,5	BP Solar (Royaume-Uni)	3,5
Solarex (États-Unis)	6,3	ASE GmbH (Allemagne)	2,8
Kyocera (Japon)	5,0	Photowatt (France)	1,9

Bayer Solar GmbH (Allemagne), émanation de Bayer, Wacker et FEW, qui ne fabrique pas de modules est en passe de devenir le plus important producteur européen de plaquettes et lingots de silicium multicristallin.

- En France :

- Photowatt (Bourgoin-Jallieu, 38).

- Chiffre d'affaires en 1993 : 55 millions de F, par 95 personnes.

- Production : 2 MWc de production de modules de silicium multicristallin (2 millions de plaquettes soit plus de 20 t de Si). La production est exportée à 80 %.

- Naps France (Lens, 62) : 0,5 MWc de Si amorphe, 70 personnes, modules de 12 Wc.

- Solems (Palaiseau, 91) : production de petits modules de silicium amorphe pour applications en micropuissance.

Utilisations : secteurs d'utilisation des modules, hors calculettes, en 1993 ( ) en % :

- Électrification domestique, hors réseau (50 %) : 100 000 maisons sont électrifiées à l'aide d'un générateur photovoltaïque (États-Unis : 15 000, TOM-DOM français : 5 000), ainsi que 7 000 pompes à eau.

- Télécommunications et balises (40 %).

- Livraisons au réseau électrique (surtout aux États-Unis) (10 %) : plus de 3 000 installations, dans le monde, surtout à titre de promotion et de démonstration.

- Dans le monde, les 300 MWc installés produisent annuellement 240 millions de kWh.