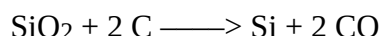


SILICIUM 1995

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 m³/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	de : 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 10³ t. Monde (1990) : 760.

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

SITUATION FRANÇAISE :

Pechiney Électrométallurgie (2^{ème} 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 de 710 000 t en 1993.

Alliages d'aluminium : 64 % Électronique et photovoltaïque : 4 %

Fabrication de : 32 %
silicones

Alliages d'aluminium :

Élaborés en fonderie (par exemple : A-S7G, A-S7U3). Ils contiennent de 2 à 18 % de Si.

Utilisations pour fabriquer des jantes automobiles (alliage à 7 % de Si), des culasses (5 % Si), des pistons (18 % Si).

Silicones ou polysiloxanes : 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, isolants électriques. Les propriétés mécaniques sont améliorées par des charges, par exemple de silice précipitée.

Fabrication industrielle : par action, vers 300°C, de composés organochlorés, principalement le chlorure de méthyle (CH₃Cl), sur Si métallurgique, en présence de catalyseurs (dérivés de Cu). Le principal composé fabriqué est le diméthylchlorosilane, (CH₃)₂SiCl₂, qui par hydrolyse donne le diméthylsilanediol, (CH₃)₂Si(OH)₂. L'élimination d'eau entre deux molécules conduit à la formation de chaînes de polysiloxanes (silicones).

Production mondiale : en 1995, estimée à 630 000 t/an.

Producteurs : classés selon le chiffre d'affaires, en milliards de F, dans les silicones, en 1996 :

Dow Corning (États-Unis) : 12,3	Shin Etsu (Japon) : 3,1
General Electric (États-Unis) : 5,1	<u>Rhône-Poulenc</u> (France) : 2,4
Wacker (Allemagne) : 4,1	

- Autres producteurs : Bayer (Allemagne), Toray, Toshiba (Japon).

- Rhône-Poulenc produit des silicones, en France, à Saint Fons (69) et Roussillon (38), capacités annuelles : 120 000 t/an.

Utilisations : secteurs d'utilisation.

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

- 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 anti-adhérent (ustensiles de cuisine), comme anti-mousse...

Quelques exemples d'utilisation :

- recouvrir le papier qui protège les adhésifs : 2 milliards de m²/an en Europe.
- pour la consolidation et hydrofugation de l'Arc de Triomphe de Paris.
- utilisées pour mouler la grotte de Tautavel (400 m²) afin de la reproduire en grandeur nature à quelques centaines de mètres : consommation de 2,4 t de silicones sur 3 mm d'épaisseur.
- l'implantation de prothèses mammaires en silicones effectuée depuis 1965 est controversée. 2 à 5 millions de femmes sont concernées dans le monde dont 100 000 à 200 000 en France. Un moratoire, interdisant, en France, leur emploi, est prolongé depuis 1992.
- matériau des lentilles de contact.
- les élastomères siliconés sont utilisés pour fabriquer des claviers (montre, calculatrice, orgues...) : 20 % du marché.
- Rhône-Poulenc fabrique des élastomères silicones pour [airbags](#). Dans cette application, une couche mince de silicone recouvre l'intérieur du sac et assure l'étanchéité et la fiabilité du système.

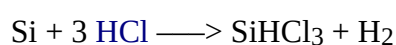
Électronique : dans ce secteur d'utilisation, il est nécessaire de fabriquer du Si monocristallin (afin d'éviter de réduire la mobilité des porteurs de charges par la présence d'imperfections - joints de grains, dislocations...- dans le potentiel périodique du réseau cristallin) et de très haute pureté (qualité électronique) : moins de 1 atome étranger (en particulier d'éléments dopants) pour 10¹⁰ atomes de Si. Toutefois les teneurs en [carbone](#) et [oxygène](#) sont plus élevées : de l'ordre de 0,1 à 1 atome pour 10⁵ atomes de Si.

Le silicium est un semi-conducteur intrinsèque dont la largeur de bande interdite est de 1,12 eV et la résistivité de 2 000 Ω.m (Cu : 1,7.10⁻³ Ω.m, diamant : 10¹³ Ω.m).

- de type n : avec ajout de P, As, Sb (1 atome pour 10⁵ à 10⁸ atomes de Si).
- de type p : avec ajout de B, [Al](#), In.

Une tranche de silicium de 150 mm de diamètre permet de produire 75 puces de 16 mégabits. Actuellement des tranches de 200 mm sont commercialisées. Pour 1998, il est prévu la commercialisation de tranches de 300 mm contenant 375 puces de 16 mégabits.

Élaboration de Si de qualité électronique : Si métallurgique est transformé en trichlorosilane (SiHCl₃). La réaction a lieu en lit fluidisé vers 300°C, en présence de catalyseur :



Le rendement est de 90 %.

SiHCl_3 (qui a une faible température d'ébullition : $t_e = 31,8^\circ\text{C}$) 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_2 , à $1000-1100^\circ\text{C}$, 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, en 1996, de 12 000 t.

Principaux producteurs de silicium polycristallin : Hemlock (Shin Etsu, Japon), Wacker (Allemagne), Tokoyama (Japon), MEMC (Allemagne).

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 actuellement, industriellement, de 200 mm est en cours de passage à 300 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 œuvre, 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 $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur), par croissance épitaxiale, couche par couche, par décomposition de SiH_4 .

Production : la production mondiale est, en 1996, de 12 000 t/an soit près de 2 millions de tranches de 200 mm/mois.

Producteurs : en 1995, en parts de marché des wafers de silicium.

Shin Etsu (Japon)	: 28 %	Sumitomo (Japon)	: 12 %
MEMC (Hüls, Allemagne, Etats-Unis)	: 17 %	Mitsubishi (Japon)	: 10 %
Wacker (Allemagne)	: 12 %	Komatsu (Japon)	: 9 %

Wacker en 1996. Chiffre d'affaires : 4,1 milliards de DM, réalisé à 32 % dans les semi-conducteurs (Si), 29 % dans les silanes, silicones, fumée de silice, 27 % dans les polymères d'acétate de vinyle, le PVC et produits organiques, 5 % dans les matériaux (SiC, BN...). Production de Si monocristallin de haute pureté pour des applications en microélectronique, dans les usines de Burghausen, Wasserburg et Freiberg (Allemagne), Portland (Oregon, États-Unis) et Tokyo (Japon). La capacité de production de l'usine de Si polycristallin de Burghausen doit passer de 2 500 à 5 000 t/an.

En 1991, production par Wacker du millionième wafer de 200 mm de diamètre et en décembre 1993 du millionième wafer épitaxié. La production de wafers de 300 mm est en cours.

Photovoltaïque : l'[énergie](#) solaire totale reçue par la terre est de $1\,575\,10^6$ 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^2 . 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).

$500\,000\text{ km}^2$ (environ 2 % de la surface 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 $34\,000\text{ km}^2$ (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, 64 % du marché), polycristallin ou multicristallin (xc-Si, 28 % du marché) ou silicium amorphe (a-Si, 13 % du marché) 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 22 cm), pesant 150 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 de silane (SiH_4), 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_3) puis au [bore](#) en introduisant du diborane ([B₂H₆](#)). Le silicium contient de 2 à 10 % de [H₂](#). 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 cm²) 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 10³ cm²) sont employés dans des applications en milieu rural.

- L'Air Liquide est le 2^{ème} producteur mondial de silane derrière Union Carbide (États-Unis). Les limites actuelles de purification sont de 10 ppt (10 atomes étrangers pour 1 trillion de molécules, 10.10⁻⁶ ppm).

Production de modules de puissance. En 1995, dans le monde : 67 MWc, à 67 % c-Si, 29 % xc-Si, 4 % a-Si. La production de cellules en a-Si pour calculatrices n'est pas comptée.

États-Unis : 44 %	Japon : 13 %
Europe : 26 %	Inde, Australie, Brésil : 17 %

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 1996.

Siemens Solar (États-Unis), n°1 : 15 MWc, Solarex (États-Unis), BP Solar (Espagne, Australie), Kyocera (Japon).

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

- En France :

- Photowatt (Bourgoin-Jallieu, 38).

- Chiffre d'affaires en 1996 : 79 millions de F, par 110 personnes.

- Production : 2,8 MWc de production de modules de silicium multicristallin (2 millions de plaquettes soit plus de 20 t de Si). La production devrait atteindre 6 MWc en 1997 et plus de 10 MWc en 1998. La production est exportée à 80 %.

- Naps France (Lens, 62) : 0,7 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, en 1995 () 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 dont 1 500 en Guadeloupe), ainsi que 7 000 pompes à eau. Par exemple, [Total](#) Energie a équipé plus de 1000 puits ou forages en Afrique et ainsi permet d'alimenter en eau potable environ 2 millions de villageois.
- Télécommunications et balises (40 %) : 30 % des 15 000 bornes téléphoniques autoroutières, en France.
- 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. La centrale photovoltaïque la plus puissante, installée par l'ENEL, 3,3 MWc, est située en Italie, à Serre au sud de Naples.
- Petits appareillages, montres, calculettes (5 %).
- Dans le monde, en 1995, 420 MWc installés produisent annuellement 350 millions de kWh.
- Protection cathodique d'ouvrages métalliques.