

La chimie au service du photovoltaïque

Résumé Les procédés chimiques ont finalement prévalu pour la production en masse de silicium photovoltaïque. Cet article présente les étapes et les variantes de ces procédés qui ont permis une multiplication par trente des volumes produits et une division par cinq des prix entre 2004 et 2022.

Mots-clés Photovoltaïque, procédé chimique, trichlorosilane, monosilane, réacteur Bell Jar, réacteur lit fluide.

Abstract Chemistry serving photovoltaic industry

Chemical processes eventually prevailed for mass production of photovoltaic silicon. This article presents the stages and variants of these processes which allowed a thirty-fold increase in the volumes produced and a five-fold division of prices between 2004 and 2022.

Keywords Photovoltaics, chemical process, trichlorosilane, monosilane, Bell Jar reactor, fluid-bed reactor.

Quelle qualité du silicium pour le photovoltaïque ?

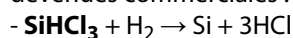
Au tournant des années 2010, le développement de la technologie photovoltaïque (PV) est passé d'un marché de niche, essentiellement pour l'industrie spatiale, à un marché de masse pour la production d'énergie électrique au sol. Il en est résulté une course à la compétitivité bénéfique à l'innovation pour faire baisser drastiquement les coûts en même temps que les volumes s'envolaient. La voie chimique a prévalu et a permis l'installation de 289 GWc de panneaux en 2022. Le défi est de passer d'une pureté de 99,8 % à une pureté de 9 N pour du silicium métal, à un prix bien inférieur au silicium électronique dont sont issus les procédés de production.

La fabrication industrielle et ses contraintes

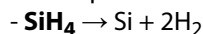
Réactions et objectifs

La chaîne industrielle actuelle de production du silicium PV est l'aboutissement de très longs développements qui ont permis de tester les méthodes de traitement post-réduction du silicium (raffinage, extraction liquide-liquide par slags, électrolyse, etc.) et les voies de purification pré-réduction qui ont fini par prévaloir. Si l'on examine les voies chimiques envisagées depuis 1975, ce n'est pas moins de trente projets qui ont été menés par des industriels. Au final, seules deux voies passant par la purification d'espèces volatiles sont

devenues commerciales :



SiHCl₃ ayant une température d'ébullition à 32 °C et générant des co-produits chlorés ;



SiH₄ ayant une température d'ébullition à - 112 °C et générant de l'hydrogène comme co-produit.

Ce sont ces deux chaînes industrielles qui sont décrites ici, du silicium métal (MG-Si) au silicium photovoltaïque (PV-Si) (tableau I). L'objectif consiste à passer d'un silicium 2N à un silicium 9N, soit en pratique passer d'un type de spécification à un autre.

Procédés industriels

Il est possible de représenter simplement les étapes des processus industriels mis en œuvre pour passer de ce MG-Si au PV-Si. Ceci fait apparaître deux grandes variantes :

- à la réaction : chloration ou hydrochloration ;
- à la conversion : réacteur de type Bell Jar (Siemens) ou lit fluidisé, chunks (fragments) ou granulés de PV-Si (figure 1).

Chloration ou hydrochloration

• Première étape : la réaction

Elle consiste toujours à passer du silicium solide à un ou des composé(s) liquides, par réaction de gaz sur le silicium en

MG-Si, entrée procédé	PV-Si, objectifs typiques*																												
Fe : < 0,25 % Al : < 0,10 % maxi, si possible 0,025 % Ca : < 0,04 % Ti : < 0,02 % Mn : < 100 ppmw P : < 25 ppmw B : < 30 ppmw Mg : < 20 ppmw Zn : < 20 ppmw Ni, Cr, Va : < 25 ppmw Pb, As, Bi : < 10 ppmw	<p>Impurity levels of granular polysilicon and SEMI standard</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Impurity element</th> <th>Unit</th> <th>SEMI PV17 Category I</th> <th>MEMC Granular</th> <th>GCL-Poly Granular</th> <th>TianREC Granular</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Total of metals</td> <td>ppb_a</td> <td>≤20</td> <td>N/S</td> <td><6^{*)}</td> <td><5 to <25</td> </tr> <tr> <td>Carbon</td> <td>ppm_a</td> <td>≤0.3</td> <td>≤0.15</td> <td><0.4</td> <td><0.4 to <0.5</td> </tr> <tr> <td>Hydrogen</td> <td>ppm_a</td> <td>N/S</td> <td>≤348^{**)}</td> <td><20</td> <td>N/S</td> </tr> </tbody> </table> <p>N/S: not specified ^{*)} Estimate; <10 ppb_w ^{**)} ≤25 ppm_w Sources: SEMI, company data ppb_a/ppb_w: parts per billion atoms/by weight ppm_a/ppm_w: parts per million atoms/by weight</p>					Impurity element	Unit	SEMI PV17 Category I	MEMC Granular	GCL-Poly Granular	TianREC Granular	Total of metals	ppb _a	≤20	N/S	<6 ^{*)}	<5 to <25	Carbon	ppm _a	≤0.3	≤0.15	<0.4	<0.4 to <0.5	Hydrogen	ppm _a	N/S	≤348 ^{**)}	<20	N/S
Impurity element	Unit	SEMI PV17 Category I	MEMC Granular	GCL-Poly Granular	TianREC Granular																								
Total of metals	ppb _a	≤20	N/S	<6 ^{*)}	<5 to <25																								
Carbon	ppm _a	≤0.3	≤0.15	<0.4	<0.4 to <0.5																								
Hydrogen	ppm _a	N/S	≤348 ^{**)}	<20	N/S																								

Tableau I - Nature et teneur des impuretés contenues dans la matière première MG-Si et les produits PV-Si. (Extrait de Bernreuter Research: Your Polysilicon Expert – In-depth Insight).

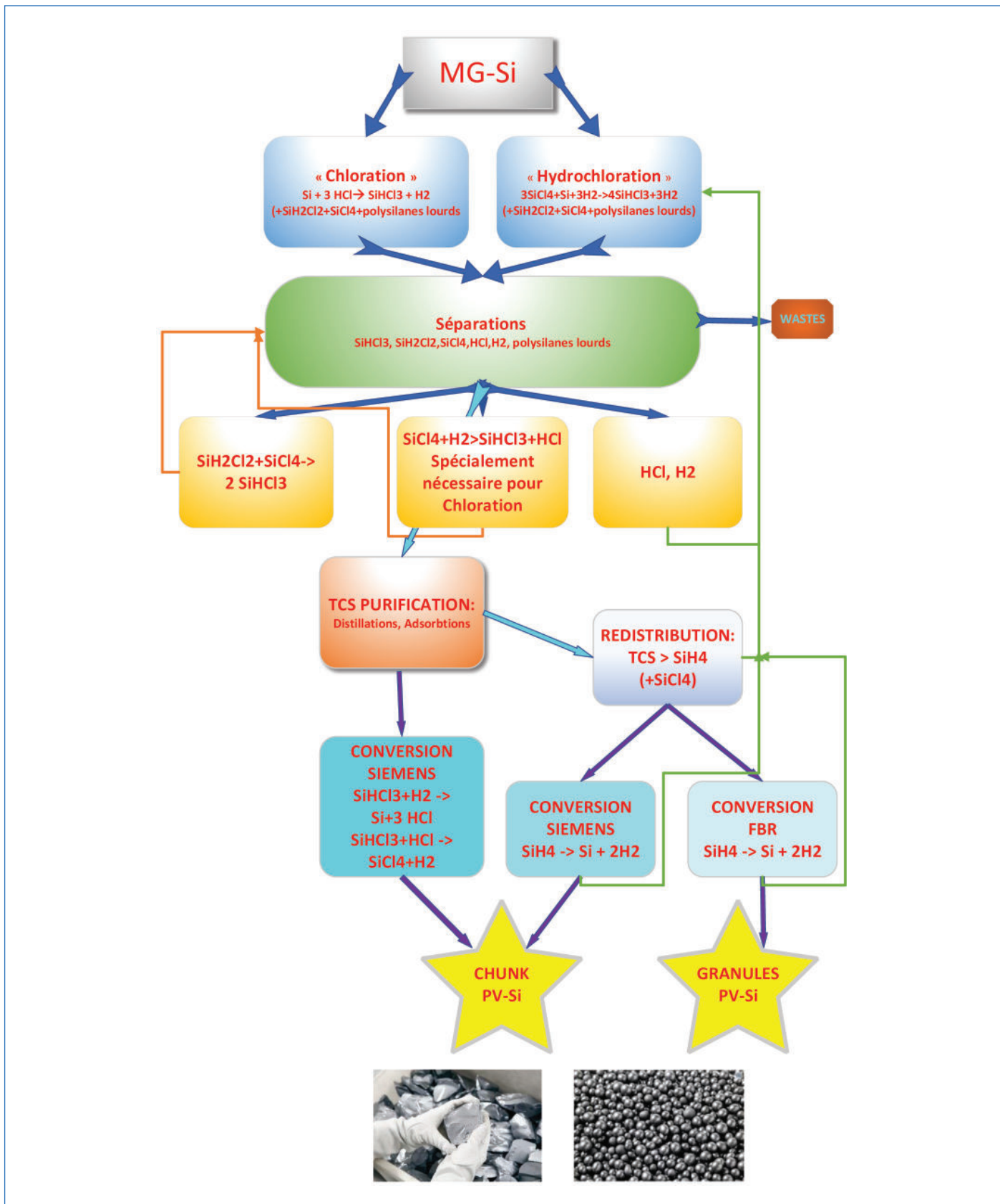


Figure 1 - Fragments (chunk) issus de bâtonnets (rods) et granules issus de FBR (« fluidized bed reactor »).

poudre dans un réacteur à lit fluide. Deux types de procédés restent en concurrence. Si nous comparons les deux voies, les faits suivants sont observés (voir *tableau II*).

• **Les distillations**

C'est ce qui permet d'éliminer toutes les impuretés apportées par le silicium métallurgique. On peut avoir l'illusion qu'il s'agit de séparer ces impuretés principales (*figure 2*).

Lorsque l'on cherche des résultats en PPBw ou en PPMatomiques, il faut prendre en compte quarante et une impuretés pour lesquelles il faut acquérir les données thermodynamiques ; ceci explique le nombre et surtout la hauteur des colonnes à distiller. La purification du HSiCl_3 (TCS) nécessite en général trois colonnes de 60 mètres, avec des taux de reflux supérieurs à 100.

CHLORATION	HYDROCHLORATION
1. FBR à 300 °C 3 bars	1. FBR à > 550 °C, 20 à 40 bars
2. Exothermique	2. Endothermique
3. Sélectivité > 85 % en TCS	3. FBR en « Hastelloy » ou « Incolloy »
4. PSD environ 150 µm	4. PSD : rien en dessous de 45 µm, d50 autour de 250 µm
5. Beaucoup plus d'outils de distillation, en particulier OGR (« off gas recovery »)	5. Sélectivité 20 à 28 % en TCS
6. Consommation d'énergie spécifique importante (convertisseurs SiCl ₄)	6. Beaucoup moins d'outils de distillation
7. Beaucoup plus d'équipement = plus d'investissement, plus de maintenance, etc.	7. Réutilisation du SiCl ₄ dans le FBR, pas besoin de convertisseur ou d'utilisation en silice
8. Bien adapté si autre utilisation du SiCl ₄ (silice de combustion par exemple)	8. Moins d'équipement, moins d'entretien, moins de main-d'œuvre
	9. Besoin de plus de know-how

Tableau II - Comparaison des deux types de procédés.

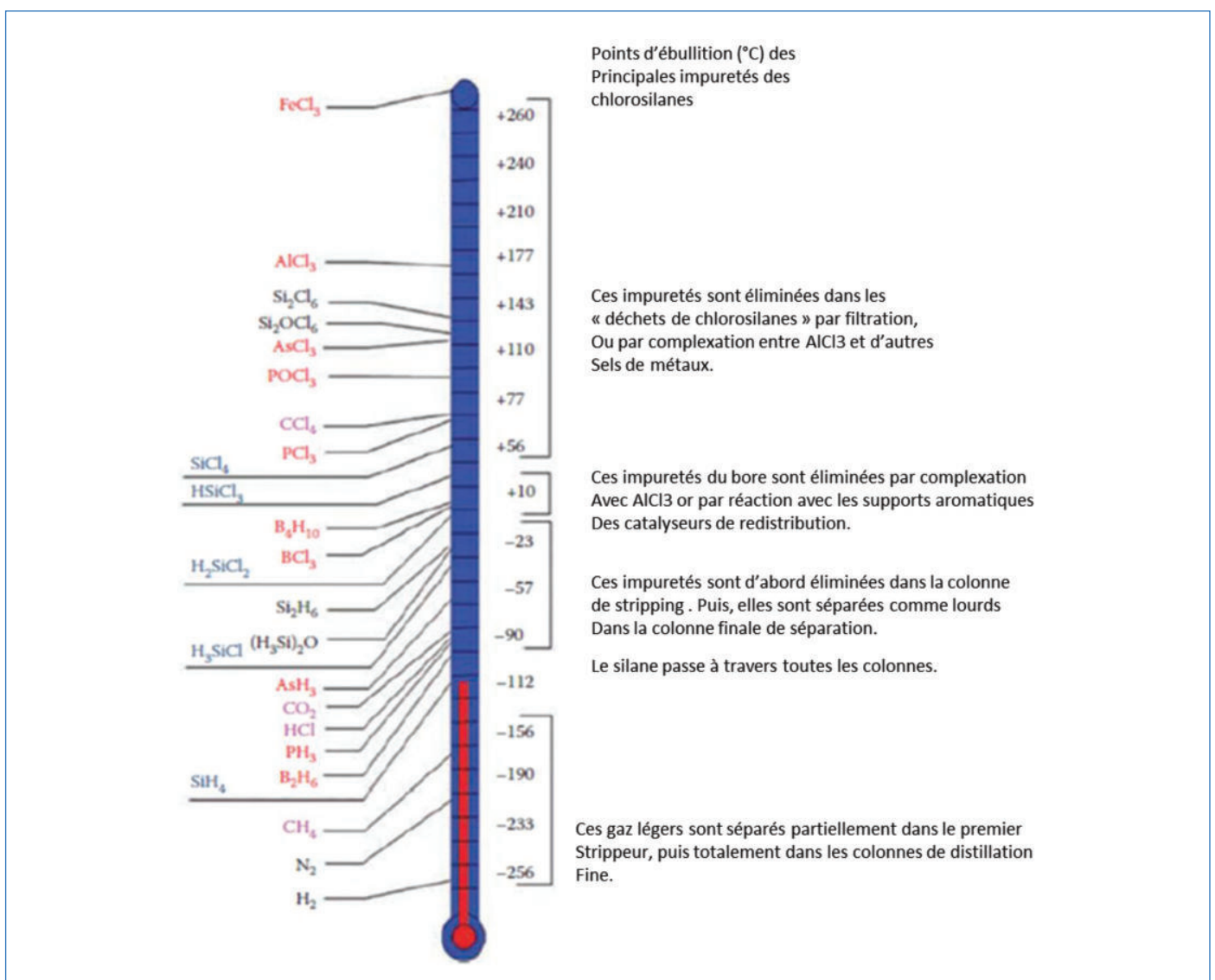


Figure 2 - Points d'ébullition à pression normale des principales impuretés. (Données internes ROSI).

Une finition par adsorption sur résines complémentaire aux distillations est en général pratiquée pour garantir les taux de phosphore et/ou de bore correspondant aux spécifications décrites précédemment et obtenir un HSiCl₃ d'une pureté requise pour le décomposer en silicium solaire (PV-Si).

• TCS ou monosilane ?

Les travaux de recherche entrepris dès les années 1970, en particulier par le MIT pour les besoins de ce qui deviendra la NASA, ont conduit à chercher un procédé économique, générant peu de co-produits. On trouve dans les archives

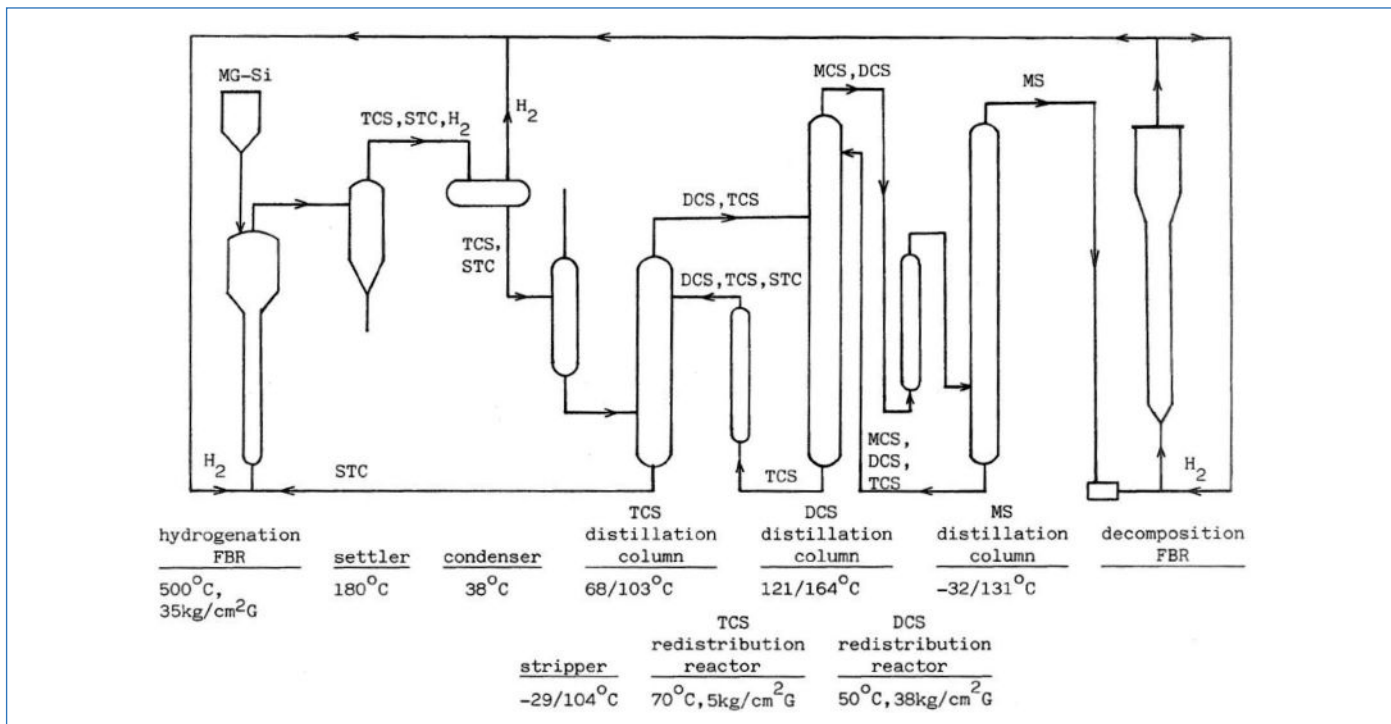


Figure 3 - Schéma proposé par le JPL (Jet Propulsion Laboratory, NASA) [1] et UCC (Union Carbide Company), 1982 [2].

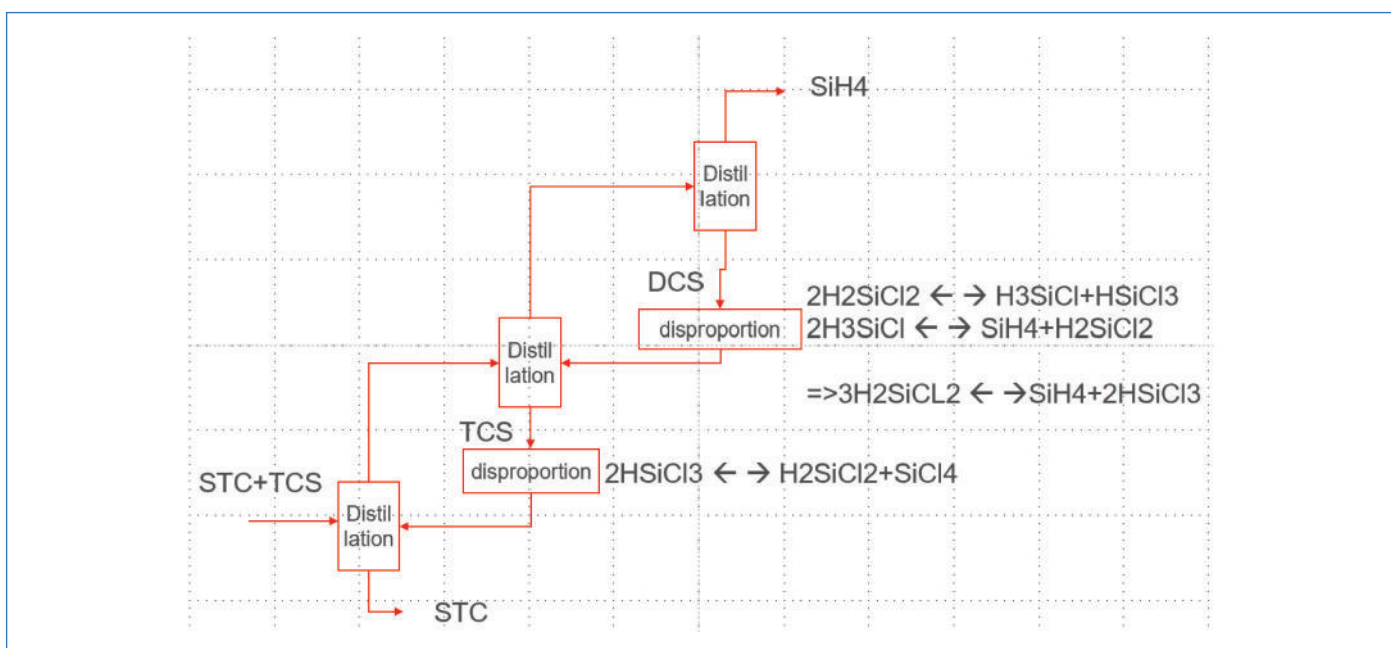


Figure 4 - Redistribution du HSiCl₃ en SiH₄.

de la NASA un superbe schéma opérationnel (présenté sur la figure 3) qui montre la voie chimique permettant un flux matières optimisé pour la production de granules de PV-Si. En pratique, l'utilisation de la technologie lit fluide ayant été plus délicate que prévu, il est apparu un schéma intermédiaire où le monosilane (SiH₄) a été décomposé en réacteur Siemens. La redistribution du SiHCl₃ (TCS) en SiH₄ combine résines échangeuses d'ions et distillations selon le schéma réactionnel de la figure 4 qui permet par ses distillations supplémentaires et les propriétés thermodynamiques du SiH₄ d'accéder à des niveaux de pureté plus élevés, en particulier jusque 11N pour les besoins de l'électronique. Le TCS (HSiCl₃) liquide purifié passe sur un lit de résines aminées qui échange partiellement Cl en H. Une première

séparation permet d'isoler les fractions enrichies en hydrogène. Un second passage sur résine aminée permet, après distillation, d'accéder au SiH₄, les fractions intermédiaires non converties étant recyclées.

La conversion : Siemens ou FBR ?

À cette étape, on procède à la décomposition thermique du gaz purifié HSiCl₃ ou SiH₄ pour :

- soit déposer le silicium sur un filament de silicium pur chauffé vers 1 300 °C (HSiCl₃ en réacteur Siemens) ou 600 °C (SiH₄ en réacteurs Siemens) ;
- soit déposer le silicium sur des germes cristallins vers 600 °C en lit fluide (procédé dit FBR), à partir de SiH₄.

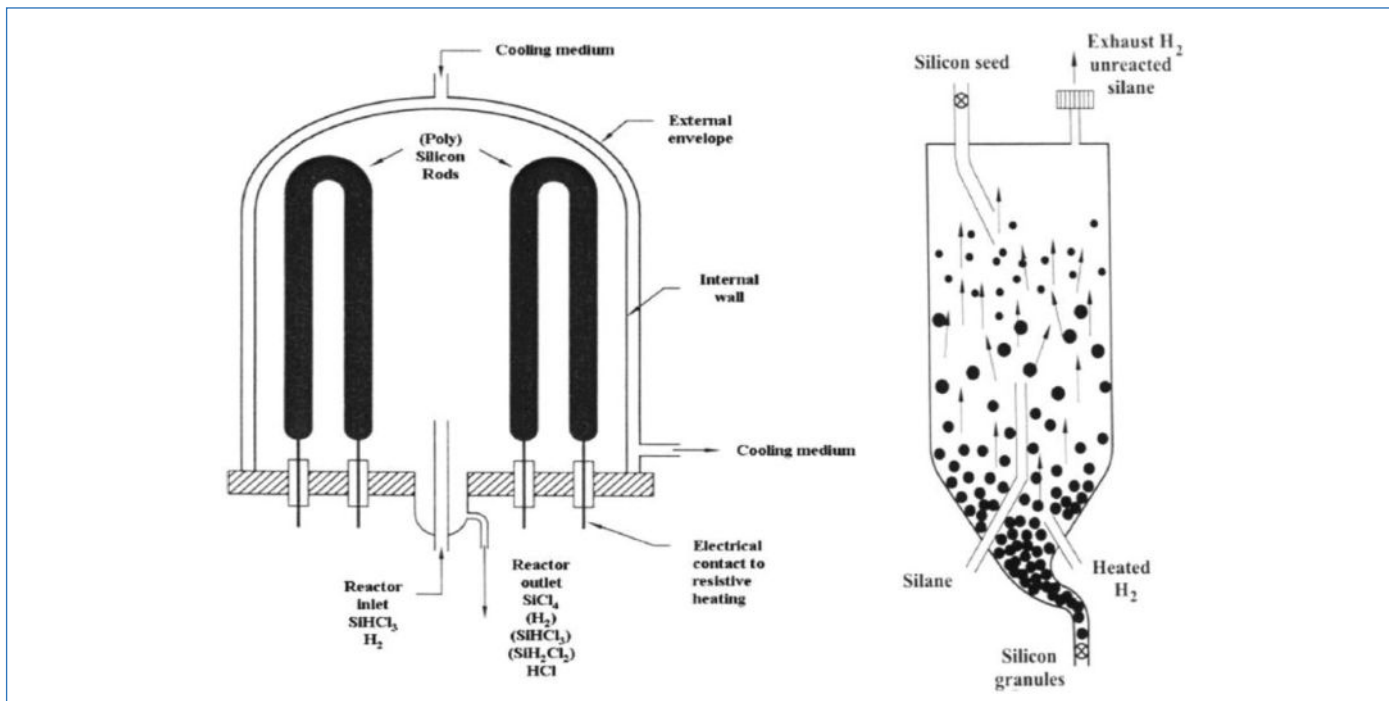


Figure 5 - Les deux voies parallèles d'accès au silicium solaire [3].

La figure 5 présente les deux types de réacteurs utilisés pour ces opérations.

La consommation spécifique des réacteurs Siemens (ou « Bell Jar Reactor ») a longtemps été un frein au développement du photovoltaïque. Une consommation de 130 kWh/kg était courante vers 2010 ! Si on y ajoutait les 30 à 40 kWh/kg nécessaires à la recombinaison thermique du SiCl_4 en SiHCl_3 , on découvrirait de nouveaux acteurs ayant choisi la voie chloration présenter des valeurs de 170 à 200 kWh/kg de PV-Si !

La technologie de décomposition en lit fluide semblait prometteuse, fonctionnant vers 600 °C pour le SiH_4 , au lieu de 1 200 °C pour le HSiCl_3 . Seuls deux acteurs l'ont maîtrisé au stade industriel : l'actuel REC Silicon, et maintenant GCL (ex-technologie MEMC). On passait alors à 60 kWh/kg... mais en produisant 10 à 15 % de fines.

En pratique, les réacteurs Siemens ont énormément progressé (48 rods, placage argent, etc.) et permettent maintenant d'arriver vers 40 kWh/kg de consommation spécifique, avec une récupération de l'énergie de contrôle de la température de paroi utilisée en distillation.

• Remarque

Lors de la réaction ($\text{HSiCl}_3 + \text{H}_2$) dans un réacteur Siemens, la totalité de HSiCl_3 n'est pas décomposée. On entre aussi un large excès d'hydrogène de sorte que la réalité industrielle conduit au bilan suivant :

- Pour 1 kg de PV-Si produit, on génère également :
- 16,5 kg de SiCl_4 ! Un « gros problème » et l'intérêt de l'hydrochloration ;
- 4,3 kg de H_2SiCl_2 à reconvertir et recycler ;
- 0,4 kg de HCl à recycler.

Les excès de HSiCl_3 et d' H_2 étant évidemment recyclés après séparation !

Et aujourd'hui ?

Ces deux voies chimiques et de conversion subsistent en parallèle. La plupart des entrants chinois sont passés à l'hydrochloration. GCL, qui est devenu le leader mondial en tonnage

du PV-Si, a installé plus de 30 000 t/an de granulés et investit pour atteindre 100 000 t/an par cette voie.

La capacité mondiale en PV-Si est maintenant sur la voie du million de tonnes par an (827 000 tonnes produites en Chine en 2022), largement dominée par la Chine qui n'est entrée dans cette transformation MG-Si en PV-Si qu'en 2008 [4]. C'est une bonne illustration de ce que peut être une stratégie industrielle à long terme, cette chaîne de valeur ayant été promue et soutenue par le gouvernement chinois afin que cette source énergétique photovoltaïque puisse ne dépendre d'aucun pays étranger...

Cette technologie étant très capitalistique, les recherches continuent pour améliorer sélectivité, taux de conversion, réduction des co-produits. La Chine a bénéficié de toutes les études préalables menées en Europe et aux États-Unis, puis de la mise à disposition par ces régions des savoir-faire et des équipements industriels nécessaires à son démarrage puis à son expansion [5]. La croissance du marché, passé de 29 150 tonnes en 2004 à 900 000 tonnes en 2022, a permis des économies d'échelles spectaculaires, et une baisse des prix de production de 50 à environ 10 \$/kg. Reste maintenant à l'Europe et aux États-Unis d'essayer de reconstruire une « supply chain » photovoltaïque jusqu'à présent délaissée pour un profit trop immédiat.

[1] Low cost silicon array project, JPL, 1977.

[2] Low cost silicon array project, Union Carbide, 1978-1979.

[3] G. Bye, B. Ceccaroli, Solar grade silicon: technology status and industrial trends, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2014, 130, p. 634-646.

[4] Polysilicon Manufacturers, How the ranking of the top ten producers has been whirled around since 2004, www.berneuter.com/polysilicon/manufacturers

[5] *Solar Silicon Processes Technologies, Challenges, and Opportunities*, B. Ceccaroli, E. Ovreliid, S. Pizzini (eds), CRC Press, 2019.

Daniel BAJOLET,

Co-fondateur de ROSI Solar.

* daniel.bajolet@rosi-solar.com